



**Debreceni Egyetem
Országos Tudományos Diákköri
Konferencia
2025**



**Modell bio-olaj észterezésének vizsgálata módosított mesterséges
zeolit katalizátorokon**

Készítette: Majtán Márton

Témavezető: Dr. Miskolczi Norbert

Pannon Egyetem, Mérnöki kar, Bio-, Környezet- és Vegyészmérnöki Kutató-
Fejlesztő Központ, MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

A pályamunka lezárásának dátuma: 2023. november 06.

	Pannon Egyetem Mérnöki Kar	
TDK téma címe: Modell bio-olaj észterezésének vizsgálata módosított mesterséges zeolit katalizátorokon		
Témavezető(k): Dr. Miskolczi Norbert	A kidolgozás helyszíne(i): MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék	
A téma rövid bemutatás: A különböző forrásból származó biomasszából megfelelő reakciókörülmények között értékes termékek állíthatók elő. Ilyenek lehetnek a nagy szénhidrogén tartalommal rendelkező gáztermékek, a bio-olaj és a szilárd bio-koks. A biomasszából pirolízissel előállított bio-olaj nagy mennyiségben tartalmaz oxigén atomot, melynek következtében a bio-olajnak romlik a fűtőértéke, a tárolási stabilitása, illetve csökken a pH-ja. Mivel a bio-olaj aldehideket, ketonokat, karbonsavakat, alkoholokat és egyéb oxigéntartalmú komponenseket is tartalmaz, az átészterezés ígéretes megoldásnak tűnik a bio-olaj minőségének a javítására. Ezáltal a bio-olaj fűtőértéke, tárolási stabilitása, savszáma és egyéb tulajdonságai is javulnak. Az észterezési reakciók hatékonysága katalizátorok alkalmazásával jelentősen javítható. Erre a célra a hagyományos szervesetlen savkatalizátorok mellett más anyagokat is alkalmazhatnak. Ilyenek lehetnek a zeolitok, az átmenetifém-kalkogének vagy az ionfolyadékok. A TDK dolgozat során áttekintendő és feldolgozandó a biomassza hulladékokból előállított bio-olajok minőségjavítására vonatkozó, az utóbbi években megjelent szakirodalom. Laboratóriumi körülmények között, zeolit alapú katalizátorok alkalmazásával különböző műveleti paraméterek mellett vizsgálandó a modell bio-olaj észterezési reakciója. Vizsgálandó, hogy milyen összefüggés van a műveleti paraméterek és a termékjellemzők között.		

Tartalomjegyzék

Bevezetés	1
1. Irodalmi rész	2
1.1 Energiafüggőség, a biomassa alapú megújuló energiaforrások	2
1.2 Bio-olaj	3
1.3 Bio-olaj minőségjavítása	5
1.3.1.1 Adszorpció és extrakció	5
1.3.1.2 Membránszeparáció	5
1.3.1.3 Baktériumok	6
1.3.1.4 Heteroatom eltávolítás hidrogén atmoszférában	6
1.4 A bio-olaj észterezési reakcióinak katalizátorai	7
1.5 A bio-olaj észterezési reakcióinak kinetikája	11
1.6 A szakirodalmi áttekintés főbb megállapítási, további kutatási irányok	12
2 Kísérleti terv, célkitűzések	13
3 Felhasznált anyagok és vizsgálati módszerek	14
3.1 Felhasznált anyagok	14
3.2 Katalizátorok	14
3.3 Kísérleti berendezés	15
3.4 Vizsgálati módszerek	16
3.5 Reakciókinetikai számítások	16
4. Eredmények és értékelésük	18
4.1 A savszámok alapján számított konverzió	18
4.2 FTIR vizsgálatok eredményei	21
4.3 Reakció kinetikai vizsgálatok	26
5. Összefoglalás	39
Köszönetnyilvánítás	40
Irodalomjegyzék	41

Bevezetés

A világ energiaigénye évről-évre nő, miközben a fosszilis energiahordozók hozzáférhetősége csökken. A fosszilis energiahordozók a korlátozott hozzáférhetőség mellett jelentős környezetterhelést is okoznak, illetve a beszerzési árak függ az egyes országok diplomáciai/politikai kapcsolatától. Ezen problémákra lehet megoldás a különböző hulladékokból pirolízissel történő bio-olaj előállítás. Az így előállított bio-olaj közvetlen energetikai felhasználása azonban sok problémát vet fel, mert a bennük lévő aldehidek, ketonok, fenolok, karbonsavak és alkoholok miatt túl alacsony a pH értékük (savas kémhatás), nem megfelelő a szállítási és tárolási stabilitásuk, illetve alacsony a fűtőértékük [1].

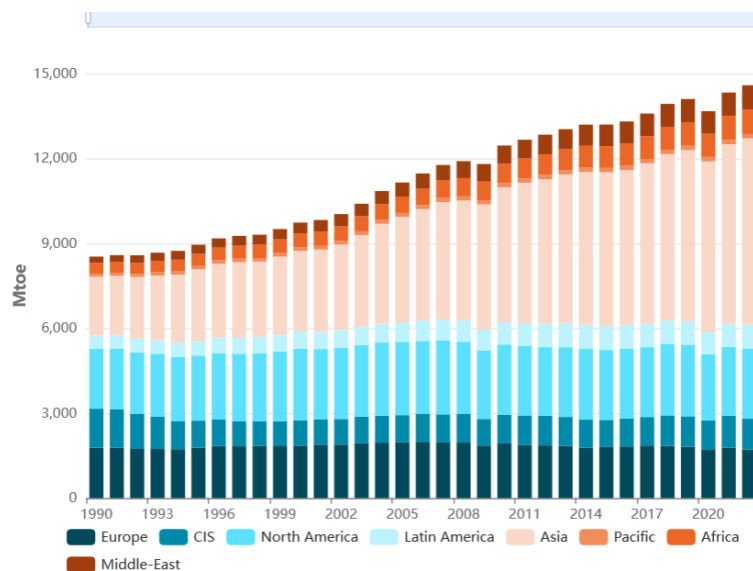
A bio-olajok minőségét hidrogénezéssel, vagy a nehézségeket okozó komponensek (elsősorban karbonsavak) alkoholokkal történő észterezésével lehet javítani. A hidrogénezés legnagyobb hátránya a bonyolult eljárás, a gazdaságos üzemméret optimalizálása továbbá a viszonylag magas beruházási és működési költségek [2].

TDK munkám során modell bio-olaj minőségjavításának lehetőségét vizsgáltam hosszabb szénláncú alkohollal (dekanol). A hagyományos észterezési eljárás során alkalmazott szervetlen savkatalizátorok okozta későbbi nehézségek kiküszöbölése miatt katalizátorként mesterséges zeolitokat alkalmaztam (HZSM-5, β -zeolit, Y-zeolit, mordenit). A bio-olaj tárolási, szállítási stabilitását és korróziós tulajdonságait leginkább rontó karbonsavakat hosszabb szénláncú karbonsavakkal modelleztem. A reakciókörülmények és a katalizátorok hatását a reakcióelegy savszámának és annak infravörös spektrumában megfigyelhető változásokkal követtem nyomon.

1. Irodalmi rész

1.1 Energiafüggőség, a biomassza alapú megújuló energiaforrások

A világ energiaigénye folyamatosan növekszik. 2022-ben csaknem 15.000 Mtoe energiát használt fel az emberiség (*1.1. ábra*) [3]. Ennek jelentős része fosszilis eredetű volt: 30% kőolaj, 27% kőszén és 23% földgáz. Az elektromos eredetű és a biomassza eredetű energia részaránya 10-10% volt.



1.1.1. ábra

A világ energiafelhasználása

A teljes energiafelhasználás 2010 és 2019 között közel 1,4%-kal növekedett évente. Ugyanakkor meg kell azt is jegyezni, hogy az energiatakarékossági és fenntarthatósági intézkedések miatt az utóbbi években csökkenni látszik az éves energiafelhasználás növekedése. Annak növekedése ugyanis 2022-ben felére csökkent (a 2021-ben tapasztalt +4,9%-ról 2022-re 2,1%-ra, ami ugyanakkor még így is magasabb, mint a 2010-2019-es átlagos ráta (+1,4%/év)) [3]. 2022-ben a primerenergia-fogyasztás Európában csökkent, melynek oka az ukrajnai háború bizonytalansága, a recessziótól és az energiaárak emelkedésétől való félelem, ami mind az ipari, mind pedig a lakossági fogyasztókat energiaigényük csökkentésére motiválja.

A megújuló energiaforrások (pl. nap-, szél-, víz-, árapály-, geotermikus energia, biomassza) legnagyobb előnye az alacsony környezetterhelés és a megújíthatóság. Hátrányuk, hogy általában nem a megfelelő formában állnak rendelkezésre, vagyis felhasználás előtt át kell azokat alakítani [4,5].

A biomassza biológiai úton létrejövő szerves anyag, mely főként szenet, hidrogént és oxigént tartalmaz. A biomassza sokféle területéről nyerhető: állattenyésztés, szennyvízkezelés, erdő- és mezőgazdaság, szerves hulladékok stb. Az erdészeti hulladékok, a zöldhulladékok, és a mezőgazdasági melléktermékek elsődleges biomasszának számítanak. Az állattenyésztés mellékterméke (pl. a trágya) másodlagos biomassza, míg az élelmiszeripari melléktermékek, a szennyvíziszap, és a papírhulladék harmadlagos biomasszaként kategorizálható [5,6].

A biomassza gyakran szárított és pelletált formában érhető el. A biomasszának az energiaimport függőség csökkentése mellett számos további előnye is van: szinte bárhol megtalálható, így beszerzési költsége viszonylag alacsony. A növényi biomassza ún. karbonsemleges energiaforrás, mely növekedése során éppen annyi szén-dioxidot köt meg, mint amennyi az elégetésekor felszabadul [6].

A biomassza hasznosítására ígéretes megoldás lehet a pirolízis, mely során gáz, cseppfolyós és szilárd halmazállapotú termékek keletkeznek. A termékek mennyisége és összetétele az alkalmazott reakciókörülmények függvényében jelentősen változhat. A gáztermékek elsősorban szénhidrogének, szén-dioxid és szén-monoxid elegyei. A folyadéktermékek szénhidrogén és víz elegye, melyet bio-olajra és vizes fázisra lehet szétválasztani. A szilárd halmazállapotú maradékok szervesetlen sók és szén alapú szerves anyagok elegye [5,6].

1.2 Bio-olaj

1.2.1 Bio-olaj előállítása pirolízissel

A bio-olaj előállítás alapanyagai elsődleges, másodlagos és harmadlagos biomasszák lehetnek. A bio-olaj előállítására alkalmas pirolízis technológiák – a hőmérséklet és a tartózkodási idő alapján – három csoportba sorolhatók. A lassú pirolízis hőmérséklete kb. 500°C, a felfűtési sebesség 0,1-20°C/perc, a tartózkodási idő hosszú [6]. A gyors pirolízis hőmérséklete 400-600°C, a felfűtési sebesség nemritkán 100°C/perc, a tartózkodási idő másodpercekben mérhető. A bio-olaj hozam ennek következtében lényegesen nagyobb, mint a lassú pirolízis esetében [7]. A pirolízis hozamszerkezetét és a keletkező termékek összetételét az alapanyag és az alkalmazott műveleti paraméterek, azaz a hőmérséklet, a felfűtési sebesség, a reakcióidő, a katalizátorok jelenléte és a nyomás is nagymértékben befolyásolják [6,8].

A biomassza összetétele a pirolízis során keletkező illékony termékek (gáz és cseppfolyós termék), valamint a szilárd maradék mennyiségére is hatással van. A hőbontási folyamatban 200°C-ig kizárólag a nedvességtartalom eltávolítása megy végbe. A cellulóz és a hemicellulóz

lassú degradációja csak ezt követően az elszenesítési fázisban ($T=200-350^{\circ}\text{C}$) kezdődik meg. A hidrogén és szén-monoxid tartalmú gázelegy keletkezéséhez ennél magasabb hőmérséklet szükséges. Az elszenesítés fő terméke a szén-dioxid és az ún. bio-char (szilárd szénszerű pirolízis maradék), de ezzel egy időben már bio-olaj is keletkezhet [6]. A hőmérséklet hatása kulcsfontosságú. A magasabb hőmérsékletek általában kisebb bio-olaj hozamot eredményeznek. A pirolízis hozamszerkezete a hőmérséklet növelésével a gázok irányába tolódik el az elsődleges termékek kisebb molekula-fragmentumokká történő krakkolódása következtében. A hőmérséklet növelésével a kokszhozam is nagyobb. A bio-olaj hozam $550-660^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletig általában nő, felette viszont már előtérbe kerülnek a bio-olaj hozamot csökkentő másodlagos krakkolódási folyamatok [8].

A felfűtési sebességnek általában az illékony termékek mennyiségére van hatása. A kisebb felfűtési sebességek nagyobb reakcióidővel társulnak, így a másodlagos bomlási folyamatok végbe menetelének is nagyobb a valószínűsége, ennél fogva a bio-olaj hozama kisebb [9].

A nyomás hatásáról nagyon kevés információ érhető el a szakirodalomban. Általában a nyomás növelése elősegíti a bio-olaj keletkezését, csökkentése pedig kedvezőbb összetételű gázterméket eredményez [9].

Katalizátorként leginkább zeolitokat és a fém-oxid katalizátorokat alkalmaznak, melyek az aktiválási energia csökkentése és a hozamszerkezet módosítása révén jelentős hatással vannak a pirolízisre. Alkalmazásuk az előnyök mellett azonban számos kérdést is felvet, melyek a költségigény, a visszanyerhetőség és a regenerálás [6].

1.2.2 Bio-olajok összetétele és főbb alkalmazástechnikai tulajdonságai

A bio-olajok általában különböző szénhidrogének, aldehidek, ketonok, karbonsavak, alkoholok, fenolok és egyéb vegyületek elegyei. A bio-olajok általában 30-78% szenet, 5-11% hidrogént, 10-62% oxigént, 0,3-4,5% nitrogént és 0,2% ként tartalmaznak. A szén és hidrogéntartalom általában kisebb a hagyományos kőolajalapú frakciókénál, az oxigéntartalom viszont lényegesen nagyobb. A bio-olaj fűtőértéke 20 MJ/kg alatti, ezzel szemben a kőolaj desztillációjával nyert fűtőolajé akár 40 MJ/kg is lehet [10]. A biomasszából nyert bio-olajok sűrűsége 1 g/cm^3 körüli, kémhatása savas. A sűrűség lényegesen nagyobb a dízelgázolajénál, így a bio-olaj közvetlen belsőégésű motorokban való felhasználása szivattyúzási problémákat okoz. A savas pH hosszabb távon pedig a motor szerkezeti anyagának és tömítéseinek károsodásához, degradációjához vezetne, illetve a savas pH emellett csökkentené a motorolajok bázikus tartalékát is [10].

1.3 Bio-olaj minőségjavítása

A bio-olajok minőségjavítása a további felhasználás szempontjából kedvezőtlen komponensek eltávolítását, vagy kevésbé kedvezőtlen komponensekké történő átalakítását jelenti.

1.3.1 Heteroatom eltávolítás

A bio-olajokban lévő heteroatomok (pl. S, N, O) eltávolítására az egyre szigorodó környezetvédelmi előírások és műszaki szempontok miatt egyaránt szükség van.

1.3.1.1 Adszorpció és extrakció

A heteroatom tartalmat különféle fizikai eljárásokkal is lehet csökkenteni. Az adszorpció előnye, hogy nincs hidrogén felhasználás, üzemeltetéséhez kis nyomás és alacsony hőmérséklet elegendő, illetve az adszorbens (pl. speciális aktív szén, Cu és/vagy Ag ionokat tartalmazó zeolitok) könnyen regenerálható. Az eljárás hátránya, hogy a szorbenst magas hőmérsékleten kell regenerálni, illetve, hogy alkalmazhatósági területe lényegesen korlátozott [5]. A heteroatom eltávolításra az oldószeres extrakció is alkalmas lehet. Az eljárás előnye, hogy nincs hidrogénfogyasztás, az üzemeltetési hőmérséklet és nyomás alacsony, valamint hogy a kénnel és az egyéb heteroatomokkal együtt az aromás szénhidrogének is eltávolításra kerülnek. Hátránya, a nagy anyagveszteség, illetve az extraktum regenerálhatóságának kérdése [9]. Léteznek olyan eljárások is, melyekkel az alapanyag kén-, nitrogén-, és aromás tartalmát lehet csökkenteni töltéscsere komplexek létrehozásával. Az előny ez esetben is az enyhe működési körülmények és a hidrogén atmoszféra hiánya. Hátrányként azonban kiemelendő, hogy a technológia az aromás szénhidrogének, a nitrogén-, és a kénvegyületeken kívül egyéb vegyületek eltávolítására nem alkalmas, valamint hogy az extraktum feldolgozására sem áll rendelkezésre hatékony technológia [11].

1.3.1.2 Membránszeparáció

A membránszeparáció lényege, hogy membrán segítségével kémiai reakciók lejátékozása nélkül lehet szeparációs feladatokat végrehajtani. A membránszeparáció során a szétválasztandó anyagot a membránfelülettel párhuzamosan áramoltatják. A különböző hajtóerők (pl. nyomás, koncentráció, stb.) hatására az egyes molekulák átjutnak a membrán felületén. A membránon átjutott anyaghalmazt permeátumnak, a membránon át nem jutott anyaghalmazt koncentrátumnak nevezik. Membrános kéneltávolítás esetén olyan speciális membránt alkalmaznak, mely csak a kén tartalmú vegyületeket engedi át. A

membránszeparáció előnye az alacsony hőmérséklet, és nyomás, valamint a hidrogén atmoszféra hiánya. Hátránya a nagy szén-hidrogén veszteség, továbbá, hogy gazdaságosan a kéntartalmat nem képes 10 ppm-re lecsökkenteni [5].

1.3.1.3 Baktériumok

Baktériumok alkalmazásával a heteroatom eltávolításban először a 90'-es években kezdtek el foglalkozni. Ekkor sikerült olyan baktériumtörzseket előállítani melyek képesek a heteroatomok közül a ként első lépésben szulfittá, majd további biokatalitikus úton szulfáttá oxidálni. A szulfátot vizes mosással lehet eltávolítani [12]. A bioreaktor hőmérséklete általában 30°C, nyomása atmoszférikus, a tartózkodási idő 1 óra. A reaktor háromfokozatú, termékelegyenek szétválasztása vizes mosással, és/vagy desztillációval történhet. A szennyvizet tisztítják, a tisztított vizet recirkulálják, a szulfínátokat elvezetik [12]. Az eljárás előnye a szeparáció kis energiaigénye és az energetikailag kedvezőbb üzemeltetési paraméterek [5]. Hátránya, hogy a különböző baktériumtörzsek érzékenyek a minimális hőmérséklet és nyomásváltozásra. Egyes törzsek előállítása igen bonyolult és költséges [5].

1.3.1.4 Heteroatom eltávolítás hidrogén atmoszférában

A felsorolt hátrányokra megoldás lehet a hidrogénező heteroatomeltávolítás, mely során célirányos műveleti paramétereket és katalizátorokat alkalmazva a kénvegyületek eltávolítása mellett egyidejűleg a C-N és C-O kötések felszakítása is végbemegy. Utóbbi kiemelten fontos a bio-olajok esetében. A kénvegyületek eltávolítása mellett egyidejűleg felszakadnak a C-N és C-O kötések is. A reakció a fenolok esetén is végbe megy. A C-O kötés felhasadása révén a megfelelő szénatomszámú szénhidrogén és víz keletkezik. A kén- és nitrogén eltávolító reakciók terméke a szénhidrogén mellett a kén-hidrogén és az ammónia. Utóbbiak, ahogyan a víz is egyszerűen elválaszthatók a szénhidrogénektől [5].

1.3.2 Észterezés

A biomassza pirolízisből származó bio-olajok nagy mennyiségben tartalmaznak oxigén tartalmú vegyületeket pl. szerves savakat, fenolokat, alkoholokat, aldehideket és vizet. Ez a tulajdonság alkalmatlanná teszi a bio-olajokat arra, hogy azokat motorhajtóanyagként alkalmazzák. A magas oxigén és víztartalom csökkenti a tárolási stabilitását, az energiatartalmat, illetve korrozív hatású is lehet. A pirolízisből származó olajok instabilitása főként az aldehid, és szerves savtartalomnak köszönhető [13]. Mivel a bio-olajok alkoholokat és savakat is tartalmaznak, ezért a leggazdaságosabb megoldás az lenne, ha azokat észterezési

reakcióba lehetne vinni egymással. A célra általában propilszulfonsav csoportokat tartalmazó mezopórusos szilícium-dioxid katalizátorokat használnak [14]. Az észterezés ígéretes módja a bio-olaj minőségjavításának, mert csökkenti a savszámot, növeli a pH-t és kedvezően befolyásolja a bio-olaj fűtőértékét. A savszám csökkenése növeli a bio-olaj stabilitását, a pH semleges kémhatás irányába való eltolódása növeli a motor szerkezeti anyagának és tömítéseinek élettartamát, a nagyobb fűtőérték pedig kedvezőbb szénhidrogén összetételre és kisebb hajtóanyag fogyasztásra enged következtetni.

Az észterezési reakciókat általában különböző nyomások alkalmazásával, 50-100°C hőmérséklet tartományban végzik. Az alkalmazott nyomást és hőmérsékletet, ahogyan az észterezés konverzióját is, nagymértékben befolyásolja az alapanyag minősége. Megfigyelték, hogy az aldehid tartalom befolyásolja a bio-olajban jelenlévő szerves savak konverzióját, és hatással van a mellékreakciókra is. Minél nagyobb az aldehid tartalom annál valószínűbb és nagyobb mértékű az alkilaldehid-dialkil-acetál képződés [13].

A bio-olajok észterezésének lehetőségét nagyon sok kutatócsoport tanulmányozta az elmúlt években. Jin-Jian Wang kutatócsoportja a bio-olajok NKC-9 ioncserélő gyantán keresztüli átészterezést vizsgálta. Az általuk vizsgált körülmények között a bio-olaj savszáma mintegy 85%-kal csökkent, a fűtőérték pedig csaknem 32%-kal nőtt [13].

R. C. Sondakh kutatócsoportja az észterezéshez kénsav, és hidrogén-klorid katalizátort használt. Megfigyelték, hogy az észterezési reakciók hatásfoka 1% katalizátorkoncentrációban volt a legnagyobb. A bio-olaj kezdeti savszáma 12 mg KOH/g értékről 1 mg KOH/g értékre csökkent és a fűtőérték és a tárolási stabilitás is javult [14].

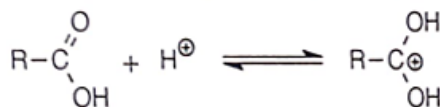
Humair Ahmed Baloch kutatócsoportja szuperkritikus etanolban végzett észterezési reakciókat. Katalizátorként aktív szén hordozóra felvitt platinát használtak. Az észterezés következtében a bio-olaj pH-ja 2,5-ről 5,3-ra, a fűtőérték 28,6 MJ/kg-ról 36,4 MJ/kg-ra nőtt [15].

1.4 A bio-olaj észterezési reakcióinak katalizátorai

1.4.1 Szervetlen sav katalizátorok

Észterezési reakciók legelterjedtebb katalizálása a szervetlen savval történő katalízis. Szervetlen sav katalizátorként, általában kis koncentrációban kénsavat vagy sósavat alkalmaznak [16]. Ezek a savak proton donorként viselkednek. A sav hatására létrejövő szerves

karbokation reakcióképessége nagyobb, mint a nem ionos formában lévő vegyületeké. Az **1.4.2. ábra** a karbokation kialakulásának a mechanizmusát mutatja be.

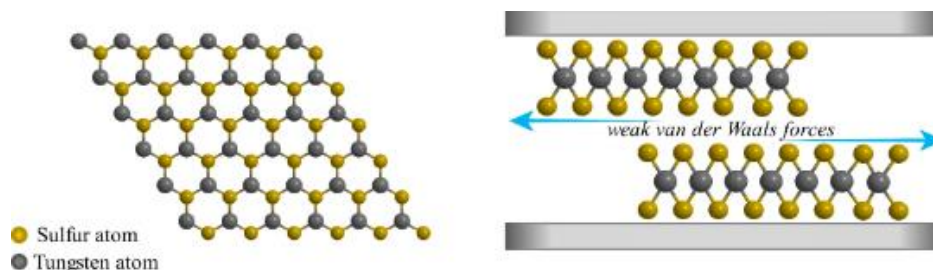


1.4.2. ábra
Karbokation kialakulása

Fontos megjegyezni, hogy katalízis során csupán a reakciósebesség növekszik, az egyensúlyi összetételt nem befolyásolja a katalizátor. Továbbá az észteresítés sebességé az alkohol és a karbonsav szerkezete is befolyásolja. Az egyenes láncú karbonsavak és alkoholok viszonylag gyorsan, az elágazó láncúak viszonylag lassabban reagálnak [16].

1.4.2 Átmenetifém-kalkogén katalizátorok

A hatodik csoportban szereplő átmeneti fém-szulfidok – főként a volfrám és molibdén – iránt egyre nagyobb tudományos érdeklődés mutatkozik. Jellemző tulajdonságuk a kétdimenziós rendezett réteges szerkezet, melynek fontos jellemzője a nagy kémiai és fizikai ellenálló képesség, illetve a hőstabilitás [17]. A rácsok rétegeit gyenge Van der Waals kölcsönhatások tartják egyben, így ezekből a rétegekből könnyen nanolapokat lehet készíteni. Az így készült nanolapok szokatlan fizikai, kémiai és elektromos tulajdonságokkal rendelkeznek. A MoS₂ és a WS₂ keskenysávú félvezető anyagok, így egyes tulajdonságait, mint pl. katalitikus és optikai tulajdonságok, könnyen lehet befolyásolni [17]. Kimutatták, hogy a WS₂ által katalizált észterezési reakciók viszonylag enyhe körülmények között, magas konverzióval lejátszódtak (**1.3. ábra**). A hangolható nanostruktúrának köszönhetően az átmenetifém katalizátorok lehetséges alternatívák lehetnek a bio-olaj minőségfejlesztésére [18].



1.4.3. ábra
WS₂ szerkezete

Az imént említett félvezetőkben létrejövő hibák/lyukak nagyban befolyásolják a félvezető katalizátorok katalitikus tulajdonságait. A volfrám esetében az anion hibák alulkoordinálódott

volfrám atomokat eredményeznek, melyek következtében a katalizátor Lewis savként viselkedik, továbbá a lyukak kialakulása az elektronok delokalizációját is eredményezheti. A MoS_2 és WS_2 hatékony katalizátor a hidrogénező heteroatom eltávolításhoz, illetve a hidrokrakkoláshoz [18].

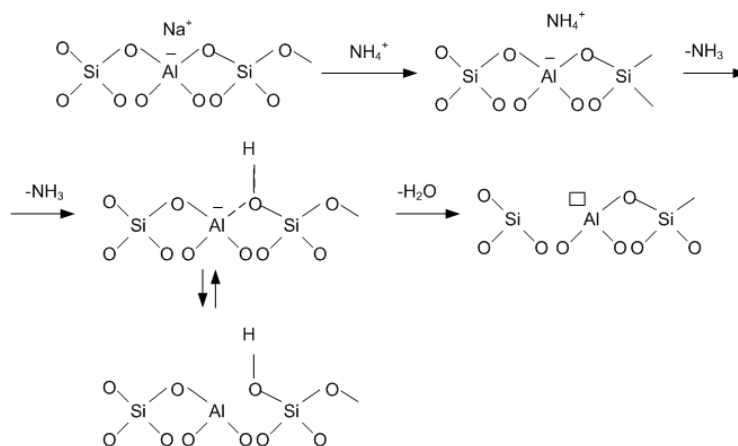
1.4.3 Zeolit alapú katalizátorok

A zeolitok a természetben is megtalálható ásványok, viszont az ipari elterjedés miatt mesterségesen állítják elő lúg, szilícium-oxid és alumínium-oxid hevítésével. A zeolit szerkezetében az (Al+Si) és az oxigén aránya 0,5. A zeolit kristályok nagy mennyiségű kötött vizet tartalmaznak, melyet hőkezeléssel távolítanak el [19]. Az így kapott aktivált (dehidratált) anyagok a kritikus méretű gázokat abszorbeálják, kationjaik kicserélhetők illetve, katalitikus tulajdonságokkal rendelkeznek. Hevítés hatására a zeolitokban mikronos nagyságrendű lyukak keletkeznek, melyek molekulaszűrőként működnek. Zeolitokat elterjedten alkalmazzák az olajiparban, ugyanis széleskörű tulajdonsága van, emellett pedig a hőstabilitása, mechanikai- és kémiai ellenálló képessége magas. Továbbá fontos megjegyezni, hogy nem toxikusak, és nem okoznak komolyabb környezetvédelmi kockázatot [20].

A zeolit katalizátoroknak többféle hatása ismert, ilyen a molekulaszita hatás, alakszelektivitás, és a katalitikus hatás. Molekulaszita hatás során a zeolit az egyenesebb, elágazásmentes molekulákat, mint például az n-hexánt átengedi, míg az elágazó molekulákat, mint pl. a toluolt visszatartja. A zeolitkristály tulajdonságainak módosításával befolyásolható a molekula szitahatás erőssége.

Az alakszelektivitás fontossága akkor érvényesül amikor egy adott reakcióban termékként többféle izomer keletkezhet. Mikor a zeolitok pórusaiban ezek a reakciók lejátszódnak, akkor irányítottan csak egyféle szerves izomer képződik. Erre példa a toluol és metanol reakciója, melyben termékként zeolit katalizátor nélkül orto- meta- és para- xilol is képződne, viszont a zeolit pórusaiban csak a para-xilol képződés lehetséges [21].

A zeolitnak a katalitikus hatása is megfigyelhető. A katalitikus hatás főként a zeolitokon megjelenő Bronsted- és Lewis-féle savasságnak köszönhető. Az előbb említett savas centrumoknak köszönhető, hogy a zeolit katalizátorokat észterezési reakcióknál is alkalmazhatjuk. Savas centrumok kialakulását az **1.4.4. ábra** mutatja be [22].



1.4.4. ábra

Zeolit savas helyeinek kialakulása

1.4.4 Raney-Ni katalizátorok

A Raney-Ni katalizátorok fontos szerepet játszanak az iparban. Ezek a katalizátorok porózus nikkellel bevont alumínium vagy cink alapú ötvözetek, melyek katalitikus tulajdonsággal bírnak. A Raney-Ni katalizátorok előállítása során először alumínium vagy cink ötvözetet oldanak fel tömény nátrium-hidroxid oldatban. Ezt nikkel vagy egyéb fémek hozzáadásával egy speciális eljárással leoldják az alumínium vagy cink részt, így egy porózus nikkel tartalmú szerkezet alakul ki. Ez a porózus szerkezet nagy fajlagos felületet eredményez, mely a katalitikus reakciók lejátszódásának kedvez [23].

A Raney-Ni katalizátorok számos területen alkalmazhatóak, ilyen például a hidrogénezési és az észterezési reakciók. (észterezési reakciók esetén módosított katalizátor összetételt alkalmaznak). Ezen katalizátorok előnye, hogy nagyon aktívak és szelektívek a szerves kémiai reakciókban, viszont fontos megjegyezni, hogy oxidációra nagyon érzékenyek, ezért az oxigénnel való érintkezés elkerülendő [16].

Más kutatócsoportok a modell bio-olaj észterezése során módosított Raney-Ni katalizátort alkalmaztak. Az eredmények alapján arra következtethetünk, hogy a megfelelő eljárásokkal módosított Raney-Ni katalizátorok megfelelő hatásfokkal katalizálták a modell bio-olaj észterezésének folyamatát. A módosított katalizátor 93,3% nikkelt, 6,0% alumíniumot és 0,7% molibdént tartalmazott [23].

1.4.5 Ionfolyadékok

Az ionfolyadékok rendkívül alacsony olvadásponttal rendelkeznek, továbbá hasznosak és sokoldalúak lehetnek különböző katalitikus folyamatokban. Az ionfolyadékok kiváló katalizátorok olyan kémiai reakciók esetében, melyek hagyományos katalízis esetében nem,

vagy csak nagyon szélsőséges körülmények között mennek végbe. További előnyük, hogy a megfelelő ionfolyadék katalizátor kiválasztásával nagymértékben tudjuk befolyásolni a kialakuló molekulastruktúrát. Az ionfolyadékok számos reakcióban, mint például hidrogénezés, hidroformilálás, hidrohalogénezés esetében alkalmazhatóak katalizátorként. Az ionfolyadékok nagy ionos vezetőképességük miatt az elektrokémiai reakciókban is alkalmazhatóak [19].

Eddigi kutatások alapján arra következtettek, hogy az ionfolyadékok megfelelő katalizátorok lehetnek bio-olaj korszerűsítésre, ugyanis magas konverziót, és szelektivitást értek el az imént említett katalizátorokkal [19]. Továbbá az ionfolyadékok környezetbarát alternatívát jelentenek a hagyományos szerves oldószerekkel működő katalizátorokhoz képest, mivel jelentős része biológiailag lebontható és környezetbarát.

1.5 A bio-olaj észterezési reakcióinak kinetikája

Az észterezési reakciók általánosságban reverzibilis reakcióknak tekinthetők, melyet nem lehet figyelmen kívül hagyni a reakciókinetikai számítások során. Azonban sok esetben valamely reaktáns (esetünkben alkoholt) feleslegben adnak a reakcióelegyhez. Ez esetben a Le Chatelier-Braun elvnek megfelelően a reakció a termékképződés irányába tolódik el, így a kinetikai számítások során a reakció irreverzibilisnek tekinthető [24].

A reakciókinetika meghatározásához többféle módszer létezik. A differenciálelemzési módszer közvetlenül a vizsgálandó differenciálsebesség-egyenlettel foglalkozik, kiértékeli az egyenlet egyes tagjait, és ellenőrzi az egyenlet illeszkedésének a jóságát [24].

Egy másik módszer során az észterezési reakciót mindkét irányba másodrendűnek tekintik. A reakciómechanizmust pszeudohomogén kinetikai modellel érdemes leírni. A kinetika leírásánál figyelembe kell venni, hogy a teljes reakciósebességi egyenlet (1.1), pszeudohomogén elsőrendű egyenletté egyszerűsíthető, ugyanis, a reaktáns felesleg miatt a reakció irreverzibilisnek tekintendő.

$$\frac{-dC_A}{dt} = kC_A^\alpha C_B^\beta - k'C_C^\gamma C_D^\delta \quad (1.1)$$

Ahol C_A a karbonsav koncentrációja, C_B a alkohol koncentrációja, a C_C az észterek koncentrációja, C_D a víz koncentrációja, α , β , γ , δ a reakciórendek és a k , k' a reakciósebességi állandók.

Ezt követően amennyiben az egyenletben lévő koncentrációt kifejezzük a kezdeti koncentráció és a konverzió szorzatával, abban az esetben könnyen megoldható

differentiálegyenletet kapunk. Amennyiben integráljuk a kapott egyenletet $n = 1$ és $n \neq 1$ esetében más eredményt kapunk. Az az integrált egyenlet lesz a meghatározó, ahol minél jobb az illeszkedés a kinetikában [24].

Harmadik módszer nem sokban különbözik az előbb bemutatott módszertől. A reakciókinetika azt vizsgálja, hogy az eltelt idő, mekkora mértékben befolyásolja a kiindulási sav (reagens) konverzióját. A reakciókinetikai számítások során alkalmazott és tovább alakított reakciósebesség általános egyenlete (1.2) a kiindulási egyenlet [25].

$$-\frac{1}{S} \cdot \frac{dC_A}{dt} = k' C_A C_C = k C_A \quad (1.2)$$

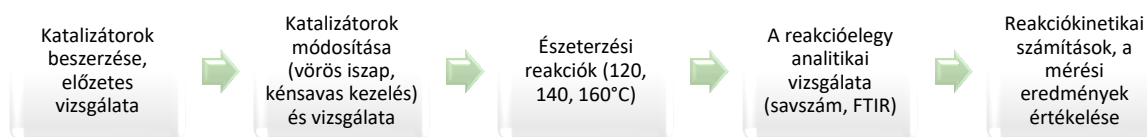
Ahol C_A a karbonsav koncentrációja, C_C az észterek koncentrációja, k , k' a reakciósebességi állandók, S a szilárd katalizátor felülete [m^2].

1.6 A szakirodalmi áttekintés főbb megállapítási, további kutatási irányok

A szakirodalmi adatok alapján a bio-olajok/modell bio-olajok savszáma az átészterezést követően csökkenthető volt. Ezzel párhuzamosan a fűtőérték és a tárolási stabilitás növekedett. Az észterezési reakciók során közvetlen összefüggés volt tapasztalható a reakciósebességi állandó és a hőmérséklet között, mivel a molekulamozgás intenzitása a hőmérséklet növekedése hatására nő. A reakciórendet átlagosan 1,8-2,2 között találták [26]. A bio-olajok észterezése során ugyanakkor még számos kérdés van. Ilyen a megfelelő katalizátor kiválasztása és a reakciókörülmények optimalálása. A katalizátorok katalitikus hatása az alapstruktúra módosításával is jelentősen befolyásolható. Erre leginkább átmenetifém tartalmú vegyületeket és kéntartalmú csoportokat lehet alkalmazni.

2 Kísérleti terv, célkitűzések

TDK kutatómunkám célja olyan katalizátorok előállítása és alkalmazásvizsgálata volt, melyekkel modell bio-olaj észterezési reakción keresztül minőségjavítása érhető el. A kutatómunka kísérleti tervét a 2.1. ábra foglalja össze.



2.1. ábra
A kísérleti terv

A bio-olajok minőségjavítása során, a hagyományos, ásványi savak által katalizált észterezési reakciók egyik legnagyobb hátránya, hogy a katalizátornyomok a bio-olaj savasságát növelik, ezáltal a korróziós, de esetenként a szállítási és a tárolási stabilitás csak kismértékben javul, vagy esetenként rosszabb lesz, mint a kiindulási bio-olajok esetében. Emiatt az észterezési reakciók katalizálására savas karakterű zeolitokat, illetve azok módosított formáit alkalmaztam. Céлом volt továbbá a zeolit katalizált észterezési reakciók kinetikai vizsgálata is.

3 Felhasznált anyagok és vizsgálati módszerek

3.1 Felhasznált anyagok

A bio-olaj modellezésére kereskedelmi forgalomban kapható hosszú szénláncú karbonsavak elegyét alkalmaztam (VWR Chemicals). Az alapanyag olajsav tartalma 79% volt, ami további 12% linolsavat, 4% palmitinsavat, 4% szteraninsavat és 1% palmitolein savat tartalmazott. Az észterezési reakciók során 1-dekanolt alkalmaztam (>98%, Arcos Organics). A savszám meghatározása során kereskedelmi forgalomban kapható analitikai tisztaságú toluolt alkalmaztam (VWR Chemicals).

3.2 Katalizátorok

A szakirodalmi adatok következtetései alapján, kísérleti munkám során különböző katalizátorokat alkalmaztam az észter képződési reakció elősegítésére: HZSM-5, β -zeolit, Y-zeolit, mordenit. Az alkalmazott katalizátorok főbb jellemzőit a **3.1. Táblázat** foglalja össze.

3.1. Táblázat
Az alkalmazott katalizátorok főbb jellemzői

	HZSM-5	β -zeolit	Y-zeolit	Mordenit
Szerkezet	MFI	BEA	FAU	MOR
Fajlagos felület, m²/g	380	534	775	440
Si/Al	9.5	10.2	12.4	10.0

A katalizátorok felületét a gyorsabb észterképződési reakciósebesség elérése miatt módosítottam. A szakirodalmi hivatkozások szulfát csoporttal történő módosítást javasoltak ásványi anyagok észterezési reakcióban történő alkalmazása során a reakció sebességének és a szelektivitás növelésére. Más kutatók a vastartalmú ásványok előnyös tulajdonságait ismertették [28]. Emiatt a kereskedelmi forgalomban kapható zeolit katalizátorokat először vörös iszappal (mint az alumínium-oxid gyártás melléktermékével) kevertem össze, majd azokat kénsavval kezeltem. A zeolit katalizátorokból 30 g-ot táramérlegen mértem ki, majd azokat 3 órán keresztül 600°C-on kalcináltam. Az így kapott kalcinált katalizátorokat külön - külön 7,5 g vörösiszappal összekevertem, a porkeverékeket homogenizáltam. A zeolit-vörösiszap keveréket 200ml, 2 mol/dm³ koncentrációjú kénsavoldatba tettem, majd azt mágneses keverő segítségével 4 órán keresztül kevertettem. Ezután Büchner-tölcsér és vákuumszivattyú segítségével szétválasztottam a szilárd és a folyadék fázist. A szűrés során a szűrletet desztillált vízzel semleges kémhatásig mostam. A kénsavval kezelt szulfátosított katalizátorokat szárítószerkrényben 120°C-on tömegállandóságig szárítottam.

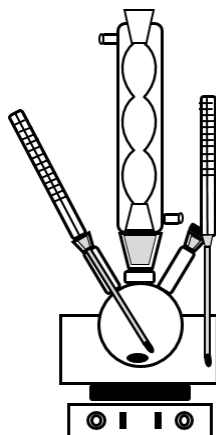
A szulfátozott katalizátorok főbb jellemzőit a **3.2. Táblázat** foglalja össze. A táblázat adatai alapján elmondható, hogy a vörös iszappal történő keveréssel és a szulfátcsoport szerkezetbe történő beépítésével a fajlagos felület kismértékben csökkent, továbbá hogy a vizsgált katalizátorok 0,30-0,35% SO_4^{2-} csoportot tartalmaztak. A legtöbbet a $(\text{SO}_4^{2-})\text{RM}/\text{HZSM-5}$, a legkevesebbet pedig a $(\text{SO}_4^{2-})\text{RM}/\text{Mordenit}$.

3.2. Táblázat
A szulfátozott katalizátorok főbb jellemzői

	$(\text{SO}_4^{2-})\text{RM}/\text{HZSM-5}$	$(\text{SO}_4^{2-})\text{RM}/\beta\text{-zeolit}$	$(\text{SO}_4^{2-})\text{RM}/\text{Y-zeolit}$	$(\text{SO}_4^{2-})\text{RM}/\text{Mordenit}$
Szerkezet	MFI	BEA	FAU	MOR
Fajlagos felület, m²/g	317	425	680	425
Si/Al	9.7	10.9	12.9	10.2
SO_4^{2-}, %	0.35	0.32	0.33	0.30

3.3 Kísérleti berendezés

Az észterezési reakciókat 100 cm³ térfogatú 3 nyakú gömblombikban végeztem vegyifülke alatt (**3.1. ábra**).



3.1. ábra
Az észterezési reakciók során alkalmazott berendezés vázlata

A megfelelő fázisérzékenységet mágneses keverővel biztosítottam. A közeg hőmérsékletét hőközlő olajfürdő segítségével tartottam a megfelelő értéken, az olajfürdőt pedig fűtőlemezzel ellátott mágneses keverővel melegítettem. A reagáltatási hőmérséklet szinten tartása végett (120, 140 és 160°C), a fűtőközeg (hőközlő olaj) és a reakcióelegy hőmérsékletét is mértem. A háromnyakú gömblombik középső nyakára visszacszepegős golyós hűtőt illesztettem, az egyik szélső nyílására hőmérőt a 3. nyílását csiszolatos dugóval zártam le, így elkerülhető az esetleges

oldószergőzők levegőbe jutása. A reakció során adott időközönként mintát vettem a reakcióközegből és azt az alábbiakban bemutatott módon elemeztem.

3.4 Vizsgálati módszerek

3.4.1 Savszám meghatározása

Az észterezési reakciók lejátszódását a minták savszámának mérésén keresztül vizsgáltam az MSZ 11723-3:1967 szabvány szerint hagyományos sav-bázis titrálás segítségével az alábbiak szerint. Analitikai mérlegen 100 cm³-es Erlenmeyer lombikba kimértem kb. 0,2-0,3 g mintát. A kimért mintákat 50 cm³ toluolban oldottam. A titrálás végpontjának jelzéséhez kb. 3 csepp fenolftalein indikátort használtam. A titrálást alkoholos kálium-hidroxid mérőoldat segítségével végeztem. A savszámot a bemért minta tömegéből és a mérőoldat fogyásából az (3.1) képlet segítségével számítottam ki.

$$Savszám = \frac{f_{KOH} \cdot V_{KOH} \cdot 5,6}{m_{minta}} \quad (3.1)$$

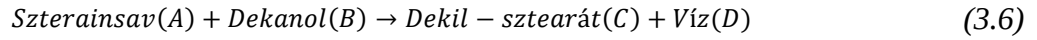
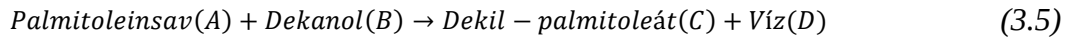
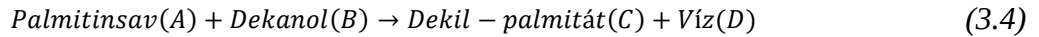
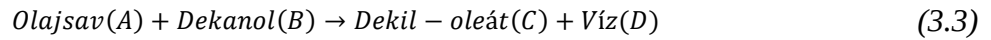
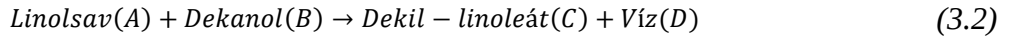
Ahol f_{KOH} az alkoholos kálium-hidroxid oldat faktora, a V_{KOH} a mintával ekvivalens mennyiségű alkoholos kálium-hidroxid oldat térfogata [cm³] és az m_{minta} a bemért minta tömege [g].

3.4.2 FTIR vizsgálat

A minták FTIR spektrumait TENSOR 27 típusú FT-Infravörös spektrométerrel mértem 4000-400cm⁻¹ hullámszám tartományban. Az FT-Infravörös spektrométer irányítását, és az adatok feldolgozását Opus 5.5 szoftver segítségével végeztem. Az FTIR során a mintában lévő anyagok kötéstípusát határoztam meg. Az elemzés során a műszer infravörös sugárzást küld a minta irányába. A sugárzásnak egy része elnyelődik, melyet a kötésszerkezet kötéstípustól függően rezgési energiává alakít. Ezt követően a detektorban létrejövő jel alapján következtetni tudunk a molekulastruktúrára. Az észterképződési reakciók lejátszódásának mértékét az 1730 és 1760 cm⁻¹ hullámszám között lévő, C=O vegyértékrezgésre utaló sáv integrált területértékének változásán keresztül követtem nyomon.

3.5 Reakciókinetikai számítások

A hosszabb szénláncú karbonsavak dekanollal, zeolit katalizátorok jelenlétében történő reakciója reverzibilis folyamat, melynek termékeként észtereket és vizet kapunk. A reakciók a (3.2-3.6) egyenletek alapján mennek végbe.



A szakirodalmak a reakciók leírására pszeudo-homogén kinetikai modellt használnak [29,30]. A reakciósebességet az (3.7) egyenlet alapján határoztuk meg.

$$\frac{-dC_A}{dt} = kC_A^\alpha C_B^\beta - k'C_C^\gamma C_D^\delta \quad (3.7)$$

Ahol C_A a karbonsav koncentrációja, C_B a dekanol koncentrációja, a C_C az észterek koncentrációja, C_D a víz koncentrációja, $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ a reakciórendek és a k, k' a reakciósebességi állandók.

Mivel kezdeti körülmények között az dekanol koncentrációja jóval magasabb volt, mint a savkoncentráció (1:10), ezért a C_B^β értéket állandónak, illetve a reakciót irreverzibilisnek tekintettük. Ennek következtében a reakciósebesség elsőrendű pszeudo-homogénnek tekinthető melyet az egyszerűsített (3.8) egyenlettel lehet leírni, ahol $k_1 = kC_B^\beta$.

$$\frac{-dC_A}{dt} = k_1 C_A^n \quad (3.8)$$

Amennyiben a karbonsav kezdeti koncentrációját C_{AO} -nak és a konverziót x -nek jelöljük, abban az esetben az aktuális savkoncentrációt ki tudjuk fejezni. $C_A = C_{AO} \cdot (1 - x)$ Ennek következtében a (3.8) egyenlet a (3.9) egyenletté alakítható, ahol $k_2 = \frac{k_1}{C_{AO}}$.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{C_{AO}} [C_{AO}(1 - x)]^n = k_2 [C_{AO}(1 - x)]^n \quad (3.9)$$

Amennyiben integráljuk a (3.9) egyenletet és attól függően, hogy $n = 1$ és $n \neq 1$ a (3.10) és (3.11) egyenletet kapjuk.

$$\ln(1 - x) = -k_1 t \quad (1)$$

$$(1 - x)^{1-n} = 1 + (n - 1)k_2 C_{AO}^n t \quad (3.11)$$

A reakciósebességi állandókat Arrhenius egyenlet segítségével határoztuk meg.

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (3.12)$$

Ahol E_a a folyamat aktiválási energiája, R az egyetemes gázállandó, T a hőmérséklet és az A a pre-exponenciális tényező.

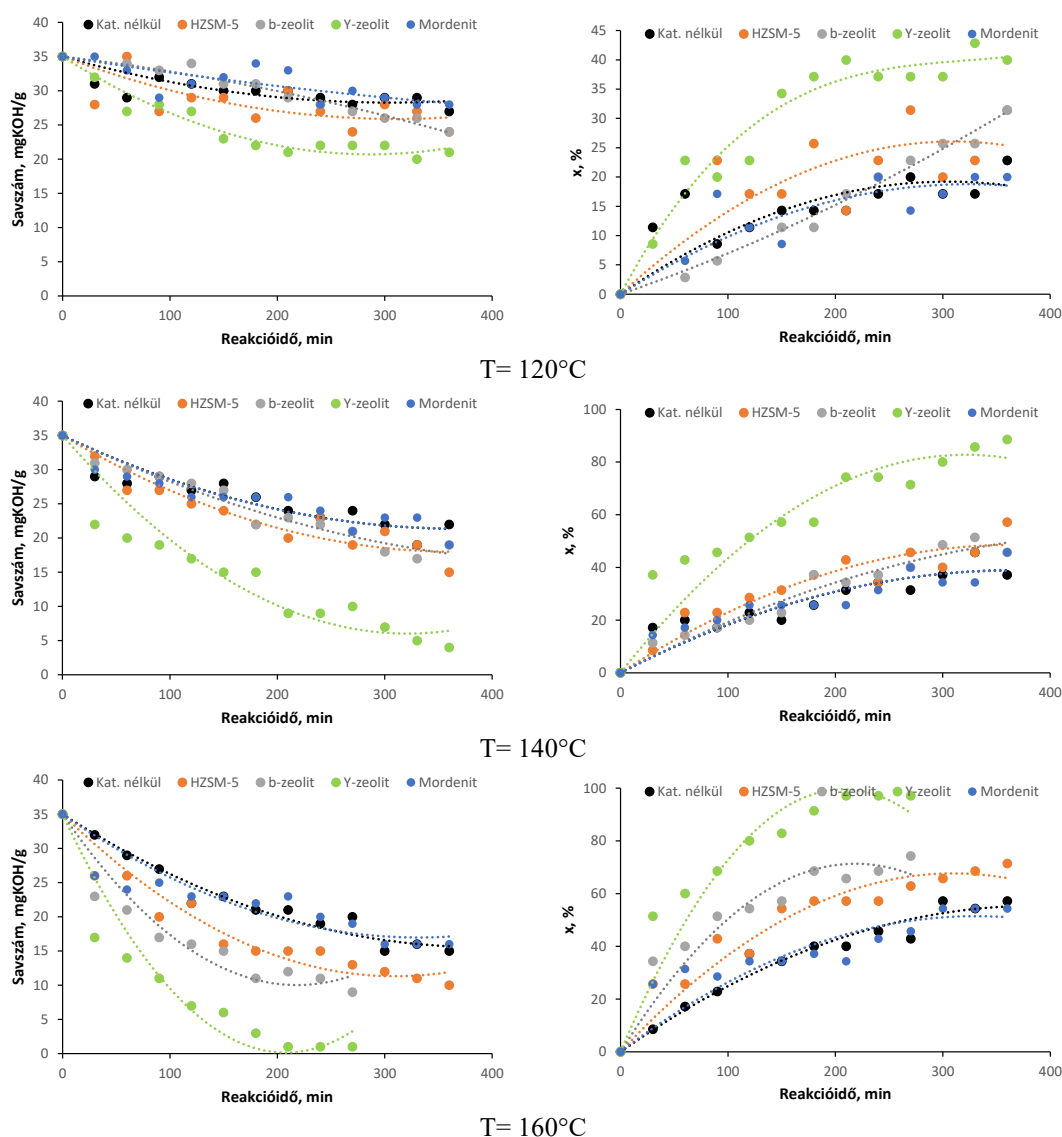
4. Eredmények és értékelésük

4.1 A savszámok alapján számított konverzió

Az észterezési reakciók adott időpillanatában vett minták klasszikus módszerrel mért savszámait az alábbi alfejezetek tárgyalják.

4.1.1 Kezeletlen zeolit katalizátorok

A kezeletlen zeolit katalizátorok alkalmazásával a savszámok és a konverziók a **4.1. ábra** szerint változtak 120, 140 és 160°C reakcióhőmérsékleteken.



4.1. ábra

A savszámok és a konverziók alakulása az alap katalizátorok esetében

Az ábrák adatai szerint a reakció idejének előrehaladtával a savszám mindhárom hőmérsékleten csökkent. Katalizátor nélkül 120°C reakcióhőmérsékleten a savszám 35

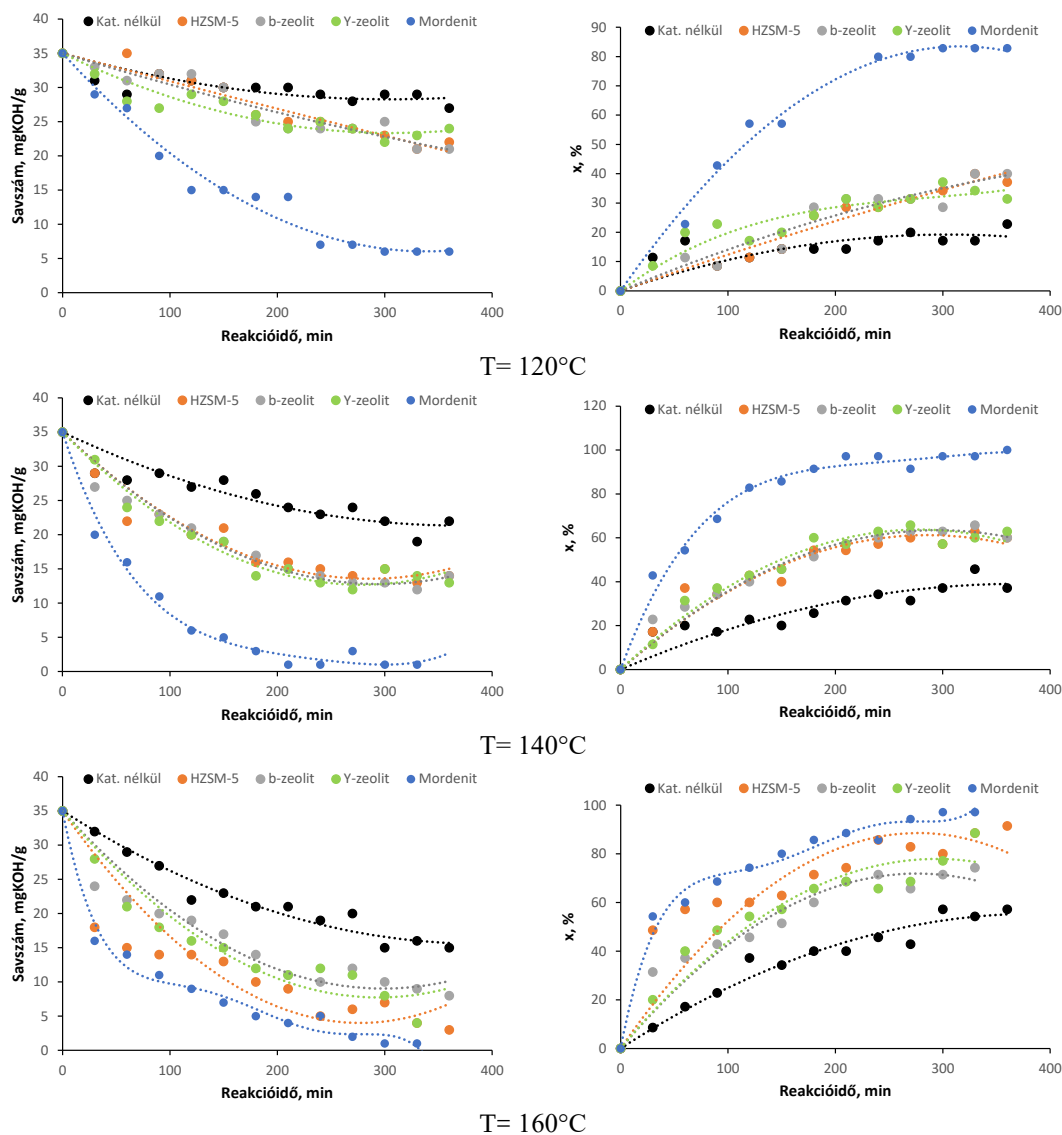
mgKOH/g alapanyag értékről 27 mgKOH/g alapanyag értékre csökkent 6 óra elteltével, ami katalizátorok jelenlétében 21-28mgKOH/g alapanyag értékek között változott a 6. órában. Katalizátor nélkül 140 és 160°C-on a savszámok 22 és 15 mgKOH/g alapanyag értékek lettek 360 perc elteltével. A katalizátorok alkalmazásával mért savszámok 140°C reakcióhőmérsékleten 4-19 mgKOH/g alapanyag értékek közöttiek voltak. 160°C hőmérsékleten 270 perc reakcióidő után az Y-zeolit katalizátor esetében a savszám 1 mgKOH/g alapanyag értékű lett, míg a β -zeolit katalizátor esetében 9 mgKOH/g alapanyag értéket lehetett mérni. A HZSM-5 katalizátor esetében a 6. óra után 10 mgKOH/g alapanyag, a mordenit alkalmazásával pedig 16 mgKOH/g alapanyag lett a savszámok értéke.

A konverziók értékei is ezeknek megfelelően változtak, vagyis magasabb hőmérsékleteken nagyobb konverzióértékeket lehetett kapni. Továbbá a katalizátorok minden esetben növelték az adott időpillanatban mért konverziók értékeit. 120°C-on az észterezési reakciók konverzióinak értékei 20,0-40,0% értékek között, 140°C hőmérsékleten 37,1-88,6% értékek között, 160°C hőmérsékleten pedig 54,3-97,1% értékek között változtak. Az is jól látszik, hogy a kezeletlen katalizátorok esetében az Y-zeolit volt a leghatékonyabb, mert ennek jelenlétében csökkent a legnagyobb mértékben a savszám értéke, és nőtt a reakció konverziója. A hatékonyság tekintetében az Y-zeolit katalizátort 120°C és 140°C hőmérsékletek alkalmazásakor a HZSM-5, a β -zeolit és a mordenit katalizátorok követték, míg a 160°C hőmérséklet esetében Y-zeolit, β -zeolit, HZSM-5 és mordenit volt a sorrend.

4.1.2 Szulfátozott zeolit katalizátorok

A szulfátozott zeolit katalizátorok alkalmazásával kapott savszámok és konverziók a **4.2. ábra** szerint változtak 120, 140 és 160°C reakcióhőmérsékleteken. Az előző eredményekhez hasonlóan a savszámok a szulfátozott katalizátorok esetében is jelentősen csökkentek. Ugyanakkor a csökkenés mértéke nagyobb volt, mint a kezeletlen katalizátorok esetében. Katalizátorok jelenlétében a kiindulási 35 mgKOH/g alapanyag érték 120, 140 és 160°C-on 6-22 mgKOH/g alapanyag, 1-14 mgKOH/g alapanyag és 1-8 mgKOH/g alapanyag értékekre csökkentek. A katalizátorok közül is kiemelkedik az $(\text{SO}_4^{2-})\text{RM}$ /Mordenit, mely mindhárom hőmérsékleten jelentősen alacsonyabb savszám értékeket eredményezett, mint a többi szulfátozott zeolit. 120°C-on például az észterezési reakciók konverziója már a 240 perc elteltével elérte 80%-ot az $(\text{SO}_4^{2-})\text{RM}$ /Mordenit esetében, míg a többi katalizátornál ugyanez 28,6-31,4% tartományban változott és 6 órás reakcióidő elteltével is 31,4-40,0% közöttiek voltak a konverzió értékek. A $(\text{SO}_4^{2-})\text{RM}$ /Mordenit és a többi szulfátozott zeolit katalizátor

közötti konverzióértékek a hőmérséklet növelésével csökkent, ami arra utal, hogy a szulfatózás és a vörös iszap együttes jelenléte alacsonyabb hőmérsékleteken nagy aktivitással rendelkező katalizátort eredményezett.



4.2. ábra

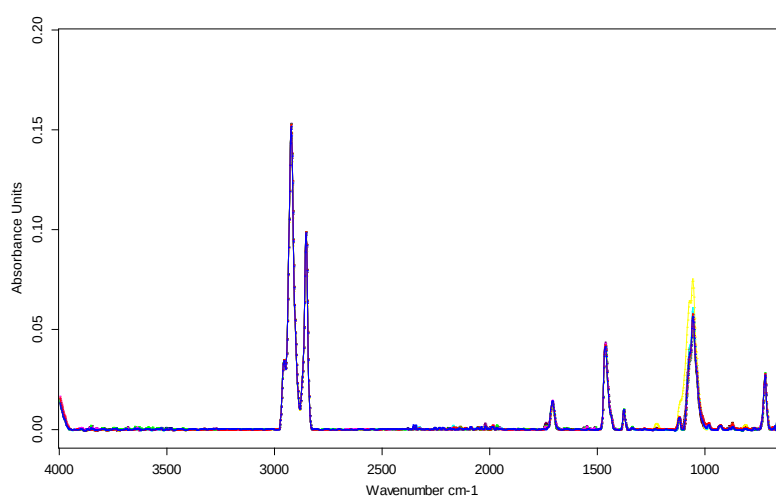
A savszámok és a konverziók alakulása a szulfatózott katalizátorok esetében

A $(\text{SO}_4^{2-})\text{RM}/\text{Mordenit}$ katalizátorral a 80%-os konverzió 120 és 140°C-on 120 perc elteltével volt megfigyelhető. Érdekes azt is megjegyezni, hogy a 140 és a 160°C reakcióhőmérsékleteken kapott eredmények között $(\text{SO}_4^{2-})\text{RM}/\text{Mordenit}$ esetében csak kismértékű eltérések adódtak (26,7% alatti). Ugyanez a β -zeolit és az Y-zeolit esetében 4,5-37,5%, illetve 4,3-75% voltak a 120°C-on kapott eredményekhez viszonyítva. A HZSM-5 katalizátor esetében ugyanakkor sokkal szembetűnőbb volt a hőmérséklet reakciósebességet növelő hatása, mert ebben az esetben a hőmérséklet 120°C-ról, 140°C-ra történő növelése az

adott időpillanatokban mért konverziót 31,6-183,3% értékekkel növelte. Érdekes azt is megjegyezni, hogy a szulfátozott katalizátorok esetében azt Y-zeolit alapú (SO₄²⁻)RM/Y-zeolit katalizátornak nem volt olyan kimagaslóan jó hatása, mint azt az Y-zeolit katalizátor esetében megfigyelhető volt. Ennek a fajlagos felület csökkenése is oka lehet. A **3.2. Táblázat** adatai szerint ugyanis a szulfátozás során, a β -zeolit és az Y-zeolit esetében volt a legnagyobb mértékű csökkenés a katalizátorok fajlagos felületében.

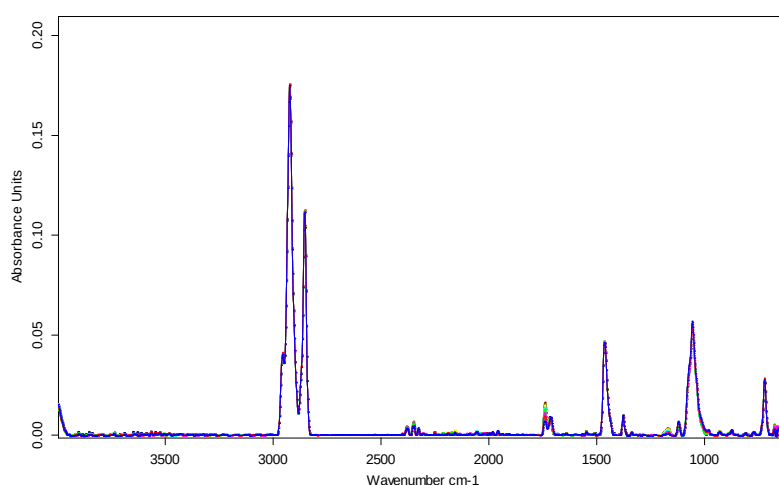
4.2 FTIR vizsgálatok eredményei

Az FTIR vizsgálat során kapott infravörös spektrumokat a **4.3-4.5 ábrák** mutatják.



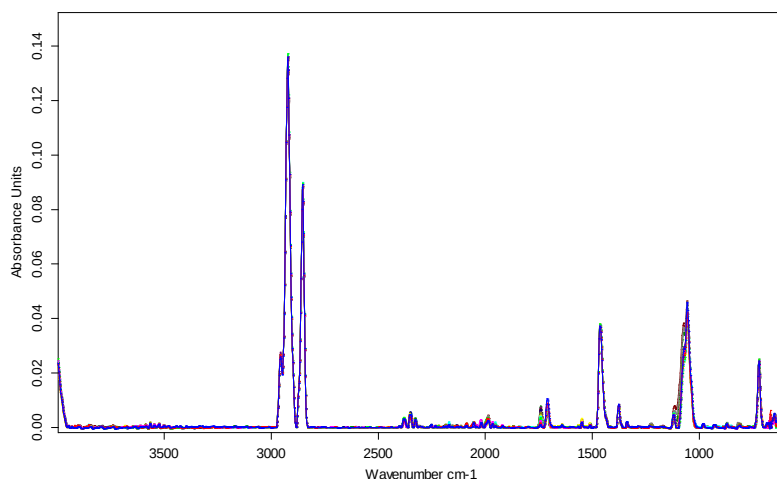
4.3. ábra

Az FTIR spektrumok 120°C reakcióhőmérséklet esetében
(30min, 60min, 90min, 120min, 150min, 180min, 210min, 240min, 270min, 300min, 330min, 360min)



4.4. ábra

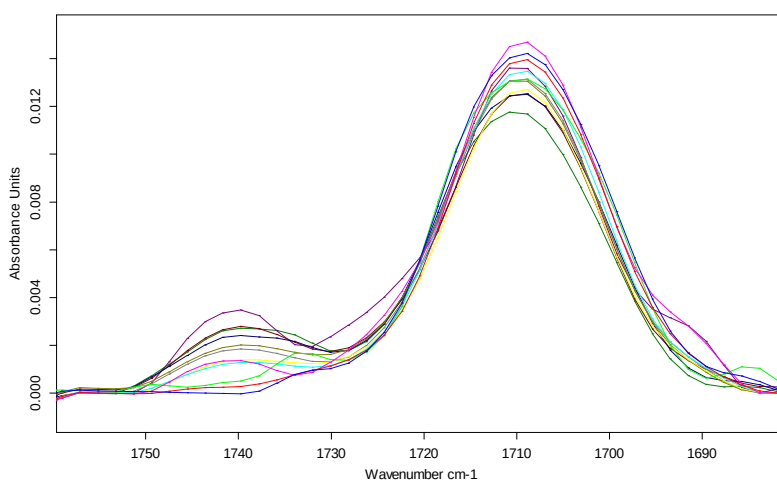
Az FTIR spektrumok 140°C reakcióhőmérséklet esetében
(30min, 60min, 90min, 120min, 150min, 180min, 210min, 240min, 270min, 300min, 330min, 360min)



4.5. ábra

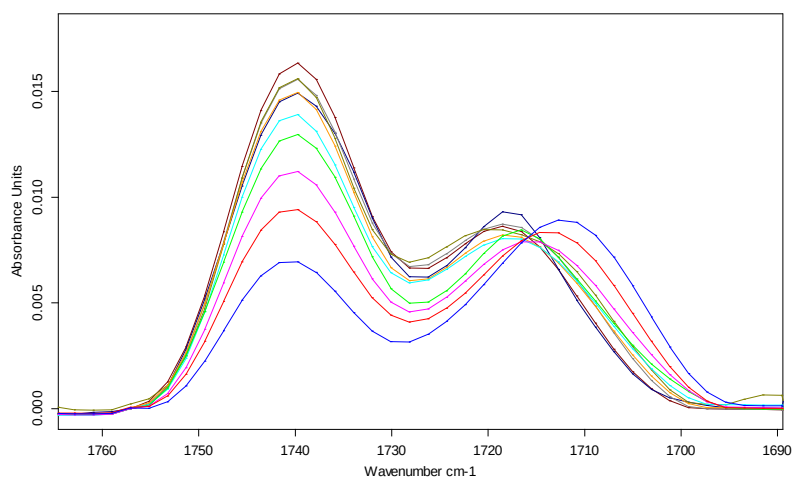
Az FTIR spektrumok 160°C reakcióhőmérséklet esetében
(30min, 60min, 90min, 120min, 150min, 180min, 210min, 240min, 270min, 300min, 330min, 360min)

A spektrumokon az 2800-3000 cm^{-1} közötti sávokat a metil- és a metilénsoportok szimmetrikus és aszimmetrikus C-H rezgése okozza. Az 1400-1500 cm^{-1} hullámszám tartományban lévő közepesen intenzív infravörös sáv a karbonsavakra jellemző $\beta_s(\text{CH}_2)$ rezgés, a 720 cm^{-1} hullámszám értéknél lévő sáv pedig a $\beta_{as}(\text{CH}_2)$ rezgés következtében jelent meg az infravörös spektrumban. Az 1000-1100 cm^{-1} hullámszám tartományban lévő közepesen intenzív, vállakat is tartalmazó sáv az -OH csoport jelenlétére utal (ν_{CO}) (alkoholok, karbonsavak). Az észtercsoportok jelenlétére utaló infravörös sávok kinagyított szakaszát a **4.6-4.8. ábrák** foglalják össze.



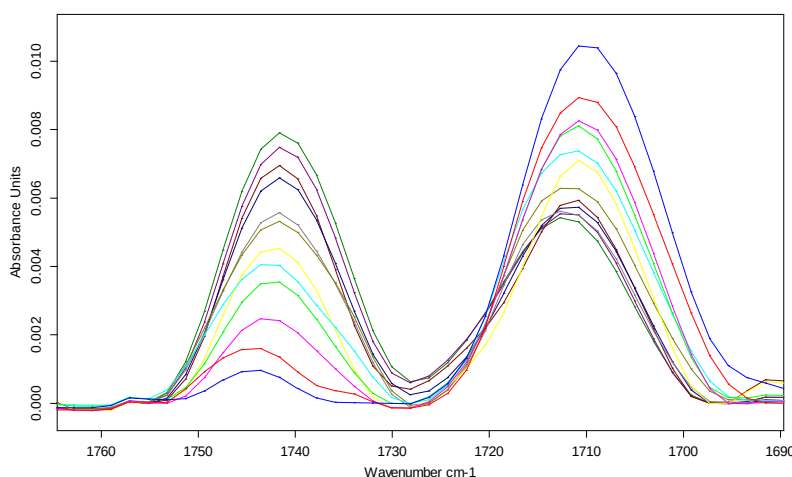
4.6. ábra

Az FTIR spektrumok 120°C reakcióhőmérséklet esetében
(30min, 60min, 90min, 120min, 150min, 180min, 210min, 240min, 270min, 300min, 330min, 360min)



4.7. ábra

Az FTIR spektrumok 140°C reakcióhőmérséklet esetében
(30min, 60min, 90min, 120min, 150min, 180min, 210min, 240min, 270min, 300min, 330min, 360min)



4.8. ábra

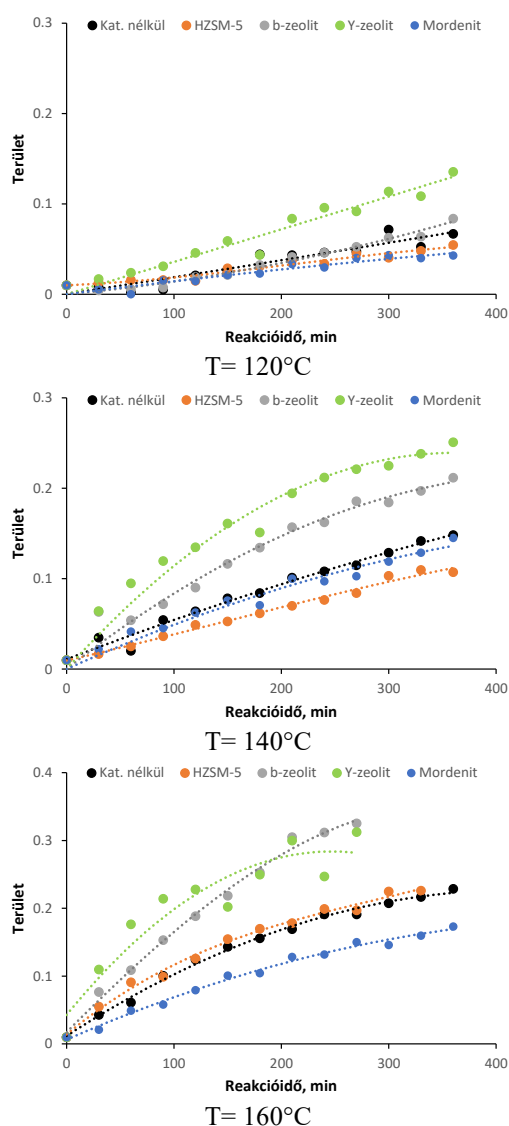
Az FTIR spektrumok 160°C reakcióhőmérséklet esetében
(30min, 60min, 90min, 120min, 150min, 180min, 210min, 240min, 270min, 300min, 330min, 360min)

Az ábra adatai alapján jól látható, hogy az 1740cm^{-1} hullámszám értéknél lévő C=O rezgés intenzitása a reakcióidő előrehaladtával rendre növekedett, míg az 1710cm^{-1} hullámszám értéknél lévő, a karbonsavakra jellemző C=O rezgés intenzitása ezzel párhuzamosan csökkent.

4.2.1 Zeolit katalizátorok

A kezeletlen zeolit katalizátorok alkalmazásával kapott minták FTIR spektruma alapján számított integrált területek nagyságát a **4.9. ábra** mutatja a reakcióidő függvényében. Mint az jól látható, a reakciók 120, 140 és 160°C-on különböző mértékben játszódnak le. 120°C-on az észtercsúcs alatti terület 0,01 értékről katalizátor nélkül 0,066 értékre növekedett. Azonban

katalizátor alkalmazásával 6 óra elteltével 0,054 (HZSM-5); 0,083 (β -zeolit); 0,14 (Y-zeolit) és 0,04 (mordenit) értékre növekedett. 140 és 160°C-on már magasabb konverzióval ment végbe a folyamat, melynek során az észtercsúcs alatti terület katalizátor nélkül 0,14 és 0,23; katalizátorokkal, pedig 0,14 és 0,32 érték között mozogtak. A hőmérsékletnövelés hatására a konverzió értéke is nőtt. Kiemelkedő észtercsúcs alatti területnövekedést tapasztaltunk az Y-zeolit katalizátor alkalmazásakor, azonban megfigyelhető, hogy a hőmérsékletnövelés hatására a β -zeolit aktivitása is jelentősen növekedett. Érdekes azt is megjegyezni, hogy a vörösiszappal kezelt szulfátozott Y-zeolit katalizátor esetében nem értünk el kimagasló eredményt. Ennek oka feltehetően az, hogy a módosított katalizátor aktív helyei a vörös iszap és a szulfáttal történő kezelés hatására csökkent.

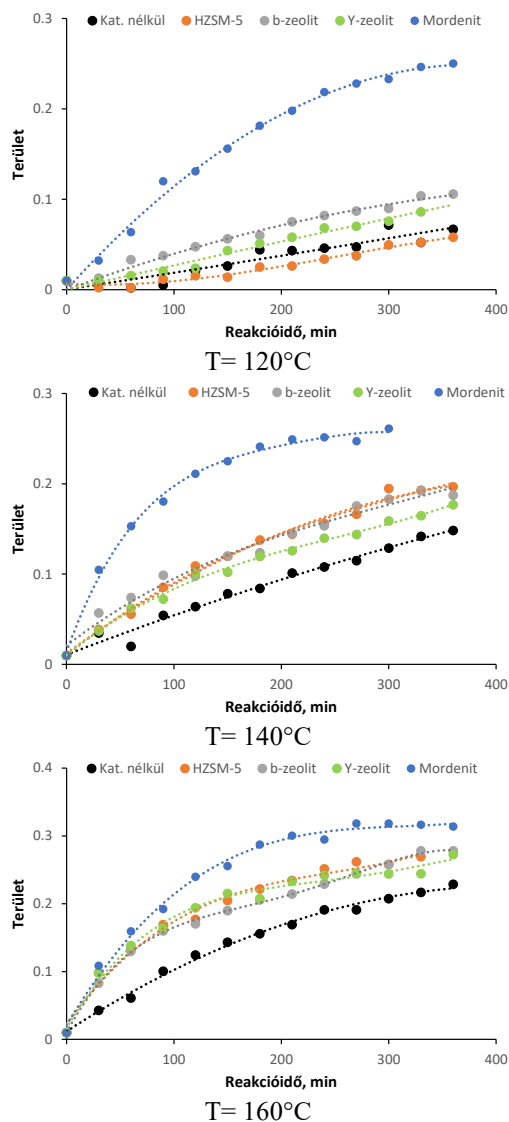


4.9. ábra

A 1740cm⁻¹ hullámszám értéknél lévő infravörös sáv alatti terület nagysága nem szulfátozott zeolit katalizátorok esetében

4.2.2 Szulfátozott zeolit katalizátorok

A szulfátozott zeolit katalizátorok alkalmazásával kapott minták FTIR spektrumok alapján számított integrált területek nagyságát a **4.10. ábra** mutatja a reakcióidő függvényében.



4.10. ábra

Az 1740cm^{-1} hullámszám értéknél lévő infravörös sáv alatti terület nagysága szulfátozott zeolit katalizátorok esetében

A reakcióelegyet 6 órán keresztül reagáltattuk, a reakció lejátszódásának mértékét fél óránkénti mintavételezéssel vizsgáltuk. Mint látható, a reakciók 120, 140, 160°C-on különböző mértékben játszódnak le. A hőmérséklet növelésével a konverziók is növekedtek. Kezdeti reakcióelegyben az integrálással meghatározott észtercsúcs alatti terület 0,009 volt mely 120°C-on katalizátor nélkül 0,066 értékre növekedett, míg szulfátozott β -zeolit esetében 0,105 értékű lett, szulfátozott HZSM-5 katalizátor esetében 0,058, szulfátozott Y-zeolit katalizátor esetében pedig 0,086, továbbá a szulfátozott mordenit katalizátor esetén 0,25 lett a sáv alatti integrált

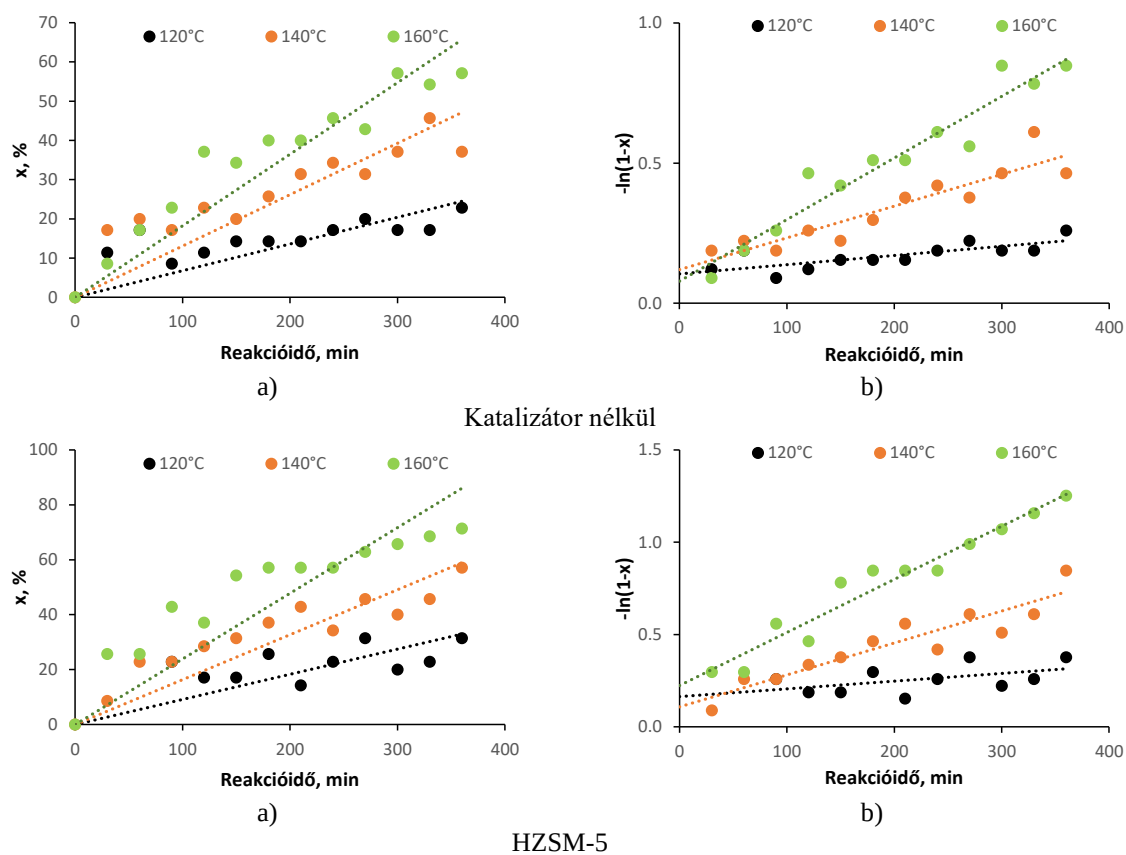
terület nagysága. Ezek az értékek 140 és 160°C hőmérsékleteken katalizátor nélkül 0,14 és 0,22, szulfátozott β -zeolit esetén 0,18 és 0,28, szulfátozott HZSM-5 katalizátor esetén 0,19 és 0,26 szulfátozott Y-zeolit esetén 0,17 és 0,27, szulfátozott mordenit esetében 0,26 és 0,31 tartományban mozogtak. A mért eredményekből megállapítom, hogy a szulfátozott mordenit katalizátor alkalmazása esetében lényegesen magasabb konverziót értünk el. Azonban az egyes katalizátorokhoz tartozó görbékből az is látszik, hogy hőmérsékletnövelés hatására 140 és 160°C hőmérséklettartományban a β -zeolit, HZSM-5, és Y-zeolit katalizátor aktivitása nagyobb mértékben növekedett.

4.3 Reakció kinetikai vizsgálatok

4.3.1 Savszámok alapján számított reakciókinetikai jellemzők

4.3.1.1 Zeolit katalizátorok

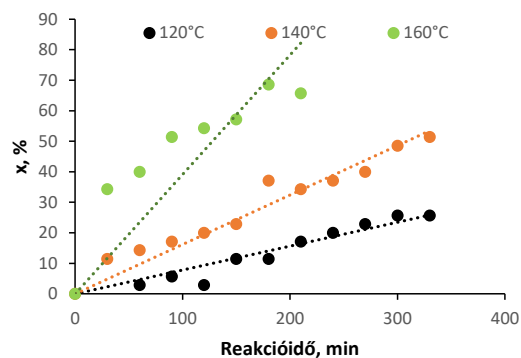
A 4.11. ábra a savszámok alapján kiszámított konverziók és reakciókinetikai jellemzők értékeit ábrázolja az idő függvényében.



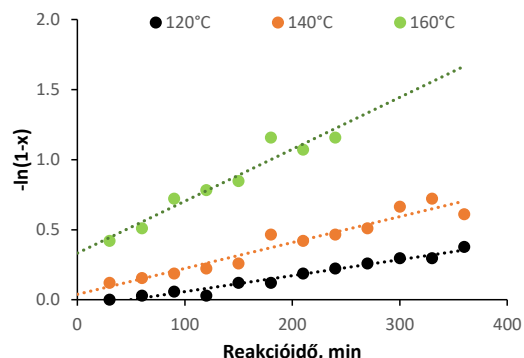
4.11. ábra

A savszámok alapján számított konverzió értékek

a) $n=1$, b) $n \neq 1$

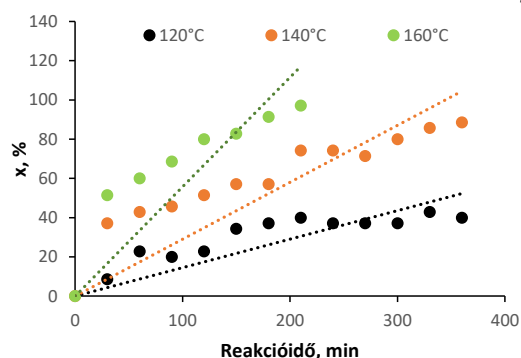


a)

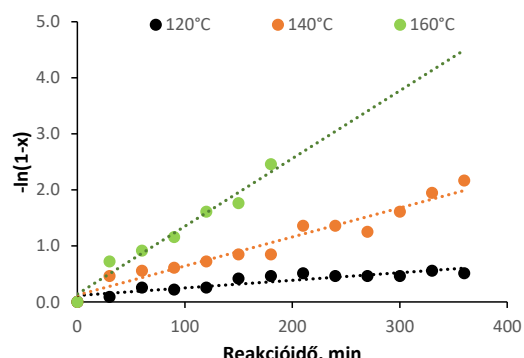


b)

β -zeolit

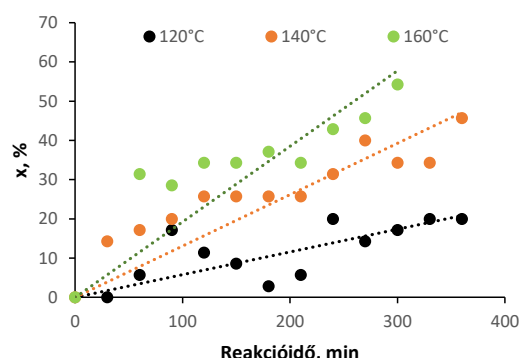


a)

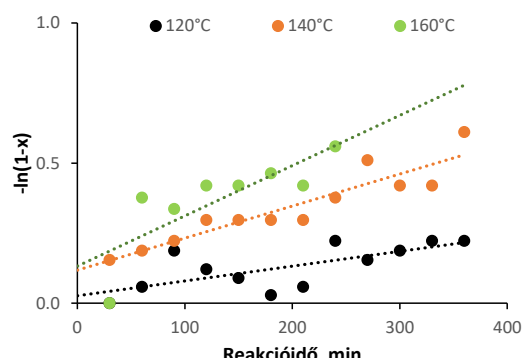


b)

Y-zeolit



a)



b)

Mordenit

4.11. ábra

A savszámok alapján számított konverzió értékek (folytatás)

a) $n=1$, b) $n \neq 1$

A reakciókinetika vizsgálata során megállapítottuk, hogy a **3.5 fejezetben** ismertetett $n=1$ (elsőrendű kinetika) esetében, nem volt megfelelő az illeszkedés, azonban $n \neq 1$ esetében jelentősen jobb illeszkedéseket tapasztaltunk. Elsőrendű kinetikát feltételezve a pontokra illesztett görbe regressziós értéke 0,4551-0,9970 között, míg $n \neq 1$ esetében ugyanez 0,6458-0,9771 között változott (**4.1. Táblázat**).

4.1. Táblázat

A regressziós koefficiensek értékei

	Hőmérséklet, °C	Katalizátor nélkül	HZSM-5	β -zeolite	Y-zeolit	Mordenit
n=1	120	0,9970	0,9095	0,9105	0,6277	0,4551
	140	0,6687	0,7681	0,9432	0,5814	0,6820
	160	0,8534	0,6284	0,5967	0,5680	0,5722
n $\neq$ 1	120	0,9771	0,9534	0,9670	0,8170	0,6458
	140	0,8463	0,8630	0,9270	0,8450	0,8589
	160	0,9303	0,9476	0,9316	0,9655	0,6375

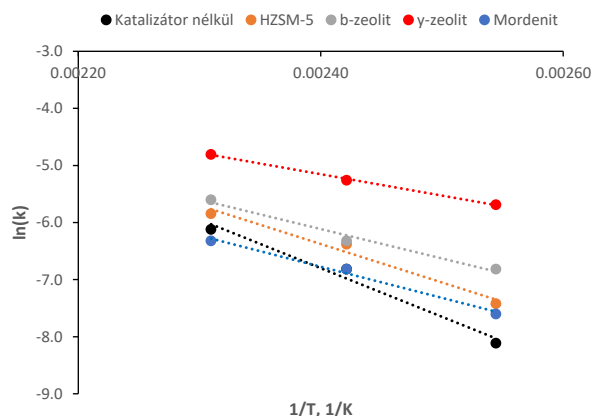
A fenti görbékéből meghatároztuk a reakciósebességi állandókat, melyeket a **4.2. Táblázatban** foglaltunk össze. A táblázat adatai alapján megállapítottuk, hogy a reakciósebességi állandók növekvő tendenciát mutatnak hőmérsékletnövelés hatására. A legnagyobb mértékű növekedést pedig az Y-zeolit esetén tapasztaljuk. A reakciósebességi állandók adataiból az is jól látszik, hogy az Y-zeolit fejtette ki a legerősebb katalitikus hatást a reakcióelegyre.

4.2. Táblázat

A reakciósebességi állandók

Hőmérséklet, °C	Katalizátor nélkül	HZSM-5	β -zeolite	Y-zeolit	Mordenit
120	0,0003	0,0006	0,0011	0,0034	0,0005
140	0,0011	0,0017	0,0018	0,0052	0,0011
160	0,0022	0,0029	0,0037	0,0082	0,0018

A **4.12. ábra** a reakciósebességi állandók változását ábrázolja a hőmérséklet reciprokjának a függvényében.



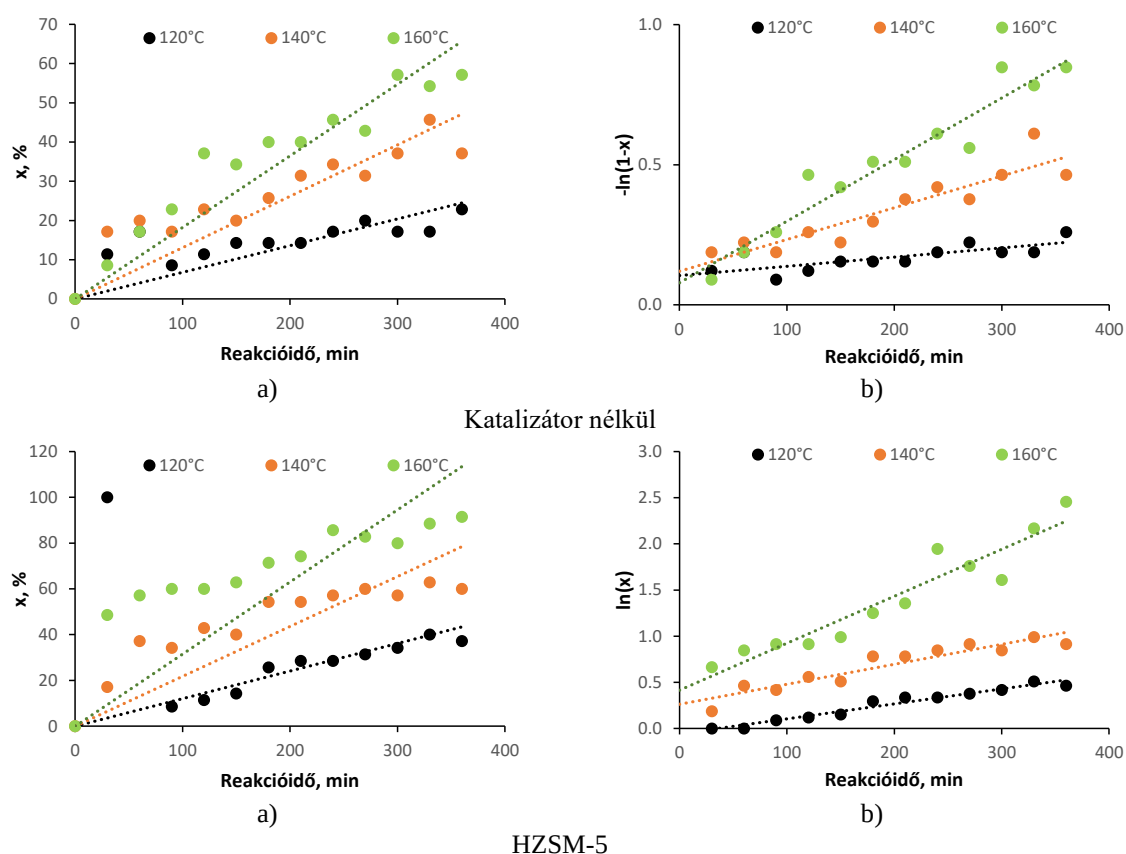
4.12. ábra

A reakciósebességi állandók változása a hőmérséklet reciprokjának függvényében

Az ábra adatai alapján megállapítható, hogy az egyes katalizátorok esetében mekkora mértékben függ a reakciósebességi állandó a hőmérséklettől. Az egyes függvénypontokra illesztett egyenes meredeksége alapján számszerűsíthető az egyes katalizátorok katalitikus hatásának hőmérsékletfüggése. Az egyes katalizátorokhoz tartozó reakciósebességi állandónak a logaritmusát ábrázoltuk a hőmérséklet reciprokjának a függvényében, melyből a reakció aktiválási energiája és a preexponenciális faktor is származtatható. A legnagyobb meredekséget a katalizátor nélküli esetben tapasztaltunk, amit sorrendben a mordenit, a β -zeolit, a HZSM-5 és az Y-zeolit katalizátorokkal végzett kísérleti eredmények követték. A mérési eredményekre illesztett egyenes R értéke 0,968 és 1,000 közötti volt.

4.3.1.2 Szulfátozott zeolit katalizátorok

A 4.13. ábra a savszámok alapján számított konverziók és reakciókinetikai jellemzők értékeit ábrázolják az idő függvényében a szulfátozott katalizátorok alkalmazása esetében.

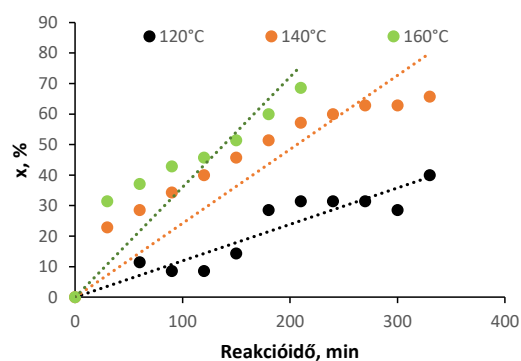


HZSM-5

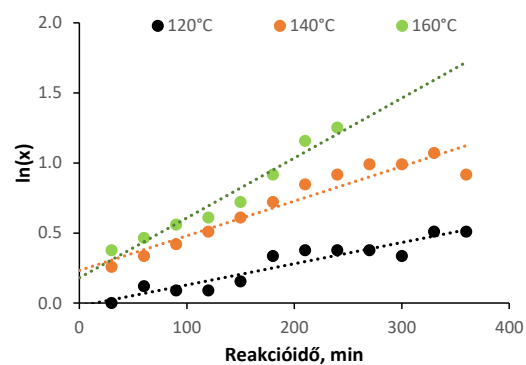
4.13. ábra

A savszámok alapján számított konverzió értékek

a) $n=1$, b) $n \neq 1$

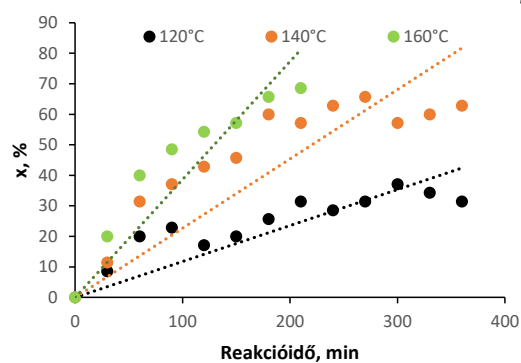


a)

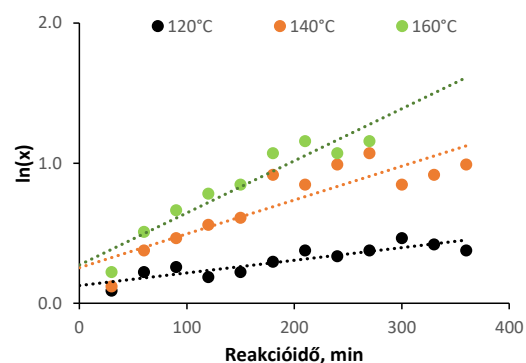


b)

β -zeolit

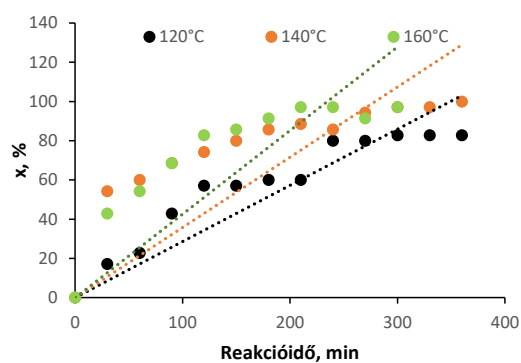


a)

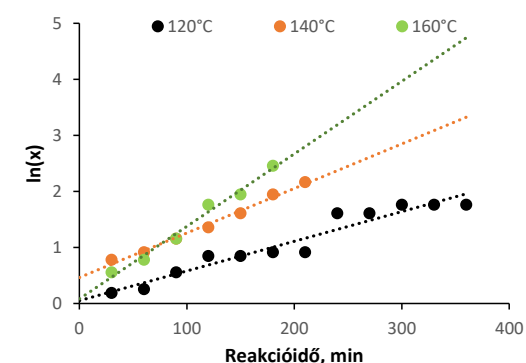


b)

Y-zeolit



a)



b)

Mordenit

4.13. ábra

A savszámok alapján számított konverzió értékek (folytatás)

a) $n=1$, b) $n \neq 1$

A nem szulfátozott katalizátoroknál ismertetett eredményekhez hasonlóan, ebben az esetben is elsőrendű reakciókinetikát feltételezve rosszabb illeszkedéseket kaptunk, mint $n \neq 1$ feltételezés esetében. Elsőrendű kinetikát feltételezve a pontosra illesztett görbe regressziós értéke 0,1283-0,9970 között, míg $n \neq 1$ esetében ugyanez 0,3810-9893 között változott (4.3. Táblázat).

4.3. Táblázat

A regressziós koeficiensek értékei

	Hőmérséklet, °C	Katalizátor nélkül	(SO ₄ ²⁻) RM/HZSM-	(SO ₄ ²⁻) RM/β-zeolit	(SO ₄ ²⁻) RM/Y-zeolit	(SO ₄ ²⁻) RM/Mordenit
n=1	120	0,9970	0,5490	0,8141	0,9445	0,6810
	140	0,6687	0,5154	0,7244	0,5696	0,3622
	160	0,8534	0,1283	0,7158	0,8001	0,3810
n≠1	120	0,9771	0,958	0,8881	0,7997	0,9324
	140	0,8463	0,8775	0,9117	0,7840	0,9828
	160	0,9303	0,9042	0,9561	0,8984	0,9893

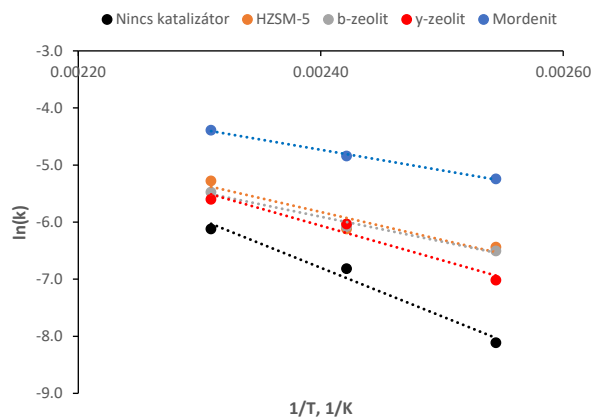
A hőmérséklet növelése minden esetben jól láthatóan növelte a pontokra illesztett egyenesek meredekségét, ami a reakciósebességi állandók növekedésére utal. Az előzőek alapján származtatott reakciósebességi állandókat, a **4.4. Táblázat** tartalmazza. Az eredmények alapján jól látszik, hogy a reakciósebességi állandók minden esetben növekedtek a hőmérséklettel. A legnagyobb értékeket a (SO₄²⁻)RM/Mordenit katalizátor esetében tapasztaltam (0,0053; 0,0095 és 0,0112). Reakciósebességi állandó növelő hatást tekintve azt az (SO₄²⁻) RM/HZSM-5 > (SO₄²⁻)RM/Y-zeolit > (SO₄²⁻)RM/β-zeolit katalizátorok követték.

4.4. Táblázat

A reakciósebességi állandók

Hőmérséklet, °C	Katalizátor nélkül	(SO ₄ ²⁻) RM/HZSM-5	(SO ₄ ²⁻) RM/β-zeolit	(SO ₄ ²⁻) RM/Y-zeolit	(SO ₄ ²⁻) RM/Mordenit
120	0,0003	0,0016	0,0015	0,0009	0,0053
140	0,0011	0,0022	0,0023	0,0024	0,0079
160	0,0022	0,0051	0,0042	0,0037	0,0124

A reakciósebességi állandók változását a **4.14. ábra** mutatja a hőmérséklet reciprokjának a függvényében.



4.14. ábra

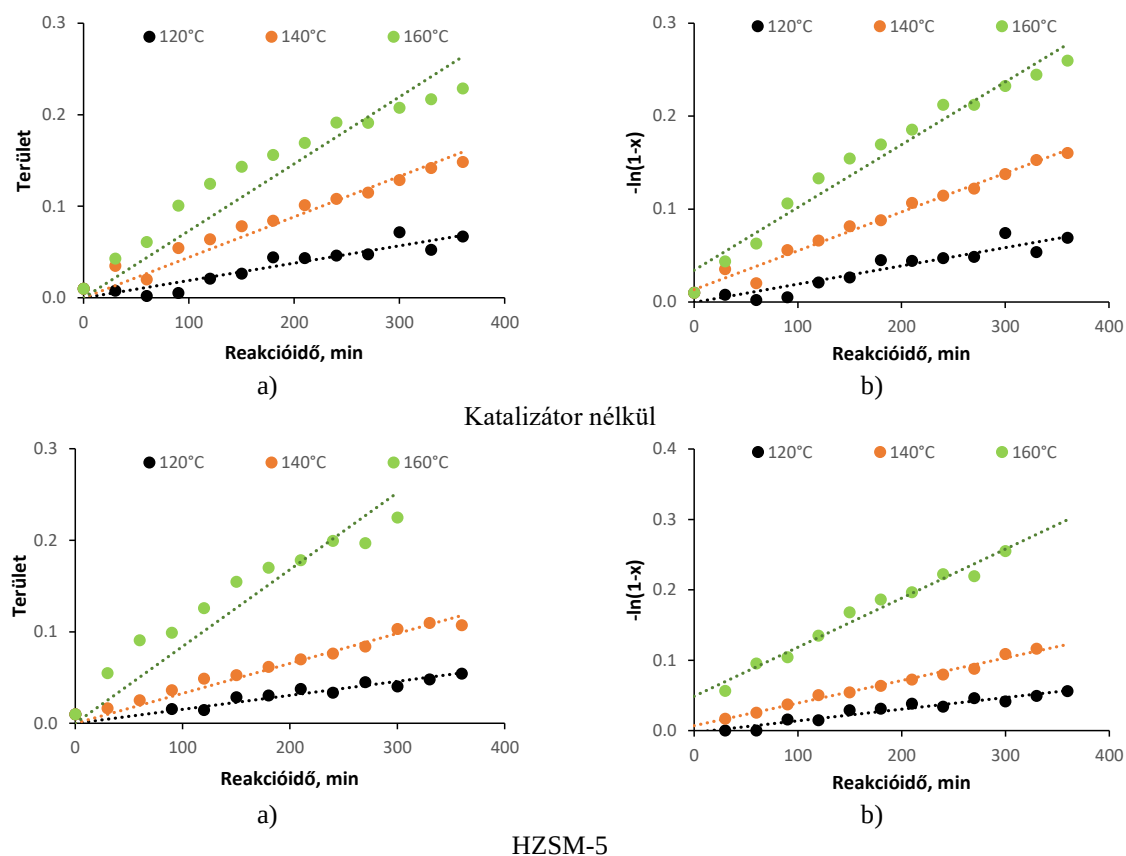
A reakciósebességi állandók változása a hőmérséklet reciprokjának függvényében

Az eredmények alapján elmondható, hogy a vörösiszapot is tartalmazó szulfátozott katalizátoroknál kismértékben rosszabb illeszkedéseket kaptunk ($R=0,989-0,975$), mint a nem szulfátozott katalizátorok alkalmazása esetében. Az egyes katalizátorok hatását tekintve elmondható, hogy az egyenesek meredeksége a katalizátor nélkül $> (\text{SO}_4^{2-})\text{RM}/\beta\text{-zeolit} > (\text{SO}_4^{2-})\text{RM}/\text{HZSM-5} > (\text{SO}_4^{2-})\text{RM}/\text{Mordenit}$ sorrendben csökkentek, vagyis ebben a sorrendben növekednek az aktiválási energia értékei.

4.3.2 FTIR eredmények alapján számított reakciókinetikai jellemzők

4.3.2.1 Zeolit katalizátorok

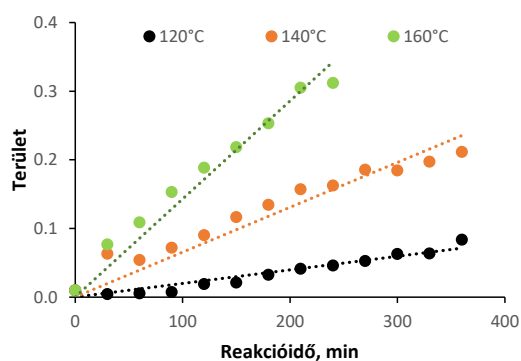
A 4.15. ábra az infravörös spektrumok alapján számított konverziók és reakciókinetikai jellemzők értékeit ábrázolja az idő függvényében a nem szulfátozott katalizátorok alkalmazása esetében.



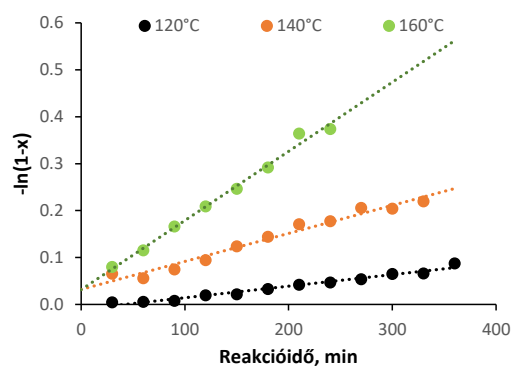
4.15. ábra

Az FTIR elemzés alapján számított terület értékek

a) $n=1$, b) $n \neq 1$

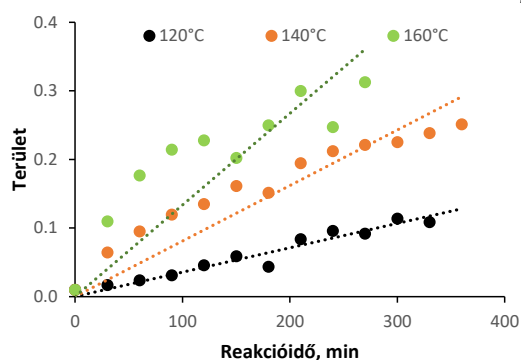


a)

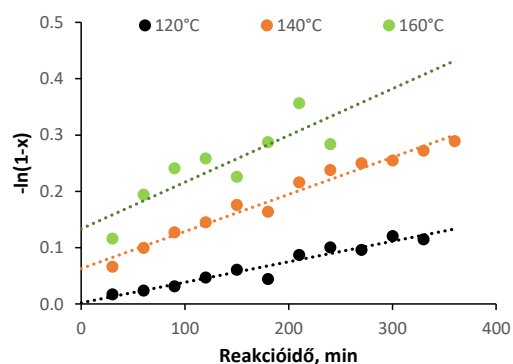


b)

β -zeolit

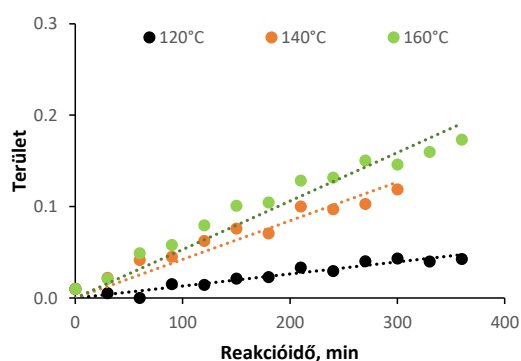


a)

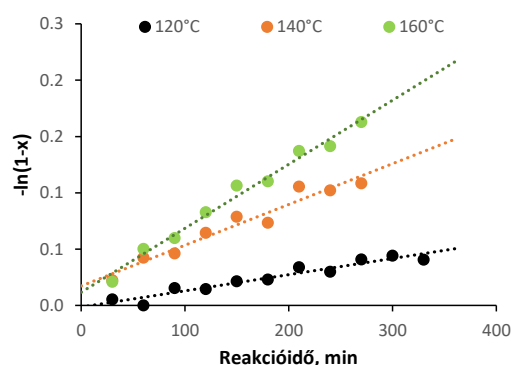


b)

Y-zeolit



a)



b)

Mordenit

4.15. ábra

Az FTIR elemzés alapján számított terület értékek (folytatás)

a) $n=1$, b) $n \neq 1$

A savszám-mérés során kapott eredményekhez hasonlóan az infravörös spektrumok alapján származtatott eredményekre illesztett görbék regressziós értékei nem elsőrendű reakciókinetika esetében lényegesen kedvezőbbek voltak, mint elsőrendű kinetikai megközelítés esetében. Elsőrendű kinetikat feltételezve a pontokra illesztett görbe regressziós értéke 0,5089-0,9637 között, míg $n \neq 1$ esetében ugyanez 0,7342-0,9879 között változott (4.5. Táblázat). Ebben az esetben is a hőmérséklet növelésével jelentősen növekedtek a pontokra illesztett egyenesek meredekségei.

4.5. Táblázat

A regressziós koefficiensek értékei

	Hőmérséklet, °C	Katalizátor nélkül	HZSM-5	β -zeolite	Y-zeolit	Mordenit
n=1	120	0,8821	0,8822	0,9344	0,9376	0,8923
	140	0,9454	0,9637	0,9035	0,8022	0,9069
	160	0,8721	0,8528	0,9569	0,5089	0,9310
n $\neq$ 1	120	0,8815	0,9347	0,9727	0,9331	0,9264
	140	0,9810	0,9879	0,9698	0,9716	0,9457
	160	0,9655	0,9738	0,9909	0,7342	0,9836

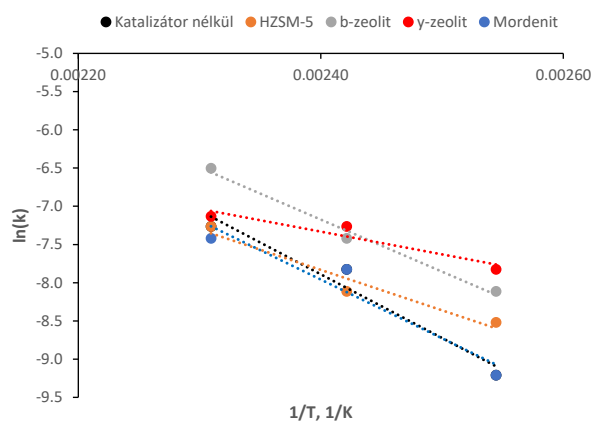
Az előzőek alapján származtatott reakciósebességi állandókat, a **4.6. Táblázat** tartalmazza. A táblázat adatai kismértékben eltérnek a savszám-mérés során kapott eredményektől, mert a maximális reakciósebességi állandók értékeinek sorrendje a katalizátor nélkül = mordenit < Y-zeolit < HZSM-5 < β -zeolit sorrendben változott.

4.6. Táblázat

A reakciósebességi állandók

Hőmérséklet, °C	Katalizátor nélkül	HZSM-5	β -zeolite	Y-zeolit	Mordenit
120	0,0001	0,0002	0,0003	0,0004	0,0001
140	0,0004	0,0003	0,0006	0,0007	0,0004
160	0,0007	0,0007	0,0015	0,0008	0,0006

A reakciósebességi állandók változását a **4.16. ábra** mutatja a hőmérséklet reciprokjának a függvényében. A pontokra illesztett egyenes meredekségének sorrendje HZSM-5 > katalizátor nélkül > mordenit > β -zeolit > y-zeolit volt. A HZSM-5 jelenlétében kapott eredmények valószínűleg mérési hiba miatt lettek nagyobbak, mint a katalizátor nélkül kapott eredmények. A pontokra illesztett egyenes illeszkedésének mértéke 0,871 és 0,998 között változott.

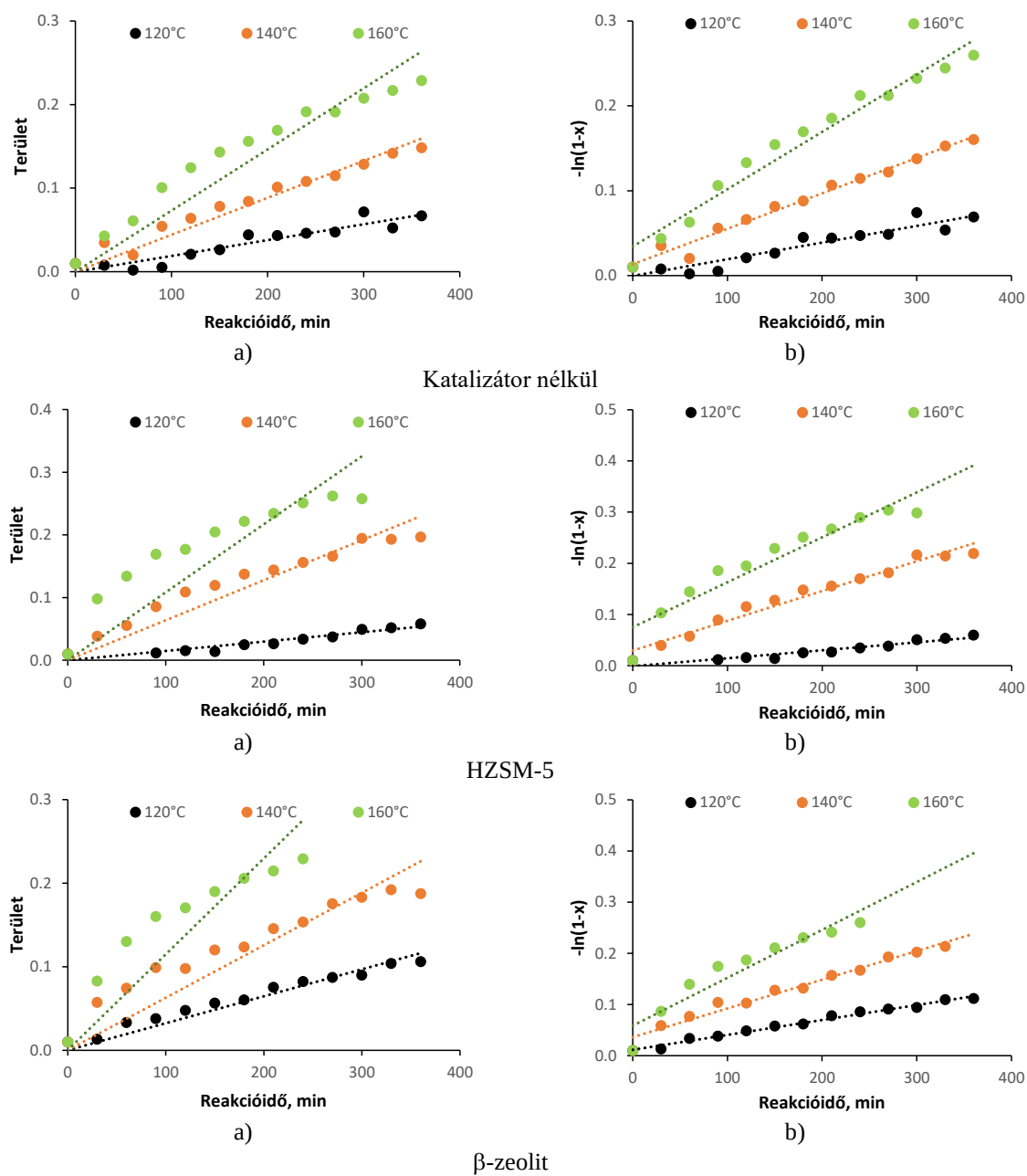


4.16. ábra

A reakciósebességi állandók változása a hőmérséklet reciprokjának függvényében

4.3.2.2 Szulfátozott zeolit katalizátorok

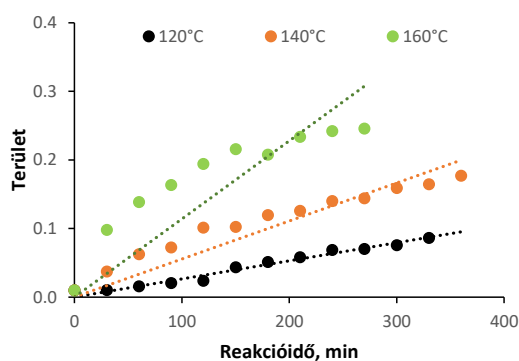
Az FTIR eredmények alapján számított konverziók és reakciókinetikai jellemzők értékeit a **4.17. ábra** foglalja össze az idő függvényében a szulfátozott katalizátorok alkalmazása esetében.



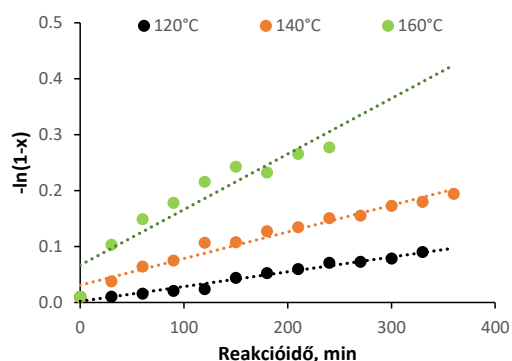
4.17. ábra

Az FTIR elemzés alapján számított terület értékek

a) $n=1$, b) $n \neq 1$

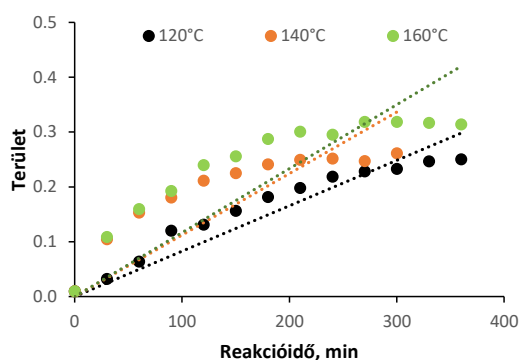


a)

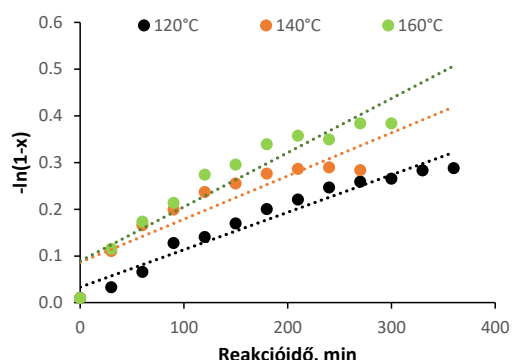


b)

Y-zeolit



a)



b)

Mordenit

4.17. ábra

Az FTIR elemzés alapján számított terület értékek (folytatás)
a) $n=1$, b) $n \neq 1$

Az ábrák alapján, elsőrendű kinetikat feltételezve a pontokra illesztett görbe regressziós értéke 0,5458-0,9535 között, míg $n \neq 1$ esetében ugyanez 0,8815-0,9866 között változott (4.7. Táblázat). Ezek alapján jól látszik, hogy ez esetben is jelentősen jobb illeszkedéseket tapasztaltunk nem elsőrendű reakciókinetikai megközelítés esetében.

4.7. Táblázat

A regressziós koefficiensek értékei

	Hőmérséklet, °C	Katalizátor nélkül	(SO ₄ ²⁻) RM/HZSM-	(SO ₄ ²⁻) RM/β-zeolit	(SO ₄ ²⁻) RM/Y-zeolit	(SO ₄ ²⁻) RM/Mordenit
n=1	120	0,8821	0,9102	0,9397	0,8700	0,9535
	140	0,9454	0,8829	0,7880	0,8432	0,8250
	160	0,8721	0,5958	0,6580	0,5458	0,8927
n≠1	120	0,8815	0,9082	0,9866	0,9733	0,8804
	140	0,9810	0,9693	0,9695	0,9688	0,3636
	160	0,9655	0,9022	0,9025	0,8843	0,9288

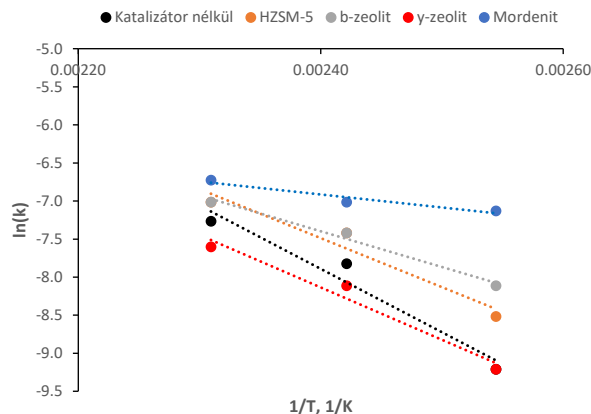
Az előzőek alapján származtatott reakciósebességi állandókat, a 4.8. Táblázat tartalmazza. Az eredményeket összehasonlítva jól látszik, hogy a reakciók hőmérsékletétől függetlenül az

(SO₄²⁻)RM/Mordenit katalizátor esetében lehetett a legnagyobb reakciósebességi állandókat kapni. Az eredményeket összehasonlítva a savszám-mérés esetében kapottakkal, ugyanazt a sorrendet lehetett megállapítani a reakciósebességi állandókban: katalizátor nélkül < (SO₄²⁻)RM/β-zeolit = (SO₄²⁻)RM/Y-zeolit < (SO₄²⁻)RM/HZSM-5 < (SO₄²⁻)RM/Mordenit.

4.8. Táblázat
A reakciósebességi állandók

Hőmérséklet, °C	Katalizátor nélkül	(SO ₄ ²⁻)RM/HZSM-5	(SO ₄ ²⁻)RM/β-zeolit	(SO ₄ ²⁻)RM/Y-zeolit	(SO ₄ ²⁻)RM/Mordenit
120	0,0001	0,0002	0,0003	0,0001	0,0008
140	0,0004	0,0006	0,0006	0,0003	0,0009
160	0,0007	0,0009	0,0009	0,0005	0,0012

A reakciósebességi állandók változását a **4.18. ábra** mutatja a hőmérséklet reciprokjának a függvényében. A diagram pontjaira illesztett egyenesek regressziós koefficiens értéke 0,871-0,995 tartományban változott. Az eredmények alapján jól látszik, hogy a (SO₄²⁻)RM/Mordenit katalizátor jelenlétében az egyenes meredeksége volt a legalacsonyabb, ami lényegesen kisebb, mint a többi katalizátor jelenlétében tapasztalt érték.



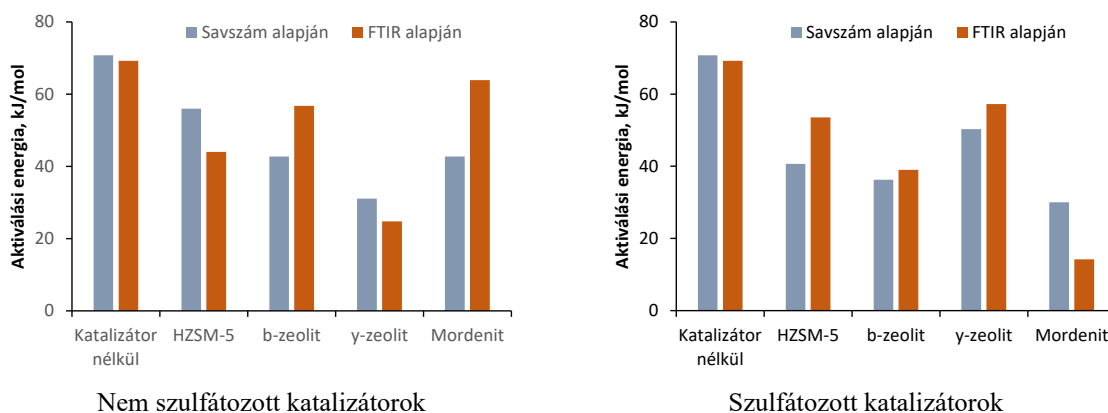
4.18. ábra

A reakciósebességi állandók változása a hőmérséklet reciprokjának függvényében

4.3.3 Az aktiválási energiák összehasonlítása

A **4.19. ábra** alapján az észterezési reakciók különböző módszerekkel számított aktiválási energiáit foglalja össze. Az eredmények alapján megállapítom, hogy a katalizátorok alkalmazása során az aktiválási energia csökkent. Az FTIR és savszám mérés alapján meghatározott aktiválási energiák közötti különbségek a mérési módszerek sajátosságaira vezethető vissza. A savszámmérés esetében ugyanis a reakció során visszamaradt (el nem reagált) karbonsav mennyisége alapján következtetünk a reakció lejtésének mértékére,

addig FTIR mérés során a keletkező észterek C=O vegyértékrezgésre utaló sávból következtetünk.



4.19. ábra
Az észterezési reakciók aktiválási energiái

Az eredmények alapján az is jól látszik, hogy a nem szulfátozott katalizátorok esetében az Y-zeolit katalizátor csökkentette legnagyobb mértékben az aktiválási energiát, melyet a Y-zeolit kiemelkedően magas fajlagos felületének tulajdonítunk. A szulfátozott és vörösiszapot mis tartalmazó katalizátorok esetében a $(\text{SO}_4^{2-})\text{RM}/\text{Mordenit}$ esetében csökkent legnagyobb mértékben az észterezési reakció aktiválási energiája.

5. Összefoglalás

TDK dolgozatomban különböző zeolit katalizátorok katalitikus hatását vizsgáltam modell bio-olaj észterezési reakciójában. A bio-olaj összetételét 1-dekanollal és olajsavval szimuláltam. A reagenseket a megfelelő zeolit katalizátor jelenlétében 6 órán keresztül reagáltattam. A mérési eredmények alapján megállapítom, hogy a zeolit katalizátorok esetében az Y-zeolit katalizátornál volt tapasztalható a legmagasabb konverzió, mely valószínűleg annak nagy fajlagos felületével magyarázható. A szulfátozott és vörösiszapot is tartalmazó zeolit katalizátorok esetében a mordenit katalizátornál volt kimagasló konverzió. Megállapítom, hogy hőmérsékletnövelés hatására a konverziók növekednek. Megfigyelhetem, hogy 120 °C-on az Y-zeolittal illetve a szulfátozott vörösiszapot tartalmazó mordenit katalizátorral lényegesen nagyobb konverziót értünk el, mint az egyéb zeolit katalizátorok esetében. Magasabb hőmérséklet (140 °C és 160 °C) hatására az egyes katalizátorok esetében tapasztalt konverziók differenciálja csökkent. A mért eredmények kiértékelése során megállapítom, hogy a katalizátorok különböző mértékben csökkentették a reakció aktiválási energiáját. Zeolit katalizátorok esetében a legnagyobb aktiválási energia csökkenést Y-zeolitnál tapasztaltuk, szulfátozott zeolit katalizátorok esetében a mordenit csökkentette legnagyobb mértékben az aktiválási energiát. A TDK dolgozatomban közölt eredmények alapján megállapítom, hogy az Y-zeolit és a szulfátozott mordenit lehetséges katalizátor alternatíva lehet, bio-olaj korszerűsítésére.

Köszönetnyilvánítás

Elsősorban szeretnék köszönetet mondani Dr. Miskolczi Norbert intézeti tanszékvezető Úrnak a TDK munkám során nyújtott lelkiismeretes támogatásáért, segítségéért és tanácsaiért.

Hálásan köszönöm Dr. Juzsakova Tatjana Tanárnőnek a katalizátorvizsgálatokban nyújtott segítséget.

Köszönettel tartozom Csutorás Beatrixnek és Varga Noéminek akik segítették a kísérleti tevékenységet.

Irodalomjegyzék

- [1] „<https://www.consilium.europa.eu/hu/infographics/?filters=77742>” (Letöltés dátuma: 2023.10.11.)
- [2] Lohitham. N and Shanks. B. H, “Upgrading of bio-oil: Effect of light aldehydes on acetic acid removal via esterification,,” Catal. Commun., pp. 96–99, 2009.
- [3] <https://yearbook.enerdata.net/total-energy/world-consumption-statistics.html>. (Letöltés dátuma: 2023.09.15.)
- [4] J. Hancsók, D. Sági, and Z. Eller, „Korszerű motor- és sugárhajtómű üzemanyagok II. Dízelgázolajok.” Pannon Egyetem Kiadó, Veszprém. 2016.
- [5] J. Hancsók, „Korszerű motor- és sugárhajtómű üzemanyagok: III. Alternatív motorhajtóanyagok.” Egyetemi Kiadó, Veszprém. 2004.
- [6] V. Lakatos, „A pirolízis elve és folyamata, pirolízis technológiák. Különböző anyagok és hulladékok pirolízise.” Szent István Egyetem, Gödöllő. 2013.
- [7] Q. Lu, W. Z. Li, and X. F. Zhu, “Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils,” Energy Convers. Manag., vol. 50, no. 5, pp. 1376–1383, 2009, doi: 10.1016/j.enconman.2009.01.001.
- [8] T. Karayildirim, J. Yanik, M. Yuksel, and H. Bockhorn, “Fuel,” vol. 1498, pp. 10–11, 2006.
- [9] M. Patel and A. Kumar, “Production of renewable diesel through the hydroprocessing of lignocellulosic biomass-derived bio-oil: A review,” Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 58, pp. 1293–1307, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.146.
- [10] M. Zahoor, S. Nizamuddin, S. Madapusi, and F. Giustozzi, “Recycling asphalt using waste bio-oil: A review of the production processes, properties and future perspectives,” Process Saf. Environ. Prot., vol. 147, pp. 1135–1159, 2021, doi: 10.1016/j.psep.2021.01.032.
- [11] P. Lahijani, M. Mohammadi, A. R. Mohamed, F. Ismail, K. T. Lee, and G. Amini, “Upgrading biomass-derived pyrolysis bio-oil to bio-jet fuel through catalytic cracking and hydrodeoxygenation,” Energy Convers. Manag., vol. 115956, 2022.
- [12] J. Arun et al., “A comparative review on photo and mixotrophic mode of algae cultivation: Thermochemical processing of biomass, necessity of bio-oil upgrading, challenges and future roadmaps,” Appl. Energy, vol. 325, no. August, p. 119808, 2022, doi: 10.1016/j.apenergy.2022.119808.
- [13] J. J. Wang, J. Chang, and J. Fan, “Experimental study on catalytic esterification of bio-oil by ion exchange resins,” Ranniao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol., vol. 38, no. 5, pp. 560–564, 2010, doi: 10.1016/S1872-5813(10)60045-X.
- [14] R. C. Sondakh, E. Hambali, and N. S. Indrasti, “Improving characteristic of bio-oil by esterification method,” IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci., vol. 230, no. 1, 2019, doi: 10.1088/1755-1315/230/1/012071.
- [15] H. A. Baloch et al., “Catalytic upgradation of bio-oil over metal supported activated carbon catalysts in sub-supercritical ethanol,” J. Environ. Chem. Eng., vol. 9, no. 2, p. 105059, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105059.
- [16] L. Markó. Szerves kémia III. Pannon Egyetemi Kiadó, Veszprém. 2002.
- [17] V. C. dos Santos, L. J. Durndell, M. A. Isaacs, C. M. A. Parlett, K. Wilson, and A. F. Lee, “A new application for transition metal chalcogenides: WS₂ catalysed esterification of

- carboxylic acids,” *Catal. Commun.*, vol. 91, pp. 16–20, 2017, doi: 10.1016/j.catcom.2016.12.003.
- [18] F. Luo, C. Pan, and J. Cheng, “Recent advances in transition-metal-catalyzed esterification,” *Synlett*, no. 3, pp. 357–366, 2012, doi: 10.1055/s-0031-1290101.
- [19] W. M. Xiong, M. Z. Zhu, L. Deng, Y. Fu, and Q. X. Guo, “Esterification of Organic Acid in Bio-Oil using Acidic Ionic Liquid Catalysts,” *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 4, pp. 2278–2283, 2009, doi: 10.1021/ef801021j.
- [20] M. Milina, S. Mitchell, and J. Pérez-Ramírez, “Prospectives for bio-oil upgrading via esterification over zeolite catalysts,” *Catal. Today*, vol. 235, pp. 176–183, 2014, doi: 10.1016/j.cattod.2014.02.047.
- [21] S. Cheng, L. Wei, J. Julson, K. Munthukumarappan and P. R. Kharel, „Upgrading pyrolysis bio-oil to biofuel over bifunctional Co-Zn/HZSM-5 catalyst in supercritical 2 methanol” 3. vol. 9, no. Icu, pp. 978–981, 2013, doi: 10.1016/j.enconman.2017.05.044
- [22] R. A. Fauzi et al., “Performance of Modified Natural Zeolites by Sodium Hydroxide Treatments in The Esterification of Glycerol and Oleic Acid,” *J. Kim. Val.*, vol. 5, no. 2, pp. 236–241, 2019, doi: 10.15408/jkv.v5i2.9976.
- [23] Y. Xu et al., “Two-step esterification–hydrogenation of bio-oil to alcohols and esters over raney ni catalysts,” *Catalysts*, vol. 11, no. 7, pp. 1–10, 2021, doi: 10.3390/catal11070818.
- [24] P. Prasertpong, S. Shimpalee, and N. Tippayawong, “Kinetic model for esterification of oleic acid catalyzed by a green catalyst in ethanol,” *Energy Reports*, vol. 6, pp. 66–70, 2020, doi: 10.1016/j.egy.2020.10.039.
- [25] A. S. Abbas and R. N. Abbas, “Kinetic Study and Simulation of Oleic Acid Esterification over Prepared NaY Zeolite Catalyst,” *Iraqi J. Chem. Pet. Eng.*, vol. 14, no. 4, pp. 35–43, 2013, doi: 10.31699/ijcpe.2013.4.5.
- [26] P. Prasertpong and N. Tippayawong, “Upgrading of biomass pyrolysis oil model compound via esterification: Kinetic study using heteropoly acid,” *Energy Procedia*, vol. 160, no. 2018, pp. 253–259, 2019, doi: 10.1016/j.egypro.2019.02.144.
- [27] E. G. Fawaz, D. A. Salam, and T. J. Daou, “Esterification of linoleic acid using HZSM-5 zeolites with different Si/Al ratios,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 294, no. November 2019, p. 109855, 2020, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.109855.
- [28] C. D. Prates, F. C. Ballotin, H. Limborço, J. D. Ardisson, R. M. Lago, and A. P. de C. Teixeira, “Heterogeneous acid catalyst based on sulfated iron ore tailings for oleic acid esterification,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 600, no. December 2019, p. 117624, 2020, doi: 10.1016/j.apcata.2020.117624.
- [29] P. Prasertpong and N. Tippayawong, “Upgrading of biomass pyrolysis oil model compound via esterification: Kinetic study using heteropoly acid,” *Energy Procedia*, vol. 160, no. 2018, pp. 253–259, 2019, doi: 10.1016/j.egypro.2019.02.144.
- [30] P. Prasertpong, S. Shimpalee, and N. Tippayawong, “Kinetic model for esterification of oleic acid catalyzed by a green catalyst in ethanol,” *Energy Reports*, vol. 6, pp. 66–70, 2020, doi: 10.1016/j.egy.2020.10.039.