



**Pannon Egyetem
Intézményi Tudományos Diákköri
Konferencia
2024**



**Bio-olaj észterezésének vizsgálata hierarchikus zeolit
katalizátorokon**

Készítette: Császár Kiara Atina

Témavezető: Dr. Miskolczi Norbert, Zsinka Viktória

Pannon Egyetem

Mérnöki kar, Bio-, Környezet- és Vegyészmérnöki Kutató-Fejlesztő Központ

MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

A pályamunka lezárásának dátuma: 2024. április 10.

	Pannon Egyetem Mérnöki Kar	
TDK téma címe: Bio-olaj észterezésének vizsgálata hierarchikus zeolit katalizátorokon		
Témavezető(k): Dr. Miskolczi Norbert Zsinka Viktória	A kidolgozás helyszíne(i): MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék	
A téma rövid bemutatás: A cellulóztartalmú hulladékok (pl. biomassza, szennyvíziszap) értéknövelt hasznosításának egyik lehetősége azok magas hőmérsékleten, krakkolással történő átalakítása bio-olajokká és különböző összetételű gáztermékekké. A krakkolás ezen kívül un. bio-koks szilárd halmazállapotú terméket is eredményez. A világ energiaigényének és a hulladékok mennyiségének növekedésével az így előállított bio-olaj további felhasználása a hulladékgazdálkodás egyik központi kérdése. Ugyanakkor a krakkolással előállított bio-olaj közvetlenül nem használható fel még energetikai célokra sem, mert a bennük lévő aldehidek, ketonok, karbonsavak, alkoholok és egyéb oxigéntartalmú vegyületek következtében kedvezőtlen tárolásai, szállítási és korróziós stabilitással rendelkeznek. A kedvezőtlen tulajdonságok az oxigéntartalmú vegyületek átalakításával csökkenthetők. Ennek egyik módja az észterképződés. A hagyományos, ásványi savak által katalizált reakció viszont a további felhasználást károsan befolyásolhatja. Emiatt kutatják a bio-olajok zeolit katalizátorokon történő átalakításának lehetőségét. A TDK dolgozat során áttekintendő és feldolgozandó a bio-olajok minőségjavítására vonatkozó, az utóbbi években megjelent szakirodalom. Laboratóriumi körülmények között hosszú szénláncú karbonsav elegy észterezése vizsgálandó Y-zeolit és Co/Y-zeolit katalizátorokon. Meghatározandó, hogy milyen összefüggés van a műveleti paraméterek és a termékjellemzők között.		

Tartalomjegyzék

Bevezetés	4
1. Irodalmi rész.....	5
1.1 Energiafüggőség, a biomassa alapú megújuló energiaforrások	5
1.2 A biomassa, mint a bio-olaj alapanyaga.....	6
1.3 Bio-olaj összetétele és felhasználása	7
1.4 Bio-olaj minőségjavítása	8
1.5 Az észterezésben alkalmazott zeolit katalizátorok és módosítási lehetőségeik	10
1.6 Az észterezéssel történő minőségjavítás reakcióparaméterek hatása	12
2. Kísérleti rész.....	15
2.1 Felhasznált anyagok és vizsgálati módszerek	15
2.1.4.1 Savszám meghatározása	17
2.1.4.2 SEM vizsgálat.....	17
2.1.4.3 XRF vizsgálat	17
3. Eredmények és értékelésük	18
3.1 Az előállított katalizátorok főbb jellemzői.....	18
3.2 Az észterezési kísérletek eredményei	21
3.2.1.1 A nem impregnált hierarchikus Y-zeolit katalizátorok savszám értékei	22
3.2.1.2 A Co/Y-zeolit hierarchikus katalizátorok savszám értékei	24
4 Összefoglaló.....	26
Hivatkozások.....	28

Bevezetés

Napjainkban az üvegházhatást okozó gázok légköri koncentrációjának drámai növekedése, valamint a szén-dioxid mennyisége világszerte aggodalomra ad okot a globális felmelegedéssel kapcsolatban. A Földön a legnagyobb mennyiségben előforduló üvegházhatású gázok a vízgőz (H_2O), a szén-dioxid (CO_2), a metán, a metán-oxidok, a nitrogénoxidok, az ózon (O_3), illetve a fluorozott és klórozott szénhidrogének (CFC-k).

A globális felmelegedéshez azonban a szén-dioxid járul hozzá a legnagyobb mértékben, légköri koncentrációja miatt. Az elmúlt évtizedekben jelentős globális törekvések irányultak az új technológiák kifejlesztésére, amelyek lehetővé teszik a CO_2 -kibocsátás megelőzését. E technológiák közül, a bioüzemanyagokon keresztül történő alternatív energiatermelés egyre nagyobb szereppel rendelkezik. A bio-olaj tüzelőanyagokká történő átalakítása korlátokba ütközik az alacsony fűtőértéke, a magas viszkozitása és a nyers bio-olaj gyenge oxidációs stabilitása miatt [1]. A bio-olaj feldolgozás az 1920-as években kezdődött a növényi olajok átalakításával, savas és bázikus katalizátorok alkalmazásával. Az Al_2O_3 és az AlCl_3 a korai krakkoló, savas katalizátorok, amelyeket szakaszos reaktorokban alkalmaztak 450-500 °C közötti hőmérsékleten.

A bio-olaj üzemanyaggá történő átalakításának három fő alkalmazható eljárása az észterezés, a hidrogénezés és a hidrokrakkolás. Az észterezés a bio-olaj és az oldószerként használt rövid szénláncú alkoholok, például metanol és etanol közötti katalitikus reakció, mely egy népszerű eljárás a bio-olaj gyártás területén. Legnagyobb hátránya, hogy nagy mennyiségű oldószert igényel. A hidrogénezés egy egyszerű finomítói eljárás, amelyet az aromás vegyületek nafténné való alakítása során alkalmaznak. A hidrogénezés 500 °C feletti hőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson történik, ahol a bio-olaj átalakítására szulfidált Co és Mo/ Al_2O_3 , Ni és Mo/ Al_2O katalizátorokat alkalmaznak, hogy eltávolítsák az oxigént a trigliceridből.

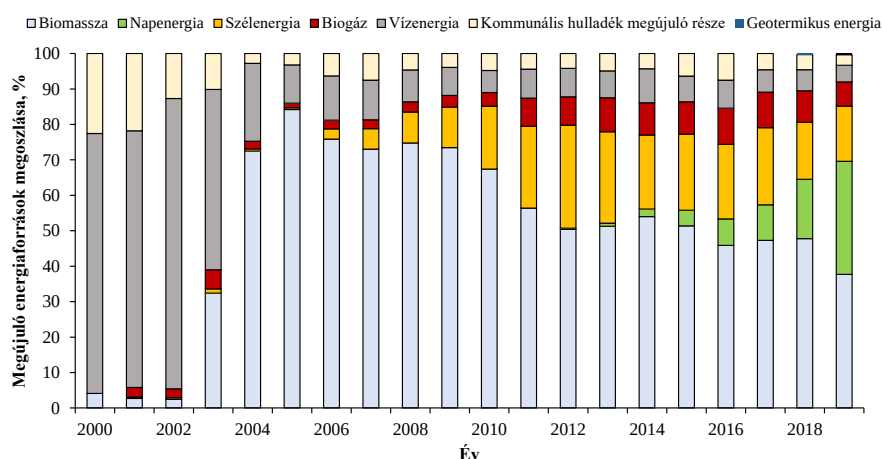
Kutatómunkám során áttekintettem és összegyűjtöttem a témában fellelhető szakirodalmakat. Részletezem a bio-olaj előállítása során alkalmazandó paramétereket, alapanyagokat és ezek hatását a bio-olaj minőségére. Ezután a bio-olaj észterezéssel történő minőségjavításának lehetőségeit és kihívásait vizsgáltam.

1. Irodalmi rész

1.1 Energiafüggőség, a biomassza alapú megújuló energiaforrások

A világ népességének gyors növekedése és az életszínvonal emelkedése miatt a felhasznált energiamennyiség számottevő növekedést mutat. Ugyanakkor a jelenlegi, többnyire fosszilis energiakészletek elérhetőségei korlátozottak és folyamatosan csökkennek. Ennek következtében a globális társadalom arra törekszik, hogy alternatív utakat találjon az energia biztosítására. Ezzel összhangban több ország fő intézményei igyekeztek közös szabályozási keretet bevezetni a megújuló energiák támogatására, ezáltal a hagyományos energiaforrások helyettesítésével diverzifikálva az ellátási forrásokat. A különböző alternatív energiaforrásokat figyelembe véve a biomassza, (növényi- és állati eredetű alapanyaganyagok) az egyik legfontosabb megújuló energiaforrás, mely előnyösen segíthet pótolni a csökkenő fosszilis energiakészleteket. A biomassza főleg szénhidrátvegyületekből áll (pl. cellulóz, hemicellulóz, lignin és kis mennyiségű egyéb szerves anyag), amelyek a nagy szén, hidrogén és oxigén tartalmuk miatt értékes energiahordozók [2].

A biomassza jelentős szerepet játszhat a megújuló energiaforrások között, és nagy lehetőségeket rejt a bioüzemanyagok előállításában (pl. energiahordozók előállítása, közlekedés, villamos- és hőenergia előállítása). Az **1.1. ábra** a megújuló energiaforrások típus szerinti megoszlását szemlélteti [3].



1.1. ábra

A megújuló energiaforrások típusainak alakulása [3]

A nap-, szél-, víz-, geotermikus energia és a biomassza az úgynevezett megújuló energiaforrások, melyek előnye a környezetbarát és a folyamatos megújuló mivoltuk. Ugyanakkor hátrányuk, hogy gyakran nem azonnal használhatóak fel, mivel a hatékony felhasználás érdekében átalakításra szorulnak.

Fontos megjegyezni, hogy a biomassa teljesen megújuló energiaforrás mivel a növény növekedési szakaszában felhasznált CO₂ következtében az égetési és hasznosítási folyamatai során felszabaduló CO₂ nem vezet a légköri szén-dioxid növekedéséhez. A legfontosabb biomasszaforrások a mezőgazdasági és erdészeti hulladékok (a fafeldolgozó ipar hulladéakai, például forgács, fűrészpor stb.), az állati maradékok (állattartó telepek), a szennyvíziszap, az algák és a vízi növények. A települési szilárd hulladékok és az antropogén tevékenységekből származó hulladékáramok szintén a biomassa kategóriába tartoznak; amennyiben azok későbbi feldolgozás során nem hasznosíthatók újra [4].

A Föld hatalmas mennyiségű biomasszát tárol, amely különböző területeken áll rendelkezésre, az erdőktől az óceánokig. Statisztikai adatok alapján a világ teljes szárazföldi és vízi biomassa-készlete 1,8-4,0 billió tonna körül van. Energetikai szempontból a teljes biomassa a világon 33 000 EJ potenciális termelési kapacitással rendelkezik, ami az éves energiafogyasztás több mint 80-szorosának felel meg a világon. Egyes fejlődő országokban a biomassa a teljes energiaszükséglet akár 50%-át is biztosítani tudja a fa, a cserjék, valamint a növényi és állati eredetű hulladékok égetésével, míg a fejlett országokban a biomassa alapú energia átlagosan a teljes energiatermelés mintegy 11%-át teszi ki [4].

1.2 A biomassa, mint a bio-olaj alapanyaga

A biomassa olyan organikus anyagot jelent, mely növényi, vagy állati eredetű, valamint energiatermelésre használható. A bio-olajat a magas hőmérsékletű eljárásokkal ($T > 300^{\circ}\text{C}$) a biomasszából lehet előállítani. A bio-olaj előállítása során a biomasszát pirolízissel vagy elgázosítással alakítják át olyan szénhidrogéneket és egyéb oxigéntartalmú vegyületeket tartalmazó terméké, melyeket azután energetikai célokra, vagy különböző kémiai szintézisek alapanyagaiként lehet alkalmazni. A biomassa számos, különböző formában létezik, mely hasznosítása során a cél az organikus anyagok energiává vagy más hasznos termékekké történő átalakítása. A pirolízis alapú bio-olaj előállításához a szárazföldi biomassa maradékok a legismertebbek; ilyen például a repce, a napraforgó, a fűszernövények, a rizshéj, a gyapotszár vagy a kukoricaszár [2].

A bio-olaj előállítás egyik módja a biomassa pirolízise, ahol magas hőmérsékleten és oxigén hiányában (inert atmoszférában) termikus, vagy termo-katalitikus degradáció során bio-olaj és más melléktermékek (gázok és szilárd maradék) keletkeznek. Az ilyen típusú bio-olajok további minőségjavítás után üzemanyagként is alkalmazhatók. Az említett energiaforrások előnyei közé tartozik a megújuló energiaforrások felhasználása és a szén-dioxid kibocsátás csökkentése [5]. Ezenkívül a biomassa alapú bio-olajok, a hagyományos fosszilis

üzemanyagokkal szemben, a fenntarthatóbb energiaforrások iránti növekvő igény miatt is versenyképesek lehetnek. A bio-olaj általában sötétbarna színű, olajos jellegű, szerves folyadék. Hátránya, hogy az előállítás során a bio-olaj két fázisra válik szét, egy szénhidrogénekben dús szerves, és egy vizes fázisra. Ennek oka, hogy az előállítás során, az alapanyag kötött víztartalma a bio-olajban dúsul fel. A bio-olaj szerves fázisa több száz szerves vegyületet tartalmazhat, amelyek lehetnek alkánok, aromás szénhidrogének, fenolszármazékok; ugyanakkor ketonokat, észtereket, étereket, karbonsavakat, cukrokat, aminokat, alkoholokat, illetve ezek kén- és nitrogéntartalmú megfelelőit is tartalmazhatja [6].

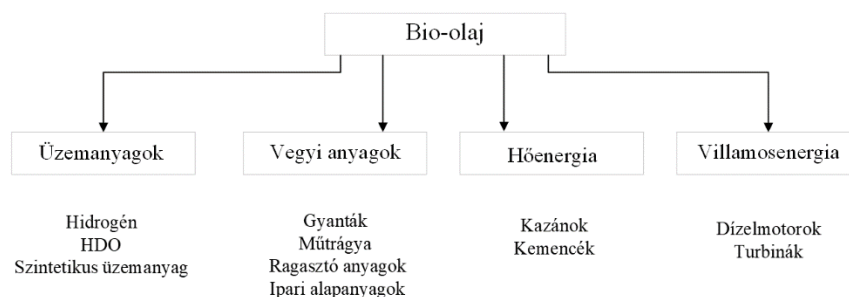
A bio-olaj előnyös tulajdonságai közé tartozik, hogy megújuló forrásokból származik, valamint csökkenti a szén-dioxid kibocsátást is, ugyanis a bio-olajok égetése során keletkező szén-dioxid tartalom alacsonyabb, mint a fosszilis tüzelőanyagok esetében [6]. A bio-olaj jellemzői a biomasszától, és a tárolási körülményektől is függenek, valamint a minőségét befolyásolja az alkalmazott katalizátor tulajdonsága és a reakciókörülmények is. Önmagukban nem alkalmasak üzemanyagként, vagy reagensként történő felhasználásra, mert számos előnytelen tulajdonságuk van, például a magas oxigéntartalom és víztartalom, melyek megnehezítik a bio-olaj energiává történő átalakítását. Kémiaileg a bio-olajok oxigéntartalmú vegyületek összetett keveréke, amely a biomassza összetevőinek (cellulóz, hemicellulózok, lignin, fehérjék és víz, valamint a biomasszában lévő nedvesség) termokémiai bomlásával képződik [7]

1.3 Bio-olaj összetétele és felhasználása

A bio-olajok különböző méretű és összetételű molekulákból állnak, amelyek elsősorban a biomassza három kulcsfontosságú építőelemének, azaz a cellulóznak, a hemicellulóznak és a ligninnek a depolimerizációs és fragmentációs reakcióiból származnak. Emiatt az összetétele és tulajdonságai jelentősen eltérnek a kőolaj alapú fűtőolajokétól. Sötétbarna, viszkózus megjelenése ellenére, a bio-olaj elemanalízise alapján viszonylag kevés kén és nitrogént tartalmaz, azonban oxigéntartalma magas, jellemzően közel 40%, ami a víztartalommal együtt akár 50% is lehet. A bio-olajok erősen oxigéndús, összetett keverékek, viszkózusok, valamint hosszútávú tárolásuk során a minőségük romlásra hajlamos [8].

1.3.1 Bio-olaj felhasználása

A pirolízissal nyert bio-olajok, a megfelelő minőségjavítás után, energetikai célokra, vagy kémiai szintézisek alapanyagaiként is felhasználhatók. A bio-olaj felhasználási lehetőségeit az **1.2. ábra** foglalja össze [7].

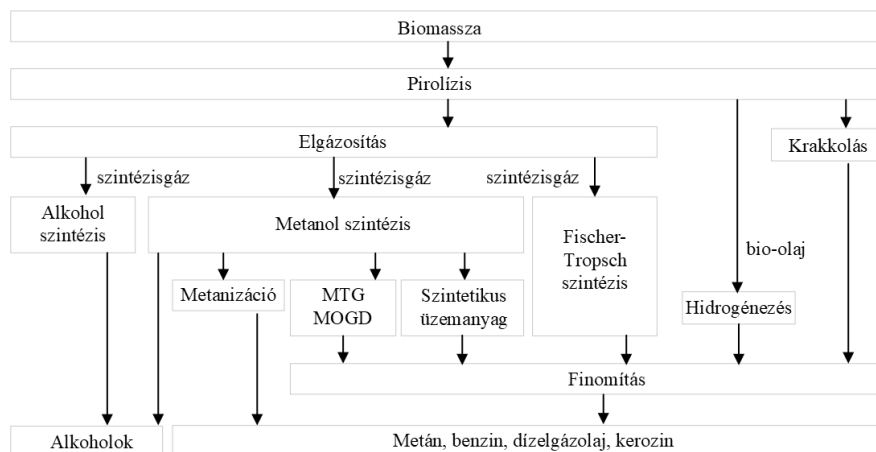


1.2. ábra

A bio-olaj felhasználási területei [7]

1.3.2 Minőségjavítási lehetőségek

A bio-olaj közvetlenül nem használható fel energetikai célokra, mert a bennük lévő aldehidek, ketonok, karbonsavak, alkoholok és egyéb oxigéntartalmú vegyületek következtében kedvezőtlen tárolási, szállítási és korróziós stabilitással rendelkeznek. A bio-olajok minőségjavításának lehetőségeit az **1.3. ábra** foglalja össze [9].



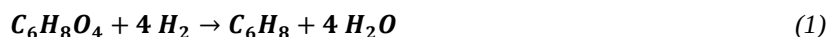
1.3. ábra

Bio-olaj minőségjavítási lehetőségei [9]

1.4 Bio-olaj minőségjavítása

1.4.1 Hidrodeoxigénezés

A hidrodeoxigénezés a bio-olajból származó oxigén eltávolításának hatékony módszere. Magas költségigénye miatt azonban számos nehézséget kell megoldani az alkalmazása során, mint a katalitikus oxigénmentesítéshez szükséges külső hidrogénforrás biztosítása (1).



A hidrogén felhasználásának elkerülése érdekében célszerű a savas katalizátorok alkalmazása, melyek kiváló aktivitással rendelkeznek a bio-olaj krakkolási és oxigénmentesítési folyamataiban. Továbbá növelik a szénhidrogének hozamát is, valamint csökkentik az oxigéntartalmú vegyületek, például karbonsavak, ketonok, aldehidek, fenolok és más vegyületek mennyiségét a végtermékben. Ugyanakkor keletkezhetnek nemkívánatos termékek, például többgyűrűs és egygyűrűs szénhidrogének (benzol, toluol, xilol) is, illetve kokszképződés is felléphet. A katalizátorok túlzott savassága a bio-olaj viszkozitásának és lobbanáspontjának növekedéséhez vezethet [9].

1.4.2 Hidrogénezés

A hidrogénezés célja hidrogén jelenlétében a vegyület oxigénmentesítése, krakkolása, vagy hidrogénezése (2).



A bio-olaj hidrogénezése két lépésben zajlik. Az első lépésben, amelyet stabilizálásnak neveznek, a reaktív karbonil és karboxil funkciós csoportokat 100-300 °C közötti hőmérsékleten alkoholokká alakítják. A gyakorlatban a reakciókörülményektől (hőmérséklet, tartózkodási idő és az alkalmazott katalizátor) függően előfordulhat, hogy egyes savak (pl. ecetsav) nem reagálnak. A második lépésben 350-400 °C között krakkolás és HDO reakciók zajlanak. A kétlépcsős hidrogénezés a kokszolási problémák megoldására is alkalmas [10].

1.4.3 Észterezés

A nyers bio-olaj hidrogénezés előtti minőségjavításának ígéretes módja a savak és alkoholok katalitikus észterezése. Ez az eljárás csökkenti a bio-olaj savasságát és oxigéntartalmát, ezáltal javítja a korróziós stabilitást és csökkenti a hidrogénfogyasztást a következő finomítási lépésekben. A karbonsavak bio-olajokból észterezéssel történő eltávolítását általában metanol, vagy etanol hozzáadásával valósítják meg. A pH csökkentésével együtt az alkalmazott alkohol oldószerként viselkedik, ami csökkenti a viszkozitást és növeli a fűtőértéket.

A bio-olajban lévő alkoholok jelentős részét (3-22%) fenolos vegyületek teszik ki, melyek kevésbé reakcióképesek, mint a metanol, vagy az etanol, melyek mellett a megfelelő észterező katalizátor tervezése, különösen a vizes, savas közegben való stabilitásuk tekintetében, elengedhetetlen [2]. A robusztusságuk és rugalmasságuk miatt a savas zeolitok megfelelő katalizátorok lehetnek, melyek főbb tulajdonságai a pórusméret, a Si/Al arány, a savas helyek

eloszlása és a hidrofób tulajdonságok. A fenolos alkoholok viszonylag nagy mérete miatt sztérikus gátlások léphetnek fel az alkalmazott zeolitok jelenlétében. Ezért a hierarchikus zeolitok alkalmazása, amelyek mezopórusos segédhálózatot is tartalmazhatnak, rendkívül előnyös lehet, emellett bármely kereskedelmi zeolit család hierarchikus analógjai előállíthatók.

1.5 Az észterezésben alkalmazott zeolit katalizátorok és módosítási lehetőségeik

A zeolitok a természetben előforduló, meghatározott szerkezetű, kristályos szilárd anyagok. Általában szilíciumot, alumíniumot és oxigént tartalmaznak a vázukban, legelterjedtebben alkalmazott fajtáik közé tartozik az Y-zeolit, a ZSM-5, a mordenit, és a β -zeolit. Napjainkban ezek és más zeolit szerkezetek nagy jelentőséggel bírnak a katalízisben, azonban a természetben előforduló formáik száma korlátozott, valamint számos nem kívánatos anyagot is tartalmazhatnak. Katalizátorként a zeolitok savas aktivitást mutatnak, illetve alakszelektív tulajdonságokkal rendelkeznek, amelyek az összetételben megegyező amorf katalizátorokban nem állnak rendelkezésre [11].

A zeolitok elemi építőegységei a SiO_4 és az AlO_4 tetraéderek. A szomszédos tetraéderek közös sarkai egy oxigénatomon keresztül kapcsolódnak össze, amely így egy szerkezetileg eltérő háromdimenziós szervesetlen makromolekulát eredményez.

A zeolit katalizátorokat elterjedten alkalmazzák a szénhidrogén feldolgozóiparban és más kémiai átalakítási folyamatokban. A bennük található krisztallitok méretét és alakját a katalizátorszintézis körülményei határozzák meg. Belső felületük nagyobb és termikusan stabilabb más, hagyományos katalizátoréhoz képest, emellett a pórusaik jól definiáltak, molekuláris méretűek, melyet a kristályszerkezet határoz meg. A belső felületet meghatározó pórusnyílásokat ioncserével, impregnálással, vagy más egyéb specifikus kémiai reakcióval lehet megváltoztatni. A zeolitok szerkezetét általában a mikropórusrendszerekbe vezető tetraédes "T" atomok (mint például Si, Al, Fe, Ge) számával osztályozzák. Ezek a zeolitok négy típusba sorolhatók a tetraédes atomok számának függvényében: 8-gyűrűs (kis pórusú), 10-gyűrűs (közepes pórusú), 12-gyűrűs (nagy pórusú) és 14-gyűrűnél nagyobb (extra nagy pórusú) zeolitok. A T-atomok a legtöbb katalizátorban jól hozzáférhetőek és a természetük meghatározza a felület polaritását és katalitikus aktivitását. Sok esetben, ahogyan az Si/Al arány módosítható, úgy egyaránt a T-atomok jellege is változtatható. Ez a rendszer lehetővé teszi a zeolitok hatékony csoportosítását és megértését az általuk kínált mikropórusos szerkezetek alapján. A zeolit katalizátorok felületi aktivitásának változtatása történhet vegyszeres kezeléssel, mely a kristályok külső felületére korlátozódik, a belső felület roncsolódása nélkül [11].

A zeolit katalizátorok számos egyéb hatása is ismert, mint például a molekulaszita hatás, az alakszelektivitás és a katalitikus hatás. A meghatározott pórusméretekkel rendelkező zeolitok méretük és alakjuk alapján „megszűrik” a reagenseket és a termékeket, azaz egy adott póruscsatorna-rendszeren keresztül jelentős diffúziós különbségeket mutatnak. Ebben a tekintetben kiemelkedő a n-paraffinok és a n-olefinek szelektív krakkolása közepes pórusméretű, 0,45–0,56 nm pórusátmérőjű zeolitokkal. Ez a hatás a zeolit alakszelektivitásán és a tömegtranszport megkülönböztetésén alapszik, mely akkor léphet fel, ha a pórusokon belüli elágazó és lineáris szénhidrogének diffúziós együtthatói legalább egy nagyságrenddel különböznek [11].

A zeolitok mezopórusokkal való módosítása javítja a nagyobb molekulák befogadását és átalakítását. A módosítás két úton érhető el; szintézis előtti módosítással, valamint a hagyományos zeolitok szintézis utáni módosításával. A szintézis utáni módosítás a leggyakrabban alkalmazott eljárás, mely történhet a fémtartalom módosításával. Ez magában foglalja az alumínium és szilícium tartalom csökkentését (dealuminálás és deszilikálás). A deszilikálás során felületaktív anyag használatával módosítják a zeolitot, így az említett folyamat szintén a szintézis utáni módosítási folyamatok közé sorolható [12].

Az alumínium zeolitvázból történő eltávolítása, amelyet általában dealuminálásnak neveznek, az egyik leggyakrabban alkalmazott módszer a fémtartalom módosítására. A szakirodalmi adatok alapján a dealuminálással nagy mezopórusos felületű, nagy Si/Al arányú és jó stabilitású zeolitok állíthatók elő. A dealuminálás eredeti célja nagyobb Si/Al aránnyal rendelkező, stabil szerkezetű zeolitok létrehozása, ami során azonban néhány véletlenszerű mezopórus is kialakulhat [12]. A dealuminálás a zeolit szerkezetében lévő alumínium-oxigén-szilícium kötések hidrolízisét igényli, amely háromféleképpen érhető el, gőzöléssel, kalcinálással és savas kioldással. A magas hőmérsékletű gőzölési folyamat az Al-O-Si kötések felbomlását eredményezi, így a zeolit szerkezetben egyszerre történik alumíniumvesztés, mely utat nyit a kevésbé stabil szilícium mozgásának. Ez a folyamat szilanolban gazdag termék kialakulásához vezet. A folyamat során keletkező kisméretű zeolit darabok lerakódhatnak a zeolit belső felületén, ami a pórusok eltömődéséhez vezethet. Ez a probléma a gőzölési módszer és a savas kezelés kombinálásával küszöbölhető ki. A különböző szervetlen és szerves savak, mint például a salétromsav és a sósav alkalmasak lehetnek ezen kis méretű zeolit darabok eltávolítására. Az alumínium hőkezeléssel történő eltávolítása szintén segít abban, hogy 1000 °C-ig terjedő hőmérsékleten is nagy Brönsted-sav tartalmú és stabil kristályszerkezetű zeolitokat kapjunk. A kalcinálás során keletkező kis zeolit darabok eltávolítása miatt a hőkezelés után ebben az esetben is célszerű gyenge savat használni [12].

Egy másik lehetséges módja a hierarchikus vázszerkezetű zeolitok módosításának a deszilikálás, mely folyamat a szilíciumatomokat szelektíven távolítja el. A zeolitok lúgos kezelése által létrejövő mezopórusokkal kapcsolatban arra az eredményre jutottak, hogy a mezopórusok keletkezése a mikropórusok nagymértékű csökkenésével járt. Megállapították azt is, hogy a szilícium-dioxid és az alumínium-dioxid egyidejű kivonása során a lúgos környezet jobban elősegíti a szilícium-dioxid a zeolitvázból történő kivonását [12]. A zeolitok 0,2 M nátrium-hidroxid oldattal történő kezelése a leggyakoribb módja a szilícium-dioxid zeolit vázból történő eltávolításának. Ekkor a zeolitot a lúgoldatban 33 g/dm³ koncentrációban alkalmazzák, amit fél órán át 65 °C-on célszerű tartani [12].

A zeolit összetételének módosításával savas, bázikus vagy redox tulajdonságokkal rendelkező anyagokat eredményezhetünk, míg fémek ioncserés, vagy impregnálási eljárásokkal történő bejuttatásával olyan többfunkciós katalizátorokat nyerhetünk, amelyek alkalmasak hidrogénezési-dehidrogénezési reakciók katalizálására [13].

A zeolitok többsége az előállított formájában nem aktív, mivel mikropórusos szerkezetük szerves és szervetlen anyagokat is tartalmaz. Emiatt ezeket az anyagokat a szerves anyagok kalcinálásával, extrakciójával, vagy ioncserélő eljárásokkal (például az alkalikus kationok aktív protonokkal való helyettesítésével) el kell távolítani. Módosítások másik lehetősége a zeolitváz termikus és hidrotermális stabilitásának növelésére irányulnak. Ilyen például az alacsony Si/Al arányú zeolitok alumíniummentesítése, melyre példa a katalitikus krakkolási és hidrokrakkolási eljárásokban aktív komponensként használt Y-zeolit ultrastabilizálása [12].

1.6 Az észterezéssel történő minőségjavítás reakcióparaméterek hatása

A biomassa pirolíziséből származó bio-olaj számos hátránnyal rendelkezik, mint például a korrozivitás, az alacsony fűtőérték, és a nagy viszkozitás. Ezek miatt a nyers bio-olaj alternatív üzemanyagként való közvetlen felhasználásra nem alkalmas. Ezen problémák abból adódnak, hogy az alapanyag szénhidrogén tartalma a rövid láncú szerves vegyületektől egészen a hosszú láncú oligomer vegyületekig terjed. Különösen a bio-olajban lévő oxigéntartalmú vegyületek jelentenek problémát, mert azok különböző kémiai reakciókon mehetnek keresztül, amelyek a bio-olaj tulajdonságainak romlásához vezetnek. A bio-olaj tulajdonságainak kémiai javítására különböző eljárásokat alkalmaznak. Ilyen lehet például a forrógőz-szűrés, a katalitikus hidrogénezés, a katalitikus krakkolást, vagy az észterezés. A katalitikus minőségjavítási eljárások esetén a minőségjavított bio-olaj hozam általában alacsony, és a nem

kívánt mellékreakciók miatt tovább kokszerakódás is felléphet a katalizátor felületén, ami magas termékköltséget eredményez [14].

Az észterezés során a bio-olajban lévő karbonsavakat alkoholokkal reagáltatják. Az észterezéshez szükséges alkohol mennyiségének növelése csökkentheti az olaj fűtőértékét, ezért az alkohol frakcionált desztillációval történő leválasztására van szükség. Megfigyelték, hogy a bio-olaj sűrűsége 1,16 g/cm³-ről 0,93 g/cm³-re, a pH-érték 2,82-ről 6,21-re, a bruttó fűtőérték pedig 14,3 MJ/kg-ról 23 MJ/kg-ra változott, ha az észterezés során etanolt és SO₄²⁻/ZrO₂ katalizátort 55-77 °C reakcióhőmérsékleten alkalmaztak [15]

Egy másik kutatásban a bio-olajat magasabb forráspontú, n-butanol alkohollal 50-80 °C-on, 10 kPa alatti nyomáson reagáltatták Nafion SAC13 szilárd savas katalizátor jelenlétében. Az eredmények azt mutatták, hogy a minőségjavított bio-olaj tulajdonságai kedvezőbbek voltak, különösen a fűtőértéke és a viszkozitása. Megállapították, hogy a bio-olaj savassága is csökkent, mivel a szilárd savas katalizátor képes volt az illékony és a nem illékony szerves savakat észterré alakítani. A szilárd savas katalizátor jelenléte azonban növelheti a bio-olaj savasságát [14].

A szilárd savas katalizátorok a közelmúltban jelentős figyelmet kaptak a szerves szintézisben való alkalmazásuk miatt (pl. az alkilezés, izomerizáció, észterezés, krakkolás, kondenzáció és átészterezés). A szilárd savak katalizátorként való alkalmazhatósága a különböző típusú savas helyek jelenlétének a következménye. Általánosságban elmondható, hogy ezeknek az anyagoknak a katalitikus aktivitása nem csak a savas helyek mennyiségével és jellegével függ össze, hanem ezen helyek sűrűségével is. Ezek a szilárd anyagok általában Brönsted- és Lewis-savhelyeket tartalmaznak. A szilárd savas katalizátorok (pl. a fém-oxidok) alkalmazása bizonyos hátrányokkal is járhat, például nehézkes a felület és a savas tulajdonságaik beállítása, ami korlátozza katalitikus teljesítményüket. Az anyagok túlzott savasságát a kialakított, vagy már létező Brönsted-savhelyekre lehet visszavezetni, melyek savasságát az erős, szomszédos Lewis-savhelyek jelenléte fokozza. A katalizátorok fizikai, kémiai és szerkezeti jellemzői javíthatók [13].

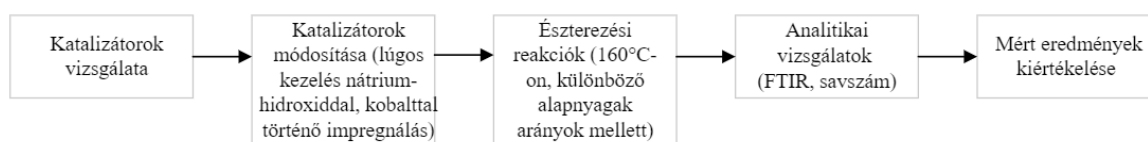
Egy másik kutatásban a nagy mennyiségű szabad zsírsavat (FFA) tartalmazó olajokat vizsgáltak észterezési reakciók szempontjából. Az elszappanosodási reakciók elkerülése végett, az FFA jelenléte mellett nem célszerű a hagyományos bázikus, homogén katalizátort használni. Ebben az esetben, a lejátszódó reakciók elősegítésére lehetnek alkalmasak a szilárd gyanták, zeolitok és enzimek [16].

Két különböző zeolitot vizsgáltak, egy bázikus NaY-t, és egy savas USY zeolitot. A katalizátorokat 300 °C-on 3 órán keresztül kalcinálták. A kísérletet 55 °C-os hőmérsékleten

végezték 6,13:1 moláris arány és 2,6 tömegszázalékos katalizátormennyiség mellett. A reakcióban olajsavat és 96 %-os vízmentes etanolt alkalmaztak nyersanyagként, Dowex Monosphere 550 gyanta mellett. Vízmentes etanol használata esetén, egy magasabb végső konverzió érhető el. A NaY zeolit kb. 10 perc alatt éri el a végső konverziót, míg az USY zeolit a végső konverziót körülbelül 50 perc alatt éri el [16]. Összességében arra következtethetünk, hogy az észteresítési eljárás javította a bio-olaj bizonyos tulajdonságait, azonban számos olyan paraméter, mint például a katalizátor típusa és az észteresítési reakciókörülmények, jelentősen befolyásolhatják a bio-olaj korszerűsítés hatékonyságát.

2. Kísérleti rész

A TDK munkám fő célja modell bio-olaj észterezéssel történő minőségjavítására alkalmas katalizátorok előállítása és alkalmazhatóságainak vizsgálata volt. A bio-olajok minőségjavításánál a hagyományos, ásványi savak által katalizált észterezési reakciók egyik legnagyobb hátránya, hogy a katalizátornyomok növelik a bio-olaj savasságát, így rontják a korróziós és az esetleges szállítási, tárolási stabilitást. Emiatt kísérleti munkám során nem ásványi savat, hanem zeolit katalizátort alkalmaztam [6]. Korábbi tanszéki eredmények az Y-zeolit katalizátor előnyös tulajdonságairól számoltak be, olajsav és dekanol észterezési reakcióiban [17]. Az Y-zeolit katalizátort az Si/Al arány módosítása miatt nátrium-hidroxid oldatokkal kezeltem. A kísérleti tevékenység kutatási tervét a **2.1. ábra** foglalja össze.



2.1. ábra
A kutatási terv

2.1 Felhasznált anyagok és vizsgálati módszerek

2.1.1 Felhasznált anyagok

A bio-olaj modellezéséhez kereskedelmi forgalomban kapható, hosszú szénláncú karbonsavak keverékét alkalmaztam. A felhasznált modell bio-olaj olajsav tartalma 79% volt, mely ezen kívül 12% linolsavat, 4% palmitinsavat, 4% sztearinsavat és 1% palmitoleinsavat is tartalmazott. Az észterezés során 1-dekanolt használtam. A savszám meghatározásához analitikai tisztaságú toluolt alkalmaztam. Az észterezési reakciók elősegítésére kereskedelmi Y-zeolitot (Thermo Scientific) alkalmaztam. Mivel bizonyos átmenetifémek előnyös tulajdonságokkal rendelkeznek az észterképződési reakciók elősegítésében, ezért a katalizátorok egy részének a felületére nedves impregnálás módszerével kobaltot vittem fel. Az impregnáláshoz $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ot (Reanal) alkalmaztam.

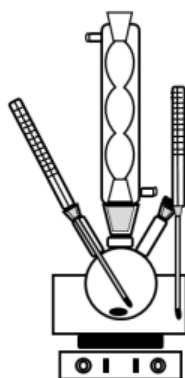
2.1.2 A katalizátorok előállítása

Különböző szakirodalmak alapján, a zeolit katalizátorok lúgos közegben történő vízmentesítése széles körben alkalmazott módszer azok tulajdonságainak módosítására. Kimutatták, hogy a nátrium-hidroxiddal kezelt zeolitok előnyös diffúziós folyamatokkal rendelkeznek a tisztán mikropórusos zeolitokhoz képest [12]. Emiatt a kereskedelmi Y-zeolit katalizátor felületét az észterképződési reakciósebesség növelése miatt nátrium-hidroxiddal

módosítottam. Szakirodalmi adatok alapján 50 g katalizátort, 1500 cm³, 0,05 M és 0,2 M töménységű nátrium-hidroxid oldatban 70°C-on, 30 percen keresztül kevertetem. Ezután a zagyot szűrtem, majd a semleges pH eléréséig desztillált vízzel mostam. A leszűrt és módosított katalizátort 110°C-on 3 óráig szárítottam. Szárítást követően a kiszárított módosított katalizátort két részre osztottam, az egyik részét 500°C-on, míg a másikat 700°C-on kalcináltam, 3 órán keresztül. A kalcinálás után a katalizátorokat refluxos lombikban, 1 M CoCl₂·6H₂O-oldat segítségével 80°C-on, 2 órán át impregnáltam. Az impregnálás során folyamatos keverést alkalmaztam. Az impregnált katalizátorokat 110°C-on 2 óráig szárítottam majd 500 °C és 700 °C hőmérsékleten, 3 óráig kalcináltam.

2.1.3 Kísérleti berendezés

Az kísérletet egy 100 cm³-es gömblombikban végeztem, mágneses keverő segítségével, elszívófülke alatt. A háromnyakú gömblombik középső nyakára visszafolyós golyós hűtőt csatlakoztattam, az egyik szélső nyílásába hőmérőt, míg a másikba egy csiszolatos dugót helyeztem, ezzel megakadályozva az oldószergőzök levegőbe jutását.



2.2. ábra

Az észterezéshez alkalmazott berendezés vázlata

A reakcióelegy megfelelő keveredését mágneses keverő segítségével biztosítottam. A közeg hőmérsékletét hőközlő olajfürdő segítségével tartottam az előírt értéken, az olajfürdőt pedig egy fűtőlemezzel ellátott mágneses keverővel melegítettem. A reakció hőmérsékletének (160°C) folyamatos szinten tartása érdekében a fűtőközeg (hőközlő olaj) és a reakcióelegy hőmérsékletét is folyamatosan ellenőriztem. A reakció során időnként mintát vettem a reakcióközegből, és azt az alábbi módszerekkel elemeztem.

2.1.4 Vizsgálati módszerek

2.1.4.1 Savszám meghatározása

Az észterezési reakciók folyamatát a minták savszámának mérésével vizsgáltam. Egy 100 cm³-es Erlenmeyer lombikba analitikai mérlegen kb. 0,2-0,3 g mintát mértem be. Ezeket a 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 alábbi képlet segítségével számítottam ki.

$$Savszám = \frac{V_{KOH} \cdot f_{KOH} \cdot n_{KOH} \cdot 56,11}{m_{minta}}$$

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].

2.1.4.2 SEM vizsgálat

A SEM (pásztázó elektronmikroszkóp) méréseket a Pannon Egyetem, Műszaki Tudományok Kutató-Fejlesztő Központ, Anyagmérnöki Intézeti Tanszéken készítették (Apreo S LoVac berendezés, (FEI/ThermoFischer).

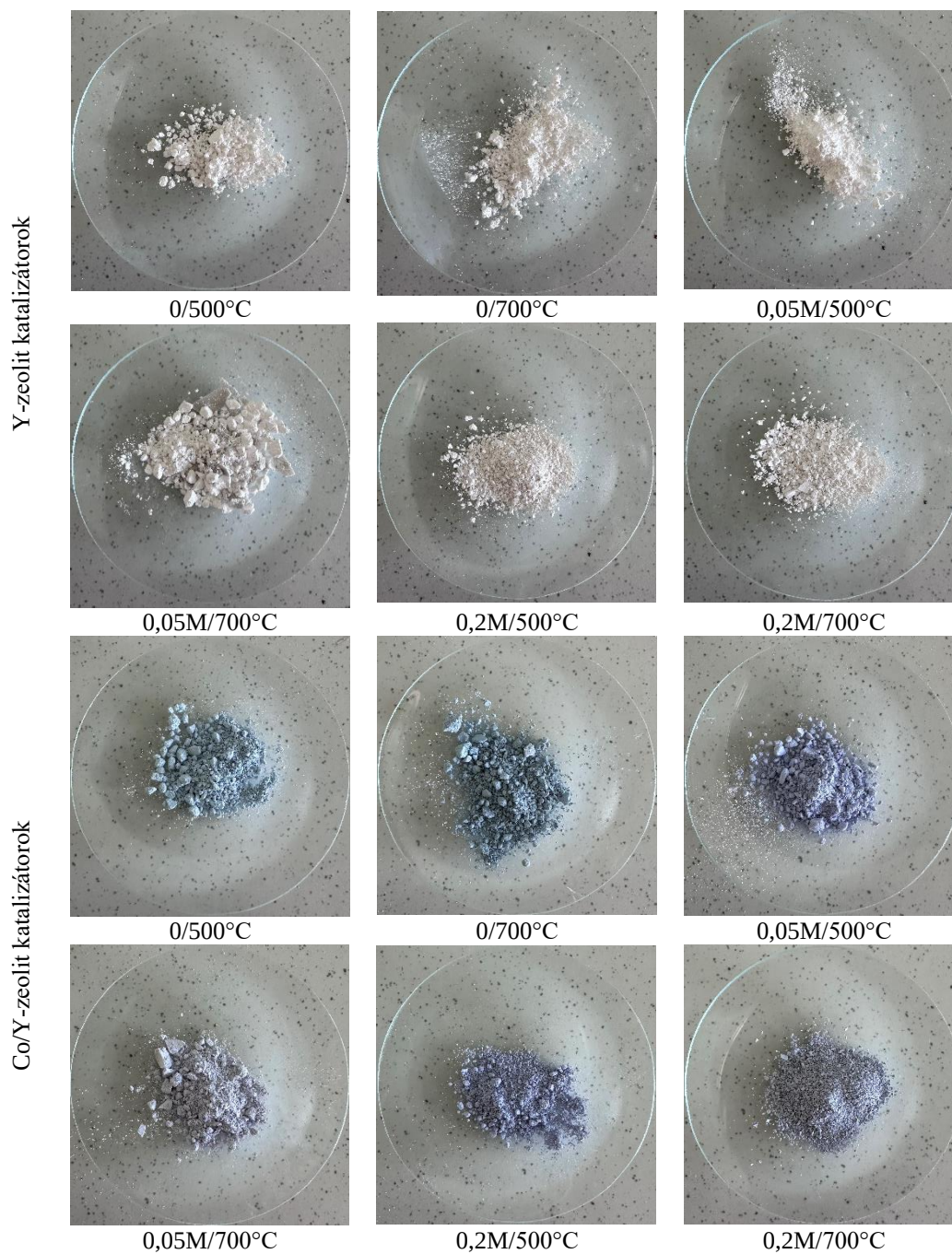
2.1.4.3 XRF vizsgálat

A katalizátorok elemösszetételét energiadiszperzív röntgenfluoreszcens spektrométerrel (Shimadzu EDX-8100) vizsgáltam, amely nagy teljesítményű SDD detektorral, egy optimalizált hardverrel, illetve nagy érzékenységgel rendelkezik. A berendezésben ródium röntgencső található, a vizsgálatokat pedig hélium atmoszférában végeztem.

3. Eredmények és értékelésük

3.1 Az előállított katalizátorok főbb jellemzői

Az alábbiakban a kísérleti munkám során előállított katalizátorok főbb jellemzőit mutatom be. A katalizátorokat a **3.1. ábra** szemlélteti. A kobalttal nem impregnált katalizátorok fehér színű finom szemcseméretű porok voltak, míg a kobalttal impregnáltak színe kékes megjelenésű volt.

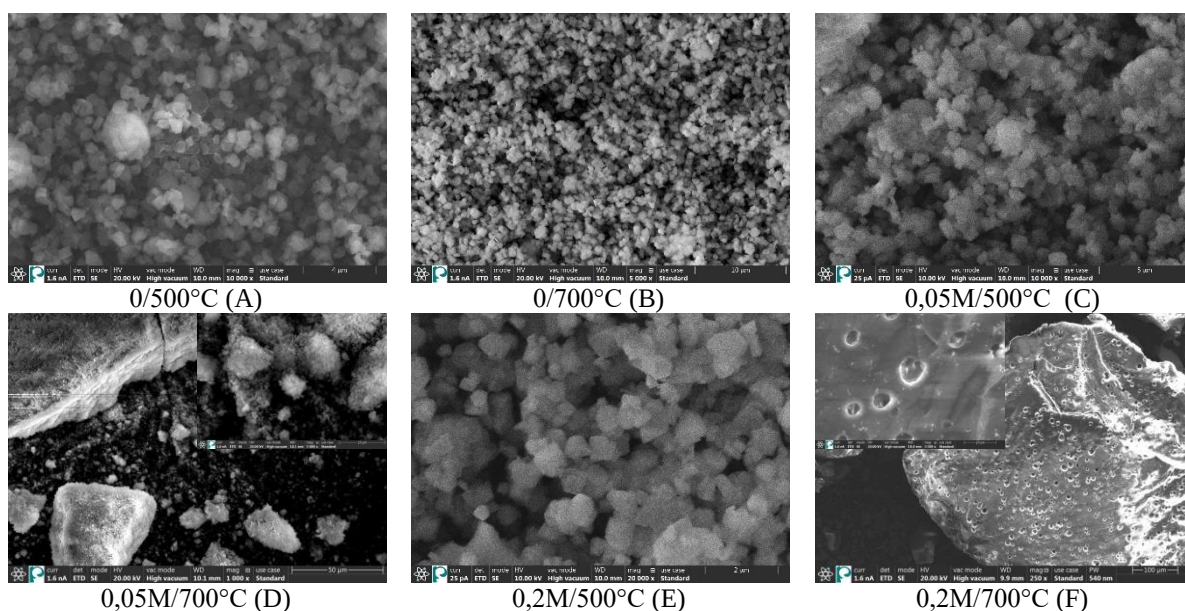


3.1. ábra

A különböző módon előállított hierarchikus Y-zeolit és Co/Y-zeolit katalizátorok

3.1.1 Morfológiai vizsgálatok

Az előállított katalizátorok morfológiáját pásztázó elektronmikroszkópos módszerrel követtem nyomon. A **3.2. ábra** a kobalttal nem impregnált katalizátorok morfológiáját mutatja. A SEM felvételeken jól megfigyelhető, hogy az (A)-(C), valamint az (E) esetben megmaradt a zeolit szerkezet, ezt a közel szabályos, sík oldalú kristályok jelzik. A (D) felvételen látható szerkezet nagyon heterogén a szemcseméretet tekintve, melyen ugyanakkor kisebb és nagyobb kristályok is jól megfigyelhetők. Ezen katalizátor előállítás során a lúg nagy valószínűséggel a számunkra nem kívánt mértékben szakította fel a szilícium-alumínium kötéseket, melynek következtében a zeolit szerkezet sérült. Érdekes azt is megjegyezni, hogy 700°C kalcinálási hőmérséklet esetében mind a 0,05M és a 0,2M lúgkoncentráció esetében a kisebb szemcsékből nagyobb méretű agglomerátumok alakultak ki. Az agglomerátumok nyílásaiban jól látható kisebb, szabályos élekkel rendelkező szemcsék voltak megfigyelhetők. Az előbb említett agglomerálódást a lúgos kezelés nélkül 700°C-on kalcinált Y-zeolit katalizátornál nem lehetett megfigyelni.

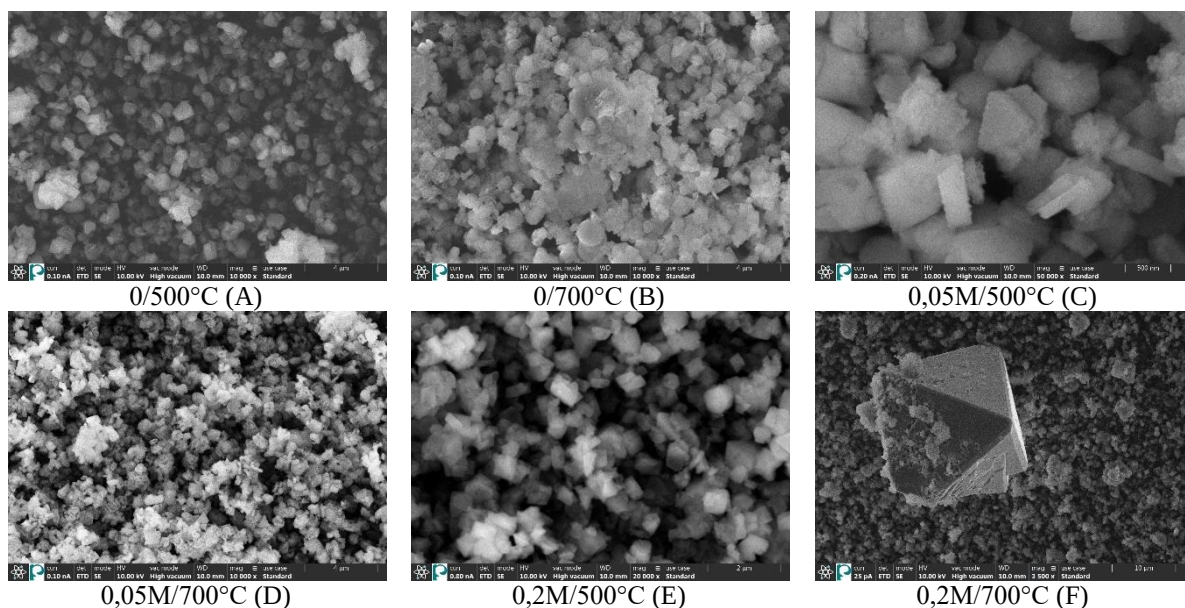


3.2. ábra

A különböző módon előállított hierarchikus Y-zeolit katalizátorok SEM felvételei

A kobalttal impregnált katalizátorok SEM felvételei a **3.3. ábrán** láthatók. Itt minden esetben elmondható, hogy a zeolit szerkezet nem roncsolódott olyan mértékben, mint ahogyan az a fenti képeken látható. Ennek valószínűleg az lehetett az oka, hogy a 700°C kalcinálás esetében keletkezett nagyobb méretű agglomerátumok a nedves impregnálás során kisebb szemcsékre estek szét. A katalizátor felületén lévő kobalt jelenléte pedig megakadályozta az impregnálás

utáni 700°C hőkezelés során azt, hogy az apró katalizátorszemcsék újra agglomerálódjanak. Az előállított katalizátorok szemcseméretei a SEM felvételek alapján homogének.



3.3. ábra

A különböző módon előállított hierarchikus Co/Y-zeolit katalizátorok SEM felvételei

3.1.2 A katalizátorok elemösszetétele

Az előállított katalizátorok EDXRFS módszerrel mért elemösszetételét a 3.4 és a 3.5 táblázatok tartalmazzák.

3.4. táblázat

Kobalttal nem impregnált katalizátorok

	0/500°C	0/700°C	0,05M/500°C	0,05M/700°C	0,2M/500°C	0,2M/700°C
Na	-	-	2,161	2,211	4,143	3,962
Si	33,077	32,526	28,459	30,745	25,981	20,012
Al	2,078	2,031	1,861	2,121	2,602	2,011
Fe	0,009	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
O	64,836	65,433	67,510	64,912	67,264	74,004

3.5. táblázat

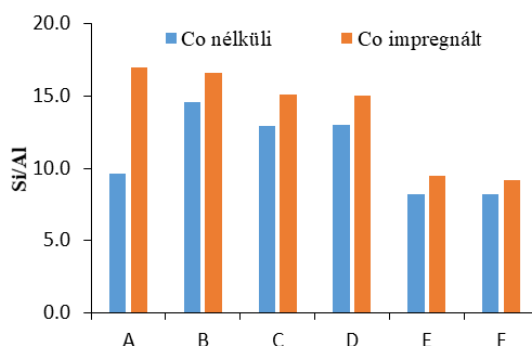
Kobalttal impregnált katalizátorok

	0/500°C	0/700°C	0,05M/500°C	0,05M/700°C	0,2M/500°C	0,2M/700°C
Na	-	-	1,437	1,638	1,025	1,601
Si	26,261	25,611	19,468	25,827	21,959	24,592
Al	1,550	1,541	1,293	1,716	2,324	2,681
Fe	0,010	0,009	0,011	0,013	0,013	0,012
Cl	2,556	0,513	4,669	2,142	1,099	0,190
Co	6,741	5,523	9,674	11,283	4,982	4,722
O	62,882	66,802	63,448	57,380	68,599	66,202

A katalizátorok nátriumot, szilíciumot, alumíniumot, vasat és oxigént tartalmaztak. A kobalttal történő impregnálás esetében kobalt és klór is kimutatható volt a katalizátorokban.

Utóbbi oka a $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -oldat impregnálószer klórtartalma volt. A katalizátorok nátriumtartalma a lúgos kezelés során alkalmazott NaOH oldat Na^+ tartalmával magyarázható. Az is jól látszik, hogy töményebb NaOH oldat alkalmazásakor a nagyobb nátriumtartalmak voltak mérhetőek a katalizátorok felületén. Ezt azonban csak a nem impregnált katalizátoroknál lehetett megfigyelni, mert a $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -oldattal impregnált Y-zeolit katalizátoroknál hasonló nátrium tartalmakat lehetett mérni a 0,05M és a 0,2M NaOH-oldattal kezelt katalizátoroknál. Utóbbi esetében a katalizátorok nátriumtartalma rendre kisebb volt, mint a $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -oldattal nem impregnált katalizátoroknál. Ennek valószínűleg az lehetett az oka, hogy a $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -oldattal történő impregnálás során a nátrium kimosódott a katalizátorok felületéről. A Co/Y-zeolit katalizátorok kobalt-tartalma 4,982% és 11,283% között változott. A legnagyobb kobalt tartalmakat a 0,05M NaOH oldattal kezelt katalizátorok esetében lehetett megfigyelni.

A **3.4. ábra** az előállított katalizátorok szilícium-alumínium arányát mutatja. Az eredményekből megállapítható, hogy a kobalttal impregnált katalizátoroknál ez az arány minden esetben magasabb volt. Továbbá az is jól látszik, hogy az Si/Al arány összhangban van a lúgkezelés során használt nátrium-hidroxid oldat koncentrációjával, mert minél töményebb volt az oldat, annál kisebb volt az Si/Al arány. Ennek a katalizátor szilícium tartalmának lúgos kezelés során tapasztalt csökkenése volt.



3.4. ábra

Az előállított katalizátorok Si/Al aránya

(A – 0/500°C, B – 0/700°C, C – 0,05M/500°C, D – 0,05M/700°C, E – 0,2M/500°C, F – 0,2M/700°C)

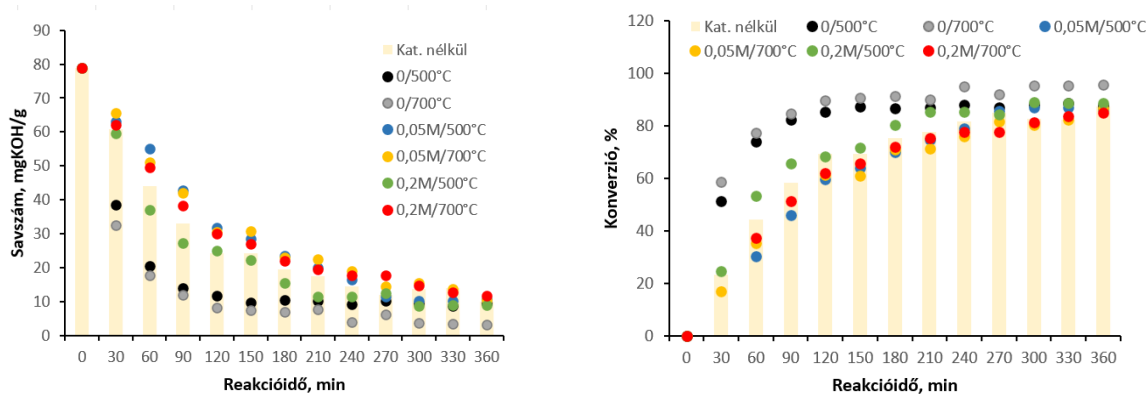
3.2 Az észterezési kísérletek eredményei

A következő fejezetben a kísérleti jelleggel előállított, módosított Y-zeolitok alkalmazásával végzett észterezési kísérletek eredményeit foglalom össze. Az észterezési reakciók során a hőmérséklet 160°C volt, az olajsav és a dekanol molaránya pedig 1:2, 1:5 és 1:20. A reakciókat 6 órán keresztül végeztem refluxos lombikban és a reakciók lejátszódásának nyomon követése érdekében 30 percenként mintát vettem, melyeknek savszámát meghatároztam, amiből a konverzióra tudtam következtetni.

3.2.1 A savszámok alapján számított konverziók értékei

3.2.1.1 A nem impregnált hierarchikus Y-zeolit katalizátorok savszám értékei

Az adott időpillanatban vett minták savszám értékeit és az abból számított konverziók értékét impregnálás nélküli katalizátorok esetében a **3.4.-3.6. ábrák** foglalják össze. A **3.4 ábra** az 1:2 olajsav:alkohol arány alkalmazásával kapott kísérleti eredményeket mutatja be. A diagramon jól látható, hogy a reakció idejének előrehaladtával az adott időpillanatban mért savszámok a reakció előrehaladtával csökkentek. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy az észterezés végén a 0/700°C jelű katalizátor használatával volt a legalacsonyabb a savszám (3 mg KOH/g), tehát ebben az esetben volt a legmagasabb a konverzió (96%), míg a többi esetben a reakciók végén magasabb, de közel azonos savszámot lehetett mérni (9-12 mg KOH/g). Ezekben az esetekben a konverzió értékek 85 és 89% között változtak. Katalizátor nélkül a savszám értéke 79 mg KOH/g alapanyag értékről 10 mg KOH/g alapanyag értékre csökkent 6 óra elteltével. A konverziók értékei is ezeknek megfelelően változtak. A katalizátorok minden esetben növelték az adott időpillanatban mért konverziók értékeit. Az előállított katalizátorok hatását vizsgálva elmondható, hogy a leghatékonyabb a lúgos kezelés nélkül, 500°C és 700°C hőmérsékleteken kalcinált katalizátorok voltak, mert ezek jelenlétében csökkent a legnagyobb mértékben a savszám értéke, és nőtt a konverzió.

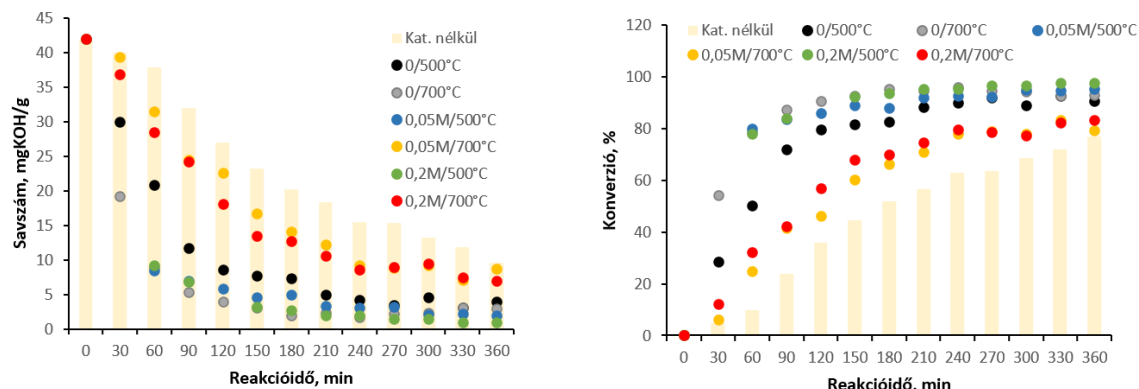


3.4. ábra

Az 1:2 olajsav:alkohol aránnyal végzett kísérletek savszám értékei és az azokból számított konverziók

A **3.5 ábrán** az 1:5 olajsav:alkohol aránynál mért eredményeket foglalja össze. Ebben az esetben a lúgos kezeléssel előállított és 700°C-on hőkezelt katalizátorok kivételével (0,05M/700°C és 0,2M/700°C) minden esetben jelentős mértékű savszám csökkenéseket lehetett megfigyelni a reakcióidő függvényében. Más részről a savszámok értékei jelentősen kisebbek voltak, mint a katalizátor nélküli esetben, adott időpillanatokban mért értékek. Érdekes azt is megjegyezni, hogy hasonlóan az 1:2 olajsav:alkohol aránynál kapott

eredményekhez, ebben az esetben is a 0/700°C jelű katalizátor jelenlétében nagymértékben csökkentek a savszámok értékei. A leghatékonyabb katalizátor azonban a 0,2M/500°C jelű volt.

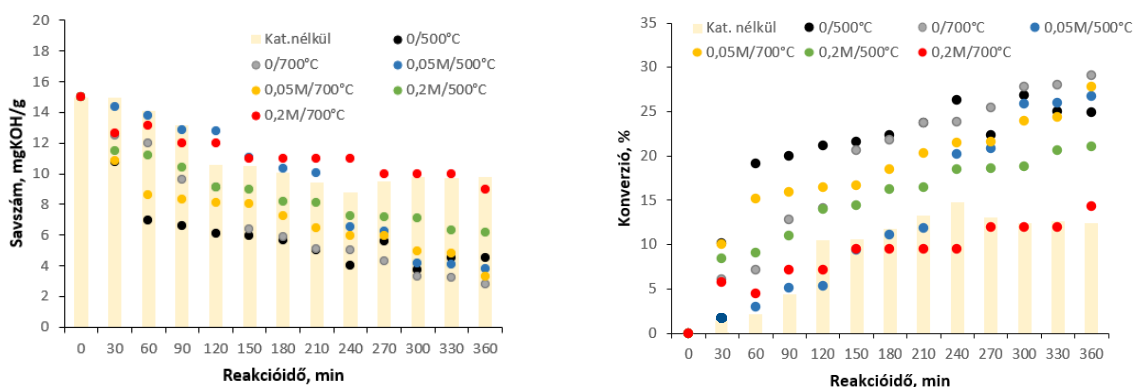


3.5. ábra

Az 1:5 olajsav:alkohol aránnyal végzett kísérletek savszám értékei és az azokból számított konverziók

Abban az esetben amikor nem használtam katalizátort a savszám 42 mg KOH/g értékről a reakció előrehaladtával (360 perc) 10 mg KOH/g értékre csökkent, emellett a többi katalizátor esetében a reakció végén a savszámok 1-9 mg KOH/g érték között változtak. A konverzió a katalizátor nélküli reakcióban csak 77%-ot ért el, addig a katalizátorok jelenlétében ugyanez 79% és 95% között változott.

A 3.6. ábrán bemutatott 1:20 olajsav:alkohol aránynál kapott eredmények esetében szintén jól megfigyelhető a katalizátorok előnyös hatása az észter képződési reakciókra. Katalizátor nélkül a savszám 15 mg KOH/g alapanyag értékről 10 mg KOH/g alapanyag értékre csökkent.



3.6. ábra

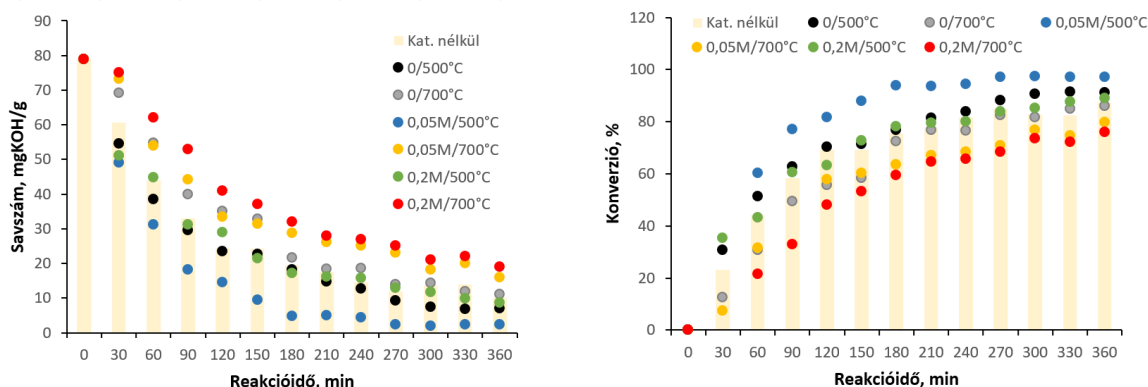
Az 1:20 olajsav:alkohol aránnyal végzett kísérletek savszám értékei és az azokból számított konverziók

Ebben az esetben a nagy alkohol felesleg miatt jelentősen kisebbek voltak a savszámok értékei, melyek szórásértékei is jól láthatóan nagyobbak voltak, mint az előző esetekben. Ebben az esetben is a 0/500°C és a 0/700°C jelű katalizátorok voltak a leghatékonyabbak az észterképződési reakciók elősegítése tekintetében. Katalizátor jelenlétében a konverzió minden

esetben kb. 30%-kal volt nagyobb, mint katalizátor nélkül. Kivétel a 0,2M/700°C katalizátort, ahol a konverzió a 15%-ot sem érte el. Érdeemes megjegyezni, hogy ennél a katalizátornál jól látható agglomerálódást lehetett megfigyelni a SEM felvételeken.

3.2.1.2 A Co/Y-zeolit hierarchikus katalizátorok savszám értékei

A kobalttal impregnált katalizátorokkal történő észterezés során mért savszámok értékeit a **3.7-3.9 ábrák** mutatják. A **3.7 ábrán** az olajsav:alkohol 1:2 arányban való alkalmazásakor kapott eredmények láthatók. Az eredmények jól mutatják, hogy a savszám a 0,05M/500°C katalizátor használatával volt a legalacsonyabb (2 mg KOH/g). Emellett az is megfigyelhető, hogy már a reakcióidő felénél közel 100%-os volt az átalakulás mértéke. Emellett a többi katalizátornál a reakciók végén hasonlóan alacsony savszámok adódtak (4-9 mg KOH/g). Ezekben az esetekben a konverziók értékei 80% és 85% között mozogtak. A katalizátor nélküli reakciókban látható, hogy a savszám értéke 79 mg KOH/g értékről 15 mg KOH/g értékre csökkent a 6 órás reakció végén. A katalizátorok alkalmazásával minden időpillanatban nagyobb mértékű átalakulások voltak megfigyelhetők. A leghatékonyabb katalizátor a 0,05 mol/dm³ nátrium-hidroxiddal kezelt, 500°C hőmérsékleten kalcinált katalizátor volt. Érdeemes megjegyezni, hogy kobalt nélkül az 500°C-on kalcinált katalizátor 1:2 olajsav:alkohol aránynál a legrosszabb eredményt mutatta.

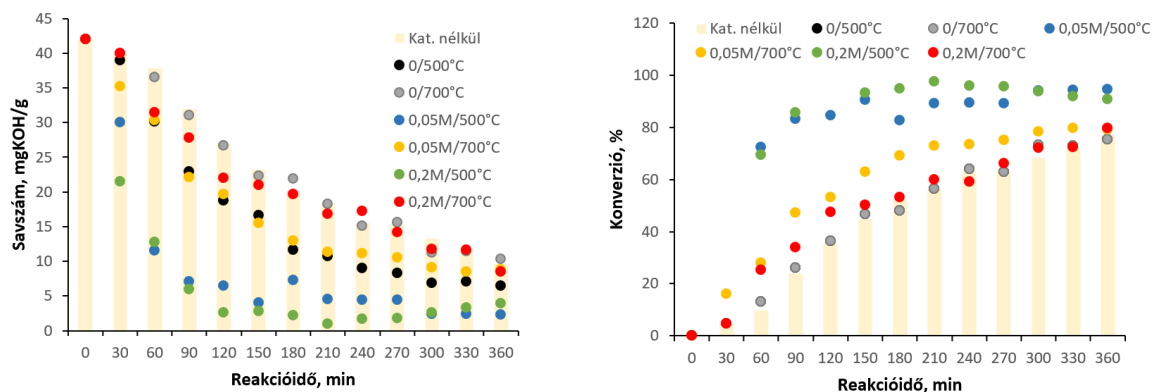


3.7. ábra

Az 1:2 olajsav:alkohol aránnyal végzett kísérletek savszám értékei és az azokból számított konverziók

A **3.8 ábra** az olajsav:alkohol 1:5 arányban történő alkalmazásakor kapott eredményeket foglalja össze. A savszámok értékei ebben az esetben is jól látható módon csökkentek, továbbá az is látszik, hogy a katalizátorok jelenlétében kisebb savszám értékeket lehetett mérni. A leghatékonyabb katalizátorok a 0,05M és 0,2M NaOH-oldattal kezelt, 500°C-on kalcinált katalizátorok voltak, ugyanis ekkor a reakció végén 42 mg KOH/g értékről 4 mg KOH/g értékre csökkentek a savszámok értékei. Ezek az eredmények a kobaltot nem tartalmazó katalizátorok

1:5 arányú olajsav:alkohol reakcióelegyben történő alkalmazásakor mért eredményekhez hasonlóak. A többi katalizátor esetében ez az érték 3-12 mg KOH/g érték között változott.

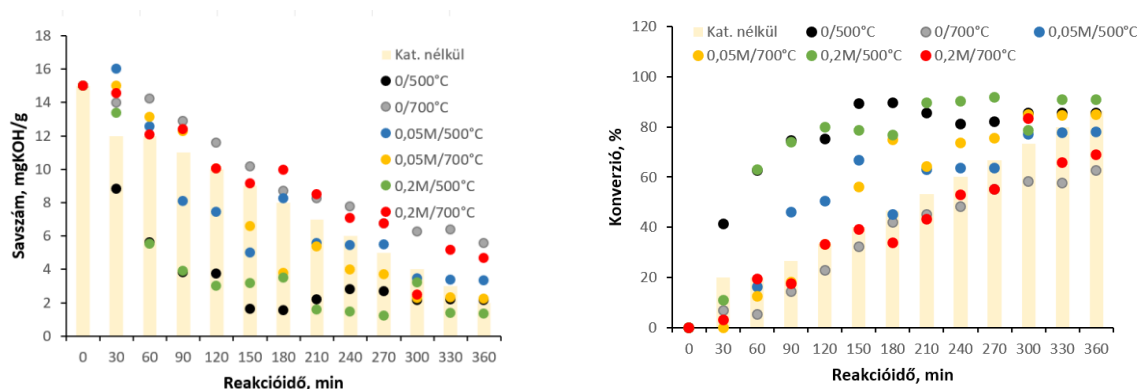


3.8. ábra

Az 1:5 olajsav:alkohol aránnyal végzett kísérletek savszám értékei és az azokból számított konverziók

Abban az esetben, amelyben nem alkalmaztam katalizátort, az átalakulás mértéke 70% körül mozgott a reakció végén, míg a katalizátorok jelenlétében ugyanez az érték 79% és 98% között változott. Más részről, a lúgos kezelés nélküli katalizátorok kobalttal történő impregnálása kedvezőtlenül hatott a katalizátorok észterezési reakciókat elősegítő hatására. A legrosszabb eredményeket a 700°C kalcinálással készített katalizátorok esetében lehetett megfigyelni.

A 3.9 ábra az 1:20 olajsav:alkohol aránynál kapott eredményeket foglalja össze. A katalizátor nélküli reakcióban a savszám 15 mg KOH/g értékről 5 mg KOH/g értékre csökkent. Ebben az esetben a nagyobb alkohol felesleg miatt megfigyelhető hogy a savszám értékei összességében kisebbek voltak az előző reakciókhoz viszonyítva. Jelen esetben is, mint az 1:5 aránynál, a 0,2M/500°C katalizátor volt a leghatékonyabb, azonban érdemes megfigyelni a 0/500°C jelű katalizátor alacsony savszám és konverziós értékeit is. Katalizátorok alkalmazását illetően a konverziós értékek magasabbak voltak, kivéve a 0/700°C és 0,2M/700°C jelű katalizátorokat.



3.9. ábra

Az 1:20 olajsav:alkohol aránnyal végzett kísérletek savszám értékei és az azokból számított konverziók

4 Összefoglaló

A TDK dolgozatom fő célja, a bio-olaj átészterezéssel történő minőségjavítása volt. Ehhez különböző eljárásokkal, hierarchikus szerkezetű Y-zeolit katalizátorokat állítottam elő, majd vizsgáltam azok tulajdonságait és alkalmazhatóságát. Első lépésben az alapanyagot különböző koncentrációjú nátrium-hidroxiddal kezeltem, azok szilícium-alumínium arányának megváltoztatása céljából. Ezután a katalizátorokat két részre osztottam; egyik részét kobalttal impregnáltam, másik részét változatlanul hagytam. Ezt követően mindkét esetben két hőmérsékleten kalcináltam azokat. Referenciaként vegyszeresen nem módosított, kalcinált Y-zeolitot használtam. A méréseket összesen 12 katalizátorral végeztem el. A műszeres analitikai vizsgálatok eredményeiből megállapítható, hogy a kobalt beépítése mindegyik esetben megtörtént. Ezt követően katalizátorok észterezési reakciókban való alkalmazhatóságát vizsgáltam, amikből megállapítottam, hogy a 0,05M/500°C és 0,2M/500°C katalizátorok voltak a leghatásosabbak a reakciósebesség növelése tekintetében. Továbbá megfigyelhető az is, hogy a kobaltnak nem volt számottevő hatása a konverzióra, ellentétben a kalcinálás hőmérsékletével, ahol minden esetben azt tapasztaltam, hogy az 500°C hőmérséklettel kalcinált katalizátoroknál kedvezőbb eredményeket értem el.

Köszönetnyilvánítás

A következő pár sorral szeretnék köszönetet mondani azoknak a tanárainknak és kollégáimnak, akik segítettek és támogattak a dolgozatom elkészüléséhez vezető útamon. Először is szeretném megköszönni Dr. Miskolczi Norbert Tanár Úrnak, aki szakmai iránymutatásával járult hozzá nemcsak a dolgozatomhoz, de saját szakmai fejlődésemhez is. Köszöntettel tartozom Önnek emellett, azért is, hogy mindig elérhető volt számomra, ha akadályokba ütköztem és minden problémámra segített megoldást találni. Valamint, hogy bármikor fordulhattam Önhöz a kérdéseimmel. Köszönöm a sok energiát, melyet a beszámolóim folyamatos javítására fordított.

Köszönetet szeretnék mondani Csutorás Beatrixnak és László Andreának is, akik a kezdetektől segítettek minden lépésem a tanszéken való tájékozódásban, valamint a laborban való munkavégzés és az eszközök használatának ismertetését. Hálás vagyok türelmetekért, mellyel végigkísértetek az első naptól fogva.

Külön köszönettel tartozom Őze Csillának, aki segítséget nyújtott a műszeres mérések során, továbbá köszönettel tartozom kitartó munkájáért, mellyel óriási segítséget nyújtott a kutatásom sikeres elvégzésében.

Végül, de nem utolsó sorban szeretném megköszönni Zsinka Viktóriának, hogy minden pillanatban mellettem volt, és bármikor fordulhattam, hozzá segítségért. Önzetlenül segített át a legnehezebb feladatokon, ugyanakkor mindig számíthattam rá a laboratóriumi munkáim során is. Rengeteget tanultam Tőled mind szakmailag, mind emberileg, ezekért pedig mindig hálás leszek.

Hivatkozások

- [1] F. A. Ahmad, Lewis, D. M. és P. Phillip, „Catalytic Hydro-Cracking of Bio-oil to Bio-Fuel,” p. 19, 2017.
- [2] Isahak, R. W. Nor, W.M., M. Hisham, A. Y. Mohd és Y. H. Taufiq-yap, „A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, p. 14, 2012.
- [3] 2022. [Online]. Available: https://cimlap.blog.hu/posztok/urban21/2022/09/20/megujulo_energiaforrasok_alakulasa_magyarorszagon_az_elmult_20_evben.
- [4] T. Antonio, „A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion,” *Biofuel Research Journal*, p. 18, 2019.
- [5] N. T. Prapaporn Prasertpong, „Upgrading of biomass pyrolysis oil model compound via esterification: Kinetic study using heteropoly acid,” *Energy Procedia*, p. 7, 2019.
- [6] M. Milina, S. Mitchell és J. Pérez-Ramírez, „Prospectives for bio-oil upgrading via esterification over zeolite catalysts,” *Catalysis Today*, p. 8, 2014.
- [7] M. Jahirul és M. Rasul, „Recent Developments in Biomass Pyrolysis for Bio-Fuel Production, Its Potential for Commercial Applications,” p. 11, 2012.
- [8] Y. Xu, X. Hu, W. Li és Y. Shi, „Preparation and Characterization of Bio-oil from Biomass,” in *Progress in Biomass and Bioenergy Production*, 2011, p. 458.
- [9] Karnjanakom, P. Maneechakr és Surachai, „Improving the Bio-Oil Quality via Effective Pyrolysis/Deoxygenation of Palm Kernel Cake over a Metal (Cu, Ni, or Fe)-Doped Carbon Catalyst,” *ACS Omega*, p. 9, 2021.
- [10] H. Wang, A. M. Pimphan, M. S. Daniel, C. Zhu, V. O. Mariefel, B. J. Susanne és H. Z. Alan, „Performance and techno-economic evaluations of coprocessing residual heavy fraction in bio-oil hydrotreating,” *Energy Processes & Materials Division*, p. 25, 2020.
- [11] Corma és Avelino, „State of the art and future challenges of zeolites as catalysts,” *Journal of Catalysis*, p. 15, 20002.
- [12] W. Khan, X. Jia, Z. Wu, J. Choi és A. C. Yip, „Incorporating Hierarchy into Conventional Zeolites for Catalytic Biomass Conversions: A Review,” *Catalysts*, p. 23, 2019.
- [13] M. Cristina és C. Avelino, „Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes,” *Coordination Chemistry Reviews*, p. 23, 2011.
- [14] P. Weerachanchai, C. Tangsathitkulchai és M. Tangsathitkulchai, „Effect of reaction conditions on the catalytic esterification of bio-oil,” p. 8, 2010.
- [15] P. Weerachanchai, C. Tangsathitkulchai és M. Tangsathitkulchai, „Effect of reaction conditions on the catalytic esterification of bio-oil,” *Korean Journal of Chemical Engineering*, p. 8, 2011.
- [16] J. Marchetti és A. Errazu, „Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid,” *Fuel*, p. 4, 2008.
- [17] M. Majtán, „Modell bio-olaj észterezésének vizsgálata módosított mesterséges zeolit katalizátorokon”.
- [18] S. W. Z. Gaojin Lyu, „Estimation and comparison of bio-oil components from different pyrolysis conditions,” *frontiers in Energy Research*, p. 11, 2015.