



**Pannon Egyetem
Kari Tudományos Diákköri
Konferencia
2023**



**Szintézisgáz előállítása mechano-kémiaailag aktivált kaolint és
átmenetifémet tartalmazó katalizátorokkal**

Készítette: Kis-Iván Alex
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: 2024. április 10



Pannon Egyetem
Mérnöki Kar



TDK téma címe:

Szintézisgáz előállítása mechano-kémiai módon aktivált kaolint és átmenetifémeket tartalmazó katalizátorokkal

Témavezető(k):

Dr. Miskolczi Norbert

A kidolgozás helyszíne(i): MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézet Tanszék

A téma rövid bemutatás:

A zeolit katalizátorok széles körben alkalmazottak az ipar különböző területein. A zeolitok alkalmazási területe és az általuk kifejtett hatás nagymértékben függ azok szerkezetétől és felületi tulajdonságaitól. A zeolitok előállítására számos módszer ismert. A kutatások legújabb irányát képviselik azok a megoldások, amikor a zeolitok szerkezetét és felületét különböző nanorészecskékkel módosítják. Az ilyen katalizátorok alkalmazási területe nemcsak a zeolitok hagyományos alkalmazási területére terjed ki, hanem olyan területek is megjelennek, melyeken zeolitokat korábban korlátozottan alkalmazták. Számos szakirodalmi hivatkozás foglalkozik a katalizátorok felületi és egyéb jellemzőinek módosításával. Az egyik ilyen lehetőség a katalizátorok szerkezetébe kisméretű részecskék beépítése.

A TDK dolgozat során áttekintendő és feldolgozandó a zeolit katalizátorok előállítására vonatkozó szakirodalom, különös tekintettel azok felületi jellemzőinek módosítására vonatkozóan. Laboratóriumi körülmények között, módosított zeolit katalizátorok állítandók elő és vizsgálendő, hogy milyen összefüggés van a műveleti paraméterek és a katalizátorok jellemzői között. A katalizátor előállítása során a mechano-kémiai módon módosított kaolin, illetve mesterségesen előállított ZSM-5 zeolit katalizátor kerül alkalmazásra. Elsősorban a katalizátorok morfológiájának, szerkezetének és összetételének nagy szintézisgáz-tartalmú anyagáramok előállítására gyakorolt hatása vizsgálendő.

Köszönetnyilvánítás

A 2019-2.1.11-TÉT-2020-00261 számú projekt a Kulturális és Innovációs Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a 2019-2.1.11-TÉT pályázati program finanszírozásában valósult meg.

Tartalomjegyzék

Bevezetés.....	5
1 Irodalmi rész	6
1.1 Kaolin.....	6
1.2 Kaolin, mint katalizátor.....	7
1.3 Zeolitok	7
1.3.1 Zeolit katalizátorok előállítása	8
1.3.1.1 Hidrotermális módszer	8
1.3.1.2 Alkáli fúziós módszer	9
1.3.1.3 Szol-gél módszer.....	9
1.3.1.4 Alkáli-kioldás módszer	9
1.3.2 Zeolit előállítása kaolinból.....	10
1.3.2.1 Mechano-kémiai aktiválás	11
1.4 Nanorészecskékkel módosított zeoliti katalizátorok.....	11
1.5 Me/zeolit katalizátorok alkalmazása hidrogéndús termékek előállítására.....	13
2 Kísérleti rész	15
2.1 Felhasznált anyagok.....	15
2.2 Katalizátor előállítása.....	16
2.3 Katalizátor elgázosítási technológiában való alkalmazása	17
2.4 Vizsgálati módszerek	18
2.4.1 Gáztermékek összetételének meghatározása	18
2.4.2 SEM vizsgálat	18
2.4.3 Röntgendiffrakciós fázisanalízis	18
3 Eredmények és értékelésük.....	19
3.1 A katalizátorok elemösszetétele.....	20
3.2 A katalizátorok morfológiája	23
3.3 A katalizátorok alkalmazhatósága elgázosítási kísérletekben	30
3.3.1 Termékhozamok.....	30
3.3.2 A gáztermékek összetétele	31
4 Összefoglalás	35
Köszönetnyilvánítás	36
Irodalomjegyzék.....	37

Bevezetés

A zeolit katalizátorok széles körben alkalmazottak az iparban, és azok hatása szorosan kapcsolódik a zeolitok szerkezetéhez és felületi tulajdonságaihoz. Az zeolitok előállítására többféle módszer létezik, és az újabb kutatások arra összpontosítanak, hogy a költséges eljárások helyett alternatív, a természetben is megtalálható alapanyagokból alakítsák ki a zeolit szerkezetet. Ezek a katalizátorok nemcsak a hagyományos zeolit alkalmazási területein, hanem olyan területeken is hatékonyak lehetnek, ahol korábban csak korlátozottan alkalmazták őket.

A kutatás fő célja mechano-kémiaailag aktivált kaolinból történő nikkel tartalmú zeolit katalizátorok előállítása, tulajdonságaik vizsgálata, különös tekintettel a szénhidrogénipari alkalmazhatóságukra. Az ilyen katalizátor-rendszerek előnyös tulajdonságaik miatt számos területen hasznosak lehetnek, például hulladék alapú eljárásokban, nagy hozzáadott értékű szénhidrogénipari technológiákban, vagy a szén-dioxid kibocsátását csökkentő CCU/CCS eljárásokban.

Ugyanakkor számos nyitott kérdés van, például az őrlés során kapott kaolin szemcsék mérete és eloszlása, a zeolit szerkezet kialakítására használt eljárások alkalmazhatósága, valamint a zeolit katalizátor savassága, felületi borítottsága, pórusszerkezete és változása a módosított katalizátor előállítása során. Fontos megjegyezni, hogy a kedvező tulajdonságú katalizátor-rendszerek kialakításához a beépített fém részecskék és a zeolit katalizátor közötti szinergikus kölcsönhatás kiemelkedő jelentőségű.

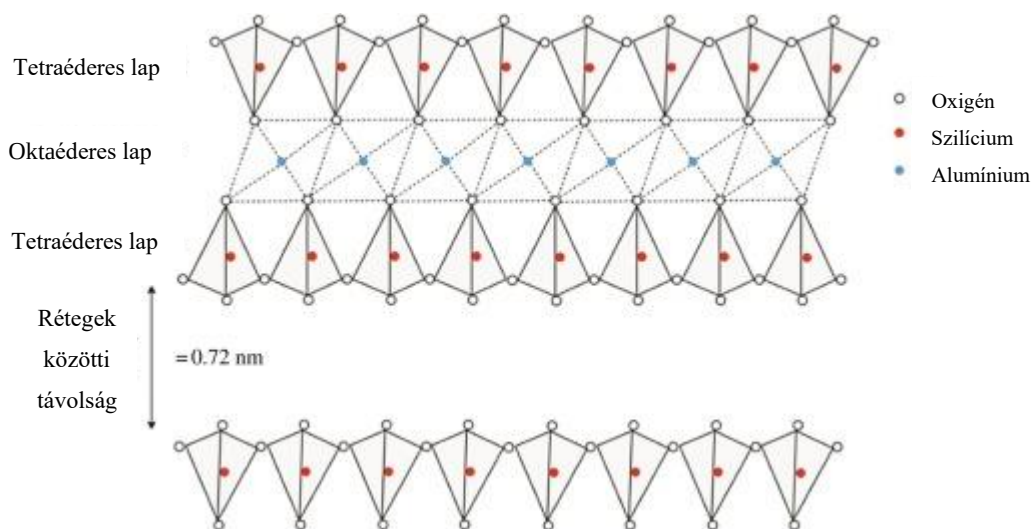
A TDK dolgozat során részletes áttekintésre kerül a zeolit katalizátorok előállításával kapcsolatos szakirodalom, különös hangsúlyt fektetve a mechano-kémiai aktiválásra, illetve a felületi jellemzők módosítására. Laboratóriumi körülmények között módosított zeolit katalizátorokat hoznak létre és vizsgálnak annak érdekében, hogy feltárják a műveleti paraméterek és a katalizátorok jellemzői közötti összefüggéseket.

1 Irodalmi rész

Kutatómunkám során, először áttekintettem a tématerülettel kapcsolatos releváns szakirodalmakat. A szakirodalmi áttekintés során a főbb szempontot olyan katalizátorok előállításának és/vagy módosításának áttekintése volt, melyek előnyösen alkalmazhatók hidrogéndús anyagáramok hulladék alapon történő előállítására. Az előzetes eredmények alapján arra a következtetésre jutottam, hogy az átmenetifémeket tartalmazó zeolit katalizátorok alkalmasak lehetnek a fenti kritériumok teljesítésére. A nikkellel impregnált szintetikus zeolit katalizátorokat széles körben alkalmazzák hulladékok elgázosítása során a szintézisgáz hozamának, illetve a hidrogén mennyiségének növelése céljából. Kutatómunkám célja más részről olcsó, természetes alapú katalizátorhordozó előállítása és hatásvizsgálata volt. TDK munkám során olyan nikkellel módosított katalizátorokat állítottam elő, melyek hordozóit kaolin mechano-kémiai és kémiai módosításával állítottunk elő.

1.1 Kaolin

A kaolin a természetben is előforduló ásvány. Ennek egyik legfőbb összetevője a kaolinit, amely egy vizes alumínium-szilikát ($2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Szerkezetét tekintve alumínium-oxid oktaéderez lapok és szilícium-dioxid tetraéderez lapok váltakozásából épül fel, amit az első ábra szemléltet. Elméleti összetétele 46,54% SiO_2 , 39,5% Al_2O_3 és 13,96% H_2O (1. ábra) [1].



1. ábra: a kaolinitet felépítő tetraéderez és oktaéderez rétegek váltakozása [2]

A kaolin emellett tartalmaz még halloysit, ami csak hidratáltsági fokban tér el a kaolinitől; dehidratált halloysit, illetve metahalloysit [3]. Emellett fontos megjegyezni, hogy a kaolinok összetétele a lelőhelytől függően eltérhet. Magyarországon a felsőpetényi

bányában található kaolinnak igen magas a vastartalma (9 m/m %), míg a bombolyi-bányában található kaolin esetében csupán 0,3% [4] [5].

A kaolin az iparban is használt, sokoldalú anyag, mely viszonylag széles pH tartományban inert anyagként viselkedik. Más részről, széles felhasználása lévén különféle követelményeknek kell megfelelnie. Használják például papírbevonatokhoz, festékek és műanyagok töltőanyagaiként, valamint porcelángyártáshoz. Utóbbi esetben nagyon szigorú előírásokat kell betartani; többek között megfelelő szemcseméretre, színre, illetve viszkozításra van szükség, ellenben például cementgyártással, ahol a kémiai összetétel a legfontosabb [1].

1.2 Kaolin, mint katalizátor

A vegyiparban folyamatos kutatások zajlanak a jelenleg használt technológiák, alapanyagok költségcsökkentésére. A kaolin szilíciummal és alumíniummal rendelkező ásvány, hasonlóan a zeolitokhoz, így optimális alternatíva lehet azok kiváltására, mivel a természetben is megtalálható és olcsóbb, mint a szintetikusan előállított katalizátorok. Az egyik olyan terület, ahol a magas hőmérséklet miatt kiemelten fontos a szükséges energia csökkentése, a hulladékok pirolízissel vagy elgázosítással történő hasznosítása. Kínában több tanulmány is született, ahol különböző műanyagok pirolízise során kaolin katalitikus hatását vizsgálták [6].

1.3 Zeolitok

A zeolitok a szénhidrogén-iparban széles körben felhasznált szilícium és alumínium tartalmú, kristályos szerkezetű és egyenletes póruscsatornákkal rendelkező katalizátorok. Mivel szintetikusan előállított katalizátor, így tudjuk a pontos összetételét, felületi tulajdonságait. Sokoldalú, köszönhetően a változatos méretének és alakjának, melyet leginkább a szintézis körülményei befolyásolnak, emellett nagy termikus stabilitással bír. Előnye a szilícium-dioxiddal és alumínium-dioxiddal szemben, hogy nagy a fajlagos felülete. A zeolitok pórusai impregnálással, ioncserével, vagy egyéb kémiai reakciókkal módosítható, a töltéshordozó kationok ioncserével eltávolíthatók. Másik jelentős tulajdonsága ezeknek a katalizátoroknak a Si/Al arány, mely széles tartományban módosítható [7]. Zeolitok azt iparban leggyakrabban a heterogén katalízis során alkalmazzák [8].

A zeolitok TO_4 ($\text{T} = \text{Si}^{4+}, \text{Al}^{3+}$) tetraéderekből épülnek fel, ezek közös oxigénatomokon keresztül kapcsolódnak egymáshoz. Ebből a kapcsolatból épül fel a 16 féle nagyobb egység, amelyek együtt alkotják a másodlagos építőelemet, amiből a kristályszerkezet jön létre. Ez a

tér egy, kettő vagy mindhárom irányába molekuláris méretű csatornákat és üregeket tartalmaz. Az oxigénatomhoz koordinált Al^{3+} -nak köszönhetően negatív töltéshordozókkal rendelkeznek. Amennyiben ehhez a negatív töltéshez egy H^+ kapcsolódik, akkor Brönstedt-savak lehetnek, így ezek a katalizátorok ki tudják váltani az ásványi savakat olyan reakciók esetében, mint például az észterezés, a krakkolás vagy az izomerizáció, ezzel is csökkentve az ásványi savak okozta környezeti terhelését [9].

1.3.1 Zeolit katalizátorok előállítása

2021-ben a globális zeolit-piac 12,1 milliárd USD volt, ami egy előrejelzés szerint 2026-ban 14,1 milliárd USD lehet. Ez összesen előreláthatólag 3,1%-os növekedést jelent. A legnagyobb mennyiséget felhasználó terület az építőipar és az építőanyag-szegmens, azonban értékben kifejezve a katalizátor célú felhasználásnak van a legnagyobb részesedése. Ez olyan szénhidrogén-ipari eljárásoknak köszönhető, mint a fluid katalitikus krakkolás (FCC) és a hidrokrakkolás (HCK), amelyek a motorhajtó-anyagok előállításának fontos lépései [10].

Zeolitok a természetben is előfordulnak, azonban ezek tartalmazhatnak szennyezőket és a kristálméret sem konzisztens. Ezzel szemben a szintetikus zeolitok pórusmérete szabályozható, kiváló hőstabilitással és megfelelő abszorbens felületi jellemzőkkel rendelkeznek. A zeolitok előállíthatók különböző kiindulási alapanyagokból. Így különböző kémiai összetételű és fizikai-kémiai tulajdonságokkal rendelkező katalizátor készíthető [11].

Zeolitot különböző természetes és szintetikus alapanyagokból lehet előállítani, azonban gazdasági szempontból nem minden természetes anyag megfelelő kiindulási anyagnaként. Fontos szempont, hogy a kiindulási anyag olcsó, könnyen hozzáférhető, szelektív, alacsony előállítási költségű, magas termelési hozamú legyen és kevés idegen anyagot tartalmazzon. Jelenleg számos eljárással állítanak elő zeolitokat, többek között hidrotermális módszerrel, alkáli fúziós módszerrel, szől-gél módszerrel és alkáli-kioldás módszerrel [11].

1.3.1.1 Hidrotermális módszer

Ennél az eljárásnál az aluminoszilikát-zeolitokat 80-200°C között hidrotermális körülményeket alkalmazva lúgos kezelésnek vetik alá. Korábban számos zeolit előállításához csak szervetlen reagenseket alkalmaztak, azonban az 1960-as évektől kezdődően egyre nagyobb mértékben használtak szerves vegyületeket, főként kvaterner ammóniumsókat. Ezek az anyagok töltéskiegyenlítő kationként működnek, korlátozzák a zeolit váz töltéssűrűségét, ennek következtében magasabb Si/Al arányú terméket eredményeznek, mivel csak az

alumíniumos helyek anionosak. A legtöbb nagy szilícium-dioxid tartalmú zeolitot ($\text{Si}/\text{Al} > 10$) szerves reaktánsok felhasználásával állítják elő, amit aztán kalcinálással lehet eltávolítani. Általánosságban elmondható, hogy a kristálynövekedési sebesség a Si/Al arány növekedésével csökken, így az alumínium-zeolitok viszonylag rövid előállítási ideje (percek és órák) a nagy szilícium-dioxid tartalmú anyagok esetében jelentősen meghosszabbodik (órák és napok), és az utóbbiak szintézisének hőmérséklete is általában lényegesen magasabb ($80\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ helyett $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$) [12].

1.3.1.2 Alkáli fúziós módszer

Egy korábbi tanulmányban kaolinból kiindulva állítottak elő zeolitot, és ennek jellemzőit hasonlították össze a hidrotermális eljárással. Előbbi esetben a nyers kaolint egy órán át 600°C -on kalcinálták, így metakaolint kaptak. A szintézis során a metakaolinizációt a hagyományos módszer esetében a kaolin 600°C -on történő 3 órás kalcinálásával érik el, míg az alkálifúziós módszernél a nyers kaolin aktiválása csak 1 órás alkálifúzióval történt. Az így előállított metakaolint 3 M koncentrációjú NaOH oldattal reagáltatták 100°C -on. A végső lépés a kristályosítás volt, aminek végén a termék az A zeolit volt. Ennek az eljárásnak az egyik legfőbb előnye, hogy gyenge minőségű, szennyezett kaolinból is ki lehet indulni, ellenben a hagyományos módszerrel, ahol az alapanyag megfelelő tisztítása elengedhetetlen [13].

1.3.1.3 Szol-gél módszer

Ezen eljárás során zeolitikus bevonatot (film, membrán) juttatnak katalitikus mikroszerkezetű reaktorok ($50\text{--}500\text{ }\mu\text{m}$ csőátmérő, néhány centitől néhány méterig terjedő csatornahossz) csatornáinak belső felére. A katalizátor előállítása ebben az esetben is hidrotermális módszerrel valósul meg, azonban szükség van egy oldatra is (szol), aminek szilícium-dioxid oligomreket is tartalmaznia kell. Emellett szükség van még oldószerre, segédoldószerre és egy szerkezetirányító anyagra is (SDA) (templát), ami a meghatározott típusú rendeződésért felelős [14].

1.3.1.4 Alkáli-kioldás módszer

Az alkáli-kioldás módszer egy regeneráló eljárás, amely során a ritkaföldfémeket és az alumíniumot nyerik vissza a fluidkatalikus krakkolásban keletkező FCC salak hulladékból NaOH és HCl segítségével. A hulladékot először 2,5 M koncentrációjú NaOH oldattal fél órán

keresztül, 20°C-on kezelik. Ennek során az alumínium 72,4%-át NaAlO_2 -dá alakítják. Ezt követően 3 M-os HCl oldattal bontatják meg a lúgos maradékot, amit 20°C-on végeznek 3 órán keresztül. A tanulmányban ezen eljárással közel 98%-os kioldási hatékonyságot értek el Al, La és Ce esetében [15].

1.3.2 Zeolit előállítása kaolinból

A zeolitok alumíniumot és szilíciumot tartalmazó katalizátorok. A kaolin a természetben megtalálható, szintén alumínium és szilícium tartalmú ásvány, ami egy optimális alapanyag lehet zeolit katalizátorok előállítására. Emellett a kaolinból történő zeolit előállítás során fontos szempont még a környezetvédelem, továbbá az alacsony előállítási és hulladékkezelési költség [16]. A természetes forrásból kiindulva hidrotermikus körülmények között is elő lehet állítani zeolitokat. Ennek során a szilícium és alumínium tartalmú amorf vegyületet egy kation forrással keverik össze lúgos körülmények között, majd a vizes reakcióelegyet autoklávban 100 °C feletti hőmérsékletre melegítik. Ezen a hőmérsékleten a szilícium és alumínium tartalmú reaktánsok szerkezete amorf, amit zeolitkristályok váltanak majd fel [16].

Mohiuddin és munkatársai a hidrotermális kezelés hőmérséklet- és időfüggését vizsgálták. Ezen eljárás során tisztítatlan kaolinból állítottak elő ZSM-5 katalizátort. A röntgendiffraktogram alapján megállapították, hogy a nyersanyag nagy kvarc- és muszkovittartalmú, emellett tartalmazott még vasat, káliumot, titánt és magnéziumot is [17][17]. A hőmérsékletfüggést 120-190°C között vizsgálták 48 órán át, a reakcióidő hatását pedig 24-96 óra között 120 és 150°C-on tanulmányozták. Megállapították, hogy az amorf szerkezetből 120-150°C között alakul ki a kristályos szerkezetű ZSM-5, ami 190°C-on kvarc szerkezetté alakul tovább [17][17]. A reakcióidő hatását vizsgálva megfigyelték, hogy 150°C-on a reakcióidő növelése a ZSM-5 kristályok növekedését eredményezte, míg 120°C-on kvarc-ZSM-5 fázisátalakulást figyeltek meg. 24 órás reakcióidő esetén kvarc- és krisztoballit csúcsai jelentek meg a diffraktogramon nagy amorf alumínium-szilikát csúccsal együtt. 48 órás reakcióidőnél a krisztoballit csúcs már nem volt megfigyelhető. 96 órás reakcióidőnél már tiszta ZSM-5 fázist kaptak, amit a krisztoballit és a kvarc átalakulása és újra feloldódása okozza. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a fázisátalakulás nem csak magas, hanem alacsony hőmérsékleten is lejátszódik, amit a reakcióidő segít elő [17].

Fontos megemlíteni, hogy egyedül a hidrotermális eljárás során lehet nagy szilícium-dioxid tartalmú kaolint felhasználni, mivel a kaolin eredeti állapotában inaktív. Ahhoz, hogy aktív legyen, metakaolinná kell alakítani, ez a folyamat 600°C környékén játszódik le [18]. A

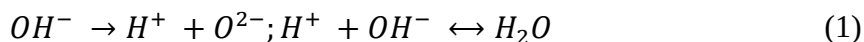
kalcinálási hőmérséklet azonban jelentősen befolyásolja a keletkezett kaolin típusát. Az 500°C-on végzett kalcinálás során hidroxí-szodalit képződött az A-típusú zeolit mellett, tiszta A-típusú zeolitot 750°C-on kaptak, míg 950°C-on P-típusú zeolit keletkezett [19] [20].

1.3.2.1 Mechano-kémiai aktiválás

Juhász és Opoczky definíciója szerint a mechano-kémia egy olyan folyamat, mely során mechanikai energia befektetésével törés, deformáció és diszpergálás közben változik az anyag kémiai, fizikai-kémiai és anyagszerkezeti tulajdonsága. Ezen felül Smekal úgy fogalmazta meg, hogy a mechanikai kezelés során az őrlemény reakciókészsége megnő, de nem változik meg a kémiai összetétele. Peters tapasztalata alapján a mechano-kémiai kezelés során az alapanyag kémiai összetétele is változhat [21].

A mechanokémiai aktiválás során az O-H, Al-OH, Al-O-Si, és Si-O kötések szakadnak fel. Ezt a módosulást amorfizációnak kell tekinteni, mivel annak teljes megsemmisülését okozza, amely irreverzibilis. Egy korábbi tanulmányban számoltak be arról, hogy a mechano-kémiai kezelés új felületi szerkezetet eredményezett [22] [23].

Számos kutatás szól a kaolin mechano-kémiai aktiválásáról száraz, illetve nedves őrlés esetén. Intenzív száraz őrlés során a fellépő hőeffektus hatására a kaolinit kristályszerkezete deformálódik, ennek következtében a kristályrácsból atomok szakadnak ki és rácshibák keletkeznek. A kiszakadt OH csoportok és protonok vizet alkotnak, amiből gélvíz lesz (1).



Fitos és munkatársai termikusan és mechanikailag aktivált kaolinok puccolános reaktivitását vizsgálták. Arra az eredményre jutottak, hogy bár a termikus aktiválással nagyobb reaktivitást lehet elérni, a mechano-kémiai aktiválással kezelt kaolinok is kielégítő eredményt mutattak puccolán előállításához. Energiafelhasználás tekintetében azonban a mechanikai kezelés kedvezőbb, mivel termikus eljárás során akár ötször nagyobb is lehet a befektetett energia (200-1000 kWh/t, szemben az 1600 kWh/t-val) [21].

1.4 Nanorészecskékkel módosított zeolti katalizátorok

Nanorészecskének nevezzük azokat a részecskéket, melyeknek mérete 1 és 100 nanométer között van. Ahhoz, hogy több részecske nanorendszernek minősüljön, legalább a részecskék 50%-ának ebbe a tartományba kell esnie. A nanorészecskék nagy relatív felülettel

rendelkeznek, ami előnyös katalizátor célú felhasználás során. Ha egy nanorészecske rendszer térfogata megegyezik egy ömlesztett anyag térfogatával, akkor a relatív aktív felület nagyobb lesz a nanorészecske rendszer esetében, ezért kiválóan alkalmazható heterogén katalízis során kötő- vagy adszorpciós helyként, illetve hordozóként [24]. Továbbá pozitív hozadéka ezeknek a katalizátoroknak, hogy minimalizálja a környezetre és az emberi egészségre jelentett kockázatot azáltal, hogy hozzájárulnak a tisztább és biztonságosabb folyamatokra való áttérésre. Ennek eredményeképp zölddebbé és fenntarthatóbbá válnak ezek a katalitikus folyamatok [25].

Számos tanulmány szól arról, hogy fém nanorészecskékkel módosított zeolit katalizátorokat állítanak elő. Általánosságban elmondható, hogy ezekben a fém-zeolit katalizátorok mindkét anyag tulajdonságát pozitívan ki tudják használni: egyrészt a fém részecskék magas aktivitását, másrészt pedig a zeolit pórusméretéből adódó alakszelektivitást és hőstabilitást. Általában a fémeket a hordozó felületére viszik fel, azonban ezek a katalizátorok nem képesek szabályozni a reakció szelektivitását, mivel a fém nanorészecskén található több aktív hely hiányzik a domináns tényezőkből. Ezen fém/fémoxid-zeolit katalizátorokat használják többek között hidrogénezés során, ahol a hidrogénező reakció a fémen játszódik le, az alakszelektivitás ebben az esetben nem játszik szerepet. Emellett használják még szintézisgáz-olefin átalakítás katalizátoraként, ahol a szintézisgáz első lépésben metanollá vagy ketonná alakul a fémen, majd ezek a molekulák fognak bejutni alakszelektív katalízis során a zeolit pórusaiba, ahol olefinné alakulnak át [26].

Badvi és társai szennyvíz tisztításra használtak TiO_2 -dal és nikkellel módosított zeolitokat. A tanulmányban elmondják, hogy éves szinten az előállított festékek mennyisége körülbelül egymillió tonna, aminek nagy részét a bőr-, gyógyszer-, papír-, kozmetikai és textilipar használja fel. Ezek a felhasznált festékek – bár alacsony koncentrációban fordulnak elő a természetben – mérgezőek, így szükséges a szennyvíz megfelelő tisztítása. A kutatás során metilénkék festéket távolítottak el a szennyvízből fotokatalitikus eljárással. A TiO_2 az egyik legismertebb fotokatalizátor, mivel olcsó és nagy hatékonyságú. A TiO_2 -ot szol-gél eljárással vitték fel a ZSM-5 katalizátor felületére majd 600°C -on kalcinálták. A nikkellel nanorészecskék csökkenthetik a fotoindukált elektron-lyuk töltés rekombinációt. Egyfajta elektron elektronelnyelőként működnek, a gerjesztett elektronok a TiO_2 -ról a nikkellel kerülnek. A festék lebontását UV-sugárzás alatt végezték. Az eredmények azt mutatták, hogy a nikkellel beépítése növelte festéklebontás hatékonyságát, a festék 99,08%-át sikeresen eltávolították [27].

Iliopoulou és társa nikkellel és kobalttal módosítottak ZSM-5 katalizátort, amit biomassza katalitikus pirolíziséhez használtak, aminek célja bioolaj előállítása volt. A kutatás fő célja az volt, hogy a hagyományos olajhoz képest kevesebb oxigéntartalmú bioolajat állítsanak elő in-situ. Eredményül kismértékű, de észrevehető változást tapasztalnak a termékhozamban és a termék összetételében. A termékben kis mértékben megnövekedtek az aromások és fenolok száma az alap ZSM-5-tel szemben [28].

1.5 Me/zeolit katalizátorok alkalmazása hidrogéndús termékek előállítására

Az iparban sokszor fémeket visznek fel a katalizátorok felületére, hogy ezzel egy új, kedvezőbb tulajdonságot kölcsönözzenek azoknak. Az egyik legelterjedtebb hordozó a zeolit, mely pórusai révén kiváló alakszelektív katalizátor, továbbá egyedülálló termikus stabilitással rendelkezik. Az így előállított katalizátorokat olyan reakciók során használják, mint a hidrogénezés, dehidrogénezés és oxidáció [29].

Byeong és társai nikkellel és galliummal módosított zeolit katalizátorokat vizsgáltak hidrogéndús anyagáram előállítására etanol reformálásával. A tanulmány során Y-zeolitot impregnáltak először magnéziummal, ezt követően 3 különböző koncentrációjú gallium-nitrát oldattal, végezetül pedig nikkellel. Eredményül azt kapták, hogy a gallium mentes katalizátorhoz képest alacsonyabb hőmérsékleten következett be a konverzió a 30 tömegszázalék galliumot tartalmazó katalizátor esetében, továbbá azt tapasztalták, hogy 500-700°C között fokozatos volt a hidrogéntermelés növekedése, a maximumot 700°C-on érték el, ami 87 %-os hozamot jelent, míg a többi katalizátor esetében ez a hőmérséklet 750°C volt. A módosított katalizátor esetében 750°C-on elkezdett csökkenni a hidrogéntartalom a termékgázban, aminek oka az lehet, hogy a nikkel hatására elindul a CO és CO₂ metanizációja [30] [31].

Ryczowsky és társai lignocellulóz tartalmú biomassza termikus átalakítását vizsgálták pernye alapú zeolitikon hordozott nikkel katalizátor alkalmazásával. A jobb eredmény elérése érdekében különböző átmeneti és ritkaföldfémekkel (La, Pr, Ce, Y, Gd, Zr) módosították a katalizátort. Eredményül azt kapták, hogy a nikkel beépítése a lantánnal módosított zeolit szerkezetébe eredményezte a leghatékonyabb H₂ termelést, emellett azt tapasztalták, hogy ellenállóbb volt a kokszipzódással szemben, mint a kereskedelmi forgalomban kapható zeolit [32].

Egy másik tanulmányban nagy sűrűségű polietilén (HDPE) hulladékból állítottak elő szintézisgázt katalitikus gőzreformálással. Ebben a dolgozatban nikkellel módosítottak különböző típusú zeolitokat. Alapanyagként ZSM-5-30-at, β -zeolit-25-öt, és Y-zeolit-30-at

használtak. Ezen katalizátorok közül a Ni/ZSM-5-30 katalizátorral érték el a legjobb eredményeket, mellyel 1 g műanyagból 100 mmol szintézisgázt tudtak előállítani, továbbá a kimagasló termelékenységgel mellett kitűnő kokszállóságot és hőstabilitást mutatott. Mindemellett megvizsgálták a Si/Al arányának hatását is, ahol azt állapították meg, hogy a hidrogéntermelésre kevésbé van befolyásoló hatással, mint a zeolit hordozó típusa. A megfelelő katalizátor kiválasztása után további kísérleteket végeztek, aminek során vizsgálták a reformálási hőmérséklet (650, 750, 850°C) és a gőz adagolási sebességének (0, 3, 6 g/h) hatását a szintézisgáz hozamra nézve. Eredményül azt kapták, hogy mind a hőmérséklet, mind a gőz adagolási sebességének emelése pozitív hatással volt a hidrogén termelésére. Abban az esetben, amikor 850°C-on végezték 6 g/h gőzsebességgel, akkor 1 g műanyag reformálásával 66 mmol hidrogént és közel 35 mmol CO-t tudtak előállítani [33].

Egy áttekintésben Shou és munkatársai biomassza termikus átalakításához használt katalizátorokat hasonlítottak össze és vizsgálták a reakció paramétereit a hidrogéntermelés szempontjából. Megállapították, hogy a gyors pirolízis az egyik optimális eljárás gázok előállítására biomasszából. A levegő kizárása mellett történő gyors hevítés megnövekedett gázterméket eredményez, melynek következtében a termékben magasabb hidrogéntartalom figyelhető meg. Emellett a katalizátorok vizsgálata során elsődleges szempontnak a hidrogéntermelést választották. Megfogalmazták a katalizátorok tervezésének alapelveit, melyek a következők: a katalizátornak nagy fajlagos felülettel és nagy aktivitással kell rendelkeznie; stabilnak kell lennie; hidrogénszelektivitással kell rendelkeznie; költséghatékonynak kell lennie. Ezek után megvizsgálták a jelenleg használt, vagy kutatás alatt álló katalizátorokat, amik az alkáliföldfém katalizátorok, fém- és fém-oxid katalizátorok, valamint szén alapú katalizátorok voltak. Arra a következtetésre jutottak, hogy hidrogéntermelés szempontjából a nikkel tartalmú katalizátor az egyik legjobb választás szem előtt tartva az anyagi vonzatát [34]. Wang és munkatársai kutatásuk során megfelelő körülmények között Ni/Al₂O₃ katalizátorral 1 g szerves anyagból 135 mg hidrogént tudtak előállítani [35].

2 Kísérleti rész

2.1 Felhasznált anyagok

A kísérleti munkámat az elgázosításhoz alkalmazható katalizátorok előállításával kezdtem. A katalizátorok előállításához kaolint alkalmaztam, melyből a szakirodalmi hivatkozások alapján először metakaolint, majd abból lúgos módszerrel zeolitot állítottam elő. A kaolin egy részét (Zettlitz, Csehország, 91% kaolinit, 7% muszkovit, 2% kvarc) először a Pannon Egyetem Anyagmérnöki Intézeti Tanszék bolygómalomban (Fritsch Pulverisette 6, 500 cm³ térfogatú, ZrO₂ örlőtégely, 10 mm átmérőjű ZrO₂ golyó) 135 percig tartó örléssel előkezelték.

A különböző módon előkészített katalizátorok egy részéhez kereskedelmi forgalomban kapható mesterséges ZSM-5 zeolitot adtam (Thermo Scientific, ZSM-5 ammónium, 400 m²/g fajlagos felület, SiO₂:Al₂O₃ arány: 30:1).

A katalizátorok impregnálását nikkel(II)-nitrát (Thermo Scientific, Ni(NO₃)₂·6H₂O, 98%) oldattal végeztem, a zeolit szerkezet kialakításhoz pedig 2 mólos nátrium-hidroxid (VWR Prolabo Chemicals, 99%) oldatot használtam.

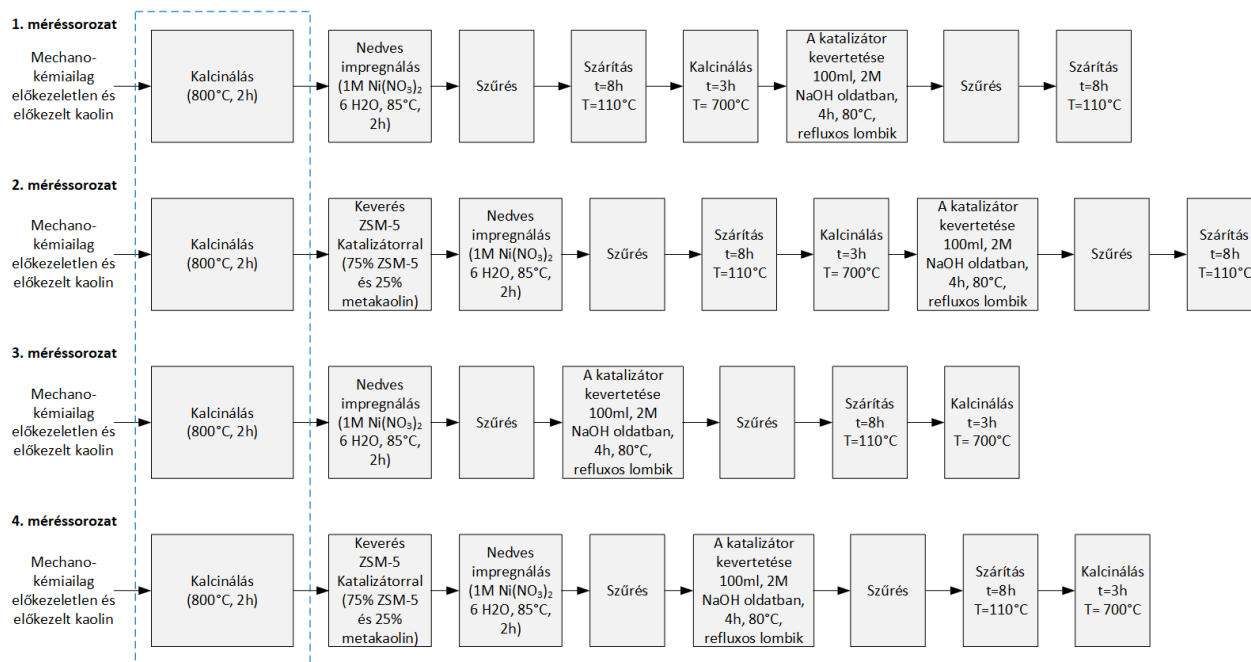
Az előállított katalizátorok elgázosítási folyamatokban való alkalmazhatóságát kukorica mezőgazdasági biomassza hulladék felhasználásával vizsgáltam. A biomassza főbb jellemzőit a **2.1. Táblázat** foglalja össze. CHNO vizsgálattal megállapítottuk az összetételét, mely szerint oxigénből tartalmazza a legtöbbet. Emellett jelentős mennyiségben található meg benne szén, elenyésző mennyiségben hidrogén és nitrogén is. Az illékony szerves anyag tartalom közel 67%.

2.1. Táblázat
A mezőgazdasági biomassza főbb jellemzői [36]

Jellemző	Érték
Forrás	Mezőgazdaság
Fix karbon, %	1,7
Hamutartalom, %	24,3
VOC, %	66,9
Nedvességtartalom, %	7,1
C, %	36,5
H, %	5,2
N, %	0,9
O, %	57,4
HHV, MJ/kg	17,5

2.2 Katalizátor előállítás

A katalizátorok elkészítésének menetét a **2.1. ábra** mutatja. Referenciaként a mechano-kémiaailag nem kezelt kaolint alkalmaztam. A kaolinok (mechano-kémiaailag nem kezel, illetve a 135 percig kezelt) egy részét ezután kemencében (Nabertherm GmbH) 800°C-on, 2 órán át kalcináltam, másik részét kalcinálás nélkül alkalmaztam. A szakirodalmi adatok alapján a kaolin szerkezete ezen a hőmérsékleten megváltozik és metakaolinná alakul [37].

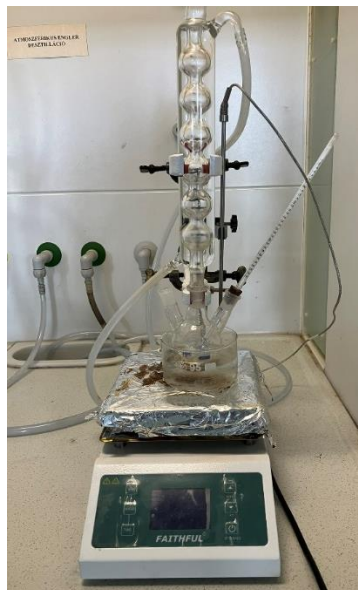


2.1. ábra

A katalizátorok előállításának menete

A kalcinálás után a hőkezelt kaolin egy részéhez 75% kereskedelmi ZSM-5 katalizátort kevertem, a másik részét változatlanul hagytam. A ZSM-5 katalizátort nem tartalmazó hőkezelt kaolint először $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ oldattal, 85°C-on, 2 órán át impregnáltam. Az ehhez használt berendezés a **2.2. ábrán** látható. Ezután a katalizátort szűrőpapíron szűrtem, majd a termék egy részét szárítószekrénybe helyeztem és 110°C-on 8 órán át szárítottam. Ezt követően a megszáritott és impregnált katalizátort kemencében 700°C-on 3 órán keresztül kalcináltam. Kalcinálás után a nikkeltartalmú hőkezelt kaolint fűthető mágneses keverőn 80°C-on 2 mólos NaOH oldattal 4 órán át refluxos lombikban kevertettem, majd a terméket leszűrtem és semleges pH eléréséig szűrőpapíron mostam, végezetül pedig szárítószekrényben szárítottam. Az impregnálás után a katalizátorok másik részét a nátrium-hidroxidos kevertetés után semleges pH-ig szűrőpapíron mostam, majd szárítás után 700°C-on, 3 órán át kalcináltam. A kaolin alapú módosított katalizátorok másik nagy csoportjának

előállítás során a kereskedelmi ZSM-5 katalizátort 75% mennyiségben alkalmaztam. A többi műveleti lépés megegyezett az előbb elmondottakkal.

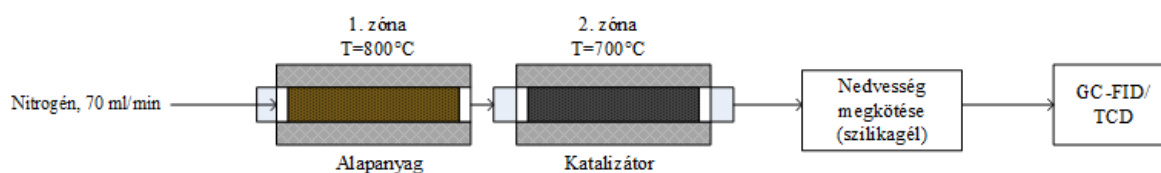


2.2. ábra

Az impregnálás és lúgos kezelés során alkalmazott laboratóriumi berendezés

2.3 Katalizátor elgázosítási technológiában való alkalmazása

Az előállított katalizátorokat biomassza elgázosítása során alkalmaztam. Az elgázosításhoz a **2.3. ábrán** látható, 2 zónás reaktort használtam. Az első zóna tartalmazta az alapanyagot (5 gramm kukorica biomassza), melynek hőmérséklete 800°C volt. A második zónába helyeztem el a katalizátort (2,5 gramm), ennek a hőmérséklete 700°C volt. A reakcióidő 20 perc volt. A kísérleteket nitrogén atmoszférában végeztem. A reaktorból távozó gázokat egy vizes mosóba vezettem, amit egy szilikagéllal töltött U-cső követett. Az abból távozó gáztermék összetételét gázkromatográfiás módszerrel vizsgáltam.



2.3. ábra

Az elgázosításhoz használt berendezés elvi vázlata

2.4 Vizsgálati módszerek

Ebben a fejezetben szeretném ismertetni az előállított katalizátorok morfológiai tulajdonságainak és összetételének meghatározásához használt műszereket és eljárásokat, valamint a keletkezett gáztermék kiértékeléséhez használt műszereket.

2.4.1 Gáztermékek összetételének meghatározása

A gáztermékek összetételének meghatározásához DANI típusú gázkromatográfot használtam. Az ebben található kolonna Rtx-1 PONA típusú volt, amely 100 m hosszú, 0,25 mm belső átmérővel rendelkezik és 0,5 μm filmvastagságú. Az elemzést 35°C-on, izoterm körülmények között végeztem. A detektor és az injektor hőmérséklete 210 °C volt. A kromatogramokat Clarity szoftverben értékeltem ki. Ezen kromatográfiás eljárásnak a lényege, hogy a különböző minőségű komponenseknek más a retenciós ideje. A kapott kromatogram mennyiségi és minőségi információt hordoz.

2.4.2 SEM vizsgálat

A SEM (pásztázó elektronmikroszkóp) vizsgálatokat a Pannon Egyetem, Műszaki Tudományok Kutató-Fejlesztő Központ, Anyagmérnöki Intézeti Tanszéken készítették. (Apreo S LoVac berendezés, (FEI/ThermoFischer), energiadiszipatív röntgenfluoreszcens berendezés (AMETEK, Octane Elect Plus)). Ezzel a műszerrel nagy felbontású felvételeket lehet készíteni az előállított katalizátorokról.

2.4.3 Röntgendiffrakciós fázisanalízis

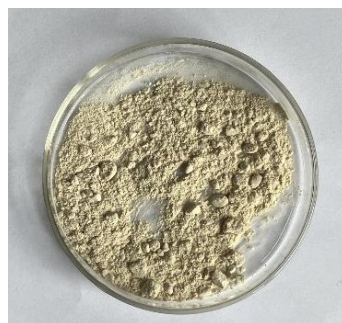
Az alkalmazott adszorbensek XRD vizsgálatát Philips PW3710 röntgendiffraktométerrel, a kiértékelést High Score Plus és X'Pert Data Viewer kiértékelő szoftverrel végeztük. A mennyiségi vizsgálatok során 10 m/m% ZnO belső standardot alkalmaztunk. Ez az egyetlen olyan laboratóriumi eljárás, mely során roncsolásmentesen lehet vizsgálni többek között a minta kémiai összetétel, kristályszerkezetét, kristályorientációját és a kristályszemcséjét [38].

3 Eredmények és értékelésük

Az alábbiakban a kutatómunkám során előállított katalizátorok főbb jellemzőit és azok elgázosítási kísérletekben történő alkalmazhatóságát vizsgálom. A katalizátorokat a **3.1. és a 3.2. ábrák** szemléltetik.



1. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválás nélkül



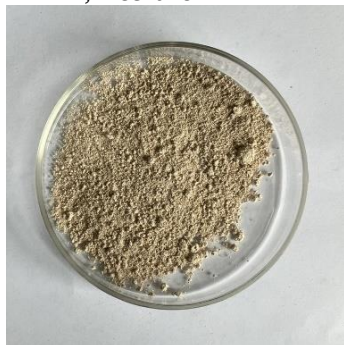
1. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválással



2. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválás nélkül



2. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválással



3. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválás nélkül



3. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválással



4. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválás nélkül



4. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválással

3.1. ábra

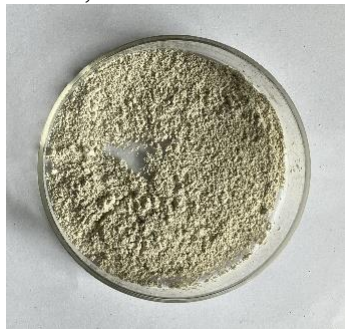
Az impregnálás előtt nem kalcinált kaolin felhasználásával előállított katalizátorok



1. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválás nélkül



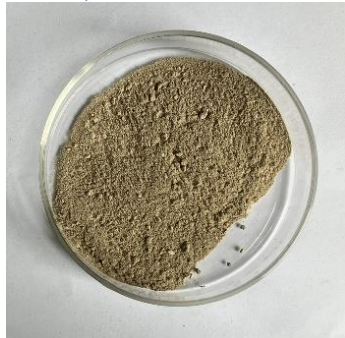
1. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválással



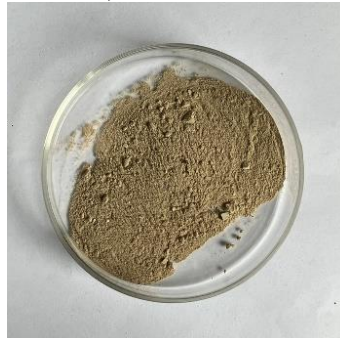
2. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválás nélkül



2. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválással



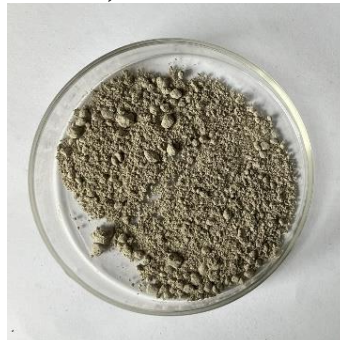
3. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválás nélkül



3. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválással



4. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválás nélkül



4. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválással

3.2. ábra

Az impregnálás előtt kalcinált kaolin felhasználásával előállított katalizátorok

3.1 A katalizátorok elemösszetétele

Az alapanyagként használt zettlitzai kaolin oxidos összetételét a **3.1. Táblázat** tartalmazza. Az adatok alapján elmondható, hogy a kaolin 21,61% szilíciumot, 9,72% alumíniumot és egyéb szennyezőket tartalmaz (Fe, Ca, K, Mg és Ti).

3.1. Táblázat

Az alapanyagként használt kaolin összetétele [21]

Komponens	Elem (m/m%)
Si	21,61
Al	9,72
Fe	0,31
Ca	0,57
K	0,27
Mg	0,17
Ti	0,03
O	67,32

Az előzőekben ismertetett módon előállított katalizátorok elemösszetételét energiadiszperzív röntgenfluoreszcens módszerrel követtem nyomon (AMETEK, Octane Elect Plus). A katalizátorok elemösszetételét az **3.2.-3.5. Táblázatok** foglalják össze.

3.2. Táblázat

Az impregnálás előtt nem kalcinált és mechano-kémiaiilag nem módosított kaolin felhasználásával előállított katalizátorok elemösszetétele, %

	1. mérési sorozat	2. mérési sorozat	3. mérési sorozat	4. mérési sorozat
Na	12,6	12,69	0,68	3,82
Mg	-	-	-	-
Al	17,05	9,94	18,67	13,49
Si	17,77	16,6	20,05	18,67
K	0,45	0,15	0,61	0,26
Fe	0,18	0,12	0,19	0,12
Ni	2,55	5,53	2,47	9,04
O	49,40	54,97	57,33	54,6

3.3. Táblázat

Az impregnálás előtt nem kalcinált és mechano-kémiaiilag módosított kaolin felhasználásával előállított katalizátorok elemösszetétele, %

	1. mérési sorozat	2. mérési sorozat	3. mérési sorozat	4. mérési sorozat
Na	16,29	12,87	6,84	5,12
Mg	-	-	-	-
Al	16,98	9,84	11,65	6,73
Si	17,73	17,5	12,23	12,01
K	0,19	0,12	0,35	0,14
Fe	0,17	0,08	0,49	0,21
Ni	0,96	5,29	1,26	5,3
O	47,67	54,3	66,88	70,41

A **3.2 Táblázatban** megfigyelhető, hogy a 3. és 4. mérési sorozat katalizátorai tartalmazzák a legkevesebb nátriumot. Ez arra enged következtetni, hogy ebben az esetben nem alakult ki Na-zeolit szerkezet, ellenben az összes többi eljárás során kapott katalizátorokkal, ahol minden esetben legalább 10% volt a Na tartalom. Emellett látható, hogy az Si/Al arány minden esetben nagyobb volt, amikor ZSM-5 katalizátorral volt keverve az alapanyag. Az elgázosítási reakciókat tekintve, a nikkelt kiemelt fontossággal rendelkezik,

mert elősegíti a hidrogén keletkezését. A mérési eredmények alapján elmondhat, hogy a legtöbb esetben a ZSM-5 zeolittal kevert előállítási módokkal nagyobb nikkeltartalmakat lehetett mérni, mint nélküle. Kivéve azt az esetet, amikor az impregnálás előtt kalcinált és mechano-kémiaailag nem módosított a kaolin felhasználásával állítottam elő a katalizátorokat (3.3. Táblázat).

3.4. Táblázat

Az impregnálás előtt kalcinált és mechano-kémiaailag nem módosított kaolin felhasználásával előállított katalizátorok elemösszetétele, %

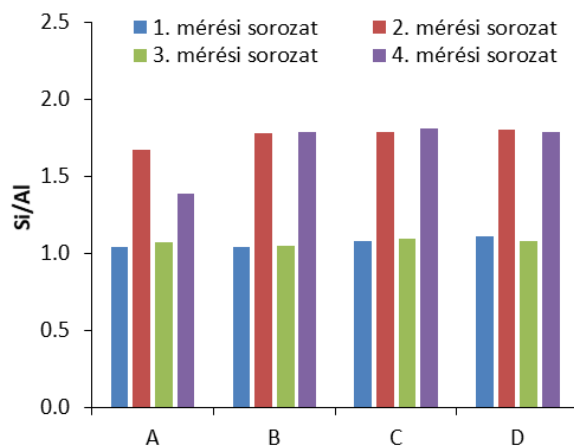
	1. mérési sorozat	2. mérési sorozat	3. mérési sorozat	4. mérési sorozat
Na	11,16	13,07	10,78	12,77
Mg	0,39	-	0,43	-
Al	17,72	13,15	17,56	12,86
Si	19,10	23,5	19,21	23,29
K	0,45	0,23	0,53	0,24
Fe	0,42	0,13	0,52	0,11
Ni	6,92	5,36	7,15	6,46
O	43,83	44,57	43,82	44,27

3.5. Táblázat

Az impregnálás előtt kalcinált és mechano-kémiaailag módosított kaolin felhasználásával előállított katalizátorok elemösszetétele, %

	1. mérési sorozat	2. mérési sorozat	3. mérési sorozat	4. mérési sorozat
Na	12,51	12,41	10,49	13,62
Mg	0,58	-	0,43	-
Al	17,36	12,87	18,29	12,99
Si	19,24	23,2	19,69	23,18
K	0,42	0,19	0,54	-
Fe	0,36	0,19	0,70	0,13
Ni	6,27	6,94	5,35	5,75
O	43,25	44,21	44,51	44,33

A 3.3. ábra a katalizátorok Si/Al arányát mutatják. Ennek azért van jelentősége, mert nagyobb Si/Al a nagyobb savasság miatt jelentősebb mértékben képes a polimerekben lévő makromolekulák C-C kötéseit felhasítani, ezáltal nagyobb mértékű krakkoló aktivitás érhető el. Az eredmények alapján elmondható, hogy a ZSM-5 katalizátor módosított kaolin alapú katalizátorokhoz történő hozzákeverése minden esetben nagyobb Si/Al arányokat eredményezett. Más részről az is jól látszik, hogy sem a mechano-kémiai előkezelésnek, sem pedig az előzetes kalcinálásnak nem volt lényeges hatása a katalizátorok Si/Al arányára, mert az ezekben az esetekben 1 körüli értékeknek adódott.



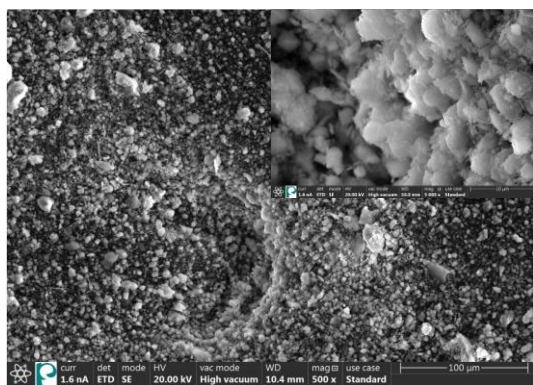
3.3. ábra

Az impregnálás előtt kalcinált kaolin felhasználásával előállított katalizátorok

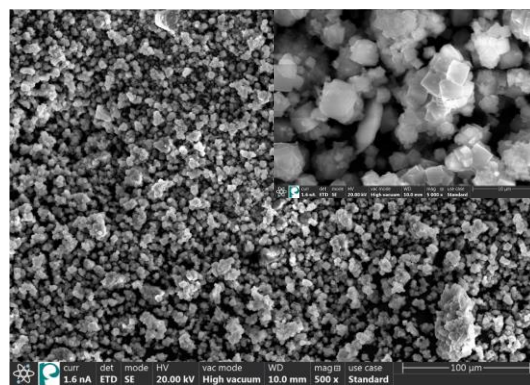
(A – Az impregnálás előtt nem kalcinált és mechano-kémiaailag nem módosított; B – Az impregnálás előtt nem kalcinált és mechano-kémiaailag módosított; C – Az impregnálás előtt kalcinált és mechano-kémiaailag nem módosított; D – Az impregnálás előtt kalcinált és mechano-kémiaailag módosított)

3.2 A katalizátorok morfológiája

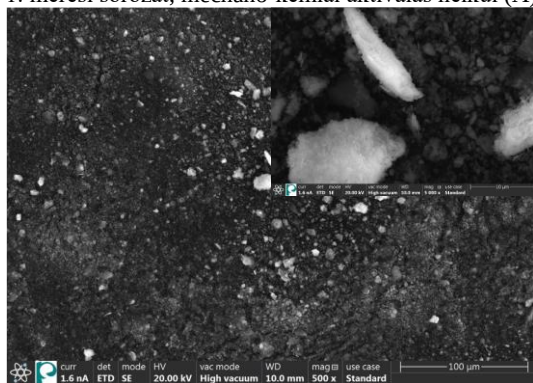
Az előállított katalizátorok morfológiáját SEM módszerrel is megvizsgáltuk (Apreo S LoVac berendezés (FEI/ThermoFischer)). Az eredményeket a 3.4. és a 3.5. ábrák mutatják.



1. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválás nélkül (A)



1. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválással (B)



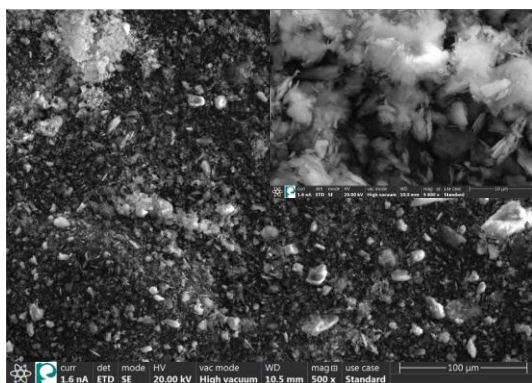
2. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválás nélkül (C)



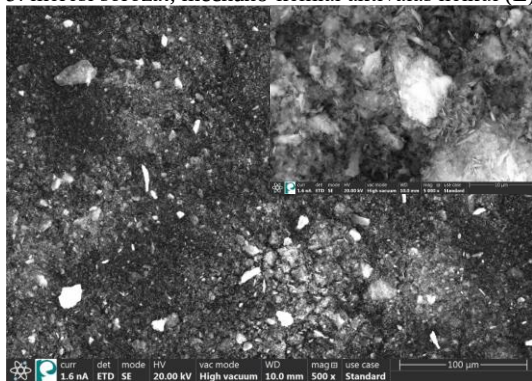
2. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválással (D)

3.4. ábra

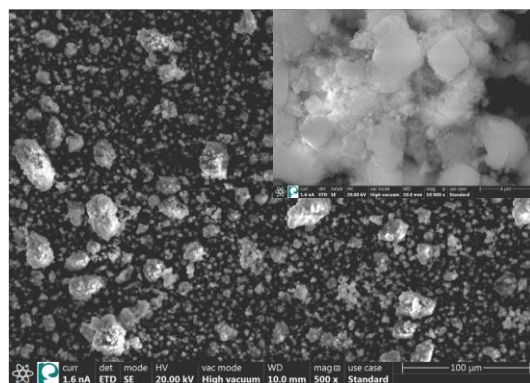
Az impregnálás előtt nem kalcinált kaolin felhasználásával előállított katalizátorok SEM felvételei



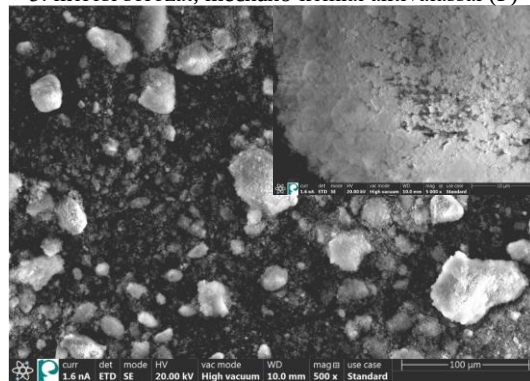
3. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválás nélkül (E)



4. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválás nélkül (G)



3. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválással (F)



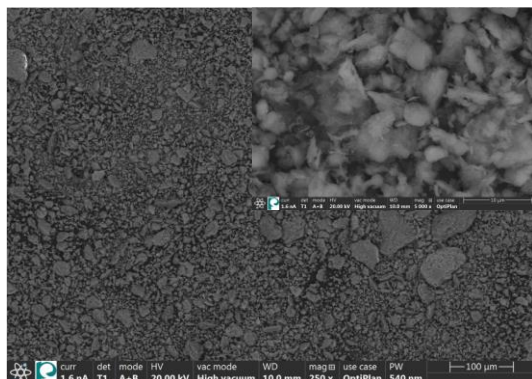
4. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválással (H)

3.4. ábra

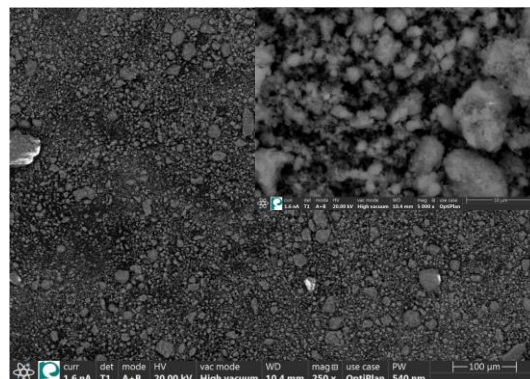
Az impregnálás előtt nem kalcinált kaolin felhasználásával előállított katalizátorok SEM felvételei (folytatás)

Azoknál a katalizátoroknál, melyeknél impregnálás előtt nem alkalmaztam kalcinálást nagyon vegyes eredmények születtek. A (B) jelű képen jó látszanak a szabályos kristályok, amik láthatóan nagy mennyiségben vannak jelen. Ebből lehet következtetni, hogy sikerült kialakítani a zeolit szerkezetet. Ennek a katalizátornak a mechano-kémiai aktiválás nélkül párja (A) eseten viszont az látható, hogy bár elkezdődött a szerkezet megváltozása, a kaolinitre jellemző lemezesség továbbra is megfigyelhető. A 2. mérési sorozatnál mindkét esetben megfigyelhetőek az apróbb kristályok mellett nagyobbak is. Ezeken valószínűleg az előzetesen hozzáadott ZSM-5 katalizátor látható, míg a nagyobb, fehér elemek a kaolinit kristályai. A kétszer kalcinált katalizátoroknál közel azonos eredményeket mutattak. Mindegyik esetben homogén rendszert kaptam. Az (A) képen a metakaolinhoz közeli szerkezet látható, ami eltér a többitől. A (B)-(H) képeken viszont minden esetben az látható, hogy elkezdődött a zeolit szerkezet kialakulása, azonban annak szerkezetében kisebb mértékben jelentek meg a zeolitra jellemző szabályos kristályok. Továbbá az is megfigyelhető, hogy a 2. mérési sorozatnál a hozzáadott ZSM-5 nem okoz éles kontrasztot a

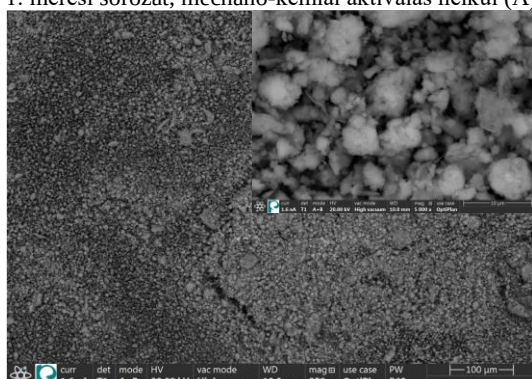
szemcseméretet tekintve, így az nem kivehető, ellenben a **3.4. ábrán** látható 2. mérési sorozati felvételein.



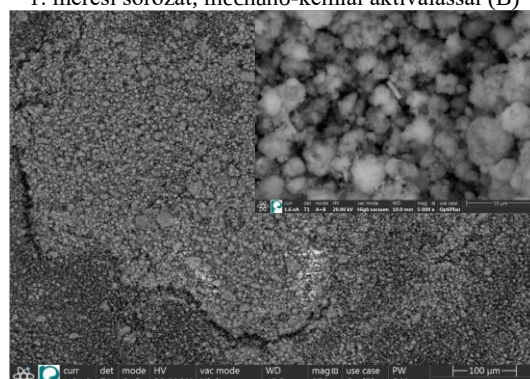
1. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválás nélkül (A)



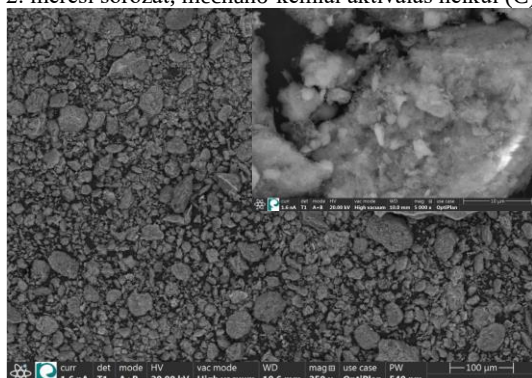
1. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválással (B)



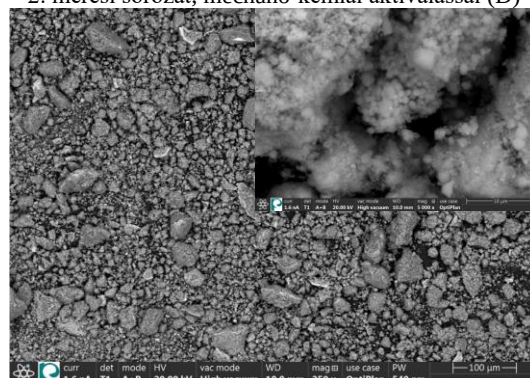
2. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválás nélkül (C)



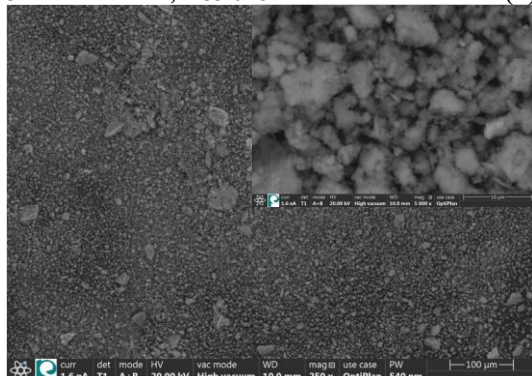
2. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválással (D)



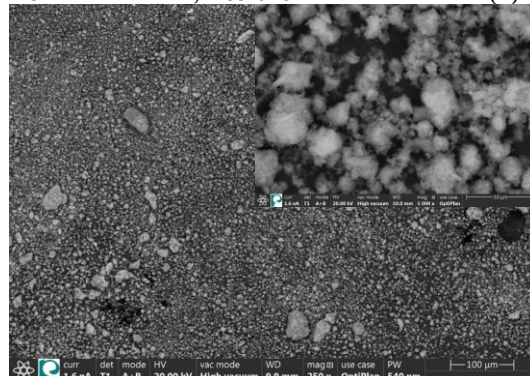
3. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválás nélkül (E)



3. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválással (F)



4. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválás nélkül (G)

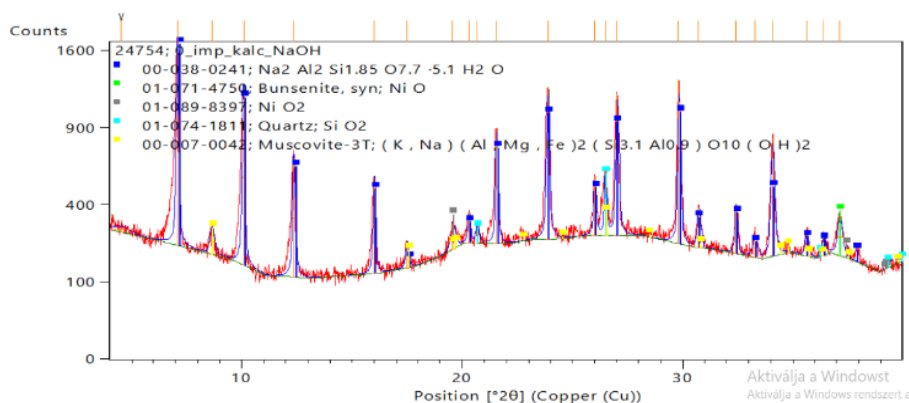


4. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválással (H)

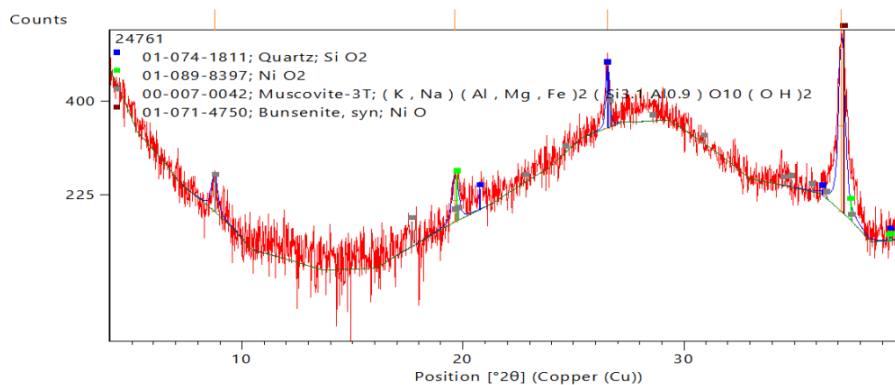
3.5. ábra

Az impregnálás előtt kalcinált kaolin felhasználásával előállított katalizátorok SEM felvételei

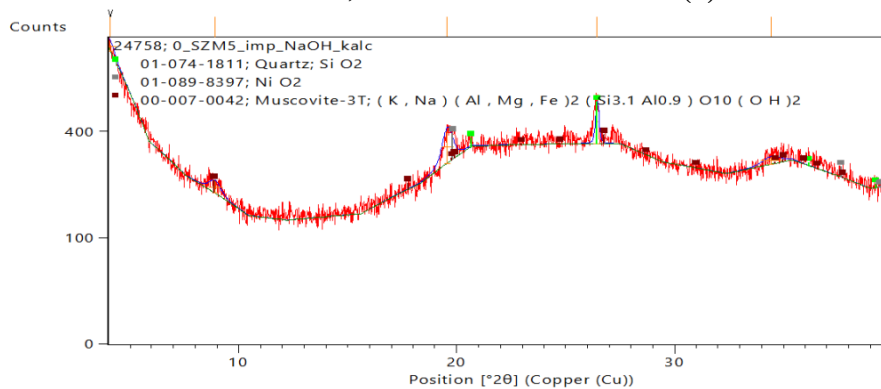
A 3.6. és 3.7. ábrán láthatóak a katalizátorok XRD spektrumai. Az előzetesen nem kalcinált kaolinoknál megállapítható, hogy szinte az összes esetben amorf termék keletkezett, kivételt képezve ez alól az (A) (E) és a (G) jelű katalizátor, ahol szépen látszanak a csúcsokon, hogy kristályos termék keletkezett, ez utal a zeolit szerkezetre. A nikkel tartalom ezen mérés eredményei alapján a (B) és az (F) jelű katalizátoroknál volt a legjelentősebb. Továbbá megfigyelhető, hogy abban az esetben, amikor a kaolin nem esett át mechano-kémiai aktiváláson, minden esetben volt jelen muszkovit, ami egy kristályos szerkezetű kálium-alumínium-szilikát [39][38]. Emellett megállapítható, hogy kvarc minden esetben jelen volt.



1. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválás nélkül (A)



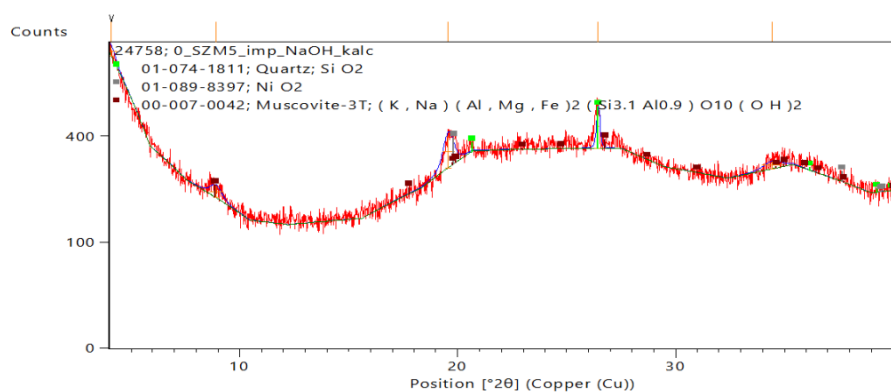
2. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválás nélkül (B)



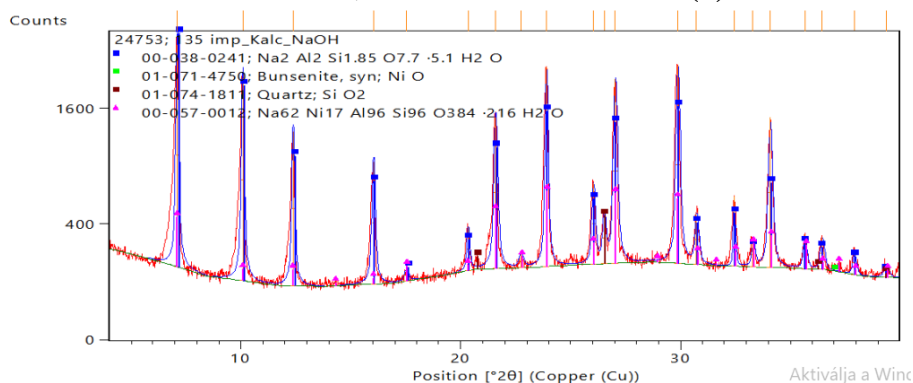
3. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválás nélkül (C)

3.6. ábra

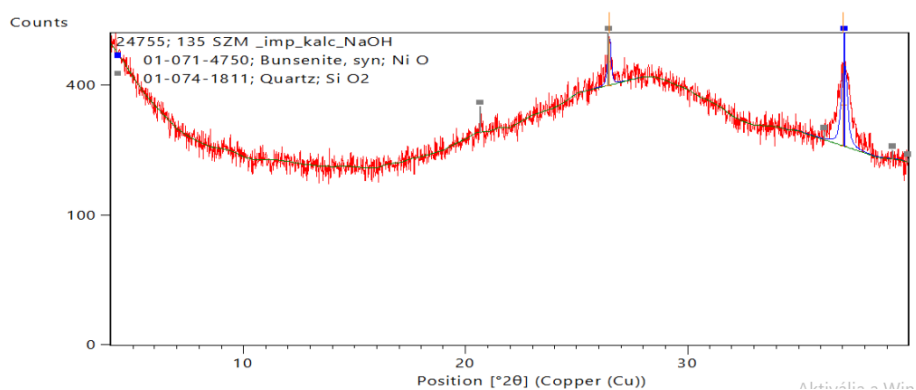
Az impregnálás előtt nem kalcinált kaolinok XRD spektrumai



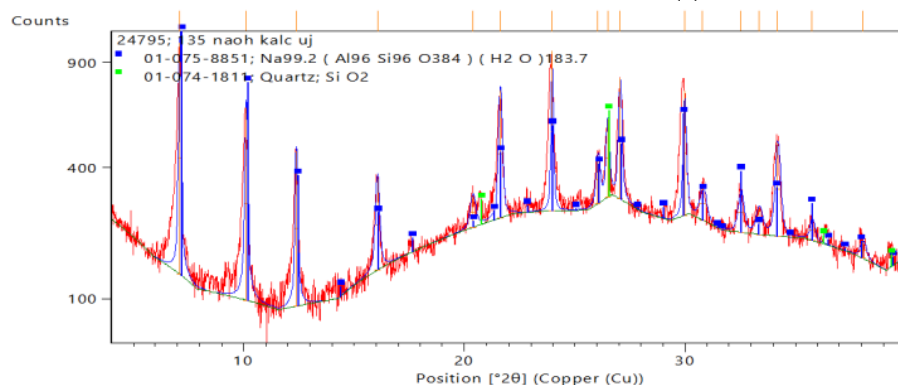
4. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválás nélkül (D)



1. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválással (E)



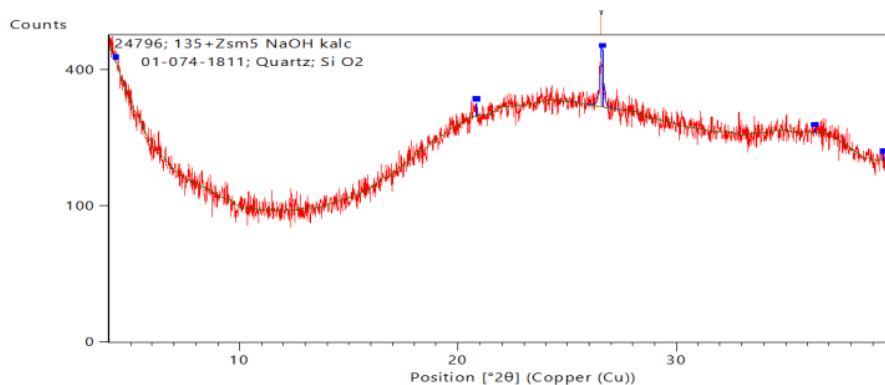
2. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválással (F)



3. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválással (G)

3.6. ábra

Az impregnálás előtt nem kalcinált kaolinok XRD spektrumai

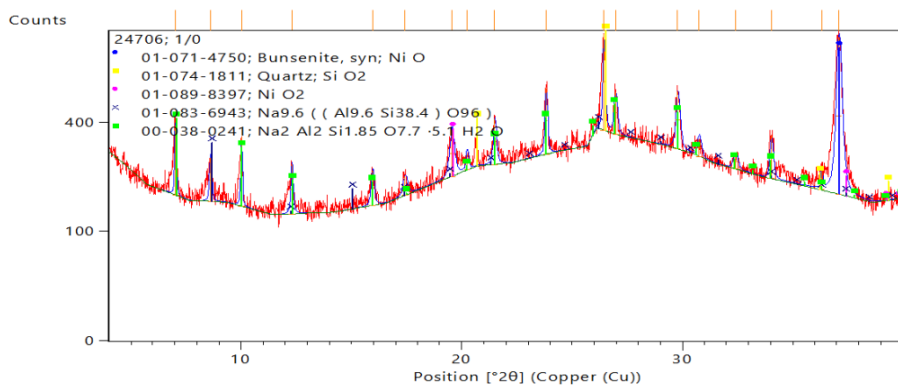


4. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválással (H)

3.6. ábra

Az impregnálás előtt nem kalcinált kaolinok XRD spektrumai

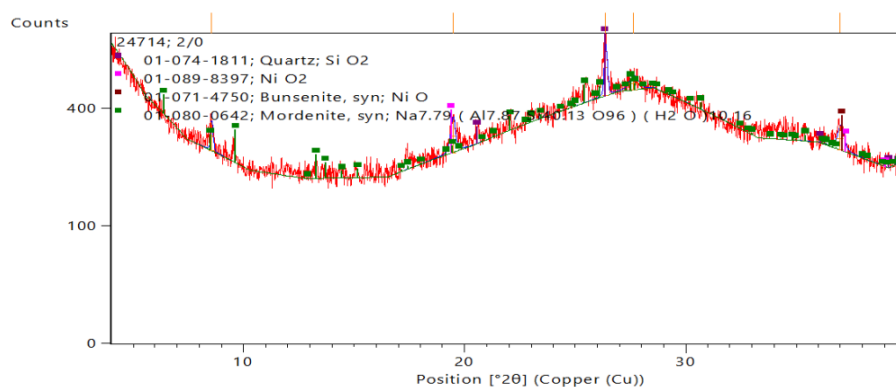
Az előzetesen kalcinált katalizátorok esetében többségében szintén az amorf szerkezet uralkodik, ez a **3.7. ábrán** látható. Egyedül az (A) képen látható eredmény enged következtetni arra, hogy a zeolit szerkezet kialakult. Ennek egyik oka lehet, hogy ezen kaolin előzetesen nem volt mechano-kémiaailag aktiválva, így ez csak egy termikus kezelést kapott. Megfigyelhető, hogy amelyik sorozathoz ZSM-5 katalizátort kevertem, abban az esetben az amorf jelleg dominál. Ez annak köszönhető, hogy a lúgos kezelés során a ZSM-5 szerkezetben lévő szilícium-atomok mennyisége csökken, így a szabályos kristályszerkezet megváltozik. Továbbá érdemes megemlíteni, hogy ezen katalizátorok esetében mindegyiknél keletkezett mordenit, ami egy kristályos nátrium-kálium-kalcium-alumínium-szilikát [39]. További érdekesség, hogy az előzetesen kalcinált katalizátorok eredményei több, változatosabb összetételű nátrium-alumínium-szilikátot tartalmaz, ellenben amikor nem volt ilyen lépés. Itt is megfigyelhető az összefüggés az előzetesen hozzáadott ZSM-5 jelenléte és az elkészített katalizátorban jelen lévő mordenit között.



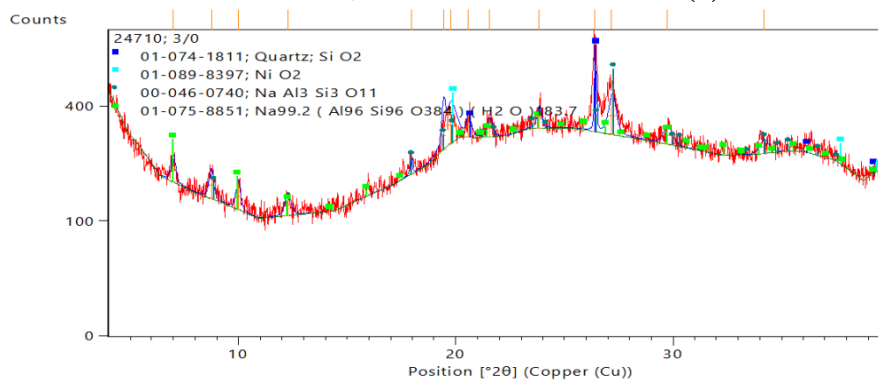
1. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválás nélkül (A)

3.7. ábra

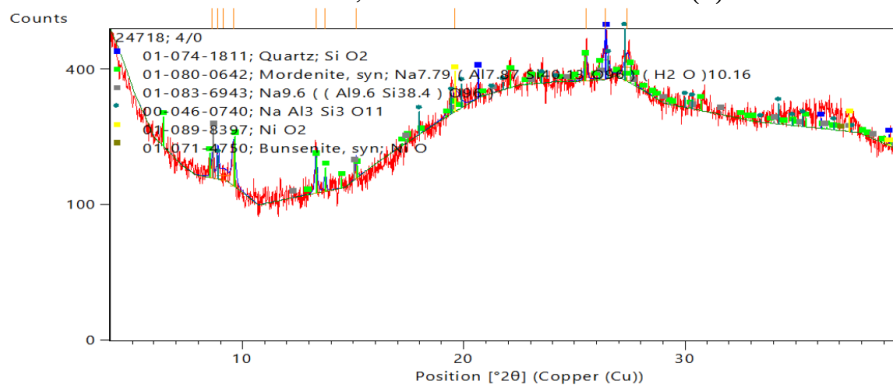
Az impregnálás előtt kalcinált kaolinok XRD spektrumai



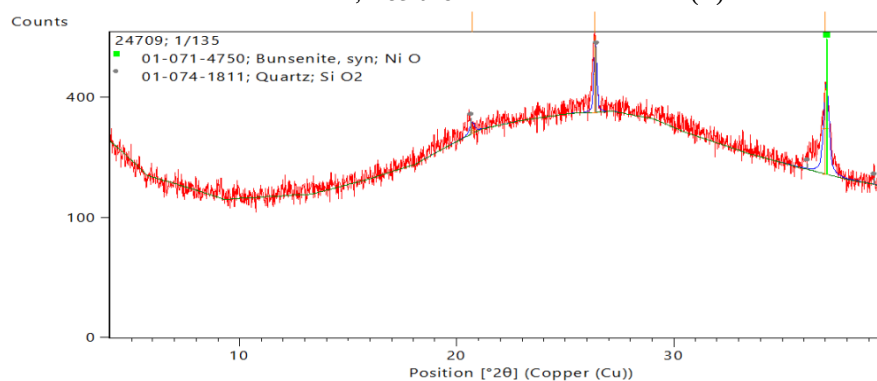
2. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválás nélkül (B)



3. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválás nélkül (C)



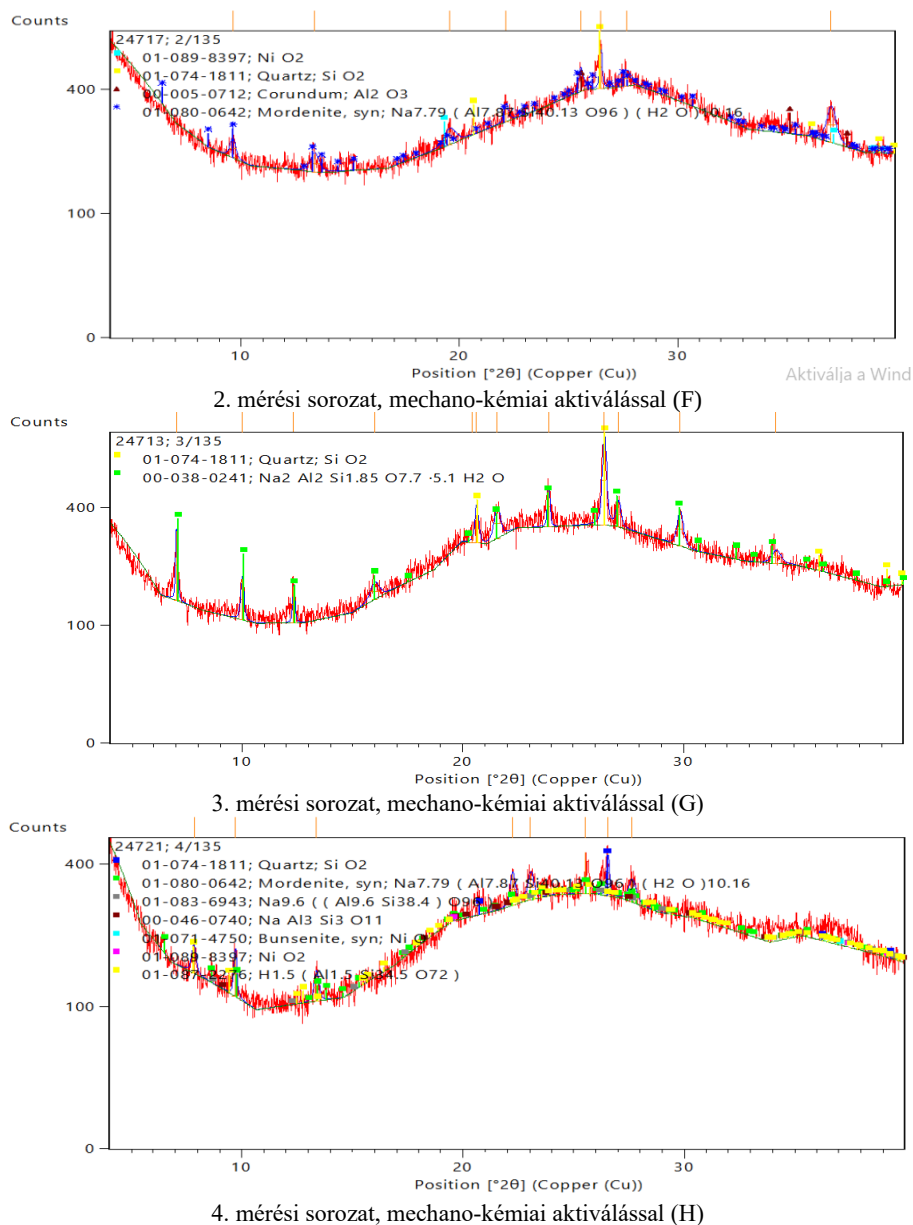
4. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválás nélkül (D)



1. mérési sorozat, mechano-kémiai aktiválással (E)

3.7. ábra

Az impregnálás előtt kalcinált kaolinok XRD spektrumai



3.7. ábra

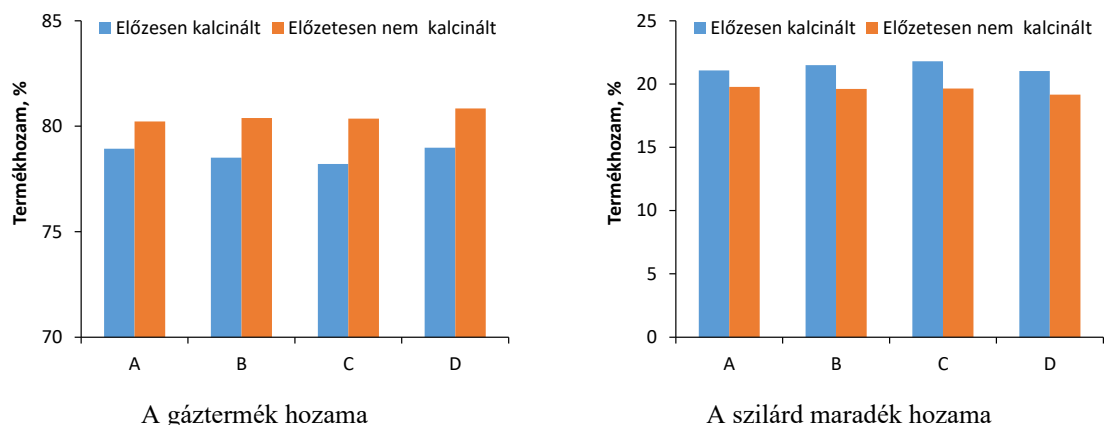
Az impregnálás előtt kalcinált kaolinok XRD spektrumai

3.3 A katalizátorok alkalmazhatósága elgázosítási kísérletekben

A fent említett szempontok alapján kiválasztott katalizátorokat biomassza hulladék elgázosítás során alkalmaztam, melyeknek eredményeit ebben a fejezetben ismertetném.

3.3.1 Termékhozamok

A 3.8. ábrán látható az elgázosítás során kapott gáztermékek és szilárd maradékok hozamainak változása. Az elgázosítás során vígőzt nem alkalmaztam, folyadék halmazállapotú terméket nem kaptam.

**3.8. ábra**

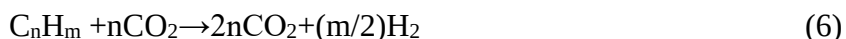
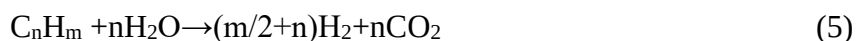
A termékhozamok alakulása

(A - 1. mérési sorozat, mechano-kémiaiilag nem előkezelt; B - 1. mérési sorozat, mechano-kémiaiilag előkezelt; C - 2. mérési sorozat, mechano-kémiaiilag nem előkezelt; D - 2. mérési sorozat, mechano-kémiaiilag előkezelt)

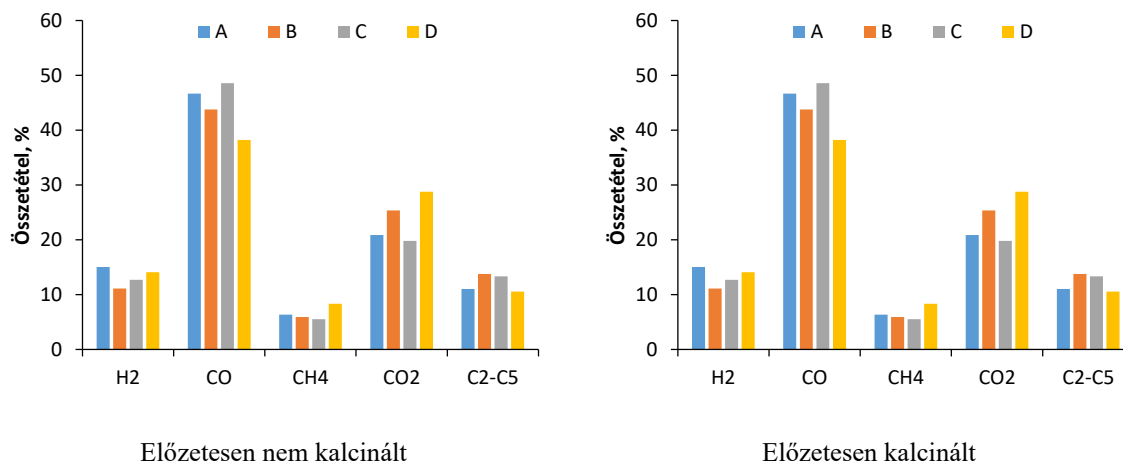
Az eredmények alapján jól látható, hogy azon katalizátoroknál, melyeknél a kaolint az impregnálás előtt nem kalcináltam, rendre nagyobb gázhozamokat tapasztaltam. Érdekes azonban megemlíteni, hogy a ZSM-5 zeolit alkalmazása nem növelte a gáztermékek mennyiségét. Ez arra enged következtetni, hogy a kaolinból a fenti módszerekkel előállított katalizátorok krakkoló és elgázosító folyamatokban mutatott aktivitása a szintetikus zeolitéval volt összemérhető. Ennek azért van jelentősége, mert így egy természetes anyagból kiindulva lehetőség van olyan katalizátor létrehozására, mely katalitikus aktivitása a mesterséges zeolitéval összemérhető.

3.3.2 A gáztermékek összetétele

A 3.9. ábrán a gáztermékek százalékos összetétele látható. Elmondható, hogy a gáztermékek jelentős mennyiségben szén-monoxidot, hidrogént, szén-dioxidot és egyéb kis szénatom-számú szénhidrogéneket tartalmaztak. Szakirodalmi adatok alapján az elgázosítás során az alábbi főbb reakciók játszódnak le (1)-(6) [36].



Az eredményekből az is jól látható, hogy azon katalizátorok esetében, amik kétszer voltak kalcinálva, azok közül mindkét esetben az (A) és a (D) jelű katalizátorok használatával sikerült a legtöbb hidrogént előállítani. Ez az eredmény összhangban van az elemösszetétel során kapott eredményekkel, amelyek azt mutatják, hogy ezen két katalizátor tartalmazza a legtöbb nikkelt.



3.9. ábra

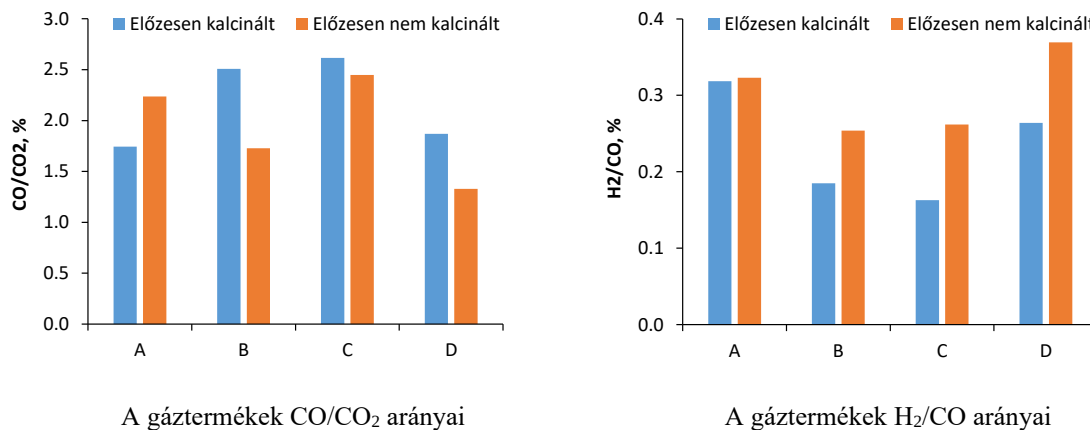
A gáztermékek összetétele

(A - 1. mérési sorozat, mechano-kémiaiilag nem előkezelt; B - 1. mérési sorozat, mechano-kémiaiilag előkezelt; C - 2. mérési sorozat, mechano-kémiaiilag nem előkezelt; D - 2. mérési sorozat, mechano-kémiaiilag előkezelt)

Továbbá érdemes megemlíteni, hogy minden esetben a szén-monoxid volt a domináns komponens, és a legkevesebb metánból képződött. A szakirodalmi adatokhoz viszonyítva a hidrogén mennyisége alacsonynak mondható, mely oka az volt, hogy a kísérletek során nem alkalmaztam vízgőzt. Az egyes katalizátorok hatása között az előállítás előtti kalcinálást tekintve nem tapasztaltam lényeges különbségeket, bár előzetes kalcinálás nélkül a hidrogéntartalom (8,5-13,1% → 11,1-15,1%) és a CO₂ tartalom (19,9-23,6% → 19,8-28,8%) nagyobb, a CO (41,1-52,0% → 38,2-48,6%) tartalom pedig kisebb volt, mint az impregnálás előtt nem kalcinált katalizátoroknál.

A gáztermékekben megtalálható H₂, CO és CO₂ egymáshoz viszonyított mennyiségéről a **3.10. ábra** ad információt. Itt mindkét arányt vizsgálva megállapítható, hogy a CO/CO₂ arányt tekintve az (A) eset a többitől különbözik. Ez azért lehet, mert ebben az esetben a kaolin a vegyszeres kezelések előtt sem termikus, sem pedig mechano-kémiai aktiváláson nem esett át. A CO/CO₂ arányok a 1,33-2,61 tartományban változtak, és az előbb említett (A) esettől eltekintve, minden előállítási módnál az előzetesen nem kalcinált katalizátorok eredményezték a nagyobb értékeket. Vagyis, az előzetes kalcinálás hatására több CO és kevesebb CO₂ keletkezett. Ennek valószínűleg az volt az oka, hogy ezen katalizátorok

elősegítették a Boudouard reakció $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CO}$ irányba történő eltolódását. Ez a feltételezés összhangban van a hozam adatokkal is, melyek azt mutatták, hogy a kalcinált katalizátorok esetében kevesebb kokszos szilárd maradék keletkezett.



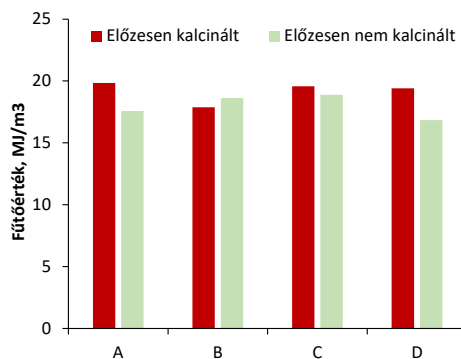
3.10. ábra

A gáztermékek CO/CO₂ és H₂/CO arányai

(A - 1. mérési sorozat, mechano-kémiaailag nem előkezelt; B - 1. mérési sorozat, mechano-kémiaailag előkezelt; C - 2. mérési sorozat, mechano-kémiaailag nem előkezelt; D - 2. mérési sorozat, mechano-kémiaailag előkezelt)

A H₂/CO arányt vizsgálva elmondható, hogy minden esetben az előzetesen nem kalcinált katalizátorral kaptam magasabb értéket, vagyis az impregnálás előtt alkalmazott kalcinálás kedvezőtlenül hatott a hidrogén keletkezését eredményező (3), (5) és (6) reakciók lejátszódására.

A 3.11. ábra szemlélteti a keletkezett gázok fűtőértékét. A gáztermékek fűtőértéke előzetes kalcinálással nem alkalmazó katalizátor előállítás során 17,6-18,9 MJ/kg értékek között, míg az előzetes kalcinálás is alkalmazó eljárással készített katalizátorok jelenlétében végzett elgázosításkor 17,9-19,9 MJ/kg értékek között változtak. Általánosságban elmondható, hogy az (A) jelű előállítási módszertől eltekintve, az utóbbi esetben nagyobb fűtőértékek adódtak.

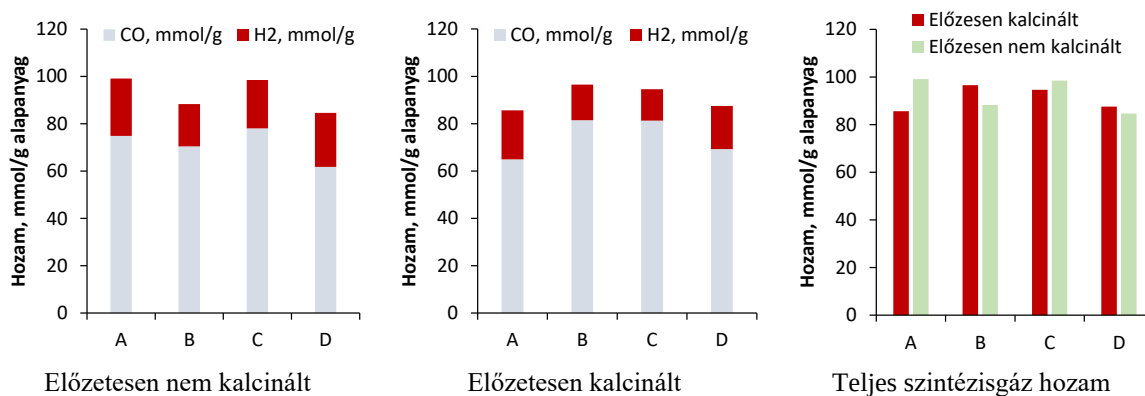


3.11. ábra

A gáztermékek fűtőértékei

(A - 1. mérési sorozat, mechano-kémiaailag nem előkezelt; B - 1. mérési sorozat, mechano-kémiaailag előkezelt; C - 2. mérési sorozat, mechano-kémiaailag nem előkezelt; D - 2. mérési sorozat, mechano-kémiaailag előkezelt)

A szintézisgáz (hidrogén, CO) hozamának adatait a **3.12. ábra** tartalmazza. Ezen eredmények alapján megállapítható, hogy az (A) és a (B) előállítási módoknál a kalcinálásnak jelentősebb a hatása a szintézisgáz mennyiségére, mint a (C) és a (D) esetben. Ugyanakkor érdemes megemlíteni, hogy az (A) és a (C) előállítási módnál a kalcinálás csökkentette, a (B) és a (D) módszer esetében viszont növelte a szintézisgáz mennyiségét. Vagyis, a mechano-kémiai előkezelés függetlenül a ZSM-5 katalizátor jelenlététől előnyösen hatott a szintézisgáz összesített mennyiségére.



3.12. ábra

A szintézisgáz hozama

(A - 1. mérési sorozat, mechano-kémiaailag nem előkezelt; B - 1. mérési sorozat, mechano-kémiaailag előkezelt; C - 2. mérési sorozat, mechano-kémiaailag nem előkezelt; D - 2. mérési sorozat, mechano-kémiaailag előkezelt)

4 Összefoglalás

A TDK munkám során elsődleges célom természetes alapanyagból (kaolin) kiindulva olyan zeolit szerkezet előállítása volt, melyet szintézisgáz-tartalmú anyagáramok előállítására lehet alkalmazni. A kedvezőbb dehidrogéneződési folyamatok miatt, a katalizátorok felületére nikkelt vittem fel. Munkám során megvizsgáltam a kaolin előkészítésének, hőkezelésének és szintetikus ZSM-5 katalizátorral történő kombinálásának hatását is. Megfigyeltem, hogy ZSM-5 katalizátor jelenléte elsősorban a Si/Al arányra volt hatással, ugyanakkor a katalizátor előállítással alkalmazott körülmények roncolták azok kristályszerkezetét. A katalizátorok előkezelésének egyéb paraméterei csak kis mértékben voltak hatással azok elemösszetételére, ugyanakkor a morfológiájukban már nagyobb mértékű különbségeket lehetett megállapítani. Az előzetes eredmények alapján kiválasztottam a legalkalmasabbnak vélt katalizátorokat, melyekkel mezőgazdasági biomassa elgázosítását vizsgáltam. Az elgázosítás során kapott eredmények alapján megállapítottam, hogy az előzetes kalcinálás esetében kevesebb gáztermék keletkezett, mint a nem kalcinált katalizátorok alkalmazásakor. A gáztermékek esetében a CO mennyisége volt a meghatározó, melynél a kaolin előzetes mechano-kémiai aktiválása kevesebb szén-monoxidot eredményezett. Más részből, az kaolinok előzetes kalcinálása csökkentette a termékek H_2/CO arányt.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Miskolczi Norbert Tanár Úrnak, akinek szakmai iránymutatása nélkül nem készülhetett volna el ez a dolgozat. Hálás vagyok a rengeteg konzultációért, melyeken minden problémámra megoldást talált, valamint, hogy bármikor tudott fogadni kérdéseimmel. Köszönöm a fáradhatatlan munkáját, melyet a beszámoló folyamatos javítására fordított.

Továbbá köszönetet szeretnék mondani Csutorás Beatrixnak és László Andreának, akik tapasztalataik révén mind a laboratóriumban, mind a dolgozatom írása közben hatalmas segítségemre voltak. Köszönöm türelmüket, melyet a kezdeti időszakban tanúsítottak felém, és hogy bármikor szívesen segítségemre voltak.

Külön köszönetet szeretnék mondani Őze Csillának, aki nagy segítséget nyújtott a műszeres mérések során. Hálás vagyok az ember feletti munkájáért, mellyel rengeteget segített, hogy el tudjam végezni a kutatásomat.

Végül, de nem utolsó sorban szeretném megköszönni Zsinka Viktóriának, aki önzetlenül segített a laboratóriumi munkám során, illetve mikor szükségem volt szakmai tapasztalatára, bármikor számíthattam rá.

Irodalomjegyzék

- [1] M. Paradas, K. Reid és H. Murray, „Kaolin: processing, properties and applications.” *Applied Clay Science* 6(2), pp. 87-119, 1991
- [2] <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/kaolinite> [megtekintve: 2024. március 24.]
- [3] V. Vágvolgyi, „Módosított felületű kaolinit agyagásványkomplex analitikai vizsgálata.”, 2008
- [4] K. Györfi, V. Vágvolgyi, B. Zsirka, E. Horváth, R. K. Szilágyi, K. Baán, S. Balogh és J. Kristóf, „Kaolins of high iron-content as photocatalysts: Challenges of acidic surface modifications and mechanistic insight.” *Applied Clay Science* 195, pp. 105722, 2020
- [5] T. Szederkényi és B. Molnár, „Acta Mineralogica-Petrographica”, 1980.
- [6] E. Flaningen, J. Jansen és H. van Bekkum, „Introduction to Zeolite Science and Practice.”, 1991
- [7] <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167299101802573> [megtekintve: 2024. március 24.]
- [8] <https://academic.oup.com/nsr/article/9/9/nwac045/6545815?login=true>. [megtekintve: 2024. március 24.]
- [9] K. Márton, „Hierarchikus pórusrendszerű MCM-22 zeolit katalizátorok előállítása, fizikai-kémiai és katalitikus tulajdonságai.”, 2011.
- [10] https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/zeolites-market-76442083.html?gad_source=1&gclid=CjwKCAiA0PuuBhBsEiwAS7fsNQFdKxvRsiAjPM34RPgn6tmKmLVIMQGOiYQvCOFRFAGVmMB2GsrIaxoCmNEQAvD_BwE [megtekintve: 2024. március 24.]
- [11] A. Khalegue, M. M. Alam, M. Hoque, S. Mondal, J. B. Haider, B. Xu, M. Johir, A. K. Karmakar, J. Zhou, M. B. Ahmed és M. A. Moni, „Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: A review.”, *Environmental Advances* 2, pp. 100019, 2020
- [12] <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr020060i>. [megtekintve: 2024. március 24.]
- [13] L. Ayele, J. Pérez-Pariente, Y. Chebude és I. Díaz, „Conventional versus alkali fusion synthesis of zeolite A from low grade kaolin.”, *Applied Clay Science* 132-133, pp. 485-490, 2016.
- [14] <https://link.springer.com/article/10.1134/S2070050409040096>. [megtekintve: 2024. március 24.]
- [15] J. Wang, Y. Xu, L. Wang, L. Zao, Q. Wang, D. Cui, Z. Long és X. Huang, „Recovery of rare earths and aluminum from FCC catalysts manufacturing slag by stepwise leaching and selective precipitation,” *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5(4), pp. 3711-3718, 2017.
- [16] Hartati, D. Prasetyoko, M. Santoso, I. Qoniah, W. L. Leaw, P. B. D. Firda és H. Nur, „A review on synthesis of kaolin-based zeolite and the effect of impurities,” *Journal of the Chinese Society*, 67(6), pp. 911-936, 2020.
- [17] <https://www.intechopen.com/chapters/64251> [megtekintve: 2024. március 24.]
- [18] O. Ajayi, S. Adefila és A. Atta, „Novel method of metakaolin dealumination - preliminary investigation,” *Journal of Applied Sciences Research*, 6(1), pp. 1539-1546, 2010.
- [19] E. Basaldella, R. R. Sánchez és J. Tara, „Iron Influence in the Aluminosilicate Zeolites Synthesis”, *Clays and Clay Minerals* 46, pp. 481-186, 1998.

- [20] Y. P. d. Pena és W. Rondón, „Linde Type a Zeolite and Type Y Faujasite as a Solid-Phase for Lead, Cadmium, Nickel and Cobalt Preconcentration and Determination Using a Flow Injection System Coupled to Flame Atomic Absorption Spectrometry,” *American Journal of Analytical Chemistry*, 4(8), pp. 387-397, 2013.
- [21] Cs. Őze, *Puccolános tulajdonságú cement kiegészítőanyagok vizsgálata*, 2019.
- [22] É. Makó, R. L. Frost, J. Kristóf és E. Horváth, „The Effect of Quartz Content on the Mechanochemical Activation of Kaolinite,” *Journal of Colloid and Interface Science*, 244(2), pp. 359-364, 2001.
- [23] I. Balczár, T. Korim, A. Kovács és É. Makó, „Mechanochemical and thermal activation of kaolin for manufacturing geopolymer mortars,” *Ceramics International*, 42(14), pp. 15367-15375, 2016.
- [24] <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=5380> [megtekintve: 2024. március 24.]
- [25] <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=5288> [megtekintve: 2024. március 24.]
- [26] Y. Wang, C. Wang, L. Wang, L. Wang és F.-S. Xiao, „Zeolite Fixed Metal Nanoparticles: New Perspective in Catalysis”, *Accounts of Chemical Research* 54(11), pp. 2579-2590., 2021
- [27] K. Badvi és V. Javanbakht, „Enhanced photocatalytic degradation of dye contaminants with TiO₂ immobilized on ZSM-5 zeolite modified with nickel nanoparticles,” *Journal of Cleaner Production*, 280(2), pp. 124518, 2021.
- [28] E. Iliopoulou, S. Stefanidis, K. Kalogiannis, A. Delimitis, A. Lappas és K. Triantafyllidis, „Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite,” *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, pp. 281-290, 2012.
- [29] Q. Sun, N. Wang és J. Yu, „Advances in Catalytic Applications of Zeolite-Supported Metal Catalysts”, *Advanced Materials* 33(51), pp. 2104442, 2021.
- [30] B. S. Kwak, J. S. Lee, J. S. Lee, B.-H. Choi, M. J. Ji és M. Kang, „Hydrogen-rich gas production from ethanol steam reforming over Ni/Ga/Mg/Zeolite Y catalysts at mild temperature”, *Applies Energy* 88(12), pp. 4366-4375, 2011.
- [31] J. Xu, L. Chen, K. F. Tan, A. Borgna és M. Saeys, „Effect of boron on the stability of Ni catalysts during steam methane reforming.”, *Journal of Catalysis* 261(2), pp. 158-165, 2009.
- [32] R. Ryczowski, J. Goscińska, R. Panek, W. Franus, K. Przybysz és J. Grams, „Sustainable nickel catalyst for the conversion of lignocellulosic biomass to H₂-rich gas,” *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(18), pp. 10708-10722, 2021.
- [33] D. Yao, H. Yang, H. Chen és P. T. Williams, „Investigation of nickel-impregnated zeolite catalysts for hydrogen/syngas production from the catalytic reforming of waste polyethylene,” *Applied Catalysis B: Environmental*, 227, pp. 477-487, 2018.
- [34] S. Li, H. Zheng, Y. Zheng, J. Tian, T. Jing, J.-S. Chang és S.-H. Ho, „Recent advances in hydrogen production by thermo-catalytic conversion of biomass,” *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(28), pp. 14266-14278, 2019.
- [35] S. Wang, X. Li, F. Zhang, Q. Cai, Y. Wang és Z. Luo, „Bio-oil catalytic reforming without steam addition: Application to hydrogen production and studies on its mechanism,” *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(36), pp. 16038-16047, 2013.

- [36] V. Zsinka, N. Miskolczi, T. Juzsakova és M. Jakab, „Pyrolysis-gasification of biomass using nickel modified catalysts: The effect of the catalyst regeneration on the product properties,” *Journal of the Energy Institute*, 105, pp. 16-24, 2022.
- [37] Z. Khaled, A. Mohsen, A. M. Soltan és M. Kohail, „Optimization of kaolin into Metakaolin: Calcination Conditions, mix design and curing temperature to develop alkali activated binder,” *Ain Shams Engineering Journal*, 14(6), pp. 102142, 2023.
- [38] <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/xray-analysis/x-ray-diffraction>
[megtekintve: 2024. április 9.]
- [39] <http://asvanytan.nyf.hu/node/270> [megtekintve: 2024. április 9.]