XXXI. Országos Tudományos Diákköri
Konferencia
2013

Bioparaffinok izomerizációja

Készítette: **Babos Katalin**
Témavezető: Dr. Hancsók Jenő, egyetemi tanár
Konzulens: Kasza Tamás, egyetemi tanársegéd
Pannon Egyetem
Mérnöki Kar, Vegyészmérnöki és Folyamatmérnöki Intézet,
MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

Bioparaffinok izomerizációja

Készítette: Babos Katalin
Mérnöki Kar, Vegyészmérnöki és Folyamatmérnöki Intézet,
MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék
Témavezető: Prof. Dr. Hancsók Jenő, egyetemi tanár
Konzulens: Kasza Tamás, egyetemi tanársegéd

A különböző természetes trigliceridet tartalmazó olajok és származékaik motorhajtóanyagként való alkalmazása iránti igény a világon egyre nagyobb. Ennek oka – többek között – a fosszilis energiahordozók korlátozott rendelkezésre állása, a kőolajtól való függőség csökkentése és a környezet megóvása. Ezen trigliceridek (pl. napraforgó-, repceolajok) önmagukban való alkalmazása Diesel-motorokban csak jelentős mértékű átalakítással lehetséges. Ezért szükséges a természetes trigliceridek kémiai átalakítása, hogy megfelelő minőségű motorhajtóanyagokat, illetőleg keverőkomponenseket nyerjünk. Jelenleg főként a különböző növényolajokból átészterezéssel előállított biodízeleket alkalmazzák gázolajok keverőkomponenseként. Ezek azonban számos hátránnyal rendelkeznek (pl. rossz hő-, oxidációs és tárolási stabilitás, nagyobb bekerülési költség). Ezek a hátrányok kiküszöbölhetőek például a növényolajok heterogén katalitikus átalakításával (speciális hidrokrakkolásával), amely során termékként kedvező alkalmazástechnikai tulajdonságokkal rendelkező (kivéve a hidegfolyási tulajdonságokat) ún. biogázolaj keletkezik.

A főként normál-paraffinokból álló biogázolaj cetánszáma ugyan nagy (70-90), de hidegszűrhetőségi határhőmérséklete meglehetősen kedvezőtlen (CFPP > 20°C), ami korlátozza dízelgázolaj-keverőkomponensként való felhasználásukat.

Kísérleti munkám célja katalitikus átalakítással olyan természetes trigliceridből előállított, Diesel-motorok hajtására alkalmas motorhajtóanyag előállítása nagy hozammal (>75%), amely nem csak nagy cetánszámmal, hanem kedvező hidegfolyási tulajdonságokkal (hidegszűrhetőségi határhőmérséklet: -5 és -20°C között) is rendelkezik.

A kísérletek során napraforgóolajból hidrogénező katalizátoron célirányosan megválasztott műveleti paraméterek között előállított alapanyagot használtam (CFPP = +23°C; szénhidrogén összetétel: C_{17}- : 6,3%, i-C_{17}: 0,3%, n-C_{17}: 46,7%, i-C_{18}: 0,4%, n-C_{18}: 43,3%, C_{19}+: 2,0%). A kísérleteket egy 100 cm^3 hasznos térfogatú nagynyomású reaktorrendszerben végeztem el, amely minden olyan műveleti és szabályozó egységet tartalmazott, ami a nagyipari hidrogénező üzemben is megtalálható.

A nyert eredmények alapján megállapítottam, hogy a kedvezőnek talált műveleti paraméterkombinációk (340-360°C; P = 40-50 bar; LHSV = 0,75-1,0 h^{-1}, H_2/alapanyag térfogatarány: 300-400 Nm^3/m^3) mellett nagy hozammal (>95%) 70-85 cetánszámú illetve
-15 és -10°C közötti CFPP értékkel rendelkező termékek (biogázolaj) állíthatók elő. Ezek önmagukban vagy keverőkomponensként használhatók fel.

Rövidítések jegyzéke

CFPP	Cold Filter Plugging Point, hidegszűrhetőségi határhőmérséklet
HDO	Hydrodeoxygenation, hidrogénező oxigéneltávolítás
LHSV	Liquid Hourly Space Velocity, folyadékterhelés
NOME	növényolaj-zsírsav-metilészter
RME	Repceolaj-zsírsav-metilészter

Tartalomjegyzék

Bevezetés **1**

1. Irodalmi összefoglaló **2**
1.1 A bio-motorhajtóanyagok és jelentőségük 2
1.2 Biogázolaj előállítás alapanyagai 3
1.3 Bioparaffinok előállítása 4
1.3.1 Biogázolaj előállítás reakciói 4
1.3.2 Olefines kettőskötések telítése 4
1.3.3 Oxigéneltávolítás 4
1.3.4 A trigliceridek hidrogénezésének mellékreakciói 6
1.3.5 Izo-paraffinokban dús biogázolajok előállítási lehetőségei 6
1.4 Paraffinok izomerizációja 8
1.4.1 Hosszúláncú szénhidrogének izomerizáló katalizátorai 8
1.4.2 Bifunkciós katalizátorok hordozói 9
1.4.2.1 Zeolitok 9
1.4.2.2 Szilikoaluminofoszfátok 10
1.4.2.3 Amorf szervetlen oxidok 12
1.4.2.4 Szilárd savak 13
1.4.3 Fémkomponensek 14
1.4.4 Hidroizomerizáció és hidrokrakkolás mechanizmusa 14
1.4.5 Hidroizomerizáló katalizátor kiválasztásának szempontjai 16
1.5 Irodalmi eredmények összefoglalása 17
1.6 Célkitűzés 18

2. Kísérleti rész: anyagok, módszerek **19**
2.1 Kísérleti program 19
2.2 Kísérleti berendezés 19
2.3 Felhasznált anyagok és előkészítésük 22
2.4 Kísérleti módszer 22
2.5 Analitikai vizsgálati módszerek 23

3. Kísérleti rész: eredmények, értékelés **24**
3.1 A termékek hozamának változása a műveleti paraméterek függvényében 24
3.2 A termék összetételének változása a műveleti paraméterek függvényében 26
3.3 A céltermék alkalmazástechnikai tulajdonságainak változása a műveleti paraméterek függvényében 28
3.4 Kedvező műveleti paraméterek azonosítása 30

4. Összefoglalás **32**

Köszönetnyilvánítás **33**

Irodalomjegyzék **34**

Bevezetés

Napjainkban a motorhajtóanyagok iránti igény folyamatosan növekedik. Az igények kielégítése főként fosszilis eredetű alapanyagokkal, kőolaj, földgáz történik, azonban a gazdaságosan rendelkezésre álló készletek mennyisége csökken, ami az árak növekedéséhez vezet. Emellett a növekvő felhasználás egyre több környezetvédelmi problémát vet fel, ilyen például a CO_2 kibocsátás növekedése, SO_x, NO_x emisszió. A fosszilis energiakészletek és a környezet megóvása érdekében számos nemzetközi egyezmény született, amelyeket az Európai Unió irányelvekben rögzített, és a motorhajtóanyag szabványokba is beépített. Az előírások betartása miatt napjainkban számos kutatási tevékenység irányul a csökkentett heteroatom-tartalmú, kevés aromás- és olefin típusú vegyületet tartalmazó hajtóanyagokra, amelyek részben vagy egészben megújuló vagy megújítható forrásból származnak. A motorbenzinek és dízelgázolajok kedvező vegyületei az izo-paraffinok, amelyek kielégítő oktánszámot és cetánszámot valamint kiváló hidegfolyási tulajdonságokat biztosítanak a motorhajtóanyagoknak. A dízelgázolaj forrásponttartományába eső izo-paraffinok előállíthatók olyan, főként normál-paraffint tartalmazó szénhidrogén elegyből, amelyet trigliceridek katalitikus hidrogénezésével állítanak elő. Az így kialakított bio-motorhajtóanyagot nevezzük biogázolajnak, amely önmagában vagy keverőkomponensként Diesel-motorok hajtóanyagaként kiválóan alkalmazható.

1. Irodalmi összefoglaló

1.1 A bio-motorhajtóanyagok és jelentőségük

A fosszilis energiahordozók korlátozott rendelkezésre állása, a szigorodó környezetvédelmi előírások és ezzel egyidőben a növekvő fogyasztói igények a bio-motorhajtóanyagok kutatását és elterjedését sürgetik. Mára a leginkább használt megújuló motorhajtóanyag a cukor alapon előállított bioetanol és a főként növényolajok metanolos vagy etanolos átészterezéséből származó biodízelek, amelyeket motorbenzin és dízelgázolaj keverőkomponensként használnak. Ezek az ún. első generációs bio-motorhajtóanyagok élelmezési célra is alkalmas növényekből készülnek, így a népesség növekedése miatt élelmezési problémákat okozhatnak. A biodízel szerkezetéből adódó kedvezőtlen alkalmazástechnikai tulajdonságai (pl.: rossz oxidációs- és hőstabilitás, hidrolízis érzékenység, korróziós hajlam) miatt nem képes önmagában kielégíteni az Európai Unió célkitűzését, amely 2020-ra 10 energia% megújuló részarányt ír elő a közlekedési célú motorhajtóanyagokban [1].

Emiatt egyre több kutatás irányul a második, harmadik és negyedik generációs motorhajtóanyagokra (1. táblázat) [2].

1. Táblázat
A bio-motorhajtóanyagok csoportosítása

Első generáció	Második generáció	Harmadik generáció	Negyedik generáció
– bioetanol – növényolajok – biodízel – hagyományos motorhajtóanyagok + előzőek keverékei	– biogázolaj – bioetanol lignocellulózból – biobutanol – bio-ETBE – biometán	– nagyobb szénatomszámú alkoholok – szintetikus bio-motorhajtó-anyagok biogázból – bioparaffinok szénhidrátokból, lignocellulózból – DME	– biohidrogén – szintetikus biometán – biometanol – bio elektromos áram (energiatele-pekhez)

A második generációs bio-motorhajtóanyagok olyan motorhajtóanyagok, amelyek napjainkban gazdaságosan előállíthatók, kedvező menettulajdonságokkal rendelkeznek és kielégítik a környezetvédelemmel és fenntarthatósággal kapcsolatos nemzetközi és hazai előírásokat. Ilyen lehet például a lignocellulóz alapú bioetanol gyártása, valamint a különböző szénhidrogének elgázosításával előállított szintetikus gázolaj előállítása is. Továbbá jelentős kutatások folynak a növényolaj hidrogénezésével és izomerizációjával előállítható biogázolaj terén is.

A biogázolaj, a biodízellel ellentétben nem észterekből, hanem telített normál- és izo-paraffinokból álló tiszta szénhidrogén alapú motorhajtóanyag. Összetételéből adódóan a biogázolaj kielégíti a környezetvédelmi előírásokat, hiszen teljes életciklusát tekintve kevesebb CO_2 kibocsátást eredményez, mint a hagyományos gázolaj és a biodízel. Csökkenti a gépjárművek károsanyag-emisszióját is, mivel heteroatommentes, és nem tartalmaz aromás vagy olefin típusú vegyületeket. A biogázolaj kielégíti a fenntarthatóság követelményeit, mivel triglicerid-alapon állítható elő, és erre a nem élelmiszercélú növényolajok, hulladékolajok és állati zsiradékok is felhasználhatók. A

melléktermékként keletkező propán a finomítón belül felhasználható. A katalitikus hidrogénezéssel majd azt követő izomerizációval előállított biogázolaj kiváló alkalmazástechnikai tulajdonságokat biztosít nagy cetánszáma (kb. 75-85) és kedvező hidegtulajdonságai (CFPP -20°C) miatt, ezenkívül a hagyományos dízelgázolajéval megegyező energiasűrűséggel és jobb égési tulajdonságokkal is rendelkezik [3-6].

1.2 Biogázolaj előállítás alapanyagai

A biogázolaj előállítás alapanyagaként élelmezési vagy nem élelmezési célú növényolajok, használt sütőolajok, állati zsiradékok, algaolajok stb. egyaránt felhasználhatók, amelyekben főként triglicerid típusú vegyületek találhatók. Természetesen ezek az alapanyagok nemcsak trigliceridet, hanem mono- és diglicerideket, karbonsavakat (szabad zsírsavakat), különböző alkil-észtereket és egyéb (oxigéntartalmú) vegyületeket is tartalmazhatnak, amelyek hidrogénezéssel szintén szénhidrogénné alakulhatnak.

Szakirodalmi definíció szerint az olajnövények csoportjába a legalább 18-20% olajtartalmú növények tartoznak [7]. A legnagyobb mennyiségben jelenleg repce-, pálma-, szója- és napraforgóolajat állítanak elő. Az éghajlati viszonyok és a domborzati adottságok miatt ezeknek a növényeknek a termesztési arányai régiónként jelentősen eltérnek egymástól. Így míg a világon a pálma- és a szójaolaj gyártás adja az összetermelés kb. 60%-át, addig az Európai Unióban repcéből és napraforgóból nyerik a növényolajok jelentős hányadát. Hazánkban repcét és főként napraforgót termesztenek [8].

Mivel a biogázolaj normál- és izo-paraffinok elegyéből áll, ezért célszerű olyan növényolajból kiindulni, amiben kevés telítetlen kötés van, ezáltal a hidrogénfogyasztás csökkenthető, a folyamat gazdaságossága növelhető. Ezen kritérium szerint kedvező a pálma-, pálmamag- és kókuszolaj, a nemesített nagy erukasav-tartalmú napraforgó- és repceolaj. Másik fontos szempont az alapanyag kiválasztásánál a növényolajban levő szénláncok hossza. Minél hosszabb a szénlánc, fajlagosan annál kevesebb oxigénatomot kell eltávolítani. A szénlánc hossza szerint a mustármagolaj, a jojobaolaj és a nagy erukasav-tartalmú repceolaj lehet kedvező.

A nem étkezési célú növényolajokból kinyerhető motorhajtóanyagra irányuló kutatásoknak kettős célja van. Egyrészt szélesíthető az alapanyag bázis, másrészt növelhető az élelmiszerellátás biztonsága. A világon számos olyan olajos növény található, amelyek alkalmas alapanyagok lehetnek. Ilyenek pl.: jatropha-, karanja-, kaucsuk magjából nyerhető olaj vagy a különböző mikroalgák olajtartalma [9].

A háztartásokban és az iparban keletkező használt sütőolajok/zsíradékok biogázolaj előállításhoz szintén felhasználhatók. Ezek összetétele az eredeti növényolajéval/állati zsiradékéval részben megegyező, de több szabad zsírsavat, vizet és egyéb szennyezőket (szilárd oxidációs vegyületek, illékony komponensek, oxidált dimerek és oligomerek, szterin-oxidok stb.) tartalmaz.

A használt sütőolajok és zsiradékok felhasználhatóságának meghatározó eleme ezek rendelkezésre álló mennyisége. Magyarország lakossága 2008-ban 9,2 kg/fő étolaj és 3,6 kg/fő állati zsiradékot használt fel, ami összesen 128 000 t [10]. Mivel hazánkban a lakossági begyűjtés csak kis mértékű, a használt sütőolajok és zsiradékok biogázolaj alapanyagként való felhasználása önmagában nem lesz jelentős.

1.3 Bioparaffinok előállítása

1.3.1 Biogázolaj előállítás reakciói

A triglicerid molekula katalitikus hidrogénezése során egyidejűleg vagy egymás után az alábbi reakciók játszódnak le:

- Kettőskötések telítése, hidrogénezése
- Hetaroatom eltávolítás
    - Hidrogénező oxigéneltávolítás (HDO reakció)
    - Dekarboxilezés
    - Dekarbonilezés
- Egyéb heteroatomok eltávolítása (kén, nitrogén, foszfor)
- Mellékreakciók
    - Szénláncok (hidro) krakkolása
    - Metánképződés
    - Víz-gáz reakció
    - Ciklizáció, aromatizáció
- Keletkezett paraffin szénhidrogénláncok izomerizációja

1.3.2 Olefines kettőskötések telítése

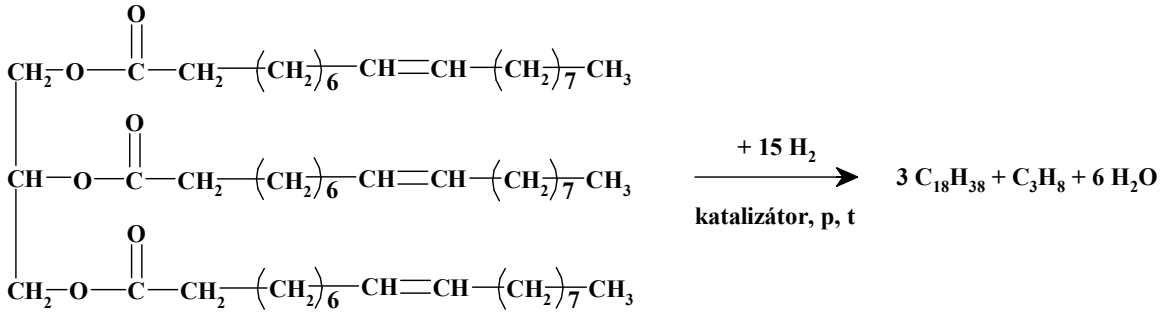
A zsírsav molekula szénláncán levő olefines kettőskötések telítése meghatározó jelentőségű, hiszen ezek a telítetlen kötések okozzák a vegyületek kicsi oxidációs- és hőstabilitását. Az oxigéneltávolítás folyamata során az előhidrogénezés részben telíti ezeket a kettőskötéseket, azonban az előhidrogénezés inkább védő funkciót tölt be.

Jakkula és munkatársai a HDO reakció előtt az alapanyagot enyhébb körülmények között előhidrogénezték, hogy megakadályozzák a kettőskötések mellékreakcióit. Az előhidrogénezést előhidrogénező katalizátoron, 150-250°C hőmérsékleten, és 10-100 bar nyomáson végezték el. Előhidrogénező katalizátor lehet alumínium-oxid és/vagy szilicium-dioxid hordozóra felvitt Pd, Pt, Ni, NiMo és CoMo [11].

1.3.3 Oxigéneltávolítás

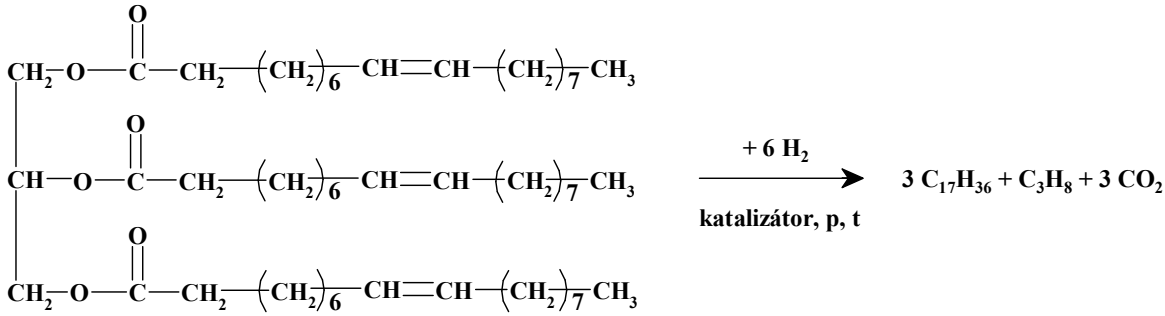
A növényolajok katalitikus hidrogénezésének egyik fő célja a növényolajokban levő észterkötések megszüntetése, azaz az oxigénatom eltávolítása. Ennek három lehetséges reakcióútja, a hidrogénező oxigéneltávolítás (HDO), a dekarboxilezés és a dekarbonilezés, amelyet nem minden szakirodalom tekint önálló reakcióútnak [12-14].

A HDO reakció során katalizátor jelenlétében, megfelelő hőmérséklet és nyomás alkalmazásakor a trigliceriden levő észter kötésekből mindkét oxigénatom vízként távozik, így a zsírsav láncával megegyező hosszúságú normál-alkán keletkezik. Az 1. ábrán látható, hogy a reakció értékes kísérőterméke a propán. A reakció során keletkező víz fázisszétválasztással különíthető el a szerves terméktől.



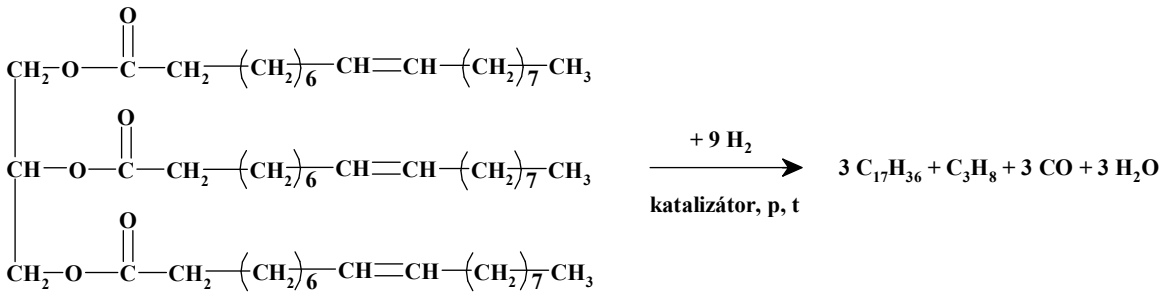
1. ábra
Hidrogénező oxigéneltávolítás bruttó reakcióegyenlete

Dekarboxilezés során katalizátor jelenlétében, megfelelő hőmérséklet és nyomás alkalmazásával 1 mol triglicerid molekulából 3 mol a zsírsavláncnál eggyel kisebb szénatomszámú normál-paraffinos termék keletkezik. Az észter kötések oxigén atomjai CO_2 formájában távoznak, kísérőtermékként szintén propán keletkezik. (2. ábra)



2. ábra
Dekarboxilezés bruttó reakcióegyenlete

Dekarbonilezés során az oxigénatomok CO és víz formájában távoznak a triglicerid molekulából. Ebben az esetben is a keletkező normál-paraffin termékben a szénatomszám eggyel kisebb, mint a kiindulási zsírsavláncok szénatomszáma. (3. ábra)



3. ábra
Dekarbonilezés bruttó reakcióegyenlete

A háromféle oxigéneltávolító reakció lejátszódásának mértéke az alapanyag telítettségének mértékétől, az alkalmazott műveleti paraméterektől és a katalizátor típusától függ.

Da Rocha Filho és munkatársai megállapították, hogy főként telített zsírsavláncokat tartalmazó alapanyagok esetén az oxigéneltávolítás főként dekarboxilezéssel játszódik le, míg több telítetlen kettőskötést tartalmazó triglicerideknél a fő oxigéneltávolító reakció a hidrogénező oxigéneltávolítás [15].

A szakirodalmi közlemények szerint a műveleti paraméterek közül a hőmérséklet növelése és a nyomás csökkentése a dekarboxilezési reakció lejátszódásának valószínűségét növeli, míg a HDO-ét csökkenti [12, 16, 17].

Biogázolajok hidrogénező oxigéneltávolítására elsősorban a kőolajiparban heteroatom eltávolításra alkalmas átmenetifém hordozós katalizátorokat alkalmazzák. Ezek közül is a vizsgálatok során leginkább a szulfidált $NiMo/Al_2O_3$ és $CoMo/Al_2O_3$ katalizátorokat használnak [12, 17, 19].

Az oxigénatom dekarboxilező reakcióúton történő eltávolítására alkalmazható katalizátorok rendszerint a periódusos rendszer VIII. csoportjába tartozó fémet (platina, palládium, nikkel, irídium, ruténium, ródium) tartalmaznak valamilyen hordozón. A katalizátor aktív fémtartalma 0,5-20% között változik, nikkel estében ez az érték magasabb, 2-55%. Hordozóként oxid-típusú (pl. Al_2O_3, SiO_2, Ce_2O_3, MgO, TiO_2), mezopórusos (pl. SBA-15, MCM-41, Y-típusú zeolit), vagy széntartalmú (pl. aktív szén, „sibunit") anyagokat alkalmaznak [17, 19, 20].

1.3.4 A trigliceridek hidrogénezésének mellékreakciói

A biogázolaj előállításakor számos nem kívánt mellékreakció is lejátszódhat. A gázfázisú reakciók közül a legjelentősebb a víz-gáz reakció és a metanizáció. A vízgáz reakció során ($CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2$) a rendszerben jelenlevő vízből és szén-monoxidból szén-dioxid és hidrogén keletkezik, így csökkenthető a külső hidrogénszükséglet. További víz adagolásával ez a reakció még inkább a hidrogén keletkezése felé tolható el, ugyanakkor szem előtt kell tartani, hogy a víz a katalizátorokat károsíthatja [16].

A metanizáció során a rendszerben jelenlevő CO vagy CO_2 a hidrogénnel reakcióba lépve metánná és vízzé alakul, ezáltal a folyamat külső hidrogénszükségletét megnöveli. Az exoterm reakció a hőmérséklet csökkentésével visszaszorítható.

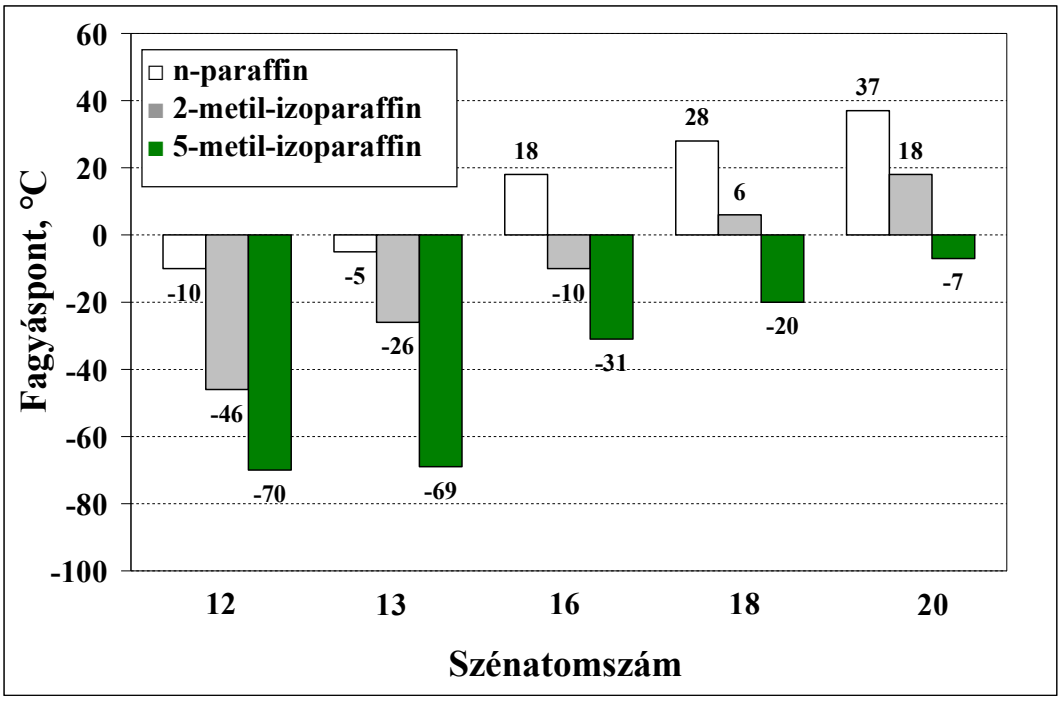
A folyadékfázisú mellékreakciók közül a ciklizáció és az aromatizáció a legjelentősebbek. Da Rocha Filho és munkatársai megállapították, hogy egyszeresen telítetlen zsírsavakból telített cikloparaffinok keletkeznek, míg többszörösen telítetlen zsírsavakból alkil-ciklohexén vagy alkilciklo-hexadién keletkezik, utóbbi diszproporcióval aromás és telített gyűrűvé alakul [15].

A hidrogénező reakciók során az alapanyagban jelenlevő kén, nitrogén és foszfor atomok, illékony vegyületekké alakulnak (kénhidrogén, ammónia, foszfin), amelyeket a szerves termékelegytől elválasztanak.

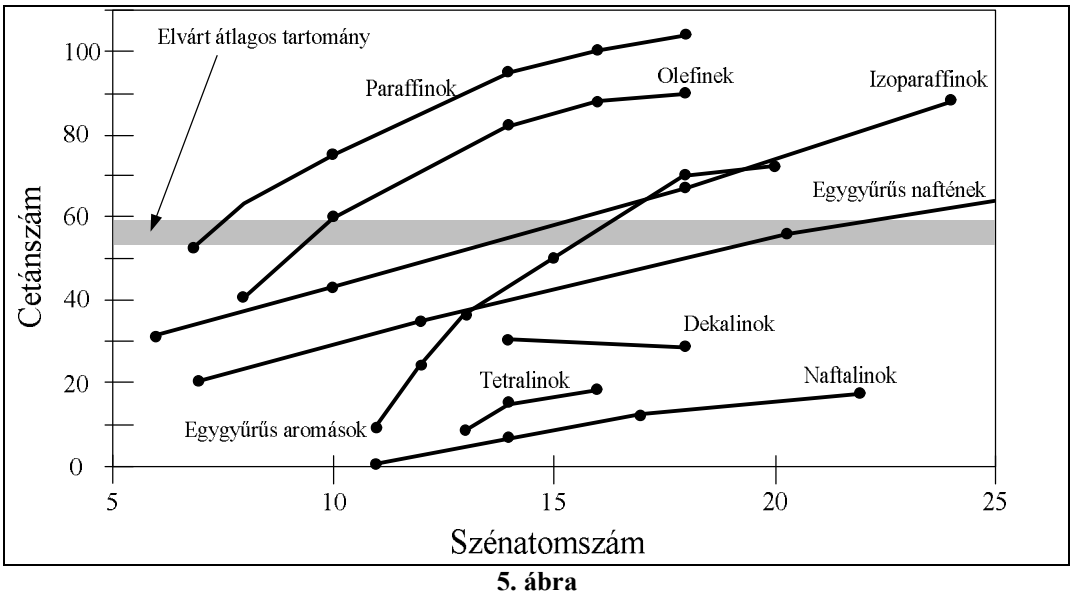
1.3.5 Izo-paraffinokban dús biogázolajok előállítási lehetőségei

A biogázolajban az izo-paraffinok nagy aránya hozzájárul a szénhidrogén elegy kedvezőbb alkalmazhatóságához. Ennek oka, hogy a magas cetánszámú normál-paraffinok hidegoldali tulajdonságai kedvezőtlenek, így a főként a gázolaj

forrásponttartományába eső normál-paraffinban dús biogázolaj önmagában nem alkalmas motorhajtóanyagnak (4. ábra) [21]. A normál-paraffinok izomerizációjával olyan kedvező hidegfolyási tulajdonságokkal rendelkező izo-paraffinban dús elegyet kapunk, amelynek cetánszáma kisebb, mint az alapanyagé, de jóval meghaladja a szabványban előírt legalább 51-es értéket. (5. ábra). [2] A dízelgázolajokban azok az izo-paraffinok a legkedvezőbbek, melyek a szénhidrogénlánc középső részén egy darab metil- elágazást tartalmaznak. Az alkil láncok hosszának és számának növekedésével jelentősen csökken a cetánszám (normál-hexadekán: 100; metil-pentadekánok: 73-87; dimetil-tetradekánok: 40-61), míg ha az elágazás a lánc végéhez közeledik, a folyási tulajdonságok romlanak (2-metil-heptadekán fagyáspont +5,5°C; 5-metil-heptadekán -19,8°C) [20].



4. ábra
Kishőmérsékleti tulajdonságok változása a szerkezettel



5. ábra
Vegyületcsoportok cetánszámának változása a szénatomszámmal

A biogázolajban az izo-paraffinok arányának növelése történhet az oxigéneltávolítás előtt, azzal egy időben, vagy utána [21].

Oxigéneltávolítás előtt az alapanyag karbonsav és karbonsav-alkilészter tartalmának vázizomerizációja valósítható meg savas katalizátoron pl.: faujazit, ferrit, L típusú zeolit, Ω-zeolit, montmorillonit, mordenit. Az izo-karbonsav-alkilésztert tartalmazó biodízel kishőmérsékleti tulajdonságai kedvezőbbek, mint a telített normál-szénhidrogénláncot tartalmazóké, és stabilabbak, mint a telítetlen szénláncot tartalmazó biodízel. Ugyanakkor a keletkező izo-alkán-tartalmú karbonsav katalitikusan oxigénmentesíthető, így egyből a nagy izo-paraffin-tartalmú szénhidrogénelegy állítható elő. Az izomerizáció során főtermékként nyílt láncú metil-karbonsavak, melléktermékként alkoholok, dimerek, valamint ciklikus karbonsavak keletkezhetnek [21, 23, 24].

Megfelelő katalizátor, műveleti paraméterek megválasztásával elérhető, hogy az oxigéneltávolítás során keletkező normál-paraffinok egy része már a reaktoron belül izomerizálódjon. Hancsók és munkatársai napraforgóolaj oxigéneltávolítását végezték el nem szulfidált $CoMo/Al_2O_3$ és $NiMo/Al_2O_3$ katalizátoron, 1,0 h^{-1} folyadékterhelés, 600 Nm^3 H_2/m^3 alapanyag arány, 380°C hőmérséklet és 20-80 bar nyomás mellett. $CoMo/Al_2O_3$ katalitátoron 25-44,5%, míg $NiMo/Al_2O_3$ katalizátoron 11,8-17,3% izo-paraffin-tartalmat értek el a szerves reakcióelegy tömegére vonatkoztatva. A kapott céltermékek CFPP értéke 1-5°C hőmérséklet között változott [21]. Látható, hogy a hagyományos oxigéneltávolítás során elérhető 10-40% izo-paraffin-tartalom nem biztosít megfelelő hidegfolyási tulajdonságokat a termékelegynek. Ahhoz, hogy a biogázolaj önmagában is alkalmazható legyen dízelgázolajként, minimum 70-80% izo-paraffin-tartalom szükséges.

Kikhtyanin és munkatársai napraforgó olaj egy lépéses oxigéneltávolítását és izomerizációját vizsgálták Pd/SAPO-31 katalizátoron, 310-360°C hőmérsékleten, 0,9-1,6 h^{-1} folyadékterhelésen, 2,0 MPa nyomáson. Megállapították, hogy 330-350°C hőmérsékleten és 0,9-1,2 h^{-1} folyadékterhelés esetén a napraforgóolaj konverziója közel 100%. A reakció kezdeti szakaszában az i-C_{17}+C_{18}/n-C_{17}+C_{18} arány 11-16 volt. A reakcióidő növelésével folyamatosan csökkent a konverzió, illetve a termékelegyben az izo-vegyületek aránya. Kimutatták, hogy a katalizátor savas helyei dezaktiválódtak a reakcióelegyben jelenlevő oxigéntartalom miatt, azonban a savas helyek 450°C-os melegítéssel regenerálhatók voltak. A katalizátor tartós dezaktivációját a Pd diszperziójának csökkenésével (50%-ról 11%-ra) magyarázták. [23]

Az oxigéneltávolítással nyert normál-paraffin-tartalmú biogázolaj izomerizációjának két alapvető folyamata a hidroizomerizáció és a hidrokrakkolás. E két reakció lejátszódásának mértéke az alkalmazott katalizátortól és a műveleti paraméterektől függ [26-30, 33-36].

Dolgozatom témájának megfelelően ennek katalizátorait és mechanizmusát a következő fejezetben mutatom be.

1.4 Paraffinok izomerizációja

1.4.1 Hosszúláncú szénhidrogének izomerizáló katalizátorai

Az izomerizáló katalizátoroknak két nagy családja van, a Friedel-Crafts típusú- és a bifunkciós hidroizomerizáló katalizátorok. Napjainkban korróziós és

környezetvédelmi okok miatt a Friedel-Crafts típusú katalizátorokat nem alkalmazzák [37].

A széles körben alkalmazott bifunkciós katalizátor fémes helyein játszódik le a hidrogénezés/dehidrogénezés, míg savas helyein történik a vázizomerizáció karbéniumionon keresztül [26-30, 33-36, 38-41].

A legelterjedtebb bifunkciós katalizátor hordozók a zeolitok, az amorf szilicium- és alumínium-oxidok, a szilikoaluminofoszfátok, a szilárd savak. Ezek biztosítják a katalizátor savas karakterét. A leggyakrabban használt fémek a Pt, Pd, Ni/Mo, Ni/Co, Ni/W, W/Mo, amelyek a hidrogénező/dehidrogénező funkciót látják el az izomerizáció során [26, 42].

1.4.2 Bifunkciós katalizátorok hordozói

1.4.2.1 Zeolitok

A savas funkciót biztosító katalizátorhordozók egyik nagy csoportját alkotják a zeolitok. A zeolitok pórusos szerkezetű kristályos anyagok, a hosszú szénláncú normál-paraffinok alakszelektív izomerizációjához a mezopórusos zeolitok (pórusméret: 0,5-0,7 nm) a legalkalmasabbak (2. táblázat) [26, 43]. A makropórusos, három dimenziós pórusszerkezettel rendelkező zeolitok nem alakszelektívek, így az alkánok könnyen többszörös elágazást tartalmazó izomerekké alakulnak, amelyek gyorsan elkrakkolódnak [44]. A mezopórusos szerkezetű zeolitok közül a ZSM-5 katalizátor a viszonylag rövidebb normál-alkán (normál-dekán) izomerizáció során 82%-os konverziónál 19% izomer hozammal rendelkezik [52], normál-oktadekánnál pedig szinte kizárólag krakktermékek keletkeznek [44]. Azok a zeolitok, amelyeknek a pórusátmérője kicsi, alakszelektívebbek, mivel az elágazást tartalmazó paraffinok csak a szélesebb pórusokba férnek be [26, 43]. Az alakszelektivitásnak három formáját írták le [46]. A katalizátor lehet alakszelektív a reaktánsra, azaz csak bizonyos méretű és formájú molekula képes megkötődni a katalitikusan aktív felületen. A termék szelektivitás azt jelenti, hogy az aktív helyen keletkező termékek közül csak bizonyos szerkezetű vegyület képes deszorbeálódni. Az átmeneti-állapot szelektivitás során a reaktánsok és a termékek kompetitív diffúziója játszódik le, illetve többféle reakció közül csak az egyik lejátszódására van lehetőség.

2. Táblázat
Mezopórusos zeolitok

Zeolit	Pórusméret (nm)
Beta	0,57x0,75; 0,56x0,65
Mordenit	0,65x0,7
Y	0,74
USY	0,74x0,74
SDUSY	0,74x0,74
ZSM-22	0,45x0,55

Park és munkatársai különböző zeolit-hordozós 0,5% Pt-tartalmú hidroizomerizációs katalizátorokat vizsgáltak 350°C hőmérsékleten és 103 bar nyomáson. Megállapították, hogy a katalizátorok aktivitása a savasság függvényében a

következő sorrendben csökkent: Pt/ZSM-5 > Pt/Beta > Pt/ZSM-22 > Pt/Y. Ugyanakkor az izomerizációs szelektivitás normál-hexadekán alapanyag esetén a következő sorrendben csökkent: Pt/Y > Pt/Beta > Pt/ZSM-22 > Pt/ZSM-5. A Pt/Y katalizátor nagy szelektivitása egyértelműen gyenge savas karakterének és nagyarányú Pt diszperziójának köszönhető [33].

Pt/ZSM-22 katalizátor hidroizomerizáló aktivitását vizsgálva Claude és munkatársai a szénlánc hosszától függően 55-80% egyszeres elágazást tartalmazó izo-paraffin hozamot értek el, tehát a mezopórusos 10 tagú gyűrűs szerkezetű Pt/ZSM-22 katalizátor alkalmas a hosszú szénláncú normál-alkánok izomerizációjára [43]. Parton és munkatársai hasonló eredményre jutottak. Pt/ZSM-22 katalizátoron normál-dekán hidroizomerizációja során 85%-os konverziónál 75%-os izomer hozamot értek el, míg oktadekánnál az izomer hozam 85% volt 5% krakktermék hozam mellett [45]. Choudhury és munkatársai a mezopórusos szerkezetű Pt(0,5%)/ZSM-22 katalizátort vizsgálva megállapították, hogy kellően alakszelektív a normál-dekánra, a reakció során főként 2-metil-nonán keletkezik. Pt/ZSM-22 katalizátor és a nem alakszelektív, önmagában főként a normál-dekán krakkolását okozó Pt/NaH-Y katalizátor fizikai keverékéből kialakított katalizátoron, a Pt/ZSM-22-n keletkező egyszeres elágazást tartalmazó paraffinok többszörösen elágazó paraffinokká alakulnak a Pt/NaH-Y katalizátor-részeken, és a krakkreakciók jelentősen visszaszorulnak [47]. Pt/ZSM-22 és Pt/ZSM-48 fizikai keverésével előállított katalizátoron is érvényesült a szinergikus hatás. Az oktadekán vázizomerizációja a csak Pt/ZSM-22 katalizátoron elérhető konverzióhoz képest 9%-kal növekedett, míg a krakkreakciók visszaszorultak [48].

A béta szerkezetű zeolitok lehetnek aluminoszilikátok, boroszilikátok vagy boroaluminoszilikátok. Catari és munkatársai 0,45% Pt-tartalmú béta-zeolitokat vizsgáltak. Boroszilikát alapon előállított katalizátor esetében 65,1% n-C_{16} konverziót tudtak elérni 88,3% i-C_{16} szelektivitással, míg aluminoboroszilikát hordozós katalizátor esetén a konverzió 98,6%, a szelektivitás 70,8%. A szerkezetben meglévő alumínium ionok növelik a katalizátor savasságát, így a konverzió növekedik, de a szelektivitás csökken [34]. A katalizátor savassága az alumínium eltávolításával csökkenthető. Az alumínium eltávolítható savas extrakcióval [34] vagy a hőmérséklet növelésével [49]. Acharya és munkatársai 482°C hőmérsékleten 3 órán keresztül dealuminálták a vizsgált katalizátorokat. Pt(0,6%)/ZSM-48, -22 és -23 katalizátorokon változatlan aktivitás mellett az izomer hozam 78%-ról 90%-ra, 50%-ról 68%-ra és 50%-ról 72%-ra növekedett normál-dekán hidroizomerizációja során [49].

Soualah és munkatársai normál-dekán, normál-tertadekán és normál-hexadekán hidroizomerizációját vizsgálták fix ágyas reaktorban 220°C hőmérsékleten, 30 bar nyomáson Pt-tartalmú HBEA, HMCM-22 és HZSM-5 katalizátorokon. A kísérletek során megállapították, hogy legnagyobb hidroizomerizáló szelektivitással és aktivitással a HBEA (béta típusú) zeolit rendelkezik, mindhárom alapanyag esetén, míg a másik két katalizátoron a krakkoló reakciók dominálnak. A katalizátorok eltérő viselkedése nem elsősorban savasságuk különbségéből adódik, hanem szerkezetükből. A HBEA nagyméretű egyenes csatornái és a kisméretű kristályosság együttes jelenléte biztosítja az alapanyag gyors diffúzióját, ugyanakkor enyhén savas karaktere sem kedvez a krakkreakciók lejátszódásának [35].

1.4.2.2 Szilikoaluminofoszfátok

A szilikoaluminofoszfát (SAPO) molekulasziták a többi katalizátor hordozónál kisebb savassággal rendelkeznek, így alkalmasak hidroizomerizációra, mivel

szelektívebbek [29, 50]. A közepes pórusmérettel rendelkező SAPO katalizátorokon (SAPO-11 pórusméret: 0,39x0,63 nm, SAPO-31 pórusméret: 0,54x0,54 nm, SAPO-41 pórusméret: 0,43x0,7 nm [51]) kevesebb többszörösen elágazó izo-paraffin keletkezik, mint a zeolit hordozós katalizátorokon [39]. A SAPO katalizátorok szintéziséhez különböző alumínium, szilícium és foszfortartalmú vegyületeket és különböző templátokat alkalmaznak, mint például dipropil-amint. A katalizátor szerkezete ezen összetevők arányától és a kristályosítás körülményeitől függ [51].

Geng és munkatársai n-C_{14} hidroizomerizációját vizsgálták Pt(0,4%)/SAPO-11 katalizátoron, 26,1 H_2/alapanyag arány mellett, 3 MPa nyomáson, 1,0 h^{-1} folyadékterhelésen, 310-380°C hőmérsékleten, fix ágyas reaktorban. A teljes hőmérséklet tartományban elhanyagolható volt a lejátszódó krakkreakciók aránya, ugyanakkor az alapanyagra vonatkoztatott hirdoizomerizációs szelektivitás a hőmérséklet növelésével 80%-ig emelkedett [27].

Liu és munkatársai 40 bar nyomáson mikroreaktorban vizsgálták normál-dodekán (n-C_{12}) hidroizomerizációját Pt(0,5%)/SAPO-11 és Pt(0,5%) - Sn(0,5-2%)/SAPO-11 katalizátorokon. Megállapították, hogy a csak platinát tartalmazó katalizátoron 90,5%-os C_{12} konverzió mellett az i-C_{12} szelektivitás 83,8% volt. Míg 0,5% ón hozzáadásával ezek az értékek rendre 91% és 91,4%-ra növekedtek. 1% illetve 2% ón alkalmazásával a C_{12} konverzió lecsökkent (87,1% és 83,0%) ugyanakkor a izo-paraffin szelektivitás növekedett 93,2 illetve 94,3%-ra. A krakktermékek aránya Pt/SAPO-11 esetén 14,7% volt, óntartalmú katalizátoroknál mindhárom esetben 8% alatt maradt [28].

Zhang és munkatársai különböző körülmények között előállított Pt(0,5%)/SAPO-11 katalizátorok hidroizomerizáló aktivitását vizsgálták (3. táblázat). Mindhárom katalizátor esetén a normál-hexadekán konverziója 320-400°C között növekedett, míg a maximum izo-hexadekán hozamot 350-360°C hőmérsékleten érték el, mivel 350°C felett a hidrokrakkoló reakciók aránya növekedett (nyomás 8 MPa, H_2/n-C_{16} 10, folyadékterhelés 1,0 h^{-1}). A kísérletek során megállapították, hogy Pt/SAPO-11-B katalizátor esetén érhető el legnagyobb konverzió és szelektivitás (normál-hexadekán konverzió 94,4%, izo-hexadekán hozam 83,4%). A Pt/SAPO-11-B katalizátor nagyobb hidroizomerizáló szelektivitását a katalizátorhordozó nagyobb Brönsted savasságával magyarázzák. A kísérletek arra utalnak, hogy a hordozó Lewis savassága a termék hozamot és szelektivitást nem befolyásolja [29].

3. Táblázat
A vizsgált katalizátorok savas helyei

Katalizátor	savasság [mmol/g]			
	200°C		350°C	
	Brönsted savas hely	Lewis savas hely	Brönsted savas hely	Lewis savas hely
Pt/SAPO-11-A	1,09	0,18	0,21	0,15
Pt/SAPO-11-B	1,29	0,68	0,24	0,41
Pt/SAPO-11-C	0,29	0,17	0,15	0,14

Liu és munkatársai szintén különböző körülmények között előállított Pt(0,37%)/SAPO-11 katalizátorokat vizsgáltak [30]. Az előállítás során négyféle templátot használtak: DEA; DIPA; DEPA (amely DEA:DIPA=1:1 mólarányú elegye) és DPA. A katalizátorok előállításánál használt elegy moláris összetétele: 1,0Al_2O_3 : 1,0P_2O_5 : 0,5SiO_2 : 1,0templát : 49H_2O. Az előállított katalizátorok közül a Pt/SAPO-11-DEA kevésbé volt kristályos, mint a másik három katalizátor. Ezzel magyarázható, hogy mind Lewis, mind Brönsted savassága kisebb. A másik három katalizátor Lewis

savassága közel azonos, míg Brönsted savassága Pt/SAPO-11-DEPA > Pt/SAPO-11-DPA > Pt/SAPO-11-DIPA sorrendben csökken. A katalizátorok hidroizomerizáló aktivitását normál-tetradekán vegyületen vizsgálták 260-340°C hőmérsékleten, 1,0 MPa nyomáson, 36:1 H_2/normál-tetradekán arány mellett, 2,0 h^{-1} folyadékterhelésen. Megállapították, hogy a normál-tetradekán konverziója a hőmérséklet emelésével növekedett. 91,5 és 97% feletti konverziót tudtak elérni Pt/SAPO-11-DEPA és Pt/SAPO-11-DPA katalizátorokon 320°C hőmérsékleten, míg a Pt/SAPO-11-DIPA és Pt/SAPO-11-DEA aktivitása kisebb volt, így ezekkel 320°C hőmérsékleten is csak 54,5 és 33,1%-os konverziót mértek. Az eredmények azt mutatják, hogy a Lewis savas helyek közvetlenül nem befolyásolják a normál-tetradekán konverzióját, ugyanakkor a konverzió a Brönsted savasság növekedésével nő. Liu és munkatársai megállapították, hogy a Pt/SAPO-11-DPA katalizátor, habár Brönsted savassága kisebb, mint a Pt/SAPO-11-DEPA katalizátoré, mégis a legnagyobb aktivitással rendelkezik, ami azzal magyarázható, hogy a közepesen savas helyek száma ezen a katalizátoron a legnagyobb. Szakirodalmi adatok igazolják, hogy a közepesen savas helyek hozzájárulnak a katalizátor nagyobb aktivitásához [31, 32]. A kísérletek azt is igazolják, hogy a savasság növekedésével párhuzamosan nő a krakkreakciók aránya is. Tehát a legtöbb közepesen savas hellyel rendelkező Pt/SAPO-11-DPA katalizátor a legaktívabb, ugyanakkor a kevésbé szelektív (szelektivitás: 65,1%), mint a gyengébben savas Pt/SAPO-11-DEPA katalizátor (szelektivitás: 94,2%) [30]. A megfelelő végtermék kialakításánál fontos, hogy a katalizátor a normál-paraffinokra szelektív legyen, azaz a többszörösen elágazó izo-paraffinok ne, vagy csak kis mértékben keletkezzenek. A négy vizsgált katalizátor közül egyedül a Pt/SAPO-11-DEA katalizátoron keletkezett több többszörösen elágazó paraffin. Ez a kisebb fokú kristályosságával magyarázható, hiszen az amorf helyek nem alak-szelektívek a normál-paraffinokra. Liu és munkatársai megállapították, hogy a kevert templáttal kialakított Pt/SAPO-11-DEPA katalizátor alkalmas a hosszú szénláncú normál-paraffinok nagy hatékonyságú és szelektív hidroizomerizációjára [30].

1.4.2.3 Amorf szervetlen oxidok

A normál-paraffinok hidrokonverziójához elsőként amorf szervetlen oxidokat alkalmaztak, pl.: SiO_2-ot és Al_2O_3-ot [36]. Corma és munkatársai normál-dekán konverzióját vizsgálták fix ágyas reaktorban, Pt/amorf szilicium-dioxid-aluminium-oxid (MSA) katalizátoron. Legnagyobb izomer szelektivitást 0,6% Pt alkalmazásával értek el, ugyanis ennél a fémtartalomnál ideális volt a hidrogénező/dehidrogénező és a savas helyek egyensúlya.

Guedes és munkatársai Pt/SiO_2-Al_2O_3 katalizátor hidroizomerizáló aktivitását vizsgálták, 50 bar nyomáson, 340°C hőmérsékleten, 5,0 h^{-1}-es folyadékterhelésen 13:1 H_2/C_{16} mólarány mellett. Megállapították, hogy 0,47% Pt-tartalom esetén 71%-os konverzió érhető el, ugyanakkor az izomer szelektivitás csupán 55%. 0,05% Pt-tartalommal kisebb katalizátor aktivitást értek el (konverzió 51%) ugyanakkor az izomer szelektivitás 96% volt, mivel a kis Pt-tartalom miatt a hidrogenolízis reakciók visszaszorultak. A kutatások arra is kitértek, hogy 1-dekanol jelenlétében a konverzió csökken, ugyanakkor az összes izomerre vonatkozó szelektivitás növekedik. Az 1-dekanol illetve az ebből keletkező víz csökkenti a Pt diszperziós fokát a katalizátoron, valamint megváltoztatja a savasságot is, ezért csökken le a katalizátor aktivitása. Az alkohol jelenlétét megszüntetve, a katalizátor kezdeti tulajdonsága nem áll vissza [52].

Calemma és munkatársai Pt(0,3%)/MSA katalizátor hidroizomerizáló aktivitását vizsgálták normál-hexadekán, normál-oktakozán és normál-hexatriakontán

alapanyagokon, 345, 360 és 380°C hőmérsékleten, 2 és 13,1 MPa nyomáson, kevert mikroreaktorban. Az amorf SiO_2-Al_2O_3 katalizátor mezopórusos szerkezetű, kb. 0,4 nm-es pórusmérettel és 800 m^2/g fajlagos felülettel. A reakció során a normál-paraffinokból főként izo-paraffinok keletkeztek, de krakkreakciók is lejátszódtak. N-C_{16} esetén főként C_{16} izomerek keletkeztek, a krakktermékek aránya kisebb volt. A mono-metil-izomerek a teljes izomer hozam több mint 90%-át alkották. Az izomer szelektivitás a vizsgált tartományban 58-62% volt. A kedvező hidroizomerizáló tulajdonságok az enyhe Brönsted savasságnak, a nagy fajlagos felületnek és a szűk méreteloszlású mezopórusoknak köszönhetők. Calemma és munkatársai megállapították, hogy a konverzió növekedésével a mono-izomerek aránya lecsökkent, ugyanakkor előtérbe kerültek a krakkreakciók. Nem csak a növekvő konverzióval, de a növekvő hőmérséklettel és az alapanyag szénláncának növekedésével is nőtt a hidrokrakkoló reakciók aránya, ezzel egyidőben csökkent az izomer szelektivitás [42].

1.4.2.4 Szilárd savak

A bifunkciós katalizátorok hordozói lehetnek különböző szilárd savak is. Ilyen anyagok például a savas alapú, anion-módosított cirkónium-oxid katalizátorok. A ZrO_2/WO_3 hordozók kevésbé savasak, mint a ZrO_2/SO_4, így alkalmasabbak hidroizomerizációra [53, 54]. A $Pt/WO_3/ZrO_2$ előnyösen alkalmazható hosszú szénláncú normál-paraffinok hidroizomerizációjára kis savassága, nagy stabilitása és könnyű regenerálhatósága miatt [53]. Zhang és munkatársai Pt(0,5%)/WO_3/ZrO_2 katalizátor hidroizomerizáló hatását vizsgálták n-C_{16} alapanyagon, 21 bar nyomáson, 230°C-on, 1,0 h^{-1} folyadékterhelésen 2:1 H_2/n-C_{16} mólarány mellett. A kísérlet során 85,9%-os n-C_{16} konverziót és 83,1% i-C_{16} szelektivitást tudtak elérni. Megállapították, hogy a katalizátorhordozó ideális wolfram töltöttsége 6,5-8% [53].

A heteropolisavak (HPA) kettő vagy több különböző típusú oxoanion kondenzációjával állíthatók elő pl.:

$$12WO_4^{2-} + HPO_4^{2-} + 23H^+ \rightarrow PW_{12}O_{40}^{3-} + 12H_2O$$

A heteropolisavak különböző struktúrákban szintetizálhatók, leggyakrabban a $XM_{12}O_{40}$ szerkezetet állítják elő, ezt nevezzük Keggin-szerkezetnek [55, 56]. A heteropolisavak jól oldódnak vízben és más poláros szerves folyadékokban, így homogén katalízisben előnyösen alkalmazhatók. A heteropolisavak különböző eljárásoknak köszönhetően heterogén katalízisben is használhatók, pl.: Cs^+ sókkal reagáltatva, nem pórusos hordozókon: ZrO_2, TiO_2, vagy pórusos hordozókon: szilikagél, zeolitok, SBA-15, MCM-41 [50]. Így a HPA katalizátorokon a hosszú szénláncú normál-paraffinok hidroizomerizációja is megvalósítható. A $Pt/Al_{0,83}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$+$ZrO_2$ katalizátor aktivitása és szelektivitása kíváló n-C_{7+} molekulák hidroizomerizációjához [55]. Gagea és munkatársai 0,5% Pt-tartalmú, $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) heteropolisavból és SBA-15 mezopórusus szerkezetű anyagból előállított katalizátor hidroizomerizációs aktivitását vizsgálták normál-dekán alapanyagon. Megállapították, hogy 80%-nál nagyobb konverzió és 70%-os izomer hozam érhető el a katalizátorral viszonylag széles hőmérséklet tartományban (230-300°C). Mivel a katalizátor nem alakszelektív, az izomerek között nagyobb arányban találhatók többszörösen elágazó vegyületek, mint a refenciaként használt Pt/H-ZSM-5, Pt/USY katalizátoroknál [56].

1.4.3 Fémkomponensek

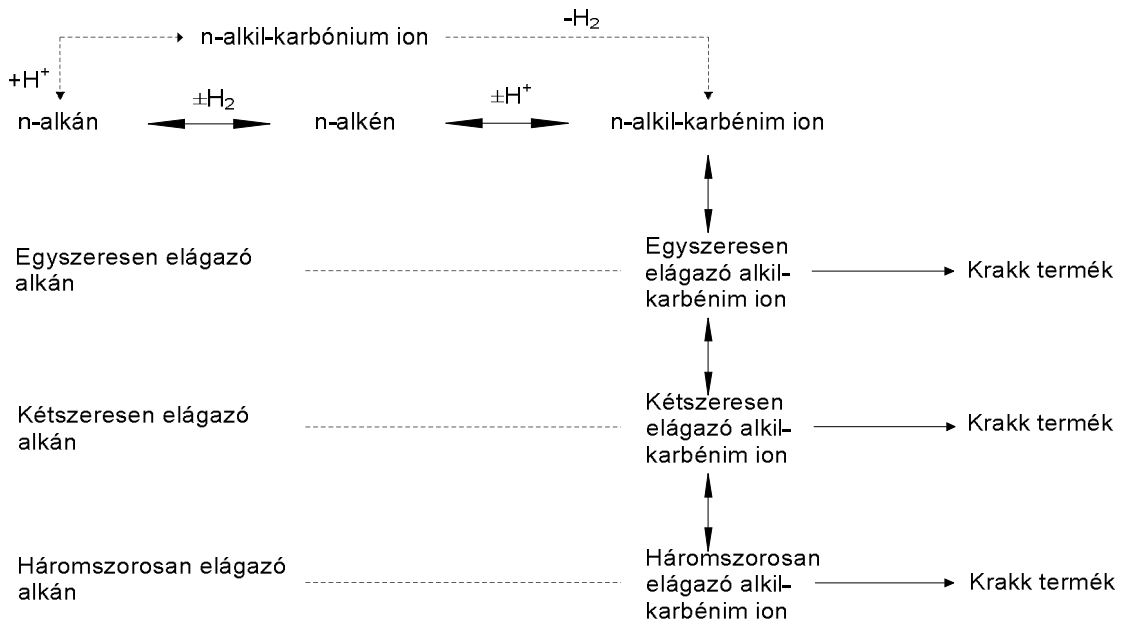
A hidroizomerizáló bifunkciós katalizátor fémes helyein történik az alapanyag dehidrogénezése és a keletkező olefinek hidrogénezése. A leggyakrabban használt fémek: Pt, Pd, Ni, Co, Mo, W. A nemesfémtartalmú katalizátorok (Pt, Pd) általában nagyobb hidroizomerizáló szelektivitással rendelkeznek, mint az egyéb átmeneti fém tartalmúak, de a szennyezőkkel szemben (S, N, egyéb fémek) kevésbé ellenállóak [26].

Zhang és munkatársai a fémkomponensek hatását vizsgálták n-C_{16} izomerizáció aktivitására és szelektivitására 300°C hőmérsékleten, 22 bar nyomáson, 2:1 H_2/C_{16} mólarány mellett. Megállapították, hogy 0,5% Pt-tartalmú WO_3/ZrO_2 katalizátoron 48,3% i-C_{16} hozam érhető el, míg 0,5% Pd esetén csupán 17,5%. 2%, illetve 5% Ni fémkomponens esetén az i-C_{16} hozam közel egyforma, 31% volt [57]. MSA katalizátorhordozó alkalmazásakor 0,185% Pt fém esetén az i-C_{16} hozam 55,6%, míg 1,98% Ni + 6,5% Mo esetén a hozam 40,38% volt [58].

Miller megállapította, hogy a Pd/SAPO-11 katalizátor nagy normál-paraffin izomerizáló szelektivitással rendelkezik, ugyanakkor a Ni/SAPO-11 katalizátoron kicsi izomer hozam érhető el [59].

1.4.4 Hidroizomerizáció és hidrokrakkolás mechanizmusa

A hidroizomerizáció mechanizmusát a 6. ábra mutatja. Látható, hogy a hidroizomerizáció több lépésben játszódik le, a katalizátor savas és fémes helyein. Első lépésben a normál-alkán adszorbeálódik a katalizátor fémes helyén majd dehidrogéneződik a megfelelő szénatomszámú normál-alkénné. Ezt követően diffúzióval katalizátor Brönsted savas helyére kerül, ahol protonálódik, így kialakul a karbénium-ion. A karbénium-ion izomerizálódik, majd deprotonálódik a savas helyen. Végül diffúzió után a fémes helyen megtörténik az izo-alkén hidrogénezése, és kialakul az izo-alkán, ami deszorbeálódik a katalizátor felületéről [26, 60]. A hidroizomerizációnak két fajtája létezik. Az egyik esetben a lánc elágazottsági foka nem változik, csak átrendeződés történik (A eset). A második esetben ciklikus karbónium-ion köztiterméken keresztül a lánc elágazottsági foka megváltozik (B eset). Igazolt, hogy az A eset lejátszódásának reakciósebessége nagyobb, így a nem alakszelektív katalizátorokon a különböző elágazottságú termékek eloszlása a termodinamikai egyensúly szerint alakul [60]. A hidrogénezés/dehirdogénezés illetve a protonálódás/deprotonálódás hidrogén atmoszférában lejátszódó egyensúlyi folyamatok, így a katalizátor rendszer körültekintő megválasztásával érhető csak el, hogy a reakciók a kívánt aktivitással lejátszódjanak.



6. ábra
Hidroizomerizáció mechanizmusa

A hidroizomerizáció mellett a katalizátorokon hidrokrakkoló reakciók is lejátszódhatnak. Ahogy a 6. ábra is mutatja, a karbénium-ionok átrendeződésekor nem csak az egyszeresen vagy többszörösen elágazó alkánok keletkezhetnek, hanem a karbénium-ionok krakkolódhatnak is, azaz a szénlánc eltörésével kisebb szénatomszámú termékek keletkezhetnek [26, 60]. A hidrokrakkolás nem más, mint a szén-szén kötés β-bomlása a karbénium-ion pozitív töltésű szénatomjánál, amelynek során kisebb szénláncú karbénium-ion és olefin keletkezik. A karbénium-ionok stabilitásától függően 5 féle β-bomlás különböztethető meg, ahogy a 4. táblázatban látható [44].

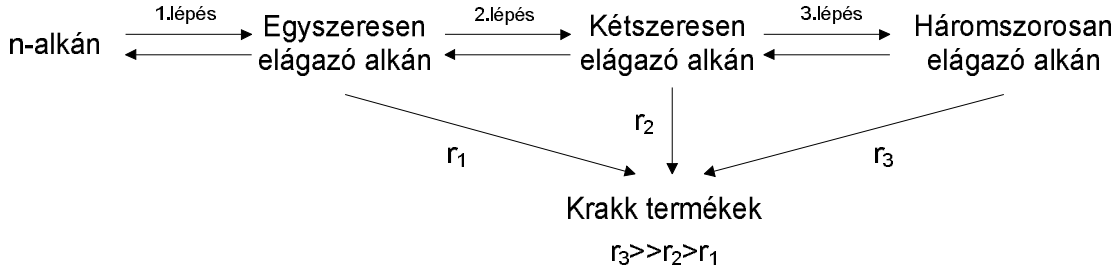
4. Táblázat
β-bomlás típusai

β-bomlás típusa	Minimális szénatom szám	Kiindulási és keletkező karbanion
A	≥ 8	tercier → tercier
B1	≥ 7	szekunder → tercier
B2	≥ 7	tercier → szekunder
C	≥ 6	szekunder → szekunder
D	≥ 5	szekunder → primer

A β-bomlások reakciósebessége az alábbi: A >> B_1 = B_2 > C >>> D. Az izomerizációs reakciók sebességét is figyelembe véve a relatív sebességi sorrend: β-bomlás (A) >> izomerizáció (A) >> izomerizáció (B) = β-bomlás (B_1 és B_2) > β-bomlás (C) >> β-bomlás (D) (6. ábra és 4. táblázat). Látható, hogy a leggyorsabb A típusú β-bomlás csak tercier karbénium-ionon tud lejátszódni, így normál-paraffin-tartalmú alapanyagnál az izomerizációs lépés előbb játszódik le, mint a krakkolás. A krakkolás során főként izo-paraffinok keletkeznek [60].

Calemma és munkatársai a hidroizomerizáció és hidrokrakkolás reakció kinetikájának vizsgálatakor megállapították, hogy a 2 vagy több elágazást tartalmazó alkil-karbénium-ionok krakkolódási reakciósebessége nagyobb, mint a mono-alkil-

karbénium-ioné. (7. ábra) [42]. Ez azzal magyarázható, hogy a normál- és egy elágazást tartalmazó alkánok krakkolásához szükséges aktiválási energia nagyobb.



7. ábra
A krakkreakciók sebessége

Abban az esetben, ha nagyobb szénatomszámú normál-paraffin elegyből indulunk ki (pl.: Fischer-Tropsch) akkor középpárlat célú reakcióknál a hidroizomerizáció mellett a hidrokrakkolásnak is le kell játszódnia, hogy a megfelelő forráspont tartományú termékeket kapjuk. A katalizátor hidrokrakkoló tulajdonságának olyannak kell lennie, hogy a már megfelelő szénatomszámú normál- és izo-paraffinokat tovább ne krakkolja, illetve, hogy a keletkező krakktermékek főként a kedvező hidegfolyási tulajdonságokat biztosító izo-paraffinok legyenek [60].

1.4.5 Hidroizomerizáló katalizátor kiválasztásának szempontjai

A megfelelően kiválasztott hidroizomerizáló katalizátor nagy izomerizáló és kis krakkoló szelektivitással rendelkezik és alak szelektív a normál-paraffinokra. Ez elérhető a katalizátor savas és fémes helyeinek megfelelő arányával, közepes pórusméretű katalizátorhordozó alkalmazásával, a fém komponens nagy diszperziójával, az enyhén savas karakterrel, és a savas helyek egyenletes eloszlatásával [26].

A katalizátor kiválasztásánál fontos, hogy a normál-paraffinokra alakszelektív legyen, így a többszörös elágazást tartalmazó izo-paraffinok kialakulása csökkenthető, ezzel egyidőben a krakkreakciók is visszaszoríthatók [60, 61]. A katalizátor alakszelektivitása a hordozó pórusszerkezetével biztosítható. A pórusméretet úgy kell megválasztani, hogy csak a normál-paraffinok vázizomerizációjára legyen alkalmas, az izo-paraffinokéra nem [26, 29, 35].

A hidrokrakkoló reakciók visszaszorítása elsősorban a katalizátor savas és fémes helyeinek egyensúlyától függ. Enyhén savas és nagy hidrogénező/dehidrogénező katalizátor alkalmazásával biztosítható az izomerizációs reakciók túlsúlya a folyamatban [26, 30, 33, 35, 61]. A katalizátor hordozó erősen savas helyein a karbénium-ion hosszabb ideig tartózkodik, így a krakkolódási reakció nagyobb valószínűséggel tud lejátszódni [29]. A savasság beállításánál arra is ügyelni kell, hogy a kisebb savasság kisebb aktivitást eredményez, mivel a savas helyhez kötött vázizomerizáció a sebesség meghatározó lépés a hidroizomerizáció során [35]. A savas és fémes helyek egyensúlya függ a feldolgozandó alapanyagtól is. A feldolgozás során ismerni kell, hogy milyen szennyező komponensek kerülhetnek a katalizátorra, hiszen ha a fémes vagy a savas hely dezaktiválódik, akkor az egyensúly felborulhat, így csökkenhet a katalizátor aktivitása és a szelektivitása is [52].

1.5 Irodalmi eredmények összefoglalása

A biogázolaj, amely normál és izo-paraffinokból álló nagy tisztaságú és nagy energiasűrűségű szénhidrogén elegy, alkalmas a korszerű motorhajtóanyagokkal szemben támasztott minőségi, környezetvédelmi és társadalmi elvárások kielégítésére. Amennyiben nagy (>70%) izo-paraffin-tartalommal rendelkezik önmagában is használható a hagyományos Diesel- motorokban, mivel CFPP értéke a szabványi előírásoknak megfelel. A szabványnak megfelelő biogázolaj tulajdonságait a dízelgázolajjal és biodízellel (RME) összehasonlítva az 5. táblázat tartalmazza [4].

5. Táblázat
Szabványnak megfelelő biogázolaj, dízelgázolaj és biodízel jellemző tulajdonságai

Jellemző	Biogázolaj	MSZ EN 590:2004 dízelgázolaj	NOME (RME)* MSZ EN 14214:2004
Sűrűség, g/cm^3	0,775-0,785	kb. 0,835	kb. 0,885
Viszkozitás 40°C-on, mm^2/s	2,9-3,5	kb. 3,5	kb. 4,5
Cetánszám	75-85	kb. 53	kb. 51
Desztillációs jellemzők			
10%,°C	kb. 260-270	kb. 200	kb. 340
90%,°C	kb. 295-300	kb. 350	kb. 355
Zavarosodás pont,°C	kb. (-5)- (-30)	kb. -5	kb. -5
Fűtőérték, MJ/kg	kb. 44	kb. 43	kb. 38
Fűtőérték, MJ/dm^3	kb. 34	kb. 36	kb. 34
Többgyűrűs aromástartalom, %	0	< 4	0
Oxigéntartalom, %	0-1	0	kb. 11
Kéntartalom, mg/kg	< 1	< 10	< 10

*NOME: növényolaj-zsírsav-metilészter, RME: repceolaj-zsírsav-metilészter

Biogázolaj alapanyagaként bármilyen nagy triglicerid-tartalmú növény felhasználható, amelyek egy része nem alkalmas élelmezési célokra, illetve mezőgazdasági művelésre alkalmatlan területeken is termeszthető. Számos kutatás foglakozik az állati zsiradékok, használt sütőolajok és algaolajok felhasználhatóságának vizsgálatával is [9].

A katalitikus hidrogénezés során a triglicerid tartalmú alapanyag főként normál paraffinokban dús szénhidrogén eleggyé alakul. Katalizátorként általában Ni, Mo vagy nemesfémtartalmú (Pt, Pd) Al_2O_3, SiO_2 hordozós katalizátorokat használnak. A termékként keletkező bioparaffin elegy cetánszáma kitűnő, azonban kishőmérsékleti tulajdonságai (dermedéspont, CFPP) kedvezőtlenek. A bioparaffin elegyek hidroizomerizációja során a normál paraffinok nagy része szelektíven átalakítható a megfelelő szénláncú izo-paraffinná, így a kishőmérsékleti tulajdonságok javíthatók, és a cetánszám is jóval meghaladja a szabványos értéket (51).

Napjainkban a hosszú szénláncú normál-paraffinok hidroizomerizációját bifunkciós katalizátorokon végzik el, hidrogén atmoszférában, 210-380°C hőmérsékleten, 20-100 bar nyomáson. A katalizátor fémes komponensei általában Pt, Pd, Ni/Mo, Ni/Co, Ni/W, W/Mo, míg katalizátorhordozóként általában zeolit (ZSM-22, Y, USY, béta, mordenit), szilikoaluminofoszfát (SAPO-11,-31,-41), amorf fémoxid (Al_2O_3, SiO_2) vagy szilárd sav jellegű anyagokat (ZrO_2/WO_3, HPA) alkalmaznak. A hidroizomerizáció mellett lejátszódó hidrokrakkolási folyamatok a céltermék hozamot

csökkentik. Ezek visszaszoríthatók, ugyanakkor a katalizátor hidroizomerizációs aktivitása és szelektivitása biztosítható a fémes és savas helyek egyensúlyának beállításával, a katalizátor savasságának csökkentésével, kellően alakszelektív katalizátor kiválasztásával, a reakció körülmények megfelelő beállításával. Ezek a paraméterek függenek a választott alapanyag minőségétől, tisztaságától.

1.6 Célkitűzés

Tudományos diákköri tevékenységem során a Vegyészmérnöki és Folyamatmérnöki Intézet, MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszékén végzett bio-motorhajtóanyag kutatásokba kapcsolódtam be. Kutatásom célja napraforgóolajból katalitikus hidrogénezéssel előállított normál-paraffinban dús szénhidrogén elegy heterogén katalitikus hirdoizomerizációjának vizsgálata volt nemesfémtartalmú mezopórusos szerkezetű bifunkciós katalizátoron. (A katalizátor részletes adatai bizalmasak.) A kísérlet célja olyan kedvező kishőmérsékleti tulajdonságokkal rendelkező izo-paraffinban dús, a dízelgázolaj forráspont tartományába eső szénhidrogén elegy előállítása, amely akár önmagában is alkalmas Diesel-motorok hajtóanyagának.

A kísérlet során célom volt a kedvező műveleti paraméterek meghatározása (hőmérséklet, nyomás, folyadékterhelés, H_2/alapanyag arány), amely alkalmazásával nagy céltermék hozam és izo-paraffin-tartalom érhető el. A paraméterek kiválasztásánál szem előtt tartottam, hogy a CFPP érték minél kisebb legyen, ugyanakkor a cetánszám lehetőleg minél kevésbé csökkenjen, továbbá, hogy a hidrokrakkolási reakciók ne kerüljenek előtérbe.

2. Kísérleti rész: anyagok, módszerek

2.1 Kísérleti program

A kísérletet a MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszéken korábban végzett bioparaffinok heterogén katalitikus hidroizomerizációját megvalósító kísérletek kedvező eredményei alapján határoztuk meg [5, 21, 22, 39-41]. A választott műveleti paraméter kombinációkat a 6. táblázat tartalmazza.

6. Táblázat
Az alkalmazott műveleti paraméterek

Műveleti paraméter	Műveleti paraméterek
Hőmérséklet,°C	320-380
Nyomás, bar	20-80
Folyadékterhelés, h^{-1}	0,5-2,0
H_2/alapanyag térfogatarány, Nm^3/m^3	200-800

2.2 Kísérleti berendezés

A heterogén katalitikus hidroizomerizálási kísérleteinket a Finommechanikai- és Elektronikus Műszergyártó Szövetkezet által gyártott, és a Tanszéken célirányosan módosított OL-105/1 típusú ikerreaktoron végeztük. Ez a berendezés tartalmazta azokat a legfontosabb készülékeket és gépegységeket, amelyek az iparban egy hidroizomerizáló üzem reaktorkörében is megtalálhatóak. A berendezés egyszerűsített elvi folyamatábráját a 8. ábra szemlélteti, a jelölések magyarázata a 7. táblázatban látható.

A kísérletek lefolytatásához szükséges hidrogént és egyéb gázokat palacktárolóban elhelyezett, megfelelő nyomásszintű hidrogénpalackok (egyéb gázpalackok) biztosították, amelyeket fajtánként külön-külön egy-egy gyűjtőcsőre csatlakoztattunk. Az innen érkező hidrogén (egyéb gáz) vezetékrendszeren jutott el a kísérleti csarnokba, majd elzárószelepen (V-1), illetőleg szabályozószelepen (V-2) át került a reaktorrendszerbe. A palackok nyomását egy 250 bar méréshatárú Bourdon-csöves manométerrel (PI1) mértük. A hidrogéngáz esetleges oxigéntartalmának vízzé történő átalakítására saválló acélból készült edényben (1) levő palládium/alumínium-oxid katalizátor szolgált. A hidrogén (egyéb gáz) víztartalmának és/vagy az oxigénátalakításkor képződött víznek a megkötése a LINDE-4A molekulaszitával töltött edényben (2) történt. Az előkészített gáz nyomását egy elzárószelep (V-3) után elhelyezett 130 bar méréshatárú manométerrel (PI2) mértük.

A hidrogén (egyéb gáz) egy szabályozószelepen (V-4), egy újabb 130 bar méréshatárú nyomásmérőn (PI3), egy gázszűrőn (3) áramlott át, ahol az üzemmódtól függően keveredett az esetlegesen cirkuláltatott gázzal. A gázszűrőből kilépő gáz a V-5 szelepen át az FIC-1 jelű Brooks típusú áramlásmennyiség mérő/szabályozó készüléken haladt keresztül. Ez - üzemmódtól függően - alkalmas volt a reaktorba belépő gáz mennyiségének szabályozására, illetve a készüléken áthaladó gáz mennyiségének

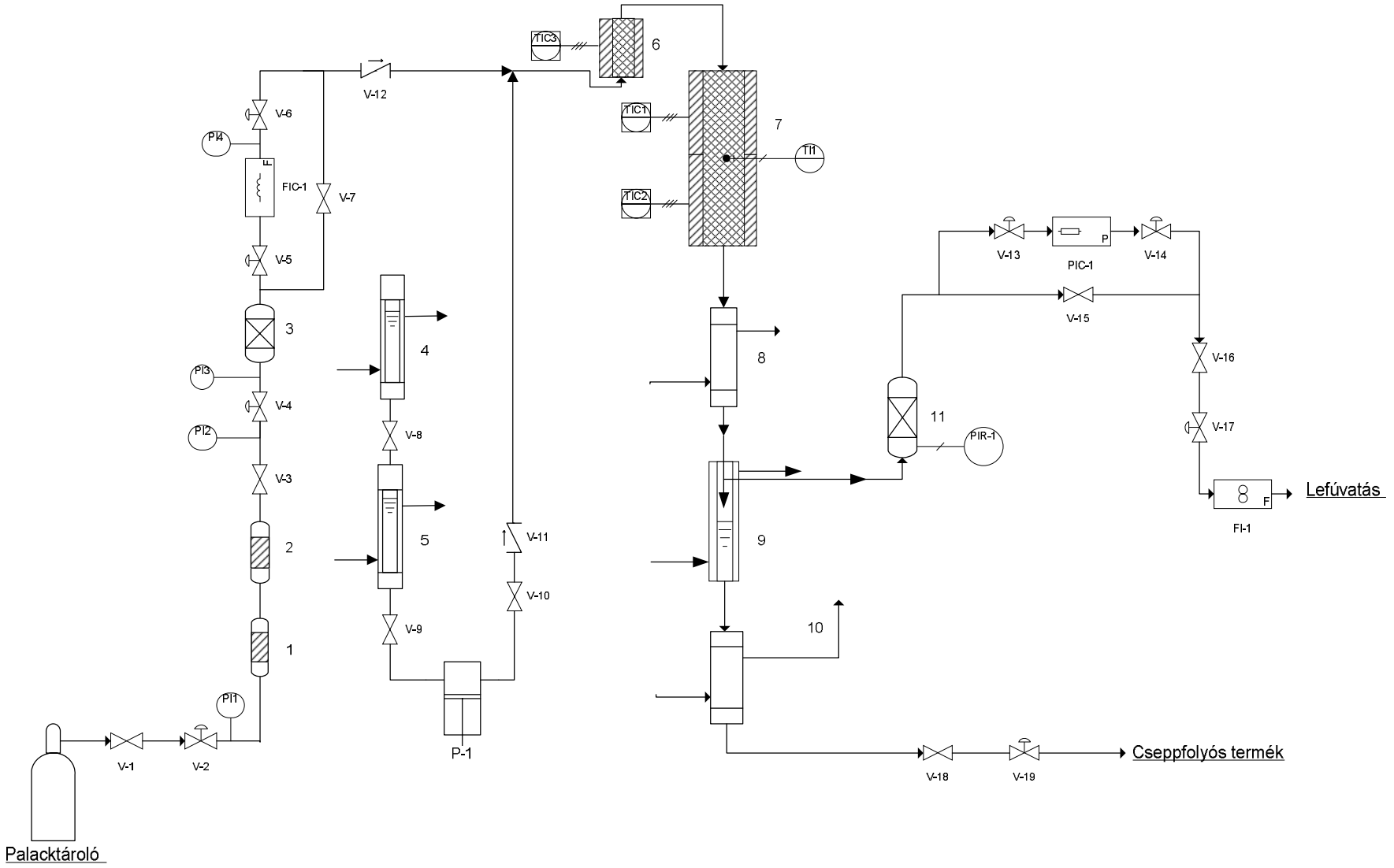
kijelzésére. A szabályozóból kilépő gáz nyomását a PI4 jelű manométerrel mértük. Ezután a gáz a V-6 jelű szelepen és a V-12 jelű visszacsapó-szelepen keresztül jutott a keveredési ponthoz. A szabályozó kiiktatása a megkerülő vezetékbe épített V-7 jelű szelep nyitott, és a V-5, V-6 szelepek zárt állása mellett volt lehetséges.

7. Táblázat
A 8. ábra jelölés magyarázata

Jelölés	Magyarázat	Jelölés	Magyarázat
V-1, V-3, V-7, V-8, V-9, V-10, V-15, V-16, V-18	elzárószelepek	5	adagolóbüretta
V-2, V-4, V-5, V-6, V-13, V-14, V-17, V-19	szabályozószelepek	P-1	szivattyú
PI1, PI2, PI3, PI4	manométerek	6	előmelegítő
1	oxigéneltávolító	7	reaktor
2	gázszárító	8, 10	hűtők
3, 11	gázszűrők	9	szeparátor
FIC-1	gázáramlás mérő/ szabályozó	PIR-1	nyomásregisztráló
V-11, V-12	visszacsapószelepek	FI-1	vizes gázóra
4	tárolóbüretta	PIC-1	nyomásmérő/szabályozó

A folyadék halmazállapotú alapanyag a köpennyel ellátott, és állandó hőmérsékleten tartott tároló (4) bürettából elzárószelepen (V-8) keresztül jutott a szintén termosztált adagoló (5) bürettába. Innen a folyadék egy elzárószelepen (V-9) át a dugattyús szivattyú (P-1) szívóoldalához került. A szivattyú (P-1) a folyadékot egy elzárószelepen (V-10) és egy visszacsapó szelepen (V-11) keresztül juttatta a keveredési ponthoz. Az alapanyag és a hidrogén ezután az előmelegítőbe (6) került, majd továbbhaladva a reaktorba (7) jutott, ahol a kémiai reakció végbement. Az előmelegítő, illetve a reaktor hőmérsékletét HAGA KD 48 típusú hőmérséklet mérő/szabályozó egységek (TIC1-3) segítségével állítottuk be. A katalizátorágy hossza mentén 3 helyen mértük a hőmérsékletet (TIC1-3). A reaktorból távozó termékelegy egy hűtőn (8) keresztül a szeparátorba (9) került. Ezekben a reaktor gőzállapotú termékei kondenzálódtak és megtörtént a cseppfolyós termék és az alacsony forráspontú gázok (hidrogén, könnyű hidrokrakktermékek) elválasztása. A cseppfolyós terméket további hűtőn (10), elzáró (V-18)- és szabályozó (V-19) szelepen keresztül vettük el. A hűtők és a szeparátor temperálása +40°C-on vízzel történt.

A szeparátorból kilépő gáz egy szűrőn (11) áramlott keresztül, amelyhez egy nyomásmérő/regisztráló (PIR-1) csatlakozott. A szűrőből kilépő gáz a V-13 szelepen át egy Brooks típusú nyomásmérő/szabályozó (PIC-1) műszeren haladt át, amely - üzemmódtól függően - alkalmas volt a reaktorrendszer nyomásának szabályozására, illetve a szeparátor/gázszűrő utáni rendszernyomás mérésére. A szabályozó kiiktatása a megkerülő vezetékbe épített V-15 jelű szelep nyitásával volt lehetséges (V-13, V-14 zárt). A készülékből kilépő gázt a V-14 szabályozószelepen és V-16 elzárószelepen átvezetve a V-17 szabályozó szelepen keresztül expandáltattuk. A V-17 szelepből kilépő gázt vizes gázórán (FI-1) vezettük át, amellyel mértük a lefúvatott gáz mennyiségét.



8. Ábra
A kísérleti berendezés elvi folyamatábrája

2.3 Felhasznált anyagok és előkészítésük

Alapanyagként magyarországi eredetű napraforgóolajból katalitikus oxigéneltávolítással előállított bioparaffin elegyet használtam fel, amelynek fontosabb tulajdonságait a 8. táblázat tartalmazza.

8. Táblázat
A napraforgóolaj fontosabb tulajdonságai

Paraméter	Érték
Összetétel, %:	
C_{17-}	6,3
i-C_{17}	0,3
n-C_{17}	46,7
i-C_{18}	0,4
n-C_{18}	43,3
C_{19+}	2,0
Oxigéntartalmú vegyületek, %	0,06
Oxigéntartalom, mg/kg	68
Kéntartalom, mg/kg	<10
Nitrogéntartalom, mg/kg	<10
Na-, Mg-, K-, Cu-tartalom, mg/kg	<1
Cetánszám	103
CFPP,°C	+23

A heterogén katalitikus hirdoizomerizációt biztosító nemesfémtartalmú mezopórusos katalizátor betöltését a következőképpen végeztem el: 20 cm^3 Raschig-gyűrűre került 80 cm^3 katalizátor, majd erre 30 cm^3 Raschig-gyűrű. A katalizátor aktiválását in situ hidrogén áramban végeztük el.

2.4 Kísérleti módszer

A kísérletet a bemutatott reaktor rendszerben végeztük el, kb. 250 üzemóra alatt. Az alapanyagot nagy CFPP és dermedéspont értéke miatt 40°C hőmérsékleten termosztáltuk. A kísérletek során az egyes műveleti paramétereket a következő pontossággal tudtuk tartani:

- hőmérséklet ±1°C,
- nyomás ±0,5 bar,
- folyadékbetáplálás sebessége ±1 cm^3/óra,
- lefúvatott gáz mennyisége ±0,5 dm^3/óra.

A kísérletet csak a műveleti paraméterek állandósulása után kezdtük meg, tehát akkor, amikor 3-5 óra alatt az értékek már csak a megadott hibahatáron belül változtak.

2.5 Analitikai vizsgálati módszerek

Az alapanyag és a kísérlet során előállított cseppfolyós termékek főbb jellemzőit a 9. táblázatban összefoglalt szabványok és módszerek alapján határoztam meg. A termékek cetánszámát szénhidrogén-összetételük alapján becsültem.

9. Táblázat
Analitikai vizsgálati módszerek

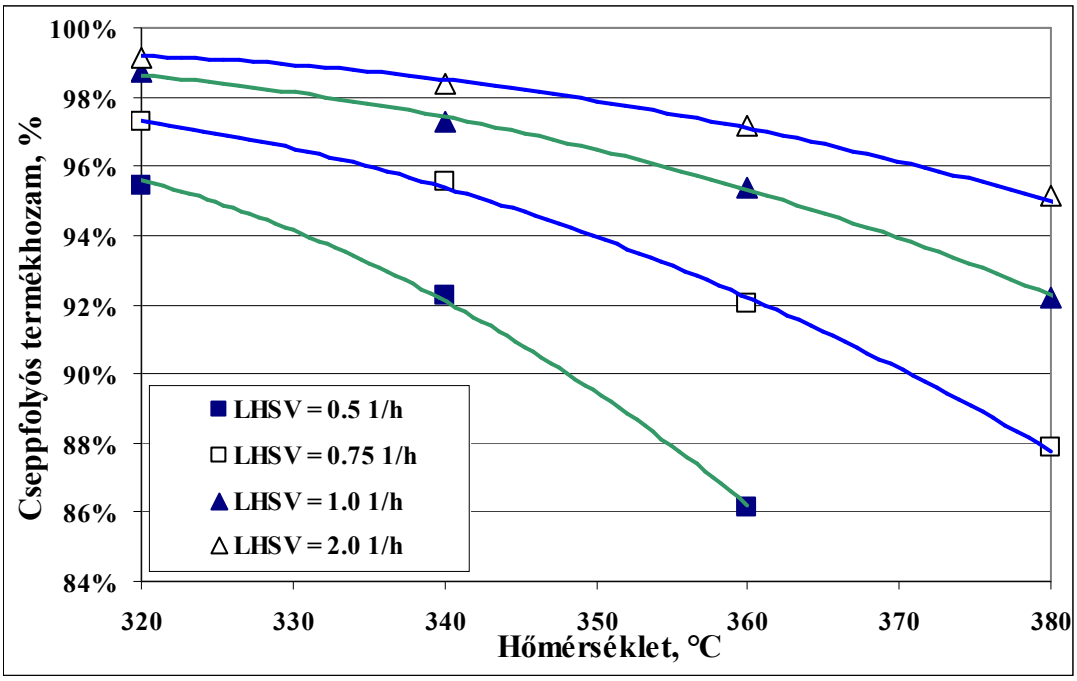
Minőségi jellemző	Módszer	Szabványszám
Fémtartalom (Ca, Mg, Na, K, Ni)	Induktív csatolású plazma (ICP) spektrometria	MSZ EN 14107:2004
Jódszám	Titrimetria	MSZ EN ISO 3961:2000
Savszám	Színindikátoros titrálás	MSZ 2051:1988; ISO 6619:1988 MSZ 11723
Víztartalom	Kulometriás Karl-Fischer titrálás	MSZ EN ISO 12937:2001
Összetétel	Gázkomatográfia	MSZ EN 14103; MSZ EN 5509
CFPP	Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet	MSZ EN 116:1997
Kéntartalom	Ultraibolya-fluoreszcenciás módszer	MSZ EN 20846
Nitrogéntartalom	Ultraibolya-fluoreszcenciás módszer	ASTM-D 6366-99

3. Kísérleti rész: eredmények, értékelés

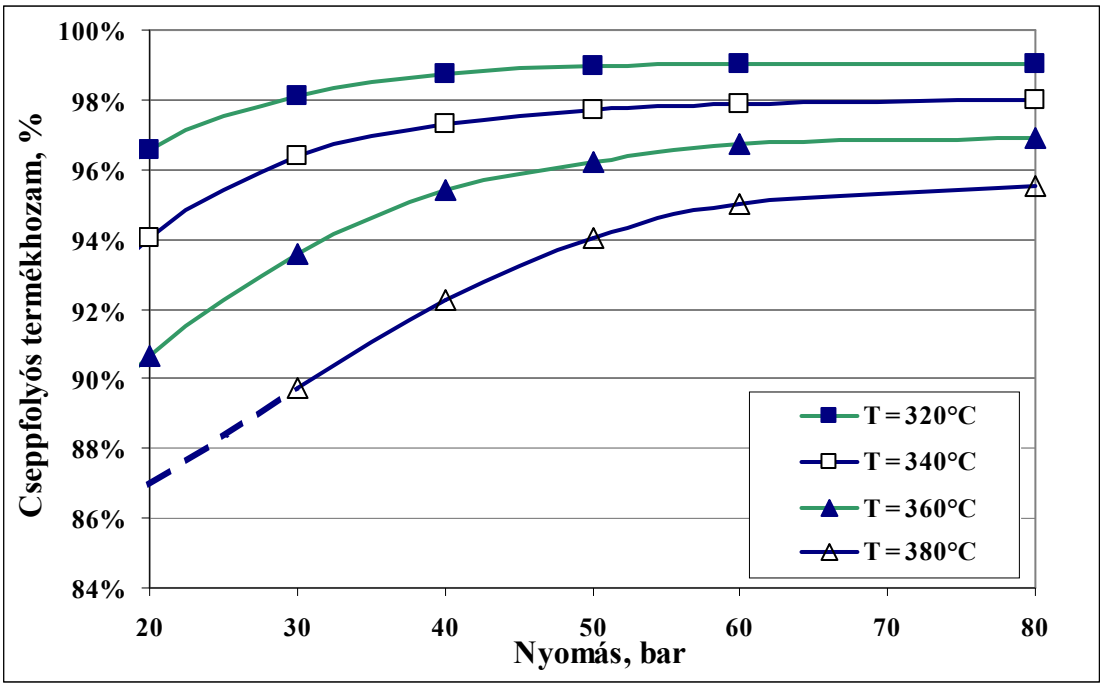
3.1 A termékek hozamának változása a műveleti paraméterek függvényében

A kísérlet során vizsgáltam a műveleti paraméterek hatását a cseppfolyós termékek hozamára. A 9. ábrán látható, hogy a hőmérséklet növekedése és a folyadékterhelés csökkentése a cseppfolyós termék hozam mennyiségét csökkentette. A nyomás és a H_2/alapanyag arány növelése a hozamot növelte (10., 11. ábra). A hőmérséklet növekedésével megnőtt a katalizátor hidroizomerizáló aktivitása, ugyanakkor a hidrokrakkoló reakciók reakciósebessége is fokozódott [27, 29, 30]. Kisebb folyadékterhelés esetén az alapanyagból képződő izo-karbénium-ionok tartózkodási ideje megnőtt a katalizátor savas helyein, ami lehetővé tette a krakkreakciók nagyobb mértékű lejátszódását [29]. A nyomás csökkentésének hatására a H_2 parciális nyomása lecsökkent, a szénhidrogének parciális nyomása pedig megnőtt, így az izo-karbénium-ionok kevésbé tudtak hidrogéneződni, ezáltal kerültek előtérbe a krakkreakciók. Ugyanez a hatás érvényesült a H_2/alapanyag arány csökkentése esetén is.

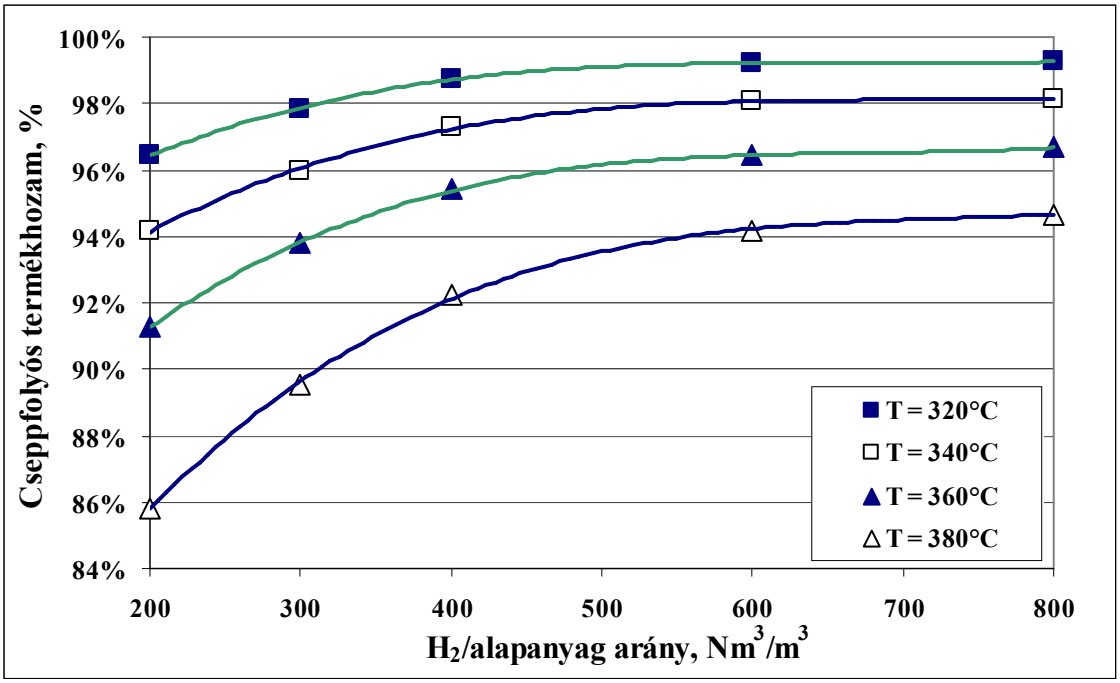
A kedvező, legalább 90%-os hozamot 380°C hőmérséklet felett, 0,75 h^{-1}-nél kisebb folyadékterhelésnél, 30 bar és 300 Nm^3/m^3 H_2/alapanyag arány alatt nem lehetett elérni.



9. ábra
A cseppfolyós termék hozam alakulása a hőmérséklet függvényében változó folyadékterhelés mellett
p=40 bar, H_2/alapanyag=400 Nm^3/m^3



10. ábra
A cseppfolyós termék hozam alakulása a nyomás függvényében, változó hőmérséklet mellett
LHSV=1,0 h^{-1}; H_2/alapanyag=400 Nm^3/m^3

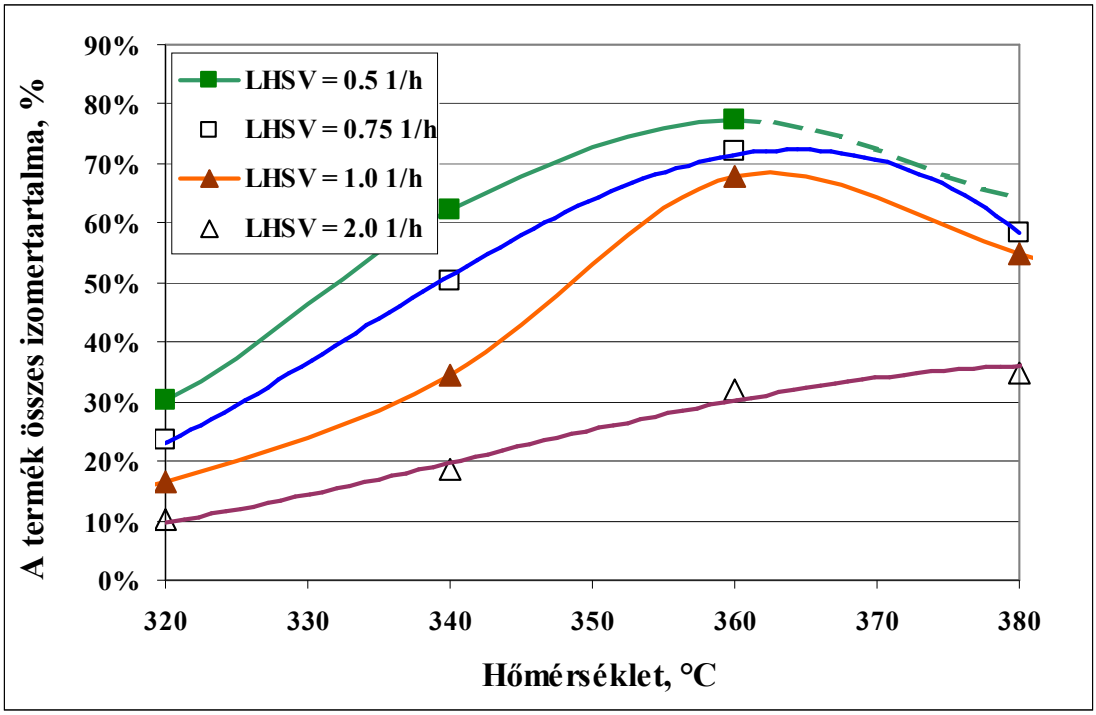


11. ábra
A cseppfolyós termék hozam alakulása a H_2/alapanyag térfogatarány függvényében, változó hőmérséklet mellett
LHSV=1,0 h^{-1}; p=40 bar

3.2 A termék összetételének változása a műveleti paraméterek függvényében

A főként n-C_{17}-C_{18} frakcióból álló bioparaffin alapanyag a hidroizomerizáció során cseppfolyós, dízelgázolaj forráspontjába tartozó nagy izomertartalmú céltermékké alakult. A termékelegy a n-C_{17}-C_{18} paraffinok izomerjeit és a hidrokrakkoló reakciók során keletkező könnyebb C_{10}-C_{16} paraffinokat tartalmazott. Gázkromatográfiás vizsgálattal a C_{10}-C_{24} frakcióban meghatároztam a normál- és izo-paraffinok mennyiségének változását a műveleti paraméterek függvényében.

A 12. ábrán látható, hogy a hőmérséklet növekedése 320-360°C között az izo-paraffin-tartalmat növelte, ugyanakkor 360-380°C között a krakkreakciók reakciósebességének növekedése miatt a termék izo-paraffin-tartalma lecsökkent. (Ez az eredmény jól egyezett Zhang és munkatársainak eredményével, akik n-C_{16} modellvegyület hidroizomerizációját vizsgálták [29].) A folyadékterhelés csökkentése ezt a hatást fokozta. Látható, hogy kisebb folyadékterhelések (0,5-1,0 h^{-1}) esetén 320-360°C között az izo-paraffin-tartalom többszörösére növekedett, és 360°C hőmérsékleten érte el a maximumot, 68,0-77,4%-ot. A kisebb folyadékterhelések által eredményezett jelentős mértékű izomer-tartalom növekedés a nagy tartózkodási idővel magyarázható.



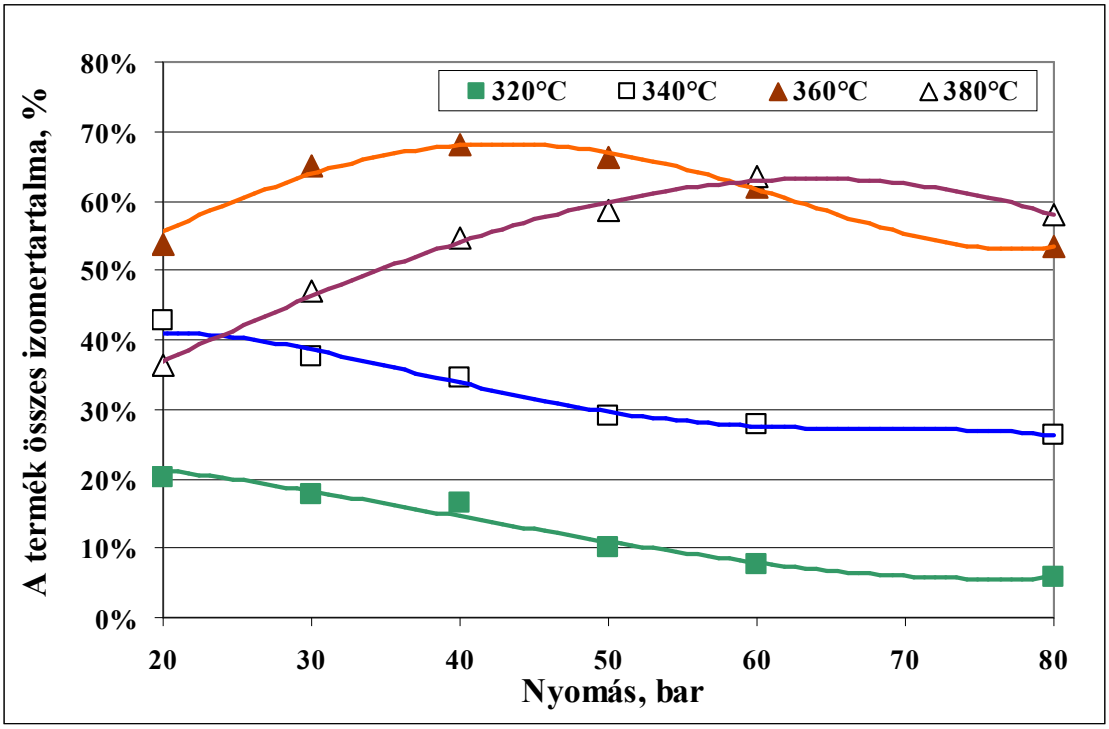
12. ábra
A termék összes izomertartalma a hőmérséklet függvényében, változó folyadékterhelés mellett p=40 bar, H_2/alapanyag=400 Nm^3/m^3

A 13. ábra a termékek izo-paraffin-tartalmát szemlélteti a nyomás függvényében. Jól látható, hogy kis hőmérsékleten (320-340°C) a rendszer nyomásának csökkentése kedvezett az izo-paraffinok képződésének. Ez azzal magyarázható, hogy a szénhidrogének relatív parciális nyomása nőtt, így a konverzió mértéke is növekedett. Mivel ezeken a hőmérsékleteken a krakkolódás nem volt jelentős, a termékek izo-paraffin koncentrációja növekedett. 360-380°C hőmérsékleten azonban a nyomás függvényében izomerizáló és a krakkreakciók mértékének változásával egy kedvező

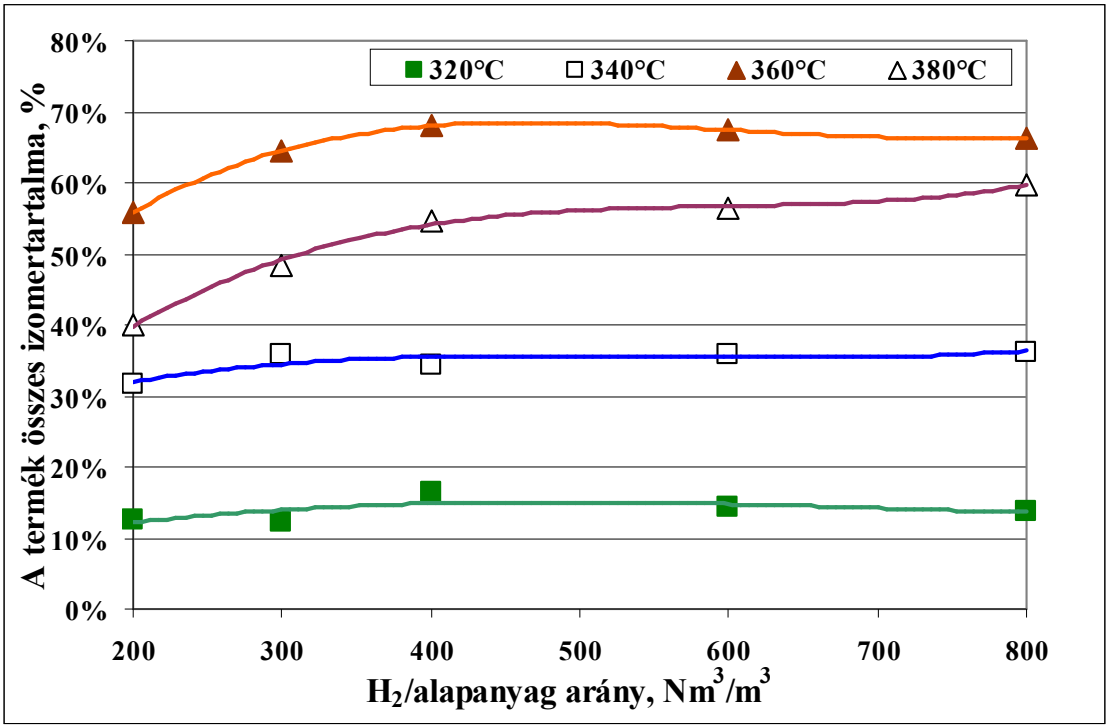
nyomástartomány adódott (30-60 bar). Ennek oka az volt, hogy 20-30 bar nyomáson a fokozódó krakkoló reakciók csökkentették az izo-paraffin koncentrációt, míg 60-80 bar nyomáson a hidrogénező/dehidrogénező reakciók a hidrogéneződés felé tolódtak el, ami gátolta az izo-paraffinok képződését.

A 14. ábrán látható, hogy a H_2/alapanyag arány 320-340°C hőmérsékleten kevésbé volt hatással a hidroizomerizáló és krakkoló reakciókra, hiszen itt még nem volt elég nagy a katalizátor aktivitása, így az izomerizáló/krakkoló reakciók mértéke sem változott sokat. 360°C hőmérsékleten H_2/alapanyag arány növelésével az izo-paraffin-tartalom növekedett 600 Nm^3/m^3-ig, felette kissé lecsökkent a szénhidrogének parciális nyomásának csökkenése miatt. 380°C hőmérséklet esetén az izomertartalom végig növekedett. Ennek oka, hogy a H_2 nagy parciális nyomása visszaszorította a hidrokrakkoló reakciókat, de a katalizátor a nagy hőmérséklet miatt kellően aktív volt a hidroizomerizáló reakciók lejátszódására.

A termék nagy izo-paraffin-tartalma 340-360°C hőmérsékleten, 30-50 bar nyomáson, 0,5-1,0 h^{-1} folyadékterhelésen és 300-400 Nm^3/m^3 H_2/alapanyag arány mellett biztosítható.



13. ábra
A termék összes izomertartalma a nyomás függvényében változó hőmérséklet mellett LHSV=1,0 h^{-1}; H_2/alapanyag=400 Nm^3/m^3

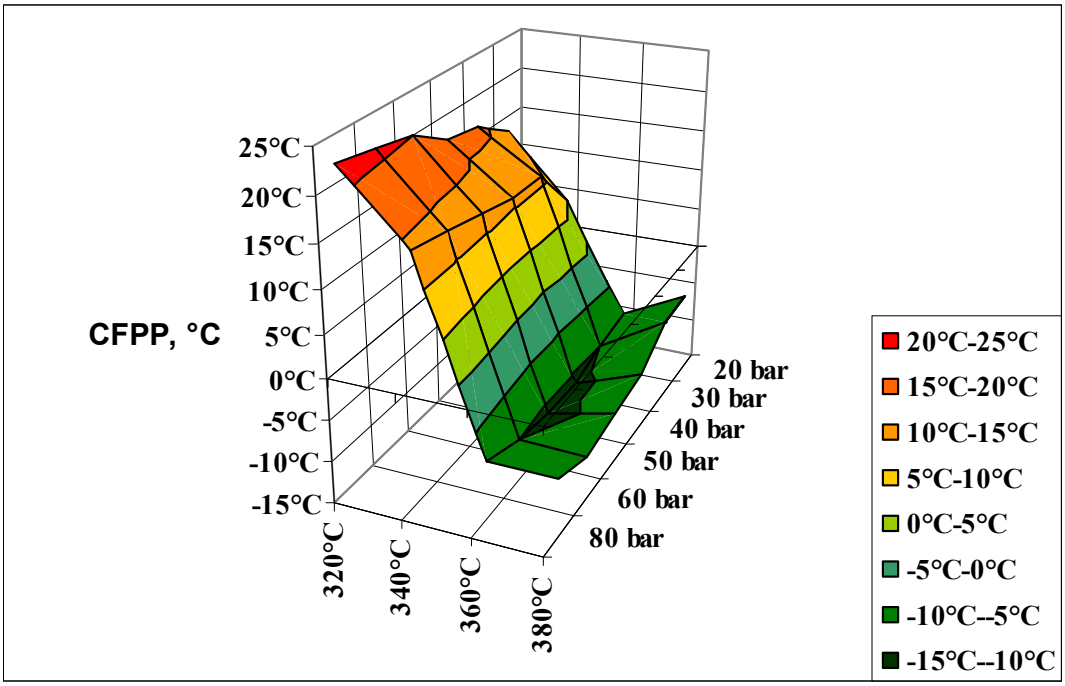


14. ábra
A termék összes izomertartalma a H_2/alapanyag térfogatarány függvényében, változó hőmérséklet mellett
LHSV=1,0 h^{-1}; p=40 bar

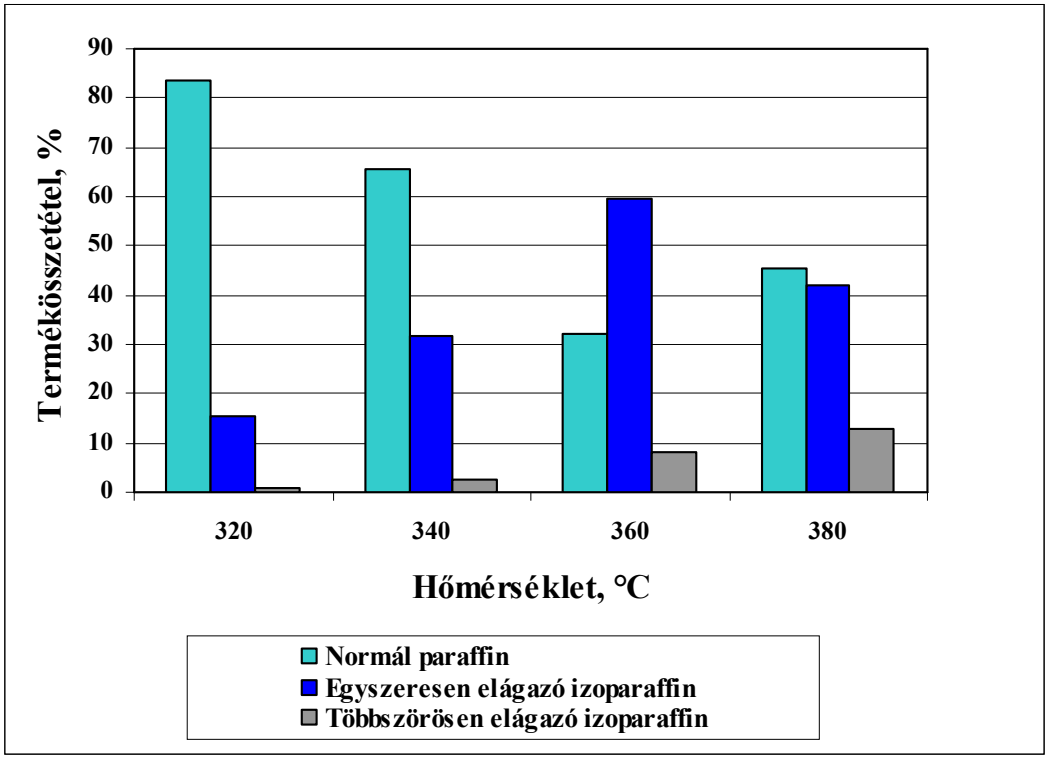
3.3 A céltermék alkalmazástechnikai tulajdonságainak változása a műveleti paraméterek függvényében

A dízelgázolaj forrásponttartományába eső céltermék legfontosabb alkalmazástechnikai tulajdonságai a hidegszűrhetőségi határhőmérséklet, amelynek szabványos értéke Magyarországon nyáron legfeljebb +5°C, télen legfeljebb -20°C és a cetánszám, amelynek előírt értéke legalább 51 egység. A termékelegy e két tulajdonságának változását vizsgáltam a műveleti paraméterek változásának függvényében.

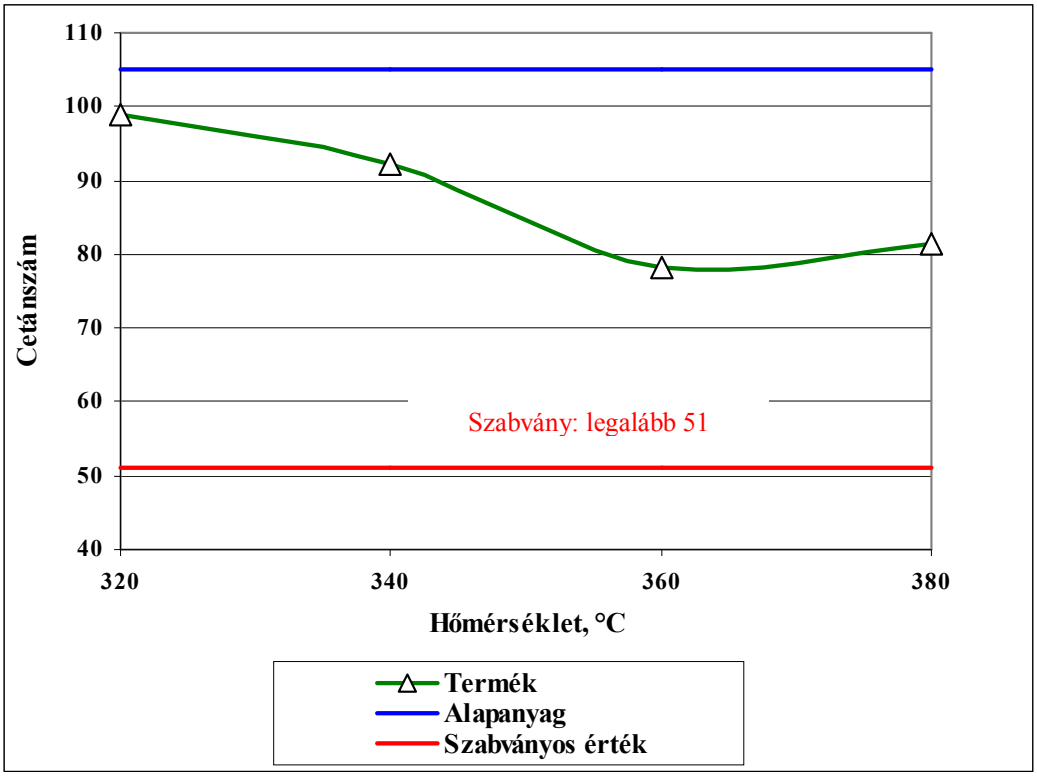
A 15. ábrán látható, hogy a hőmérséklet növekedése kedvez a CFPP értéknek, főként 50-60 nyomáson, ahol a hidrokrakkoló reakciók a H_2 kedvező parciális nyomása miatt visszaszorulnak. Az eredményeket összevetve a 3.2-es fejezettel, látható, hogy a termék izo-paraffin-tartalmának növekedésével a CFPP érték csökken [2, 21]. Kisebb nyomás értékeknél a CFPP érték minimális értéke 360°C hőmérsékleten van. Itt az izo-paraffin-tartalom mellett a hidrokrakkoló reakciók során keletkező kisebb szénatomszámú termékek is hozzájárulnak a CFPP érték csökkenéséhez. A nyári CFPP előírás 360-380°C hőmérsékleten és 20-80 bar nyomáson könnyen teljesíthető (LHSV=1,0 h^{-1}, H_2/alapanyag=400 Nm^3/m^3). 360°C hőmérsékleten, 40-50 bar nyomáson és 0,5-1,0 h^{-1} folyadékterhelésen a termékek CFPP értéke -5°C és -15°C között volt, így kismértékű adalékolással a téli, legfeljebb -20°C érték is kielégíthető.



15. ábra
A termék CFPP értékeinek alakulása a nyomás és hőmérséklet függvényében
LHSV=1,0 h^{-1}; H_2/alapanyag=400 Nm^3/m^3



16. ábra
A termék összetétel alakulása a hőmérséklet függvényében
LHSV=1,0 h^{-1}; p=40 bar; H_2/alapanyag=400 Nm^3/m^3



17. ábra
A cetánszám alakulása a hőmérséklet függvényében
LHSV=1,0 h^{-1}; p=40 bar; H_2/alapanyag=400 Nm^3/m^3

A termékek szénhidrogén összetételének eloszlását és a cetánszám alakulását a 16. és a 17. ábrák szemléltetik. Látható, hogy a kiindulási elegy cetánszáma volt a legnagyobb. Ahogy a hidroizomerizációs reakciók hatására a céltermék izo-paraffin-tartalma növekedett, a cetánszám csökkent [22]. A hőmérséklet növekedése nem csak az összes izo-paraffin-tartalmat növelte, de egyre több, többszörösen elágazó izo-paraffin is keletkezett, mivel nagyobb hőmérséklet kedvezett a vázátrendeződésnek [60, 61]. A többszörösen elágazó paraffinok cetánszáma viszont jóval kisebb, így keletkezésüket célszerű visszaszorítani [22]. A folyási tulajdonságok szempontjából kedvező műveleti paramétereknél (360°C, 40 bar, 1,0 h^{-1}, 400 Nm^3/m^3 H_2/alapanyag arány) a cetánszám 77-re csökkent, azonban még ez is jóval meghaladja a szabványban rögzített 51-es értéket.

3.4 Kedvező műveleti paraméterek azonosítása

A kísérleti eredmények értékeléséből látható, hogy a termék hozam, az izo-paraffin-tartalom és a főként ezzel összefüggésben levő CFPP és cetánszám értékek más-más műveleti paraméter-kombináció mellett kedvezőek. Mindegyik paramétert figyelembe véve a 10. táblázatban látható műveleti paraméter kombinációt tartom ideálisnak bioparaffin elegy heterogén katalitikus hidroizomerizációjára nemesfémtartalmú mezoporusos szerkezetű katalizátoron.

10. Táblázat
A kedvező műveleti paraméterek

Paraméter	Érték
Hőmérséklet,°C	340-360
Nyomás, bar	40-50
LHSV, h^{-1}	0,75-1,0
H_2/alapanya arány Nm^3/m^3	300-400

Ilyen paraméter kombinációk mellett legalább 95%-os hozammal, 70-85 cetánszámú termék állítható elő, amelynek CFPP értéke -15°C és -10°C közötti. 360°C hőmérsékleten, 40 bar nyomáson, 1,0 h^{-1} folyadékterhelés és 400 Nm^3/m^3 H_2/alapanyag arány mellett 95,4%-os termék hozam érhető el, míg a termék 68,0% izo-paraffint tartalmaz. Ez azt jelenti, hogy a katalizátor izo-paraffin szelektivitása 88,1%. Az ilyen körülmények között előállított biogázolaj CFPP értéke -11°C, cetánszáma pedig kb. 77.

4. Összefoglalás

Tudományos diákköri dolgozatomban nagy izo-paraffin-tartalmú biogázolajok előállíthatóságával foglalkoztam. A rendelkezésre álló szakirodalom alapján áttekintettem a heterogén katalitikus hidroizomerizációhoz szükséges katalizátorokat, műveleti paramétereket, valamint a hidroizomerizálás és hidrokrakkolás reakciómechanizmusát. A Tanszék korábbi kutatási eredményei alapján hazai eredetű napraforgóolajból katalitikus oxigéneltávolítással előállított, főleg n-C_{17} és n-C_{18} paraffinokat tartalmazó bioparaffin elegy heterogén katalitikus hidroizomerizációját vizsgáltam, nemesfémtartalmú mezopórusos katalizátoron folyamatos reaktor-rendszerben. A kísérleti eredmények alapján megállapítottam, hogy a hőmérséklet, a nyomás, a folyadékterhelés és a H_2/alapanyag térfogatarány nagymértékben befolyásolja a céltermék mennyiségét és minőségét. A kedvezőnek talált műveleti paraméterek mellett (T = 340-360°C, p = 40-50 bar, LHSV = 0,75-1,0 h^{-1}, H_2/alapanyag = 300-400 Nm^3/m^3) legalább 95%-os hozammal, 70-85 cetánszámú termékek állíthatók elő. Ezek CFPP értéke -15°C és -10°C között volt. Az előállított gázolaj forráspontú termék Diesel-motorok hajtóanyagaként önmagában vagy keverőkomponensként is felhasználható. A termék kén-, aromás- és olefinmentes, így környezetbarát. Mivel alapanyag bázisa sokkal szélesebb, mint a biodízelé, ezzel az előállított bio-motorhajtóanyaggal az EU jövőbeni célkitűzései (2020-ra 10 energia% megújítható komponens) is megvalósíthatók. A jövőben további kutatásokat kell végezni élelmezési célra nem alkalmas állati zsiradékok, használt sütőolajok, algaolajok felhasználhatóságára is.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni a szakmai segítséget témavezetőmnek, Dr. Hancsók Jenő Tanár Úrnak, konzulensemnek, Kasza Tamásnak és a MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék többi munkatársának.

……..
Babos Katalin
(Vegyészmérnök hallgató)

Irodalomjegyzék

[1] DIRECTIVE *2009/28/EC* OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC"

[2] Hancsók, J., Krár, M.: „Újgenerációs bio-motorhajtóanyagok I.", MOL Szakmai Tudományos Közlemények, **2006**, (1), 36-53.

[3] Hancsók, J., Baladincz, J., Magyar, J. (szerkesztők): „Mobilitás és környezet",gyűjteményes kiadvány, **2008**, Pannon Egyetemi Kiadó, Veszprém (ISBN: 978-963-9696-50-1), (Újgenerációs biomotorhajtó anyagok II.)

[4] Hancsók, J.: „Növényi olajok energetikai hasznosítása", Az olajnövények termesztésének, feldolgozásának, felhasználásának aktuális kérdései - Szakmai Vitanap, Debrecen, **2007**. március 8.

[5] Hancsók, J., Krár, M., Magyar, Sz., Boda, L., Holló, A., Kalló, D.: Investigation of the production of high cetane number biogasoil from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/HZSM-22/Al_2O_3, Microporous and Mesoporous Materials, **2007**, 101, 148-152.

[6] Kasza, T., Tóth, Cs., Hancsók, J.: „Bio-motorhajtóanyagok agrártermékekből", Fenntartható bioenergia termelés - fiatal kutatók a bioenergetikában, Gödöllő, **2009**. október 29-30.

[7] Papula, L.: „Új piaci trendek a nemzetközi és hazai növényolajpaicon", Az olajnövények termesztésének, feldolgozásának, felhasználásának aktuális kérdései - Szakmai Vitanap, Debrecen, **2007**. március 8. Kiadványban 10. oldal

[8] Lieberz, S. (USDA Foreign Agricultural Service): „EU-27 OILSEEDS", Annual Report, GAIN Report Number: E49039, **2009**. április 30., 37 oldal

[9] Soo-Young No: „Inedible vegetable oils and their derivatives for alternative diesel fuels in CI engines: A review" Renewable and Sustainable Energy Reviews 15. **2011,** 131–149

[10] Központi Statisztikai Hivatal (www.ksh.hu): „stADAT-táblák – Idősoros éves adatok" Egy főre jutó évi élelmiszerfogyasztás (2002–)

[11] Jakkula Juha, Veas Niemi, Veli-matti Purola, Jukka Myllyoja, Pekka Aalto, Juha Lehtonen, Ville Alopaeus. Process for producing a hydrocarbon component of biological origin, European Patent EP1396531, **2007**

[12] Huber, G.W., O'Connor, P., Corma, A.: „Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures", Applied Catalysis A: General, **2007**, 329, 120-129.

[13] Hancsók, J., Kasza, T., Kovács, S., Solymosi, P., Holló, A.: „Production of bioparaffins from natural triglycerides", Chemical Enginierring Transaction, **2011**, 25, 821-826. (ISBN 978-88-95608-15-0)

[14] Hancsók, J., Baladincz, P., Kasza, T., Kovács, S., Tóth, Cs., Varga, Z., „Bio gas oil production fromwaste lard", Journal of Biomedicine and Biotechnology, **2011**, Article ID 384184, 9 pages, doi:10.1155/2011/384184

[15] da Rocha Filho, G.N., Brodzki, D., Djéga-Mariadassou, G.: „Formation of alkanes, alkylcycloalkanes and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils", Fuel, **1993**, 72(4), 543-549.

[16] Marker, T., Kokayeff, P., Abdo, S.F., Kalnes, T.N.: „Production of diesel fuel from biorenewable feedstock", WO 2009/0082606 A1, **2009**. március 26.

[17] L.Boda, Gy. Onyestyák, H. Solt, F. Lónyi, J. Valyon, A. Thernesz: „Catalytic hydroconversion of tricaprylin and caprylic acid as model reaction for biofuel production from triglycerides" Applied Catalysis A: General **2010**. 374 158–169

[18] Makoto Toba, YohkoAbea, HidetoshiKuramochib, MasahiroOsakob, T.Mochizukia, YujiYoshimura: „Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts„ Catalysis today **2010.**
[19] Murzin, D.Y., Kubickova, I., Snare, M., Maki-Arvela, O., Myllyoja, J.: „Method for the manufacture of hydrocarbons", US 7,491,858 B2, **2009**. február 17.
[20] Smith, B., Greenwell, H.C., Whiting, A.: „Catalytic upgrading of tri-glycerides and fatty acids to transport biofuels", Energy and Environmental Science**, 2009**, 2(3), 262-271.
[21] Krár, M., Kasza, T., Kovács, S., Kalló, D., Hancsók, J.: „Bio gas oils with improved low temperature properties", Fuel Processing Technology, **2011**, 92, 886-892.
[22] Kasza, T., Hancsók, J.: "Bioeredetű paraffin elegyek izomerizációja különböző katalizátorokon", Műszaki Kémiai Napok 2010, Veszprém, **2010**. április 27-29., Kiadvány (ISBN 978-963-9696-93-8), 234-238.
[23] Zhang, S., Zhang, Z.C. : „Skeletal isomerization of unsaturated fatty acids: The role of mesopores in HBeta zeolites",Catalysis Letters, **2007**, 115 (3-4), 114-121.
[24] Ngo, H.L., Nunez, A., Lin, W., Foglia, T.A..: „Zeolite-catalyzed isomerization of oleic acid to branched-chain isomers", European Journal of Lipid Science and Technology**, 2007**, 109 (3), 214-224.
[25] Oleg V. Kikhtyanin , Anton E. Rubanov, Artem B. Ayupov, Gennadii V. Echevsky: Hydroconversion of sunflower oil on Pd/SAPO-31 catalyst, Fuel **2010**, 89, 3085–3092.
[26] H. Deldari: „Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins" Applied Catalysis A: General **2005**, 293, 1–10.
[27] C.H. Geng, F. Zhang, Z.X. Gao, L.F. Zhou, J.L. Zhou: Hydroisomerization of n-tetradecane over Pt/SAPO-11 catalyst" *Catalysis Today,* **2004**, 93/ 95, 485-491.
[28] Y. Liu, C. Liu, Z. Tian, L. Lin: „Sn-modified Pt/SAPO-11 catalysts for selective hydroisomerization of n-paraffins*" Energy and Fuels,* **2004**, 18, 1266-1271.
[29] Shengzhen Zhang, Sheng-Li Chen , Peng Dong, Guimei Yuan, Keqi Xu: „Characterization and hydroisomerization performance of SAPO-11 molecular sieves synthesized in different media" Applied Catalysis A: General **2007**, 332, 46–55.
[30] Ping Liu a,b, Jie Ren a, Yuhan Sun: „Influence of template on Si distribution of SAPO-11 and their performance for n-paraffin isomerization" *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 114, 365–372.
[31] X. Huang, L. Wang, L. Kong, Q. Li: „Improvement of catalytic properties of SAPO-11 molecular sieves synthesized in H_2O-CTAB-butanol system", *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 253, 461-467.
[32] T. Blasco, A. Chica, A. Corma, W.J. Murphy, J. Agundez-Rodrıguez,J. Perez-Pariente: „Changing the Si distribution in SAPO-11 by synthesis with surfactants improves the hydroisomerization/dewaxing properties" *Journal of Catalysis* **2006**, 242, 153-161.
[33] K. Park, S. Ihm, Appl. Catal. A: Gen. **2000**, 203, 201.
[34] A. Carati, C. Flego, V. Calemma: „Difunctional catalyst effective in wax hydroisomerization and process for preparing it" US Patent 5908968, **1999**.
[35] A. Soualah, J.L. Lemberton, L. Pinard, M. Chater, P. Magnoux, K. Moljord: „Hydroisomerization of long-chain n-alkanes on bifunctional Pt/zeolite catalysts: Effect of the zeolite structure on the product selectivity and on the reaction mechanism" *Applied Catalysis A: General* **2008**, 336, 23–28
[36] A. Corma, A. Martinez, S. Pergher, S. Peratello, C. Perego, G. Bellusi: „Hydrocracking-hydroisomerization of n-decane on amorphous silica-alumina with uniform pore diameter *Applied Catalysis A:general*. **1997**, 152, 107.

[37] Yoshio Ono: „A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes" Catalysts Today, **2003**,81, 3-16.
[38] Baladincz, P., Tóth, Cs., Kovács, S., Hancsók, J.: „Investigation of the conversion of lard on hydrotreating catalysts", Interfaces'11, Sopron**, 2011**. szeptember 28-30., pp. 11.
[39] Hancsók, J., Kovács, S., Pölczmann, Gy., Kasza, T.: „Investigation the effect of oxygenic compounds on the isomerization of bioparaffins over Pt/SAPO-11", Topics in Catalysis, **2011.**
[40] Hancsók, J., Kasza, T.: „The Importance of Isoparaffins at the Modern Engine Fuel Production", 8th International Colloquium Fuels 2011, Németország, Stuttgart/Ostfildern, **2011**. január 19-20., In Proceedings (ISBN 3-924813-75-2), 361-373.
[41] Hancsók, J., Krár, M., Magyar, Sz. Boda, L., Holló, A., Kalló, D.: „Investigation of the production of high quality biogasoil from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/SAPO-11/Al_2O_3", Studies in Surface Science and Catalysis 170 B, **2007**, 170, 1605-1610.
[42] V. Calemma, S. Peratello, C. Perego: „Hydroisomerization and hydrocracking of long chain alkanes on Pt/Amorphous SiO2-Al2O3 catalyst" Applied Catalyst. **2000**, 190, 207-218.
[43] Claude M.C., Vanbutsele G., Martens J.A.: „Dimethyl Branching of Long *n*-Alkanes in the Range from Decane to Tetracosane on Pt/H–ZSM-22 Bifunctional Catalyst" *Journal of Catalysts **2001**,* 203, 1, 213-231.
[44] Weitkamp J., Jacobs P.A., Martens J.A.: „Isomerization and hydrocracking of C9 through C16 *n*-alkanes on Pt/HZSM- 5 zeolite" *Appl. Catal.* **1983***,* 8, 123-141.
[45] Parton R., Uyttehoeven L., Martens J.A., Jacobs P.A., Froment G.F.: „Synergism of ZSM-22 and Y zeolites in the bifunctional conversion of *n*-alkanes" *Applied Catalysis* **1991***,* 76, 1, 131-142.
[46] Csicsery S.M.:„Shape-selective catalysis in zeolites" *Zeolites* **1984***,* 4, 3, 202-213.
[47] I. RoyChoudhury, J.W.Thybaut, P.Balasubramanian, J.F.M.Denayer, J.A.Martens, G.B.Marin: „Synergy between shape selective and non-shape selective bifunctional zeolites modelled via the Single-Event MicroKinetic (SEMK) methodology" *Chemical Engineering Science* **2010**, 65, 174 -178.
[48] Hastoy G., Guillon E., Martens J.A.: „Synergetic effectsin intimate mixtures of Pt/ZSM-48 and Pt/ZSM-22 zeolites in bifunctional catalytic chain branching of *n*-alkanes" *Stud. Surf. Sci. Catal. **2005**,* 158, 2, 1359-1366.
[49] M. Acharya, D.L. Stern, WO 74,221A1 **2004**.
[50] W. Huang, D. Li, X. Kang, Y. Shi, H. Nie: „Hydroisomerization of n-hexadecane on zeolite catalysts" *Studies in Surface Science and Catalysis, **2004**, 154, 2353-2358.*
[51] P. Meriaudeau, V.A. Tuan, V.T. Nghiem, S.Y. Lai, L.N. Hung, C.: „SAPO-11, SAPO-31 and SAPO-41 molculac sieves: synthesis, characterization and catalytic properties in n-octane hydroisomerization" *Journal of Catalysis*, **1997**, 169, 55-66.
[52] A.S. Guedes, C. Fontaine, C. Bouchy, S. Brunet: „Inhibiting effect of decan-1-ol on the transformation of n-hexadecane over a Pt/SiO_2–Al_2O_3 catalyst" *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, 100, 165–172.
[53] Shuguang Zhang, Yulong Zhang, John W. Tierney, Irving Wender: „Anion-modified zirconia: effect of metal promotion and hydrogen reduction on hydroisomerization of *n*-hexadecane and Fischer–Tropsch waxes" *Fuel Processing Technology* **2001**, 69, 59–71.
[54] M.Y. Wen, I. Wender, J.W. Tierney: „Hydroisomerization and hydrocracking of n-heptane and n-hexadecane on solid superacids, *Energy Fuels* **1990**, 4, 372-379.

[55] Avelino Corma: „Solid acid catalysts" C*urrent Opinion in Solid State and Material Science*, **1997**, 2, 63-75.
[56] B.C. Gagea, Y. Lorgouilloux, Y. Altintas, P.A. Jacobs, J.A. Martens: „Bifunctional conversion of n-decane over HPW heteropoly acid incorporated into SBA-15 during synthesis" *Journal of Catalysis* **2009**, 269, 99–108.
[57] S. Zhang, Y. Zhang, J.W. Tierney, I.Weneder, Ind. Eng. Chem. Res. **1998,** 37, 2208.
[58] V. Calemma, C. Flego: Process for the hydroisomerization of long-chain n-paraffins and catalyst suitable for the purpose" US Patent, 20030130554, **1998**.
[59] S.J. Miller: „Catalytic isomerization process using silicoaluminophosphate molecular sieve containing an occluded group VIII metal therein", US Patent 4689138, **1987**.
[60] C. Bouchy, G. Hastoy, E. Guillon and J.A. Martens: „Fischer-Tropsch Waxes Upgrading via Hydrocracking and Selective Hydroisomerization" *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP* **2009**, 64, 91-112.
[61] J.A. Martens, M. Tielen, P.A. Jacobs: „Relation between paraffin isomerization capability and pore architecture large-pore bifunctional zeolites" Studies in Surface Science and Catalyst, **1989**, 46, 49-60.