



Pannon Egyetem
Mérnöki Kar
2011



Sugárhajtómű üzemanyagok aromástartalmának csökkentése

Készítette: Mészáros János - *Vegyésszmérnök (MSc), II.évfolyam*

Témavezető: Dr. Hancsók Jenő, egyetemi tanár
Konzulens: Eller Zoltán, okleveles vegyésszmérnök

Vegyésszmérnöki és Folyamatmérnöki Intézet,
MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

Kivonat

A sugárhajtómű-üzemanyagok esetében jelenleg egyre növekvő kereslet és szigorodó minőségi előírások várhatóak. A növekvő kereslet oka, hogy a légiközlekedés jelenleg évi 5-6%-kal nő. A minőségi előírások várható szigorodásának oka pedig az egyre tudatosabb környezetvédelmi intézkedések.

A légiközlekedés a világ CO₂ kibocsátásának mindössze 2%-át okozza és ez érték 2050-re sem éri el a 3%-ot. Összehasonlításképpen a közúti közlekedés a CO₂ kibocsátás 76%-áért felelős. A fenntartható fejlődés biztosítása a légi közlekedésben is kulcskérdéssé vált, vagyis a felhasznált hajtóanyagoknak a környezetet legkevésbé terhelő komponensekből kell állniuk.

Ennek következtében növekedni fog az igény a jobb égési- és a jobb kishőmérsékleti tulajdonságokkal rendelkező üzemanyagok iránt. A sugárhajtómű-üzemanyagok aromástartalmának cikloparaffinokká (nafténekké) történő hidrogénezésével környezetbarát, nagy energiatartalmú, ugyanakkor kisebb sűrűségű termékek állíthatók elő, amelyek hozzájárulnak a növekvő igények teljesítéséhez.

Céloom csökkentett aromástartalmú sugárhajtómű-üzemanyag katalitikus úton történő előállítási lehetőségeinek vizsgálata volt. Egy átmenetifém katalizátoron egy orosz kőolajból származó petróleumfrakció minőségjavításának lehetőségeit tanulmányoztam a műveleti paraméterek (hőmérséklet, nyomás, folyadékterhelés, H₂/alapanyag térfogatarány) változtatásának függvényében. Az 1800 mg/kg kéntartalmú petróleumot egy NiMo/γ-Al₂O₃ katalizátoron kéntelenítettem (T = 280-320°C, LHSV = 2,0-3,0 h⁻¹, H₂/CH térfogatarány = 400 Nm³/m³), majd ezt követően a stabilizált termékelegy aromástartalmát egy PtPd/USY katalizátoron különböző mértékig hidrogéneztem (T = 240-320°C, LHSV = 1,0-4,0 h⁻¹, H₂/CH térfogatarány = 200-400 Nm³/m³). Ennek során sikerült 2,0% aromástartalmú terméket is előállítanom.

A cseppfolyós termékelegyek minőségi jellemzői alapján azt állapítottam meg, hogy az orosz kőolajból nyert petróleumból a kedvező technológiai körülmények között olyan terméket lehet előállítani, amelyek kéntartalma kisebb 10 mg/kg-nál és csökkentett aromástartalmúak. Ezért ezek kiváló sugárhajtómű-üzemanyagok, amelyeknek az égéstermékei kevésbé terhelik a környezetet.

Kulcsszavak: aromástelítés, kéntelenítés, sugárhajtómű üzemanyag

Tartalomjegyzék

Bevezetés	1
1. Irodalmi összefoglaló.....	2
1.1. Sugárhajtómű üzemanyagok (JET).....	2
1.1.1. Károsanyag kibocsátás sugárhajtómű üzemanyagok alkalmazása során.....	4
1.2. Sugárhajtómű üzemanyagok hidrogénezésének jelentősége	6
1.2.1. A cikloparaffin vegyületek hatásai a sugárhajtómű üzemanyagok tulajdonságaira.....	8
1.3. Korszerű sugárhajtómű üzemanyagok előállítási lehetőségei.....	10
1.3.1. Trigliceridek hidrogénezése hajtóanyagokká	12
1.3.2. Bioparaffinok lignocellulózsból.....	13
1.3.3. Szintetikus üzemanyagok Fischer-Tropsch szintézissel történő előállítása..	13
1.3.4. Kőolajfinomítói alapanyagok katalitikus hidrogénező eljárásai	15
1.4. Katalizátorok	17
1.4.1. Átmenetifém/hordozó katalizátorok	17
1.4.2. Nemesfém/hordozó katalizátorok	20
1.5. Az aromáshidrogénezés kinetikája és termodinamikája	22
1.5.1. Az aromás szénhidrogének hidrogénezésének termodinamikája	22
1.5.2. Az aromás szénhidrogének hidrogénezésének kinetikája	23
1.6. Középpárlatok hidrogénező aromástelítésének megvalósítási módjai	25
1.6.1. Egy lépéses technológiák	26
1.6.2. Két lépéses technológiák	26
1.6.2. Ipari megvalósítások	27
2. Kísérleti rész	30
2.1. Kísérleti program.....	30
2.2. A kísérleti berendezés	31
2.3. Felhasznált anyagok és előkészítésük.....	34
2.3.1. Katalizátor	34
2.3.2. Alapanyag.....	34
2.4. Kísérleti és vizsgálati módszerek	35
2.4.1. Vizsgálati módszerek	37
2.5. A kísérleti eredmények és azok értékelése.....	39
2.5.1. A termékhozamok változásának vizsgálata.....	39
2.5.2. Az aromástartalom változásának vizsgálata.....	44
2.5.3. Alkalmazástechnikai tulajdonságok vizsgálata	50
3. Összefoglalás.....	52
Irodalomjegyzék.....	55

Bevezetés

A sugárhajtómű-üzemanyagok esetében jelenleg egyre növekvő kereslet és szigorodó minőségi előírások várhatóak. A növekvő kereslet oka a légiközlekedés jelenlegi éves 5-6%-os növekedése. A minőségi előírások várható szigorodásának oka pedig részben a fokozódó környezetvédelmi előírások, részben pedig a növekvő teljesítményjellemzők igénye.

A légiközlekedés a világ CO₂ kibocsátásának mindössze 2%-át okozza, ez az érték 2050-re sem éri el a 3%-ot. Összehasonlításképpen a közúti közlekedés a CO₂ kibocsátás 76%-áért felelős. Az egyik legnagyobb problémát az 1,500 km-t meghaladó távolságokra repülő járatok jelentik, hiszen a légiközlekedés által termelt üvegházhatást okozó gázok 80%-ért ezek a felelősek. Ennek oka, hogy az útjuk végén a tartalék hajtóanyagot kiengedik a légtérbe, ezzel növelve a környezeti károk kialakulását. Ezeknek a nagy távolságoknak az áthidalására viszont nincs más praktikus alternatíva a közlekedési iparágban.

A következő 2-3 évtizedben a növekvő légiközlekedés által generált mennyiségi igények teljes kielégítésére a kőolaj alapú sugárhajtómű üzemanyagoknak nincs gyakorlati alternatívája. Ennek következtében a kőolajfinomítóknak, a megfelelő mennyiségek előállítása érdekében a rosszabb minőségű (nagyobb aromástartamú) szénhidrogénáramokat is fel kell dolgozniuk.

A közeljövőben növekedni fog az igény a nagyobb mennyiségű, jobb égési- és jobb kishőmérsékleti tulajdonságokkal rendelkező üzemanyagok iránt. A sugárhajtómű-üzemanyagok aromástartalmának cikloparaffinokká (nafténekké) történő hidrogénezésével környezetbarát, nagy energiatartalmú, ugyanakkor kisebb sűrűségű termékek állíthatók elő, amelyek hozzájárulnak a növekvő igények teljesítéséhez.

A szigorodó aromástartalomra vonatkozó előírások és mennyiségi igények biztosítására új technológiai megvalósítások, fejlesztések szükségesek.

1. Irodalmi összefoglaló

1.1. Sugárhajtómű üzemanyagok (JET)

A JET típusú üzemanyagok több ezer különböző, jellemzően a C_9 - C_{15} szénatomszámú szénhidrogének elegye. Tulajdonságaikat széles skálán lehet befolyásolni, ezért több üzemanyagtípust hoztak létre a világban, melyeket szabványokban rögzítettek. A különböző típusuk meglétének legfőbb oka, hogy a légiközlekedés különböző területeire eltérő tulajdonságokkal rendelkező üzemanyagtípusok a megfelelőek. Más igényeket támaszt a polgári és a hadászati célú légiközlekedés is. A légiközlekedés „globalizációja” miatt szükség volt a különböző országokban kialakult szabványok egységesítésére. Az 1. táblázatban látható a jelenleg alkalmazott három fő sugárhajtómű üzemanyag típus és azok minőségi jellemzőinek szabványos értékei. A jellemző forrásponttartomány 180 - 270°C között van, de az egyes sugárhajtómű üzemanyag fajtákra különböző előírások vonatkoznak. A legfőbb különbségek az előírt kristályosodási pont, sűrűség és gőznyomás értékekben találhatók [1].

– Jet-A, Jet-A1

Azok a szénhidrogének alkotják, melyek szénatomszáma a benzin forrásponttartományának végétől ($\sim 180^\circ\text{C}$) a gázolaj frakció forrásponttartományának elejéig ($\sim 250^\circ\text{C}$) tart, tehát viszonylag széles párlatokról van szó. A Jet-A1 típust az egész világon, a mérsékelt és trópusi éghajlati övezetekben egyaránt használják. Ez a legnagyobb mennyiségben forgalmazott típus. Az USA hatalmas sugárhajtómű üzemanyag felhasználását mutatja, hogy egy külön típus, a JET-A előírásait az ott jellemző klímára és minőségi igényekre vonatkozóan határozták meg. A kristályosodáspontokra a különböző éghajlati viszonyoknak megfelelően változik az előírás.

– JET-B

Ezt az üzemanyagtípust a hideg és nedves klímájú országokban alkalmazzák. A legnagyobb eltérés, hogy nagyobb mennyiségben tartalmaz könnyebb forráspontú komponenseket, mely lehetővé teszi az alacsonyabb hőmérsékleten való felhasználását is. Benzinekhez hasonlít a könnyebb komponens tartalom miatt, ezt támasztja alá a gőznyomás értékére vonatkozó előírás is (RVP: legfeljebb 21 kPa).

1. Táblázat
Gázturbinás légi járművek üzemanyagai.
Minőségi követelmények (MSZ 10870:1995)

Minőségi fokozatok	JET-A1	JET-A	JET-B	Vizsgálati módszer
Jellemzők	Követelmények			
Külső	tisztá, átlátszó és üledékmentes			érzékszervi
Savszám, legfeljebb,mgKOH/g	0,10		-	MSZ ISO 6618
Aromásanyag-tartalom FIA módszerrel legfeljebb, % (V/V)	22			MSZ-09-60.0110
Merkaptánkén-tartalom legfeljebb, % (m/m)	0,003			MSZ 756
Összes kéntartalom, legfeljebb, % (m/m)	0,30			MI-09-64.0039
Desztillációs jellemzők: 10% (V/V) átdesztillál, legfeljebb, °C 20% (V/V) átdesztillál, legfeljebb, °C 50% (V/V) átdesztillál, legfeljebb, °C 90% (V/V) átdesztillál, legfeljebb, °C Végforrpont, legfeljebb, °C Desztillációs maradék, legfeljebb, % (V/V) Desztillációs veszteség, legfeljebb, % (V/V)				MSZ 15966
	205		-	
			145	
			190	
			245	
			-	
	1,5			
	1,5			
Lobbanáspont Tag szerint, zárt téri legalább, °C	38		-	MSZ 10879*
Sűrűség, 15°C, kg/dm ³	0,775-0,840		0,751- 0,802	MSZ ISO 3675
Gőznyomás Reid szerint, legfeljebb, kPa	-		21	MSZ EN 12
Kristályosodáspont, legfeljebb °C	-47	-40	-50	MSZ 2047
Kinematikai viszkozítás, -20°C-on, legfeljebb mm ² /s	8,0		-	MSZ 1494
Fűtőérték, legalább, MJ/kg	42,8			MSZ 19954
Lumonométerszám**, legalább	45			MSZ 10881*
Nem kormozó láng-magasság**, legalább, mm	25			MSZ 970
Nem kormozó láng-magasság**, legalább, mm és	18			
Naftalintartalom**, legfeljebb, % (V/V)	3,0			
Korróziós hatás rézlemezen, legfeljebb korróziós fokozat	1			MSZ 11788 B módzser
Termikus stabilitás				MSZ 10892*
Nyomáscsökkenés, legfeljebb, kPa	3,3			
Lerakódás a fűtőcsövön, legfeljebb, fokozat	3			
Tényleges gyanta, legfeljebb, mg/100cm ³	7,0			MSZ 11734
Kölcsönhatás vízzel				MSZ 2050
A fázishatár állapota, legfeljebb	1b			
Elektromos vezetés, pS/m	50-450			MSZ 10878*

*Kidolgozás alatt; **Az így jelölt követelményeknek csak az egyike elégtendő ki

A légiközlekedés biztonsága érdekében a fejlődő országok által gyártott JET üzemanyagoknak is ki kell tudniuk elégíteni a nemzetközileg elfogadott szabványos értékeket. A nem túl szigorú korlátozások célja, hogy ezek az országok is képesek legyenek kielégíteni az előírásokat (elsősorban a kéntartalmat). A világ bármely pontján felhasználásra kerülő üzemanyagoknak összeférhetőnek kell lenniük, minőségi jellemzőikben pedig azonosnak vagy jobbnak kell lenniük az addig használt üzemanyagénál, továbbá a menetviselkedési igényeknek is meg kell felelniük.

1.1.1. Károsanyag kibocsátás sugárhajtómű üzemanyagok alkalmazása során

A sugárhajtómű anyagok által okozott károsanyag kibocsátás leginkább a repülési magasságban, a földfelszíntől távol történik. Az ilyen magasságban kibocsátott anyagok hatásáról bizonytalan információk állnak rendelkezésre, így folyamatos kutatások tárgyát képezi ez a terület. Azonban léteznek nyilvánvaló következtetések és tapasztalatok.

A vízgőz az egyik fő terméke az égésnek. Ez a földfelszíni felhasználás során nem jelent problémát, ellenben a vízgőz kibocsátás nagy magasságokban kondenzcsíkok és egyéb formációk megjelenését eredményezi. Ezek a formációk ismeretlen hatást gyakorolnak a troposzférára és feltételezhetően van éghajlatváltoztató hatása. Ez a terület kutatások tárgyát képezi jelenleg is.

A kibocsátott NO_x vegyületek bizonyítottan káros hatással rendelkeznek a környezetre, mind a földfelszíni, mind a repülési magasságokban. A földfelszínen fotokémiai füstköd és *Los Angeles-típusú* szmog megjelenését eredményezi főként. A sugárhajtóművekben fokozottan képződnek az NO_x vegyületek a hajtómű magas hőmérséklete miatt. Képződésük mértékét a sugárhajtómű égéskamrájának maximális hőmérsékletének szabályozásával korlátozzák [2].

A sugárhajtómű üzemanyagok előírása jelentős mennyiségű (3000 mg/kg) kéntartalmat enged meg. Lényegesen nagyobb értéket, mint a földfelszínen alkalmazott motorhajtóanyagok esetében. A kéntartalom káros hatásai:

- Sugárhajtóművekben a keletkező SO_2 és egyéb kénvegyületek a nagy hőmérséklet és nyomás miatt jelentős korrozív hatással rendelkeznek, melyek a szerkezeti anyagok élettartamának rövidülését eredményezik.

- Környezeti SO₂ szennyezésnek számos környezetkárosító hatása van. Nagy magasságokban aerosol típusú szennyezések, a földfelszínen pedig savas esők kialakulását eredményezi. A savas esők jelentősen károsítják a bioszférát illetve talajszennyezést okoznak. Humánbiológiai hatások is jelentkeznek, főleg a tüdőre és a bőrre gyakorolt káros hatások a jelentősek.

A szabvány az aromás tartalmat tekintve az FIA (fluoreszcens indikátor analízis) módszerrel meghatározott értéket korlátozza 22 v/v%-ra. Az aromástartalom kedvezőtlen hatásai:

- Jelentős környezeti károkat okoz a koromképződés, melynek legfőbb oka az aromások tökéletlen égése. Ez a korom láthatóan kiválik a légtérben, mely lerakódhat a bioszféra egyes elemeire. A tökéletlen égés miatt nagyobb mennyiségű CO képződésére is számítani kell, mely humánbiológiai problémákat eredményez, fokozottan a repülőterek közelében.

Direktívákat adtak ki a JET típusú üzemanyagok kén tartalmának csökkentésére (500 és 1000 mg/kg közötti értékre), így várható szabványban történő megjelenésük is. A kén tartalom csökkentés miatt az alkalmazott technológiától függően csökkenhet az aromástartalom, illetve az egyéb heteroatom tartalmú vegyületek koncentrációja is. Ennek oka a frakciót alkotó vegyületek egymásra gyakorolt hatása, ugyanis a frakcióban található legtöbb heteroatom tartalmú vegyület aromás jellegű. A hidrogénező heteroatom eltávolítás során lejátszódó telítést a katalitikus rendszer határozza meg, mértékéről az alkalmazott reakció körülmények, katalizátor stb. adhat felvilágosítást. Fontos a reakciókinetika és a reakciómechanizmus ismerete is [3].

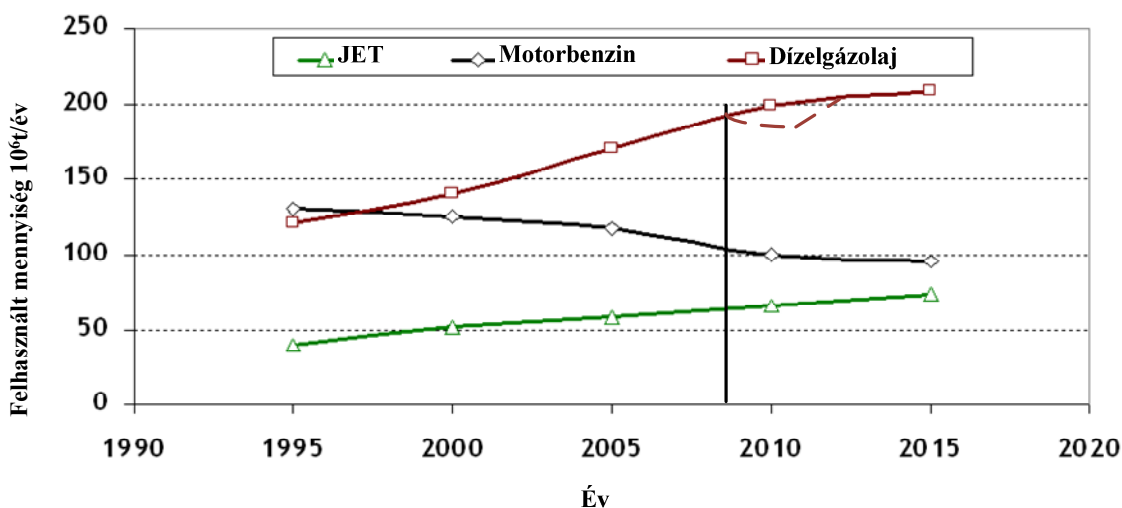
1.2. Sugárhajtómű üzemanyagok hidrogénezésének jelentősége

Egyik fontos szempontja a középpárlatok minőségjavításának a belőlük előállított sugárhajtómű üzemanyagok minőségi előírásainak teljesítése. Középpárlatok legjelentősebb felhasználási területe a légi közlekedés. Továbbá kisebb mennyiségekben, mint oldószerek, kozmetikai és gyógyászati termékek.

A sugárhajtómű üzemanyagok minőségjavítási igényei társadalmi szinten jelentkeznek, így a környezetet kevésbé károsító, megfelelő égési tulajdonságokkal rendelkező és nagy energiatartamú keverőkomponensekre van fokozott kereslet. Az elvárt minőségi igények kielégítésére a sugárhajtómű üzemanyagok aromástartalom csökkentése jelent megoldást a mély heteroatom eltávolításon kívül.

Az aromástartalomra vonatkozó minőségi előírások fokozódó szigorodása mellett a sugárhajtómű üzemanyagok iránti kereslet jelentős mértékű növekedése tapasztalható. (1.ábra) Az aromástartalom csökkentésére törekvő megoldásokra fokozódó szükség van és lesz a közeljövőben egyaránt.

Napjainkban a sugárhajtómű üzemanyagokat különböző eredetű kőolajokból állítják elő. A növekvő kereslet miatt azonban egyre több alternatív alapanyagforrást is figyelembe kell venni. Ezekből is környezetbarát (kis kén- és aromástartalmú) és kedvező alkalmazástechnikai tulajdonságú hajtóanyag komponenseket kell előállítani [4,5,6,7,8].



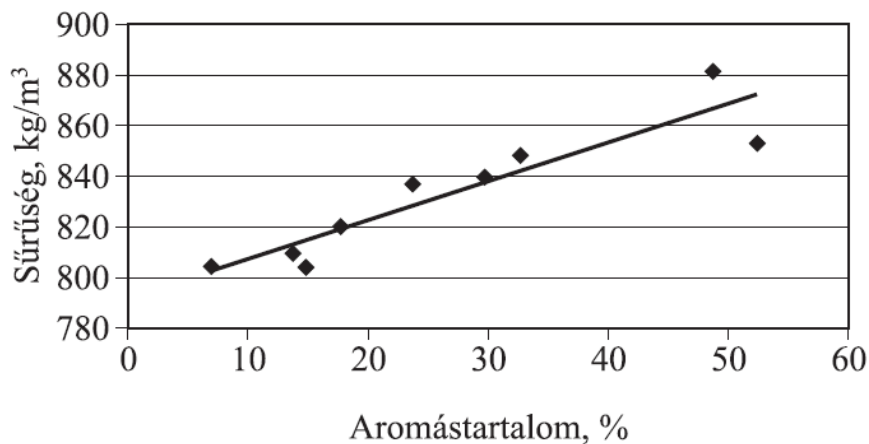
1. ábra
Hajtóanyagok mennyiségi igényeinek alakulása (EU-27)

Az aromástartalom a sugárhajtómű üzemanyagok alkalmazástechnikai tulajdonságait, valamint a repülőgépek menetviselkedési tulajdonságait, illetve azok károsanyag kibocsátását nagymértékben befolyásolja. Az alábbi tulajdonságokra hat közvetve vagy közvetlenül:

- Sugárhajtómű üzemanyagok összetételére, fizikai-kémiai valamint alkalmazástechnikai tulajdonságaira
 - Összetétel (kén-, nitrogén tartalom)
 - Sűrűség
 - Reológiai tulajdonságok (dinamikai és kinematikai viszkozitás, kenési tulajdonságok)
 - Desztillációs jellemzők (kezdő- és végforráspont, desztillációs görbe)
 - Kis hőmérsékleti tulajdonságok (kristályosodáspont)
 - Égési tulajdonságok (luminométerszám)
 - Fűtőérték egységnyi üzemanyagra vonatkoztatva
- Repülőgépek menetviselkedési tulajdonságaira
 - Hajtóanyag-fogyasztás, teljesítmény
 - Zajkibocsátás
- Károsanyag kibocsátásra
 - Szénhidrogén-, CO-, NO_x- és részecske-kibocsátás

A szénhidrogének tökéletes égése során vízgőz és CO₂ keletkezik. Tökéletlen égés során el nem égett szénhidrogének, korom, részecske és CO képződik. Az üzemanyagok kén és nitrogén vegyületeinek égése miatt SO₂ és különböző NO_x vegyület is megjelennek. A kibocsátott részecskék minősége és mennyisége nagyban függ az alkalmazott hajtómű üzemeltetési körülményeitől.

Az aromás szénhidrogének sűrűsége nagyobb, mint az egyéb cikloparaffinoké vagy paraffinoké. HPLC analitikai módszerrel mért aromástartalom hatását a sűrűségre a 2. ábra mutatja be.



2. ábra

Sugárhajtómű üzemanyagok aromástartalma és sűrűsége közötti összefüggés

Hajtóanyagok fontos alkalmazástechnikai tulajdonságai (pl.: luminométerszám) az aromástartalom, különösen a többgyűrűs aromás szénhidrogének növekedésével jelentősen romlanak. Ennek oka, hogy az aromás szénhidrogének gyulladási és égési tulajdonságai rosszak, elsősorban a nagy karbon-hidrogén arányuk miatt [4,5,9,10].

1.2.1. A cikloparaffin vegyületek hatásai a sugárhajtómű üzemanyagok tulajdonságaira

Az energiatartalom megadható térfogategységre vonatkoztatva vagy pedig tömegegységre vonatkoztatva. Általánosan elmondható, hogy a sűrűség csökkenésével a tömegegységre vonatkozó energiatartalom növekszik, míg a térfogategységre jutó energiatartalom csökken. Ebből az összefüggésből következik, hogy egységnyi térfogatban tárolt üzemanyag energiatartalma úgy maximalizálható, ha növelik a térfogatra eső egységnyi energiatartalmat, tehát a nagy távolságok megtételére alkalmas üzemanyagok a nagyobb sűrűséggel rendelkezők.

A normál- és izo-paraffinoknak van a legkisebb térfogategységre vonatkoztatott energiatartalma, míg az aromásoknak a legnagyobb. A cikloparaffinok energiatartalma kielégítő az igényeket tekintve, és ennek a csoportnak nem marad el a tömegre vonatkoztatott energiatartalma sem a szükségesestől, míg az aromás vegyületek esetében igen. Az aromás szénhidrogének égésekor a lángsugárzási intenzitás nagy, és így az

égőkamra falának élettartama jelentős mértékben csökken. A többi szénhidrogén csoport esetében megfelelőek az égési tulajdonságok [2,11,12].

A 2. táblázatban összefoglalva láthatóak az egyes szénhidrogén típusok sugárhajtómű üzemanyag (JET) tulajdonságokra gyakorolt pozitív vagy negatív hatásai:

2. Táblázat
Szénhidrogén típusok hatásai a sugárhajtómű üzemanyag tulajdonságaira

Tulajdonság	Szénhidrogén típus			
	n-paraffinok	i-paraffin	cikloparaffin	aromás
Fűtőérték [MJ/kg]	+	+	0	-
Fűtőérték [MJ/l]	-	-	0	+
Lángjellemzők	+	+	+	-
Kishőmérsékleti tulajdonságok	--	0/+	+	-

A 3. táblázatban látható a legfontosabb tulajdonságok összehasonlítása azonos szénatomszámú aromás- és cikloparaffin vegyületek esetében.

3. Táblázat
Szénhidrogén típusok hatásai a sugárhajtómű üzemanyag tulajdonságaira

Szénatomszám	Vegyület	Forráspont, °C	Fűtőérték		Fagyáspont, °C
			MJ/dm ³	MJ/kg	
C ₁₂	n-hexil-benzol	258	32,8	39,5	-42
	n-hexil-ciklohexán	254	36,5	45,0	-52
	n-dodekán	264	33,2	44,1	-10
	4-metil-undekán	205	33,2	44,1	-68
C ₁₃	n-heptil-benzol	262	33,4	39,7	-40
	n-heptil-ciklohexán	260	36,6	44,9	-47
	n-tridekán	268	33,6	44,1	-6
	3-metil-dodekán	213	33,5	44,1	-60
C ₁₄	n-oktil-benzol	284	33,9	39,8	-39
	n-oktil-ciklohexán	280	35,5	43,5	-20
	n-tetradekán	279	33,8	44,1	6
	5-metil-tridekán	222	33,8	44,1	-51

Hátrányként említhető, hogy a nagy cikloparaffin tartalmú hajtóanyagok a cikloparaffinok viszonylag alacsony hidrogén-karbónium arányuk miatt nagy mennyiségű koromrészecske kibocsátására hajlamosak. Azonban bizonyított, hogy a sugárhajtómű kialakítása és üzemeltetési paramétereinek megfelelő megválasztása nagymértékben képes a részecskekibocsátás csökkentésére nagy cikloparaffin tartalmú hajtóanyagok esetében is. Tehát a mai korszerű sugárhajtóművek a folyamatos fejlesztésük révén kisebb részecskekibocsátást engednek meg a hajtóanyagtól függetlenül [2].

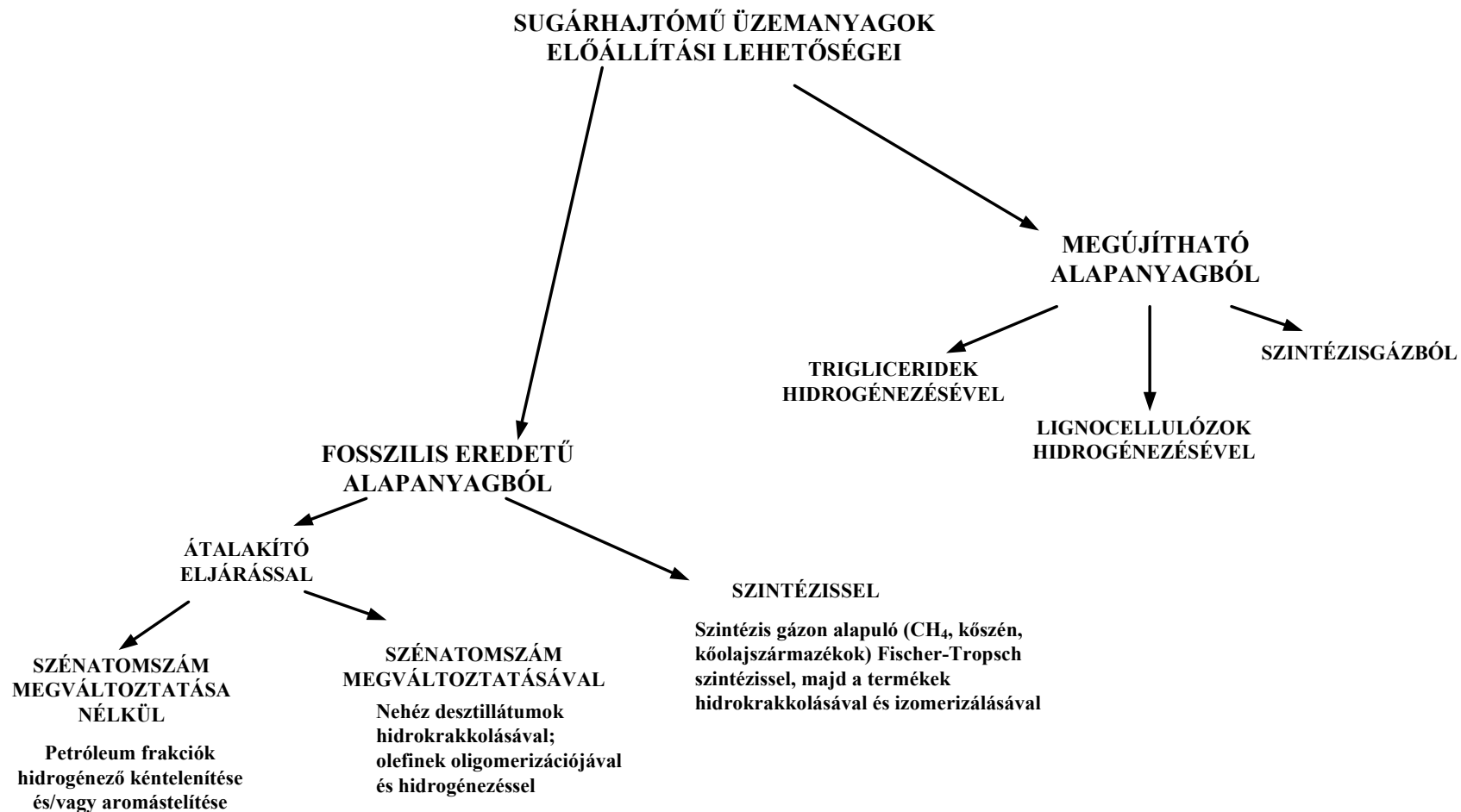
Összességében megállapítható, hogy a nagy cikloparaffin tartalmú sugárhajtómű anyagok kedvezőbb tulajdonságokkal rendelkeznek:

- nagy térfogati fűtőérték,
- kielégítő tömeg szerinti fűtőérték,
- megfelelő termikus stabilitás,
- nagyon alacsony fagyáspont,
- kielégítő viszkozitás alacsony hőmérsékleten,
- kis illékonyság és magas lobbanáspont,
- kedvező lángjellemzők.

Tehát a nagy cikloparaffin tartalmú szénhidrogén frakciók előállítása a kedvező a sugárhajtó üzemanyag célú felhasználásra. A hidrogénező katalitikus technológiák esetében olyan katalizátorrendszer alkalmazása a célszerű, mely a megfelelő cikloparaffinig telíti az aromás szénhidrogéneket. A telítéshez kisebb hidrogénfogyás várható, mely a gazdaságosság tárgyalásánál alapvető fontosságú [5].

1.3. Korszerű sugárhajtómű üzemanyagok előállítási lehetőségei

A 3. ábrán bemutatásra kerülnek azok a technológiai megoldások, melyek alkalmasak korszerű, azaz kis kén- és aromás tartalmú sugárhajtómű üzemanyagok előállítására. Látható, hogy ezek a technológiák az alapanyag eredete szerint két nagy csoportra oszthatóak, a megújítható és a fosszilis eredetű alapanyagot feldolgozóakra. A továbbiakban a fontosabb technológiákat fogom bemutatni röviden.



3. ábra
Korszerű sugárhajtómű üzemanyagok előállítási lehetőségei [13]

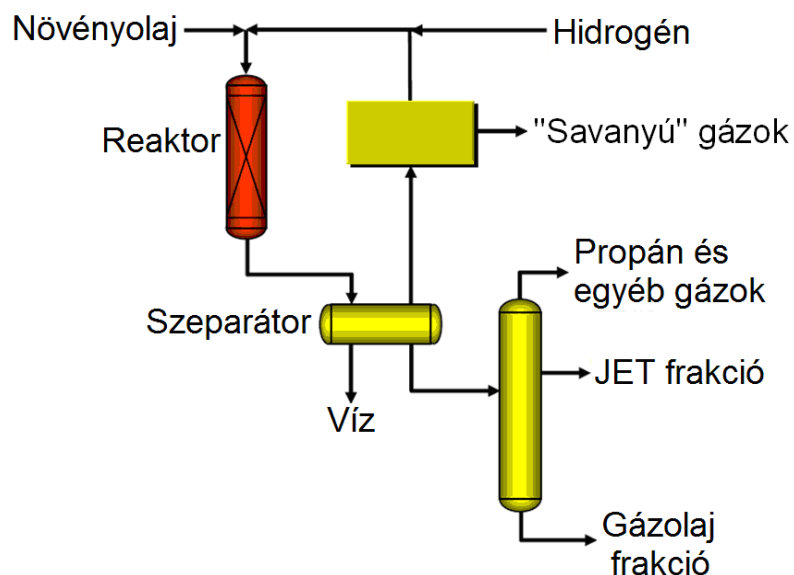
1.3.1. Trigliceridek hidrogénezése hajtóanyagokká

Növényolajok és egyéb állati eredetű zsiradékok speciális katalitikus hidrogénezése során jobb kishőmérsékleti és égési tulajdonságokkal rendelkező terméket lehet előállítani. Az így nyert megfelelő tulajdonságú elegy közvetlenül használható keverőkomponensként sugárhajtómű üzemanyagokhoz [14].

A növényolajok középpárlat célú katalitikus hidrogénezésének egyik fő célja a növényolajokban levő észterkötések megszüntetése, azaz az oxigénatom eltávolítása. Ennek három lehetséges reakcióútja, a hidrogénező oxigéneltávolítás (HDO), a dekarboxilezés (DCO) és a dekarbonilezés. A heteroatom eltávolítás után a megfelelő forrásponttartományú szénhidrogének célzott előállítása történik szintén katalitikus hidrogénezéssel.

Célszerű olyan növényolajból kiindulni, amiben kevés telítetlen kötés van, ezáltal a hidrogénfogyás csökken, tehát a folyamat gazdaságossága nő. Fontos szempont még az alapanyag kiválasztásánál a növényolajban levő szénláncok hossza, minél hosszabb a szénlánc, fajlagosan annál kevesebb oxigénatomot kell eltávolítani [15].

Az 4.ábrán látható az EcofiningTM-technológia, mely az UOP LLC és az Eni S.p.A. szabadalma alapján kiváló tulajdonságokkal rendelkező középpárlatot állít elő, 1 mg/kg alatti kéntartalommal. 100 v/v% alapanyagból (mely lehet, repce-, szója-, pálma-, alga-, jatrofa olaj vagy faggyú) és 1,5-3,8 v/v% hidrogénből 88-99 v/v% középpárlat állítható elő [16].

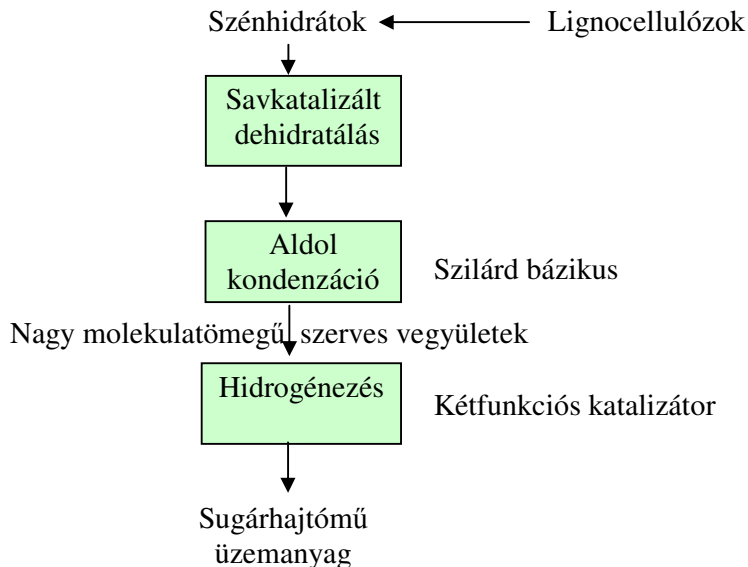


4. ábra
EcofiningTM-technológia vázlata

1.3.2. Bioparaffinok lignocellulózból

A lignocellulóz alapú hajtóanyaggyártás növekvő tendenciája várható. Mezőgazdasági és feldolgozóipari lignocellulóz tartalmú hulladékból - például bogyósgyümölcs préslepenyből vagy cukorcirok szalmából - nagy hatékonysággal lehet biohajtóanyagot előállítani (5.ábra).

Az eljárás során különböző enzimek és élesztőgombák segítségével a cellulózból először cukrot, majd dehidratálás és aldol kondenzáció során nagy molekulatömegű szerves vegyületeket állítanak elő. Ennek az elegynek a katalitikus hidrogénezésével megfelelő forrásponttartományú izoparaffinokat lehet előállítani.



5.ábra
Lignocellulózt feldolgozó technológia vázlata

1.3.3. Szintetikus üzemanyagok Fischer-Tropsch szintézissel történő előállítása

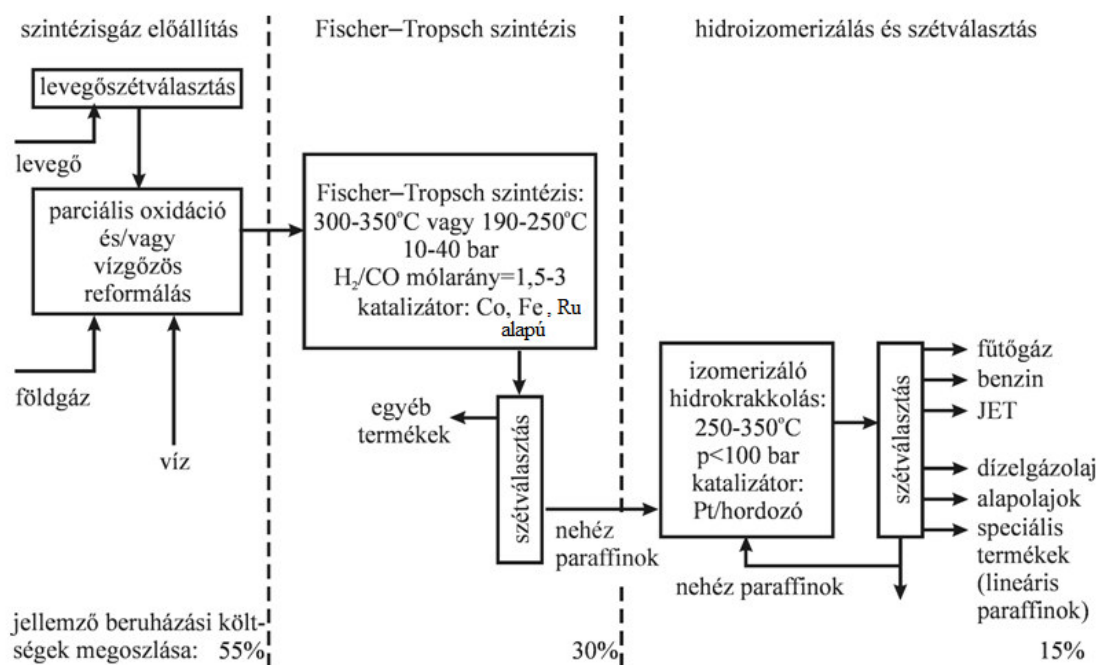
Fischer-Tropsch szintézissel szintézisgázból vagyis hidrogén és szén-monoxid különböző arányú elegyeiből kiindulva állítható elő a szintetikus kőolaj. A szintetikus kőolaj megfelelő mélységű hidrokrakkolásával lehetőség van a szükséges szénhidrogén frakciók, így középpárlatok előállítására.

A szintézisgázokat a következő nyersanyagokból lehet előállítani: földgázok, kőszén, bitumenek, kőolajipari-maradékok, petrolkoksz, biomassza, szén- és hidrogén-tartalmú hulladékok, stb.

Az alapeljárás a Fischer–Tropsch szintézis, amellyel szénhidrogén molekulákat –CH₂– egységekből építenek fel így állítva elő különböző szénatomszámú szénhidrogéneket (ezek jellemzően nehéz paraffinok).

A Fischer-Tropsch eljárások három fő egységből állnak (6. ábra):

- szintézisgáz előállítás (a már említett forrásokból),
- szénhidrogének szintézise (beleértve a termékszétválasztást is),
- nagy molekulatömegű paraffinok átalakítása (hidrokrakkolás, izomerizálás, izomerizáló hidrokrakkolás).



6. ábra
Szintetikus kőolaj előállító és -feldolgozó üzem

Jellemző katalizátorok a vas, a kobalt és a ruténium alapú katalizátorok, amelyek különböző promotorokat (pl. K₂O, Cu, stb.) tartalmaznak. A ruténium alapú katalizátorok a legaktívabbak, így ezekkel lehet előállítani a legnagyobb átlagos molekulatömegű paraffinokat. A különböző Fischer–Tropsch technológiákkal előállított termékelemek összetételét számos befolyásoló tényező határozza meg.

Egy átlagos szénhidrogén összetétel a következő lehet: metán: 1-3 %, C_2-C_4 olefinek 1-6 %, C_2-C_4 paraffinok: 2-5 %, $C_{5+}-C_{60}$ szénhidrogének: 80-95 %; oxigéntartalmú vegyületek: 1-4 %.

A Fischer-Tropsch szintézissel előállított JET üzemanyagok teljes mértékben képesek kielégíteni a szabványban foglalt előírásokat. Előnyük, hogy aromás - és heteroatom tartalmú vegyületeket nem tartalmaznak, illetve számos alternatív forrásból származó alapanyagok is feldolgozhatóak a kívánt terméké. A Fischer-Tropsch üzemek nagyon kis termelési hányadát képezik a világon előállított JET típusú üzemanyagok mennyiségének (1/250-ed részét). Ennek oka a technológia nagy beruházási költsége. Ugyanakkor 15-20 éven belül elterjedésük egyre jelentősebb mértékű lesz [5,14].

1.3.4. Kőolajfinomítói alapanyagok katalitikus hidrogénező eljárásai

Ezek a folyamatok nagy nyomáson, magas hőmérsékleten, hidrogénfelesleg jelenlétében, egy célirányosan kiválasztott katalizátoron mennek végbe. Középpárlatok aromástartalmának heterogén katalitikus úton történő csökkentésére az alábbi lehetőségek állnak rendelkezésre:

- Részleges vagy teljes hidrogénezés

Az aromás szénhidrogéneknek a megfelelő cikloparaffinokká telítése a cél (az 1.2.1-es fejezetben részletezett előnyösebb tulajdonságai miatt).

- Hidrokrakkolás

A telített gyűrűk felnyitása is megtörténik a kívánt részarányban.

A katalitikus folyamatok előnyei:

- A középpárlatok különböző mélységű (szigorúságú) hidrogénező feldolgozásával igény szerinti mértékig csökkentett aromástartalmú terméket lehet előállítani. Tehát egy rugalmas technológiáról beszélhetünk, ugyanis egyazon technológiai berendezésben a műveleti paraméterek megfelelő módosításával elérhetőek a kívánt termékjellemzők.

- Nem keletkeznek a folyamat során nehezen kezelhető, környezetre veszélyes hulladékok.
- Ezekkel az eljárásokkal a termékveszteségek lényegesen csökkenthetőek.
- A folyamatban melléktermékként főleg gáz halmazállapotú a heteroatomnak megfelelő gázok (H_2S , NH_3) keletkeznek, amit a folyékony szénhidrogén elegyektől könnyen el lehet választani. A környezetet minimális mértékig szennyező kinyerő eljárással (Claus-eljárás) a kénhidrogén-tartalmú gázból nagy tisztaságú min. 99,9 % -os kén állítható elő a bevezetett kén mennyiségére vonatkoztatott 99,5%-os hatásfokkal.
- A folyamat során keletkező könnyebb termékeket benzinkeverő komponensként lehet felhasználni.

A felsorolt előnyök miatt a továbbiakban a finomítói alapanyagok katalitikus hidrogénező eljárásának tárgyalásával foglalkozom tovább. A hidrogénező technológiákban a jól megválasztott katalizátorrendszerrel elő lehet állítani a megfelelő szénatomszámú cikloparaffinokat [5,17].

TDK munkám kísérleti tevékenységének is célja a petróleum forráspont tartományú szénhidrogén frakció aromástartalmának cikloparaffinokká történő hidrogénezésének vizsgálata.

1.4. Katalizátorok

A középpárlatok aromástartalmának csökkentésére különböző hordozóra felvitt fém- vagy fém-szulfid katalizátorokat alkalmaznak az alapanyag kéntartalmától függően [18,19,20,21,22]. Ezen típusokon belül sokféle katalizátort fejlesztettek ki. A legfontosabbak:

- Átmenetifém/hordozó katalizátorok

γ - Al_2O_3 -ra felvitt „in situ” vagy „ex situ” szulfidált fém-szulfid katalizátorok, pl.: $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoW}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Nagy heteroatomtartalmú (kb. 200-500 mg/kg kén- és nitrogén tartalomú) alapanyagok mély heteroatomeltávolítására és részleges aromástelítésére egy lépésben vagy kétlépéses eljárások első lépésében alkalmazható.

- Nemesfém/hordozó katalizátorok

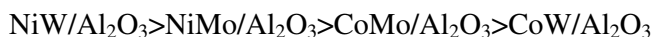
Kisebb heteroatom tartalmú (együttesen <5-10 mg/kg) alapanyagok esetén egyfémes: $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pt/zeolit , Pd/zeolit katalizátorok, míg nagyobb heteroatom tartalmú (együttesen 100-200 mg/kg) alapanyagok esetében kétfémes: $\text{PtPd}/\text{zeolit}$ katalizátorok alkalmazhatóak. Nagyobb heteroatomtartalmú alapanyagok aromástartalmának csökkentésére nem alkalmazhatóak a katalizátorok gyors mérgeződése miatt. Így kétlépéses minőségjavítás második lépésében vagy előzetesen csökkentett heteroatomtartalmú alapanyag esetén alkalmazhatóak.

1.4.1 Átmenetifém/hordozó katalizátorok

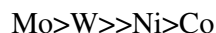
Az átmenetifém katalizátorok alkalmazásának elsődleges célja a heteroatomeltávolítás széles hőmérséklet és nyomás tartományban. Ennek a katalizátortípusnak a nagy előnye emellett az, hogy rajta részleges aromástelítés is történik. A nagyfokú aromástartalom csökkentésére azonban nem alkalmasak, így ebből a szempontból legnagyobb hátrányuk, hogy aromástelítő hatékonyságuk lényegesen elmarad a nemesfém/hordozó katalizátorcsaládétól (10-60%).

Legszélesebben alkalmazott hidrogénező fémek a molibdén (Mo) és a wolfram (W). A molibdén a szélesebb körben és kőolajipari méretekben használt katalizátor ugyanis sokkal kedvezőbb az ára, mint a wolframé. A wolfram kissé szénlánc hasító tulajdonságú is. Promotorként a kobaltot (Co) és a nikkelt (Ni) alkalmazzák. Ezek a katalizátorok fém-szulfid állapotban aktív katalizátorok, tehát őket előszulfidálással aktív állapotba kell hozni [23,24].

A katalizátorok hidrogénező aktivitása a következő sorrendben csökken:



Egyetlen fém-szulfid esetén a katalizátorok aktivitása a következő sorrend szerint változik:

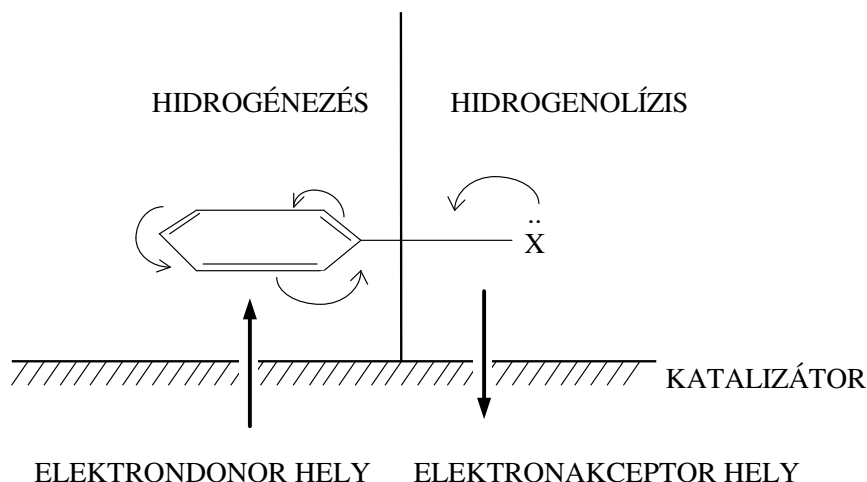


A VI_B (Mo, W) és VIII (Ni, Co) csoport fémeinek a katalizátorban alkalmazott aránya befolyásolja alapvetően az aromáshidrogénezés fokát:

$$\lambda = \frac{\text{VIII. csoport fématomszám}}{\text{VI}_B \text{ csoport fématomszám} + \text{VIII. csoport fématomszám}}$$

ahol: λ - a VI_B és VIII csoport fémeinek atomaránya

Az aromáshidrogénezés mértéke a $\lambda = 0,25-0,35$ atomarány között a legnagyobb, de ez függvénye a szulfidált állapotnak, a hordozó minőségének és a technológia paramétereinek. Ezeknek a katalizátoroknak két különböző típusú aktív helye van. Az egyik helyen az aromások és egyéb telítetlen komponensek hidrogénezése, míg a másikon a heteroatomok eltávolítása történik. Az aromás hidrogénezésnek az erősen elektronküldő szubsztituensek kedveznek, míg a heteroatom eltávolításnak a gyengén elektronküldő vagy elektronszívó csoportok. A hidrogénezés közben horizontális π -adszorpció történik míg a heteroatom eltávolítás során vertikális π -adszorpció.



7. ábra
Hidrogénezés és hidrogenolízis mechanizmusa a katalizátor különböző aktív centrumain

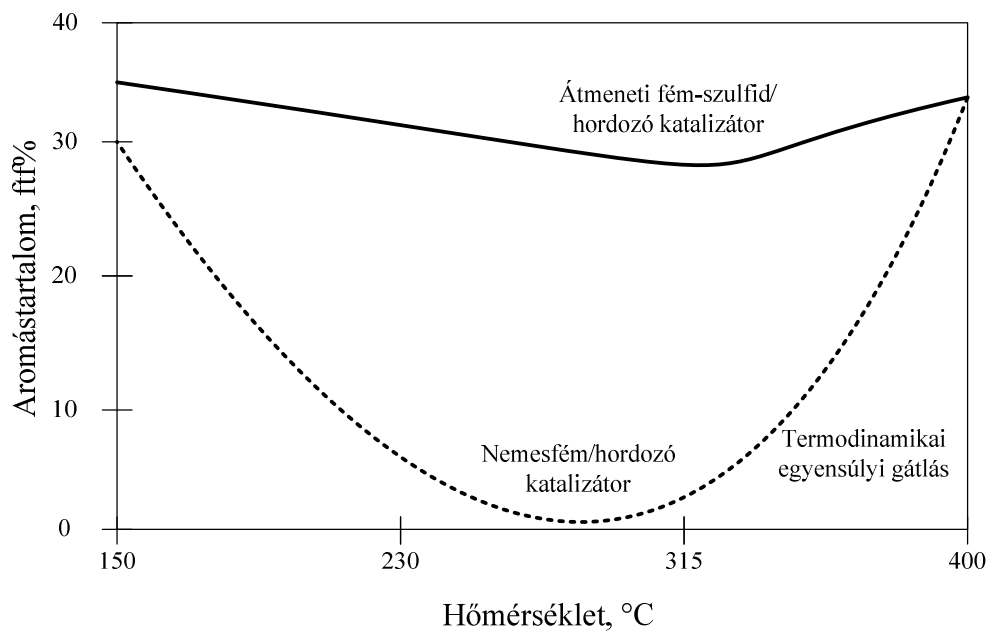
Az iparban alkalmazott átmenetifém-szulfid katalizátorok aromáshidrogénező aktivitása kicsi. CoMo/Al₂O₃ katalizátoron alapvetően csak az aromás szénhidrogéncsoportok aránya változik meg amiatt, hogy a többgyűrűs aromások konszekutív gyűrűtelítés révén egy-gyűrűs aromákká alakulnak. Az egy-gyűrűs aromás szénhidrogéneket ezek a katalizátorok nem képesek a megfelelő mértékben tovább telíteni cikloparaffinokká (nafténekké). A nagyobb hidrogénező aktivitású NiMo/Al₂O₃ katalizátoron a műveleti paraméterektől függően az aromás szénhidrogének mennyiségének csökkenése 40-60 % [25,26,27]. Ezeket a katalizátorokat elsősorban nem aromástelítésre, hanem kéntelenítésre használják fel.

A kutatások középpontjában olyan katalizátor kifejlesztése áll, mely a meglévő technológiákkal (HDS üzemek) képes a nagyobb fokú aromástelítésre a mély heteroatom eltávolító funkció megtartása mellett. Ennek lehetőségei közül néhány:

- Aromástelítésre nézve nagyobb aktivitású hordozóval rendelkező katalizátorok előállítása (zeolit és Al₂O₃-zeolit, SiO₂, TiO₂ és ezek keveréke)
- Katalizátoradalékok felhasználása (P,F,B)
- Háromfémű katalizátor alkalmazása (pl.: NiMoW).

1.4.2. Nemesfém/hordozó katalizátorok

A nemesfém/hordozó katalizátorok kisebb és szűkebb hőmérséklet és nyomás tartományban alkalmazhatóak középpárlatok esetében. Nagyobb reakciósebességet biztosítanak, mint az átmenetifém katalizátorok, így elsődlegesen ezek a katalizátorok alkalmasak a nagyobb mértékű (60-90%) aromástelítésre, és a további mély heteroatom eltávolításra. Számos nemesfém katalizátort javasolnak alkalmazásra aromástelítés céljából. A két legelterjedtebb fém a platina (Pt) és a palládium (Pd). Ezeken kívül beszélhetünk még ródium (Rh), ruténium (Ru) és ozmium (Os) fémtartalmú katalizátorokról is. A két katalizátortípus aromástelítő aktivitása közti különbséget a 8.ábra szemlélteti. [28]



8. Ábra
Átmeneti fémet és nemesfémet tartalmazó katalizátorok aromástelítő
aktivitásának összehasonlítása

Csoportosítási szempontok:

- Aktív fém típusa szerint (Pt, Pd, Rh, Ru, Os)
- Aktív fémek száma szerint
 - Egyfémes (Pt/hordozó, Pd/hordozó)
 - Kétfémes (PtPd/hordozó)

- Katalizátorhordozó szerkezete szerint
 - Kristályos
 - Amorf (SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)
 - Kristályos és amorf kevert hordozós katalizátorok

[12,28,29].

Az ipari gyakorlatban jelentősek az egyfémű Pt/USY vagy Pd/USY és egyes amorf hordozós katalizátorok (pl.: $\text{PtPd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{PtPd}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), de legnagyobb mértékben a kétfémű Pt,Pd/USY zeolit katalizátorok terjedtek el viszonylag jó heteroatomtűrésük miatt. [30,31]

A nemesfémek az alapanyagban lévő kénnel különböző stabilitású nemesfém-szulfidokat képeznek, tehát a nemesfémet tartalmazó katalizátorok dezaktiválódnak az ipari alapanyagokban előforduló kén- és nitrogénvegyületek hatására. Az Al_2O_3 és SiO_2 alapú katalizátorok már kismennyiségű kén jelenlétében is jelentősen veszítenek aktivitásukból. A zeolit (kristályos szerkezetű Al_2O_3 / SiO_2) hordozó alkalmazása javítja a kénvegyületekkel szembeni ellenállást. Ez azzal magyarázható, hogy a zeolit módosítja a fémek elektronszerkezetét (elektronhiányossá teszi azokat), aminek következtében a fém-kén kötés erőssége jelentősen lecsökken. Minél nagyobb az elektronhiány, annál jobb a kénnel szembeni ellenállóképesség. [32]

A Pt és a Pd esetében a kénhez való affinitás a következő sorrendben változik: $\text{Pd-S} < \text{Pt-S}$, ez az egyértelmű oka az egyfémű Pd/hordozó katalizátor nagyobb kén-tűrésének. A kétfémű PtPd katalizátorok esetében a Pt elektrondonorként, míg a Pd elektronakceptorként viselkedik, így a Pt elektronhiányos karakterű lesz. Ennek hatására csökken a fém-kén kötés erőssége és növekszik a katalizátor kénnel szembeni ellenállása. Kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy a kétfémű Pt,Pd/USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15\text{-}40$) zeolit katalizátorok esetében Pd/Pt: 4:1 nemesfém atomarány mellett volt a katalizátornak legnagyobb a kén-tűrése. A nemesfémet tartalmazó katalizátoroknak a fő fejlesztési iránya a nagyobb mértékű heteroatomokkal szembeni ellenállás az aromástelítő aktivitás megtartása mellett [30-34].

1.5. Az aromáshidrogénezés kinetikája és termodinamikája

1.5.1. Az aromás szénhidrogének hidrogénezésének termodinamikája

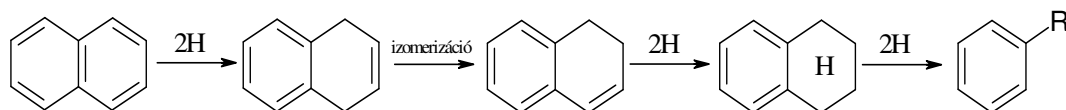
Az aromás szénhidrogének hidrogénezése - hasonlóan más hidrogénezési folyamatokhoz - jelentős hőfelszabadulással (jellemzően 63-71 kJ/mol) és jelentős entrópia csökkenéssel járó folyamatok sorozata. Az aromás hidrogénezés reverzibilis folyamat, tehát a hőmérséklet növelésével az egyensúly a kiindulási vegyületek irányába tolódik el. Megfelelően alacsony hőmérsékleten már a hidrogénezett származékok is stabilak, így a nagyobb hőmérsékleten az egyensúly az aromásképződés irányába tolódik el. Az egyensúlyi állandó is csökken ennek megfelelően a hőmérséklet növekedésével.

Az egyensúlyi állandók értékei a molekulaszervezettől függően változnak. A benzol származékok hidrogénezése esetén az egyensúlyi állandók annál kisebbek, minél több és minél nagyobb szénatomszámú alkilcsoport kapcsolódik a benzolhoz. Hosszú oldallánc esetén rövidebb oldalláncú termékek is keletkezhetnek, a részleges krakkolódás miatt. Metil-benzolok esetében a metil-csoportok számának növekedésével a reakciók sebessége szintén csökken.

Az aromás szénhidrogének hidrogénezésének sebessége függ tehát a

- a vegyületek szerkezetétől
- szubsztituensek számától, jellegétől, helyzetétől.

Többgyűrűs aromás szénhidrogének a benzol származékokhoz képest könnyebben hidrogénezhetők, a reakciók lépésenként játszódhatnak le. Minden gyűrű hidrogénezése reverzibilis folyamat és különböző egyensúlyi állandókkal rendelkeznek, míg a gyűrűfelfnyitás irreverzibilis folyamat. Naftalin esetében a reakciók lejátszódása a 9. ábrán látható [23].

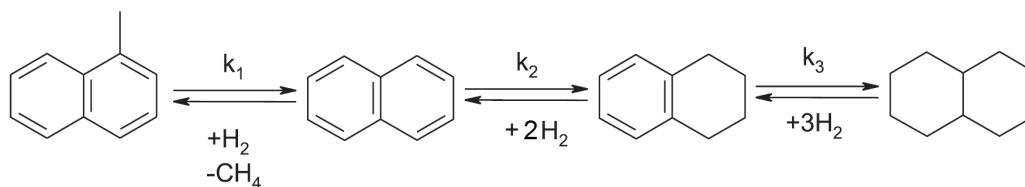


9. ábra
Naftalin hidrogénezés reakciósora

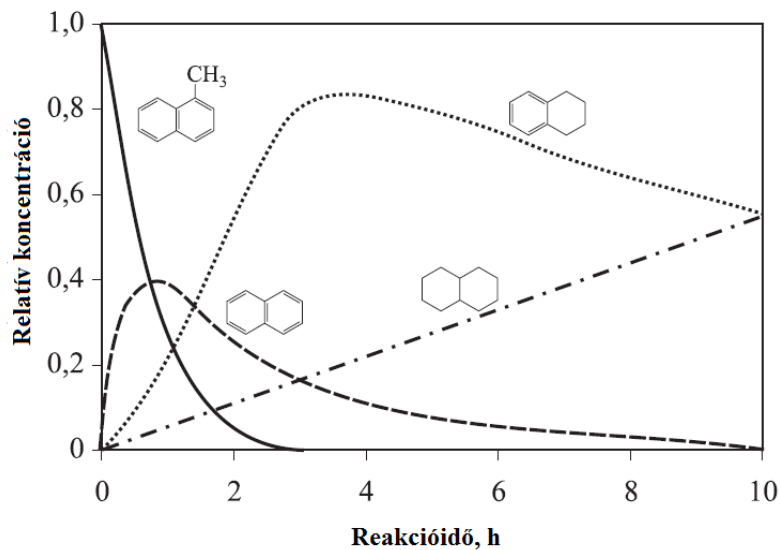
A fenantrén esetében az első és a második gyűrű hidrogénezése gyorsabban, kisebb hidrogénfogyással és enyhébb körülmények között lezajlik. Tehát termodinamikailag kevésbé gátolt az első gyűrűk hidrogénezése, mint a belőle keletkező alkil-benzolok hidrogénezése.

1.5.2. Az aromás szénhidrogének hidrogénezésének kinetikája

Példaként az 1-metil-naftalin hidrogénezésekor lejátszódó reakciókat a 10. ábra mutatja. A reakció elsőrendű minden reaktánsra nézve. A keletkezett közbelső- és végtermékek koncentrációjának változása a 11. ábrán látható [35,36].



10. ábra
1-metil-naftalin hidrogénezésének egyszerűsített reakciói



11. ábra
Az 1-metil-naftalin hidrogénezésekor keletkező termékek és a reaktánsok relatív koncentrációinak változása a reakcióidő függvényében

A keletkező dekalin krakkolódással, vázizomerizációval és gyűrűnyitással közel 200 különféle terméké alakulhat tovább. Természetesen a keletkező termék minősége

függvénye a felhasznált katalizátor anyagi minőségének, aktivitásának és szelektivitásának. Tehát megállapítható, hogy a gyűrűtelítési reakciók termékei nagymértékben függenek a katalizátortól és a műveleti paramétereiktől [36].

Az aromástelítő reakciókat lehetőleg azon legkisebb hőmérsékleten kell lejátszatni, amelyen még a reakció sebessége ipari mértékben is elfogadható. A hőmérséklet növelése fokozza a reakciósebességet, de az egyensúly a kiinduló vegyületek irányába tolódik el az exoterm hőszínezetű reakciók miatt. E két ellentétes irányú hatás bizonyos mértékig feloldható azzal, hogy a térfogatcsökkenéssel járó reakciók egyensúlya a nyomás növelésével a termékek irányába tolható el (Le Chatelier elv). A nyomás növelése azonban gazdaságossági okok miatt csak bizonyos értékig célszerű.

Az előbbieket összefoglalva az egyedi aromások hidrogénezésének kinetikájával és termodinamikájával kapcsolatban a következőket állapítom meg:

- a hidrogénezés úgy játszódik le, hogy a molekula szabadenergiája a reakció minden pillanatában minimum legyen
- az aromás szénhidrogének közül a benzolszármazékok hidrogénezési sebessége a legkisebb azonos szubsztituensek esetén
- a többgyűrűs aromás szénhidrogének hidrogénezése több egymás utáni lépésben játszódik le, amelyek külön-külön mind egyensúlyi reakciók
- a többgyűrűs vegyületek első lépésben annál könnyebben hidrogéneződnek, minél több gyűrűt tartalmaznak
- a hidrogénezés annál nehezebben megy végbe, minél telítettebbé válnak a molekulák, tehát a hidrogénezés első lépcsője termodinamikailag és kinetikailag a legkedvezőbb
- az elágazó oldalláncok a hidrogénezés sebességét csökkentik mind egygyűrűs, mind többgyűrűs aromás szénhidrogének esetében
- ha az aromás gyűrűn belül vagy az oldalláncokban telítetlen kötések vannak, a hidrogénezés sebessége jelentős mértékben javul.

Az egyes katalizátorok üzemelési műveleti paramétereinek megválasztásakor célszerű figyelembe venni a felsorolt általános megállapításokat [9].

1.6. Középpárlatok hidrogénező aromástelítésének megvalósítási módjai

Az 1.3. fejezetben már utaltam arra, hogy a következőkben csak a katalitikus hidrogénező eljárások tárgyalásával foglalkozom. Így ennek a fejezetnek a feladata a részleges vagy teljes hidrogénezéssel történő aromástartalom csökkentés gyakorlati megvalósításának bemutatása. Az 1.2.1. fejezetben részletezett okok miatt fő célom az aromás szénhidrogének megfelelő cikloparaffinokká történő hidrogénezése.

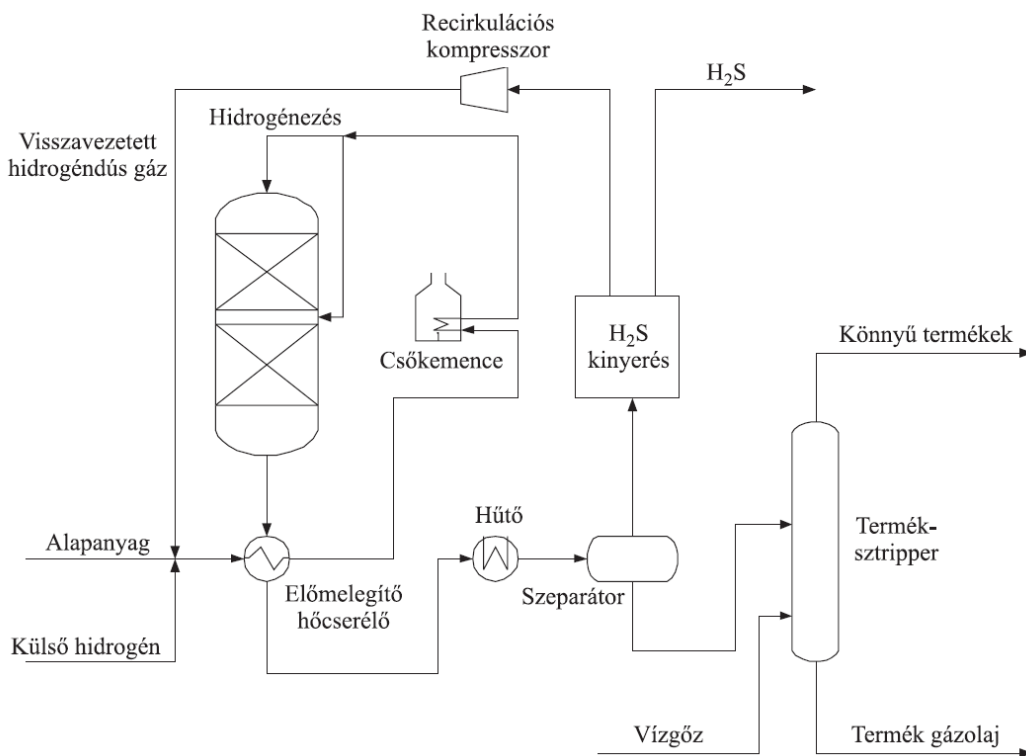
Az aromástartalom csökkentésére kifejlesztett eljárások általában a következőkben térnek el egymástól:

- Az alkalmazott reaktorok számában
- Több reaktor esetében azok elrendezésében (soros vagy párhuzamos kapcsolás)
- A heteroatom eltávolítás és az aromástelítés sorrendjében (egyidőben vagy egymást követően)
- Az alapanyag és a hidrogéndús gáz bevezetési helyei és egymáshoz viszonyított áramlási irányukban
- Az alkalmazott katalizátorok száma és összetételében
- A katalizátorok elhelyezési módjában (pl.: egy vagy osztott ágy)
- A katalizátorok betöltési módjaiban (laza, sűrű)
- Reaktorok belső kialakításában (reaktor geometria, folyadékelosztatás, katalizátorágyak közötti hűtés „quench-zóna” megvalósítása)
- Alkalmazott műveleti paraméterkombinációkban (hőmérséklet, nyomás, folyadékterhelés, hidrogén/szénhidrogén térfogatarány)

Az iparban alkalmazott technológiákat két fő csoportra oszthatjuk, az egylépéses és a kétlépéses eljárásokra [9,12].

1.6.1. Egylépéses technológiák

Az ebbe a csoportba (12.ábra) tartozó technológiákkal a nagy (>5000 mg/kg vagyis 0,5% feletti) kén- és nitrogéntartalmú alapanyagok hidrogénezését végzik jellemzően átmenetifém hordozós katalizátorokon. Ezek a technológiák $280-350^{\circ}\text{C}$ -on, 60-150 bar össznyomáson, $1,0-2,0$ $\text{m}^3/\text{m}^3\text{h}$ folyadékterhelés és $500-800$ Nm^3/m^3 hidrogén/szénhidrogén térfogatarány alkalmazása mellett üzemelnek. Ilyen körülmények között az aromás szénhidrogének telítése kevésbé játszódik le, általában legfeljebb az alapanyag aromástartalmának 50%-áig. Ezek mellett a feltételek mellett jelentősebben az alapanyag heteroatom tartalma csökken. Nagyobb mértékű aromástelítés eléréséhez a hidrogén parciális nyomását kell növelni. A képződő kénhidrogént, az ammóniát, a vizet és a gázhalmazállapotú szénhidrogéneket a folyamat utolsó fázisában választják el a terméktől.

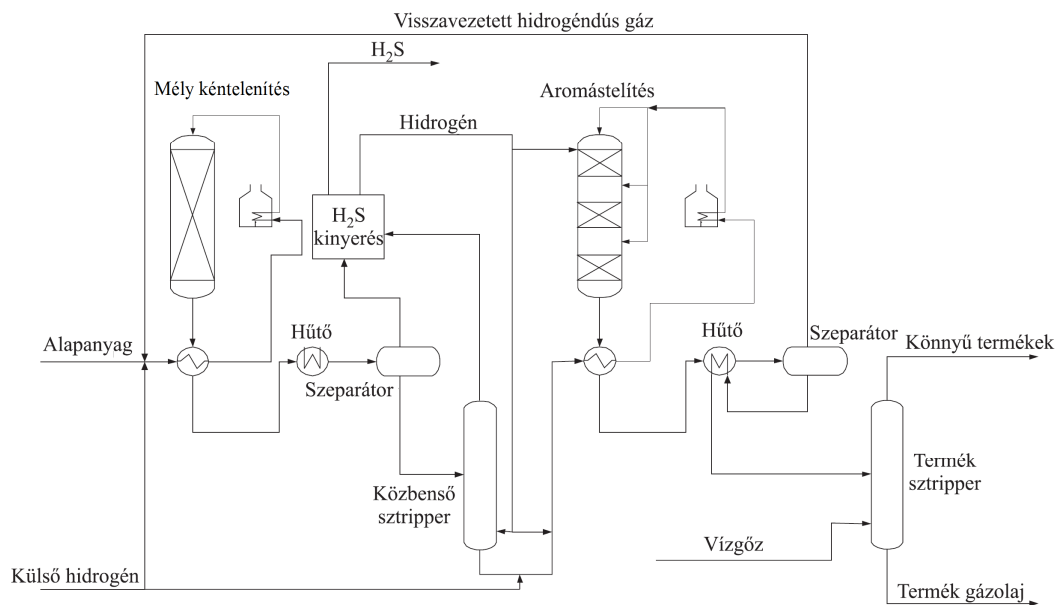


12. ábra
Középpárlatok egylépéses aromástartalom csökkentésének elvi vázlata

1.6.2. Kétlépéses technológiák

A technológia (13.ábra) első lépésében az alapanyag egy mély heteroatom eltávolítása és részleges aromástelítése történik megfelelő reakciókörülmények ($330-$

360°C-on, 60-150 bar össznyomáson, 1,0-2,0 m³/m³h folyadékterhelés és 500-800 Nm³/m³ hidrogén/szénhidrogén térfogatarány) és hordozós átmenetifém katalizátor mellett. Az ekkor keletkező nagymennyiségű kén-hidrogént, ammóniát stb. elválasztják, és ezután végzik a reakcióelegy nagyfokú aromástelítését egy második lépésben. Az alkalmazott műveleti paraméterek: T=310-340 °C, p=35-80 bar LHSV=0,5-1,5 m³/m³h, 800-1000 Nm³/m³ hidrogén/szénhidrogén térfogatarány, az alkalmazott katalizátor: hordozós nemesfém katalizátor.



13. ábra
Középpárlatok kétlépéses aromástelítő eljárásának elvi folyamatábrája

A bemutatott aromástelítő reakciók jellemzően exoterm hőszínezetűek, ezért a telítésnek az alacsonyabb hőmérséklet kedvez. Az ipari eljárások esetén hűtést alkalmaznak: megfelelő hőmérsékletű hidrogéndús gázt vezetnek be az osztott katalizátorágyak és/vagy a reaktorok közé [12,27,37].

1.6.2. Ipari megvalósítások

Középpárlatok aromástartalmának csökkentésére több kőolajipari vállalat is kifejlesztett mind egy- illetve kétlépéses eljárásokat. A 4. táblázatban összefoglalva láthatóak az iparilag alkalmazott peróleum kéntelenítő és aromástelítő technológiák katalizátorait, lehetséges alapanyagait és műveleti paramétereit.

4. Táblázat
Középpárlatok hidrogénező aromástartalom csökkentésének technológiái [5,38,39,40]

Eljárás			SynSat	Prime-D+	Haldor HDS/HDA	MAK HDAr
Technológia tulajdonos			Lummus Technology, Criterion Catalysts, Shell Global Solution	IFP/Axens	Haldor Topsoe	Albemarle, Kellog & Brown, ExxonMobil
Technológiai elrendezés			Egy- és kétlépéses	Egy- és kétlépéses	Egy- és kétlépéses	Egy- és kétlépéses
Alapanyag			Középpárlat	Középpárlat	Középpárlat	Középpárlat
Katalizátor	Egylépéses		NiMo/Al ₂ O ₃ CoMo/Al ₂ O ₃	NiMo/Al ₂ O ₃	NiMo/Al ₂ O ₃	NiMo/Al ₂ O ₃
	Kétlépéses	Első lépés	NiMo/Al ₂ O ₃ CoMo/Al ₂ O ₃	NiMo/Al ₂ O ₃	NiMo/Al ₂ O ₃ CoMo/Al ₂ O ₃	NiMo/Al ₂ O ₃ CoMo/Al ₂ O ₃
		Második lépés	PtPd/zeolit	Nemesfém/hordozó	PtPd/Al ₂ O ₃ PtPd/zeolit	PtPd/hordozó
Reaktor belső kialakítása			SHD,UFC	EquiFlow	FDT, VLDT, VMC	PLEX-Reactor Internals
Műveleti paraméterek tartománya						
Hőmérséklet, °C			1. lépés: 320-360 2. lépés: 220-300	1. lépés: 320-360 2. lépés: 220-310	1. lépés: 320-400 2. lépés: 260-330	1. lépés: 320-360 2. lépés: 200-300
Össznyomás, bar			1. lépés: 40-65 2. lépés: 30-50	1. lépés: 30-60 2. lépés: 20-45	1. lépés: 20-60 2. lépés: 20-60	1. lépés: 40-60 2. lépés: 20-50
Folyadékterhelés, m ³ /m ³ h			1,0-3,0	1,0-4,0	1,0-4,0	1,0-4,0
H ₂ /szénhidrogén arány, Nm ³ /m ³			200-500	200-600	200-600	200-600

MAK: Mobil-Akzo-Kellog által kifejlesztett eljárás család, FDT: Flexible Distribution Tray, VLDT: Vapour- Lift Distribution Trays, VMC:

Vortex Mixing Chambers, SHD: Shell High Dispersion Trays, UFC: Ultra Flat Quench, IFP: Institut Francais du Petrole

4. Táblázat (folytatás)
Középpárlatok hidrogénező aromástartalom csökkentésének technológiái

Eljárás			REDAR	NExSAT	UNISAR	AROSAT	SSHT(MHUG)
Technológia tulajdonos			Stone & Webster, BASF, Engelhard Raytheon	Neste Oil	UOP/Unocal	Süd-Chemie	RIPP, Sinopec, Technip, Benelux
Technológiai elrendezés			Kétlépéses	Egylépéses	Egylépéses	Kétlépéses	Egylépéses
Alapanyag			Középpárlat, LCO	Benzin vagy Középpárlat	Középpárlat	Középpárlat, LCO	Középpárlat, LCO
Katalizátor	Egylépéses		-	Nemesfém/zeolit	Nemesfém/hordozó	NiMo/Al ₂ O ₃	NiW/zeolit
	Kétlépéses	Első lépés	NiMo/Al ₂ O ₃	-	-	NiMo/Al ₂ O ₃ NiW/Al ₂ O ₃	-
		Második lépés	PtPd/SiO ₂ - Al ₂ O ₃	-	-	PtPd/zeolit (ASAT)	-
Reaktor belső kialakítása			n.a.	n.a.	UltraMix	n.a.	n.a.
Műveleti paraméterek tartománya							
Hőmérséklet, °C			1. lépés: 300-360 2. lépés: 280-330	250-360	240-350	1. lépés: 300-360 2. lépés: 280-330	250-340
Össznyomás, bar			1. lépés: 40-70 2. lépés: 30-80	40-60	40-60	1. lépés: 40-60 2. lépés: 30-80	30-60
Folyadékterhelés, m ³ /m ³ h			1,0-2,0	1,0-3,0	1,0-2,5	1,0-2,0	1,5-2,5
H ₂ /szénhidrogén arány, Nm ³ /m ³			300-800	300-400	300-400	300-800	300-400

AROSAT: Aromatic Saturation Technology, ASAT: Aromatic Saturation Catalyst, SSHT: Single-Stage Hydrotreating Technology, MHUG: Medium Pressure Hydrouppgrading Technology, RIPP: Research Institute of Petroleum Processing, LCO: Light Cycle Oil FCC könnyű ciklusolaj, n.a.: nincs adat

2. Kísérleti rész

A dolgozatom fő célkitűzése javított minőségű, csökkentett aromástartalmú sugárhajtómű üzemanyagok előállítása volt katalitikus hidrogénezéssel.

Egy 6 mg/kg kéntartalmú petróleum aromástartalmát célirányosan kiválasztott PtPd/USY katalizátoron különböző mértékig hidrogéneztem. Ebben az aromáscsökkentő lépésben vizsgáltam a műveleti paraméterkombinációknak (hőmérséklet, nyomás, folyadékterhelés, H_2 /alapanyag térfogatarány) a termékek hozamára és minőségére gyakorolt hatását. Meghatároztam azon műveleti paraméterkombinációkat, amelyek alkalmazása mellett csökkentett összes- és többgyűrűs aromástartalmú, valamint a minőségi követelményeknek minden tekintetben megfelelő sugárhajtómű üzemanyag keverőkomponens állítható elő.

2.1. Kísérleti program

A kísérleti program összeállítását a Tanszéken végzett előkísérletek és irodalmi adatok alapján, továbbá a szakirodalomban megjelent, ezen katalizátor típus alkalmazásával nyert adatok alapján végeztem. A meghatározott műveleti paraméterkombinációkat az 5. táblázatban foglaltam össze.

5. táblázat
Alkalmazott műveleti paraméterkombinációk

Jellemző	Érték
Hőmérséklet, °C	240, 260, 280, 300, 320
Nyomás, bar	35, 45, 60
Folyadékterhelés, h^{-1}	1,0; 2,0; 3,0; 4,0
H_2 /szénhidrogén térfogatarány, Nm^3/m^3	400, 600, 800, 1000

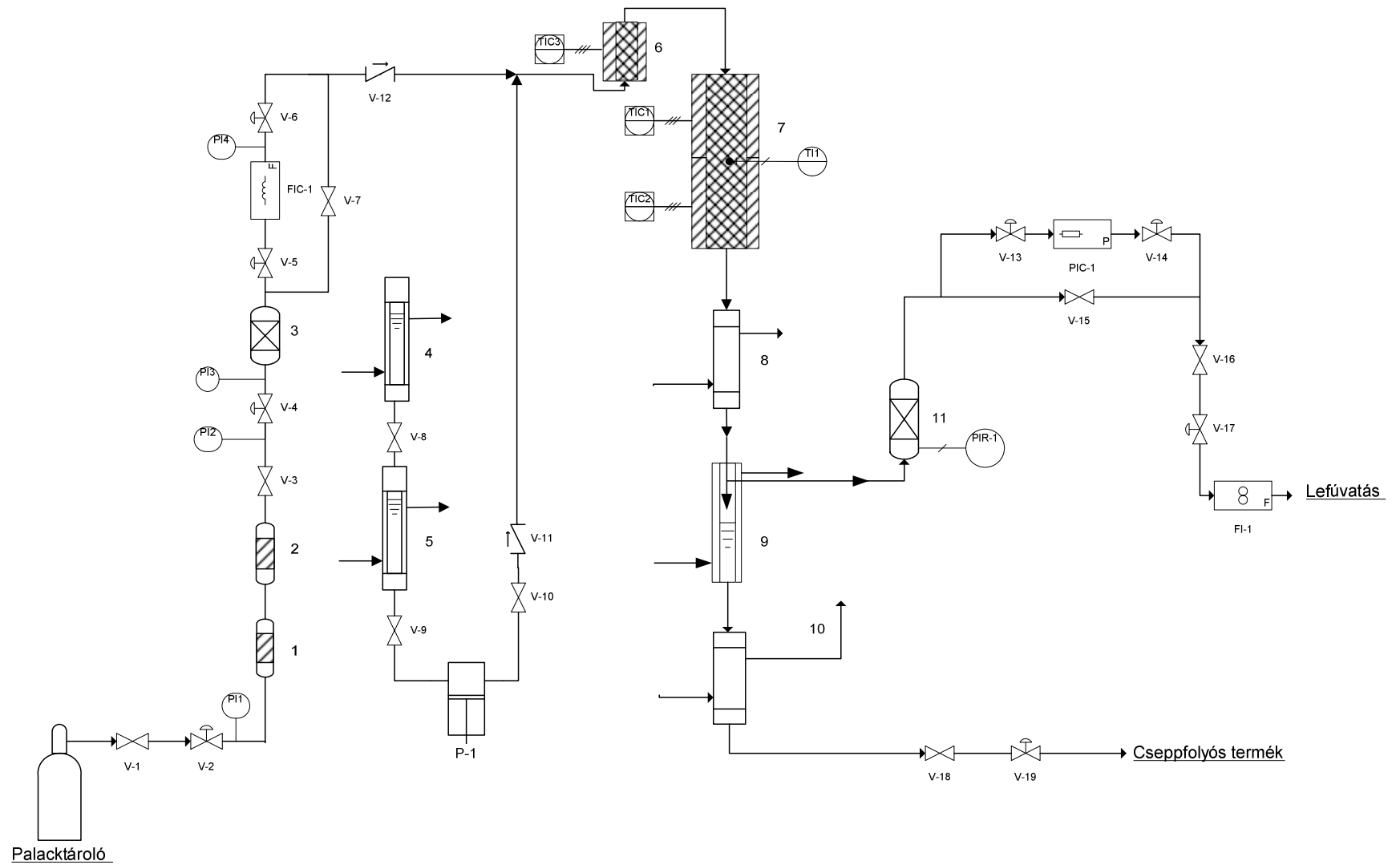
2.2. A kísérleti berendezés

A hidrogénező heterogénkatalitikus aromástelítő kísérleteimet a Finommechanikai- és Elektronikus Műszergyártó Szövetkezet által gyártott, és a Tanszéken módosított OL-105/1 típusú ikerreaktor rendszeren végeztem. Ez a berendezés tartalmazta azokat a legfontosabb készülékeket és gépegyégeket, amelyek az iparban egy kéntelenítő és aromáshidrogénező üzem reaktorkörében is megtalálhatók. A berendezés egyszerűsített elvi folyamatábráját a 14. ábra szemlélteti.

A kísérletek lefolytatásához szükséges hidrogént palacktárolóban elhelyezett, megfelelő nyomásszintű hidrogénpalackok biztosították. Az innen érkező hidrogén vezetékhálózaton jutott el a kísérleti csarnokba, majd elzárószelepen(V-1), illetőleg szabályozószelepen(V-2) át került a reaktorrendszerbe, amelynek nyomását egy 250 bar méréshatárú Bourdon-csőves manométerrel (PI1) mértem. A hidrogéngáz esetleges oxigéntartalmának (max. 3 tf%) vízzé történő átalakítására saválló acélból készült edényben(1) lévő palládium/alumínium-oxid katalizátort használtam. Az oxigénből képződött víz megkötése LINDE-4A molekulaszűrővel töltött edényben(2) történt. A száraz gáz nyomását egy elzárószelep(V-3) után elhelyezett 100 bar méréshatárú manométerrel(PI2) mértem.

A hidrogén egy újabb szabályozószelepen(V-4), egy újabb 100 bar méréshatárú nyomásmérőn(PI3), és egy gázsűrőn(3) áramlott át, ahol az üzemmódtól függően keveredett az esetlegesen cirkuláltatott gázzal. A gázsűrőből 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 nyomása a PI4 jelű manométerrel mértem.

Ezután a gáz a V-6 jelű szelepen és a V-12 jelű visszacsapó-szelepen keresztül jutott el a keveredési ponthoz. A szabályozó kiiktatása a megkerülő vezetékekbe épített V-7 jelű szelep nyitott, és a V-5, V-6 szelepek zárt állása mellett volt lehetőség. A cseppfolyós halmazállapotú alapanyag a köpennyel ellátott, és hűtött tárolóbürettából(4) elzárószelepen(V-8) keresztül jutott a szintén termosztált adagolóbürettába(5). Innen a folyadék egy elzárószelepen(V-9) át a dugattyús szivattyú(P-1) szívóoldalához került. Az alapanyag és a hidrogén keveredés után az előmelegítőbe(6), majd továbbhaladva a reaktorba(7) került, ahol végbementek a reakciók.



14. Ábra
A kísérleti berendezés elvi folyamatábrája

6. táblázat
A 14.ábra jelölésmagyarázata

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	oxigénmentesítő	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 reaktorból távozó termékelegy egy termékhűtőn(8) haladt keresztül, ahol a termékelegy gőzállapotú komponensei részben kondenzálódnak. A termékelegy innen a egy nyomás alatti, köpennyel ellátott szeparátorba(9) került, ahol megtörtént a cseppfolyós termék és az alacsony forráspontú gázok (hidrogén, könnyű szénhidrogének) elválasztása. A cseppfolyós termék további hűtő(10), elzáró(V-18)- és szabályozó(V-19) szelep után került elvételre. A hűtők és a szeparátor hűtése kriosztát által cirkuláltatott hűtőfolyadékkal 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 lehetőség, a V-13, V-14 szelepek zárt állása mellett. A rendszerből kilépő gáz a V-14 szabályozószelepen és V-16 elzárószelepen átvezetve a V-17 szabályozó szelepen került elvételre. A V-17 szelepből kilépő lefúvatott gáz mennyisége az FI-1 vizes gázórán volt mérhető.

2.3. Felhasznált anyagok és előkészítésük

2.3.1. Katalizátor

A hidrogénező heterogénkatalitikus kísérleteimet a Tanszék által rendelkezésemre bocsátott PtPd/USY katalizátoron végeztem. A katalizátor betöltése a következő módon történt: a reaktor aljába 75 cm³ Raschig-gyűrű, e fölé 50 cm³ (30,19 g) katalizátor, majd az aktív réteg fölé további 75 cm³ Raschig-gyűrű került. A katalizátor aktiválása a 7. táblázatban ismertetett program szerint történt.

7. táblázat
A katalizátor aktiválásának menete

	Gáz	Nyomás, bar	Hőmérséklet, °C	Időtartam, óra
1.	H ₂ , 40 l/h	légköri	környezeti → 200°C 30-35°C/h	6-7
2.	H ₂ , 40 l/h	légköri	200°C	3
3.	H ₂ , 40 l/h	légköri	200°C → 360°C 30-35°C/h	5-6
4.	H ₂ , 40 l/h	légköri	360°C	3
5.	H ₂ , 40 l/h	légköri → 30 bar	360°C	~1
6.	H ₂ , 40 l/h	30 bar	360°C → 260°C 30-35°C/h	3-4
7.	Alapanyag betáplálás			

2.3.2. Alapanyag

Az aromástelítő kísérletekhez alapanyagként a MOL NyRt. Dunai Finomítójából származó, előhidrogénezett petróleumot használtam fel, amelynek tulajdonságait a 8. táblázatban foglaltam össze.

8. táblázat
Az alapanyag fontosabb minőségi jellemzői

Jellemző	Érték
Külső	Tiszta, átlátszó és üledékmentes
Semlegesítési szám, mgKOH/g	0,03
Aromástartalom, HPLC, %	
Egygyűrűs	29,5
Kétgyűrűs	2,5
Szerkezetcsoporthoz tartozó összetétel, IR, %	
aromás, C _A	29,1
paraffin, C _P	59,4
naftén, C _N	11,5
Összes kén tartalom, mg/kg	6
Desztillációs jellemzők, °C	
10 ftf%	196
50 ftf%	212
90 ftf%	231
Végforráspont	252
Desztillációs maradék, ftf%	0,7
Desztillációs veszteség, ftf%	0,3
Tag-féle lobbanáspont, °C	62,0
Sűrűség 15°C-on, g/cm ³	0,8083
Kristályosodáspont, °C	-49
Fűtőérték, MJ/kg	42,37
Nem kormozó lángmagasság, mm	23,4

2.4. Kísérleti és vizsgálati módszerek

A kísérletekhez használt alapanyagot és a hidrogéngázt az előmelegítőben a reaktor mindenkor hőmérsékleténél kb. 100°C-kal kisebb hőmérsékletre melegítettem fel, hogy elkerüljük a kokszképződés okozta elzáródást. A további kb. 100°C-os hőmérséklet növekedés a reaktor felső részében elhelyezett Raschig-gyűrűn ment végbe. A kísérletek során teljes gázlefúvatást alkalmaztam.

A kísérletek végrehajtása során a mérendő adatokat 1/4 óránként jegyeztem fel. A műveleti paramétereket a következő pontossággal tudtam tartani:

hőmérséklet:	±1 °C
nyomás:	±0,2 bar
foliadékbetáplálás sebessége:	±1 cm ³ /óra
lefúvatott gáz mennyisége:	±0,5 dm ³ /óra.

Egy-egy mérést csak azután tekintettem megkezdettnek, ha a rendszer állapota már állandósult. A laboratóriumi kísérleti berendezésben uralkodó állapotot akkor tekintettem stacionernek, ha az egyes mérési paraméterek értékei 2 órán át már csak az előbb felsorolt határokon belül változtak.

Az alapanyagok és termékek főbb jellemzőit a 9. táblázatban összefoglalt szabványok, illetőleg módszerek, és az azokban megadott precizitási előírások betartásával határoztam meg.

9. táblázat
Az alapanyagok és termékek minőségi jellemzőinek vizsgálati módszerei

Jellemző	Szabványszám
Külső, érzékszervi vizsgálat	MSZ 10870:1995
Sűrűség	MSZ EN 12185:1998
Semlegesítési szám	MSZ EN 6618:1995
Kinematikai viszkozitás	MSZ EN 3104:1996
Tag-féle lobbanáspont	MSZ EN 2719:2003
Kéntartalom	MSZ EN 14596:2007 MSZ EN 20846:2004
Aromástartalom	MSZ EN 12916:2000
Nem kormozó lángmagasság	MSZ 970:1984
Fűtőérték	MSZ EN 19954:1971
Kristályosodáspont	MSZ EN 2047:1986
Desztillációs jellemzők	MSZ EN 3405:2000

Az alapanyag és a kapott termékek mért aromástartalmából az aromástelítés mértékét az alábbi képlettel számoltam ki:

$$HDAH, \% = \frac{A_{\text{alapanyag}} - A_{\text{termék}}}{A_{\text{alapanyag}}} \times 100,$$

ahol: $A_{\text{alapanyag}}$: az alapanyag összes aromástartalma, %

$A_{\text{termék}}$: a termék összes aromástartalma, %.

2.4.1. Vizsgálati módszerek

2.4.1.1. Aromástartalom meghatározása HPLC-val

Az alapanyag és a termékek aromástartalmát nagy hatékonyságú folyadék kromatográfiával (HPLC) határoztam meg.

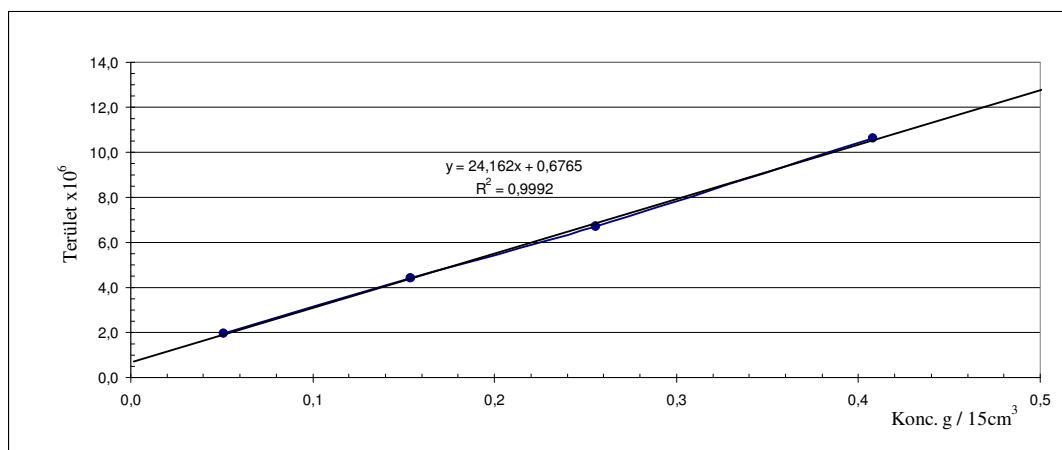
A módszer elve: a készülék az eluenssel (n-heptán) hígított vizsgálandó mintát a szabvány szerint előírt, aromásokra szelektív poláros fázison szénhidrogén csoportokra választja szét gyűrűszám szerint. A minta beinjektálása után adott retenciós időknél előbb a paraffinok, aztán a monoaromás-, majd a diaromás vegyületek eluálódnak. Egy előre meghatározott retenciós időnél, a diaromások elúciója után a kolonnát vissza kellene öblíteni, hogy a policiklusos aromás-szénhidrogének egyetlen csúcsban jelentkezzenek, ám mivel már az alapanyag poliaromás tartalma is minimális volt, feltételezhetjük, hogy a termékek poliaromástartalma elhanyagolható. A kolonnán szétválasztott komponensek mennyiségét törésmutató mérésén alapuló detektor határozza meg, melynek jelét integrátor dolgozza fel. Az így eredményül kapott kromatogramokból az egyes aromás szénhidrogén csoportok tömegszázalékos mennyisége a már előzőleg elvégzett kalibráció során kimért kalibrációs görbék segítségével határozható meg. Az összes aromástartalom az egyes aromás szénhidrogén csoportok mennyiségének összegzésével adódik.

A méréssorozatot a kalibráló mérésekkel kezdtem. A kalibráció elvégzéséhez a 10. táblázatban szereplő kalibráló oldatok kromatogramjait vettem fel.

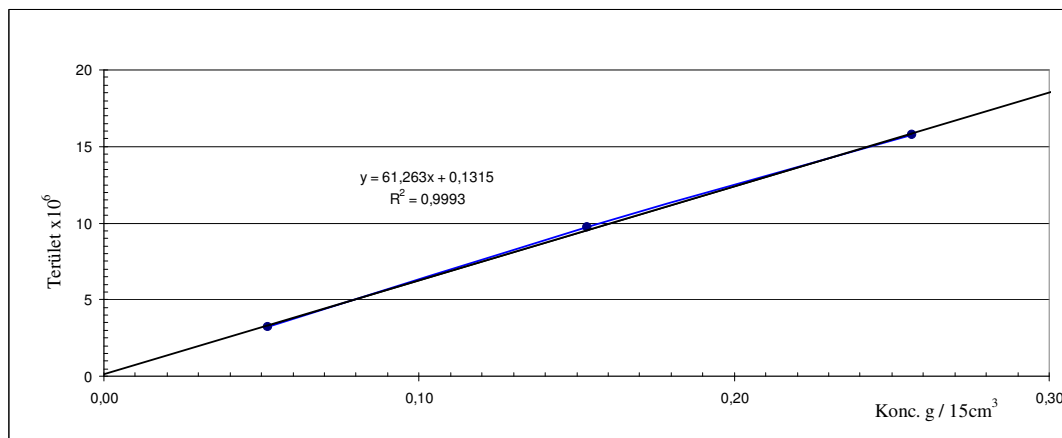
Minden standard oldat esetében ábrázoltam a görbe alatti, integrált területeket a bemérési koncentráció függvényében. A kalibrációs görbék minden esetben közel lineárisnak adódtak (15-17. ábrák).

10. táblázat
A méréshez használt kalibráló oldatok

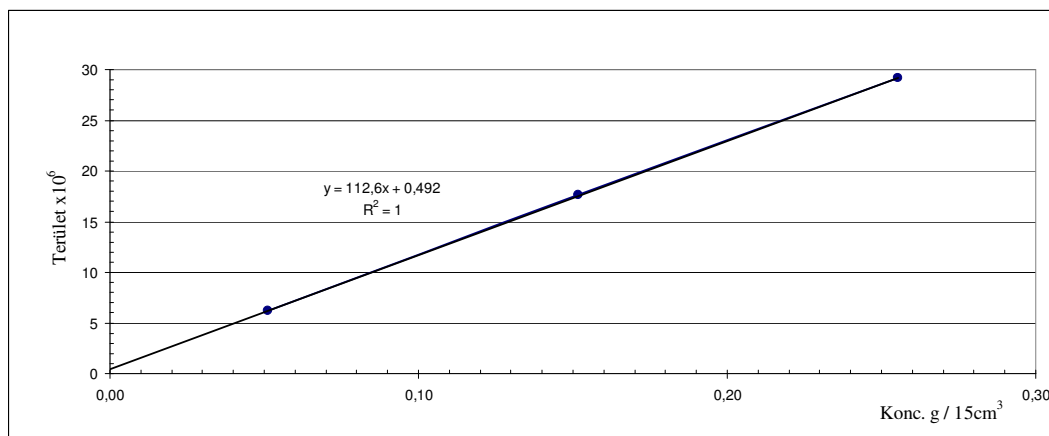
Kalibrációs standard	Ciklohexán [g/100cm ³]	Xilol [g/100cm ³]	Naftalin [g/100cm ³]
0	2,72	-	-
1	1,7	1,7	1,7
2	1,02	1,02	1,02
3	0,34	0,34	0,34



15. Ábra
Ciklohexán (paraffin) kalibráló



16. Ábra
Xilol (egy-gyűrűs aromás) kalibráló



17. Ábra
Naftalin (kétgyűrűs aromás) kalibráló

A kalibrációs egyenesek segítségével pedig már bármely görbe alatti terület esetén megmondható a hozzá tartozó koncentráció érték. A minták előkészítése során a vizsgálandó anyagból 0,5g-ot mértem be, majd ezt 15cm³ n-heptánban oldottam fel, így a vizsgálatok során alkalmazott hígítás húszszoros volt.

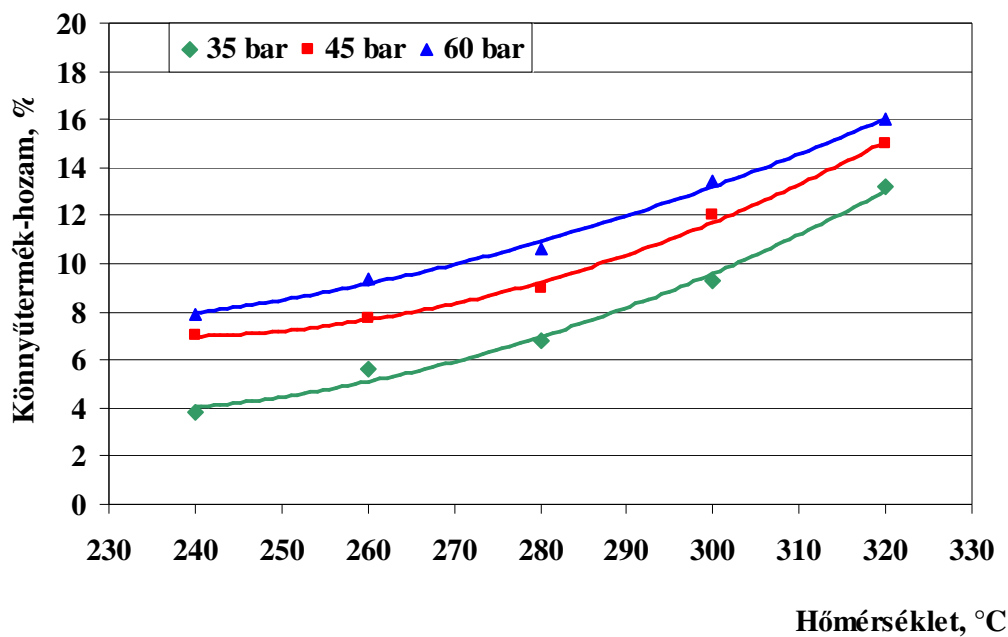
2.5. A kísérleti eredmények és azok értékelése

A kísérletek elvégzése után értékeltem a műveleti paraméterek változtatásának a termékek hozamára és minőségére, elsősorban az aromástartalmára gyakorolt hatását. A következőkben a termékek főbb minőségi jellemzőinek változását a különböző műveleti paraméterek függvényében külön-külön alfejezetekben tárgyalom.

2.5.1. A termékhozamok változásának vizsgálata

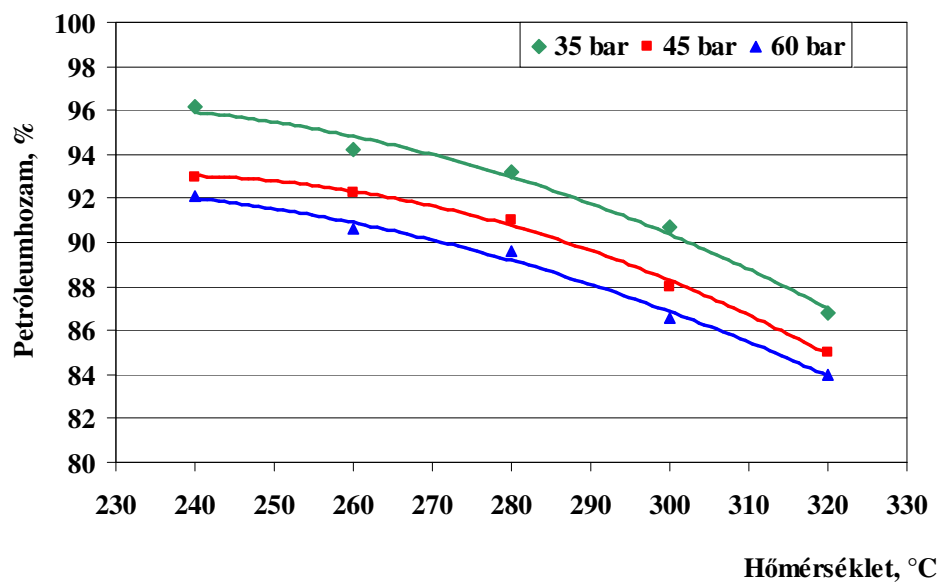
A cseppfolyós termékek hozama minden mérési pontban meghaladta a 97%-ot. Ez azt jelenti, hogy a gázhalmazállapotú termékek keletkezését eredményező hidrokrakkoló reakciók csak kismértékben mentek végbe. A petróleum termékhozamát Engler-desztillációval határoztam meg. Ennek során a keletkező cseppfolyós termékelegyet Engler-desztillációval egy kisebb (forráspont: <180°C) forráspontú és a petróleum céltermékre (forráspont: ≥180°C) választottam szét. A 180°C feletti forráspontú termék hozama 85 és 97% között változott a műveleti paraméterkombinációk függvényében.

A 18. és 19. ábrákon a petróleum- és a könnyűtermék hozamát mutattam be a hőmérséklet függvényében, különböző nyomásokon, $1,0 \text{ h}^{-1}$ folyadékterhelés mellett. A hőmérséklet növelésével nőtt a könnyű szénhidrogének hozama, azaz csökken a petróleumhozam.



18. Ábra

A könnyűtermék hozamának változása a hőmérséklet és a nyomás függvényében
($\text{H}_2/\text{szénhidrogén}$ arány: $600 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, LHSV = $1,0 \text{ h}^{-1}$)



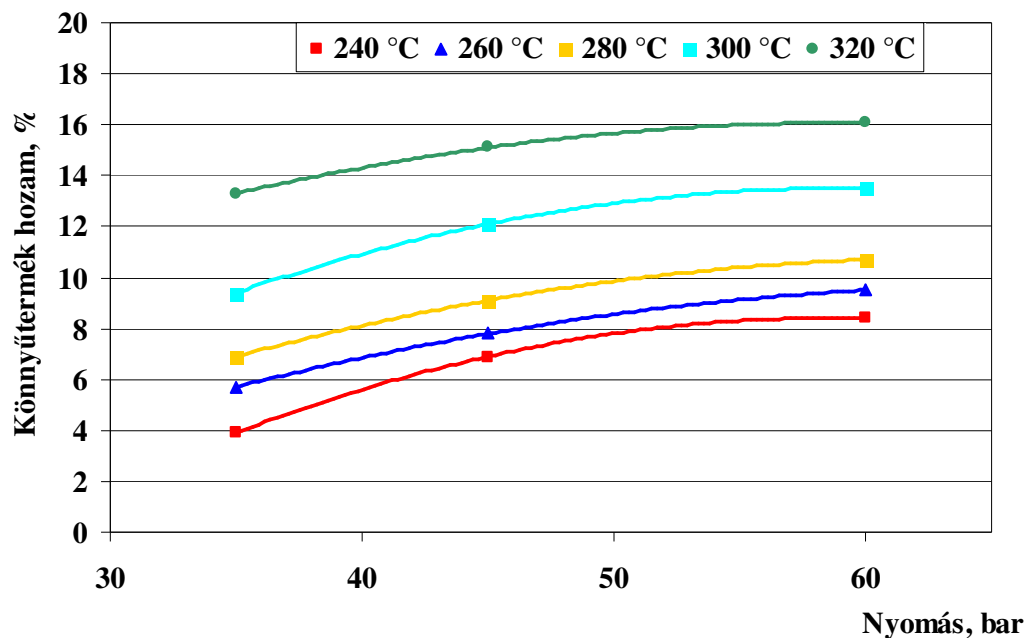
19. Ábra

A petróleumhozam változása a hőmérséklet és a nyomás függvényében
($\text{H}_2/\text{szénhidrogén}$ arány: $600 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, LHSV = $1,0 \text{ h}^{-1}$)

A petróleumhozam csökkenésének oka az, hogy a hőmérséklet növelésének hatására előtérbe kerültek a hidrokrakkoló reakciók. Ennek következtében az aromás szénhidrogének nemcsak cikloparaffinokká hidrogéneződtek, hanem azok – gyűrűnyitáson keresztül – különböző kisebb molekulatömegű (szénatomszámú) paraffinokká krakkolódtak. LHSV = 1,0 h⁻¹ folyadékterhelés esetén a legenyhébb paraméterkombináció (T = 240°C, P = 35 bar) mellett 96%, a legszigorúbb paraméterkombináció (T = 320°C, P = 60 bar) mellett azonban már csak 84% volt a petróleumhozam.

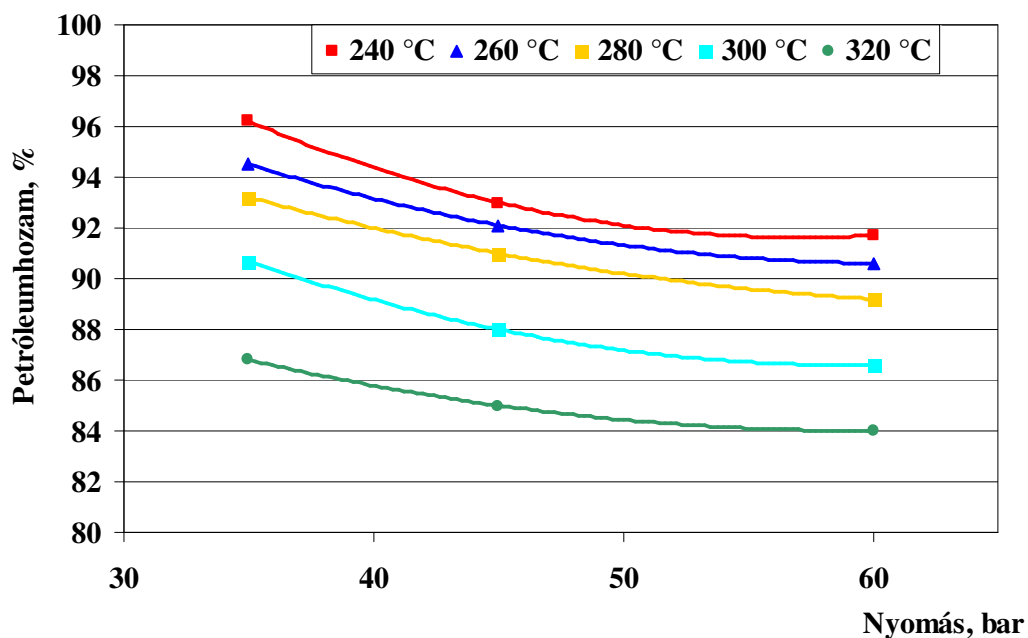
A hőmérséklet mellett a nyomás változtatásának a termékhozamokra gyakorolt hatását is vizsgáltam (20. és 21. ábra). A nyomás növelésének hatására nőtt a könnyűtermékek hozama, azaz csökkent a petróleumhozam; a nagyobb nyomás kedvezett a hidrokrakkoló reakciók lejátszódásának. Megállapítottam, hogy a nyomás 45 bar-ról 60 bar-ra történő növelésével a petróleumhozam különböző hőmérsékleteken csak 1-2 %-kal csökkent, míg 35 és 45 bar között a csökkenés mértéke ennél valamivel nagyobb volt (a hőmérséklettől függő mértékben kb. 2-4%).

Az alkalmazott nyomás szintén nagymértékben befolyásolja a technológia gazdaságosságát, ugyanis a nyomás növelésével jelentős mértékben nőnek a beruházási és működtetési költségek. A kísérleti eredményekből megállapítottam, hogy a petróleumhozam a hőmérséklet függvényében nagyobb mértékben változott, mint a nyomás hatására.



20. Ábra

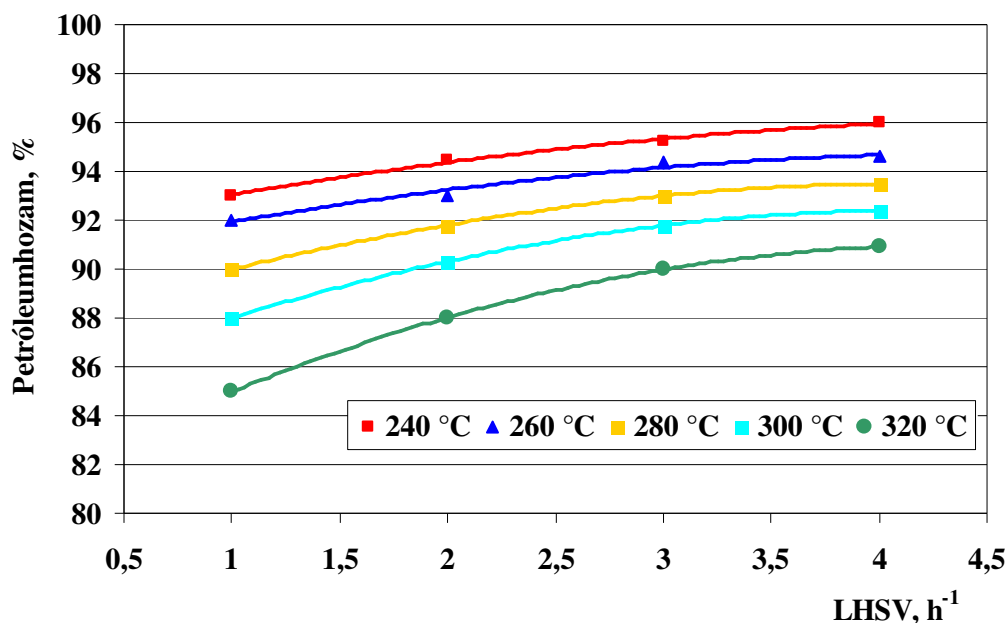
A könnyűtermékek hozamának változása a nyomás és a hőmérséklet függvényében
(H_2 /szénhidrogén arány: $600 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, LHSV = $1,0 \text{ h}^{-1}$)



21. Ábra

A petróleumhozam változása a nyomás és a hőmérséklet függvényében
(H_2 /szénhidrogén arány: $600 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, LHSV = $1,0 \text{ h}^{-1}$)

Az alkalmazott folyadékterhelés szintén nagymértékben befolyásolja a technológia gazdaságosságát. Ennek oka az, hogy nagyobb folyadékterhelés mellett azonos mennyiségű alapanyag feldolgozása esetén kisebb katalizátor térfogatra van szükség, vagy adott katalizátor térfogat esetén nagyobb mennyiségű alapanyagot lehet feldolgozni. Tehát a technológia annál gazdaságosabb, minél nagyobb folyadékterhelés mellett lehet az elvárt minőségű terméket biztosítani. A folyadékterhelésnek a petróleumhozamra gyakorolt hatását a 22. ábrán mutatom be.



22. Ábra
Petróleumhozam változása a folyadékterhelés és a hőmérséklet függvényében
 (H_2 /szénhidrogén arány: $600 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, $P = 45 \text{ bar}$)

Megállapítottam, hogy a legkisebb folyadékterhelésen volt a legkisebb a petróleumhozam. A kis folyadékterheléseknél nagyobb a szénhidrogének tartózkodási ideje a katalizátoron, így nagyobb mértékben játszódtak le a hidrokrakkoló reakciók. A termékhozam adatokat tekintve tehát olyan paraméterkombinációt célszerű választani (pl. $T = 260^\circ\text{C}$, $LHSV = 1,0 \text{ h}^{-1}$, $P = 45 \text{ bar}$), mely alkalmazása mellett még az elvárt petróleumhozam és a megfelelő termékminőség biztosítható valamint a technológia gazdaságossági adatai (bekerülési- és működtetési költségek, megtérülés, stb.) is elfogadhatóak.

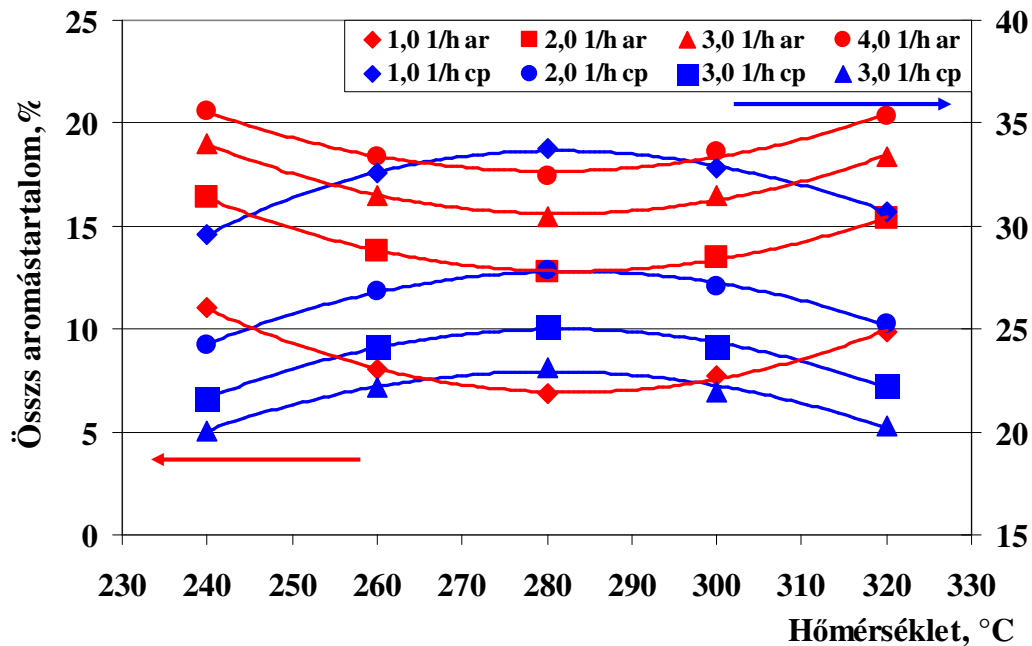
2.5.2. Az aromástartalom változásának vizsgálata

Az aromástartalomnak a műveleti paraméterek függvényében történő változását csak az összes aromástartalmon keresztül mutatom be. Ennek oka az, hogy a vizsgált PtPd/USY katalizátor nagy aromáshidrogénező aktivitása miatt még a legenyhébb körülmények között előállított termékek esetén is a többgyűrűs aromástartalom értékei csak az alkalmazott vizsgálati módszer reprodukálhatósági határértékei (0,1%) között változtak, tehát az összes aromástartalom gyakorlatilag az egy-gyűrűs aromástartalommal egyezett meg.

Különböző nyomásokon ábrázolva az összes aromástartalom értékeit a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében megállapítottam, hogy a hőmérséklet 240°C-ról 260°C-ra történő növelésével az összes aromástartalom csökkent. Ezzel egy időben a cikloparaffin tartalom pedig növekedett, tehát megállapítható, hogy a gyűrűnyitási reakciók nem játszódtak le. Ennek oka az volt, hogy kis hőmérsékleten még kicsi volt a katalizátor aromáshidrogénező aktivitása, amely a hőmérséklet növelésével az optimális hőmérséklet értékig (280°C) egyre nagyobb lett (23. és 24. ábrák). A hőmérséklet további növelésének hatására az aromáshidrogénező reakciók exoterm hőszínezete miatt az aromástelítés mértéke csökkent. Tehát a hőmérséklet növelése mindaddig előnyös az aromástelítés szempontjából, míg a reakciósebességre gyakorolt kedvező hatása a termodinamikai egyensúly változásából adódó kedvezőtlen hatásokat kompenzálni tudja.

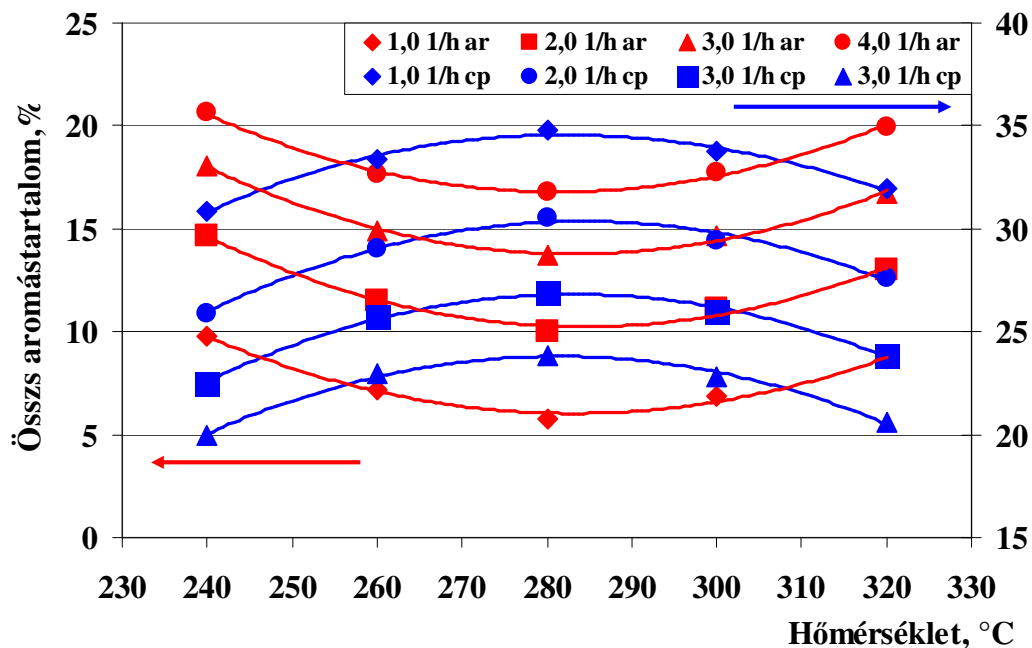
Összefoglalva megállapítottam, hogy az aromás szénhidrogének hidrogénezésének kedvező hőmérséklete kb. 280°C volt a vizsgált katalizátor és alapanyag esetén.

A hőmérséklet mellett a nyomás is nagymértékben befolyásolta az aromás szénhidrogének hidrogénezését, a vártak megfelelően az aromástelítés mértéke a nyomás növelésével nőtt. 60 bar össznyomáson $LHSV = 1,0 \text{ h}^{-1}$ folyadékterhelés mellett a kedvezőnek talált 280°C-on a termék összes aromástartalma 3,4% volt (25. ábra).



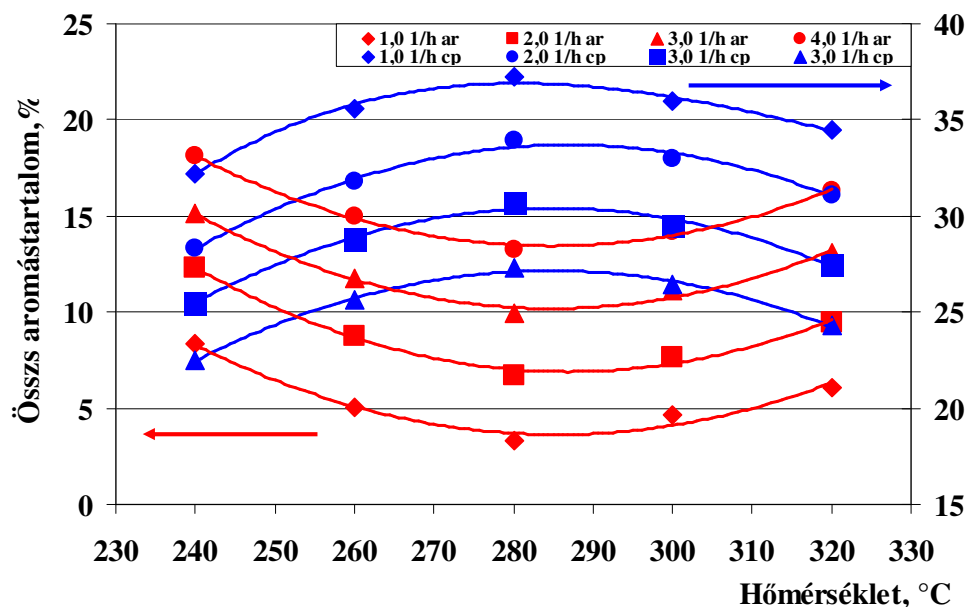
23. Ábra

A petróleum termék összes aromástartalmának változása a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében (H₂/szénhidrogén arány: 600 Nm³/m³, P=35 bar, cp:cikolparaffin, ar:aromás)



24. Ábra

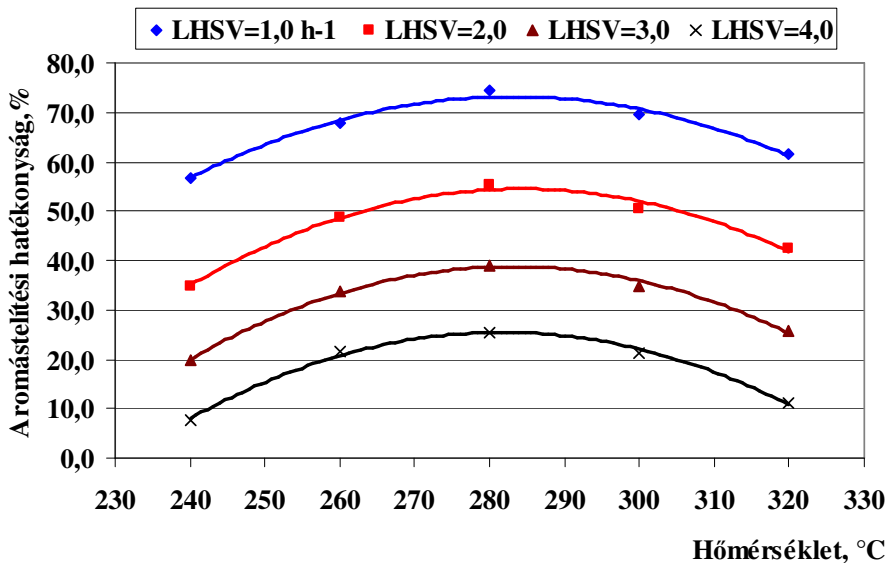
A termékek összes aromástartalmának változása a hőmérséklet függvényében, különböző térsebességnél (H₂/szénhidrogén arány: 600 Nm³/m³, P=45 bar, cp:cikolparaffin, ar:aromás)



25. Ábra

A petróleum termék összes aromástartalmának változása a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében (H_2 /szénhidrogén arány: $600 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, $P=60 \text{ bar}$, cp:cikloparaffin, ar:aromás)

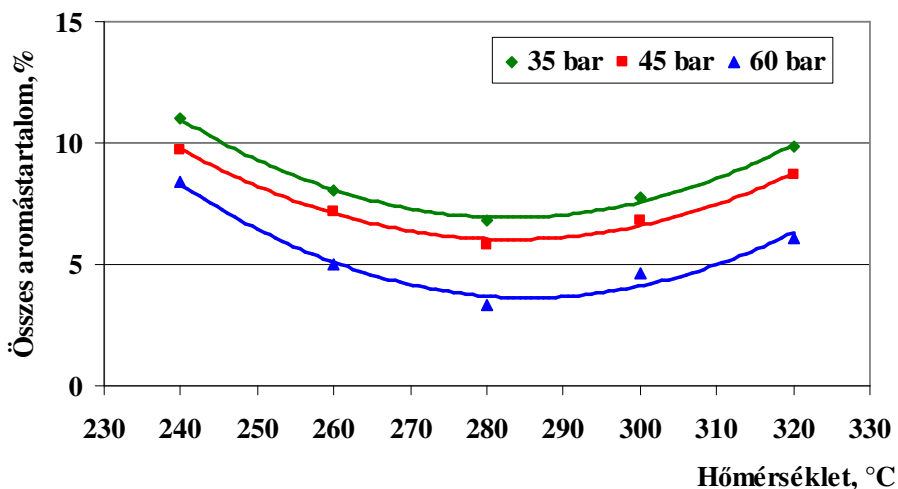
A hőmérsékletnek az aromástelítés mértékére gyakorolt hatását a 26. ábra szemlélteti. A katalizátor viszonylag nagy aromástelítő aktivitása miatt az optimális hőmérsékleten már 45 bar össznyomás mellett is kb. 74% aromástelítő hatékonyságot értem el.



26. Ábra

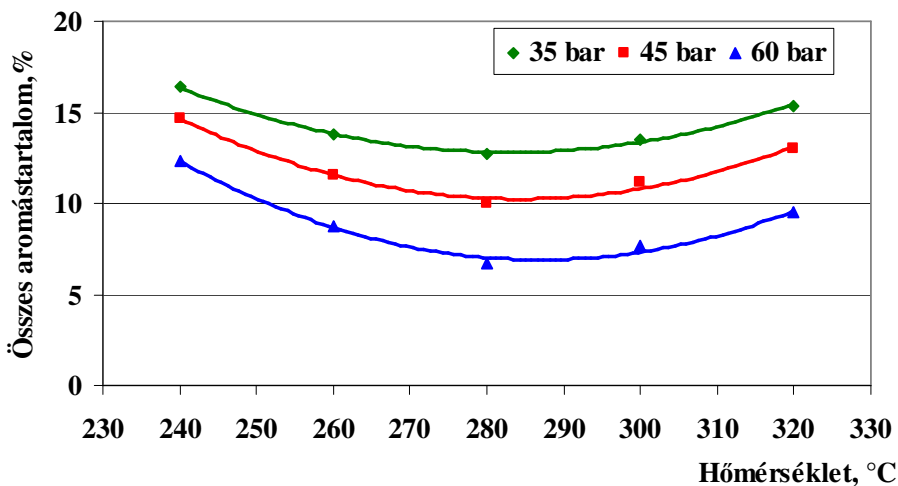
Az aromástelítő hatékonyságának változása a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében (H_2 /szénhidrogén arány: $600 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, $P=45 \text{ bar}$)

A nyomás és a hőmérséklet változtatásának hatása a termékek összes aromástartalmára jól látható a 27. és 28. ábrán. A már bemutatott, hőmérsékletnövelés hatására bekövetkező összes aromástartalom csökkenés mértéke a nyomás növelésével a vártanak megfelelően tovább nőtt, azaz az össznyomás növelésének hatására a katalizátor aromáshidrogénező hatékonysága nagyobb lett. 10%-nál kisebb összes aromástartalmú terméket már 320°C hőmérséklet, LHSV = 2,0 h⁻¹ folyadékterhelés és 60 bar össznyomás mellett is elő tudtam állítani.



27. Ábra

Az aromástelítő hatékonyság változása a hőmérséklet és a nyomás függvényében
(H₂/szénhidrogén arány: 600 Nm³/m³, LHSV = 1,0 h⁻¹)

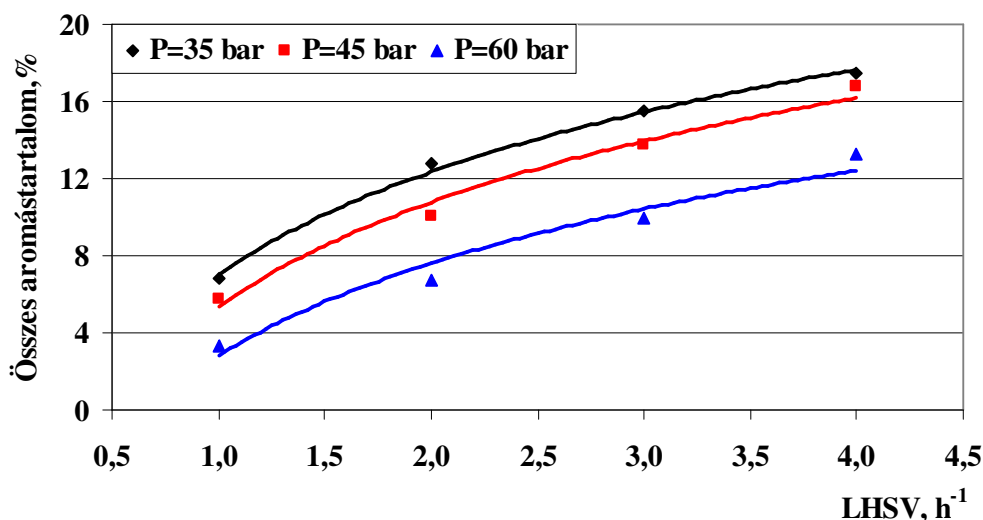


28. Ábra

Az aromástelítő hatékonyság változása a hőmérséklet és a nyomás függvényében
(H₂/szénhidrogén arány: 600 Nm³/m³, LHSV = 2,0 h⁻¹)

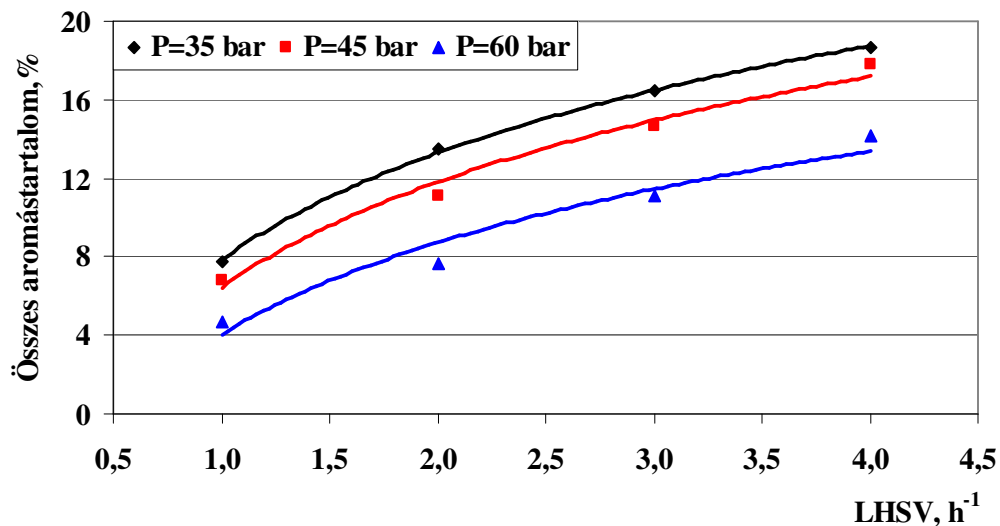
Ezen a hőmérsékleten a legszigorúbb műveleti paraméterkombinációk mellett ($T = 280^{\circ}\text{C}$, $P = 60 \text{ bar}$, $\text{LHSV} = 1,0 \text{ h}^{-1}$) előállított termék összes aromástartalma 3,6%, többgyűrűs aromástartalma pedig 0,1%-nál kisebb volt.

A 29. és a 30. ábrán az összes aromástartalom változását mutattam be a nyomás és a folyadékterhelés függvényében 280°C és 300°C hőmérsékleten. Megfigyelhető, hogy a folyadékterhelés csökkentésével kisebb lett a termékek összes aromástartalma, vagyis nőtt az aromástelítő hatékonyság. Ennek oka az, hogy a folyadékterhelés csökkentésével nőtt a szénhidrogének tartózkodási ideje a katalizátoron. A legkisebb aromástartalmú terméket (~4%) a legszigorúbb nyomás és folyadékterhelés mellett állítottam elő az optimális, 280°C hőmérsékleten ($T = 280^{\circ}\text{C}$, $P = 60 \text{ bar}$, $\text{LHSV} = 1,0 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{szénhidrogén}$ térfogatarány = $1000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$). Ezek a szigorú műveleti paraméterek (különösen az össznyomás és a $\text{H}_2/\text{szénhidrogén}$ térfogatarány) természetesen komoly gazdaságossági kérdéseket vetnek fel. A nyomás és a $\text{H}_2/\text{szénhidrogén}$ térfogatarány növelése, valamint a folyadékterhelés csökkentése elősegíti az aromástelítő hatékonyság növelését, de ezzel együtt jelentősen növeli a beruházási és működtetési költségeket is.



29. Ábra

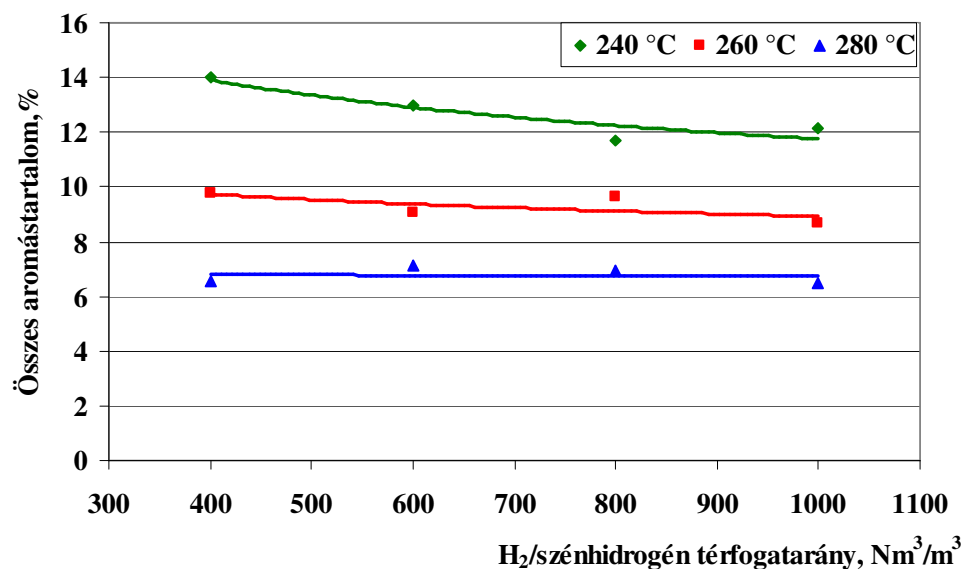
Az összes aromástartalom változása a folyadékterhelés és a nyomás függvényében ($\text{H}_2/\text{szénhidrogén}$ arány: $600 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, $T = 280^{\circ}\text{C}$)



30. Ábra

**Az összes aromástartalom változása a folyadékterhelés és a nyomás függvényében
(H₂/szénhidrogén arány: 600 Nm³/m³, T = 280°C)**

A 31. ábrán az összes aromástartalom változását mutatom be a H₂/szénhidrogén térfogatarány és a hőmérséklet függvényében 45 bar össznyomás mellett. Megfigyelhető, hogy 260°C felett a H₂/szénhidrogén térfogatarány növelése már nem okoz jelentős csökkenést az összes aromástartalomban. Kisebb hőmérsékleten (240-260°C) kismértékű növekedést figyeltem meg az aromástelítő hatékonyság tekintetében a H₂/szénhidrogén térfogatarány növelésének hatására. Ez azt bizonyítja, hogy a vizsgált katalizátor esetén nem szükséges nagyon nagy H₂/szénhidrogén térfogatarány alkalmazása, ami jelentős mértékben növelheti a technológia gazdaságosságát is. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy az aromástelítés szempontjából (termékminőség és gazdaságossági okok miatt) a vizsgált katalizátoron a 600 Nm³/m³ H₂/szénhidrogén arány a kedvező.

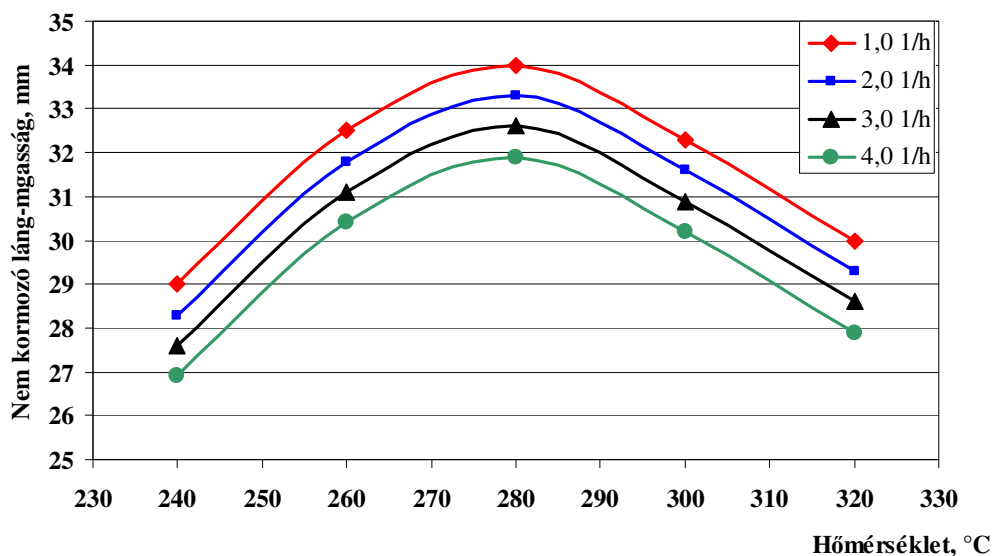


31. Ábra

Az összes aromástartalom változása a H₂/szénhidrogén térfogatarány és a hőmérséklet függvényében (P = 45 bar, LHSV = 1,0 h⁻¹)

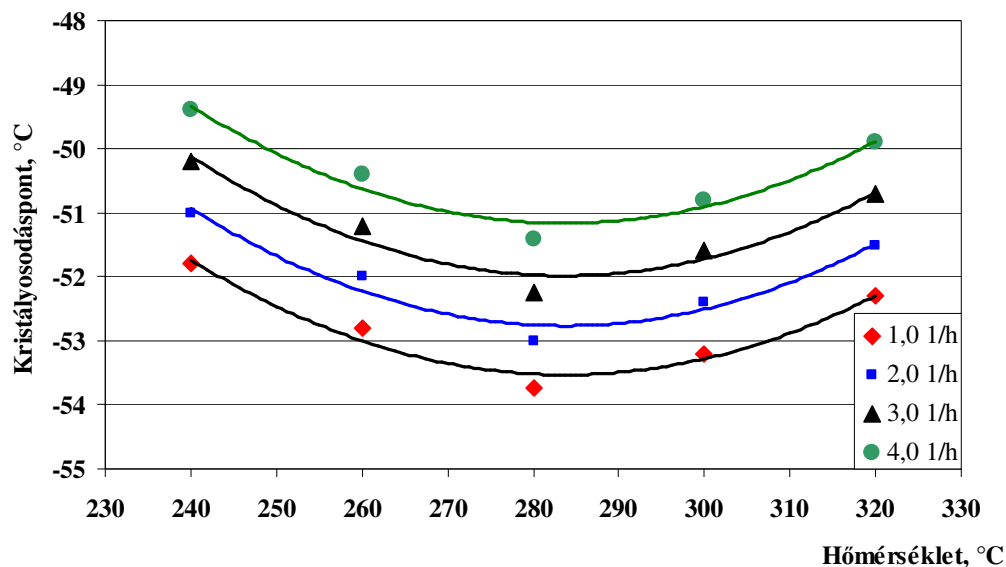
2.5.3. Alkalmazástechnikai tulajdonságok vizsgálata

Vizsgáltuk a cseppfolyós termékek kristályosodáspont és nem kormozó láng-magasság értékeit. Következőekben az aromástartalom vizsgálata során kedvezőnek ítélt 45 bar nyomásértékén előállított termékek alkalmazástechnikai tulajdonságait mutatom be (32-33.ábra).



32.ábra

A nem kormozó láng-magasság változása a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében (P = 45 bar, H₂/szénhidrogén arány: 600 Nm³/m³)



33.ábra
A kristályosodáspont változása a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében
($P = 45$ bar, H_2 /szénhidrogén arány: $600 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$)

Az ábráról megállapítható, hogy a kedvezőnek választott 45 bar nyomáson előállított termékek mindegyike teljesíti a nem kormozó láng-magasságra vonatkozó szabványi előírást, mely minimum 25mm. A kristályosodáspont esetében a régiókban használt JET-A1 sugárhajtómű üzemanyag típusra vonatkozó szabványban meghatározott minimum -47°C kristályosodáspont szintén teljesül minden esetben.

3. Összefoglalás

TDK dolgozatom irodalmi részében összefoglaltam a sugárhajtómű üzemanyagok iránti mennyiségi és minőségi igények változását. Bemutattam a sugárhajtómű üzemanyagok szénhidrogén-csoportjainak hatását az alkalmazástechnikai jellemzőkre. Ismertettem a korszerű, környezetbarát sugárhajtómű üzemanyagok előállítási lehetőségeit. Tárgyaltam a petróleum frakciókban található aromás vegyületek heterogén katalitikus úton történő hidrogénezésének kémiáját és katalizátorait. Továbbá megállapítottam, hogy az aromás vegyületek megfelelő cikloparaffinokig történő katalitikus hidrogénezésével kedvező tulajdonságokkal rendelkező sugárhajtómű üzemanyag keverőkomponenst lehet előállítani.

Kísérleti munkám célja csökkentett aromástartalmú, nagy cikloparaffin tartalmú sugárhajtómű-üzemanyag katalitikus úton történő előállítási lehetőségeinek vizsgálata volt. Egy átmenetifém katalizátoron egy orosz kőolajból származó petróleumfrakció minőségjavításának lehetőségeit tanulmányoztam a műveleti paraméterek (hőmérséklet, nyomás, folyadékterhelés, H_2 /alapanyag térfogatarány) változtatásának függvényében. Egy 6 mg/kg kéntartalmú petróleum aromástartalmát egy PtPd/USY katalizátoron különböző mértékig hidrogéneztem ($T=240-320^\circ\text{C}$, $LHSV=1,0-4,0\text{ h}^{-1}$, H_2/CH térfogatarány= $200-400\text{ Nm}^3/\text{m}^3$).

A műveleti paraméterek változtatásának hatásait vizsgáltam a termékhozamra és a termék alkalmazástechnikai tulajdonságaira.

Megállapítottam, hogy a cseppfolyós termékek hozama minden mérési pontban meghaladta a 97%-ot. Ez azt jelenti, hogy a gázhalmazállapotú termékek keletkezését eredményező hidrokrakkoló reakciók csak kismértékben mentek végbe. A 180°C feletti forráspontú céltermék hozama 84-97% között változott a műveleti paraméterkombinációk függvényében. A nagyobb nyomás, a kisebb folyadékterhelés és a nagyobb hőmérséklet növelte a könnyűtermék-hozamot.

A termékhozam adatokat értékelve megállapítottam, hogy olyan paraméterkombinációkat ($T=260-280^\circ\text{C}$, $LHSV=1,0-2,0\text{ h}^{-1}$, $P=45\text{ bar}$) célszerű választani, amelyek alkalmazása mellett még az elvárt petróleumhozam és a megfelelő termékminőség biztosítható.

A hőmérsékletnek 240°C-ról 260°C-ra történő növelésével az összes aromástartalom csak kismértékben csökkent. Ennek oka az volt, hogy a katalizátor nem rendelkezett kellő aktivitással. A hőmérséklet emelésével 280°C értéken a katalizátor elérte a maximális aromástelítő aktivitását. A hőmérséklet további növelésének hatására az aromáshidrogénező reakciók exoterm hőszínezete miatt az aromástelítés mértéke csökkent, vagyis fellépett a termodinamikai gátlás.

A hőmérséklet mellett a nyomás is nagymértékben befolyásolta az aromás szénhidrogének hidrogénezését. A vártak megfelelően az aromástelítés mértéke a nyomás növelésével nőtt. A folyadékterhelés csökkenése növelte a termékelegy cikloparaffin-tartalmát. A vizsgált H₂/szénhidrogén arány lényegesen nem befolyásolta a termékhozamot és az aromástartalmat sem.

A termékek alkalmazástechnikai tulajdonságainak vizsgálatai során megállapítottam, hogy a szabvány előírásait minden termék teljesítette. Az aromástelítésnek megfelelően változnak a tulajdonságok (kristályosodáspont, nem kormozó láng-magasság). A legkisebb aromástartalmú termékek esetében tapasztaltam a legmegfelelőbb tulajdonságokat.

A kedvező műveleti paraméter kombinációk a következők:

- 280°C hőmérséklet,
- 45 bar nyomás,
- 2,0 l/h folyadékterhelés,
- 600 Nm³/m³ H₂/szénhidrogén arány.

A PtPd/USY katalizátoron így előállított termék csökkentett aromástartalmú és nagy cikloparaffin-tartalmú volt. Tehát sikerült előállítani olyan korszerű, környezetbarát és nagy energiatartalmú sugárhajtómű üzemanyag keverőkomponenst, amely megfelel az érvényes szabvány előírásainak.

Veszprém, 2011. október 24.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani Dr. Hancsók Jenő professzor úrnak, Eller Zoltán okleveles vegyészmérnöknek és a Tanszék többi dolgozójának sok hasznos elméleti és gyakorlati tanácsaikért, továbbá a kísérleti munka során nyújtott segítségükért.

Mészáros János
Vegyészmérnök hallgató

Irodalomjegyzék

- [1] Gázturbinás légi járművek Magyarországon forgalmazott hajtóanyagainak minőségi előírásai, M-IV/5, (MSZ 10870:1995)
- [2] Chevron Corporation: Aviation Fuels Technical review (2006)
- [3] P. Dagaut, M. Cathonnet: „The ignition, oxidation, and combustion of kerosene: A review” Progress in Combustion and Energy Science, 48-92., **2006**.
- [4] Hancsók J.: Mobilitás és környezet kapcsolatrendszere. Magyar Kémikusok Lapja, 60(3), 96-100. (2005)
- [5] Hancsók J.: „Korszerű motor- és sugárhajtómű üzemanyagok, II. Dízelgázolajok”, Tankönyv, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, (1999), ISBN: 963 9220 27 2
- [6] Dastillung, M.: „Oil refining in the EU in 2015”, CONCAWE Report, no. 1/07, (2007)
- [7] R. H. Natelson, M.S. Kurman, N. P. Cernansky, D. L. Miller: „Experimental investigation of surrogates for JET and Diesel fuels”, Fuel, 2339-1342, 2008
- [8] C. Song: „An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel” Catalysis Today, 211-263., **2003**.
- [9] Nagy G. - Hancsók J. – Varga Z. – Pölczmann Gy.: Környezetbarát dízelgázolajok előállítása II. Magyar Kémikusok Lapja, 61(1), 16-22. (2006)
- [10] Varga Z., Hancsók J., Nagy G., Wáhlne H.I., Kalló D.: „Mobilitás és Környezet Környezetbarát dízelgázolajok előállítása, I. Mély heteroatomeltávolítás”, Magyar Kémikusok Lapja, 2005, 60(12), 430-437
- [11] L.Q. Maurice, H. Lander, T. Edwards, W.E. Harrison: „Advanced aviation fuels: a look ahead via a historical perspective” Fuel, 747-756, **2001**.
- [12] Varga, Z., Hancsók, J.: „Kis kén- és csökkentett aromástartalmú dízelgázolajok előállítása kétlépéses katalitikus hidrogénezéssel”, MTA VEAB Katalízis Munkabizottság előadói ülése, Veszprém, **1999**. december 1.
- [13] Eller, Z., **Hancsók, J.**: „Reduced aromatic Jet fuel”, 8th International Colloquium Fuels 2011, Németország, Stuttgart/Ostfildern, **2011**. január 19-20., In Proceedings (ISBN 3-924813-75-2), 475-481.
- [14] Hancsók J.: „Korszerű motor- és sugárhajtómű üzemanyagok, III. Alternatív motorhajtóanyagok”, Tankönyv, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, (2004), ISBN: 963 9495 33 6

- [15] 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.
- [16] P. Nair: „UOP/ENI EcofiningTM Process Refining Renewable Feed Stocks” International Symposium on Biofuels, New Delhi, India, 2007. szeptember 25-26.
- [17] Széchy G.: „Bevezetés a kőolajfeldolgozás technológiájába”, **2003.**, 7-10.
- [18] Hancsók J.: „Csökkentett aromástartalmú középpárlatok előállítása”, *Kiadvány, Veszprémi Egyetem Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszék* (1997)
- [19] Cooper, B. H. et al.: *Applied Catalysis, A: General*, 137, 203-223
- [20] Vaarkamp, M. et al.: *Preprints, A.C.S., Div. Petr. Chem.*, 43(1), 77 (1988)
- [21] Chang, J.R. et al.: *Journal of catalysis*, 176, 42 (1988)
- [22] Babich I.V., Moulijn J.A.: ”Science and technology of novel process for deep desulfurization of oil refinery streams a review”, *Fuel*, 2003., 82, 607-631
- [23] Nagy G., Kasza T., Tóth Cs., Hancsók J.: „Gázolajpárlatok aromástartalmának csökkentési lehetőségei III. Katalizátorok”, *MOL Szakmai Tudományos Közlemények*, 2008, (1), 102-113.
- [24] Hancsók J.: „Korszerű kőolajipari eljárások” órai vázlata, *MOL szakirányos Vegyészmérnök MSc 2. félév*
- [25] Hancsók, J., Nagy, G., Kasza, T.: „Gázolajpárlatok aromástartalmának csökkentési lehetőségei II. Termodinamikai és kinetikai jellemzők”, *MOL Szakmai Tudományos Közlemények*, 2007, (2), 164-181.
- [26] Song, C., Ma, X.: „New design approaches to ultra-clean diesel by deep desulfurization and deep dearomatization”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 41, 207-238.
- [27] Nagy G., Pölczmann Gy., Varga Z., Hancsók J.: „Gázolajpárlatok aromástartalmának csökkentési lehetőségei I.”, *MOL Szakmai Tudományos Közlemények*, 2007, (1), 79-97.
- [28] Hancsók, J., Lauerné, F. É., Magyar, Sz., Simon, Sz.: „A kén hatása a platina/alumínium-oxid/klór katalizátor izomerizáló aktivitására”, *Műszaki Kémiai Napok'02, Veszprém*, 2002. április 16-18., *Kiadvány* (ISBN 963 7172 95 5), 376-382.
- [29] Hancsók J., Nagy G., Pölczmann gy., Beck Á., Kalló D.: „Hydrodearomatization of sulphur and nitrogen containing gas oils on bimetallic catalysts”, *Chemical Engineering Journal*, 2009, 154, 307-314

- [30] Nagy, G., Hancsók, J., Varga, Z., Pölczmann, Gy., Kalló, D.: „Investigation of hydrodearomatization of prehydrogenated gas oil fractions on Pt-Pd/H-USY catalysts”, *Topics in Catalysis*, 2007, 45(1-4), 195-201.
- [31] Nagy, G., Hancsók, J., Varga, Z., Pölczmann, Gy., Kalló, D.: „Hydrodearomatization of gas oil fractions on Pt-Pd/USY catalyst”, *Petroleum and Coal*, 2007, 49(1), 24-32.
- [32] Nagy, G., Hancsók, J., Pölczmann, G., Varga, Z., Kalló, D.: „Study on the effect of sulphur and nitrogen content of gas oil on the hydrodearomatization activity of Pt-Pd/USY catalysts”, *Chemical Engineering Transactions*, 2007, 11, 599-604.
- [33] Yasuda H., Yoshimura Y.: „Hydrogenation of tetralin over zeolite-supported Pd-Pt catalysts in the presence of dibenzothiophene”, *Catalysis Letters*, 1997, 46, 43-48.
- [34] Hancsók, J., Nagy, G., Pölczmann, Gy., Beck, Á., Kalló, D.: „Hydrodearomatization of sulphur and nitrogen containing gas oils on bimetallic catalysts”, *Zeolites and Related Materials: Trends Targets and Challenges, Studies in Surface Science and Catalysis*, (ISBN: 978-0-444-53298-5), 2008, 174-B, 1159-1162.
- [35] Lylykangas, M.S.: „Liquid-Phase Hydrogenation Kinetics of Multicomponent Aromatic Mixtures on Ni/Al₂O₃”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, 41, 5632-5639.
- [36] Korre, S.C, Klein, M.T., Quann, R.J.: „Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Hydrogenation. 1. experimental Reaction Pathways and Kinetics”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, 34, 101-117.
- [37] Varga Z. – Hancsók J. – Molnár I.: *MOL Szakmai Tudományos Közlemények*, 1, 27 (2003)
- [38] Speight J.G. ed.: „Petroleum Chemistry and Refining”, Taylor & Francis, London, 1998.
- [39] McKetta J.J. ed.: „Petroleum Processing Handbook”, Marcel Dekker, New York, 1992.
- [40] Speight J.G.: „The Chemistry and Technology of Petroleum 3rd ed.”, Marcel Dekker, New York, 1999.