



**XXXII. Országos
Tudományos Diákköri
Konferencia
2015**



Könnyű FCC-benzin olefin tartalmának motorhajtóanyag célú
oligomerizációja savas ioncserélő gyanta katalizátoron

Készítette: Tomasek Szabina, Vegyészmérnök MSc, II. évfolyam

Küldő intézmény és kar: Pannon Egyetem, Mérnöki kar

Témavezető neve: Dr. Hancsók Jenő, egyetemi tanár

Tanszék: MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

Készítés éve: 2013

Kivonat

A fluid katalitikus krakkolás (FCC) és a különböző termikus szénhidrogén átalakító technológiák során nagy mennyiségben keletkeznek 3-6 szénatomos könnyű olefinek is. A könnyű FCC-benzin motorhajtóanyagba való keverhetősége nagy olefin-tartalma és gőznyomása miatt korlátozott. Ezért olyan eljárásokra van szükség, amelyekkel a kevésbé értékes „könnyebb” szénhidrogénekből (kis szénatomszámú olefinek és paraffinok) „nehezebb” (nagyobb szénatomszámú) és értékesebb termékek (motorbenzin vagy dízelgázolaj) állíthatók elő. A hagyományos megoldásokkal szemben (alkilezés, éterek előállítása) egyre nagyobb jelentősége lehet a termék összetétele szempontjából nagy rugalmassággal rendelkező oligomerizációs technológiáknak. Oligomerizáció során különböző forráspont-tartományba eső izoolefinek keletkeznek, amelyek katalitikus hidrogénezéssel izoparaffinokká alakíthatók. Az izoparaffinok viszonylag „tisztán égő” komponensek, melyek kiváló fizikai-kémiai és alkalmazástechnikai tulajdonságokkal rendelkeznek. Jelenleg motorhajtóanyagokba keverhető mennyiségüket előírások nem korlátozzák.

A TDK munkám során könnyű FCC-benzinből desztillációval nyert szűk frakció oligomerizálási lehetőségeit vizsgáltam különböző műveleti paraméterkombinációk alkalmazása mellett kétféle savas ioncserélő gyanta katalizátoron, továbbá ezekből készített kétrétegű ágyon. A célom motorhajtóanyag komponens előállítása volt.

A legnagyobb olefin konverziót (92,4%) kétrétegű ágy esetén értem el. A C_{12+} szelektivitás szintén a kétrétegű ágy alkalmazásakor volt a legnagyobb (26,2%), míg az „A” jelű gyantán a legkisebb (7,6%). Az oligomerizáció szempontjából kedvező műveleti paraméterek: 120-130°C hőmérséklet, 30 bar nyomás, $1,0\text{ h}^{-1}$ folyadékterhelés volt. Ezen paraméterek mellett sikerült megfelelő hozammal előállítani -hidrogénezés után- kiváló motorhajtóanyag keverőkomponensként felhasználható terméket.

Tartalom

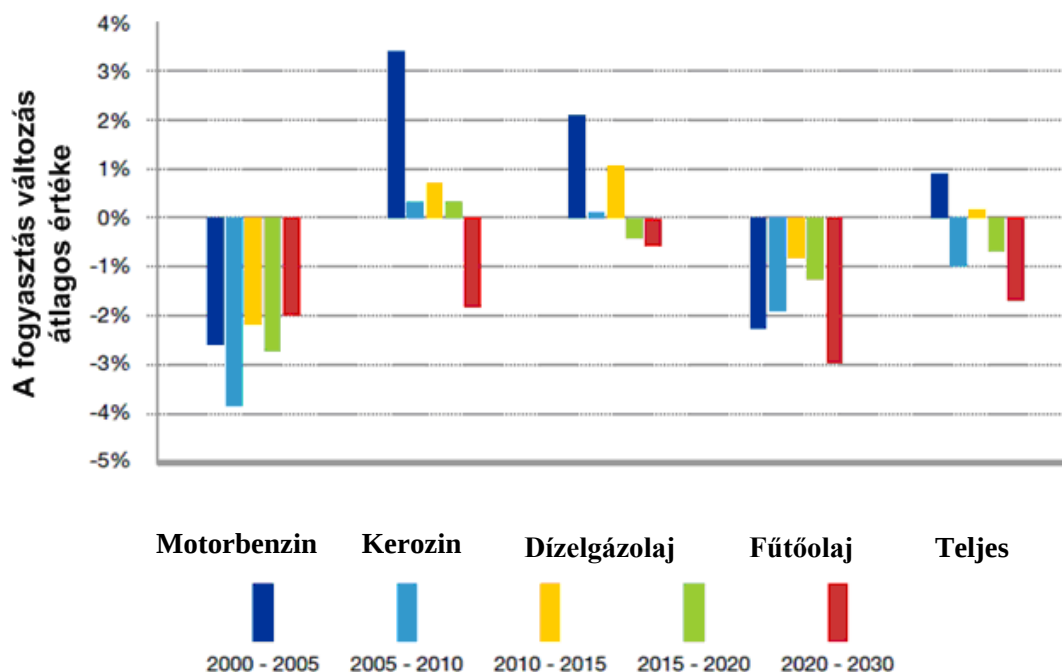
<i>Kivonat</i>	0
<i>Irodalmi rész</i>	1
Az oligomerizáció jelentősége	1
Az oligomerizáció lehetséges alapanyagai	3
Az oligomerizáció reakciómechanizmusa	4
Az oligomerizáció lehetséges katalizátorai	8
Ioncserélő gyanta katalizátoron végzett oligomerizációs kísérletek	9
Az oligomerizáció ipari alkalmazásai.....	13
<i>Kísérleti rész</i>	16
Felhasznált alapanyagok és jellemzésük	16
Kísérleti berendezés.....	18
Kísérleti módszer.....	20
Vizsgálati módszerek.....	21
A kísérleti eredmények értékelése	22
Az „A” jelű katalizátor alkalmazása.....	22
A „B” jelű katalizátor alkalmazása	25
Az „A” és „B” jelű katalizátor alkalmazása kétrétegű ágyban	27
A különböző katalitikus rendszerek esetén kapott eredmények összehasonlítása	30
Termékek jellemzése	32
<i>Összefoglalás</i>	35
<i>Irodalomjegyzék</i>	36
<i>Melléklet</i>	40
<i>Köszönetnyilvánítás</i>	45

Irodalmi rész

Az oligomerizáció jelentősége

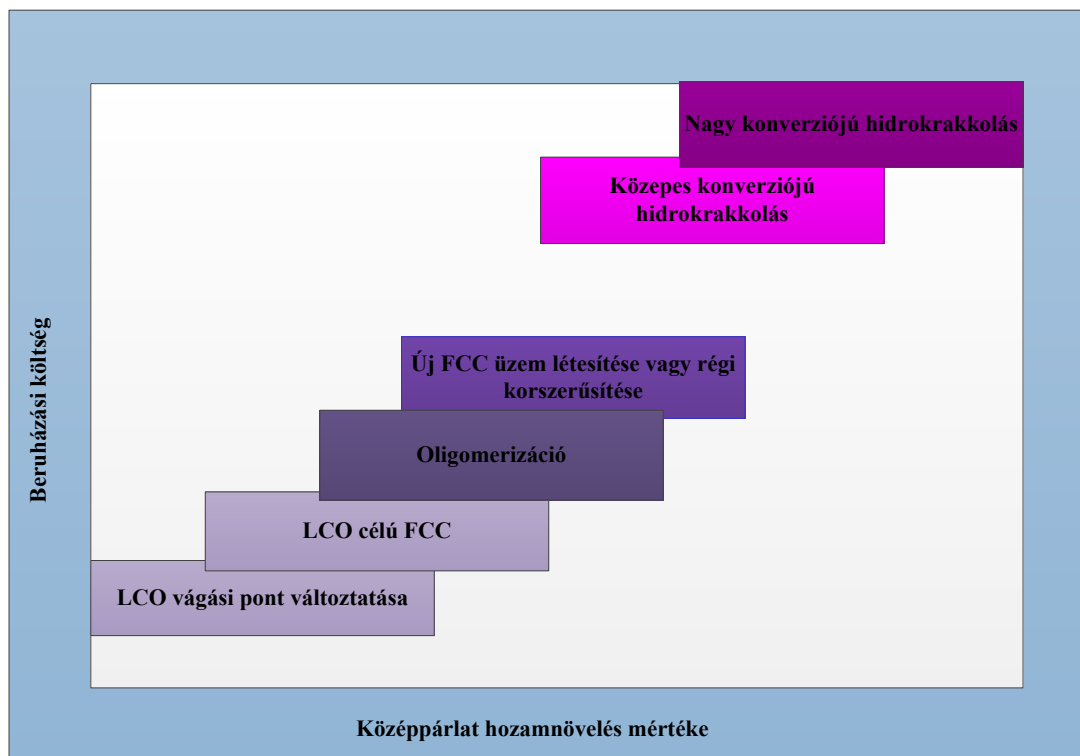
A motorbenzinekkal és a dízelgázolajokkal szemben támasztott mennyiségi igények a világ különböző régióiban eltérőek. Miközben Európában fokozatosan nő a dízelgázolajok iránti igény, az USA-ban inkább a motorbenzinekre van kereslet [1]. Ennek oka, hogy a Diesel-motorok elterjedésének üteme Európában a legnagyobb. Jelenleg itt az 1000 lakosra jutó dízelgépjárművek átlagos száma többszöröse az USA-ban lévőknek. Ez főként az Egyesült Államok autógyártási hagyományaira, másrészt a viszonylag alacsony motorbenzin árakra vezethető vissza [2].

Az európai kőolajfinomítók motorbenzinből a szükségesnél nagyobb mennyiséget állítanak elő (1. ábra), míg a sugárhajtómű üzemanyagok és gázolajok iránti igény kielégítéséhez importra kényszerülnek [3]. Ezért elsősorban olyan ipari technológiák megvalósítására van szükség, melyekkel növelni lehet a középpárlatok hozamát, illetve javítani lehet azok minőségét.



1.ábra:
Kőolajipari termékek iránti igény változása Európában

A **2. ábra** a középpárlatok hozamnövelési lehetőségeit szemlélteti a beruházási költség és a hozamnövelés mértékének függvényében. A JET és dízelgázolaj hozam a fluid katalitikus krakkoló (FCC) üzemek üzemeltetési szigorúságának megváltoztatásával, új FCC üzemek építésével, vagy a régiek korszerűsítésével, közepes és nagy konverziójú hidrokrakkolással, valamint olefin oligomerizációval növelhető [4].



2. ábra:
Középpárlat hozam növelésre alkalmas eljárások

A beruházási költséget, illetve a hozamnövelés mértékét is figyelembe véve ígéretes megoldás az oligomerizáció, amellyel az alapanyagtól, a műveleti paraméterektől, valamint az alkalmazott katalizátor típusától függően különböző forráspont-tartományú motorhajtóanyag keverőkomponensek állíthatók elő. Az eljárás további előnye, hogy nem alkalmaz veszélyes, illékony katalizátort, szemben a szintén könnyű komponensekből motorhajtóanyag keverőkomponenst előállító hidrogén-fluoridos vagy kénsavas alkilezéssel [5].

Az oligomerizációt savas ioncserélő gyanta katalizátorok is katalizálhatják, amelyekből jelentős mértékű szabad kapacitás áll rendelkezésre a metil-tercier-butil-éter (MTBE) gyártás

környezetvédelmi és humánbiológiai okokból történő korlátozása miatt. Ezen kívül az MTBE gyártás izobutén alapanyaga is felhasználható oligomerizációs célokra [6].

A motorhajtóanyagokra vonatkozó előírások az elmúlt évtizedekben jelentősen szigorodtak. A legfontosabb változások a motorbenzinek kén-, aromás- és olefin tartalmában történtek, míg dízelgázolajok esetében a kéntartalomban, valamint a többgyűrűs aromástartalomban következett be nagymértékű változás. Ennek következtében egyre nagyobb hangsúlyt kapnak azon eljárások, amelyekkel „tisztán égő”, gyakorlatilag aromás- és heteroatommentes, nagy izoparaffin-tartalmú motorhajtóanyagok állíthatók elő [7].

Oligomerizáció során olefin-izoolefin elegyek keletkeznek, amelyek katalitikusan hidrogénezve n-paraffin-izoparaffin elegyekké alakulnak át. Az izoparaffinok kiváló fizikai-kémiai és alkalmazástechnikai tulajdonságokkal rendelkező keverőkomponensek, amelyek bekeverését nem korlátozza előírás [8].

A motorhajtóanyagok minőségét meghatározó szervezetek világszerte törekednek a megújuló források felhasználásával előállított motorhajtóanyagok bevezetésére, a környezetvédelem, a jobb energiagazdálkodás és a folyamatos gazdasági fejlődés érdekében. Ennek megfelelően a CEN (European Committee for Standardization) is szorgalmazza a Fischer-Tropsch szintézissel előállított olefindús frakciók középdesztillátummá alakítását, amely oligomerizációval, majd az azt követő hidrogénezéssel valósítható meg [9].

Ezek alapján a könnyű olefinek motorhajtóanyag célú oligomerizációja korszerű, az ipar által is támogatott kutatási terület.

Az oligomerizáció lehetséges alapanyagai

A motorhajtóanyag célú oligomerizáció alapanyagai C_3 - C_6 olefineket nagy koncentrációban tartalmazó szénhidrogén elegyek, amelyek egyes kőolajfinomítói technológiák melléktermékeként, valamint különböző petrokkémiai folyamatokban keletkeznek. Így alapanyagként felhasználhatók a fluid katalitikus krakkolás és a hulladék műanyagok krakkolása során keletkező könnyű olefinek, a termikus krakkolás, a vízgőzös pirolízis, a Fisher-Tropsch szintézis könnyű olefinjei, az olefin izomerizáció termékei, valamint a paraffinok dehidrogénezésével előállított olefinek is [10,11].

1. táblázat:
Az oligomerizáció alapanyagaként felhasználható C₄-frakciók jellemző összetétele (%)

Komponens	Katalitikus krakkolás	Vízgőzös pirolízis*	Dehidrogénezés	Olefin izomerizáció**	Fischer-Tropsch szintézis
n-és izobután	35-45	4-8	45-55	4-8	9-15
izobutén	10-25	30-46	55-45	30-46	5-15
1-butén	9-15	30-45	-	5-9	60-80
2-butén	20-30	5-15	-	30-50	5-15

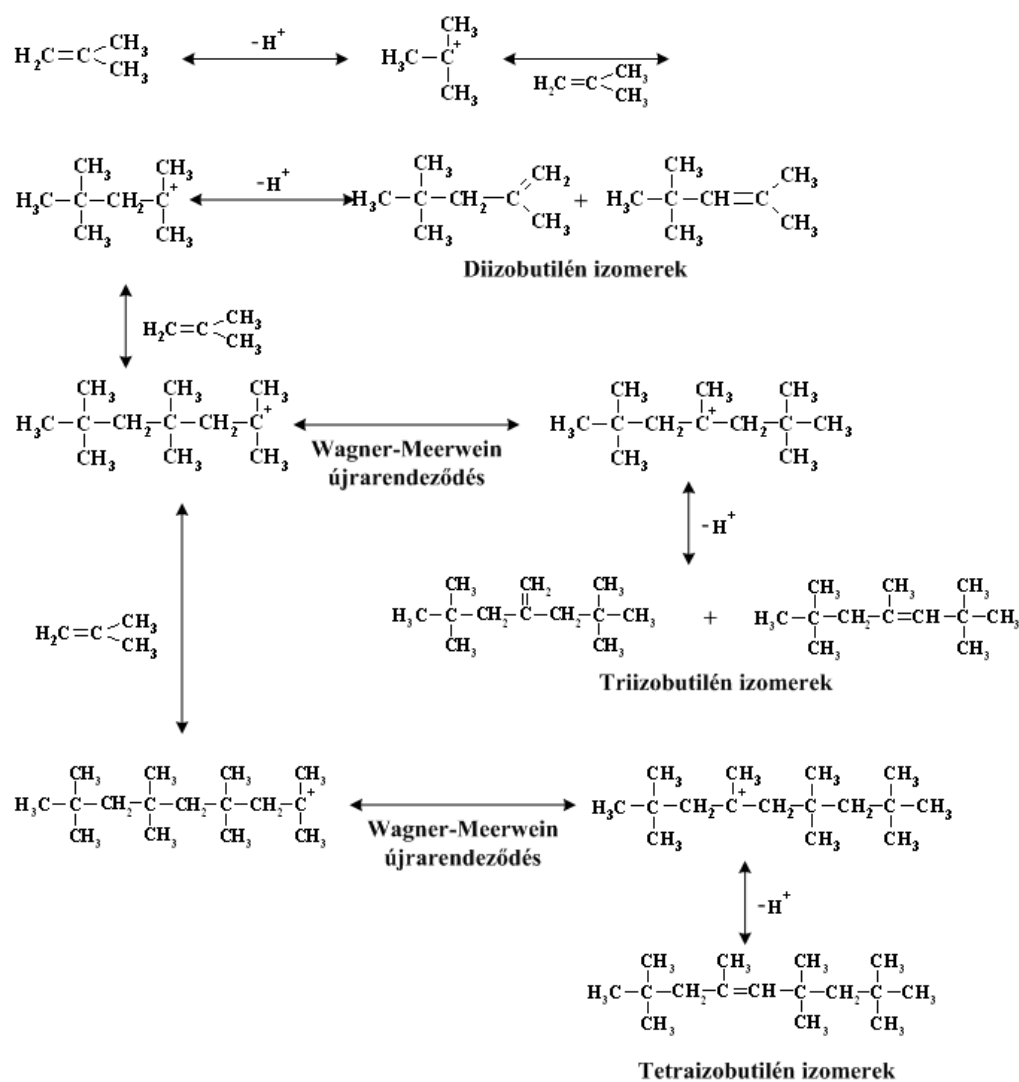
* a butadién extrakciója után, ** vízgőzös pirolízis C₄-frakciójának izomerizációja

Az oligomerizációt megelőzően az alapanyagot az eredetétől függő mértékben megfelelően elő kell készíteni, vagyis el kell távolítani a kén-hidrogént, a merkaptánokat, az ammóniát és az egyéb bázikus vegyületeket. Ezekre a lépésekre a katalizátor mérgezés elkerülése, a nagyobb molekulatömegű, kéntartalmú vegyületek keletkezésének, valamint a termékek elszíneződésének megakadályozása céljából van szükség.

Az oligomerizáció reakciómechanizmusa

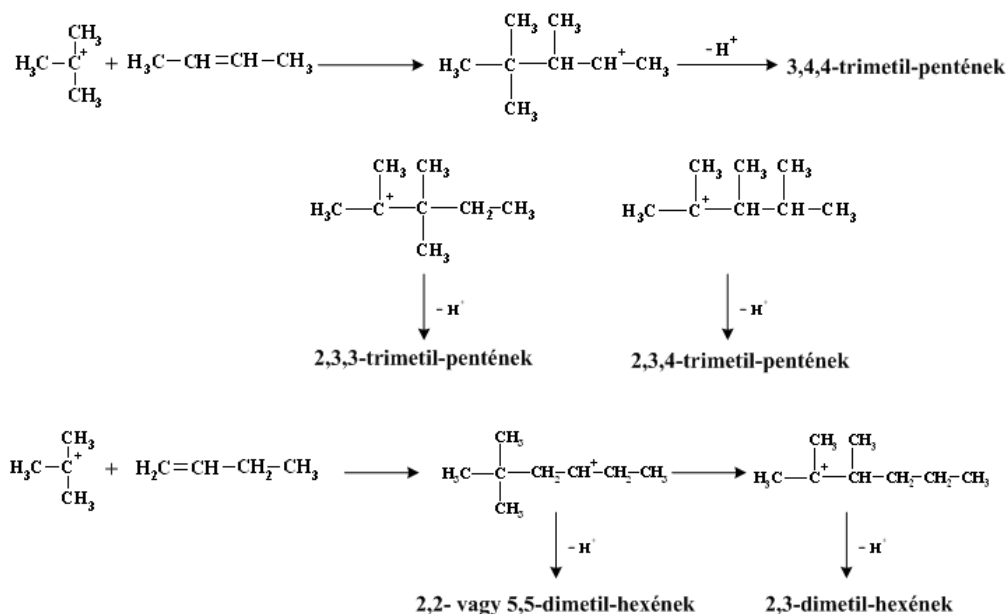
A szilárd savas katalizátoron végzett oligomerizáció a klasszikus Whitmore-típusú karbokationos mechanizmust követi [12]. A reakciómechanizmust, amit ezidáig elsősorban dimerizációra írtak fel az izobutén példáján szemléltetem (**3. ábra**).

A reakció első lépésében az izobuténre proton addicionálódik, terciér-karbéniumion keletkezik, melyből újabb izobutén molekula addíciójával egy nyolc szénatomos karbéniumion jön létre. Ha ez a karbéniumion hidrogéniont ad le, akkor diizobutén izomerek (2,4,4-trimetil-1-pentén és 2,4,4-trimetil-2-pentén) keletkeznek. Ha a nyolc szénatomos karbéniumionra újabb izobutén addicionálódik, akkor 12 szénatomos úgynevezett dodecil-karbéniumion keletkezik, amely átrendeződhet úgy, hogy a töltés a molekula láncán belül legyen (Wagner-Meerwein átrendeződés), majd az átrendeződés után deprotonálódhat. Ekkor triizobutén izomerek keletkeznek. Ha a dodecil-karbéniumionra újabb izobutén molekula addicionálódik, akkor 16 szénatomos karbéniumion keletkezik, amely az előzőeknek megfelelően átrendeződhet és hidrogéniont adhat le tetraizobutén izomereket képezve [13].



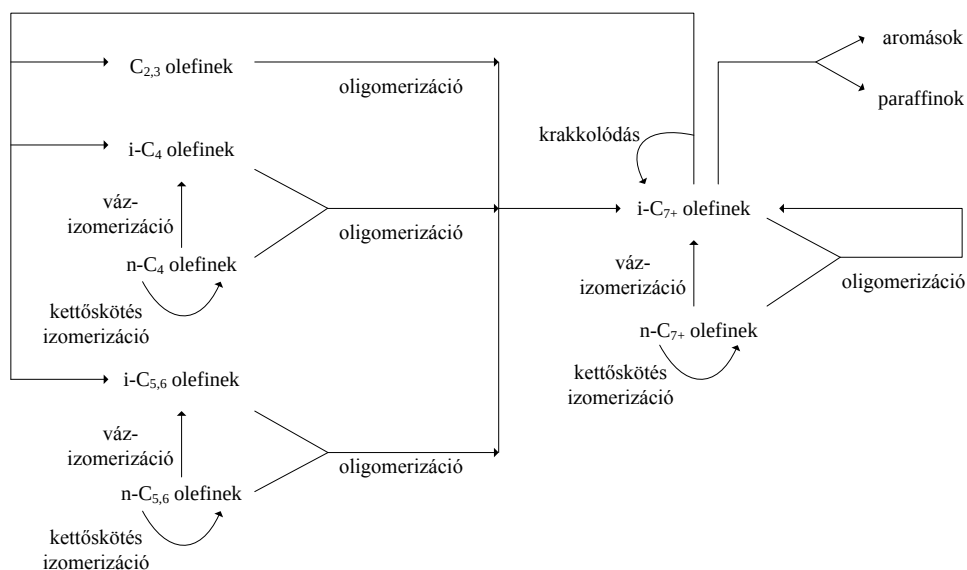
3. ábra:
Az oligomerizáció reakciómechanizmusa

Ha az alapanyag például egy FCC üzemből származik, akkor lineáris buténeket is tartalmazhat (**4. ábra**). A reakció első lépésében ekkor is tercier-karbéniumion keletkezik, amely az izobuténen kívül az 1-buténnel, valamint a 2-buténnel is reakcióba léphet. A lineáris butének addíciójakor proton leadás után a 2-buténből trimetil-pentének, az 1-buténből dimetil-hexének keletkeznek. A reakció a lineáris butének addíciója után leáll [14].



4. ábra:
Az oligomerizáció reakciómechanizmusa

Oligomerizáció során számos mellékreakció is lejátszódhat, mint például a kettős kötés- és vázizomerizáció, hidrogén-transzfer reakciók, krakkolódás és a ciklizáció. Az **5. ábra** a szilárd sav katalizált oligomerizáció egyszerűsített reakciósémáját mutatja be, amelyen a könnyebb átláthatóság kedvéért nincs feltüntetve a C_{5+} izoolefinek kettőskötés izomerizációja, az aromás alkilezés, valamint a kokszolódás [15].



5. ábra:
Oligomerizáció reakciósémája

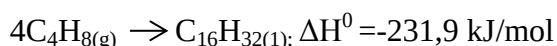
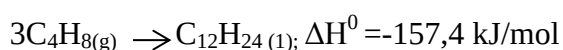
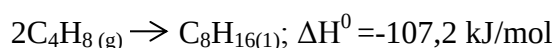
A kettőskötés izomerizáció csak C₄ és annál nagyobb szénatomszámú olefinek esetében jelentős, míg a vázizomerizáció butének esetében csak 300°C felett játszódik le. A vázizomerizáció az oligomerizáló katalizátorok gyengén savas helyein megy végbe. A hidrogén-transzfer reakciókkal C₇ és annál nagyobb szénatomszámú olefinek esetében kell számolni, de lejátszódásuknak a valószínűsége a kisebb szénatomszámú olefinek esetében sem zárható ki teljes mértékig. A hidrogén-transzfer reakciók termékei aromás vegyületek.

A hatszénatomos és annál könnyebb olefinek jelentős mértékben különböznek a nehezebbektől. A hat és annál kisebb szénatomszámú olefinek szénláncá túl rövid ahhoz, hogy krakkolódjon alacsonyabb hőmérsékleten (100-300°C), ezért a krakkolódás csak az oligomerizációt követően játszódhat le. A hét és annál nagyobb szénatomszámú olefinek esetében a krakkoló és oligomerizációs reakciók egymással párhuzamosan játszódnak le. A két utóbbi reakció lejátszódásának mértékét a szénatomszám eloszlás, valamint az alkalmazott hőmérséklet is jelentősen befolyásolja [16].

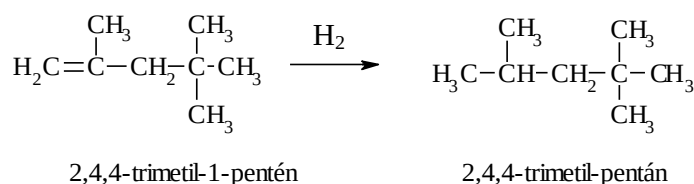
A különböző technológiákból származó alapanyagok esetén a reakció mechanizmusa rendkívül összetett, nyomon követése nehéz.

Az oligomerizáció exoterm hőszínezetű reakció, amelynek a termodinamikai gátlás eléréséig kedvez a hőmérséklet növelése. A keletkezett hő mennyisége az alapanyag összetételétől és a végbemenő reakcióktól is függ. A hőmérséklet növekedés kezelése technológiai szempontból is megoldandó probléma.

Az izobutén oligomerizációja során felszabaduló reakcióhők a következők [13]:



Az oligomerizációval előállított izoolefin-olefin elegyek a motorhajtóanyagok szigorú minőségi előírásai miatt nem keverhetők közvetlenül a motorhajtóanyagokba. Ezért az oligomerizáció után a keletkezett izoolefineket katalitikusan izoparaffinokká hidrogénezik [17]. A katalitikus hidrogénezést a 2,4,4-trimetil-1-pentén példáján mutatom be:



Az oligomerizáció lehetséges katalizátorai

A könnyű olefinek oligomerizációját számos savas katalizátoron tanulmányozták. Kezdetben foszforsav katalizátorokkal kísérleteztek [18], majd vizsgálták a fém-oxidok [19,20], a zeolitok [21-28] és az ioncserélő gyanta katalizátorok olefin konverzióra és termék szelektivitásra gyakorolt hatásait is [13,29,30]. Az utóbbi években az ionfolyadékokkal végzett oligomerizációs tanulmányok száma is jelentősen növekedett [31-33]. A következőkben a szakirodalomban közölt kísérletek eredményei alapján röviden összefoglalom a katalizátorokkal kapcsolatos fontosabb megállapításokat.

Szilárd foszforsav katalizátor jelenlétében az olefinek nagy konverzióval alakulnak át nagyobb szénatomszámú oligomerekké. A katalizátor élettartama rövid, melynek semlegesítése és elhelyezése jelentős környezetvédelmi és biztonságtechnikai problémát jelenthet [34,35].

A szulfatált fém-oxid katalizátorok is alkalmasak a könnyű olefinek dimerekké és nagyobb oligomerizáció fokú termékekké alakítására. Azonban ezen katalizátorok gyorsan elveszítik aktivitásukat. Ez jelentős hátrány bármely másik, oligomerizációra használható katalizátorral szemben [19,20].

Az oligomerizációt zeolitok is katalizálhatják. A zeolitok kevésbé aktívak, mint a foszforsav, alkalmazásuk magasabb hőmérsékletet igényel. Ezért a katalizátor hamarabb elveszíti aktivitását, melynek következtében gyakrabban van szükség annak regenerálásra. Az aktivitás kalcinálással teljes mértékben visszaállítható [21-28].

Az ionfolyadékok ipari alkalmazása ma még gazdaságossági szempontok miatt nem valósult meg. Homogén fázisban elválasztásuk és recirkuláltatásuk költséges berendezést igényel. Az ionfolyadék katalizátorok előállítása is drága [32, 33].

Az ioncserélő gyanták iparilag széles körben alkalmazott katalizátorok. Ioncserélő gyanta katalizátort alkalmaznak például olefinek alkoholokból történő előállításakor, fenol alkil-fenolokká történő alkilezésekor, olefinek dehidratálásakor, észterek hidrolízisekor, könnyű olefinek oligomerizációjakor, valamint a már korábban említett MTBE szintézis során is [36].

A gyanta katalizátor folyamatos technológiákban is alkalmazható. A termékelegytől egyszerűen elválasztható. Nem igényel regenerálást minden egyes ciklus után, ami csökkenti

a technológia katalizátor költségét. Saverőssége összemérhető az ásványi savakéval, de a környezetre és az élőlényekre nem jelent veszélyt.

A savas ioncserélő gyanták kis termikus stabilitásúak. A szulfonsav csoportokat tartalmazó sztírol-divinilbenzol gyanták 150°C felett számottevően veszítenek aktivitásukból. A gyártók ezzel szemben már a 120°C feletti hőmérsékleten történő hosszabb idejű alkalmazást sem javasolják. A kis termikus stabilitás miatt a gyanta katalizátorok kalcinálással nem regenerálhatók [37].

Ioncserélő gyanta katalizátoron végzett oligomerizációs kísérletek

A szakirodalomban közölt, ioncserélő gyantát alkalmazó oligomerizációs kísérletek főként a katalizátorok és a műveleti paraméterek olefin konverzióra és termék szelektivitásra gyakorolt hatásait mutatják be. A kísérletek alapanyagaként általában 4 szénatomos modellvegyületeket használnak, melyeket elsősorban motorbenzin keverőkomponenssé alakítanak.

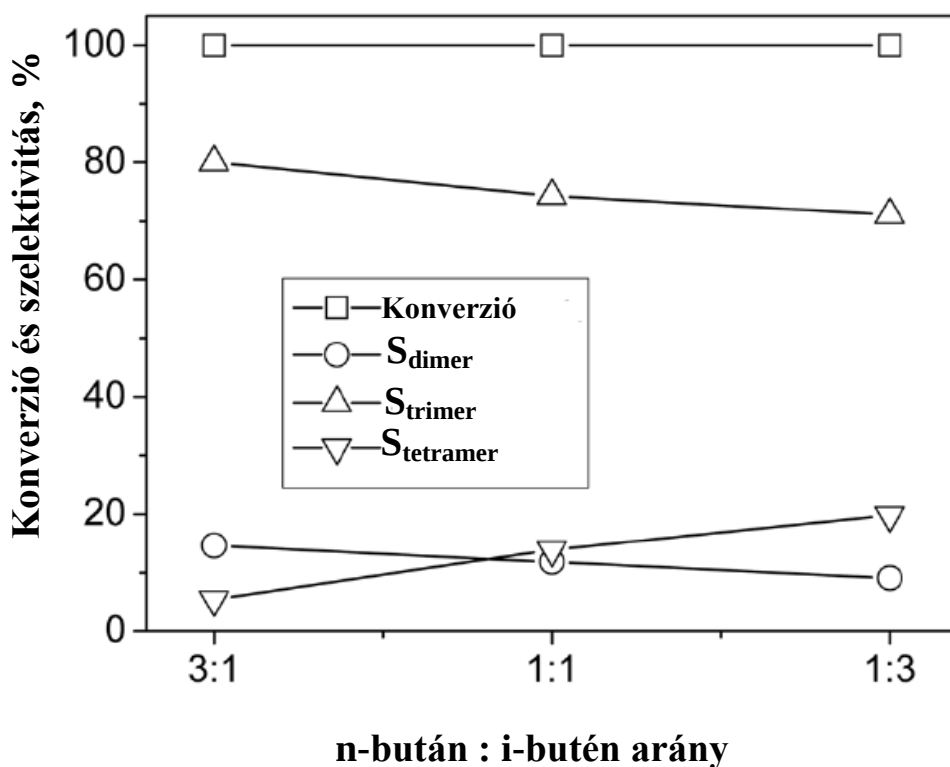
Néhány közlemény a modellvegyületek magasabb fokú oligomerekké történő alakításával is foglalkozik. Yoon és munkatársai például 30-110°C hőmérséklettartományban, 15 bar nyomáson, 10-100 h⁻¹ folyadékterhelésnél vizsgálták az 50 m/m% izobutént és 50 m/m% n-butánt tartalmazó alapanyag oligomerizációját. Az alkalmazott katalizátorok főbb jellemzői, valamint az ezeken elérhető konverzió és trimer szelektivitás adatok a **2. táblázatban** láthatók [29].

2. táblázat:
Az izobutén trimerizáció során alkalmazott katalizátorok főbb jellemzői és az elért eredmények

Ioncserélő gyanta típusa	Funkciós csoport	Savkapacitás (H⁺/g)	Pórus típusa	Konverzió (%)	Trimer szelektivitás (%)
Amberlyst-35	-SO ₃ H	5,2	makropórus	91	66
Amberlyst-15	-SO ₃ H	4,7	makropórus	90	64
Amberlyst-DT	-SO ₃ H	3,1	makropórus	71	50
Amberlyst-31	-SO ₃ H	4,8	gél	<5	36
WK-40	-COOH	3,7	makropórus	<1	n.a

Az izobutén konverzió és a trimer szelektivitás a hőmérséklet növelésével és a folyadékterhelés csökkentésével nagyobb lett. A legnagyobb konverziót és trimer szelektivitást a makropórusos, nagy savkapacitású Amberlyst-35 gyanta katalizátoron érték el 70°C hőmérsékleten, 15 bar nyomáson, 10 h⁻¹ folyadékterhelésnél.

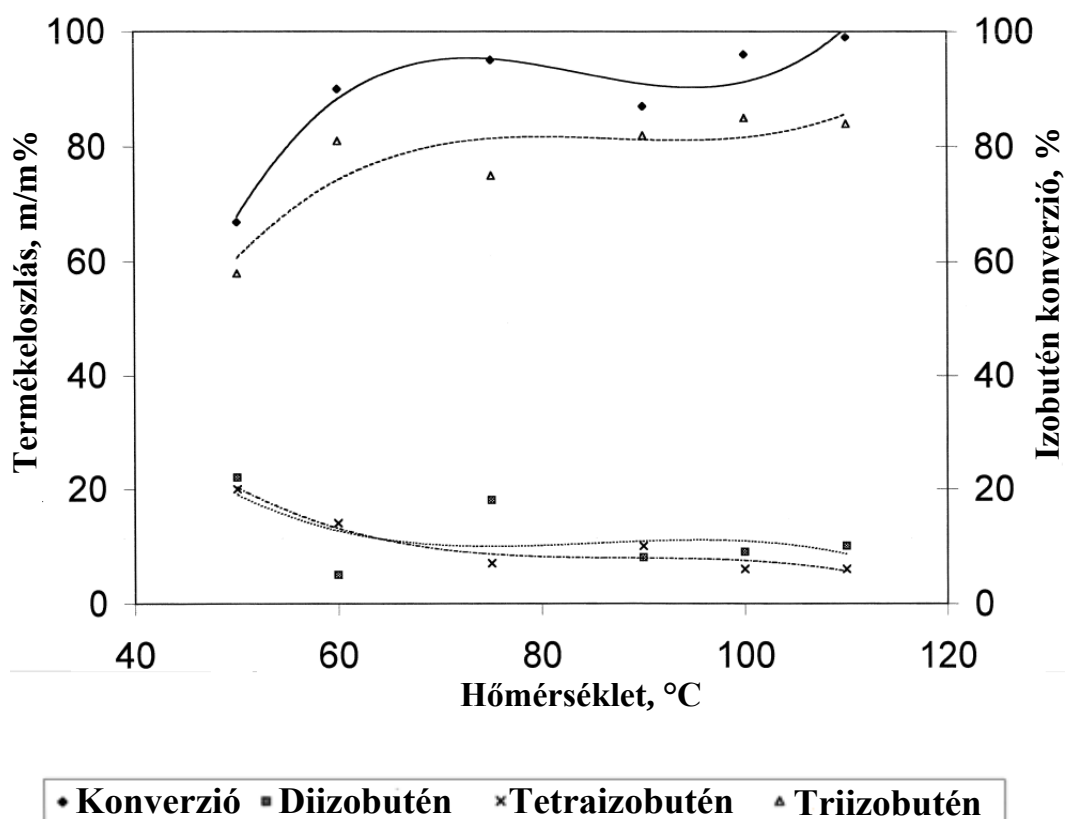
Egy másik kísérletsorozatuk során a n-bután:izobutén arány konverzióra és szelektivitásra gyakorolt hatását is vizsgálták Amberlyst-35 katalizátoron (6. ábra). Kis izobutén tartalom (25%) esetén közel 80% trimer szelektivitást értek el. Az izobutén tartalom növelésével a trimer és a dimer szelektivitás csökkent, a tetramer szelektivitás növekedett.



6. ábra:
Izobutén koncentráció hatása a konverzióra és a szelektivitásra
(Amberlyst-35, reakcióidő=20 óra)

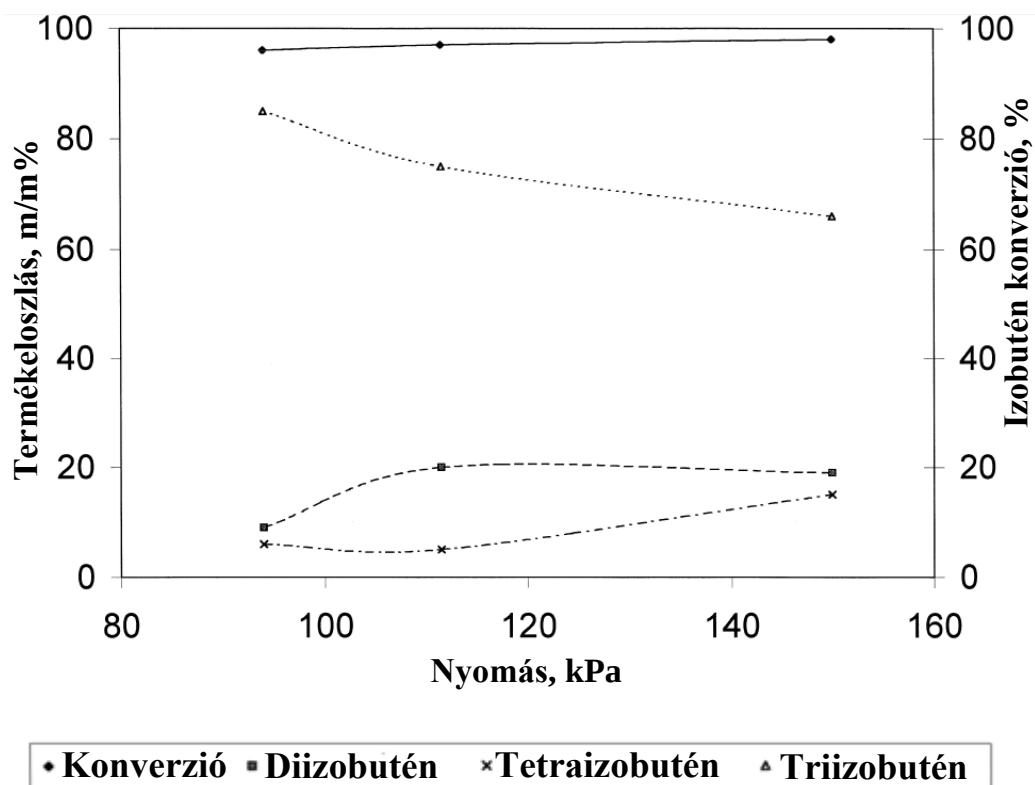
A kísérletek során az Amberlyst-35 és Amberlyst-15 katalizátorok aktivitását is vizsgálták az idő függvényében. A katalizátorok 70 óra reakcióidő után is aktívak voltak [30].

Alcantara és munkatársai hagyományosan szulfonált Amberlyst-15 gyanta katalizátoron vizsgálták a hőmérséklet és a nyomás izobutén oligomerizációra gyakorolt hatását (7. ábra). A kísérleteket 50-110°C hőmérsékleten végezték. Az izobutén konverzió 60°C felett 90% feletti, míg a 100-110°C hőmérséklettartományban közel 100% volt. A fő termék ekkor a trimer.



7. ábra:
Izobutén konverzió és termékeloszlás a hőmérséklet függvényében
(Amberlyst-15, P=94 kPa, τ' =2,5 g h/l N)

A kísérlet során a nyomás hatását is tanulmányozták (8. ábra). Három nyomásértéken végeztek méréseket. A legnagyobb trimer szelektivitást 94 kPa nyomáson érték el [13].



8. ábra:
Izobutén konverzió és termék eloszlás a nyomás függvényében
 (Amberlyst-15, $T=100^{\circ}\text{C}$, $\tau'=2,5 \text{ g h/l N}$ {150 kPa esetén $\tau'=0,83 \text{ g h/l N}$ })

A szakirodalmi kísérletek alapján megállapítottam, hogy Amberlyst-35 és Amberlyst-15 ioncserélő gyanta katalizátorokon a $70\text{--}110^{\circ}\text{C}$ hőmérséklettartományban, kis folyadékterhelés mellett nagy olefin konverzió érhető el. Ezen hőmérséklettartományban krakkoló reakciók nem mennek végbe. Azonos műveleti paraméterkombinációk alkalmazása esetén Amberlyst-35 katalizátoron nagyobb a trimer szelektivitás, amelyet a gyanta katalizátor nagyobb savkapacitása okoz. A gél típusú és bázikus funkciós csoportot tartalmazó gyanták nem alkalmasak oligomerizációs folyamatok katalizálására.

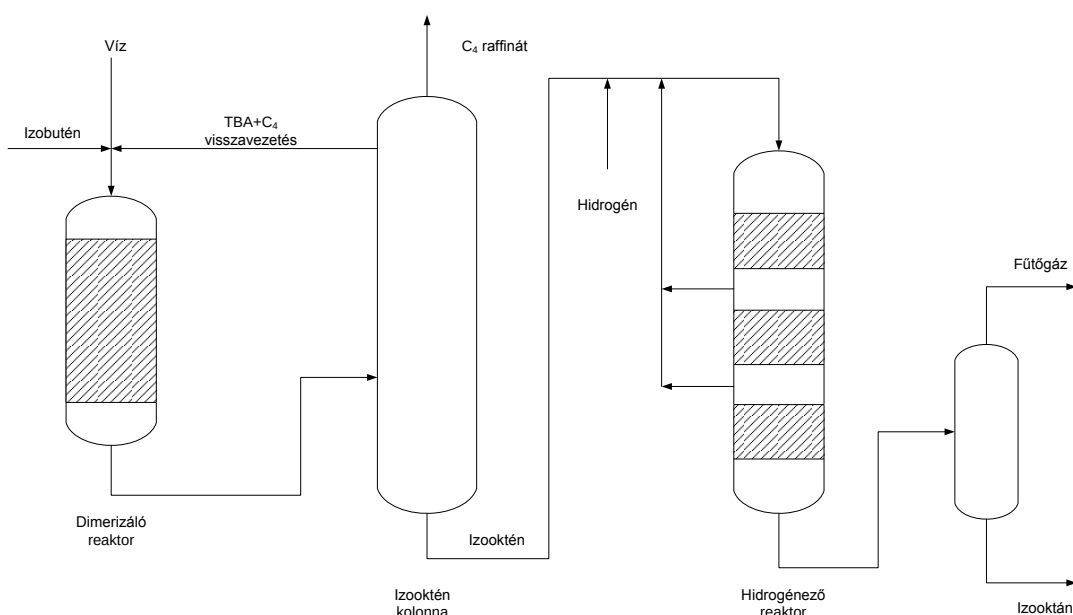
Az oligomerizáció ipari alkalmazásai

A **3. táblázatban** az ipari oligomerizációs technológiák [38] főbb jellemzőit foglaltam össze. Ezek termékei kezdetben dimerek voltak, majd előtérbe kerültek azon eljárások is, amelyekkel nagyobb oligomerizáció fokú termékek is előállíthatók.

3. táblázat:
Ipari oligomerizációs eljárások

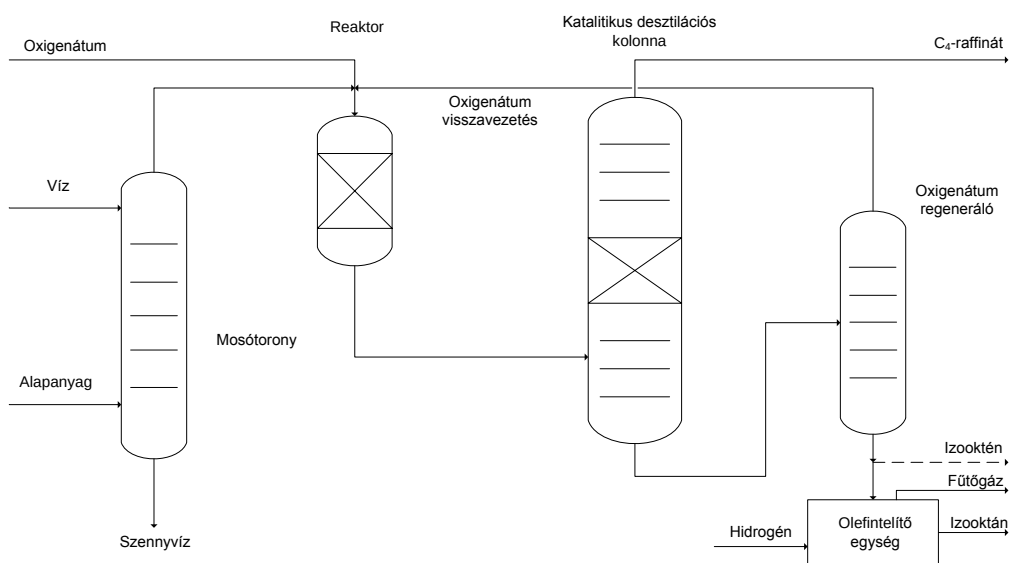
	Katalizátor	Eljárás neve	Vállalat	Termék (alapanyag)
1930-as évek	Szilárd foszforsav	Polygas CatPoly	UOP	Benzin (C ₃ -C ₄)
1980-as évek	Zeolit	MOGD (MOG)	Mobil	Benzin és/vagy középedesztillátum (C ₃ -C ₄)
1980-as évek	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Polynaphta	IFP/Axens	Benzin és/vagy középedesztillátum (C ₃ -C ₄)
1980-as évek	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Selectopol	IFP/Axens	Vegyí anyagok és benzin (i-C ₄)
1990-es évek	Zeolit	COD	PetroSA	Benzin és/vagy középedesztillátum (F-T C ₃ -C ₆)
2000-es évek	Zeolit	EMOGAS	ExxonMobil	Benzin (C ₃ -C ₄)
2000-es évek	Savas ioncserélő gyanta	NExOCTANE	Fortum Oy	Benzin (i-C ₄)
2000-es évek	Savas ioncserélő gyanta	Dimer 8	Snamprogetti/ CDTech	Benzin (i-C ₄)

A 2000-es években két, ioncserélő gyanta katalizátort alkalmazó oligomerizáló eljárás is megvalósult. Az egyik ezek közül a NExOCTANE eljárás (**9. ábra**), amellyel izobutént alakítanak át izooktánná. A technológia két fő részből áll. Az első a dimerizáló rész, ahol az izobuténből izooktén keletkezik. A dimerizációt folyadék fázisban, 50-120°C-on, állóágyas reaktorban végzik, savas ioncserélő gyanta katalizátoron. A dimer szelektivitás növelése céljából tercier-butil-alkoholt (TBA) használnak, amelyet az el nem reagált alapanyaggal együtt visszavezetnek a reaktorba. A TBA/butének áramát a kolonna oldaltermékeként veszik el. A második, hidrogénező részben az izooktén izooktánná történő hidrogénezését végzik [39,40].



9. ábra:
A NexOCTANE eljárás vázlata

A Dimer 8 eljárás (**10. ábra**) a NexOCTANE eljáráshoz hasonlóan izobutént alakít át izookténné vagy diizobuténné. A reaktor állógyas, amelyet egy katalitikus desztillációs kolonna, valamint egy oxigenátum eltávolító kolonna követ. A dimer szelektivitás növelése céljából itt is használnak moderátort, amelyet az oxigenátum elválasztó kolonnában választanak el a termékelegtől, majd recirkulálnak. A kolonna fenéktermékét ezt követően hidrogénezik [41].



10. ábra:
A Dimer 8 eljárás vázlata

A savas ioncserélő gyanta katalizátorokkal végzett oligomerizációs kísérletek kedvező eredményei ellenére az egyes kőolajfinomítói és petrokkémiai eljárások melléktermékeként keletkező könnyű frakciók oligomerizációja iparilag még nem valósult meg. Működő üzetről egyedül a Fischer-Tropsch alapanyagra épülő, zeolit katalizátort alkalmazó technológiáról (Dél-Afrika, PetroSA) van információ [42].

Kísérleti rész

Kísérleti munkám célja könnyű FCC-benzin frakcióban lévő olefin szénhidrogének oligomerizációjának vizsgálata volt különböző savas ioncserélő gyanta katalizátorokon, valamint azok együttes alkalmazása esetén. A MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék által rendelkezésemre bocsátott készülékek és katalizátorok felhasználásával vizsgáltam a műveleti paraméterek (hőmérséklet, nyomás, folyadékterhelés) olefin konverzióra és szelektivitásra gyakorolt hatását.

Felhasznált alapanyagok és jellemzésük

Az oligomerizációt „A” és „B” jelű ioncserélő gyanta katalizátorokon vizsgáltam, melyek főbb jellemzőit a **4. táblázat** tartalmazza. A jelölések alkalmazása a folyamatban lévő kutatások miatt szükséges.

4. táblázat:
A katalizátorok főbb jellemzői

Jellemző	Érték	
	„A” jelű katalizátor	„B” jelű katalizátor
Savas helyek koncentrációja, eq/kg	>4,7	>5
Víztartalom	<1,6	<3
Sűrűség, g/l	610	560
Felület, m ² /g	53	50
Átlagos pórusátmérő, Å	300	287
Pórustérfogat, cm ³ /g	0,4	0,35

A csőreaktorba 80 cm³ katalizátort töltöttem, azaz „A” jelű gyantából 48,8 g-ot, míg „B” jelű gyantából 44,8 g-ot. Új katalitikus rendszerként vizsgáltam az ioncserélő gyanta típusú katalizátorok kétrétegű ágyban történő együttes alkalmazási lehetőségét is. Ennek során a reaktorba 40-40 cm³ katalizátort töltöttem („A” jelű gyantából 24,4 g-ot, a „B” jelűből 22,4 g-ot). Az egyes rétegek között 10 cm³ inert töltetet is elhelyeztem. Az anyagáramlás irányába elsőként az „A”, majd a „B” jelű gyantát töltöttem be. Az ioncserélő

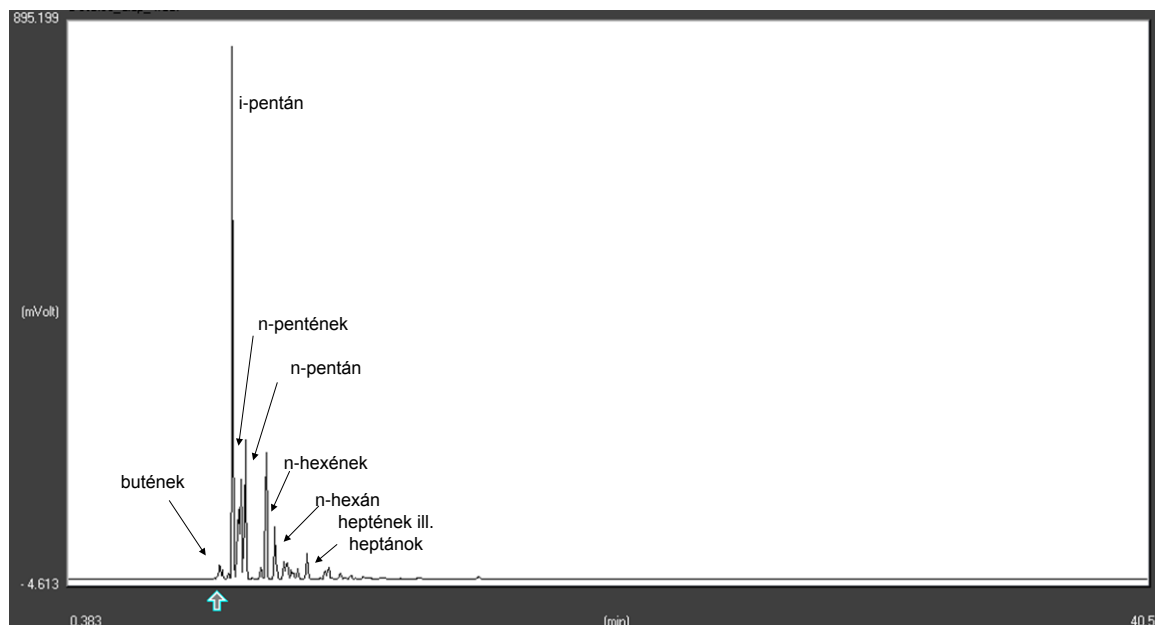
gyanta száraz típusú, víztartalma $\leq 1,6\%$ volt az „A” katalizátor esetén, míg $\leq 3\%$ a „B” katalizátor esetén; ezért a katalizátorokat a betöltés és az alapanyag betáplálása előtt nem szárítottam.

Kísérleteimet a MOL Nyrt. által a Tanszék rendelkezésére bocsátott FCC-benzin általam átdestillált frakciójával végeztem (forráspont-tartomány $31-88^{\circ}\text{C}$). A desztillációra a nehezebb szénhidrogének (aromás és ciklikus vegyületek) eltávolítása céljából volt szükség. Ezen vegyületek a katalizátor felületén adszorbeálódva képesek meggátolni az olefinek aktív helyekhez történő hozzáférését, továbbá eltömik a katalizátor aktív pórusait, így felgyorsítják annak dezaktiválódását. A könnyű FCC-benzin összetételét a desztilláció előtt és után az **5. táblázat** tartalmazza.

5. táblázat:
A könnyű FCC-benzin és az átdestillált frakció összetétele

Megnevezés	Könnyű FCC-benzin	Könnyű FCC-benzin átdestillált frakciója
Komponensek koncentrációja, %		
C ₄ -paraffin	0,05	0,16
C ₄ -olefin	0,18	0,56
n-pentán	2,71	4,60
Izopentán	20,5	36,24
C ₅ -olefinek	15,08	24,64
Ciklopentán	0,47	0,58
n-hexán	1,66	1,16
Hexán-izomerek	17,28	15,91
C ₆ -olefinek	11,42	8,03
C ₆ -naftének	4,09	2,63
Benzol	2,48	1,23
Toluol	2,85	0,42
n-heptán	0,45	0,08
Heptán-izomerek	5,87	1,67
C ₇ -olefinek	3,13	0,88
C ₇ -naftének	3,26	0,84
C ₈ szénhidrogének	5,78	0,35
C ₉ és nehezebb szénhidrogének	2,74	0,02
Összes olefintartalom	30,8	34,2

A könnyű FCC-benzin 15,6 °C-on mért sűrűsége az újradesztillálást követően 0,6561 g/cm³ volt, míg összes olefin tartalma **34,2%**. Az alapanyag főként C₅-C₆ szénhidrogéneket tartalmazott. A **11. ábrán** az alapanyag kromatogramja látható.



11. ábra:
Az oligomerizációs kísérletek alapanyagának gázkromatogramja

Kísérleti berendezés

Kísérleteimet a Tanszéken módosított OL-105/1 típusú ikerreaktor-rendszerrel, **(12. ábra)** folyamatos üzemmódban, nitrogén atmoszférában végeztem. A gázt a palacktárolóban elhelyezett, megfelelő nyomású nitrogén palackok biztosították.

A palacktárolóból a gáz vezetékrendszeren keresztül jutott a csarnokba, majd elzárószelepen és szabályozószelepen át került a reaktorrendszerbe. A palack nyomásának mérésére Bourdon csöves manométer szolgált. A nitrogén gáz oxigén tartalmának vízzé alakítása Pd/Al₂O₃ katalizátoron történt, míg az így keletkezett vizet LINDE 4A molekulaszita kötötte meg. Az előkészített gáz nyomását az elzárószelep után található 160 bar nyomáshatárú manométer mérte. Ezt követően a gáz szabályozószelepen, egy újabb 160 bar nyomáshatárú nyomásmérőn, és egy gázszűrőn áramlott keresztül, ahonnan egy Brooks típusú áramlásmennyiség mérő/szabályozó készülékbe került. A szabályozóból kilépő

gáz nyomásának mérésére szintén manométer szolgált. A gáz a nyomásmérést követően további szelepeken áthaladva jutott a keveredési ponthoz.

A folyadék halmazállapotú alapanyag a köpennyel ellátott és állandó hőmérsékleten tartott tároló bűrettárból elzárószelepen keresztül jutott a szintén termosztált adagoló bűrettába, ahonnan újabb elzárószelepen áthaladva került a dugattyús szivattyú szívóoldalához. A szivattyú a folyadékot elzárószelepen és visszacsapószelepen keresztül juttatta a keveredési ponthoz. A keveredési pontban a gáz és a cseppfolyós alapanyag összekeveredett, majd a reaktorba jutott.

A reaktor hossza 480 mm, belső átmérője 25 mm. A katalizátorágy hőmérsékletének mérésére szolgáló hőmérő a reaktor közepében található, míg az ágy hőmérsékletének szabályozására a köpenyben található fűtőszálak szolgálnak. A szivárgások megelőzése érdekében a reaktor alsó és felső szakaszában csak inert töltet használható, így a reaktor hasznos térfogata kb. 100 cm^3 . A betöltött katalizátorágy magassága ennek megfelelően kb. 22 cm volt.

A reakciók lejátszódása után a termékelegy a reaktorból hűtőbe és szeparátorba került, ahol megtörtént a nem kondenzálódó gázoknak és a folyadéknak az elválasztása. A folyékony halmazállapotú termék újabb hőcserét követően, elzárószelepen keresztül került elvételre.

A szeparátorból kilépő gáz egy szűrőn, majd egy Brooks típusú nyomásmérő/szabályozó műszeren haladt át, majd további szelepeken keresztül haladva expandált. A lefűvatott gáz mennyiségének mérésére nedves gázóra szolgált.

A reaktorrendszer tartalmazta azokat a készülékeket és gépegységet, amelyek egy ipari üzem reaktorkörében is megtalálhatók.



**12. ábra:
Kísérleti berendezés**

Kísérleti módszer

A kísérleteket 80-140°C hőmérséklettartományban, 15-30 bar nyomáson 0,5-3,0 h⁻¹ folyadékterhelés mellett végeztem. A mérések során az alapanyagtároló és adagoló bűrettákat, a termékelegy hűtőt, a szeparátort, és a termékgyűjtő edényt kb. 0-5°C hőmérsékleten termosztáltam, az illékony szénhidrogének párolgásának csökkentése és a szivattyú stabil működésének érdekében. Az egyes kísérletek során nyert cseppfolyós termékek térfogatát és tömegét ezen a hőmérsékleten olvastam le és határoztam meg a kísérleti pont végén.

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

Hőmérséklet	±1 °C
Nyomás	±0,2 bar
Folyadékbetáplálás sebessége	±1 cm ³ /óra

A kísérletsorozatok lefolytatásakor az egyes mérési pontok főperiódusait csak azután kezdtem el, ha a rendszer állandósult állapotú volt, mind a műveleti paramétereket, mind a termékösszetételt illetően.

Vizsgálati módszerek

Az alapanyagok és a cseppfolyós termékek főbb jellemzőit gázkromatográfiával, sűrűségméréssel (MSZ EN ISO 12185:2000), valamint Engler desztillációval (MSZ EN ISO 3405:2000) határoztam meg.

A cseppfolyós termék összetételének, az olefin konverzióinak, a C_8 - C_{11} és a C_{12+} szelektivitásnak a meghatározásához Shimadzu GC-2010 gázkromatográfot, ZB-1 kolonnát (100m x 0,25 mm x 0,5 mm), és FID detektort használtam. A fűtési program a következő volt: 10 perc 30°C-on, 10°C/perc felfűtés 350°C-ra, majd 15 perc hűtőtartás. A gázkromatográfiás meghatározás során a cseppfolyós minta 1 µl-ét injektáltam a készülékbe PTV injektoron keresztül (5 perc 30 °C-on, 20 °C/perc felfűtés 350 °C-ra, majd 5 perc hűtőtartás).

A kalibrálást ismert összetételű szénhidrogénelegyekkel végeztem, így a C_4 - C_6 szénhidrogének nagy pontossággal azonosíthatók voltak.

Az olefin konverziót az alapanyag C_4 - C_6 olefin tartalmára vonatkoztatva, míg az egyes frakciók abszolút részarányát a cseppfolyós termékre vonatkozóan a gázkromatográfiás eredmények alapján határoztam meg. A meghatározás nehézségei (pl.: komponensek száma) miatt nem volt célom a termékek részletes elemzése. Az alapanyagban jelenlévő komponenseken kívül a nagyobb koncentrációban lévő komponenseket a reakcióban keletkezett szénhidrogénekként azonosítottam.

A végbemenő oligomerizációs reakciókat a C_8 - C_{11} és C_{12+} termék szelektivitásokkal jellemeztem. A C_8 - C_{11} és C_{12+} szelektivitásokat a következő összefüggések felhasználásával határoztam meg: C_8 - C_{11} szelektivitás = C_{8-11} szénhidrogének tömege/ C_{8+} szénhidrogének tömege*100, C_{12+} szelektivitás = 100- C_{8-11} szelektivitás, mértékegység rel%.

A kísérleti eredmények értékelése

A kísérletek során két különböző savas ioncserélő gyanta katalizátor oligomerizáló aktivitását vizsgáltam műveleti paraméterek széles tartományában. A cseppfolyós termékek hozama minden kísérleti pontban 99% felett volt, azaz a vizsgált hőmérséklettartományban a krakkoló reakciók csak nagyon kismértékűek voltak. A tömegmérlegek alapján az oligomerizáció után az alapanyagban levő nem reaktív szénhidrogének mennyisége csak a technológiai és analitikai mérés hibahatárain belül változott.

Az „A” jelű katalizátor alkalmazása

Az első kísérletsorozat során az „A” jelű száraz savas ioncserélő gyanta katalizátor oligomerizáló aktivitását vizsgáltam.

A kísérletsorozat műveleti paramétereit a **6. táblázat** szemlélteti, míg a különböző technológiai paramétereknél nyert részletes eredményeket az **1. és 2. mellékletben** foglaltam össze.

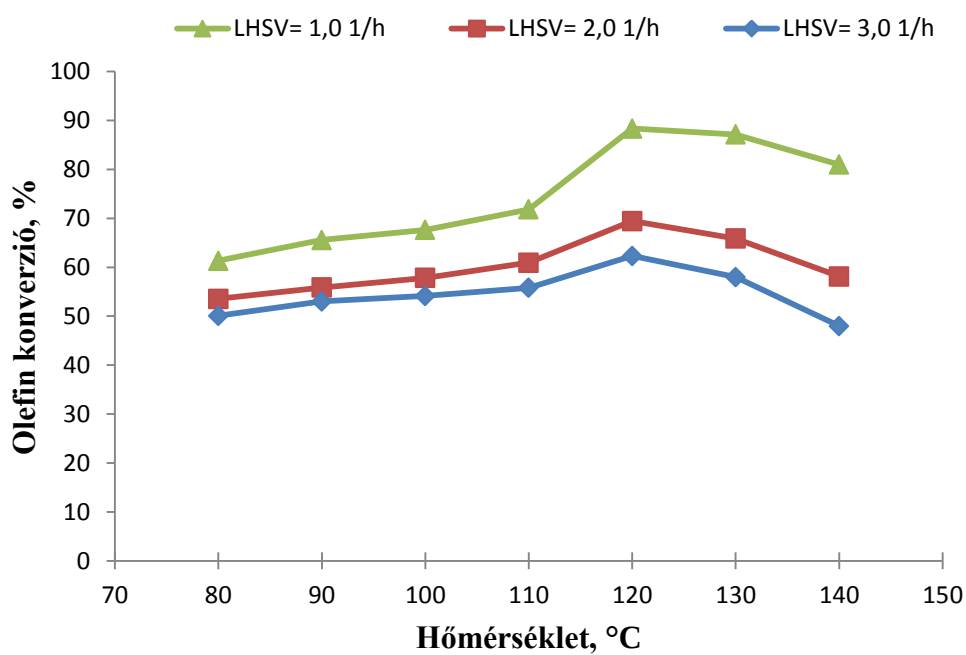
6. táblázat:
A kísérletsorozat műveleti paramétereit

Paraméter	Érték
Hőmérséklet, °C	80-140
Nyomás, bar	15-30
Folyadékterhelés, h ⁻¹	1,0-3,0

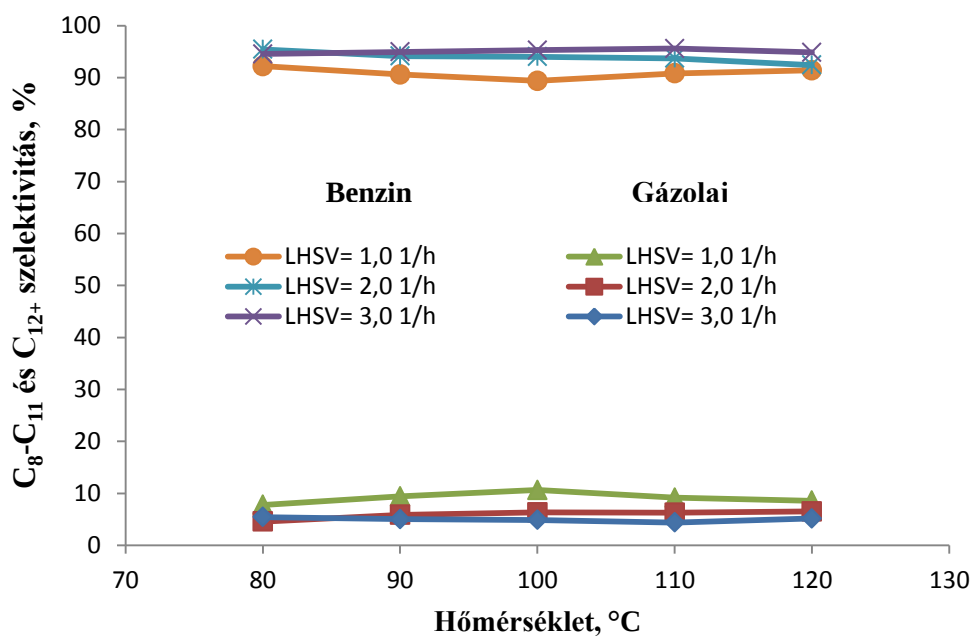
Az „A” jelű katalizátor esetében az olefin konverzió a hőmérséklet növelésével 120°C-ig növekedett, majd csökkent (**13. ábra**). Alacsony hőmérsékleten a reakció kinetikailag szabályozott volt, azaz krakkolódási reakciók nem mentek végbe. Magasabb hőmérsékleten a reakció termodinamikailag vált szabályozottá, egyenletesebb lett a termékeloszlás, melyet a visszaalakulási, krakkolódási reakciók lejátszódása okozott. Az olefin konverzió 130°C felett jelentős mértékben csökkent. Ennek oka a gyanta szerkezetének, így tulajdonságainak megváltozása volt.

A folyadékterhelés csökkentése (tartózkodási idő növelése) szintén kedvezően hatott a konverzióra, különösen 100°C feletti hőmérsékleten.

A C₈-C₁₁ és C₁₂+ szelektivitás a hőmérséklet növelésével - állandó folyadékterhelés mellett - csak kismértékben változott (4,4-10,6%) (**14. ábra**).



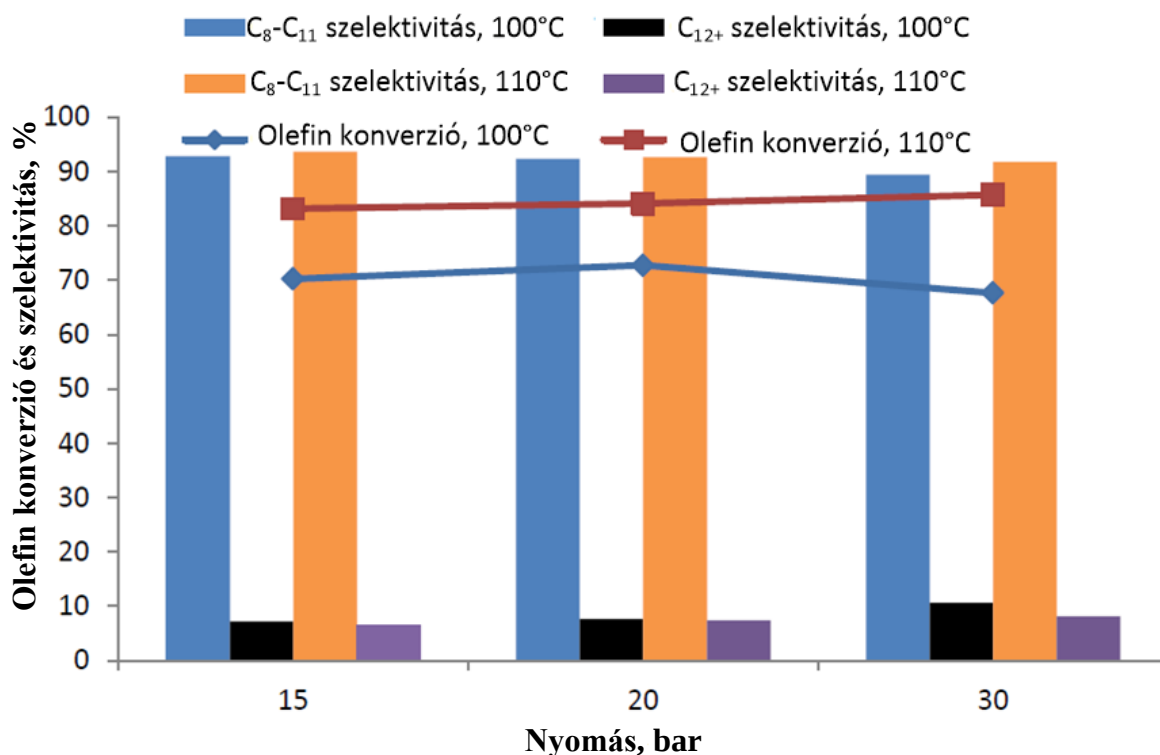
13. ábra:
Olefin konverzió változása a hőmérséklet függvényében
(„A” katalizátor, P=30 bar)



14. ábra:
Termék szelektivitás változása a hőmérséklet függvényében
(„A” katalizátor, P=30 bar)

A **15. ábra** a nyomás változtatásának olefin konverzióra, valamint termék szelektivitásra gyakorolt hatását szemlélteti 100 és 110°C hőmérsékleten, azonos folyadékterhelésnél. A hőmérséklet növelésével, azonos nyomáson a C₁₂₊ szelektivitás csökkent, míg a C₈-C₁₁ szelektivitás nagyobb lett. A nehezebb oligomerek keletkezésének háttérbe szorulása a krakkolódási reakciók nagyobb mértékű lejátszódásának következménye volt.

A legnagyobb olefin konverziót (88,4%) 120°C hőmérsékleten 30 bar nyomáson és 1,0 h⁻¹ folyadékterhelésnél értem el (C₈-C₁₁ szelektivitás 92,4%, C₁₂₊ szelektivitás 7,6%). Az elért olefin konverzió jelentős volt annak ellenére, hogy az alapanyag közel 66% oligomerizációs szempontból nem reaktív komponenst tartalmazott. Ezek részben lefedik a katalizátor aktív helyeit.



15. ábra:
Olefin konverzió és termék szelektivitás a nyomás függvényében
(„A” katalizátor, LHSV=1,0 h⁻¹)

A „B” jelű katalizátor alkalmazása

A második, egyedi ioncserélő gyanta katalizátorral végzett kísérletsorozat során egy az előzőtől eltérő tulajdonságokkal rendelkező savas ioncserélő gyanta oligomerizáló aktivitását vizsgáltam.

A „B” jelű katalizátorral végzett kísérletek műveleti paramétereit a **7. táblázatban** foglaltam össze. A különböző technológiai paramétereknél nyert részletes eredményeket pedig a **3. és 4. melléklet** tartalmazza.

7. táblázat:
A kísérletsorozat műveleti paramétereit

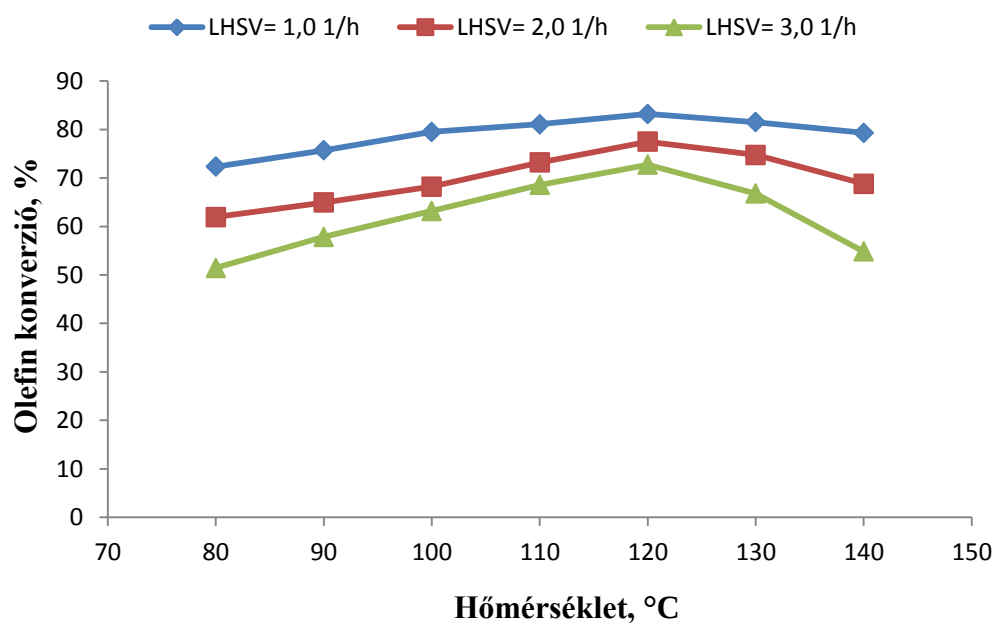
Paraméter	Érték
Hőmérséklet, °C	80-140
Nyomás, bar	15-30
Folyadékterhelés, h ⁻¹	1,0-3,0

A „B” jelű katalizátor esetén az olefin konverzió a műveleti paraméterek függvényében hasonlóan változott, mint az „A” katalizátor esetén (**16. ábra**). A legnagyobb olefin konverziót 120°C-on, 30 bar nyomáson, és 1,0 h⁻¹ folyadékterhelésnél értem el (83,2%). Kisebb folyadékterhelésnél - adott hőmérsékleten - a C₁₂₊ szelektivitás nagyobb volt (**17. ábra**). A C₁₂₊ termék szelektivitás ezen a katalizátoron a kedvező technológiai feltételek mellett lényegesen nagyobb volt, mint az „A” jelű ioncserélő gyanta katalizátoron, de ezen céltermék hozama mégis kisebb volt, a kisebb oligomer részarány miatt. A nyomás változtatás hatására az olefin konverzió és a termék szelektivitás az „A” katalizátor esetén tapasztaltakhoz hasonlóan változott (**18. ábra**).

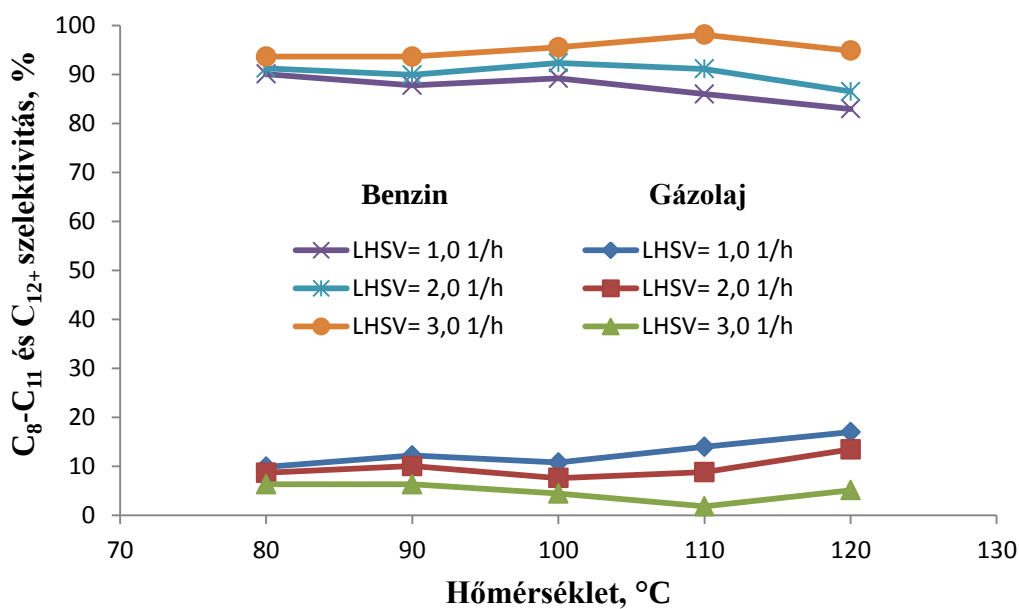
A nagyobb savasságú katalizátoron a hőmérséklet növelésével, kinetikai okok miatt nagyobb lett a nehezebb oligomerek mennyisége, azonban magasabb hőmérsékleten már előtérbe kerültek a krakkolódási reakciók is. A krakkolódást a kisebb pórusméret is elősegítette. A nagyobb molekulatömegű szénhidrogének nehezebben távoztak el a kisebb pórusokból, így a katalizátoron oligomerizációval képződött nehezebb termékekből könnyű olefinek, illetve paraffinok keletkeztek a krakkolódás során.

A két katalizátor esetén nyert kísérleti eredmények alapján megállapítottam, hogy a C₈-C₁₁ frakció szelektivitása mindkét katalizátor esetében jelentősen meghaladta a C₁₂₊ -ét („A” katalizátor: C₈-C₁₁: 89,4-95,6%, C₁₂₊: 4,4-10,6%, „B” katalizátor: C₈-C₁₁: 83-98,2%,

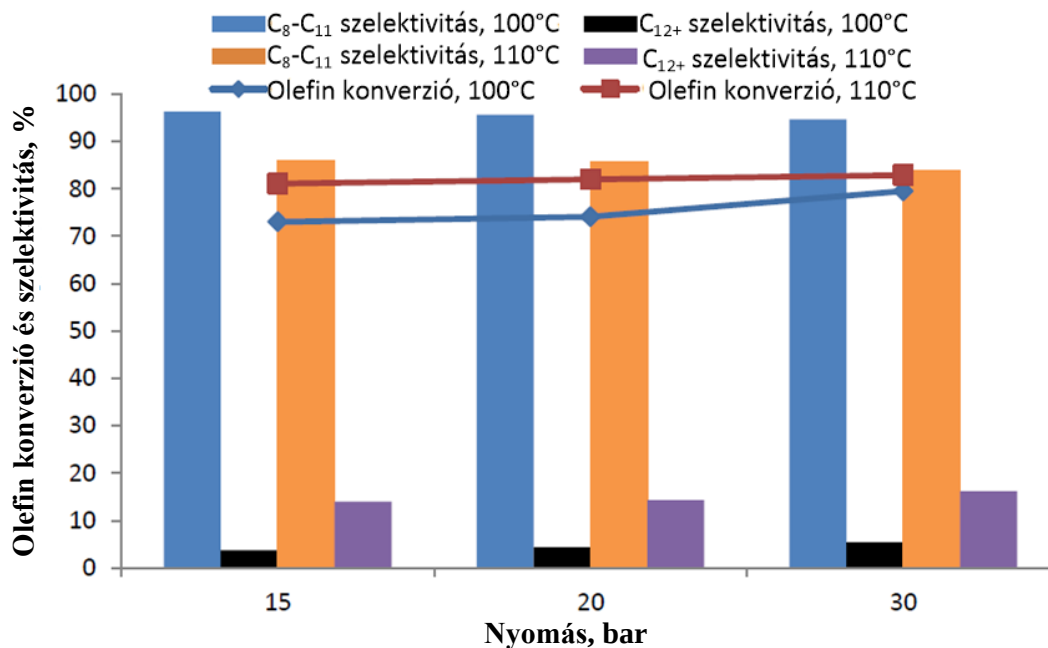
C₁₂₊: 1,8-17%). A C₁₂₊ szelektivitás a „B” katalizátor esetében jelentősen nagyobb volt, mint az „A” jelű esetén.



16. ábra:
Olefin konverzió változása a hőmérséklet függvényében
(„B” katalizátor, P=30 bar)



17. ábra:
Termék szelektivitás változása a hőmérséklet függvényében
(„B” katalizátor, P=30 bar)



18. ábra:
Olefin konverzió és termék szelektivitás a nyomás függvényében
(„B” katalizátor, LHSV=1,0 h⁻¹)

Az „A” és „B” jelű katalizátor alkalmazása kétrétegű ágyban

A kísérlet során új katalitikus rendszerként vizsgáltam az ioncserélő gyanta típusú katalizátorok kétrétegű ágyban történő együttes alkalmazási lehetőségét. A reaktorba 40 cm³-40 cm³ új ioncserélő gyantát töltöttem, a korábban már vizsgált „A” és „B” jelű katalizátorokból. Ezen kísérletek során alkalmazott műveleti paramétereket a **8. táblázat** tartalmazza. A különböző technológiai paramétereknél nyert részletes eredményeket pedig az **5. mellékletben** foglaltam össze.

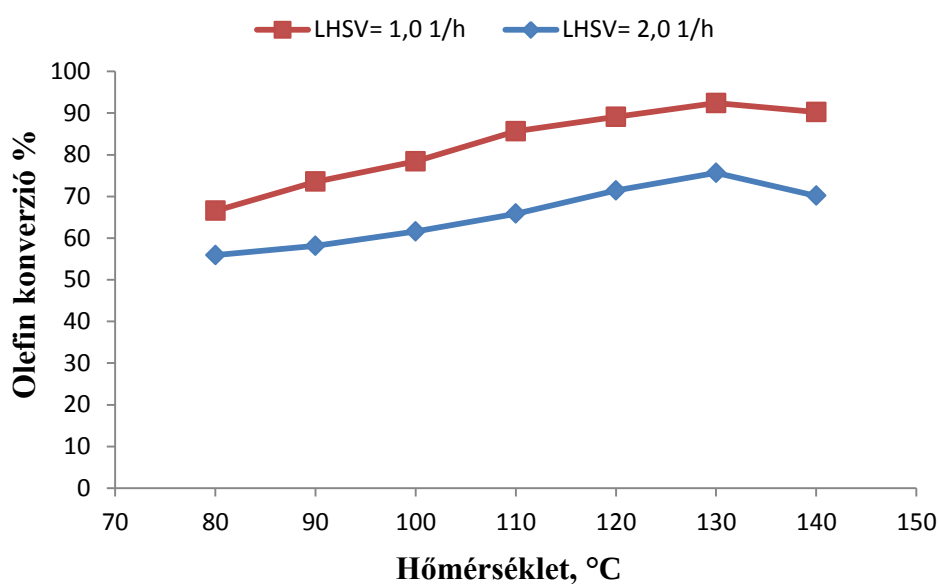
8. táblázat:
A kísérletsorozat műveleti paraméterei

Paraméter	Érték
Hőmérséklet, °C	80-140
Nyomás, bar	15-30
Folyadékterhelés, h ⁻¹	0,5-2,0

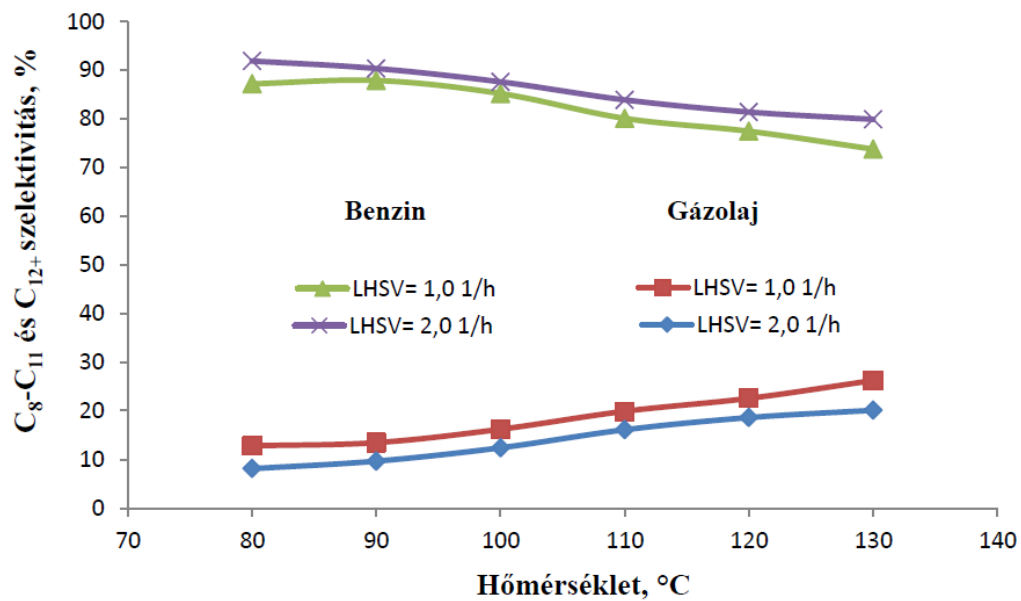
Az „A” és „B” katalizátort egy ágyban alkalmazó kísérletsorozat során az olefin konverzió és a C_{12+} szelektivitás a hőmérséklet növelésével szintén nagyobb lett (19. ábra).

A C_{12+} szelektivitás tendenciájában az olefin konverzióhoz hasonlóan változott (20. ábra). Kisebb folyadékterhelésnél, állandó hőmérsékleten mind az olefin konverzió, mind a C_{12+} szelektivitás növekedett. A legnagyobb olefin konverziót (92,4%) 130°C hőmérsékleten, 30 bar nyomáson és $1,0\text{ h}^{-1}$ folyadékterhelésen értem el (C_{12+} szelektivitás: 26,2%). A C_{12+} szelektivitás a nyomás változtatásával 100°C-on csak kismértékben változott, míg 110°C hőmérsékleten nagymértékben növekedett (21. ábra).

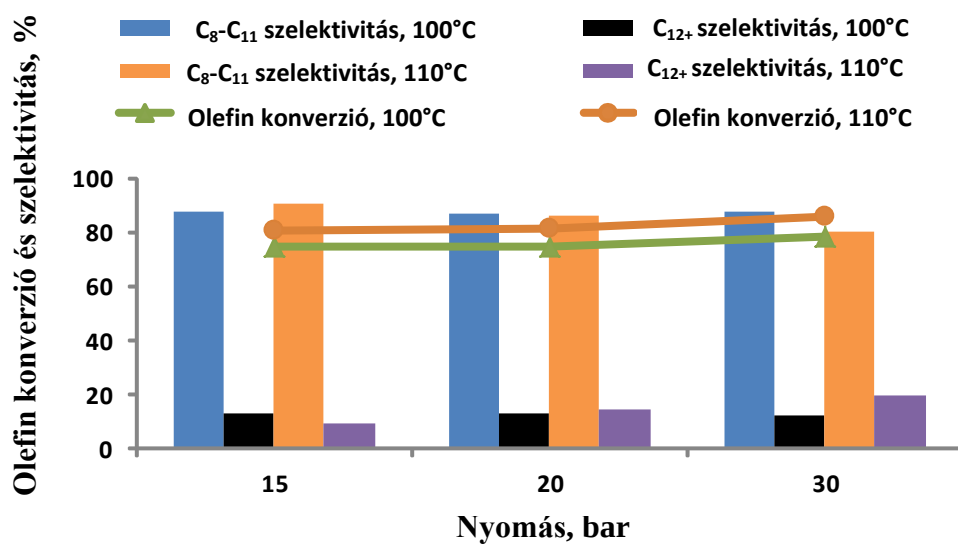
A nagyobb pórusméretű, de kisebb savasságú „A” katalizátoron kisebb szénatomszámú termékek keletkeztek, melyek a katalizátor pórusait könnyen elhagyták, ezért kevésbé krakkolódtak. A kisebb molekulatömegű szénhidrogének a reaktorban a két katalizátorréteg között lévő inert szakasz után nagyobb oligomerizáció fokú termékekké alakultak.



19. ábra:
Olefin konverzió változása a hőmérséklet függvényében
(Kétrétegű ágy, P=30 bar)



20. ábra:
Termék szelektivitás változása a hőmérséklet függvényében
(Kétrétegű ágy, P=30 bar)



21. ábra:
Olefin konverzió és termék szelektivitás a nyomás függvényében
(Kétrétegű ágy, LHSV=1,0 h⁻¹)

A különböző katalitikus rendszerek esetén kapott eredmények összehasonlítása

A különböző katalitikus rendszerek esetén elért kedvező eredményeket a **9. táblázatban** foglaltam össze. Az egyes katalitikus rendszerek esetén hasonló körülmények mellett értem el a legjobb hozamokat. A legaktívabbnak a két ioncserélő gyanta katalizátor együttes alkalmazása bizonyult.

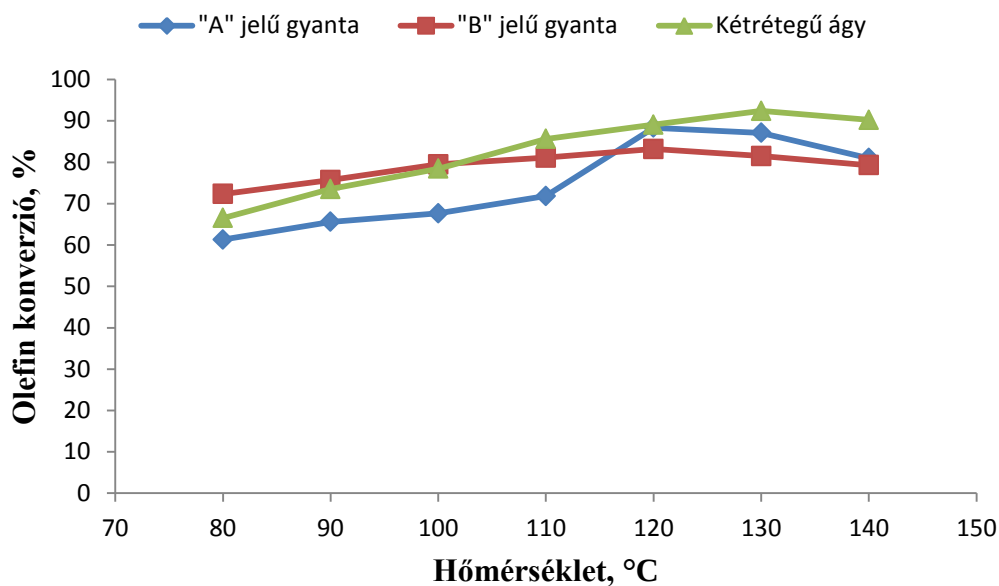
Az ioncserélő gyanta katalizátorok kedvező alkalmazási hőmérséklete hasonló volt (120-130°C). Az „A” jelű katalizátor 120°C felett nagyobb mértékben dezaktiválódott, mint a „B” katalizátor.

Az olefin konverzió értékei kismértékben (3-8 absz%) elmaradtak a mások által modellvegyületekkel végzett kísérletek során tapasztaltaktól. Ennek oka az volt, hogy az alapanyag viszonylag nagy mennyiségben tartalmazott az oligomerizáció szempontjából nem reakcióképes komponenseket (kb. 66% paraffin és ciklikus vegyület).

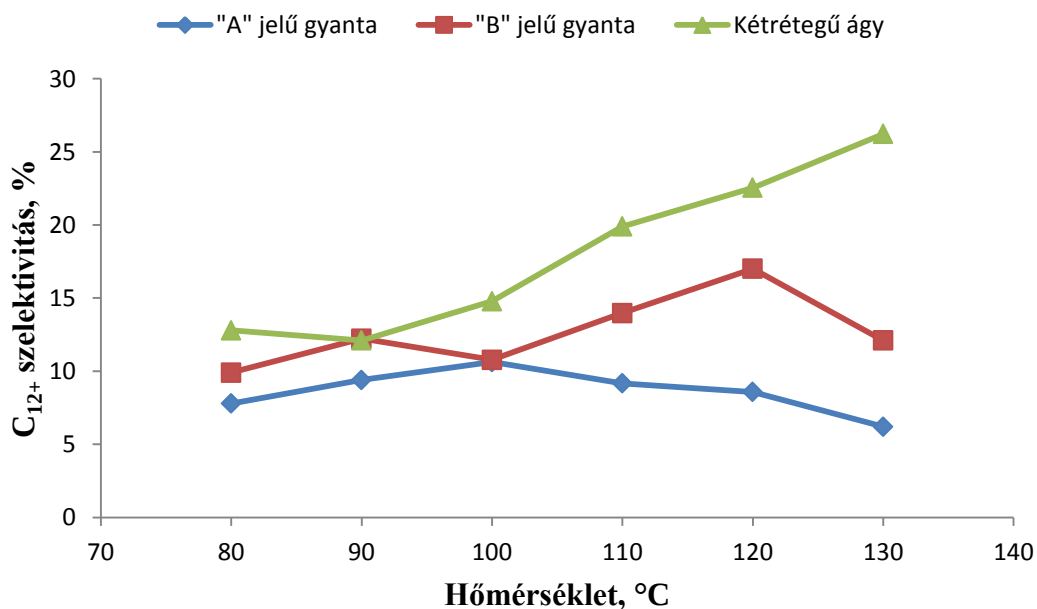
9. táblázat:
A legkedvezőbb eredmények ioncserélő gyanta katalizátorok esetén

	„A” jelű katalizátor	„B” jelű katalizátor	„A”+„B” jelű katalizátor kétrétegű ágyban
Alapanyag	Könnyű FCC-benzin előfrakciója	Könnyű FCC-benzin előfrakciója	Könnyű FCC-benzin előfrakciója
Alapanyag olefintartalma, %	34,2	34,2	34,2
Alapanyag C₈+-tartalma, %	0,4	0,4	0,4
Hőmérséklet, °C	120	120	130
Nyomás, bar	30	30	30
Folyadékterhelés, h⁻¹	1,0	1,0	1,0
Folyadékhozam, %	99,4	99,4	99,4
Olefin konverzió, %	88,4	83,2	92,4
Oligomer részarány, absz%	30,5	16,7	24,4
C₈-C₁₁ szelektivitás, %	92,4	83,0	73,8
C₁₂+ szelektivitás, %	7,6	17,0	26,2

A 22. és 23. ábra a három katalitikus rendszer alkalmazása során elért olefin konverziót és C_{12+} szelektivitást szemlélteti a hőmérséklet függvényében.



22. ábra:
A három katalitikus rendszer legjobb konverziói a hőmérséklet függvényében
($P=30$ bar, $LHSV=1,0$ h⁻¹)



23. ábra:
A három katalitikus rendszer legjobb C_{12+} szelektivás értékei a hőmérséklet függvényében ($P=30$ bar, $LHSV=1,0$ h⁻¹)

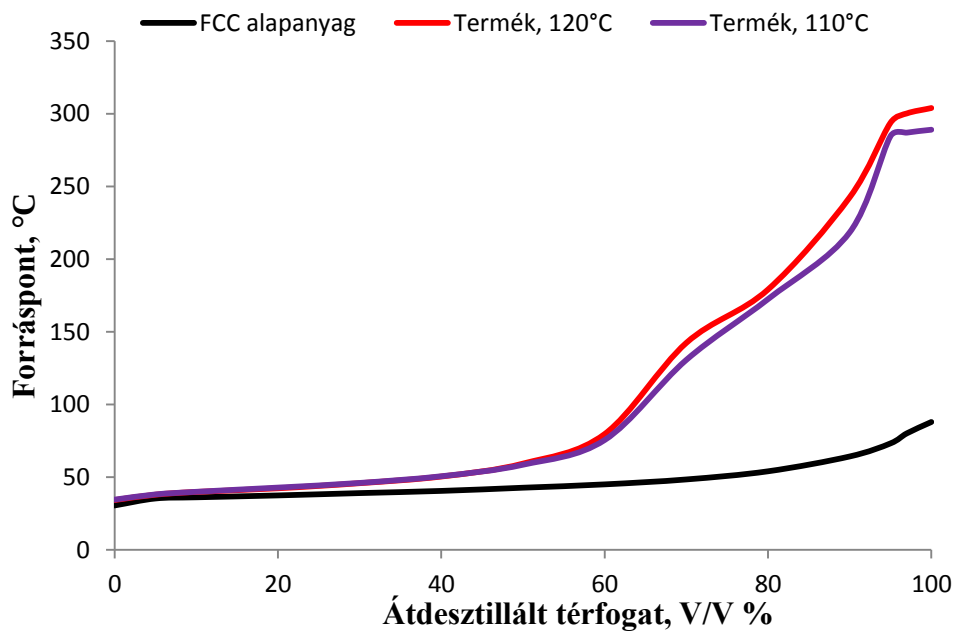
A **10. táblázatban** szemléltetem az oligomerizáció rugalmasságát a műveleti paraméterek, például a folyadékterhelés értékének változása esetén. Így például a folyadékterhelés növelésével ugyanazon katalizátor esetén nagyobb benzin hozammal állítható elő termék, míg kisebb folyadékterhelés esetén nagyobb középpárlat hozam érhető el.

10. táblázat:
Oligomerizáció termék rugalmassága, („B” katalizátor)

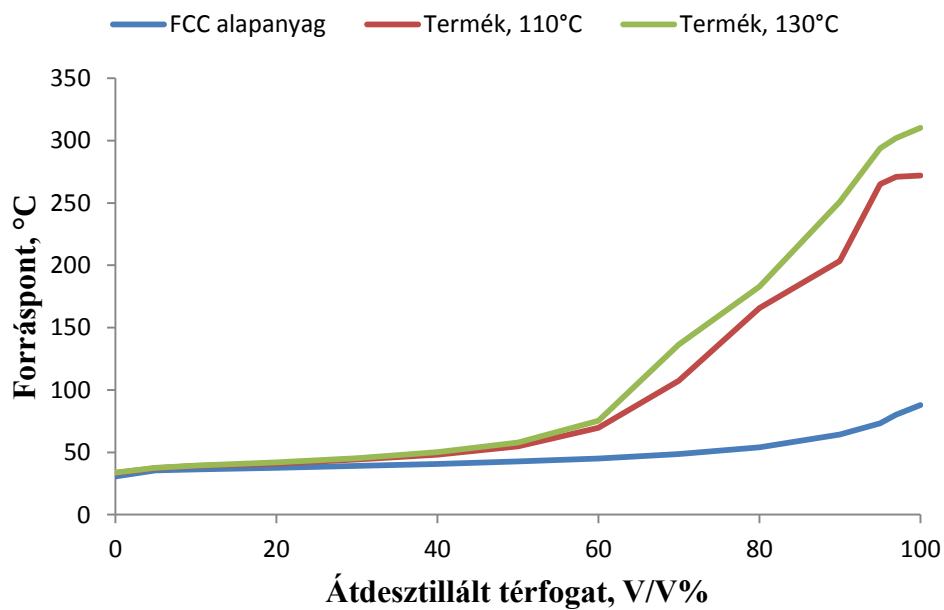
	Nagy benzin hozam	Nagy középpárlat hozam
Alapanyag	Könnyű FCC-benzin frakció	
Alapanyag olefin tartalma	34,2 %	
Kedvező műveleti paraméterek		
Hőmérséklet, °C	120	120
Nyomás, bar	30	30
Folyadékterhelés, h ⁻¹	3,0	1,0
Eredmények		
Folyadékhozam, %	99,6	99,4
Olefin konverzió, %	72,7	83,2
C ₈ -C ₁₁ szelektivitás, %	94,9	83,0
C ₁₂ + szelektivitás, %	5,1	17,0

Termékek jellemzése

Két-két jellemző termék Engler desztillációs görbáját a **24. és 25. ábrán** hasonlítom össze az alapanyag desztillációs görbéjével az „A” katalizátor és kétrétegű katalizátorágy alkalmazása esetén. Magasabb hőmérsékleten nagyobb mennyiségben keletkeztek nagyobb fokú oligomerek, a termék végforráspontja növekedett. Kisebb konverzió esetén a görbék lefutása lépcsős, míg szigorúbb paraméterek esetén (pl. magasabb hőmérséklet) a szénhidrogén eloszlás egyenletesebb volt. A cseppfolyós szénhidrogén termékelegy kedvező műveleti feltételeknél mindkét katalizátor-rendszer esetében kb. 80 V/V% benzin- és kb. 20 V/V% középpárlat forráspont-tartományba eső terméket tartalmazott.



24. ábra:
 Az alapanyag és két jellemző termékminta desztillációs görbájének összehasonlítása
 („A” katalizátor, P=30 bar, LHSV=1,0 h⁻¹)



25. ábra:
 Az alapanyag és két jellemző termékminta desztillációs görbájének összehasonlítása
 (Kétrétegű ágy, P=30 bar, LHSV=1,0 h⁻¹)

Az oligomerizátumok katalitikus hidrogénezése ugyan nem tárgya ennek a munkának, azonban a termékek minősítéséhez hidrogénezési előkísérletet is végeztem. Az oligomerizátumok hidrogénezése (Pt, Pd/Al₂O₃ katalizátoron) során nyert adatok alapján (**11. táblázat**) a benzinek oktánszáma eléri a 100 egységet, a JET kristályosodási pontja alacsony (-55°C), a gázolaj termék cetánszáma nagy (>65), és jó a hidegszűrhetőségi határhőmérséklet (CFPP) értéke (-15°C) is, ami kielégíti a szabványban előírt értékeket.

**11. táblázat:
Termékek főbb jellemzői**

Jellemzők	Benzin		JET A1		Gázolaj	
	Hidrogé- nezett oligomer termék frakció	MSZ EN 228:2013	Hidrogé- nezett oligomer termék frakció	MSZ EN 10870:2012	Hidrogé- nezett oligomer termék frakció	MSZ EN 590:2009 +A1 2010
Hozam, %	76		13		11	
Kísérleti oktánszám	kb. 100	min 95, 98	-	-	-	-
Kristályosodási pont, °C	-	-	-55	max. -47	-	-
Cetánszám	-	-	-	-	>65	min. 51
CFPP, °C	-	-	-	-	-15	max. -20 vagy +5

Összefoglalás

A változó igényeknek és előírásoknak megfelelő, nagy izoparaffin tartalmú motorhajtóanyagok előállítása kiemelkedően aktuális kutatási terület. Ennek okai ezen szénhidrogének számos alkalmazástechnikai, környezetvédelmi és gazdaságossági előnyei. Előállításuk egyik egyre jelentősebb lehetősége a könnyű olefinek oligomerizációja és az azt követő hidrogénezés.

Kísérleteim során különböző műveleti paraméterek mellett (hőmérséklet, nyomás, folyadékterhelés) savas ioncserélő gyanták alkalmazási lehetőségeit vizsgáltam önmagukban és kétrétegű ágyban. Az „A” és „B” jelű katalizátorokkal 88,4%-os illetve 83,2%-os olefin konverzió mellett 7,6%-os és 17,0%-os C_{12+} oligomer termék részarányt értem el. Az „A” és „B” jelű katalizátor kétrétegű ágyban történő alkalmazása esetén mind az olefin konverzió (92,4%), mind a nehezebb oligomerek részaránya (C_{12+} részarány: 26,2%) növekedett a C_8 - C_{11} oligomertermékek részarányához képest. A kétrétegű ágy köztes inetréteggel való alkalmazásának egyik további előnye, hogy az exoterm oligomerizációs reakciók ellenére a katalizátorágy hőmérséklete könnyebben szabályozható. Természetesen ehhez hozzájárul az alapanyag nagy, oligomerizáció szempontjából inert szénhidrogén-tartalma is. Két katalitikus lépéssel (oligomerizáció és hidrogénezés) értékes termékek állíthatók elő könnyű olefin-tartalmú kőolajipari melléktermékekből.

Irodalomjegyzék

1. Bellussi, G.; Mizia, F.; Gallema, V.; Pollesel, P.; Millini, R.: „Oligomerization of olefins from Light Cracking Naphta over Zeolite-based catalyst for the production of high quality diesel fuel”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 164, 127-134
2. Hancsók, J.: „Korszerű Motor-és Sugárhajtómű Üzemanyagok II. Dízelgázolajok”, Tankönyv 1999, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém (ISBN 963 9220 27 2), 64
3. Historical data: IEA and Local Sources. Előrejelzés: PFC Energy EUROPIA (European Petroleum Industry Association), White Paper on EU Refining, 2010. május, 30. oldal
4. <http://www.axens.net/document/932/gasoline-and-diesel-imbalances---part-2/english.html>, letöltés dátuma: 2013. október 16.
5. Golombok, M.; de Bruijn, J.: „Catalysts for producing high octane-blending value olefins for gasoline”, *Applied Catalysis A: General*, 2001, 208, 47-53
6. Hauge, K.; Bergene, E.; Chen, D.; Fredriksen, G. R.; Holmen, A.: „Oligomerization of isobutene over solid acid catalysts”, *Catalysis Today*, 2005, 463-466
7. Kriván, E.; Marsi, G.; Hancsók, J.: „Production of Motor Fuel Components from Light Olefins”, *INTERFACES'11*, 2011 szeptember 28-30, Sopron, ISBN 978-963-9970-16-8, 17-18
8. Kriván, E.; Hancsók, J.: „Investigation of production of motor fuel componensts on heterogeneous catalyst” ,*15th Nordic Symposium on Catalysis*, 2012. június 10-12, Mariehamn, Aland, ISBN-978-952-12-2745-5, P60
9. CEN Workshop „Automotive fuels - Blends of paraffinic diesel from synthesis (XTL) or hydrotreatment (HVO) and fatty acid methyl esters (FAME) – Requirements and test methods”, 2010
10. <http://www.ihs.com/products/chemical/technology/pep/reviews/oligomerization-for-gasoline.aspx>, letöltés dátuma: 2013. október 16.
11. Hancsók, J.: „Motorbenzinek bioeredetű komponensei II., Bioéterek”, Magyar kémikusok lapja, 2006, 61(6) 192-198
12. <http://upetd.up.ac.za/thesis/available/etd-07282008-130342/unrestricted/05chapter7.pdf>, letöltés dátuma: 2013.02.16
13. Alcántara, R.; Alcántara, E.; Canoira, L.; Franco, M, J.: Herrera, M.; Navarro, A.: „Trimerization of isobutene over Amberlyst-15 catalyst”, *Reactive&Functional Polymers*, 2000, 45, 19-27

14. Girolamo, M. D.; Lami, M.; Marchionna, M.; Peacarollo, E.; Tagliabue, L.; Ancillotti, F.: "Liquid-Phase Etherification/Dimerization of Isobutene over Sulfonic Acid Resins", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 36, 4452-4458
15. Klerk, A.: „Oligomerization of 1-hexene and 1-octene over solid acid catalysts”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44, 3887-3893
16. Klerk, A.; Furimsky, E.: „Catalysis in the Refining of Fischer-Tropsch Syncrude”, 2005, *Royal Society of Chemistry*, ISBN 978-1-84973-080-8 41-76
17. Kriván, E.; Marsi, G.; Hancsók, J.: „Investigation of the oligomerization of light FCC naphtha in the presence of ion exchange resin catalyst”, *Fuels 2010 9th International Symposium*, 2010. június 14-17., Tatranské
18. Coetzee, J. H.; Mashapa, T. N.; Prinsloo, N. M.; Rademan, J. D.: „An improved solid phosphoric acid catalyst for alkene oligomerization in a Fischer-Tropsch refinery”, *Applied Catalysis A: General*, 2006, 308, 204-209
19. Mantilla, A.; Ferrat, G.; López-Ortega; Romero, F.; Tzompantzi, F.; Torres, M.; Ortiz-Islas, E.; Gómez, R.: Catalytic behavior of sulfated TiO₂ in light olefins oligomerization, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Volume 228, Issues 1-2, 16 (2005), pp. 333-338
20. Lee, Ji. S.; Yoon, Ji. W.; Halligudi, S. B.; Chang, J-S.; Jhung, S. H.: „Trimerization of isobutene over WO_x/ZrO₂ catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, 2009, 366, 299-303
21. Chiche, B.; Sauvage, E.; Renzo, F. D.; Ivanova, I. I.; Fajula, F.: „Butene oligomerization over mesoporous MTS-type aluminosilicates”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1998, 134, 145-157
22. Catani, R.; Mandreoli, M.; Rossinia, S.; Vaccari, A.: Mesoporous catalysts for the synthesis of clean diesel fuels by oligomerisation of olefins, *Catalysis Today* (2002), 75, 125-131
23. Heveling, J.; Nicolaides, C. P.; Scurrell, M. S.: „Activity and selectivity of nickel-exchanged silica-alumina catalysts for the oligomerization of propene and 1-butene into distillate-range products”, *Applied Catalysis A: General*, (2003), 248, 239-248
24. Zhang, X.; Zhong, J.; Wang, J.; Gao, J.; Liu, A.: „Trimerization of Butene over Ni-doped zeolite catalyst: Effect of textural and acidic properties”, *Catal Lett*, 2008, 126, 388-395
25. Jhung, S. H.; Chang, J-S.: „Trimerization of isobutene over solid acid catalysts”, *Catal Surv Asia*, 2009, 13, 229-236

26. Yoon, J. W.; Jhung, S. H.; Choo, D. H.; Lee, S. J.; Lee, K.-J.; Chang, J.-S.: „Oligomerization of isobutene over dealuminated Y zeolite catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, 2008, 337, 73-77
27. Yoon, J. W.; Lee, J. S.; Jhung, S. H.; Lee, K.-J.; Chang, J.-S.: „Oligomerization of isobutene over aluminum-chloride loaded USY zeolite catalysts”, *J Porous Mater*, 2009, 16, 631-634
28. Yoon, J. W.; Lee, J. H.; Chang, J.-S.; Choo, D. H.; Lee, S. J.; Jhung, S. H.: „Trimerization of isobutene over zeolite catalysts: Remarkable performance over a ferrierite zeolite”, *Catalysis Communications*, 2007, 8, 967-970
29. Yoon, J. W.; Chang, J.-S.; Lee, H.-D.; Kim, T.-J.; Jhung, S. H.: „Trimerization of isobutene over cation exchange resins: effect of physical properties of the resins and reaction conditions”, 2006, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 260, 181-186
30. Yoon, J. W.; Jhung, S. H.; Kim, T.-J.; Lee, H.-D.; Jang, N. H.; Chang, J.-S.: „Trimerization of Isobutene over Solid Acid Catalysts under Wide Reaction conditions”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2007, 28, (11), 2075-2078
31. Welton, T.: „Review Ionic liquids in catalysis”, *Coordination Chemistry Reviews* 248 (2004) 2459–2477
32. Fehér, C.; Kriván, E.; Hancsók, J.; Skodáné, F. R.: „Oligomerization of isobutene with silica supported ionic liquid catalysts”, *Green Chem.*, 2012, 14, 403-409 (IF: 6,828 (2011))
33. Fehér, C.; Kriván, E.; Kovács, J.; Hancsók, J.; Skoda-Földes, R.: „Support effect on the catalytic activity and selectivity of SILP catalysts in isobutene trimerization”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 372 (2013) 51-57. (IF: 3,187 (2012))
34. Coetzee, J. H.; Mashapa, T. N.; Prinsloo, N. M.; Rademan, J. D.: „An improved solid phosphoric acid catalyst for alkene oligomerization in a Fischer-Tropsch refinery”, *Applied Catalysis A: General*, 2006, 308, 204-209
35. Whitton, N. M.: Neutralization of spent solid phosphoric acid catalyst, US Patent No. 4742032 (1988)
36. Harmer M. A.; Sun Q.: „Solid acid catalysis using ion-exchange resins”, *Applied Catalysis A: General* 2001, 221, 45-62
37. Chakrabarti, A.; Sharma, M. M.: „Cationic ion exchange resins as catalyst”, *Reactive Polymers*, 1993, 20, 1-45

38. Oliver-Bourbigou, H.; Forestiere, A.; Saussine, L.; Magna, L.; Favre, F.; Hugues, F.: „Olefin Oligomerization for the Production of Fuels and Petrochemicals”, OIL GAS European Magazine 2/2010, 2010, 97-102
39. <http://www.nestejacobs.com/default.asp?path=111,360,13763,13774,13827>, letöltés dátuma: 2013. október 16.
40. Meyers, A., Robert: Handbook of Petroleum Refining Processes (3rd Edition), McGraw-Hill., 2004, 3-9
41. <http://www.cdtech.com/techProfilesPDF/Dimer%208.pdf>, letöltés dátuma: 2013. október 16.
42. Knottenbelt, C.; „PetroSA’s Conversion of Olefins to Distillate (COD) Research Program”, 18th World Petroleum Congress, 2005. szeptember 25-29, Johannesburg, South Africa

Melléklet

1. melléklet:

A különböző műveleti paramétereknél kapott termék sűrűségek, olefin konverziók és oligomer részarányok („A” katalizátor)

Minta jele	Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Folyadék- terhelés, h ⁻¹	Sűrűség (15,6°C), g/cm ³	Folyadék- hozam, %	Olefin konverzió, %	C ₈ -C ₁₁ frakció, absz% (C ₈ -C ₁₁ szelektivitás, rel%)	C ₁₂₊ frakció, absz% (C ₁₂₊ szelektivitás, rel%)
A-1	80	30	3,0	0,6852	99,9	53,6	15,0 (94,6)	0,7 (5,4)
A-2	80	30	2,0	0,6850	99,8	53,6	16,8 (95,4)	0,8 (4,6)
A-3	80	30	1,0	0,6879	99,7	61,3	17,9 (95,0)	1,0 (5,0)
A-4	90	30	1,0	0,6952	99,7	65,6	20,9 (90,6)	2,2 (9,4)
A-5	90	30	2,0	0,6874	99,8	55,9	18,7 (94,2)	1,2 (5,9)
A-6	90	30	3,0	0,6838	99,8	53,0	17,7 (95,0)	0,9 (5,0)
A-7	100	30	3,0	0,6828	99,7	54,1	17,4 (93,7)	1,2 (6,3)
A-8	100	30	2,0	0,6840	99,6	57,8	18,2 (95,1)	0,9 (4,9)
A-9	100	30	1,0	0,7008	99,5	67,7	23,2 (89,4)	2,8 (10,6)
A-10	100	20	1,0	0,6954	99,5	68,1	22,5 (92,3)	1,9 (7,7)
A-11	100	15	1,0	0,6932	99,7	70,3	22,5 (92,8)	1,7 (7,2)
A-12	110	15	1,0	0,6956	99,6	83,2	20,4 (93,6)	1,4 (6,4)
A-13	110	20	1,0	0,6951	99,7	80,1	21,1 (92,6)	1,7 (7,4)

2. melléklet:
A különböző műveleti paramétereknél kapott termék sűrűségek, olefin konverziók, és oligomer részarányok
(„A” katalizátor)

Minta jele	Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Folyadék- terhelés, h⁻¹	Sűrűség (15,6°C), g/cm³	Folyadék- hozam, %	Olefin konverzió, %	C₈-C₁₁ frakció,absz% (C₈-C₁₁ szelektivitás,rel%)	C₁₂₊ frakció, absz% (C₁₂₊ szelektivitás, rel%)
A-14	110	30	1,0	0,6949	99,7	71,8	25,4 (91,8)	2,3 (8,2)
A-15	110	30	2,0	0,6880	99,7	60,9	22,3 (93,7)	1,5 (6,3)
A-16	110	30	3,0	0,6852	99,8	55,8	18,5 (95,6)	0,9 (4,4)
A-17	120	30	3,0	0,6874	99,8	62,3	19,7 (94,9)	1,1 (5,1)
A-18	120	30	2,0	0,6904	99,6	69,5	22,1 (92,4)	1,8 (7,6)
A-19	120	30	1,0	0,6951	99,4	88,4	28,2 (92,5)	2,3 (7,6)
A-20	130	30	1,0	0,6943	99,3	87,1	26,4 (93,0)	2,0 (7,0)
A-21	130	30	2,0	0,6905	99,4	65,9	24,9 (93,3)	1,8 (6,7)
A-22	130	30	3,0	0,6880	99,4	58,0	22,5 (93,4)	1,6 (6,6)
A-23	140	30	3,0	0,6950	99,3	48,0	16,7 (94,4)	1,0 (5,6)
A-24	140	30	2,0	0,6954	99,3	58,1	18,2 (93,8)	1,2 (6,2)
A-25	140	30	1,0	0,6957	99,2	81,0	20,4 (94,0)	1,3 (6,0)

3. melléklet:
A különböző műveleti paramétereknél kapott termék sűrűségek, olefin konverziók, és oligomer részarányok
(„B” katalizátor)

Minta jele	Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Folyadék- terhelés, h⁻¹	Sűrűség (15,6°C), g/cm³	Folyadék- hozam, %	Olefin konverzió, %	C₈-C₁₁ frakció,absz% (C₈-C₁₁ szelektivitás,rel%)	C₁₂+ frakció, absz% (C₁₂+ szelektivitás, rel%)
B-1	80	30	3,0	0,6809	99,9	51,4	18,0 (93,7)	1,2 (6,3)
B-2	80	30	2,0	0,6813	99,8	61,9	17,7 (91,3)	1,4 (8,7)
B-3	80	30	1,0	0,6958	99,7	72,3	20,4 (90,1)	1,6 (9,9)
B-4	90	30	1,0	0,6977	99,7	75,7	20,5 (87,8)	2,9 (12,2)
B-5	90	30	2,0	0,6872	99,8	65,0	28,6 (89,9)	3,2 (10,1)
B-6	90	30	3,0	0,6832	99,8	57,8	19,0 (93,7)	1,3 (6,3)
B-7	100	30	3,0	0,6831	99,7	63,2	18,1 (96,5)	0,8 (4,4)
B-8	100	30	2,0	0,6869	99,6	68,2	24,6 (92,4)	2,0 (7,6)
B-9	100	30	1,0	0,6924	99,6	79,5	19,8 (89,2)	2,4 (10,8)
B-10	100	20	1,0	0,6891	99,7	74,1	19,4 (95,6)	0,9 (4,4)
B-11	100	15	1,0	0,6896	99,7	73,0	19,2 (96,2)	0,8 (3,8)
B-12	110	15	1,0	0,6946	99,5	84,9	24,3 (83,7)	4,7 (16,3)
B-13	110	20	1,0	0,6950	99,6	82,0	24,4 (85,7)	4,1 (14,3)

4. melléklet:
A különböző műveleti paramétereknél kapott termék sűrűségek, olefin konverziók, és oligomer részarányok
(„B” katalizátor)

Minta jele	Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Folyadék- terhelés, h⁻¹	Sűrűség (15,6°C), g/cm³	Folyadék- hozam, %	Olefin konverzió, %	C₈-C₁₁ frakció,absz% (C₈-C₁₁ szelektivitás,rel%)	C₁₂₊ frakció, absz% (C₁₂₊ szelektivitás, rel%)
B-14	110	30	1,0	0,7071	99,5	81,1	24,2 (86,0)	4,0 (14,0)
B-15	110	30	2,0	0,6912	99,5	73,2	21,7 (91,2)	2,1 (8,8)
B-16	110	30	3,0	0,6880	99,6	68,6	16,6 (98,2)	0,3 (1,8)
B-17	120	30	3,0	0,6912	99,6	72,7	8,5 (94,9)	0,46 (5,1)
B-18	120	30	2,0	0,6973	99,5	77,5	9,2 (86,5)	1,43 (13,5)
B-19	120	30	1,0	0,7026	99,4	83,2	13,9 (83,0)	2,8 (17,0)
B-20	130	30	1,0	0,6950	99,3	81,5	12,6 (83,4)	2,5 (16,6)
B-21	130	30	2,0	0,6946	99,4	74,7	10,4 (81,9)	2,3 (18,1)
B-22	130	30	3,0	0,6940	99,4	66,8	8,9 (82,4)	1,9 (17,6)
B-23	140	30	3,0	0,6935	99,3	54,9	7,4 (84,1)	1,4 (16,0)
B-24	140	30	2,0	0,6932	99,2	68,8	7,8 (86,7)	1,2 (13,3)
B-25	140	30	1,0	0,6925	99,1	79,3	8,4 (89,4)	1,0 (10,6)

5. melléklet:

A különböző műveleti paramétereknél kapott termék sűrűségek, olefin konverziók, és oligomer részarányok (Kétrétegű ágy)

Minta jele	Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Folyadék- terhelés, h ⁻¹	Sűrűség (15,6°C), g/cm ³	Folyadék- hozam, %	Olefin konverzió, %	C ₈ -C ₁₁ frakció, absz% (C ₈ -C ₁₁ szelektivitás, rel%)	C ₁₂₊ frakció, absz% (C ₁₂₊ szelektivitás, rel%)
AB-1	80	30	1,0	0,6860	99,9	66,5	17,8 (87,2)	2,6 (12,8)
AB-2	80	30	2,0	0,6853	99,9	55,9	17,0 (88,1)	2,3 (11,9)
AB-3	90	30	1,0	0,6890	99,8	73,5	18,9 (87,9)	2,6 (12,1)
AB-4	90	30	2,0	0,6819	99,9	58,2	16,6 (90,4)	1,8 (9,6)
AB-5	100	30	2,0	0,6857	99,8	61,6	17,8 (87,6)	2,5 (12,4)
AB-6	100	30	1,0	0,6906	99,7	78,4	19,7 (85,3)	3,4 (14,7)
AB-7	100	30	0,5	0,6987	99,6	91,5	21,0 (78,6)	5,7 (21,4)
AB-8	100	20	1,0	0,6886	99,7	74,8	18,6 (86,8)	2,8 (13,2)
AB-9	100	15	1,0	0,6879	99,7	74,5	18,2 (87,4)	2,6 (12,6)
AB-10	110	15	1,0	0,6883	99,7	80,9	12,3 (90,5)	1,3 (9,5)
AB-11	110	20	1,0	0,6889	99,6	81,6	15,6 (85,8)	2,6 (14,2)
AB-12	110	30	0,5	0,6903	99,5	92,3	15,4 (73,8)	5,5 (26,2)
AB-13	110	30	1,0	0,6934	99,6	85,7	20,8 (80,1)	5,2 (19,9)
AB-14	110	30	2,0	0,6839	99,6	65,9	17,1 (83,9)	3,3 (16,1)
AB-15	120	30	2,0	0,6859	99,5	71,4	18,3 (81,4)	4,2 (18,6)
AB-16	120	30	1,0	0,6934	99,4	89,1	19,0 (77,5)	5,5 (22,5)
AB-17	130	30	1,0	0,6965	99,4	92,4	18,0 (73,8)	6,4 (26,2)
AB-18	130	30	2,0	0,6957	99,3	90,2	17,4 (74,7)	5,9 (25,3)
AB-19	140	30	2,0	0,6922	99,2	70,2	16,0 (76,2)	5,0 (23,8)
AB-20	140	30	1,0	0,6933	99,1	86,1	16,7 (75,6)	5,4 (24,4)

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Hancsók Jenő tanár úrnak a tudományos diákköri munka elkészítése során nyújtott szakmai támogatásért.

Külön szeretném megköszönni Kriván Eszter egyetemi tanársegéd értékes segítségét, hasznos tanácsait, és hogy kérdés esetén mindig fordulhattam hozzá.

Köszönöm a Tanszék PhD és szakmérnök hallgatóinak és dolgozóinak a kísérletek és az analitikai vizsgálatok során nyújtott segítségüket.

Veszprém, 2013. október 29.

.....
Tomasek Szabina