# **DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS**

# SUGÁRHAJTÓMŰ ÜZEMANYAG KOMPONENSEK ELŐÁLLÍTÁSA ALTERNATÍV FORRÁSOKBÓL

Készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskola keretében

DOI:10.18136/PE.2019.726

## Készítette: TOMASEK SZABINA okleveles vegyészmérnök

Témavezető (2014. február 1-től): Prof. Dr. habil. Hancsók Jenő okl. vegyészmérnök, Eur. Ing., D.Sc.

Társtémavezető (2016. június 1-től): Dr. Varga Zoltán okl. vegyészmérnök, Ph.D Kutatómérnök

Pannon Egyetem Mérnöki Kar Vegyészmérnöki és Folyamatmérnöki Intézet MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

> Veszprém 2019

### SUGÁRHAJTÓMŰ ÜZEMANYAG KOMPONENSEK ELŐÁLLÍTÁSA ALTERNATÍV FORRÁSOKBÓL

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskolája keretében

bio-, környezet- és vegyészmérnöki tudományágban

Írta: Tomasek Szabina

Témavezető: Dr. Hancsók Jenő, D.Sc., professzor emeritus (2014. február 1-től)

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....

(aláírás)

Társtémavezető: Dr. Varga Zoltán, Ph.D (2016. június 1-től)

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton .....% -ot ért el,

Veszprém,

a Szigorlati Bizottság elnöke

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: ..... igen /nem

..... (aláírás)

Bíráló neve: ..... igen /nem

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján .....% - ot ért el

Veszprém,

a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

Az EDHT elnöke

## Tartalomjegyzék

B	EVEZ	ETÉS	1
1.	IR	ODALMI ÖSSZEFOGLALÓ	2
	1.1. jelent	Sugárhajtómű üzemanyagok alternatív forrásokból történő előállításának ősége	2
	1.2. tulajd	Sugárhajtómű üzemanyagok főbb komponensei és azok hatásai a hajtóanyag lonságaira	4
	1.3.	A légiközlekedés alternatív hajtóanyagai	6
	1.3.	1. Sugárhajtómű üzemanyag előállítása természetes/hulladék zsírsavakból/zsírsav-észterekbe	ől. 6
	1.3.	2. Egyéb javaslatok sugárhajtómű üzemanyag előállításra	7
	1.4. hidro	Sugárhajtómű üzemanyagok előállítása Fischer-Tropsch nehéz paraffinelegye krakkolásával	k 8
	1.5. frakci	Műanyag hulladékok újrahasznosítása és a kémiai újrahasznosításkor keletke iók felhasználhatósága	ző 22
	1.5.	1. Olefinek oligomerizációja	26
	1.5. min	2. Hulladék poliolefinek krakkolásakor nyert nagy olefintartalmú cseppfolyós frakciók őségjavítása	37
	1.6.	Következtetések a szakirodalmi közlemények ismeretanyaga alapján	39
2.	KÍ	SÉRLETI RÉSZ	41
	2.1.	A kísérleti tevékenység célkitűzései	41
	2.2. kísérl	A Fischer-Tropsch nehéz paraffinelegyek hidrokrakkolására lefolytatott etek és azok főbb eredményei	42
	2.2.	1. Kísérleti feltételek	43
	2.2.	2. Kísérleti eredmények és azok értékelése	51
	2.3.	${f C_4} ext{-}{f C_5}$ olefinek oligomerizációjára lefolytatott kísérletek és azok főbb	
	eredi	nényei	66
	2.3.	1. Kisérleti teltételek	67
	2.3.	2. Kísérleti eredmények és azok értékelése	70
	2.4. együt	Hulladék poliolefin krakkfrakció és finomítatlan (kéntartalmú) petróleum tes hidrogénezésére lefolytatott kísérletek és azok főbb eredményei	76
	2.4.	1. Kísérleti feltételek	77
	2.4.	2. Kísérleti eredmények és azok értékelése	83
3.	ÖS	SZEFOGLALÁS	96
4.	AZ	EREDMÉNYEK IPARI ALKALMAZHATÓSÁGÁNAK FELTÉTELEI	99
5.	TÉ	ZISEK	100
	Irodal	omjegyzék	102
	Mellé	kletek	117
	Köszö	inetnyilvánítás	132

### SUGÁRHAJTÓMŰ ÜZEMANYAG KOMPONENSEK ELŐÁLLÍTÁSA ALTERNATÍV FORRÁSOKBÓL

### TOMASEK SZABINA

### **PANNON EGYETEM**

### MOL ÁSVÁNYOLAJ- ÉS SZÉNTECHNOLÓGIAI INTÉZETI TANSZÉK

### **KIVONAT**

A szerző doktori értekezésében összefoglalta az alternatív sugárhajtómű üzemanyagok előállításának szükségességét és jelentőségét, bemutatta az erre a célra kifejlesztett eljárásokat, továbbá ismertette a hulladékok (pl. műanyagok) sugárhajtómű üzemanyag előállításba való bevonásának főbb előnyeit és lehetőségeit (Fischer-Tropsch szintézis + paraffin "wax" hidrokrakkolás, olefin oligomerizáció + hidrogénezés, hulladék poliolefin krakkolás + hidrogénező minőségjavítás). Összefoglalta az említett tématerületeken megjelent publikációk főbb megállapításait, és azokat kritikailag értékelte.

A doktori értekezés kutatási tevékenységének fő célkitűzése alternatív sugárhajtómű üzemanyag keverőkomponensek előállítása volt biomassza alapú Fischer-Tropsch szintézisben keletkező nagy molekulatömegű paraffinelegyek hidrokrakkolásával, C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> olefinek oligomerizációjával és hulladék poliolefinek termikus krakkolásakor keletkező, nagy olefintartalmú, főleg C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub> szénhidrogéneket tartalmazó krakkfrakciók hagyományos kőolaj alapú petróleummal végzett együttes hidrogénező minőségjavításával.

Ennek keretében a szerző erősen savas Pt/H-zeolitokon hidrokrakkolt két különböző összetételű. biomassza alapú szintézisgázból előállított Fischer-Tropsch nehéz paraffinelegyet. Meghatározta az alapanyag összetétel, a zeolit szerkezetek, illetve a savas jellemzők C<sub>21+</sub> konverziókra, JET hozamokra és izoparaffin tartalmakra gyakorolt hatásait. A C4-C5 olefinekkel lefolytatott kísérletek során az alapanyag összetétel és a műveleti paraméterek hatásait vizsgálta az olefin konverziókra és a JET hozamokra. A hulladék polietilén/polipropilén krakkfrakció és finomítatlan (kéntartalmú) petróleum együttes minőségjavításakor tanulmányozta a krakkfrakció bekeverésének a cseppfolyós termékek kén- és aromástartalmát, illetve a kéntelenítési és az aromástelítési hatásfokokat befolyásoló hatását. Ezen kívül vizsgálta a nyert sugárhajtómű üzemanyagok főbb minőségi jellemzőinek változását is a műveleti feltételek függvényében, továbbá azok felhasználhatóságát.

Megállapította, hogy a vizsgált alapanyagokból az általa javasolt katalitikus rendszerekben gyakorlatilag kén- és aromásmentes, nyíltláncú paraffinokat nagy koncentrációban tartalmazó, kedvező égési jellemzőkkel rendelkező sugárhajtómű üzemanyag keverőkomponensek állíthatóak elő. (Az oligomer termékeknél azok hidrogénezését követően.) Ezek felhasználása jelentősen hozzájárul az EU és a légiközlekedés nemzetközi szervezetei által megfogalmazott irányelvek teljesítéséhez, valamint a környezetkárosító hatások csökkentéséhez.

Kulcsszavak: Fischer-Tropsch nehéz paraffin hidrokrakkolása, olefin oligomerizáció, hulladék poliolefinek krakkfrakciójának hidrogénezése

### PRODUCTION OF JET FUEL COMPONENTS FROM ALTERNATIVE SOURCES

### SZABINA TOMASEK

### **UNIVERSITY OF PANNONIA**

### DEPARTMENT OF MOL HYDROCARBON AND COAL PROCESSING

### ABSTRACT

The author summarized the requirements and importance of the alternative JET fuel production, methods developed for this purpose were presented, additionally the advantages and possibilities of involving wastes (e.g. plastics) into the aviation fuel production (Fischer-Tropsch synthesis + paraffin wax hydrocracking, olefin oligomerization and hydrogenation, waste polyolefin cracking and hydrogenation) were reported. Main findings of publications related to these subject areas were summarized and critically evaluated as well.

The main objective of the research work was to produce JET fuel blending components based on alternative sources including hydrocracking of Fischer-Tropsch paraffin mixtures of high molecular weight originated from biomass based synthesis gas, oligomerization of  $C_4$ - $C_5$  olefins and quality improvement of mixtures containing straight-run kerosene and olefin rich fractions (containing mainly  $C_9$ - $C_{16}$  hydrocarbons) of waste polyolefin cracking by heterogeneous catalytic hydrogenation.

In this work the author investigated the hydrocracking of two Fischer-Tropsch waxes originated from biomass source and having different carbon number distributions on strongly acidic Pt/H-zeolite catalysts. Effects of feedstocks composition, zeolite structures and acidic properties on conversion of  $C_{21+}$  hydrocarbons, JET yields and the isoparaffin contents were studied. In case of the oligomerization experiments effects of feedstock composition and the variation of selected process parameters on the olefin conversions and JET yields were investigated. In case of quality improvement of feedstocks containing straight-run kerosene (with sulphur content) and fractions produced with cracking of polyolefins (polyethylene/polypropylene) the effect of mixing ratio of olefinic fractions on the sulphur and aromatic contents of the liquid products as well as the hydrodesulphurization and hydrodearomatization efficiencies were studied. Additionally, the variation of main properties of the obtained JET fuels in a function of the cracked fraction content and the process parameters were investigated.

It was stated that high quality, practically sulphur and aromatic free JET fuel blending components, which contain paraffins in high concentration and provide advantageous burning properties, can be produced from the investigated feedstocks in the proposed catalytic systems. (In case of oligomerization a hydrogenation step is also needed). Application of these JET fuel blending components contributes to fulfil the requirements of the directives of EU and the International Aviation Associations, and to reduce the environmental impacts of the aviation.

**Keywords:** Fischer-Tropsch heavy paraffin hydrocracking, olefin oligomerization, hydrogenation of polyolefin cracked fractions

### HERSTELLUNG VON FLUGTURBINENKRAFTSTOFF-KOMPONENTEN AUS ALTERNATIVEN QUELLE

### SZABINA TOMASEK

### PANNONISCHE UNIVERSITÄT

### MOL LEHRSTUHL FÜR MINERALÖL- UND KOHLEVERARBEITUNG

### AUSZUG

In ihrer Doktorarbeit fasste die Autorin die Notwendigkeit und Bedeutung der Herstellung alternativer Flugturbinenkraftstoffe zusammen, stellte die hierfür entwickelten Methoden vor und beschrieb die Vorteile und Möglichkeiten der Einbeziehung von Abfällen (z. B. Kunststoffen) in die Herstellung von Flugturbinenkraftstoff (Fischer-Tropsch-Synthese + Paraffinwachs-Hydrocracken, Olefinoligomerisierung + Hydrierung, Polyolefin-Cracken + Verbesserung der Hydrierungsqualität). Sie fasste die wichtigsten Feststellungen der Publikationen in den betroffenen Themenbereichen zusammen und bewertete sie kritisch.

Das Hauptziel der Forschungsarbeit der Doktorarbeit war die Herstellung alternativer Flugturbinenkraftstoff-Mischkomponenten durch Hydrocracken von Paraffinmischungen mit hohem Molekulargewicht, die durch biomassebasierte Fischer-Tropsch-Synthese entstanden, durch Oligomerisierung von  $C_4$ - $C_5$ -Olefinen und durch mit konventionellem Petroleum aus Erdöl durchgeführte Hydrierungsqualitätsverbesserung von Krackfraktion mit hohem Olefingehalt, die beim thermischen Kracken von Abfall-Polyolefinen entstanden ist und hauptsächlich  $C_9$ - $C_{16}$ -Kohlenwasserstoffe enthält.

In diesem Zusammenhang führte die Autorin das Hydrockracken einer auf Biomasse Fischer-Tropsch-Komplexparaffinmischung zwei basierenden aus verschiedenen Zusammensetzungen auf stark sauren Pt/H-Zeolith-Katalysatoren durch. Sie hat die der Rohstoffzusammensetzung, der Zeolithstrukturen Auswirkungen und der Säureeigenschaften auf  $C_{21+}$ -Umwandlungen, Gas- und Flugkraftstoff Ertrag und Isoparaffingehalte bestimmt. Sie hat während der Experimente von C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Olefinen die Auswirkungen der Rohstoffzusammensetzung und der Betriebsparameter auf die Olefinumwandlungen und die Produktselektivität untersucht. Während der Oualitätsverbesserung der Abfallfraktion aus Polyethylen/Polypropylen und des unraffinierten (schwefelhaltigen) Petroleums untersuchte sie die Wirkung des Einmischens der Krackfraktion auf den Schwefel- und Aromatengehalt der flüssigen Produkte sowie auf die Entschwefelungs- und Aromatensättigungseffizienz. Außerdem untersuchte sie die Änderungen in den Hauptqualitätsmerkmalen der erhaltenen Flugturbinenkraftstoffe in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen und ihrer Verwendbarkeit.

Die Autorin stellte fest, dass in den von ihr vorgeschlagenen katalytischen Systemen aus der getesteten Rohstoffe schwefel- und aromatenfreie Flugturbinenkraftstoff-Mischkomponenten mit günstigen Verbrennungseigenschaften, die offenkettige Paraffine in einer hohen Konzentration enthalten, hergestellt werden können. (Bei oligomerisierten Produkten nach ihrer Hydrierung.) Ihr Einsatz trägt wesentlich zur Umsetzung der EU- und internationalen Luftfahrtrichtlinien und zur Verringerung der Umweltschäden bei.

**Schlüsselwörter**: Hydrocracken vom Fischer-Tropsch Schwer Paraffinen, Olefinoligomerisierung, Hydrierung der Krackfraktion von Kunstoffabfällen

# JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

Rövidítés	Kifejezés angolul	Kifejezés magyarul	
ACADE	Advisory Council for Aviation	Európai Légiközlekedési Kutatás és	
ACARE	Research in Europe	Innovációs Tanácsadó Testület	
ASTM	American Society for Testing and Materials	Amerikai Szabványügyi Testület	
BET	Brunauer-Emmett-Teller	-	
BJH	Barrett-Joyner-Halenda		
BMI	-	Butil-metil-imidazólium	
CODGLA	Carbon Offsetting and Reduction	Nemzetközi Légiközlekedés CO <sub>2</sub>	
CORSIA	Scheme for International Aviation	Ellentételezési és Csökkentési Tervezete	
DCOx	Decarbonylation/decarboxylation	Dekarbonilezés/dekarboxilezés	
EU	European Union	Európai Unió	
	Fourier Transform Infrared	Fourier Transzformációs Infravörös	
FT-IR	Spectroscopy	Spektroszkópia	
GTL	Gas-to-Liquid	Cseppfolyós szénhidrogének gázból	
HDO	Hydrodeoxygenation	Hidrogénező oxigéneltávolítás	
HDS	Hydrodesulphurization	Hidrogénező kéneltávolítás	
HDA	Hydrodearomatization	Hidrogénező aromástelítés	
IATA	International Air Transport Association	Nemzetközi Légiközlekedési Szervezet	
ICAO	International Civil Aviation Organization	Nemzetközi Polgári Repülési Szervezet	
LTFT	Low-temperature Fischer-Tropsch	Alacsony hőmérsékletű Fischer-Tropsch	
NRFI	National Renewable Energy Laboratory	Nemzeti Megújuló Energia Laboratórium	
PF	Polyethylene	Polietilén	
1L	Toryethylene	10% polietilén krakkfrakciót tartalmazó	
PE10	-	finomítatlan (kéntartalmú) petróleum	
		30% poljetilén krakkfrakciót tartalmazó	
PE30	-	finomítatlan (kéntartalmú) petróleum	
		Polietilén petróleum	
PE100	-	forrásponttartományú frakciója	
PETR	-	Petróleum	
PP	Polypropylene	Polipropilén	
	1019910991000	10% polipropilén krakkfrakciót	
PP10	_	tartalmazó finomítatlan (kéntartalmú)	
		petróleum	
		30% polipropilén krakkfrakciót	
PP30	-	tartalmazó finomítatlan (kéntartalmú)	
		petróleum	
<b>DD100</b>		Polipropilén petróleum	
PP100	-	forrásponttartományú frakciója	
RED	Renewable Energy Directive	Megújuló Energia Direktíva (Iránvelv)	
SILP	Supported ionic liquid catalyst	Hordozóra rögzített ionfolvadék	
USY	Ultrastable Y zeolite	Ultrastabilis Y zeolit	
Wax	-	Nehéz paraffinelegy	

### BEVEZETÉS

Napjainkban a környezetvédelem és a kőolajellátással kapcsolatos nehézségek miatt egyre nagyobb jelentőségűvé válik a sugárhajtómű üzemanyagok hulladékokból/melléktermékekből/megújuló forrásokból történő előállítása. Az elmúlt években, évtizedekben a légiközlekedés alternatív hajtóanyagainak előállítására több technológiát – pl. zsírsav/ zsírsav-észterek speciális hidrokrakkolása, Fischer-Tropsch szintézis, olefin oligomerizáció és hidrogénezés – is kifejlesztettek. A Fischer-Tropsch szintézis széles alapanyagbázisa, illetve az olefinek nagy mennyiségű rendelkezésre állása miatt az utóbbi két eljárás a jövőben várhatóan még nagyobb szerepet fog betölteni a sugárhajtómű üzemanyag előállításban. Ugyanakkor nincs megvalósított ipari eljárás a hulladék poliolefinek krakkolásakor nyert nagy olefintartalmú frakciók heterogén katalitikus hidrogénezésére nyíltláncú paraffinokká.

Az alacsony hőmérsékletű Fischer-Tropsch szintézis termékelegyének 30-70%-a C<sub>22+</sub> szénatomszámú, magas dermedéspontú szénhidrogén elegy, mely közvetlenül nem használható fel sugárhajtómű üzemanyagként. Minőségjavítására a szakirodalomban a hidrokrakkolást javasolták. A közölt kísérletekben leggyakrabban modell paraffinelegyeket, illetőleg szakaszos reaktorokat alkalmaztak. A valós, biomassza alapú szintézisgázból előállított Fischer-Tropsch paraffinelegyek folyamatos üzemmódú hidrokrakkolásáról csak nagyon kevesen számoltak be, ahogyan az erősen savas fém/zeolit katalizátorok Fischer-Tropsch paraffinelegy hidrokrakkolásban történő alkalmazásáról is hiányosak az ismeretek.

A hulladék alapú  $C_4$ - $C_5$  olefinek (pl. Fischer-Tropsch olefinek, poliolefinek krakkolása) JET célú oligomerizációja és azt követő hidrogénezése vagy a nagy olefintartalmú krakkfrakciók finomítatlan (kéntartalmú) petróleummal, kereskedelmi katalizátoron lefolytatott minőségjavítása egyaránt olyan kutatási területek, amelyekről a szakirodalomban vagy még nem, vagy csak modellvegyületek felhasználásával számoltak be.

A fentiek alapján kutatómunkám célja alternatív sugárhajtómű üzemanyag keverőkomponensek előállítási lehetőségének vizsgálata volt biomassza alapú szintézisgázból előállított Fischer-Tropsch paraffinelegyek hidrokrakkolásával,  $C_4$ - $C_5$  olefinek oligomerizációjával és hulladék poliolefinek termikus krakkolásakor keletkező, nagy olefintartalmú, főleg  $C_9$ - $C_{16}$  szénhidrogéneket tartalmazó krakkfrakciók hagyományos kőolaj alapú petróleummal végzett együttes hidrogénező minőségjavításával.

### 1. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ

Értekezésem ezen főfejezetében bemutatom a sugárhajtómű üzemanyagok jelentőségét (beleértve az alternatív forrásokból származókat is), az azokat alkotó vegyületeket és azok hatásait a minőségi jellemzőkre. Ismertetem a melléktermékek és/vagy hulladékok sugárhajtómű üzemanyag előállításba való bevonásának a szükségességét és az általam vizsgált módjait (Fischer-Tropsch szintézis nehéz maradékának átalakítása, olefinek oligomerizációja és hidrogénezése, poliolefinek krakkfrakciójának heterogén katalitikus hidrogénezése). Áttekintem a hidrokrakkolás reakciómechanizmusát, lehetséges kétfunkciós katalizátorait. Összefoglalom a Fischer-Tropsch paraffinelegyek fém/oxid illetve fém/zeolit katalitárorokon lefolytatott hidrokrakkolásának legfontosabb eredményeit, továbbá ismertetem a Fischer-Tropsch paraffinelegyek hidrokrakkolására szabadalmaztatott eljárásokat. Az olefin oligomerizációs alfejezetben szintén bemutatom a reakciómechanizmust és a lehetséges katalizátorokat. Összefoglalom az ionfolyadékok által katalizált oligomerizációs kísérletek főbb megállapításait, továbbá ismertetem a fontosabb szabadalmi bejelentések főbb oltalmi területeit. Ismertetem a poliolefinek krakkolásakor keletkező frakciók minőségjavítását tárgyaló közlemények főbb megállapításait, amelyekben a hidrogén atmoszférában lefolytatott kísérletek eredményeit tárgyalják.

# 1.1. Sugárhajtómű üzemanyagok alternatív forrásokból történő előállításának jelentősége

A légiközlekedés és- szállítás az egyik leggyorsabban fejlődő ágazat. A mindennapi élet szerves része, a modern világban egy különösen népszerű közösségi közlekedési és szállítási mód, melynek jelentősége évről évre egyre nagyobb [1, 2].

2015-ben a világon kb. 320 (**1. ábra**), Európában 40 millió tonna sugárhajtómű üzemanyagot használtak fel [3]. Az előrejelzések alapján a világ sugárhajtómű üzemanyag szükséglete régiónként eltérő mértékben – évente kb. 3-6%-kal – fog növekedni [3,4].

Ezzel párhuzamosan a káros környezeti hatások is tovább fokozódnak [5]. A légiközlekedés a világ összes antropogén szén-dioxid kibocsátásának kb. 2,6%-áért felelős. Utas- illetve tonnakilométerre vetített mennyisége (285 gCO<sub>2</sub>/km és

602 gCO<sub>2</sub>/tkm) – mely a többi közlekedési ágazattal szemben a legnagyobb – mégis problémát okoz [5-9].

A légiközlekedés által emittált szén-dioxidon (a világon kb. 850, EU-ban 120 millió tonna/év) kívül a vízgőz, a kén-oxidok, a nitrogén-oxidok és az el nem égett szénhidrogének egyaránt károsak a környezetre [10]. A nitrogén-oxidok különböző reakciókkal bontják az ózont, de előnytelen hatásukat – hasonlóan a kén-dioxidhoz – savas esők formájában is kifejthetik.



1. ábra: A világ sugárhajtómű üzemanyag igényének változása

A káros égéstermékek koncentrációja – a sugárhajtóművek korszerűsítése mellett – nagy hidrogéntartalmú, gyakorlatilag kén- és aromásmentes, viszonylag tisztán égő sugárhajtómű üzemanyagok felhasználásával csökkenthetőek. Ezek alternatív előállítását, illetve felhasználását közép- és hosszútávon több nemzetközi szervezet is ösztönzi. 2020-ra az ACARE 50%-kal, 2050-re 75%-kal kívánja csökkenteni az utaskilométerre vonatkoztatott szén-dioxid emissziót (bázisév: 2000, érték: 300 gCO<sub>2</sub>/km) [8, 11]. A Nemzetközi Légiközlekedési Szervezet (IATA) szintén 2020-ra 1,5%/év sugárhajtómű üzemanyag felhasználási hatékonyság növekedést irányzott elő. A 2020-2050 közötti időszakra célul tűzte ki a karbonsemleges növekedést a légiközlekedésben, valamint 2050-re a CO<sub>2</sub> emisszió 50%-os csökkentését (vonatkoztatási év: 2005, érték: 711 millió tonna) [12, 13]. A légiközlekedési ágazat karbonsemleges növekedését szolgálja az ICAO által kidolgozott CORSIA tervezet is (**1. melléklet**) [14]. Az alternatív hajtóanyagok felhasználását az Európai Unió a RED direktívával segíti elő [15]. Ebben 2020-ra 10e% megújuló forrásból előállított hajtóanyag felhasználását írja elő a közlekedésben. (Az elképzelések szerint ezt a részarányt 2030-ra 14e%-ra növelik (RED II) [16]). Az Unió ezen kívül évente 2 millió tonna biojet felhasználását is előirányozza 2020-tól [17]. Az alternatív sugárhajtómű üzemanyagok felhasználására a növekvő energiaszükséglet, a kőolajimport függőség csökkentésére irányuló törekvések és a jobb minőség iránti megnövekedett igény is ösztönzőleg hat.

# **1.2.** Sugárhajtómű üzemanyagok főbb komponensei és azok hatásai a hajtóanyag tulajdonságaira

A kitűzött környezetvédelmi célok – a sugárhajtóművek korszerűsítése mellett – ugyan az előbbiekben részletezett tulajdonságú alternatív hajtóanyagokkal teljesíthetőek lennének (megfelelő mennyiségben való rendelkezésre állás esetén), napjainkban a sugárhajtómű üzemanyagokat gyakorlatilag teljes egészében a kőolaj atmoszférikus desztillációjával és hidrogénezéssel állítják elő. Petróleum forrásponttartományú frakció értékes kísérőtermékként a hidrokrakkolás, a fluidkatalitikus krakkolás és a késleltetett kokszolás technológiájában is keletkezik. (Az utóbbi két esetben minőségjavító lépésre is szükség van).

A hagyományos módon előállított sugárhajtómű üzemanyagok nyíltláncú paraffin szénhidrogéneket (pl. 39%), telített gyűrűs cikloparaffinokat (pl. 43%), aromás vegyületeket (pl. 18%), és a kőolaj típusától, lelőhelyétől függően különböző koncentrációban kén-, nitrogén- és oxigéntartalmú komponenseket tartalmaznak [18].

A sugárhajtómű üzemanyagok égési tulajdonságait – melyet a nemkormozó lángmagassággal és a naftalintartalommal jellemeznek –, valamint a tömegre és a térfogatra vonatkoztatott energiatartalmakat a nyíltláncú és a gyűrűs szénhidrogének eltérő módon befolyásolják.

A paraffinok és az aromás szénhidrogének közül legkedvezőbb égési jellemzőkkel a szerkezetükből adódóan nagyobb hidrogén/szén arányú nyíltláncú paraffinok rendelkeznek. Habár a cikloparaffinok hidrogén/szén aránya kisebb a nyíltláncú paraffinokénál, az égési jellemzőket szintén kedvezően befolyásolják (**1. táblázat**) [19].

Legkedvezőtlenebb égési tulajdonságokkal az aromás szénhidrogének rendelkeznek. Az aromások magas lánghőmérséklettel égnek, aminek hatására az égőkamra falának élettartama jelentősen lecsökkenhet. Tökéletlen égésük ezen kívül hozzájárul a nagyobb mértékű részecske kibocsátáshoz is.

Tulaidanséa	Szénhidrogén típusa					
Tulajuolisag	n-paraffin	i-paraffin	cikloparaffin	aromás		
Fűtőérték, MJ/kg	+	+	0	-		
Fűtőérték, MJ/l	-	-	0	+		
Nemkormozó			1			
lángmagasság, mm	+	+	+	-		
Kristályosodási pont, °C		0/+	+	-		

1. táblázat: Szénhidrogén típusok hatása a sugárhajtómű üzemanyag tulajdonságokra

A tömegre és a térfogatra vonatkoztatott energiatartalmak szintén fontos sugárhajtómű üzemanyag jellemzők. A nagy hidrogéntartalmú, nyíltláncú paraffin szénhidrogéneknek a tömegre vonatkozatott, míg a cikloparaffinoknak és az aromásoknak – nagyobb sűrűségük miatt – inkább a térfogatra vonatkoztatott energiatartalmuk a kedvezőbb [20, 21].

A nagy repülési magasságokban, extrém időjárási körülmények között felhasznált sugárhajtómű üzemanyagok egyik legfontosabb jellemzője – a viszkozitás mellett – a kristályosodási pont (egyedi szénhidrogének esetén a fagyáspont). Értékét az n-paraffinok és az aromás szénhidrogének hátrányosan befolyásolják (**2. táblázat**).

Szénatomszám	Vegyület neve	Fagyáspont, °C
	n-hexil-benzol	-42
C	n-hexil-ciklohexán	-52
$C_{12}$	n-dodekán	-10
	4-metil-undekán	-68
	n-heptil-benzol	-40
C	n-heptil-ciklohexán	-47
$C_{13}$	n-tridekán	-6
	3-metil-dodekán	-60
	n-oktil-benzol	-39
C	n-oktil-ciklohexán	-20
$C_{14}$	n-tetradekán	6
	5-metil-tetradekán	-51

2. táblázat: Néhány kiválasztott egyedi szénhidrogén fagyáspontja

Az n-paraffin szénhidrogének molekulái alacsony hőmérsékleten könnyen közel kerülnek egymáshoz, kristályokat képeznek. Az izo- és cikloparaffin szénhidrogéneknél azonban sztérikus gátlás lép fel, aminek következtében a kristályszerkezet csak jóval nehezebben alakul ki [20-23].

Figyelembe véve az égési jellemzőket, az energiatartalmakat és az alacsony hőmérsékleti tulajdonságokat a sugárhajtómű üzemanyagok legkedvezőbb tulajdonságokkal rendelkező komponensei a ciklo- és az izoparaffinok. A cikloparaffinok koncentrációja a kőolajban 1% alatti, gazdaságos előállítási módjuk napjainkban még nem ismert.

A dolgozat célkitűzésének megfelelően az irodalmi áttekintés további részében csak az alternatív sugárhajtómű üzemanyagok – főleg a szénhidrogén elegyek – előállítási lehetőségeivel foglalkozom.

### **1.3.** A légiközlekedés alternatív hajtóanyagai

Az elmúlt években több vegyület - pl. cseppfolyós hidrogén, metán, alkoholok alkalmazástechnikai tulajdonságait is meghatározták sugárhajtómű üzemanyagként történő felhasználás céljából. Hátrányos tulajdonságaik – pl. tárolhatóság, kis sűrűség, alacsony lobbanáspont – miatt a sugárhajtómű üzemanyagok alternatív komponensei várhatóan a jövőben is a szénhidrogének, illetve a szénhidrogén elegyek lesznek. A következőkben először a dolgozat tématerületéhez nem, majd az ahhoz tartozó alternatív vegyületek, elsősorban szénhidrogének előállítási lehetőségeit foglalom össze és értékelem.

# 1.3.1. Sugárhajtómű üzemanyag előállítása természetes/hulladék zsírsavakból/zsírsav-észterekből

A légiközlekedés alternatív hajtóanyagainak előállítására legelterjedtebben a természetes/hulladék trigliceridek/zsírsavak speciális hidrokrakkolását javasolták a szakirodalomban [24-32]. Növényolajból/hulladék olajokból/állati zsiradékokból/ lipidekből sugárhajtómű üzemanyag előállításra a UOP/ENI, a Syntroleum vállalat és a Tianjin egyetem is fejlesztett ki eljárásokat [24]. A UOP/ENI megújuló forrásból JET-et előállító eljárásában első lépésben a zsírsav/zsírsav-észter tartalmú alapanyagból hidrogénező oxigéneltávolítással (HDO), dekarbonilezéssel és dekarboxilezéssel

 $(DCO_x)$  – propán, szén-monoxid, szén-dioxid és víz keletkezése mellett – hosszú szénláncú n-paraffinokat állítanak elő (**2. ábra**) (a dekarbonilező és dekarboxilező reakciókkal a zsírsav szénatomszámánál eggyel rövidebbet) [22]. Ezeket az alacsony hőmérsékleti tulajdonságok javítása céljából szelektív hidrokrakkolással C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> szénhidrogénekké alakítják át. Ekkor hidroizomerizáció is végbemegy, kísérő-termékként nagy izoparaffin tartalmú benzinfrakció is keletkezik [24, 25].

A UOP/Eni eljárásával előállított sugárhajtómű üzemanyagok lobbanáspontja (legalább 41 °C), kristályosodási pontja (legfeljebb -57 °C), energiatartalma (legalább 43,9 MJ/kg) túlteljesíti az érvényes sugárhajtómű üzemanyag szabvány előírásait. A hajtóanyag sűrűsége (kb. 761 kg/m<sup>3</sup>) a termék paraffinos jellege miatt kisebb az elvártnál [26, 27].



2. ábra: Triglicerid hidrogénezés során lejátszódó HDO és DCOx reakciók

### 1.3.2. Egyéb javaslatok sugárhajtómű üzemanyag előállításra

A UOP, az NREL (National Renewable Energy Laboratory) és a PNNL (Pacific Northwest National Laboratory) szervezetek biomassza pirolízisét és a pirolízisolaj szelektív hidrokrakkolását kombináló technológiájában a fás-szárú biomasszát fluidizáltágyas reaktorban, oxigénmentes környezetben 450-600 °C-ra hevítik, a keletkező olajat (hozam: 65-75%) a UOP licensze alapján benzinné, petróleummá és gázolajjá hidrokrakkolják [24, 25].

A Tianjin egyetem eljárásában a zsirsav-metil-észtereket "wide-cut" jetté (széles forrásponttartományú jet) alakítják át hidrogénezéssel, Kolbe reakcióval, hidro-

krakkolással és desztillációval. A hidrokrakkoló eljárás hasonló a UOP eljárásához, de annál jóval kisebb nyomáson üzemel. A hidrogén szükségletet a Kolbe reakcióban keletkező hidrogén fedezi [24, 25, 32, 33].

A közleményekben vizsgálták még a bioalkoholokból történő petróleum előállítás lehetőségét is [34-36]. Habár a technológia lépései – olefin előállítás az alkohol dehidratálásával, oligomerizáció, hidrogénezés és desztilláció – a kőolajiparban széleskörűen alkalmazott eljárások, a tématerület intenzív kutatómunkát igényel még a jövőben. Meg kell vizsgálni a nagyobb molekulatömegű alkoholok alkalmazási lehetőségét is, valamint növelni kell a nem étkezési célú alapanyagokból előállítható alkoholok hozamát.

Az alternatív sugárhajtómű üzemanyagot előállító eljárások közül a biomassza és a hulladék alapúak (beleértve a biohulladékokat is) iránt számottevő érdeklődés lesz a jövőben. A hulladékok bevonása a hajtóanyag előállításba különösen kedvező, hiszen a hulladékokból, nem étkezési célú növényekből, lignocellulózokból előállított hajtóanyagok a RED direktívában meghatározott 10e% kiszámításakor kétszeres szorzóval szerepelnek [15]. A hulladékok – pl. műanyagok – hajtóanyag előállításban való felhasználása csökkentené a lerakókban elhelyezett, belátható időn belül le nem bomló műanyag hulladékok mennyiségét.

A következőkben a – dolgozat célkitűzéseinek megfelelően – a Fischer-Tropsch nehéz paraffinelegyek sugárhajtómű üzemanyag célú hidrokrakkolásával, a könnyű olefinek oligomerizációjával, és a hulladék poliolefinek termikus krakkolásakor keletkező petróleum forrásponttartományú krakkfrakciók hidrogénező minőség-javításával kapcsolatos szakirodalmi közlemények főbb megállapításait mutatom be.

# 1.4. Sugárhajtómű üzemanyagok előállítása Fischer-Tropsch nehéz paraffinelegyek hidrokrakkolásával

A Fischer-Tropsch szintézist a két világháború között Franz Fischer és Hans Tropsch fejlesztették ki. Az eljárásban a földgázból, a kőszénből, a különböző kőolajszármazékokból, a biomasszából vagy a hulladékokból parciális oxidációval, autoterm reformálással és egyéb kombinált eljárásokkal szintézisgázt, illetve a CH<sub>2</sub> egységek összekapcsolásával széles forrásponttartományú szénhidrogén elegyet ("szintetikus kőolajat") állítanak elő. A CH<sub>2</sub> egységek összekapcsolását vas, kobalt vagy ruténium katalizátoron 200-250 °C, illetve 300-350 °C-on végezhetik. A

főreakciók a paraffinok, az olefinek és az alkoholok keletkezése. Mellékreakcióként lejátszódhat a vízgázreakció, a Boudouard diszproporcionálódás, a katalizátor oxidációredukció és koksz is keletkezhet [1, 37-42].

A "polimerizációszerű" reakciómechanizmus miatt a termékhozamok nehezen szabályozhatóak. A magas hőmérsékletű szintézisben főleg gáz- és benzin keletkezik, az alacsony hőmérsékletű szintézis termékeinek szénatomszáma pedig a középpárlatok és a paraffin waxok irányába tolódik el (**3. táblázat**) [43-46]. A  $C_{22+}$  szénatomszámú, szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotú paraffin waxok hozama 30-70% is lehet [45, 47, 48]. Szénatomszámuk elérheti, de akár meg is haladhatja a 120-at. Kereskedelmi forgalomban a Sasol és a Shell termékpalettáján közülük több is megtalálható (**2. melléklet**) [40].

3. táblázat: A Sasol I. üzem "szintetikus kőolajának" jellemző összetétele (%)

Magnavazás	Fe-LTFT	Fe-HTFT
Megnevezes	(ARGE reaktor)	(Kellog)
Gázok	17,6	43
C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> (benzinfrakció)	22,5	39
C <sub>13</sub> -C <sub>21</sub> (petróleum- és gázolajfrakció	21	6
C <sub>22</sub> -C <sub>30</sub> paraffinelegy ("közepes wax")	17	3
C <sub>31+</sub> paraffinelegy ("kemény wax")	18	2
Oxigenátok	3,9	7

Az alacsony hőmérsékletű Fischer-Tropsch szintézis elsődleges benzin terméke kis oktánszáma (~40) miatt közvetlenül nem használható fel motorhajtóanyagként. A középpárlatok alacsony hőmérsékleti tulajdonságai – az n-paraffinok magas fagyáspontja miatt – szintén nem felelnek meg a kívánalmaknak. A szintézis harmadik lépésében ezért további minőségjavító lépéseket végeznek [39-41, 46]. A könnyűbenzint izomerizálják, a nehézbenzint reformálják. A petróleum kristályosodási- és a gázolajfrakció dermedéspontját például hidroizomerizációval csökkentik [39, 40, 49, 50]. A nagy molekulatömegű paraffinelegy egy részét a tecnhnológia gazdaságosságának növelésére hidrokrakkolják. A Shell bintului üzemében, valamint az Oryx és az Escravos üzemekben a waxból középpárlatot, a Pearl GTL technológiában alapolajat állítanak elő [40, 48].

#### A nagy molekulatömegű paraffinelegyek hidrokrakkolásának reakciómechanizmusa

Az n-paraffinok kétfunkciós katalizátorokon végzett hidrogénező átalakításának tanulmányozásával több kutatócsoport is foglalkozott az elmúlt évtizedekben [51-55]. A mechanizmus jól ismert, azonban a C-C és a C-H kötések aktiválásának módjai mai napig vita tárgyát képezik. A klasszikus reakciómechanizmus szerint az n-paraffin első lépésben a fémes helyeken n-olefinné dehidrogéneződik. Ezt követően az n-olefin a Brønsted savas helyekhez diffundál, ahol protonálódik, karbéniumionná alakul át (3. melléklet) [52, 54]. A reakcióképes karbéniumion vázátrendeződhet és/vagy krakkolódhat. A krakktermék keletkezés egymással párhuzamos vagy egymást követő hidroizomerizációs és hidrokrakkoló lépések sorozata. Az átrendeződés alkil és hidridion vándorlással ("A" típus) vagy protonált ciklopropán köztitermék keletkezéssel ("B" típusú átrendeződés) történhet. Előbbiben az elágazások száma nem változik, csak azok helye, míg a "B" típusú átrendeződésnél az elágazások száma nőhet vagy csökkenhet [51-54, 58]. A hidrokrakkolódás a karbéniumion köztitermék β-bomlásával (a pozitív töltést hordozó szénatomhoz képest β-helyzetben lévő szénatomnál bekövetkező hasadás) megy végbe. Ekkor minden esetben kisebb szénatomszámú karbéniumion és olefin keletkezik. A karbéniumionok stabilitását figyelembe véve ötféle β-bomlás különböztethető meg (3. ábra).



3. ábra: Alkil-karbéniumionok β-bomlásának típusai

Az n-alkil-karbéniumion hidrokrakkolódása energetikailag kedvezőtlen ("D" típusú β-bomlás). Az egyszeresen elágazó karbéniumion "C" típusú β-bomlással egyenes szénláncú molekulatöredékekké krakkolódhat. Ennek sebessége az "A" és a "B" bomlásokénál jóval kisebb. Utóbbi lejátszódásához legalább 7 szénatom jelenlétére van szükség, míg az "A" típusú bomlás legalább 8 szénatomot igényel. A "B" típusú bomlásokkor elágazó és egyenes szénláncú vegyületek is képződnek. A legnagyobb reakciósebességű "A" típusú bomlásban kizárólag elágazó szénhidrogének keletkeznek. A hidroizomerizációt és a hidrokrakkolódást is figyelembe véve a reakciósebességek a következőképpen alakulnak [54, 58]:

"A" típusú  $\beta$ -bomlás > "A" típusú izomerizáció > "B" típusú izomerizáció ~ "B1" típusú  $\beta$ -bomlás ~ "B2" típusú  $\beta$ -bomlás > "C" típusú  $\beta$ -bomlás > > "D" típusú  $\beta$ -bomlás

A klasszikus mechanizmus utolsó lépése a krakktermékek hidrogéneződése. A hidrokrakkolódás/hidroizomerizáció mértéke a katalizátor Brønsted savcentrum koncentrációjának, a savas helyek erősségének, a dehidrogénező/hidrogénező funkciók egymáshoz viszonyított arányának, a savas és a fémes helyek távolságának, valamint az alkalmazott műveleti paramétereknek a függvénye [51]. Ideális hidrokrakkoláskor a dehidrogénező/hidrogénező, izomerizáló/krakkoló funkciók egymással egyensúlyban vannak [59, 60]. A hidrokrakkolás termékeloszlása ekkor szimmetrikus haranggörbével jellemezhető, a kiindulási vegyület szénatomszámának felénél található görbe maximummal [61]. Nem ideális esetben a hidrokrakkolódás termékei másodlagos krakkolódási folyamatokban vehetnek részt, a görbe maximuma a kisebb szénatom-számok felé tolódik el [40].

A dehidrogénező/hidrogénező funkciók egyensúlyát a Fischer-Tropsch paraffinelegyben jelenlévő oxigenátok képesek megváltoztatni. Az oxigenátok erősen adszorbeálódnak a katalizátor aktív helyein. Ennek következtében lecsökkentik a savas helyek számát, és így megnövelik a fémes/savas helyek egymáshoz viszonyított arányát. Előhidrogénezéssel eltávolíthatóak. Az előhidrogénezett alapanyag alkalmazása a katalizátor élettartamának növelése mellett akár 10-15 °C-kal is lecsökkentheti az azonos konverzió eléréséhez szükséges hőmérsékletet [62].

### A hidrokrakkolás katalizátorai

Az előző fejezet értelmében a hosszú szénláncú paraffinok hidrokrakkolása hatékonyan tehát kétfunkciós katalizátorokon hajtható végre [62-64]. A dehidrogénező/hidrogénező funkciót nemesfémek (Pt, Pd) és átmeneti fémek (Co, Mo, Ni, W) is betölthetik, az izomerizáló/krakkoló funkciót amorf oxidok, zeolitok, sziliko-

alumino-foszfátok stb. biztosíthatják [65-69]. Az ideális hidrokrakkoló katalizátorok dehidrogénező/hidrogénező funkciója elég erős ahhoz, hogy elegendő mennyiségű olefint állítson elő, és hogy a krakkoláskor keletkező olefineket gyorsan telítse. A dehidrogénezés/hidrogénezés reverzibilis folyamatok. Végbemenetelük és irányuk természetesen az alkalmazott reakcióhőmérséklettől is függ. Ezzel párhuzamosan az ideális hidrokrakkoló katalizátorok savas helyei sem túl gyengék, így nem játszódik le jelentős mértékben hidrogenolízis (fémes helyeken végbemenő krakkolódás és azt követő hidrogéneződés) [70]. Az ideális hidrokrakkoló katalizátoroknál a savas centrumokon lejátszódó reakciók, az izomerizáció és a krakkolódás a sebességet és a szelektivitást meghatározó lépések [71]. Ha a katalizátor kis dehidrogénező/ hidrogénező aktivitású, akkor kevés, olyan izoolefin deszorbeálódik csak, melynek a szénatomszáma megegyezik a kiindulási szénatomszámmal, illetve ezek hidrogéneződése is lassabbá válik, vagy egyáltalán meg sem történik [70].

### Fischer-Tropsch paraffinelegyek hidrokrakkolására lefolytatott kísérletek és azok főbb megállapításai

А Fischer-Tropsch paraffinelegyek hidrokrakkolhatóságát fém/oxidhordozós katalizátorokon széleskörűen vizsgálták a szakirodalomban [62, 72-76]. Leggyakrabban a műveleti paraméterek hidrokrakkoló aktivitásra és termékhozamokra gyakorolt hatásait tanulmányozták. Megállapították, hogy 350-400 °C hőmérsékleten, 20-70 bar nyomáson, 0,3-3,0 h<sup>-1</sup> folyadékterhelésen a NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a CoMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a NiW/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és a Ni/Siralox-40 katalizátorok alkalmasak középpárlatok megfelelő hozammal (8,4-87,0%) való előállítására Fischer-Tropsch paraffinelegyekből (4. táblázat) [72-76]. Megfigyelték továbbá, hogy a hőmérséklet, a tartózkodási idő és a hidrogén/szénhidrogén arány növelése kedvezően befolyásolja a C<sub>23+</sub> szénhidrogének konverzióját [62]. A hőmérséklet növelés kedvező hatását kinetikai okokra, a hidrogén/szénhidrogén arány növelésekor kapott nagyobb konverziókat pedig a reaktánsok és a termékek gőz/folyadékfázisbeli eltérő megoszlására vezették vissza. Nagyobb hidrogén/szénhidrogén arányoknál a reaktánsok és a termékek nagyobb hányada kerül át a gőzfázisba, a C23+ szénhidrogének a folyadékfázisban dúsulnak fel. A nagyobb molekulatömegű paraffinok tartózkodási ideje a katalitikusan aktív helyeken azonos folyadékterhelésnél – megnő, aminek hatására a C23+ szénhidrogének nagyobb mértékben konvertálódnak. A nyomás hatása ellentétes. A Leckel és munkatársai [62]

által lefolytatott kísérletben a nyomás növelésekor (35 bar-ról 70 bar-ra) a konverzió pl. 85%-ról 25%-ra csökkent. A nyomás változtatása az olefinek és a karbéniumionok koncentrációjára van hatással. Kisebb nyomáson nagyobb a dehidrogéneződés reakciósebessége; kinetikai hatások érvényesülnek. Ekkor nagyobb koncentrációban keletkeznek n-olefinek és karbéniumionok, melyek a hidrokrakkolás további reakciólépéseiben átrendeződhetnek, illetőleg hidrokrakkolódhatnak. A nyomás növelésével a dehidrogénező reakciók háttérbe szorulnak. Kisebb mértékű az olefin és a karbéniumion keletkezés. Termodinamikai hatások érvényesülnek. A folyamat alapvetően hőmérsékletfüggő.

Annak ellenére, hogy kisebb nyomáson nagyobb konverziókat lehet elérni, a katalizátor dezaktiválódásának elkerülése céljából a hidrokrakkolást nem célszerű 10 bar össznyomásnál kisebben végezni [72]. A Sasol kutatói szerint legalább 35 bar nyomást kell biztosítani [39].

A kétfuknciós hidrokrakkoló katalizátorok aktivitását a műveleti paraméterek mellett a hordozó savassága, a savas helyek eloszlása, a felület és a pórusok is befolyásolják [77-80]. A Lee és munkatársai [81, 82] által lefolytatott kísérletekben a hordozó savasságának középpárlat hozamokra gyakorolt hatásait vizsgálták. A tanulmányozott katalizátorok közül a  $C_{10}$ - $C_{20}$  szénatomszámú frakciók előállítására a 0,214 mmol/g savcentrum koncentrációjú Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és a 0,150 mmol/g savasságú NiMo/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorok voltak a legmegfelelőbbek.

A kétfunkciós katalizátorok másik fő komponense a dehidrogénező/hidrogénező aktivitással rendelkező fémkomponens. A fémek elősegítik a hidrokrakkolódás köztitermékének keletkezését, illetve a kokszelővegyületek hidrogénezésével biztosítják az aktív helyek hozzáférhetőségét az alapanyag molekulái számára [83]. Az átmeneti- és a nemesfémek közül utóbbiak rendelkeznek nagyobb dehidrogénező/hidrogénező aktivitással. Emiatt, illetve a Fischer-Tropsch szintézis termékeinek gyakorlatilag zérus kéntartalma miatt több kutatócsoport Pt- vagy Pd-tartalmú katalizátorokon vizsgálta a Fischer-Tropsch paraffinelegyek középpárlat célú hidrokrakkolásának lehetőségét [61, 84]. A nemesfémtartalmú hidrokrakkoló katalizátorok aktivitását és szelektivitását a katalizátor fémes/savas helyeinek aránya, azok egyensúlya, a nemesfém mennyisége, diszperzitása, illetve kristálymérete határozza meg [85].

## 4. táblázat: A fém/oxidhordozós katalizátorokon lefolytatott hidrokrakkoló kísérletek és azok főbb eredményei

Alapanyag	Katalizátor	Műveleti paraméterek, kísérleti körülmények	Konverzió	Hozamok	Hivatkozás
C <sub>10</sub> -C <sub>70</sub> Fe-LTFT wax	NiMo/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T= 350-380 °C, P=35-70 bar LHSV=0,35-1,0 h <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> /CH= 500-1500 ndm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> nagylaboratóriumi reaktorrendszer	26-84%	Gáz=1,6-11% Benzin= 2,1-13% Középpárlat=22-63%	62
FT paraffinelegy $C_{10}$ - $C_{20}$ tartalom: 24,2% $C_{20+}$ szénhidrogén tartalom: 75,8%	NiMo/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T=400 °C, P=50 bar Ni/Mo arány=0,3 katalizátor/alapanyag arány=5 mikroreaktor	89%	Gáz=3,7% Benzin=38,4% Középpárlat=47,0%	73
BP Fischer-Tropsch wax	NiMo/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CoMo/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mikroreaktor	5-100%	Petróleum=4,2-21% Gázolaj=4-36%	74
C <sub>10</sub> -C <sub>100</sub> Fischer-Tropsch paraffinelegy	Ni/Siralox-40 NiMo/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T=360 °C, P=70 bar, WHSV=2,8 H <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> /alapanyag arány=800 dm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> nagylaboratóriumi reaktorrendszer	52% 52%	Középpárlat=38,0% Középpárlat=39,0%	75
C <sub>10</sub> -C <sub>120</sub> Fischer-Tropsch paraffinelegy n-paraffin tartalom: 94% Sűrűség: 840 kg/m <sup>3</sup>	NiW/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P=70 bar, LHSV=0,5 h <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> /wax arány=1500:1 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> nagylaboratóriumi reaktorrendszer	20-80% (lefelé áramlás) 25-98% (felfelé áramlás)	Középpárlat=18,4-68,0% (lefelé áramlás) Középpárlat =21,2-69,4% (felfelé áramlás)	76
$C_{21}$ - $C_{34}$ paraffinelegy ( $C_{21+}$ tartalom: 99,6%)	Pd/(40%)SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T=400 °C, P=35 bar, τ=2h szakaszos üzemmód	76% (0,214 mmol/g savasság)	Középpárlat=45,0%	81
$C_{21}$ - $C_{34}$ paraffinelegy ( $C_{21+}$ tartalom: 99,6%)	NiMo/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> tartalom: 19, 26, 55, 70, 79%)	T=400 °C, P=60 bar, τ=2h szakaszos üzemmód	NiMo/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> tartalom: 26% 31,5%	Középpárlat=19,7%	82
Fischer-Tropsch paraffinelegy (20% petróleum, 30,8% gázolaj és 39,2% C <sub>22+</sub> tartalom)	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} T{=}319{-}355\ ^{\circ}C\\ P{=}35{-}70\ bar\\ H_2/alapanyag\ tömegarány{=}0,05{-}2,0\\ WHSV{=}0,5{-}3,0\ h^{-1} \end{array}$	0-100%	Középpárlat=60-87%	61, 84

Regali [86] Keogh [87] és munkatársaik a hidrokrakkolás szempontjából megfelelő nemesfémtartalomnak a 0,3-1,0%-ot találták. 1,0% feletti nemesfémtartalomnál már jelentősebb felület, pórusátmérő pórustérfogat és diszperzitás csökkenést tapasztaltak. A 0,3%-nál kisebb nemesfémtartalmú katalizátorok pedig néhány órát követően dezaktiválódtak. Ennek okai az alkén köztitermékek megnövekedett "tartózkodási ideje" a savas helyeken, illetve a nagyobb mértékben lejátszódó dehidrociklizációs és kondenzációs folyamatok voltak, amelyek kokszképződést és lerakódásokat okoztak [83, 86].

Az előzőeket figyelembe véve Calemma és munkatársai 0,3% platinát impregnáltak a SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hordozóra [61, 84]. A tanulmányozott alapanyagból a vizsgált műveleti feltételeknél 60-87% középpárlatot állítottak elő. A petróleum- és gázolaj frakciók aránya a kísérletek során 1,0-1,3 volt, 90% feletti konverziónál a legmagasabb hőmérsékleten 1,7. A hidrokrakkolódást megelőzően hidroizomerizáció is végbement. A petróleumfrakció izoparaffin tartalma 20-70%-ra, a gázolajfrakcióé 55-92%-ra nőtt. A petróleumfrakció kristályosodási pontja -50 °C-ra, a gázolajfrakció dermedéspontja -30 °C-ra csökkent. A konverzió növekedésével a  $C_{22}$  frakciók izoparaffin tartalmai (28-70%) szintén nagyobbak lettek. A kisebb konverzióknál keletkező izoparaffinok 60-65%-a egyszeresen elágazó volt. A konverzió növekedésével nagyobb mértékben mentek végbe konszekutív reakciók, ezért a többszörösen elágazó izomerek koncentrációja (35-40%) meghaladta az egyszeresen elágazókét. A termékben legnagyobb koncentrációban metil-elágazású (13-25%), kisebb koncentrációban (2-10%) etil-elágazású izomerek tazonosítottak.

Az n-paraffin szénhidrogének reakciókészsége a szénatomszámmal változik. A nagyobb szénatomszámú n-paraffinok reakcióképesebbek a kisebbeknél [88-90]. A reakciókészségbeli különbségeket több kutatócsoport is kísérleti eredményekkel igazolta. Voge és munkatársai [89] a hexadekán hidrokrakkolásakor 500 °C-on, 1 bar nyomáson 42%, a heptán azonos körülmények között végzett hidrokrakkolásakor 3% konverziót értek el. Rosetti és munkatársai [91] az oktakozán és a hexadekán eltérő reakciókészségét látszólagos aktiválási energia értékekkel támasztották alá. Az előbbi látszólagos aktiválási energiája számításaik alapján 134,3 kJ/mol, az utóbbié 128,9 kJ/mol. Ez gyakorlatilag megegyezik a Calemma, Debrabandere és Ribeiro vezette kutatócsoportok által közölt értékekkel [92-94]. A nagyobb molekulatömegű

szénhidrogének nagyobb reakciókészségét több kutató is azok erősebb fiziszorpciójával magyarázta [95, 96]. Az n-paraffinok reaktivitásának jellemzésére többen határoztak meg összefüggéseket. Voge és munkatársai szerint a szénatomszám-2 ( $C_{x-2}$ ) összefüggés használható [89]. Sie és munkatársai azonban az n-paraffinok reaktivitására hidrokrakkoláskor a szénatomszám-6 ( $C_{x-6}$ ), hidroizomerizációkor a szématomszám-4 ( $C_{x-4}$ ), összefüggések alkalmazását javasolták [53]. Az erősebb fiziszorpció és a nehezebb komponensek folyadékfázisban való feldúsulásának következtében a nagyobb szénatomszámú szénhidrogének nagyobb mértékben is izomerizálódnak [61, 88]. Az alapanyagösszetétel hatásait különböző szénatomszámú valós Fischer-Tropsch alapanyagelegyekkel (**5. táblázat**) jelen ismereteink szerint kizárólag Calemma és munkatársai vizsgálták [97].

Magnavazás	Könnyű wax,	Nehéz wax,	
Wegnevezes	m/m% (LW)	m/m% (HW)	
Benzin $(C_5-C_9)$	5	0	
Petróleum ( $C_{10}$ - $C_{14}$ )	25	7	
Gázolaj (C <sub>15</sub> -C <sub>22</sub> )	34	20	
Atmoszférikus maradék	36	73	
$(C_{22+})$		13	

5. táblázat: A vizsgált Fischer-Tropsch paraffinelegyek összetétele

A Pt(0,6%)/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron a kisebb molekulatömegű paraffinelegyből 60-82%, a nehezebb szénhidrogéneket nagyobb koncentrációban tartalmazóból 30-80% középpárlatot állítottak elő. A benzinfrakció hozama a vizsgált műveleti paramétereknél 10% és 30% között változott. A kisebb molekulatömegű paraffinokat tartalmazó waxból (LW) keletkező benzinfrakció 20-60%, a nagyobb molekulatömegű paraffinokat tartalmazóból (HW) előállított 60-75% izoparaffint tartalmazott. A HW jelű waxból előállított petróleum- és gázolajfrakciók izomer tartalmai 30-88% illetve 50-90% szintén nagyobbak voltak az LW jelű alapanyagból keletkezett petróleum- és gázolajfrakciók izoparaffin tartalmainál (10-68% és 32-88%).

### Zeolit katalizátorokon végzett kísérletek

A zeolitok nagy aktivitású, termikusan/hidrotermálisan stabilis anyagok. Alkalmazási lehetőségüket valós Fischer-Tropsch paraffinelegyek hidrokrakkolásában csak kevesen tanulmányozták [68, 98]. Eredményeket folyamatos üzemmódban lefolytatott, zeolit

katalizált Fischer-Tropsch wax hidrokrakkolásról csak Kobayashi és munkatársai [98] közöltek. A Béta, a ZSM-5 és a Mordenit zeolitok alkalmazhatóságát ezen kívül csak szakaszos rendszerekben, modell vegyületekkel pl. eikozán, oktakozán és hexatria-kontán vizsgálták [68, 99].

Kobayashi és munkatársai [98] a  $C_{18}$ - $C_{35}$  és a  $C_{19}$ - $C_{54}$  szénatomszámú Fischer-Tropsch paraffinelegyek Ni/Mordenit katalizátoron végzett, folyamatos üzemmódú hidrokrakkolásakor 0-38% benzint és 7-60% középpárlatot állítottak elő (**6. táblázat**). A frakcióhozamok mellett meghatározták a célfrakciók izo/n-paraffin arányait is. A benzinfrakcióban az izo/n-paraffinok aránya közel állandó értékű (8) volt. A petróleum frakcióban az izo/n-paraffinok arányai 8 és 10 között változtak, a gázolajfrakcióban 8-12 voltak.

Hodala és munkatársai a ZSM-5, a Béta, a Faujazit és a Mordenit zeolitokra 1% nikkelt impregnáltak [68]. A szintetizált katalizátorokat Si/Al mólarányukkal, savasságukkal és a Brønsted/Lewis savas helyek arányával jellemezték. Az általuk tanulmányozott katalizátorokon 21-100% eikozán konverziókat értek el, 12-34% gázfrakció keletkezése mellett. A ZSM-5 és a Faujazit katalizátorokon 28,1% és 14,9% aromás szénhidrogén is keletkezett. Az aromások hozamai a Mordenit és a Béta zeolitokon 6, illetve 1 % voltak. A konverziót tekintve legkedvezőbbnek a Ni/ZSM-5 katalizátort találták, ezért azon Fischer-Tropsch paraffinelegyet is hidrokrakkoltak. A vizsgált körülmények között a paraffinelegyből 89,4% cseppfolyós terméket, főleg C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> szénhidrogéneket (57%) állítottak elő. A kísérleti tevékenység során kapott konverziók, szelektivitások és a vizsgált katalizátorok szerekezetei, illetve savas jellemzői között összefüggéseket nem határoztak meg.

Egy további kísérletben [99] szintén a Mordenit és a Béta zeolitok alkalmazhatóságát tanulmányozták oktakozán és hexatriakontán hidrokrakkolásában. Az oktakozán és a hexatriakontán átalakítására használt 0,5% Pt-tartalmú Mordenit savassága 1,59 mmol/g, a Béta zeolité 0,89 mmol/g volt. A kísérleti tevékenység során a Pt/H-Mordeniten 3,9% és 28,1%, a Pt/H-Béta katalizátoron 25,9% és 32,5% JET frakció keletkezett. A Fischer-Tropsch termékelegy ( $C_5$ - $C_8$ : 1,1%,  $C_9$ - $C_{15}$ : 10,5%,  $C_{16}$ : 69,1%,  $C_{17+}$ : 19,3%) hidrokrakkolását 0,1% Pt-tartalmú Béta zeoliton (savasság: 0,73 mmol/g) hajtották végre. Ennek oka az volt, hogy az n- $C_{36}$  alapanyag hidrokrakkolásakor kapott termékhozamok a platina tartalommal (0,1% felett) gyakorlatilag már nem változtak. A kedvezőnek talált műveleti paramétereknél

(T=250 °C, P=1,5 bar,  $\tau$ =1 h) a paraffinelegyből 21,5% sugárhajtómű üzemanyagot állítottak elő. A kutatócsoport egy további kísérletében a kedvezőnek talált katalizátoron szakaszos üzemmódban elérhető sugárhajtómű üzemanyag hozamot vizsgálta a platina részecskeméretének (2,3-14,8 nm) a függvényében [100]. Sugárhajtómű üzemanyag előállításra (29,1 mol%) a 7,6 nm Pt részecskeméretű, Pt/H-Béta zeolit katalizátort találták a legelőnyösebbnek.

Alapanyag	Katalizátor	Műveleti paraméterek, kísérleti körülmények	Kon- verzió	Hozamok	Hivat- kozás
$ \begin{array}{c cccc} C_{18} - C_{35} \acute{es} & T = 320 - 400 ^{\circ} C, \\ C_{19} - C_{54} & P = 40 - 50 \text{ bar}, \\ paraffin- & LHSV = 1, 0 - 2, 0 \text{ h}^{-1}, \\ elegyek & H_2/sz\acute{e}nhidrog\acute{en} arány = 660 - \\ & 800 \text{ Ndm}^3/\text{dm}^3 \end{array} $		30-92%	Benzin=0-38% Petróleum=2-30% Gázolaj=5-30%	98	
Eikozán	Ni/ZSM-5 Ni/Faujazit Ni/Béta Ni/H-Mordenit	T=300°C, P=10 barg, τ=1 h, szakaszos üzemmód	~100% 75% 33% 21%	Gáz=12-34%	68
Sasol Wax H-1	Ni/ZSM-5	T=300°C, P=20 bar, τ=3 h szakaszos üzemmód	95,6%	Gáz=10,6% Benzin=57% Középpárlat=28%	68
Oktakozán Hexatria- kontán	Pt/H-Mordenit Pt/H-Béta	T=250°C, P=10 bar, τ=1 h szakaszos üzemmód	$\begin{array}{c} C_{28}:\\ 40,6\%,\\ C_{36}:\\ 90,9\%\\ C_{28}:\\ 98,9\%,\\ C_{36}:\\ 100\% \end{array}$	Petróleum=3,9% és 28,1% Petróleum= 25,9% és 32,5%	99

6. táblázat: A fém/zeolit katalizátorokon lefolytatott paraffin hidrokrakkoló kísérletek és azok főbb eredményei

### Szabadalmak Fischer-Tropsch paraffinelegyek középpárlat célú átalakítására

A Calemma és munkatársai által szabadalommal védett eljárásban [101] kétfunkciós katalizátoron szintetikus paraffinos keverékekből JET-et és egyéb értékes kísérőtermékeket (gázolajat és alapolajat) állítottak elő. Az eljárás első lépésében a főként lineáris paraffinokat tartalmazó, kénmentes alapanyagot kétfunkciós, a periódusos rendszer 6-10 csoportjainak valamely elemét 0,05-5,0 %-ban tartalmazó amorf katalizátoron (Si/Al mólarány=15-250, P/Al arány=0,1-5,0, pórustérfogat = 0,5-2,0 cm<sup>3</sup>/g, átlagos pórusátmérő = 3-40 nm, BET felület = 200-1000 m<sup>2</sup>/g) 200-450 °C hőmérsékleten, 50-150 bar nyomáson hidrokrakkolták. A reaktort elhagyó kb. 70% izoparaffint tartalmazó termékáramot atmoszférikus desztillációval C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> frakcióra,

benzinre (forráspont < 150 °C, hozam < 15 %) petróleumra és gázolajra választották szét. A 350 °C-nál magasabb forráspontú desztillációs maradékot a hidrokrakkoló egységbe recirkulálták. Abban az esetben, ha az alapanyag telítetlen szénhidrogéneket, oxigenátokat 5% feletti koncentrációban tartalmazott a hidrokrakkolást célszerűen fém/oxid katalizátoron végzett hidrogénezés előzte meg. A legfeljebb 380 °C forráspontú frakciót ezt követően hidroizomerizálták, a nehezebb szénhidrogéneket hidrokrakkolták. Az izomerizált terméket a hidrokrakkolás könnyebb termékével együtt desztillációval választották szét. A második desztillációs egységben elválasztott petróleumfrakció kristályosodási pontja -47 °C alatti volt.

Egy, a Mobil kutatói által kidolgozott hidrokrakkoló eljárással a 175-455 °C forrásponttartományú hidrogénezett Fischer-Tropsch termékből kétlépéses frakcionálást követően 260-425 °C hőmérsékleten, 7-55 bar nyomáson, 0,5-5,0 h<sup>-1</sup> folyadék-terhelésnél, legalább 12 Si/Al mólarányú zeolit katalizátoron állítottak elő -58 °C kristályosodáspontú petróleumot [102].

Az Exxon kutatói szabadalmukban [103] a Fischer-Trospch paraffinelegyet egy kisebb forráspontú (FP < 288 °C) oxigenátokban dús és egy 288 °C<sup>+</sup> forráspontú, 93 °C olvadáspontú, oxigenátot nem tartalmazó frakcióra választották szét. Utóbbit Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/F katalizátoron 330-370 °C hőmérsékleten, 0,5-1,0 h<sup>-1</sup> folyadékterhelésen, 35-70 bar nyomáson, 700-1250 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> hidrogén/szénhidrogén aránynál hidrokrakkolták, majd a C<sub>5+</sub> terméket az első lépésben előállított kisebb forráspontú, oxigenátdús frakcióval elegyítették. Az így kapott szénhidrogénelegy dermedéspontja 4-21 °C, viszkozitása 100 °C hőmérsékleten előnyösen 6-20 mm<sup>2</sup>/s volt. A középpárlat elválasztását követően a nagy molekulatömegű szénhidrogéneket Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/F katalizátoron újból hidrokrakkolták, -54 °C kristályosodási pontú petróleumot előállítva.

Paraffinos alapanyagból (előnyösen C<sub>16+</sub> szénhidrogének, dermedéspont: 10-65,6 °C) nemesfém/Béta vagy nemesfém/USY zeoliton végzett hidrokrakkolással, illetve kisebb pórusméretű nemesfémet tartalmazó hidroizomerizáló katalizátoron (ZSM-23, ZSM-48, SAPO-11) lefolytatott n-paraffin átalakítással prémium minőségű, izoparaffinban dús, kedvező alacsony hőmérsékleti tulajdonságokkal rendelkező sugárhajtómű üzemanyag előállítására szintén kértek oltalmat az Exxon Mobil kutatói [104].

Egy másik szabadalomban [105] a 245 °C-nál magasabb forráspontú Fischer-Tropsch terméket JET céllal hidroizomerizálták. A hidroizomerizáló reaktort elhagyó áramot a C<sub>5</sub>-245 °C forráspontú frakcióval elegyítették. A 370 °C<sup>+</sup> forráspontú maradékot recirkuláltatták. Szabadalmukban több nemesfém/átmenetifém-tartalmú oxid és zeolit katalizátorra is oltalmat kértek.

Sonnemans és munkatársai [106] wax-tartalmú alapanyagokból alacsony kristályosodási pontú petróleum és/vagy alacsony dermedés- és zavarosodási pontú gázolaj előállítására alkalmas eljárásra nyújtottak be szabadalmi kérelmet. A hidrokrakkolást a VIB és a VIIIB csoport fémein, nagy pórusméretű zeoliton pl. Y típusú végezték, amit közepes pórusméretű molekulaszitán pl. szilikoaluminofoszfáton lefolytatott paraffinmentesítés követett. A hidrokrakkolás és a paraffinmentesítés műveleti paraméterei előnyösen 315-427 °C, 50-150 bar nyomás, 0,5-5,0 h<sup>-1</sup> folyadék-terhelés, 265-1780 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> hidrogén/szénhidrogén arány voltak. Az eljárással előállított petróleum kristályosodási pontja előnyösen -60 °C alatti volt.

Eljárást paraffinos sugárhajtómű üzemanyagok waxokból (forráspont > 345 °C) történő előállítására az Esso munkatársai is kidolgoztak [107]. Az egy-/kétlépéses hidrokrakkolás katalizátorai előnyösen Pd/Faujazit, vagy Nikkel-szulfid/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> voltak, hőmérséklete: 260-400 °C, nyomása: 70-140 bar, folyadékterhelése: 0,5-2,0 h<sup>-1</sup>, hidrogén/szénhidrogén aránya: 53-1780 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. Az előállított sugárhajtómű üzemanyag kristályosodási pontja -88 °C alatti volt.

### Ipari eljárások nagy molekulatömegű Fischer-Tropsch paraffinelegyek átalakítására

Ebben az alfejezetben a Fischer-Tropsch nehéz paraffinelegyek motorhajtóanyag célú átalakítására alkalmas ipari hidrokrakkoló/hidroizomerizáló eljárásokat mutatom be.

A Chevron ISOCRACKING eljárását a középpárlatok szulfid állapotú, átmenetifém tartalmú, kétfunkciós oxidhordozós katalizátoron minél nagyobb hozammal való előállítására fejlesztették ki [58]. Az Oryx és az Escravos GTL üzemekben a Ficher-Tropsch paraffinelegyek hidrokrakkolására az egylépéses változatát alkalmazzák. A műveleti paraméterek 350 °C hőmérséklet, 70 bar nyomás, 1,2 h<sup>-1</sup> folyadékterhelés. A keletkező termékelegy 3-4%-a  $C_3$ - $C_4$  szénhidrogén, 20-30%-a benzin, 65-75%-a középpárlat (konverzió: 65%). Az át nem alakult, 360 °C-nál magasabb forráspontú paraffinelegyet a termékszétválasztást követően a hidrokrakkoló reaktorba recirkulálják. A benzinfrakció kis oktánszáma miatt (KOSZ: 50-55) a vízgőzös pirolízis alapanyaga. A középpárlat nem megfelelő sűrűsége miatt (**7. táblázat**) dízelgázolaj keverő-komponens [108-110].

Jellemzők	Középpárlat
Forráspont tartomány, °C	151-334
Sűrűség, kg/m <sup>3</sup>	769-777
Cetánszám	72
Viszkozitás, mm <sup>2</sup> /s (40 °C)	2,0-2,4
Lobbanáspont, °C	58
Dermedéspont, °C	-15
Fűtőérték, MJ/kg	43,8

7. táblázat: Az ISOCRACKING eljárás középpárlatának főbb minőségi jellemzői

Fischer-Tropsch paraffinelegy középpárlat célú hidrokrakkolására a Shell is fejlesztett ki eljárást (**4. ábra**) [111, 112]. A Pearl GTL és a bintului Fischer-Tropsch üzemekben a Shell integrált Fischer-Tropsch technológiájának harmadik lépésében a nagy szénatomszámú szénhidrogének átalakítását – hidrokrakkolását/hidroizomerizációját – nemesfém/oxidhordozós katalizátoron végzik. Ekkor ~50% dízelgázolajat, 30% motorbenzint és JET terméket állítanak elő, kis mennyiségű gáztermék keletkezése mellett. Az izomerizáló és krakkoló reakciókat állóágyas reaktorban 300-350 °C hőmérsékleten, 30-50 bar nyomáson végzik. A nehéz terméket recirkulálják. A nagy molekulatömegű paraffinok krakkolása/izomerizálása mellett a technológiában végbemegy az olefinek hidrogénezése és megtörténik az oxigenátok elválasztása is [111, 112].



4. ábra: A Shell paraffin átalakító eljárásának egyszerűsített folyamata (SZ: kisebb szénatomszámú termékek elválasztása, D: desztilláció)

A petróleum- és a gázolajfrakciók paraffinos jellegükből adódóan kiváló égési jellemzőkkel rendelkeznek (8. táblázat). A keletkező benzinfrakció vegyipari alapanyag, keverőkomponensként csak oktánszámnövelés után használható. A Shell eljárása a termék szempontjából rugalmas; petróleum és gázolaj üzemmódban egyaránt működtethető (**5. ábra**) [111, 112].

Jellemzők	Gázolaj	Petróleum
Forráspont tartomány, °C	250-360	150-250
Sűrűség, kg/m <sup>3</sup>	780	750
Dermedéspont,°C	-10	-
Nemkormozó lángmagasság, mm	-	>50
Kristályosodási pont, °C	-	-47

8. táblázat: A szintézis termékeinek főbb jellemző tulajdonságai



5. ábra: Termékhozamok maximális gázolaj és petróleum üzemmódokban

### 1.5. Műanyag hulladékok újrahasznosítása és a kémiai újrahasznosításkor keletkező frakciók felhasználhatósága

A világon és az Európai Unióban+Norvégiában+Svájcban előállított műanyag mennyisége 2016-ban 335, illetve 60 millió tonna volt [113]. A műanyagok kiváló tulajdonságaik hatására – kis tömeg és a tartósság – hamar kiváltották a hagyományos szerkezeti anyagok egy részét. A felhasználással párhuzamosan a belőlük keletkező műanyag hulladék mennyisége (kb. 50%-a az éves termelt mennyiségnek) is nagyobb lett. Napjainkra a műanyagok a települési szilárd hulladékok fő alkotói lettek [113, 114]. A legnagyobb mennyiségben felhasznált műanyagok az általában 1 évnél is rövidebb élettartamú poliolefinek (polietilén és a polipropilén), amit a polivinil-klorid, a polisztirol és a polietilén-tereftalát követ (**6. ábra**). A legjelentősebb hulladékforrás – a felhasználást is tükrözve – (**7. ábra**) a csomagoló és az építőipar [113, 115].

A műanyag hulladékok mennyiségének csökkentésére az Európai Unió direktívákat fogalmazott meg. A 2008/98/EC direktíva keretében pl. 2020-ra a háztartási és a háztartási jellegű hulladék 50%-át kell újrahasználni vagy újrahasznosítani, a csomagoló

és az építőiparban keletkezőnek pedig a 70%-át [116]. A cél globális szinten a hulladékok égetésének és lerakásának visszaszorítása, az újrahasználat és az újrahasznosítás előtérbe helyezése, valamint a hulladékok keletkezésének a megakadályozása [117, 118]. Ennek ellenére a műanyag hulladék 27,3%-át még napjainkban is hulladéklerakó telepeken helyezik el (EU28+Svájc+Norvégia) [113]. A deponált műanyag hulladék mennyisége ugyan évről évre csökken, a helyzet messze nem kielégítő.





6. ábra: Műanyagok típusonkénti felhasználása Európában

### 7. ábra: Műanyag felhasználás szektoronkénti megoszlása Európában

A hulladék műanyagok kezelésére leggyakrabban az égetést (41,6%) és a mechanikai újrahasznosítást (~30%) alkalmazzák. Az égetés során mérgező gázok, dioxinok, furánok, nitrogén- és kén-oxidok kerülnek a légkörbe [114, 115], a mechanikai újrahasznosítás pedig csak abban az esetben gazdaságos, ha elegendő mennyiségben áll rendelkezésre a szelektíven gyűjtött, nagy tisztaságú műanyag [117]. További hátrányként megemlíthető még, hogy a mechanikai újrahasznosítás folyamatában az alkalmazástechnikai tulajdonságok is romolhatnak. A hátrányok a kémiai újrahasznosítással kiküszöbölhetőek [113]. A krakkolás a kémiai újrahasznosítás lehetséges technológiai megoldása, mellyel a műanyagokat viszonylag magas hőmérsékleten (400-600 °C) inert atmoszférában alakítják át gázokká és cseppfolyós szénhidrogénekké.

A hulladék műanyagok termikus/katalitikus krakkolása napjainkban népszerű kutatási terület. Több közlemény is foglalkozott a "hulladék" átalakításával, a reaktor típusának és a krakkolási körülményeknek termékhozamokra és termékösszetételekre gyakorolt hatásainak a tanulmányozásával [119-143]. A kísérleteket a legtöbb esetben szakaszos üzemmódban hajtották végre [119, 123, 124, 128-140]. A méretnövelt berendezésekben, folyamatos üzemmódban végzett krakkolás gyakorlati szempontból különösen nagy jelentőségű. Ennek ellenére az ilyen rendszerekben lefolytatott kísérletekről [117, 125, 126, 141-143] lényegesen kevesebb információ érhető csak el, mint a szakaszos üzemmódban végrehajtottakról.

A polietilén és a polipropilén termikus krakkolására lefolytatott kísérletekben 400-600 °C hőmérsékleten 29-95% nagy olefintartalmú cseppfolyós termék, 71-5% olefindús gáztermék keletkezett (**4. melléklet**) [119-142]. A kokszszerű anyag hozama poliolefinek krakkolásakor általában 1-3% közötti. A gázfrakció polipropilén krakkolásakor legnagyobb részarányban propilént, propánt, a polietilénnel (LDPE és HDPE) végrehajtott kísérletekben etilént és etánt tartalmazott. A propilén részaránya a polipropilén krakkolásakor keletkező gázfrakcióban 16-70%, a propáné 5-26%, a buténé 9-20%, a butáné 1-9% közötti volt. A polietilén krakkolásakor keletkező gáztermékben 4-45% etilén, 0,1-29% etán, 9-27% butén és 0-23% bután volt jelen (**5. melléklet**) [117, 128-131, 138, 142].

A kémiai újrahasznosítás mértéke jelenleg 1% alatti [144]. Elterjedését egyelőre a keletkezett termékek további hasznosításának kérdése korlátozza. Addig, amíg nem tisztázott a kémiai újrahasznosításkor keletkező gáz- és cseppfolyós halmazállapotú frakciók felhasználása, nem várható a krakkolással és az elgázosítással történő műanyag újrahasznosítás ugrásszerű elterjedése.

A termikus/katalitikus krakkoláskor keletkező könnyű olefinek - az FCC üzemben keletkező kis szénatomszámú olefinekkel együtt - alapanyagai lehetnének a direkt/ indirekt alkilezésnek illetve az oligomerizációnak is. Az etilént és a propilént ismételten fel lehetne használni a műanyaggyártás monomerjeiként. Az ismételt polimerizáció/ motorhajtóanyag célú oligomerizáció a kőolajimport függőség csökkentése mellett növelné a kőolajfinomítók termékrugalmasságát (benzin vagy középpárlat cél) és

lehetővé tenné a petrolkémia/motorhajtóanyag előállítás nagyobb mértékű piackövetését is [145].

A poliolefin krakkoláskor keletkező cseppfolyós termékek szénhidrogének elegyei, minőségjavításukra ezért kézenfekvő megoldás lehetne a kőolajfinomítói struktúrába történő integrálás [117, 129, 130]. A cseppfolyós krakkfrakciókat a kéntelenítő eljárást megelőzően a hagyományos kőolajalapú frakciókhoz lehetne keverni. Ez különösen előnyös megoldás lenne mivel a kéntelenítés és az aromástelítés mellett egyidejűleg végbemenne az olefinek gyakorlatilag teljes mértékű telítése is. Az olefinek bizonyos fokú telítése elengedhetetlen a motorhajtóanyag célú felhasználás szempontjából [146]. A reakcióképes olefinek a tárolás közben autooxidációs és oligomerizációs folyamatokban vehetnek részt. A peroxidgyök és az olefinből keletkező szénhidrogéngyök reakciójában gyantaszerű vegyületek keletkeznek, amik a felhasználás során eltömhetik az üzemanyag szűrőket és lerakódásokat okozhatnak a hajtóanyag ellátó rendszerekben [18, 147, 148]. Az olefinek nem kívánatos komponensei a sugárhajtómű üzemanyagoknak [149], de koncentrációjukat közvetlen/ közvetett módon a motorbenzin és a dízelgázolaj termékszabvány is korlátozza [150, 151].

Az oligomerizáció ugyan egy ismert eljárás, a kémiai újrahasznosítás termékeinek sugárhajtómű üzemanyag célú átalakítására jelen ismereteink szerint még nem alkalmazták. A cseppfolyós krakkfrakció folyamatos üzemmódban végzett, sugárhajtómű üzemanyag célú minőségjavítása szintén nem ismert. A továbbiakban ezért a **8. ábrán** kiemelt reakcióutak sugárhajtómű üzemanyag előállításra való alkalmazhatóságát mutatom be, illetve vizsgálom meg.



8. ábra: Műanyag hulladékok kémiai újrahasznosításakor keletkező frakciók és azok sugárhajtómű üzemanyag célú hasznosítási lehetőségei

### 1.5.1. Olefinek oligomerizációja

A könnyű olefinek oligomerizációja és az azt követő hidrogénezés a környezetbarát, tisztán égő sugárhajtómű üzemanyagok előállításának egy lehetséges megoldása [152]. Az eljárás jelentősége a motorhajtóanyagok minőségi követelményeinek szigorodása miatt évről évre egyre nagyobb [153]. Hidrogénezett terméke – hasonlóan a Fischer-Tropsch paraffinelegyek hidrokrakkolásakor kapotthoz – izoparaffinban dús. Az eljárás további előnye, hogy alkalmazásával a középpárlat/motorbenzin arány (Európában kb. 2,6:1) is növelhető [154, 155].

### Az oligomerizáció alapanyagai

Az oligomerizáció alapanyagai (9. táblázat) 3-6 szénatomszámú olefineket nagy koncentrációban tartalmazó, kevésbé értékes szénhidrogén elegyek, melyek különböző petrolkémiai (pl. vízgőzös pirolízis) és hagyományos kőolajfinomítói eljárásokban (pl. katalitikus krakkolás, dehidrogénezés, olefin izomerizáció) vagy a Fischer-Tropsch szintézisben is keletkezhetnek [156-158].

Komponens	Katalitikus krakkolás	Vízgőzös pirolízis*	Dehidro- génezés	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

9.	táblázat: Az	z oligomer	izáció lehe	etséges ala	nanvagaina	ık összetétele
/•	tablaLat. 11	2 ongomer	izacio icito	useges and	ipanyagama	IK USSZCICICIC

\* a butadién extrakciója után, \*\* vízgőzös pirolízis 4 szénatomszámú n-olefinjeinek izomerizációja

### Az oligomerizáció reakciómechanizmusa

A sav által katalizált oligomerizáció a klasszikus Withmore típusú karbéniumionos mechanizmust követi [159]. Ezt az izobutén példáján szemléltetem (**9. ábra**). A klasszikus karbéniumionos mechanizmus első lépésében a Brønsted savról proton addícionálódik az izobuténre, tercier karbéniumion közti termék keletkezik [159]. Ez a tercier karbéniumion elektrofilként viselkedik, és egy újabb izobutén molekulával reagálva 8 szénatomos karbéniumiont képez. Ekkor protonvesztéssel lánczáródás történhet, 2,4,4-trimetil-pent-1-én és 2,4,4-trimetil-pent-2-én keletkezhet. Abban az esetben, ha a karbéniumion elég stabil a lánczáródás lassabban megy csak végbe, trimerek és tetramerek képződnek. A trimer keletkezés köztiterméke a dodecil-karbéniumion, mely átrendeződhet úgy, hogy a töltés a molekula láncán belül legyen (Wagner-Meerwein átrendeződés), majd deprotonálódhat. Ha a dodecil-karbéniumionra újabb izobutén molekula addícionálódik, akkor 16 szénatomos karbéniumion keletkezik, amely az előzőeknek megfelelően átrendeződést és protonleadást követően tetraizobutén izomerek keletkezéséhez vezethet [160].

Ha az alapanyag egyenes láncú olefineket, pl. lineáris buténeket is tartalmaz, akkor kodimerek képződhetnek. Ekkor a karbéniumion nem csak az izobuténnel, hanem az 1-buténnel, valamint a 2-buténnel is reakcióba léphet. A lineáris butének addíciójakor protonleadás után a 2-buténből trimetil-pentének, az 1-buténből dimetil-hexének keletkeznek (**10. ábra**). A kodimerek képződésének kicsi a sebessége. A reakció a lineáris butének addíciója után leáll [161].



# 9. ábra: A savkatalizált oligomerizáció reakciómechanizmusa az izobutén példáján szemléltetve



10. ábra: A savkatalizált oligomerizáció reakciómechanizmusa lináris buténeket is tartalmazó alapanyagnál
Mellékreakcióként lejátszódhat kettőskötés- és vázizomerizáció, krakkolódás, aromásképződés, hidridion átvitel, de koksz is keletkezhet [162, 163]. A kettőskötés izomerizáció csak C<sub>4</sub> és annál nagyobb szénatomszámú olefineknél 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 C<sub>7</sub> és annál nagyobb szénatomszámú olefineknél kell számolni, de lejátszódásuk valószínűsége a kisebb szénatomszámú olefinek esetében sem zárható ki teljes mértékben. A hidrogén-transzfer reakciók termékei aromás vegyületek. A hat és annál kisebb szénatomszámú olefinek szénlánca túl rövid ahhoz, hogy krakkolódjon alacsonyabb hőmérsékleten (100-300 °C), ezért a krakkolódás csak az oligomerizáció után játszódhat le. A hét és annál nagyobb szénatomszámú olefineknél a krakkoló és oligomerizációs reakciók egymással párhuzamosan mennek végbe. A két utóbbi reakció lejátszódásának mértékét a szénatomszám eloszlás, valamint az alkalmazott hőmérséklet is jelentősen befolyásolja [40].

#### Az oligomerizáció katalizátorai

Az oligomerizáció savas katalizátorokon homogén és heterogén fázisban is végezhető [164]. Kezdetben az oligomerizációs reakciókat foszforsavval, majd szilárd hordozóra rögzített foszforsavval folytatták le. A szilárd foszforsav katalizátor előállítása olcsó, élettartama viszont rövid (legfeljebb fél év). Ezen kívül a dezaktiválódott katalizátor elhelyezése és semlegesítése környezetvédelmi szempontból is aggályos [165-167].

A zeolitok a hagyományos katalizátorok lehetséges alternatívái az oligomerizációs folyamatokban [168, 169]. Kevésbé aktívak, mint a foszforsav, alkalmazásuk ezért magasabb hőmérsékletet igényel [170].

Laboratóriumi kísérleteket ioncserélő gyanta katalizátorokkal is végeztek [171-174]. A gyanta természetéből adódóan szűréssel vagy dekantálással egyszerűen elválasztható a termékelegytől, így az előállított termék nagy tisztaságú. A katalizátor nem minden egyes ciklus után igényel regenerálást, ezért a technológia katalizátorköltsége is alacsonyabb. A gyanták saverőssége összemérhető az ásványi savakéval, a környezetre és az élőlényekre mégsem jelentenek veszélyt [175]. Termikus stabilitásuk nem megfelelő, ami az exoterm hőszínezetű oligomerizációban könnyen a katalizátor degradációjához vezethet [176]. Az elmúlt években az ionfolyadékokkal végrehajtott oligomerizációs kísérletek száma lényegesen nagyobb lett [159]. Az ionfolyadékok szerves kationból és szerves vagy szervetlen anionból felépülő sórszerű vegyületek. Környezetbarát, ún. "zöld" oldószerek, 100 °C alatti olvadásponttal. Tulajdonságaik az anionok és a kationok megfelelő megválasztásával módosíthatóak [177]. Szelektívek, szilárd hordozóra rögzítve a termékelegytől egyszerűen elválaszthatóak [178]. Az ionfolyadékok kedvező tulajdonságai miatt a következőkben részletesebben ezek oligomerizációs alkalmazását mutatom be.

#### Olefinek ionfolyadékos oligomerizációjára lefolytatott kísérletek és azok főbb megállapításai

A klóraluminát típusú Lewis savas ionfolyadékokat  $C_2$ - $C_8$  alkének oligomerizációjára – fémkomplexek vagy fémsók hozzáadása nélkül – több kutatócsoport is sikeresen alkalmazta [179-181]. Stenzel és munkatársai [182] [1-butil-3-metilimidazólium][klóraluminát]/0,1 mol ekvivalens AlCl<sub>3</sub> ionfolyadékon etil-alumínium-diklorid jelenlétében (0,1 mol ekvivalens) az 1-buténből, 1-penténből, 1-hexénből és 1-okténből atmoszférikus nyomáson 4-30% oligomert (szinte kizárólag dimereket) állítottak elő (**10. táblázat**).

Egy másik kísérletben az N,N-butilpiridinium-klorid, az 1-metil-3-etilimidazoliumklorid és a piridinium-hidroklorid ionfolyadékok katalitikus aktivitását vetették össze propilén oligomerizációjában [179]. A piridinium-hidroklorid katalizátoron az első 28 órában 100% propilén konverziót értek el. A kedvező katalitikus aktivitás oka a proton és a heterociklikus molekulában lévő N-atom közötti gyenge kölcsönhatás volt. 51 órát követően a katalizátor aktivitása jelentősen kisebb lett (konverzió: 10%) a szilárd melléktermékek ionfolyadékbeli felhalmozódása miatt.

Jiang és munkatársai [183] C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> olefinelegyeket oligomerizáltak. A vizsgált 1-butil-3-metilimidazolium-klóraluminát ionfolyadékon 60% feletti petróleum hozamokat értek el. A 25 °C-on 60 perc reakcióidőnél előállított termék hidrogén/szén aránya 2,19, átlagos molekulaszerkezete C<sub>10,6</sub>H<sub>23,2</sub> volt. A katalizátor aktivitása 6 ciklusig közel állandó volt.

Alapanyag	Katalizátor	Műveleti paraméterek, kísérleti körülmények	Konverzió	Hozamok	Hivatkozás
1-butén 1-pentén 1-hexén 1-oktén	[1-butil-3-metilimidazólium][klóraluminát]/0,1 mol ekvivalens AlCl <sub>3</sub> ionfolyadék + etil-alumínium-diklorid	T=60 °C P=atmoszférikus	4-30%	kizárólag dimerek	182
propilén	N,N-butilpiridinium-klorid 1-metil-3-etilimidazolium-klorid piridinium-hidroklorid ionfolyadék	T=40-80 °C	első 28 órában 100%	-	179
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> olefinelegyek	1-butil-3-metilimidazolium-klóraluminát	T= -10-60 °C	25 °C: 77,3 mol% 60 °C: 77,8 mol%	25 °C: 62,3% petróleum 60 °C: 63,5%	183
izobutén	1-(4-szulfobutil)-3-metillimidazólium-triflát 1-(4-szulfobutil)-3-hexilimidazólium-triflát	T=120 °C τ=6 h	68% 94%	67,3% dimer és trimer 91,2% dimer és trimer	184
1-butén	1-(4-szulfobutil)-3-metillimidazólium-triflát 1-(4-szulfobutil)-3-hexilimidazólium-triflát	T=120 °C τ=6 h	59% 68%	15,3% dimer és trimer 19,7% dimer és trimer	184
1,3-butadién	1-(4-szulfobutil)-3-metillimidazólium-triflát	T=120 °C τ=6 h	100%	80% trimer	184
izobutén	1-(4-szulfobutil)-3-metil-imidazolium-trifluorometánszulfonát, 1-(4-szulfobutil)-3-butil-imidazolium-trifluorometánszulfonát	T=100 °C τ=5 h	98% 99%	73,5% dimer és 23,5% trimer 32,7% dimer és 59,4% trimer	187

A klórtartalmú ionfolyadékok különösen érzékenyek a nedvességre [184]. A vízoldhatóságot, illetve a hidrolízisre való érzékenységét alapvetően az anion határozza meg [185], de kisebb mértékben a kationon elhelyezkedő alkil-lánc hossza, és az alkalmazott hőmérséklet is befolyásolja. Az 1,3-dialkilimidazólium kation pl.  $BF_4^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $CF_3CO_2^-$ ,  $NO_3^-$  és halid anionokkal 25 °C-on teljes mértékben vízoldható. 4 °C-on a [BMI][BF4] ionfolyadék vízoldhatósága már csak részleges. A  $BF_4^-$  elegyedése vízzel pedig kifejezetten rossz akkor, ha az 1-butil-3-metilimidazólium kationt 1-hexil-3-metilimidazoliumra cserélik [186].

Gu és munkatársai a hidrolízis érzékenység csökkentésére az 1-(4-szulfobutil)-3alkilimidazólium-triflát alkalmazását javasolták [184]. Kísérleti eredményekkel igazolták, hogy az 1-(4-szulfobutil)-3-metilimidazólium-triflát és az 1-(4szulfobutil)-3-hexilimidazólium-triflát ionfolyadék katalizátorok alkalmasak dimerek és trimerek nagy hozammal (67,3% és 91,2%) való előállítására izobuténből. A hosszabb alkil-láncot tartalmazó ionfolyadékkal végzett kísérletekben nagyobb konverziót (94%) tapasztaltak. A trimer szelektivitás is kedvezőbben alakult, kb. 3-szor nagyobb (36%) volt, mint az 1-(4-szulfobutil)-3-metilimidazólium-triflát alkalmazásakor. Az ionfolyadék lipofilitása az alkil-csoport szénatomszámának növekedésével nőtt. Az izobutén oldhatósága jobb volt az 1-(4-szulfobutil)-3hexilimidazólium-triflát ionfolyadékban, 1-(4-szulfobutil)-3-metilmint az imidazólium-triflátban. Következésképpen a konverzió is kedvezőbben alakult. Az 1-(4-szulfobutil)-3-hexilimidazólium-triflát hét egymást követő ciklusban volt felhasználható. Az ionfolyadékokat 1-butén és 1,3-butadién oligomerizációjában is tanulmányozták. Az 1-(4-szulfobutil)-3-metilimidazólium-trifláton az 1-buténből izomerizációval főleg 2-butén keletkezett, de a dimer és a trimer hozamok a hosszabb alkil-láncú ionfolyadék vizsgálatakor is csak 20% alattiak voltak. Az 1,3-butadiénnel végrehajtott kísérletekben az 1-(4-szulfobutil)-3-metilimidazóliumtrifláton ezzel szemben 80% trimer keletkezett.

Néhány közleményben vizsgálták a szulfonsav csoportot tartalmazó ionfolyadékok alkalmazási lehetőségét is. Az izobutén 1-(4-szulfobutil)-3-metilimidazolium-trifluorometánszulfonát és 1-(4-szulfobutil)-3-butil-imidazolium-trifluorometánszulfonát ionfolyadékokon végzett oligomerizációjakor közel 100% olefinkonverziót és 90% feletti dimer+trimer hozamokat tapasztaltak [187]. A szulfonsav csoportot tartalmazó ionfolyadékok sűrű, viszkózus anyagok, melyeket a könnyebb kezelhetőség, illetve a homogén és a heterogén katalízis kedvező tulajdonságainak egyesítése céljából célszerű szilárd hordozóra rögzíteni [159, 188].

Fehér és munkatársai [187] 150-450 °C hőmérsékleten előkezelt szilikagélre rögzítettek (IL-1: 1-(4-szulfobutil)-3-metil-imidazolium-trifluorometánszulfonát, IL-2: 1-(4-szulfobutil)-3-butil-imidazolium-trifluorometánszulfonát, IL-3: 1-(4-szulfobutil)-3-metil-imidazolium-hidrogénszulfát, IL-4: 1-(4-szulfobutil)-3-butil-imidazo-liumhidrogénszulfát) ionfolyadékokat (**11. táblázat**).

A SILP-1-SILP-3 katalizátorokon legnagyobb hozammal trimerek keletkeztek (10-60%), míg a SILP-6 és SILP-7 jelűeken inkább dimerek. A tetramer hozamok a SILP-1-SILP-5 katalizátorokon 10-37% közöttiek voltak. A SILP-6 és a SILP-7 katalizátorokon tetramerek, illetőleg pentamerek nem keletkeztek.

Katalizátor	Ion-	Hordozó	Konverzió,	Hozamok, %			
jele	folyadék	hőmérséklete, °C	%	C <sub>8</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>20</sub>
SILP-1	IL-1	150	100	19	46	37	1
SILP-2	IL-1	250	100	16	54	29	1
SILP-3	IL-1	450	100	14	60	24	2
SILP-4	IL-2	150	100	32	48	19	1
SILP-5	IL-2	250	100	54	35	10	1
SILP-6	IL-3	250	58	48	10	-	-
SILP-7	IL-4	250	92	75	17	-	-

11. táblázat: A vizsgált rögzített ionfolyadék katalizátorok jellemzői (T=100 °C, τ=5 h)

A hozamokat az imidazoliumon lévő szubsztituenseken és az anion természetén kívül a hordozó előkezelési hőmérséklete is befolyásolta. A termékkeletkezés az előkezelés hőmérsékletének növelésével az IL-1 ionfolyadékot tartalmazó katalizátoroknál a tetramerek irányából a trimerek, az IL-2 tartalmú ionfolyadékoknál a trimerek felől a dimerek felé tolódott el.

A SILP-1, SILP-2, SILP-3, SILP-4 és SILP-5 ionfolyadékok aktivitása 4-8 ciklusban (32-64 óra) közel állandó volt. A hidrogén-szulfát aniont tartalmazó SILP-6 és SILP-7 katalizátoroké már 2 ciklust követően jelentősen csökkent. A vizsgált ionfolyadékok közül a trimer és a tetramer szelektivitásokat is figyelembe

véve legkedvezőbbnek az 1-(4-szulfobutil)-3-butil-imidazolium-trifluorometánszulfonátot, előkezelési hőmérsékletnek pedig a 250 °C-ot találták.

#### Szabadalmak ionfolyadékos oligomerizációra

A következőkben néhány, ionfolyadékot alkalmazó oligomerizációs eljáráshoz kapcsolódó találmányi bejelentést (WO, US, EP) ismertetek. Ezen szabadalmak elsődleges célja a könnyű olefinek dimerizációval történő átalakítása volt. Középpárlat előállításra szabadalmat csak jóval kevesebben nyújtottak be.

Az IFP már 1987-ben beszámolt az imidazolium vagy piridinium-halid és AlCl<sub>3</sub> tartalmú klóraluminát ionfolyadékok alkalmazásáról nikkel katalizált oligomerizációban [189]. 5 évvel később egy további szabadalmukban [190] egy 80 °C alatti, előnyösen 40 °C vagy annál is alacsonyabb olvadásponttal rendelkező alkil-alumínium-dihalidot és kvaterner ammónium-halidot és/vagy kvaterner foszfónium-halidot tartalmazó rendszerre kértek oltalmat, mely alkalmas az olefinek kodimerizációjára, oligomerizációjára, főleg dimerizációjára. Ezen kívül szabadalmaztattak egy olyan katalitikus rendszert is, amelyben az alumínium-halid (B), a kvaterner ammónium-halid és/vagy kvaterner foszfónium-halid (A) mellett aromás szénhidrogének (C), mint savasságot befolyásoló vegyületek is megtalálhatóak [191]. Az aromás szénhidrogének benzolok, alkil-benzol származékok, naftalin, szubsztituált naftalin, antracén és azok származékai, illetve aromás vegyületek elegyei lehetnek. A kvaterner ammónium- és kvaterner foszfónium-halidok általános szerkezetei  $NR^{1}R^{2}R^{3}R^{4}X$  and  $PR^{1}R^{2}R^{3}R^{4}X$ , ahol X klór vagy bróm, R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> pedig hidrogén, vagy 1-12 szénatomszámú alkil, alifás vagy aromás csoport. A kvaterner ammónium-halidok és/vagy foszfónium-halidok 1,2 vagy 3 nitrogén és/vagy foszforatomot tartalmazó heterociklusos vegyületek is lehetnek. Az A és B vegyületek mólarányai 1:0,5 és 1:3, a B és C komponenseké 1:1 és 1:100, a B és D (szerves alumínium származékok pl. diklóretil-alumínium) vegyületeké 1:0 és 1:10.

Az IFP mellett a BP kutatói is szabadalmaztattak nikkel komplexet, szerves halidot, illetve egy gyenge bázist tartalmazó ionfolyadékot a következő összetétellel: R<sub>n</sub>MX<sub>3-n</sub> vagy R<sub>m</sub>M<sub>2</sub>X<sub>6-m</sub>, ahol (M:Al, Ga, B vagy Fe(III), R: C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkilgyök, X: halogén atom vagy 1-4 szénatomos alkoxi csoport) [192].

Goledzinowski és munkatársai 1995-ben egy olyan C<sub>2</sub>, illetőleg C<sub>4</sub> olefint dimerizáló ionfolyadékot védtek le, melyben a Lewis sav szerepét alumíniumtriklorid, a Lewis bázisét pedig piridinium-hidroklorid töltötte be [193]. Az alumínium-halid és a Lewis bázis mólaránya 1:2-2:1 közötti volt, az oligomerizáció hőmérséklete 0-150 °C, nyomása 0,1-10 bar.

JET vagy középpárlat célú oligomerizációra csak nagyon kevesen kértek oltalmat. Egy 2005-ös WO szabadalomban [194], illetőleg egy szintén 2005-ös US szabadalomban [195] Fischer-Tropsch olefines alapanyag oligomerizációjáról számoltak be. A WO szabadalom magába foglalta az alapanyag oxigenát tartalmának jelentős csökkentését (dehidratálás és adszorpció), az ionfolyadékos oligomerizációt és a nagyobb oligomerfokú termékek (pl. gázolaj) elválasztását is. Az US szabadalomban az első lépés az alapanyag hidrogénezése volt (Ni- és Mo-tartalmú katalizátoron, 205-425 °C hőmérsékleten, 14-140 bar nyomáson, 0,5-5,0 h<sup>-1</sup> folyadékterhelésen). Az oxigenátok eltávolítását 510-870 °C hőmérsékleten, legfeljebb 2 bar nyomáson lefolytatott pirolízis, illetve olefindús alapanyag előállítás, továbbá ionfolyadékos oligomerizáció követte. Az eredeti alapanyagnál nagyobb tömegű és több elágazással rendelkező termékeket (pl. gázolaj) ebben az esetben is elválasztották, de lehetőséget kínáltak az ún. waxok eltávolítására is az oligomer termékből.

Egy 2008-as US szabadalombanban [196] izobutén indium(III)-klorid ionfolyadékon (pl. 1-etil-3-dimetil-imidazolium klórindát (III), 1-butil-3-dimetilimidazolium klórindát (III), 1-hexil-3-metilimidazolium klórindát (III) stb.) végrehajtott szelektív oligomerizációjáról, főleg trimerek és/vagy tetramerek előállításáról számoltak be. A trimerek és a tetramerek előállításakor az ionfolyadék InCl<sub>3</sub> tartalmának előnyösen 0,5 mol felettinek kell lennie, a reakcióhőmérsékletnek pedig 20 °C alattinak. Rögzítéskor az ionfolyadékot legalább 20%-ban kell felvinni a hordozóra.

#### Ipari, ionfolyadékot alkalmazó oligomerizáló eljárások

Az IFP által 1998-ban kifejlesztett Difasol eljárás a Dimersol továbbfejlesztett változata, melyben a butének dimerizációját a Dimersol technológiában alkalmazott katalizátorból (Ni(II)+AlX<sub>3-x</sub>Et<sub>x</sub>) és egy imidazol alapú klóraluminát ionfolyadékból (Cl:AlCl<sub>3</sub>:EtAlCl<sub>2</sub>=1:1,2:0,25) létrehozott rendszeren, -15-0 °C hőmérsékleten,

atmoszférikus nyomáson végzik [197-199]. A Difasol eljárásban az ionfolyadékot az oligomer és az ionfolyadék sűrűség különbsége, valamint az oligomerek ionfolyadékban való rossz oldhatósága miatt egyszerűen elválasztják, illetve recirkulálják. A konverzió állandó értéken tartásához időnként a reaktorba nikkelt és alkil-alumíniumot adagolnak. Ennek ellenére a katalizátor szükséglet, a nikkel- és az alumíniumfogyás is jóval kisebb, mint a Dimersol technológiában. A Difasol eljárás további előnyei közé tartozik a kedvezőbb dimer szelektivitás (**12. táblázat**), a kisebb reaktortérfogat [197] és az is, hogy az n-butén konverzió még akkor is kellően nagy, ha az alapanyag csak kisebb részarányban tartalmazott az n-/izoparaffinok mellett olefineket [199].

A Dimersol és a Difasol eljárások egymással kombinálhatóak is (**11. ábra**). Ekkor az oktén hozam kb. 25%-kal megnő, valamint az ionfolyadékban felhalmozódásra hajlamos szennyezők is teljes mértékben eltávolításra kerülnek [199].

Jellemzők	Dimersol	Difasol
Katalizátor	Ni(II)+AlX <sub>3-x</sub> Et <sub>x</sub>	Ni(II)+[bmim][Al <sub>2</sub> Cl <sub>7-x</sub> Et <sub>x</sub> ]
Katalizátorfogyás (mg/kg) /betáplálás		
Ni	62	20
Al	2000	1000
Butén konverzió, %	70	65-70
Dimer szelektivitás, %	85%	92-95

12. táblázat: A Dimersol és Difasol eljárások összehasonlítása



11. ábra: Kombinált Dimersol és Difasol eljárások

### **1.5.2.** Hulladék poliolefinek krakkolásakor nyert nagy olefin-tartalmú cseppfolyós frakciók minőségjavítása

A poliolefinek krakkolásakor keletkező cseppfolyós szénhidrogén frakciók nagy olefintartalmuk, és így nem megfelelő hő- és oxidációs stabilitásuk miatt közvetlenül nem használhatóak fel motorhajtóanyagként [18, 147, 148]. A krakkoláskor keletkező olefindús szénhidrogén elegyek minőségjavításáról – különösen a sugárhajtómű üzemanyag célúról – ennek ellenére csak kevés információ érhető el a szakirodalomban.

A legtöbb esetben a krakkoláskor keletkező frakciók minőségi jellemzőit a krakkolás során katalizátorok alkalmazásával, illetve a krakkolás műveleti paraméter kombinációinak módosításával próbálták meg javítani [115, 200-205]. A katalizátorok csökkentik a krakkolás energiaigényét, valamint a termékkeletkezést is a kisebb molekulatömegű frakciók irányába tolják el [206, 207]. Alkalmazásuk azonban nem váltja ki a további minőségjavítás szükségességét. Emiatt több kutatócsoport is a hidrokrakkolást szorgalmazta a hulladék műanyagok újrahasznosítására [208-212]. A hidrokrakkoláskor telített szénhidrogénben dús, megfelelő hő- és oxidációs stabilitással rendelkező frakciók keletkeznek, amik közvetlenül is felhasználhatóak motorhajtóanyag keverőkomponensekként [208, 212]. Hidrogén atmoszférában megtörténik a heteroatomok eltávolítása (pl. klór, bróm, fluor, nitrogén, kén) [213, 214], csökken a termék aromás szénhidrogén tartalma és a kokszkeletkezés mértéke is kisebb [215].

A hidrokrakkolás kétfunkciós katalizátorainak fémes és savas helyeit a kén, és a nitrogén elmérgezheti [216]. A kén a katalizátor fémes helyein fiziszorbeálódhat, de a fém és a kénvegyület között erős kémiai kötés is kialakulhat [217]. Előbbi meggátolhatja, vagy lassíthatja a reaktánsok adszorpcióját, illetve diffúzióját, a kémiai kötés kialakulása pedig a legközelebbi szomszédos fématom elektromos tulajdonságaiban okozhat irreverzibilis változást. A nitrogéntartalmú bázikus vegyületek káros hatásukat a katalizátor savas helyein adszorbeálódva fejtik ki [18, 217], a klórból keletkező hidrogén-klorid pedig korrodeálhatja a műveleti egységek szerkezeti anyagait [217, 218].

A katalitikus krakkolás/hidrokrakkolás katalizátorainak aktivitás változásáról csak nagyon kevés információ érhető el [219, 220]. Uemichi és munkatársai a H-Mordenit és a H-Y zeolitok poliolefin krakkolásban történő alkalmazásakor már 45 percet követően jelentős aktivitáscsökkenésről számoltak be [219]. Az aktivitáscsökkenést a Mordenit nagy pórusméretével, poliaromások keletkezésével, illetve az Y zeolit egydimenziós csatornáiban koksz lerakódásával indokolták. Venkatesh és munkatársai szintén megkérdőjelezték a katalizátorok alkalmazásának létjogosultságát a hulladék műanyagok újrahasznosításának első lépésében [208]. Marcilla és munkatársai [220] illetve Escola-ék [221] is hasonló következtetésre jutottak.

#### Nagy olefintartalmú frakciók minőségjavítására hidrogén atmoszférában lefolytatott kísérletek és azok főbb megállapításai

A katalizátorok gyors dezaktiválódása miatt a hulladék műanyagokat a nagyobb energiaszükséglet ellenére is célszerűbb inkább termikusan krakkolni, a krakkfrakció minőségjavítását pedig csak a szennyezőanyagok és a nagy viszkozitású maradékok eltávolítását követően végrehajtani. Zhang és munkatársai ennek megfelelően kétlépéses minőségjavítást alkalmaztak [222, 223]. Az LDPE katalitikus mikrohullámú krakkolásakor keletkező C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> szénatomszámú frakciót szakaszosan, Raney Nikkel katalizátoron hidrogénezték [222]. A 150 °C hőmérsékleten hidrogénezett termék aromástartalma (36,7-67,1%) meghaladta a sugárhajtómű üzemanyag szabványban legfeljebb megengedettet. A hőmérséklet 250 °C-ra növelésével (P=35 bar,  $\tau$ =2h, 5 % katalizátor) a nyíltláncú alkánok koncentrációja 31,2%, a cikloalkánoké 53,1%, a hidrogénezett aromás vegyületeké 7,2%, az aromás szénhidrogéneké 7,8% lett. A nyíltláncú alkánok és a cikloalkánok koncentrációja gyakorlatilag megegyezett a hagyományos JP-5 sugárhajtómű üzemanyagban lévőével.

Egy másik kísérletben [223] a C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> szénhidrogéneket tartalmazó krakkfrakció hidrogénezését kereskedelmi forgalomban kapható Raney Nikkel 4200 és egy saját készítésű Raney Nikkel katalizátoron végezték. A kereskedelmi katalizátoron 84,3% cikloalkánt, és 8,7% nyíltláncú alkánt tartalmazó termék keletkezett (T=200 °C, P=60 bar,  $\tau$ =2 h). A kutatócsoport által előállított Raney Nikkel katalizátoron 35 bar nyomáson hasonlóan jó eredményeket értek el (8,1% nyíltláncú alkán és 76,1% cikloalkán tartalom). A minőségjavított petróleum forráspontú frakció főbb alkalmazástechnikai jellemzőiről – pl. kristályosodási pont, nemkormozó lángmagasság – adatotokat nem közöltek. A poliolefin krakkfrakciók hagyományos, finomítatlan (kéntartalmú) petróleummal végzett együttes minőségjavítására végzett kísérletekről és azok eredményeiről szintén nem tettek közzé eredményeket.

# 1.6. Következtetések a szakirodalmi közlemények ismeretanyaga alapján

A világ sugárhajtómű üzemanyag igénye az előrejelzések alapján 2040-re elérheti az évi 450 millió tonnát. Ezzel párhuzamosan a légiközlekedés károsanyag kibocsátása is nagyobb lesz. A káros égéstermékek koncentrációja – a sugárhajtóművek korszerűsítése mellett – kizárólag gyakorlatilag kén- és aromásmentes. viszonylag tisztán égő alternatív sugárhajtómű üzemanyagok felhasználásával csökkenthetőek. Ezek előállítását, illetve felhasználását közép- és hosszútávon több nemzetközi szervezet és az Európai Unió is ösztönzi. A CO<sub>2</sub> emisszió jelentős mértékű csökkentése mellett 2020-tól az Európai Unióban cél az évenkénti 2 millió tonna bio-JET felhasználás is. Emiatt több kutatócsoport és iparvállalat is alternatív sugárhajtómű üzemanyag feljesztésbe kezdett. Jelenleg még nem állnak rendelkezésre azon technológiák, amelyekkel fenntartható módon, megfelelő mennyiségben és minőségben előállíthatóak lennének a sugárhajtóművek alternatív hajtóanyagai. A hulladék és/vagy biomassza alapú eljárások sugárhajtómű üzemanyag előállításba való bevonása nem csak az alapanyag rendelkezésre állásának problémáját oldhatná meg, de a RED direktíva előírásainak teljesítését is jelentős mértékben elősegíthetné. A hulladékokból, nem étkezési célú növényekből, lignocellulózokból előállított hajtóanyagok a RED direktívában meghatározott 10e% kiszámításakor ugyanis kétszeres szorzóval szerepelnek. A hulladékok hajtóanyag előállításban való felhasználása ezen kívül a lerakókban elhelyezett, belátható időn belül le nem bomló műanyag hulladékok mennyiségét is csökkenthetné, valamint elősegíthetné a kémiai újrahasznosítás ugrásszerű elterjedését is.

A biomassza elgázosításakor keletkező szén-monoxid és hidrogén tartalmú gázelegyből a Fischer-Tropsch üzemekben lehetne sugárhajtómű üzemanyag komponenseket előállítani. A "polimerizációszerű" reakciómechanizmus miatt a termékszelektivitások csak nehezen szabályozhatóak. Az értékes hajtóanyagok hozamának, minőségének, valamint a technológia gazdaságosságának növelésére több kutatócsoport is a nagy molekulatömegű Fischer-Tropsch paraffinelegyek

hidrokrakkolását javasolja a szakirodalomban. Ennek lehetőségét fém/oxidhordozós katalizátorokon széleskörűen tanulmányozták. A fém/oxid katalizátorok nagy középpárlat szelektivitásúak voltak (65-90%), alkalmazásuk azonban magas hőmérsékletet (350-400 °C) igényelt. A hidrokrakkolás energiaszükségletének csökkentésére célszerű lehet a nagyobb Brønsted savcentum koncentrációjú zeolitok alkalmazási lehetőségét is tanulmányozni. A valós Fischer-Tropsch paraffinelegyek zeolit katalizátoron, folyamatos üzemmódban lefolytatott hidrokrakkolásáról csak egyetlen kutatócsoport számolt be. A Pt/H-Mordenit katalizátor aktivitását valós Fischer-Tropsch paraffinelegy hidrokonverziójában még nem tanulmányozták. A Pt/H-Béta és a Pt/H-ZSM-5 zeolit katalizátorokon is csak szakaszos üzemmódban, modell-vegyületek felhasználásával végeztek kísérleteket. Információk az alapanyag összetételek, illetve a zeolit szerkezetek termékhozamokra és termékösszetételekre gyakorolt hatásairól (különösen folyamatos üzemmódban) nem állnak rendelkezésre.

A hulladék műanyagok termikus/katalitikus krakkolásakor keletkező könnyű olefinek alapanyagai lehetnének az oligomerizációnak. A nagy  $\alpha$ -olefin tartalmú krakkfrakciók JET célú oligomerizációját még nem vizsgálták, ahogyan szulfonsav csoportot tartalmazó, rögzített ionfolyadék katalizátoron C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> olefinelegyekkel sem folytattak le oligomerizációt. Nem ismert az olefinkonverziók és a JET hozamok alapanyag összetétel függvényében való változása, és nem határozták meg a kedvező műveleti paraméter kombinációkat sem.

A kémiai újrahasznosításkor keletkező nagy olefintartalmú krakkfrakciók JET előállításba való bevonásának lehetőségéről szintén nem állnak kellő mennyiségben rendelkezésre információk. A szakirodalomban a petróleum szénatomszámú krakkfrakció hidrogénező minőségjavítását egyedül Raney Nikkel katalizátoron, szakaszos üzemmódban tanulmányozták. A poliolefinek termikus krakkolásakor keletkező, főleg C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub> szénhidrogéneket tartalmazó krakkfrakciók folyamatos üzemmódú hidrogénező minőségjavítását nem vizsgálták, ahogyan a finomítatlan (kéntartalmú) petróleummal, kereskedelmi katalizátoron lefolytatott együttes minőségjavítás lehetőségéről sem számoltak be. Így nincs információ a nagy olefintartalmú polietilén és polipropilén krakkfrakcióknak a kéntelenítési és az aromástelítési hatásfokokra gyakorolt hatásairól, továbbá a céltermékek alkalmazástechnikai jellemzőit befolyásoló hatásairól.

Az irodalomkutatás lezárása: 2018. december

### 2. KÍSÉRLETI RÉSZ

Ebben a főfejezetben bemutatom kutatási tevékenységem főbb célkitűzéseit. Ismertetem a Fischer-Tropsch paraffinelegyek hidrokrakkolásakor, a  $C_4$ - $C_5$  olefinek oligomerizációjakor és a hulladék poliolefin krakkfrakciók minőségjavításakor (hidrogénezésekor) felhasznált alapanyagokat és tulajdonságaikat, a katalizátorokat, az előállításukkor alkalmazott szintézis módszereket, és legfontosabb jellemzőiket. A kísérleti berendezések bemutatása után megadom a vizsgálati és a számítási módszereket. A könnyebb átláthatóság végett a kísérleti részt három alfejezetre tagolom. Ezekben tématerületenként csoportosítva ismertetem a kísérleti feltételeket, a kísérleti tevékenységeket, az eredményeket és az azokból levont következtetéseket.

#### 2.1. A kísérleti tevékenység célkitűzései

A kísérleti tevékenység célja alternatív sugárhajtómű üzemanyag keverőkomponensek előállítási lehetőségének tanulmányozása volt biomassza alapú szintézisgázból előállított Fischer-Tropsch paraffinelegyek hidrokrakkolásával, hulladék eredetű  $C_4$ - $C_5$  olefineket modellező szénhidrogének oligomerizációjával és hulladék poliolefinek termikus krakkolásakor keletkező nagy olefintartalmú krakkfrakciók hagyományos kőolaj alapú petróleummal végzett együttes hidrogénező minőségjavításával.

A Fischer-Tropsch paraffinelegyek átalakításakor célom volt az erősen savas Pt/H-Béta, Pt/H-ZSM-5 és Pt/H-Mordenit katalizátorok alkalmazhatóságának vizsgálata különböző szénatomszámú és összetételű waxok hidrokrakkolásakor, átáramlásos reaktorban. Összefüggéseket kívántam meghatározni az alapanyag összetétel, a műveleti paraméterek és a zeolit szerkezetek  $C_{21+}$  konverziókra, termékhozamokra – különösen a JET frakcióéra – és a termékösszetételekre gyakorolt hatásai között.

Az oligomerizációs kísérletek célja a Fischer-Tropsch szintézis vagy a hulladék poliolefinek termikus krakkolásakor keletkező  $C_4$ - $C_5$  olefinek átalakítása volt JET forráspontú szénhidrogénekké szilikagél hordozóra rögzített 1-(4-szulfobutil)-3metilimidazolium trifluorometánszulfonát ionfolyadék katalizátoron, szakaszos reakciórendszerben. Ennek keretében tanulmányoztam az alapanyag összetétel (modellvegyületek: egyedi olefinek, olefin elegyek), a hőmérséklet és a reakcióidő olefin konverzióra és JET hozamokra gyakorolt hatásait.

A poliolefin(ek) (polietilén/polipropilén) termikus krakkoláskor keletkező, petróleum forráspontú frakciókkal végzett kísérleteim fő célja annak vizsgálata volt, végrehajtható-e a nagy olefintartalmú krakkfrakció hidrogénező minőségjavítása finomítatlan (kéntartalmú) petróleummal egylépésben, kereskedelmi katalizátoron történő minőségjavítással. Célom volt továbbá annak a vizsgálata, hogyan befolyásolja a krakkfrakció alapanyagba való bekeverése a céltermékek kén- és aromástartalmát, a kéntelenítési és az aromástelítési hatásfokot, valamint a cseppfolyós termékek főbb alkalmazástechnikai jellemzőit (nemkormozó lángmagasságát és kristályosodási pontját).

## 2.2. A Fischer-Tropsch nehéz paraffinelegyek hidrokrakkolására lefolytatott kísérletek és azok főbb eredményei

A kísérleti tevékenység keretében eltérő összetételű és szénatomszámú, biomassza eredetű szintézisgázból előállított Fischer-Tropsch paraffinelegyek JET célú hidrokrakkolhatóságát vizsgáltam erősen savas Pt/H-Béta, Pt/H-ZSM-5 és Pt/H-Mordenit katalizátorokon. Az alapanyag összetétel és a műveleti paraméterek C<sub>21+</sub> konverziókra, JET hozamokra, illetve izoparaffin tartalmakra gyakorolt hatásai mellett célom volt a zeolit szerkezetek hatásainak tanulmányozása is. Ezért olyan hordozókat választottam, melyek nem csak pórusméreteikben, hanem pórusszerkezeteikben is jelentősen eltértek egymástól. A 3 dimenziós pórusszerkezetű, 12 tagú gyűrűkkel határolt Béta zeolitot az egyedi alkánokkal lefolytatott kísérletek kedvező eredményei, a ZSM-5 zeolitot 10 tagú gyűrűkkel határolt szűk, "cikkcakkos" csatornái miatt választottam; a Pt/H-Mordenitet azért, mert nagy molekulatömegű Fischer-Tropsch paraffinelegyek hidrokrakkolásában való alkalmazásáról nem közöltek eredményeket a szakirodalomban. Az általam tanulmányozott szénatomszámú, illetve szénatomszám eloszlású paraffinelegyek hidrokrakkolhatóságát korábban sem a Pt/H-Béta, sem pedig a Pt/H-ZSM-5 zeolit katalizátoron nem vizsgálták.

#### 2.2.1. Kísérleti feltételek

#### Alapanyagok

A biomassza eredetű szintézisgázból, alacsony hőmérsékletű Fischer-Tropsch szintézissel előállított paraffinelegyeket a Clausthaler Umwelttechnik-Institute GmbH (Clausthal-Zellerfeld, Németország) bocsátotta rendelkezésünkre. A paraffinelegyek szénatomszámai C<sub>16</sub>-C<sub>46</sub>, illetve C<sub>11</sub>-C<sub>45</sub> voltak. (A továbbiakban a C<sub>16</sub>-C<sub>46</sub> szénatomszámú alapanyagot "A", a C<sub>11</sub>-C<sub>45</sub> szénatomszámút "B" betűvel jelöltem). Az alapanyagok hidrokrakkolás szempontjából legfontosabb jellemzőit a **13. táblázatban** foglaltam össze, összetételüket a **12. ábrán** mutatom be. A Fischer-Tropsch paraffinelegyek jelentős részarányban tartalmaztak C<sub>21+</sub> szénhidrogéneket (79,7% és 41,4%). Összetételük meghatározásakor az n-paraffinok (97,6%, illetve 96,5%) mellett kis koncentrációban izo- és cikloparaffinokat, illetve n-olefineket is azonosítottam.

	"А"	"В"
Jellemző	alapanyag	alapanyag
	Ér	ték
Cseppenéspont, °C	78	60
Sűrűség (25 °C), g/cm <sup>3</sup>	0,910	0,846
Kéntartalom, mg/kg	<1	<1
C <sub>21+</sub> szénhidrogén tartalom, %	79,7	41,4
n-paraffin tartalom, %	97,6	96,5
izoparaffin tartalom, %	2,1	2,5
cikloparaffin tartalom, %	0,06	0,06
n-olefin tartalom, %	0,2	0,9

13. táblázat: A paraffinelegyek főbb jellemzői



12. ábra: Az "A" és "B" jelű alapanyagok szénatomszám eloszlása

#### A katalizátorok szintézise

A Pt/H-Béta és a Pt/H-Mordenit katalizátorok előállításához felhasznált Béta (CP814E) és Mordenit (CBV-21A) hordozók a Zeolyst International vállalattól vásárolt, kereskedelmi forgalomban kapható zeolitok voltak. A ZSM-5 zeolitot a Mobil Oil által szabadalmaztatott eljárás [224] alapján n-propil-amin templát jelenlétében állítottuk elő. Úgy találtuk, hogy az előírás szerinti templát mennyiség 1/4-e is elegendő a 20 és 50 közötti Si/Al mólarányú ZSM-5 minták reprodukálható szintéziséhez; ezért a szintézis módszert ennek megfelelően módosítottuk. Szilícium forrásként alumínium-mentes szilikagélt (Reanal), alumínium forrásként 18 kristályvizet tartalmazó Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-at használtunk. A szintézis első lépésében feloldottunk 50 g Na<sub>2</sub>O-t 280 cm<sup>3</sup> desztillált vízben, majd az oldathoz 130 g szilikagélt adtunk. A felmelegedett elegyet szobahőmérsékletűre hűtöttük és ahhoz 560 cm<sup>3</sup> desztillált vizet adtunk. Eközben feloldottunk 30,8 g Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>\*18H<sub>2</sub>O-t 770 cm<sup>3</sup> desztillált vízben. Ehhez 39 g 96%-os kénsavat adagoltunk. Az így kapott oldatot intenzív keverés közben hozzáöntöttük a szilikagéles elegyhez, majd hozzáadtunk 100 g n-propil-amint. A szintéziselegy összetétele a következő volt:  $SiO_2$ : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Na<sub>2</sub>O : Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : n-propil-amin : H<sub>2</sub>O = 46.2 : 1 : 5.4 : 11.2 : 36.7 : 1944. A szintéziselegyet nyomásálló edénybe töltöttük, és 180 °C-on tartottuk 40 órán át. A kristályos terméket desztillált vízzel szulfátmentesre mostuk, és 90 °C-on szárítottuk. Ezt követően izzító kemencében 550 °C-on levegőn templátmentesítettük 5 órán át.

Az ammónium formájú zeolitokra a platinát nedves impregnálással vittük fel. 10 g zeolitot 12 cm<sup>3</sup> desztillált vízben szuszpendáltattunk, majd az izzított anyag tömegére számítva 1,0% Pt-nak megfelelő mennyiségű platina-tetrammin-komplexet (Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O) 1 cm<sup>3</sup> desztillált vízben feloldva adtunk a szuszpenzióhoz. A szuszpenziót 4-6 órát kevertettük, vízfürdőn szárazra pároltuk, majd 50 °C-on tömegállandóságig szárítottuk. A Pt-komplex megbontását levegőn, programozott felfűtéssel végeztük. A mintát 2 °C/perc felfűtést követően 150 °C-on tartottuk 1 órán át, majd 4 °C/perc sebességű felfűtés után 480 °C-on további 4 órát hőkezeltük.

#### A katalizátorok jellemzése

A zeolitok nátrium és alumínium tartalmait feltárást követően atomabszorpciós spektrofotometriás módszerrel határoztuk meg. A méréshez Varian Spectro A-20 típusú spektrofotométert használtunk. A nátrium tartalmat 589,5 nm hullámhosszon, 5 mA lámpaárammal, 0,5 nm-es rés mellett 0,5% LaCl<sub>3</sub> hozzáadása mellett acetilén/levegő lángba porlasztással határoztuk meg. A vizsgálathoz 1000 µg/cm<sup>3</sup> koncentrációjú standard oldatból higítással öttagú kalibrálósort (0 cm<sup>3</sup>, 0,2 µg/cm<sup>3</sup>, 0,4 µg/cm<sup>3</sup>, 0,8 µg/cm<sup>3</sup> és 1,0 µg/cm<sup>3</sup>) készítettünk. A feltáráskor a 100 mg zeolithoz 2\*10 cm<sup>3</sup> hidrogén-fluoridot öntöttünk, majd vízfürdőn szárazra pároltuk. Ekkor a minta szilícium tartalma SiF formájában eltávozott. Ezt követően 2\*10 cm<sup>3</sup> tömény sósavat adtunk a mintához és ismét vízfürdőn pároltuk. Erre a lépésre a fémek teljes feloldása miatt volt szükség. Az oldatba vitt mintát kétszer desztillált vízzel 100 cm<sup>3</sup>re, majd úgy higítottuk, hogy az adott elem kalibráló sorának közepére essen a minta koncentrációja. Az alumínium tartalmat 309,7 nm-en, 0,5 nm-es réssel, 9 mA lámpaáramnál határoztuk meg. A mintához közvetlenül a mérés előtt KCl oldatot (ionizációs puffer) adtunk, majd azt dinitrogén-oxid/acetilén lángba porlasztottuk. Az ekkor alkalmazott kalibráló sor koncentrációi: 10-20-40-80-100 µg/cm<sup>3</sup> voltak.

A templátmentesített minták fajlagos felületét és a pórustérfogatokat a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (-196 °C) felvett nitrogén adszorpciós izotermákból Thermo-Fisher Scientific "Surfer" volumetrikus adszorpciós készülékkel határoztuk meg. A mintákat a mérés előtt 200 °C-on, nagy vákuumban (<10<sup>-6</sup> mbar) három órán keresztül előkezeltük. Az izoterma adszorpciós és deszorpciós ágát egyaránt meghatároztuk. Az adszorpciós izoterma 0,05-0,035 relatív nyomástartományából a BET egyenlet felhasználásával kiszámítható volt a monomolekuláris borítottság eléréséhez szükséges nitrogén mennyisége, valamint a nitrogén molekula felületigényének ismeretében (97\*10<sup>3</sup> m<sup>2</sup>/mol) meghatározható volt a fajlagos felület is [225]. A mikropórus térfogat meghatározásakor a Sing által javasolt as módszert vettük alapul [226]. A p/p0 értékekhez tartozó adszorbeált térfogatokat a 0,4 relatív nyomáshoz tartozó térfogattal osztva először  $\alpha_s$  értékeke volt kiszámítható. A mikropórusok által adszorbeált nitrogén mennyisége az  $f=V(\alpha)$ függvény lineáris szakaszának y-tengelyre vetítésével volt meghatározható. A mikropórus térfogatot ennek ismeretében, a 0,001547\*V összefüggés felhasználásával számította ki a program.

A Brønsted savcentrum koncentrációkra az ammónia ioncsere kapacitás mérésekor kapott eredményekből következtettünk. Az ammónia ioncsere kapacitások meghatározásakor az ammónium formájú zeolitot N<sub>2</sub> áramban 10 °C/perc fűtési sebességgel 180-650 °C-ra melegítettük, a felszabaduló ammóniát desztillált vízben abszorbeáltattuk. Az elnyeletett ammóniát automatikus titráló berendezéssel 0,1 M HCl oldattal folyamatosan titráltuk. A vizsgálat eredményeként a hőmérséklet szabályozott ammónia felszabadulási görbét kaptuk meg a hőmérséklet függvényében. A Brønsted savcentrum koncentrációkra ennek deriváltjából következtettünk.

A Brønsted- és a Lewis-savas centrumok kimutatására és a saverősség vizsgálatára transzmissziós üzemmódban piridin adszorpciós Fourier Infravörös Spektroszkópiás vizsgálatokat végeztünk (Nicolet Compact 400 típusú spektrométer). Préseléssel kb. 3-7 mg/cm<sup>2</sup> "vastagságú", önhordó pelletet készítettünk, majd azt egy turbomolekuláris szivattyúhoz csatlakoztatott fémcellába helyeztük. A 450 °C-on, 1 órán keresztül nagyvákuumban (~10<sup>-6</sup> mbar) előkezelt mintára 200 °C-on 0,006 bar nyomású piridint adszorbeáltattunk. A piridin gőzt a mintával fél órán keresztül érintkeztettük. A minta visszahűtését követően a piridint 100 °C-tól kezdve 500 °C-ig, nagyvákuumos evakuálással deszorbeáltattuk. A deszorpciót 30 percig végeztük, majd felvettük a mintán adszorbeálva maradt piridin spektrumát. Az adatgyűjtést 4000 és 800 cm<sup>-1</sup> hullámszám-tartományban, általában 32 letapogatással végeztük (felbontás:2 cm<sup>-1</sup>).

A Si/Al mólarányok kiszámításakor a következő összefüggéseket alkalmaztuk:

$$1000 mg (izz) = \frac{Al tartalom \left(\frac{mmol}{g izz.}\right)}{2} * MAl2O3 \left(\frac{g}{mol}\right) + x * MSiO2 \left(\frac{g}{mol}\right) + \frac{Na tartalom \left(\frac{mmol}{g izz.}\right)}{2} * MNa2O \left(\frac{g}{mol}\right)$$
$$\frac{Si}{Al} m6larány = \frac{Si tartalom \left(\frac{mmol}{g izz.}\right)}{Al tartalom \left(\frac{mmol}{g izz.}\right)}$$

A Pt diszperzitást CO kemiszorpcióval határoztuk meg. A mintát 30 cm<sup>3</sup>/perc 100% H<sub>2</sub> áramban 10 °C/perc sebességgel 450 °C-ra fűtöttük, ahol 1 órát hőntartottuk. 450 °C-on 20 cm<sup>3</sup>/perc He áramban 30 percig öblítettük, majd He áramban szobahőmérsékletre hűtöttük. Az előkezelés hőmérsékletét azonosnak választottuk a katalitikus kísérletekben alkalmazott aktiválás hőmérsékletével. A kemiszorpció során 10  $\mu$ l 100% CO impulzusokat (0,40816  $\mu$ mol CO/impulzus)

adagoltunk 20 cm<sup>3</sup>/perc He áramba szobahőmérsékleten tartva a mintát. Az impulzusok el nem nyelt részének jelét TCD detektorral követtük nyomon.

A zeolitok felsorolt vizsgálati módszerek alkalmazásával meghatározott jellemzőit a **14-15. táblázatokban** foglaltam össze.

Tulajdonságok	Béta	ZSM-5	Mordenit
Al tartalom, mmol/g izz.	1,21	0,695	1,520
Na tartalom, mmol/g izz.	0,0129	n.a.	0,0129
Dámisátmárő nm	<b>12</b> /0,66x0,67	<b>10</b> /0,51x0,55	<b>12</b> /0,65x0,70
Forusatiliero, illi	<b>12</b> /0,56x0,56	<b>10</b> /0,53x0,56	<b>8</b> /0,26x0,57
Ammónium ioncsere kapacitás, mmol NH <sub>3</sub> /g	1,210	0,642	1,361
Si/Al mólarány	12,9	23,1	10,1

14. táblázat: A vizsgált zeolitok főbb jellemzői

8, 10, 12: pórusnyílásokat határoló gyűrűtagszámok

15. tablazat: A vizsgalt Pt/H-zeolitok fobb jellem	ZŐÌ
--	-----

Tulajdonságok	Pt/H-Béta	Pt/H-ZSM-5	Pt/H-Mordenit
Pt tartalom, %	1,0	1,0	1,0
Pt diszperzitás, %	17,8	17,7	9,8
Mikro és mezopórus térfogat, cm <sup>3</sup> /g	0,3658 <sup>a</sup>	0,2116 <sup>b</sup>	0,2477 <sup>c</sup>
Mikropórus térfogat, cm <sup>3</sup> /g	0,1428 <sup>d</sup>	0,1308 <sup>d</sup>	0,1788 <sup>d</sup>
BET felület, $m^2/g$	566	386	478

a: p/p0=0,8 értéknél számított Gurvich térfogat, b: p/p0=0,95 értéknél számított Gurvich térfogat,
c: p/p0=0,9 értéknél számított Gurvich térfogat, d: Alfa-s-plotból számított érték

A kísérletek megkezdése előtt a reaktorba 1,2 cm<sup>3</sup> formázatlan katalizátort (katalizátorszemcsék mérete: 0,315-0,800 mm) töltöttem. Az egyenletesebb folyadékeloszlatás, illetve a jobb anyag- és hőátadás biztosítása miatt a katalizátor betöltésével egyidejűleg azonos mennyiségű szilícium-karbidot is rétegeztem a reaktorba (**13. ábra**).



13. ábra: A reaktortöltet vázlata

A reaktortöltet tetejére a jobb folyadékeloszlatás, és térkitöltés céljából kvarcgyapotot tettem. Az alapanyag előmelegítésére, illetve eloszlatására szolgáló szilícium-karbid alá szintén kvarcgyapotot helyeztem el.

A katalizátorok oxidállapotú platina atomjait 450 °C hőmérsékleten, 15 bar nyomáson, hidrogén atmoszférában aktiváltam (15 cm<sup>3</sup>/perc hidrogén áramlási sebesség, 4 °C/perc fűtési sebesség, 1 óra hőntartás).

#### Kísérleti berendezés és módszer

A Vinchi gyártmányú mikroreaktor rendszer (**14. ábra**) átáramlásos csőreaktorának térfogata 8 cm<sup>3</sup> volt. A kerámia fűtőköpennyel ellátott reaktor hőmérsékletét  $\pm 1$  °C pontossággal lehetett szabályozni. A szivattyú legkisebb szállítóteljesítménye 0,01 cm<sup>3</sup>/perc, a legfeljebb alkalmazható hőmérséklet 600 °C, a nyomás 150 bar volt. Az alapanyag tárolót, a szivattyúfejet, a szeparátort és a termékelvételi szelepeket – az alapanyag/termék bedermedésének elkerülése céljából – minden esetben az alapanyag dermedéspontja feletti hőmérsékletre fűtöttem.



14. ábra: A mikroreaktor rendszer vázlatos felépítése

A katalizátor aktiválását követően a hőmérsékletet az első mérési ponthoz tartozó értékre állítottam be. A nyomást hátsó nyomásszabályozó szelep segítségével 15 barról 40 bar-ra növeltem. A hidrogén/szénhidrogén arány beállítását áramlás szabályozóval végeztem. A heterogén katalitikus kísérleteket 225-350 °C hőmérsékleten, 40 bar nyomáson, 0,5-2,0 h<sup>-1</sup> folyadékterhelésen 600 Ndm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> hidrogén/ szénhidrogén aránynál hajtottam végre. A műveleti paramétereket szakirodalmi közlemények adatai, valamint előkísérleti eredményeink [227, 228] alapján választottam ki.

#### Analitikai és számítási módszerek

A nagy molekulatömegű paraffinelegyek sűrűségét (MSZ EN ISO 1183-1:2013) és cseppenéspontját (MSZ ISO 2176:1996) szabványos vizsgálati módszerekkel határoztam meg. A kéntartalom energiadiszperzív Röntgen-fluoreszcenciás spektrometriával való meghatározásában (MSZ EN ISO 8754:2003) a MOL Nyrt. volt segítségemre.

Az alapanyagok, illetve a kísérletekben keletkező gáz és cseppfolyós (esetenként szilárd) halmazállapotú termékek összetételét gázkromatográfiás módszerrel határoztam meg. Az ehhez felhasznált készülékek, kolonnák, detektorok típusait, a fejnyomásokat, valamint a fűtési programokat a **16. táblázatban** foglaltam össze.

Jellemző	Gázelemzés	Folyadék (szilárd) elemzés
Készülék típusa	CHROMPACK CP 9001	SHIMADZU GC-2010
Valanna tínusa	Supelco EQUITY-1	Rxi-5Sil MS
Kolonna upusa	(60 m x 0,32 m x 1,0 μm)	(30 m x 0,25m x 0,25 μm)
Detektor	Lángionizációs (200 °C)	MS (260 °C)
Fejnyomás, kPa	100	50
		35 °C 15 perc, 10 °C/perc sebességgel
Fűtési program	35 °C-on 30 perc	fűtés 340 °C-ig, majd hőntartás
		20 percig

16. táblázat: A gázkromatográfiás elemzések főbb jellemzői

A könnyű szénhidrogének retenciós idejeit ismert összetételű gázelegy és egyedi komponensek felhasználásával állapítottam meg. A könnyű szénhidrogének elemzésekor fecskendővel 10 µl mintát injektáltam a gázkromatográfba. A gázok mennyiségét a lefúvatott gáz mennyiségének ismeretében, ismert összetételű gázelegy elemzésekor kapott területösszeg felhasználásával határoztam meg.

A cseppfolyós (szilárd) termékek összetételének vizsgálata előtt a mintát széndiszulfidban oldottam, és abból 1 μl-t injektáltam a készülékbe. A keletkező cseppfolyós (szilárd) frakció mennyiségét tömegméréssel állapítottam meg.

A gáz és a cseppfolyós halmazállapotú termékek elemzésekor egyaránt héliumot (Linde, 5.0) használtam vivőgázként. A FID detektort tartalmazó gázkromatográfnál ezen kívül nitrogént (Linde 5.0), sűrített levegőt és hidrogént (Linde 5.0) is felhasználtam.

A gázok és a cseppfolyós termékek (esetenként szilárd) hozamait, továbbá a  $C_{21+}$  szénhidrogének konverzióját a gázkromatográfiás analízis eredményeinek ismeretében, a következő összefüggések felhasználásával állapítottam meg. Az izoparaffin tartalmak kiszámításakor a célfrakciókban lévő izomerek tömegét vonatkoztattam az adott frakció tömegére.

$$C1 - C4 hozam = \frac{C1 - C4 frakció tömege a termékben}{betáplált alapanyag tömege} * 100$$

$$C5 - C9 hozam = \frac{C5 - C9 frakció tömege a termékben}{betáplált alapanyag tömege} * 100$$

$$C10 - C14 hozam = \frac{C10 - C14 frakció tömege a termékben}{betáplált alapanyag tömege} * 100$$

$$C15 - C21 hozam = \frac{C15 - C21 frakció tömege a termékben}{betáplált alapanyag tömege} * 100$$

$$C21 + hozam = \frac{C21 + frakció tömege a termékben}{betáplált alapanyag tömege} * 100$$

$$C21 + hozam = \frac{C21 + frakció tömege a termékben}{betáplált alapanyag tömege} * 100$$

#### 2.2.2. Kísérleti eredmények és azok értékelése

A Fischer-Tropsch paraffinelegyek ("A":  $C_{16}$ - $C_{46}$ ,  $C_{21+}$  szénhidrogén tartalom: 79,7%, "B":  $C_{11}$ - $C_{45}$ ,  $C_{21+}$  szénhidrogén tartalom: 41,4%) hidrokrakkolásakor fő célom a Pt/H-Béta, a Pt/H-ZSM5 és a Pt/H-Mordenit katalizátorok sugárhajtómű üzemanyag előállításra való alkalmazhatóságának tanulmányozása volt. Ennek megítélésére a  $C_{21+}$  konverziókat, a cseppfolyós termékhozamokat, ezen belül is a JET frakciók hozamait és izoparaffin tartalmait hasonlítottam össze az alapanyag összetétel, a műveleti paraméterek és a katalizátorjellemzők függvényében.

### Az alapanyag összetétel és a műveleti paraméterek hatásai a katalizátorok hidrokrakkoló aktivitására

A vizsgált műveleti paraméter tartományban a paraffinelegyek 0,2-73,0%-a alakult át  $C_{21}$ . szénatomszámú termékké. A konverziók a hőmérséklet növelésével, valamint a folyadékterhelés csökkentésével minden esetben nagyobbak lettek, amit a katalizátor aktivitásának növekedése, illetve a reaktáns molekulák hosszabb tartózkodási ideje eredményezett a katalitikusan aktív helyeken. A vizsgált hőmérsékleteken és folyadékterheléseken az "A" alapanyag 2,5-73,0%-a, a "B" paraffinelegy 0,2-55,3%-a alakult át C<sub>1</sub>-C<sub>21</sub> szénatomszámú szénhidrogénné (**15-16. ábra**). A kisebb szénatomszámú szénhidrogéneket jelentősebb koncentrációban tartalmazó "B" alapanyaggal végzett kísérletekben – a műveleti paraméterektől és a katalizátor típusától függetlenül – csak kisebb konverziókat értem el, mint a C<sub>21+</sub> szénhidrogéneket nagyobb koncentrációban tartalmazó "A" jelű alapanyaggal lefolytatottakban. Ennek oka az volt, hogy a "B" alapanyagban jelenlévő kisebb szénatomszámú szénhidrogének a hidrokrakkolás során a gőzfázisban dúsultak fel, a katalizátor aktív helyein gyengébben adszorbeálódtak, ezért csak kisebb mértékben hidrokrakkolódtak.







15. ábra: C<sub>21+</sub> konverziók változása a műveleti paraméterek és a katalizátorok függvényében ("A" alapanyag, P=40 bar, H<sub>2</sub>/szénhidrogén arány= 600 Ndm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>)







16. ábra: C<sub>21+</sub> konverziók változása a műveleti paraméterek és a katalizátorok függvényében ("B" alapanyag, P=40 bar, H<sub>2</sub>/szénhidrogén arány= 600 Ndm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>)

### Savcentrum koncentrációk és a zeolit szerkezetek hatásai a hidrokrakkoló aktivitásra

A Pt/H-ZSM-5 és a Pt/H-Mordenit katalizátorok 300 °C alatti hőmérsékleten mindkét paraffinelegy hidrokrakkolási reakciójában viszonylag kis aktivitást ( $C_{21+}$  konverzió: 0,2-22%) mutattak. Ezzel szemben a Pt/H-Béta zeoliton a  $C_{21+}$ szénhidrogének 12-58%-a már 275 °C-on is átalakult (15. ábra) a folyadékterhelés függvényében. A Pt/H-Béta és a Pt/H-ZSM-5 katalizátorok eltérő katalitikus aktivitását a vizsgált zeolitok ammónia ioncsere kapacitásainak a különbözőségei okozták. A H-Béta zeolit ioncsere kapacitása (1,210 mmol NH<sub>3</sub>/g) közel kétszerese volt a H-ZSM-5 hordozóénak (0,642 mmol NH<sub>3</sub>/g) (14. táblázat). Az ioncsere kapacitás értéke azonosnak tekinthető a Brønsted savas centrumok koncentrációjával. Ennek oka az, hogy az NH<sub>4</sub>Cl oldattal végzett ioncserekor az összes lecserélhető helyen lévő kationt ammónium ionra cseréljük. Az ammónia felszabadításával, elnyeletésével és titrálásával tehát az összes lehetséges Brønsted savcentrum számáról információt kapunk [229]. A mérés eredménye az ammónia felszabadulási görbe (NH<sub>3</sub>-TPE) a hőmérséklet függvényében, melynek derivált görbéjéből a Brønsted savas helyek eloszlására is következtethetünk. A savasság mérésére a hőmérséklet szabályozott ammónia deszorpciót (NH<sub>3</sub>-TPD) is elterjedten alkalmazzák [230, 231]. A gázfázisból adszorbeálódó ammónia a Brønsted és a Lewis savas helyeken egyaránt megkötődhet. A módszer alkalmazásakor mindkét fajtájú savas helyet kimutatjuk. Az NH3-TPD mérés eredményéből ezért az adott saverősségű centrumok típusa nem adható meg [232, 233]. A savas helyek típusának meghatározásához piridin adszorpciós vizsgálat lefolytatására van szükség.

A szénhidrogén átalakítási reakcióban a Brønsted savcentrumok játszák a döntő szerepet. Minél nagyobb ezek koncentrációja, a hidrokrakkoló katalizátor annál nagyobb aktivitású. A H-Béta és a H-Mordenit zeolitok ioncsere kapacitásai közel azonosak voltak (1,210 mmol NH<sub>3</sub>/g, illetve 1,361 mmol NH<sub>3</sub>/g). Ennek ellenére a Mordeniten azonos konverzió eléréséhez (~50%) – az alkalmazott alapanyag összetételétől függően – 50 °C-kal magasabb reakcióhőmérsékletre volt szükség, mint a Pt/H-Béta zeoliton.

A Mordenit 12 és 8 tagú gyűrűkkel határolt pórusokat tartalmazott (**17. ábra**). A 12 tagú gyűrűkkel határolt pórusok méretei: 0,65x0,70 nm, a 8 tagú gyűrűkkel határoltaké 0,26x0,57 nm [234, 235] voltak. A paraffinelegyek molekulái számára

kizárólag a 12 tagú gyűrűkkel határolt pórusok voltak hozzáférhetőek (C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> paraffin molekulaméretek: 0,45-0,49 nm) [236, 237]. A Mordenit pórusrendszere – a Béta zeolit háromdimenziós pórusrendszerével – ([100] és [001] irányban 0,66x0,67 nm, illetve 0,56x0,56 nm-es pórusok) – szemben az anyagtranszportot tekintve egydimenziós volt.



17. ábra: A Mordenit szerkezete (MC: főcsatornák, SC: mellékcsatornák, SP: "oldalzsebek")

A katalízisben a Mordenit "oldalzsebeiben" lévő Brønsted savcentrumok sem vettek részt. Ezt a piridin adszorpciós eredmények is alátámasztották (**18/A. ábra**). Az "A" jelű ábrákon az aktiválás (450 °C, 1 óra, nagy vákuum) utáni Brønsted savas helyek mennyisége látható. Az OH-sávok a H-Béta és a H-ZSM-5 zeolitokon végzett piridin adszorpciós mérésekkor (a: adszorpció 200 °C, 0,5 óra, 5 mbar, b: evakuálás 100 °C, 0,5 óra, spektrum felvétel szobahőmérsékleten) eltűntek, vagyis a Brønsted savcentrumok a piridin – és így az alapanyag molekulák – számára is teljes mértékben hozzáférhetőek voltak. A H-Mordenit elemzésekor az "oldalzsebekben" lévő savcentrumokhoz rendelhető OH-sáv nem tűnt el a piridin adszorpciójakor. Az OH sávok eltűnése csak 300 °C vagy afeletti hőmérsékleten lehetséges. Ennek oka az, hogy a protonok magasabb hőmérsékleten mobilisabbak, és az erősen bázikus piridin ekkor már képes őket "kihúzni" az "oldalzsebekből" [233].



18/A. ábra: A H-Béta, H-ZSM-5 és H-Mordenit zeolitok FT-IR spektrumai ((A) (OH) sávokra jellemző tartomány

A savcentrumok típusai, ahogyan korábban már említettem piridin adszorpciós elemzéssel állapíthatóak meg. A **18/B. ábra** spektrumain 1546 cm<sup>-1</sup> hullámszámnál jelentkező sávok a Brønsted savcentrumokon protonálódott piridínium-ionokra, míg az 1455 cm<sup>-1</sup>-nél megjelenőek a Lewis savcentrumokhoz kordinatívan kötött piridinre jellemző sávok. A H-Béta, a H-ZSM-5 és a H-Mordenit zeolitok Brønsted-(B) és Lewis (L) savcentrumokat is tartalmaztak. A szénhidrogén átalakítási reakciókban a Brønsted savcentrumok játszák a döntő szerepet, a továbbiakban ezért csak a Brønsted savas helyek eloszlásának C<sub>21+</sub> konverzióra gyakorolt hatásait tanulmányozom.



18/B. ábra: A Brønsted és Lewis savcentrumokon protonálódott piridíniumionokra jellemző sávok, (b': evakuálás 100 °C-on 0,5 órán át, spektrum felvétel szobahőmérsékleten, c'-f': evakuálás 200, 300, 400, 500 °C-on, 0,5 órán át spektrum felvétel szobahőmérsékleten)

A saverősség eloszlására a relatív integrált abszorbancia értékek hőmérséklet szerinti változásából következtettem (**19. ábra**). A H-Béta, a H-ZSM-5 és a H-Mordenit zeolitokban lévő erősen savas centrumok még 400 °C hőmérsékleten is erősen kötötték a piridint. A relatív abszorbancia értékekből jól látható, hogy a H-Mordenit nagyobb százalékban (72%) tartalmazott gyengébben savas Brønsted centrumokat, mint a H-Béta és a H-ZSM-5 zeolitok (53%, illetve 60%). Ez szintén hozzájárulhatott a Pt/H-Mordenit katalizátor kisebb hidrokrakkoló aktivitásához.

A Pt/H-Mordeniten tapasztalt kisebb  $C_{21+}$  konverziókat ezen kívül részben a vizsgált katalizátor kisebb platina diszperzitása (9,8%) is okozhatta. (A platina diszperzitás a hozzáférhető platina atomok hányadát adja meg). Ez a Pt/H-Béta és a Pt/H-ZSM-5 katalizátorokban közel kétszer nagyobb volt, mint a Pt/H-Mordenitben. Minél kisebb a platina diszperzitás, annál kisebb a fémes/savas helyek aránya a katalizátorban, annál kisebb koncentrációban tudnak csak n-olefinek keletkezni a hidrokrakkolás első lépésében, illetve annál kisebb koncentrációban képződnek csak szekunder karbéniumionok, melyek a további reakciólépésekben átrendeződhetnének, illetőleg hidrokrakkolódhatnának [70, 77].



19. ábra: Relatív abszorbancia csökkenés mértékei

### Az alapanyag összetétel és a műveleti paraméterek hatásai a cseppfolyós termékek hozamára

A Pt/H-Béta, a Pt/H-ZSM-5 és a Pt/H-Mordenit zeolit katalizátorokon lefolytatott heterogén katalitikus kísérletekben 56,0-99,6% cseppfolyós szénhidrogén keletkezett (6. melléklet). A cseppfolyós termékhozamok a hőmérséklet növelésével és a folyadékterhelés csökkentésével kisebbek lettek. Az "A" jelű alapanyag hidrokrak-koláskor 56,0-99,5%, a "B" jelű hidrokonverziójakor 58,0-99,6% C<sub>5</sub>-C<sub>21</sub> szénatom-számú termék keletkezett. A "B" alapanyaggal lefolytatott kísérletekben a C<sub>21+</sub> szénhidrogének csak kisebb hányada alakult át, ezért a C<sub>5</sub>-C<sub>21</sub> hozamokat azonos

hőmérsékleteken, közel azonos konverzióknál is célszerű összehasonlítani (**17. táblázat**). A Pt/H-Béta zeolit aktivitása a nagyobb savasság, az erősen savas Brønsted savcentrumok nagyobb részaránya, a háromdimenziós pórusszerkezete és a Mordeniténél jelentősen nagyobb Pt diszperzitása miatt annyival nagyobb volt a Pt/H-ZSM-5 és a Pt/H-Mordenit katalizátorokénál, hogy az azonos C<sub>21+</sub> konverziók eléréséhez esetében 50 °C-kal alacsonyabb reakcióhőmérséklet alkalmazása is elegendő volt. (A cseppfolyós termékhozamok összehasonlításakor ezért a hőmérséklet hatását nem lehet elhanyagolni.) A **17. táblázat** értékeit tekintve azonban megállapítható, hogy a "B" alapanyaggal azonos műveleti paramétereknél nagyobb volt a cseppfolyós termékhozam, vagy hasonló jóval nagyobb tartózkodási időknél.

17. táblázat: Az "A" és a "B" jelű alapanyagok vizsgálatakor közel azonos konverzióknál keletkező C<sub>5</sub>-C<sub>21</sub> szénhidrogének hozamai

Megnevezés		Pt/H-Béta		Pt/H-ZSM-5		Pt/H-Mordenit	
Hőmérséklet, °C	300	300	350	350	350	350	
Folyadékterhelés, h <sup>-1</sup>	2,0	0,5	2,0	0,5	0,5	0,5	
C <sub>21+</sub> konverzió, %	48,4	48,1	50,1	50,8	63,0	53,6	
Alapanyag jele	"A"	"В"	"A"	"B"	"A"	"В"	
Cseppfolyós termékhozam, %	89,8	75,0	66,0	58,0	68,7	71,0	

### A savcentrum koncentrációk és a zeolit szerkezetek hatásai a cseppfolyós termékek hozamára

A legkisebb cseppfolyós termékhozamokat – függetlenül az alapanyag összeételétől és a  $C_{21+}$  konverzióktól – a lényegesen kisebb Brønsted savcentrum koncentrációjú Pt/H-ZSM-5 katalizátoron tapasztaltam (**18. táblázat**) [228]. A ZSM-5 zeolit az [100] irányban 10 tagú gyűrűkkel határolt, 0,51x0,55 nm méretű csatornákat tartalmazott, melyek egyenes vonalban haladtak a síkban. Merőlegesen, a [010] sík irányból szintén 10 tagú gyűrűvel határolt csatornák (0,53x0,56 nm) alkották [234, 238]. Ezek cikk-cakk vonalban haladtak a maguk síkjában (**20. ábra**). A ZSM-5 zeolit szűkebb csatornáit a hidrokrakkolás termékei lassabban hagyták el, mint a Mordenit vagy a Béta zeolit 12 tagú gyűrűkkel határolt, nagyobb méretű pórusait. Emiatt a Pt/ZSM-5 katalizátoron további, a cseppfolyós termékhozamot csökkentő, hidrokrakkolódási folyamatok játszódtak le.

18. táblázat: Cseppfolyós termékhozamok változásai az alapanya	ıgok é	ès a
katalizátorok függvényében (P=40 bar, H <sub>2</sub> /szénhidrogén arány= 600	Ndm	$^{3}/dm^{3}$ )

Megnevezés	Pt/H-Béta T=225-300 °C		Pt/H-ZSM-5 T=300-350 °C		Pt/H-Mordenit T=300-350 °C	
Alapanyag jele	"A"	"В"	"A"	"В"	"A"	"В"
Cseppfolyós	99,1-	99,2-	92,1-	95,0-	99,5-	99,6-
termékhozam, %	73,0	75,0	56,0	58,0	68,7	71,0



20. ábra: A vizsgált zeolitok szerkezetei

### Az alapanyag összetétel és a műveleti paraméterek hatásai a JET frakciók hozamaira

Az "A" és a "B" paraffinelegyekből 0,0-13,0%  $C_{10}$ - $C_{14}$  szénhidrogént, JET frakciót kaptam (**19. táblázat**). Az "A" alapanyagból előállított JET frakciók hozamai 0,0-9,0%, a "B" jelűből keletkezőké 1,0-13,0% voltak. A JET hozamok a  $C_{21+}$  szénhidrogéneket kisebb koncentrációban tartalmazó paraffinelegy ("B") hidrokrakkolásakor voltak a nagyobbak, a vizsgált alapanyag kedvezőbb szénhidrogén összetétele, illetve a  $C_{10}$ - $C_{21}$  szénhidrogének kisebb reaktivitása miatt. (Az "A" jelű alapanyag  $C_{10}$ - $C_{14}$  szénhidrogéneket nem tartalmazott. Ezzel szemben a "B" alapanyagban 13,7% koncentrációban azonosítottam JET szénatomszámú szénhidrogéneket). A  $C_{15}$ - $C_{21}$  szénhidrogének koncentrációját (A" és "B" paraffinelegy: 20,3% és 46,8%) tekintve szintén jelentősen eltértek egymástól az alapanyagok). Értékes kísérőtermékként az "A" és a "B" paraffinelegyekből 0,5-42,1% benzin (7. melléklet), valamint 2,0-50,3% gázolajfrakció (8. melléklet) is keletkezett. A "B" alapanyag vizsgálatakor kapott nagyobb középpárlat és kisebb benzin hozamok következtében a benzinfrakció középpárlatokhoz viszonyított aránya (19. táblázat) a "B" alapanyagból kiindulva mindig kisebb volt, mint az "A" alapanyaggal kapott megfelelő benzin/középpárlat arány.

	Pt/H-Béta		Pt/H-ZSM-5		Pt/H-Mordenit	
	T=225-300 °C		T=300-350 °C		T=300-350 °C	
Alapanyag jele	"A"	"В"	,,A"	"B"	,,A"	"В"
Hozamok, %						
Benzin	3,8-42,1	1,0-27,0	4,7-35,0	4,0-33,0	0,5-31,0	0,5-24,0
JET	0,8-9,0	9,5-13,0	0,1-1,2	1,0-4,0	0,0-2,5	5,4-7,4
Gázolaj	6,4-16,8	20,0-44,0	2,0-15,1	3,0-45,0	7,7-22,0	21,0-50,3
Benzin/középpárlat arány	0,2-4,6	0,0-0,9	0,3-17,1	0,1-8,3	0,0-3,6	0,0-0,9

19. táblázat: A JET frakció és az értékes kísérőtermékek hozamainak változásai az alapanyagok és a katalizátorok függvényében (P=40 bar, H<sub>2</sub>/szénhidrogén arány= 600 Ndm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>)

### A savcentrum koncentrációk és a zeolit szerkezetek hatásai JET frakciók hozamaira

A vizsgált Pt/H-zeolitok nagy ammónia ioncsere kapacitású és Si/Al mólarányúak (14. táblázat) voltak. Alkalmazásukkor ezért csak kisebb hozammal keletkeztek C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> szénhidrogének. A céltermékhozamok – függetlenül a paraffinelegyek szénatomszám eloszlásától – a Pt/H-Béta katalizátor tanulmányozásakor voltak a legnagyobbak (21-22. ábra) [228]. A Pt/H-ZSM-5 katalizátoron az "A" alapanyag hidrokrakkolásakor keletkező termékelegyekben  $C_{10}$ - $C_{14}$ szénhidrogéneket gyakorlatilag nem azonosítottam, de a JET hozam a "B" alapanyag hidrokrakkolásakor is csak 1-4% közötti volt. A Pt/H-Mordenit katalizátoron az "A" 275-300 °C-on gyakorlatilag nem keletkeztek C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> paraffinelegyből szénhidrogének, 325 °C, 1,0 h<sup>-1</sup> folyadékterheléstől kezdődően pedig már a C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> szénhidrogének is benzinekké, illetve gázokká alakultak át. A Pt/H-Mordeniten a "B" alapanyagból előállított JET frakciók hozamai 5,4-7,4% közöttiek voltak.



21. ábra: JET-frakciók hozamainak változása a műveleti paraméterek, a katalizátorok és az alapanyag függvényében ("A" alapanyag, P=40 bar, H<sub>2</sub>/szénhidrogén arány= 600 Ndm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>)



22. ábra: JET-frakciók hozamainak hozamainak változása a műveleti paraméterek, a katalizátorok és az alapanyag függvényében ("B" alapanyag, P=40 bar, H<sub>2</sub>/szénhidrogén arány= 600 Ndm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>)

A Pt/H-ZSM-5 és a Pt/H-Mordenit katalizátorokon a termékkeletkezés – különösen a  $C_{21+}$  szénhidrogéneket nagyobb koncentrációban tartalmazó alapanyagnál – a kisebb szénatomszámúak felé tolódott el [228]. Utóbbi két katalizátornál a magasabb reakcióhőmérsékletek miatti további szénatomszám csökkenéssel járó másodlagos hidrokrakkolódási reakciók hozzájárulása a termékeloszlás kialakulásához nagyobb lehetett, mint a Pt/H-Béta katalizátornál. Ezen kívül a ZSM-5 zeolit szűk csatornáiban diffúziós gátlás is érvényesült, ami ugyancsak növelte a másodlagos hidrokrakkolódási folyamatok lejátszódásának a mértékét [228].

A fentiek alapján tehát a Pt/H-ZSM-5 katalizátor alkalmazása sem az "A" sem pedig a "B" paraffinelegyek JET célú hidrokrakkolásában nem volt előnyös; ugyanígy a  $C_{10}$ - $C_{14}$  szénhidrogének megfelelő hozammal való előállítására az "A" alapanyagból a Pt/H-Mordenit sem volt alkalmas.

### Az alapanyag összetétel és a műveleti paraméterek hatásai a JET frakciók izoparaffin tartalmaira

A krakktermékek keletkezése egymással párhuzamos vagy egymást követő hidroizomerizációs és hidrokrakkoló lépések sorozata. A céltermékhozam mellett ezért az izoparaffin tartalmakat (**9. melléklet**) is meg kell vizsgálni. Az alacsony hőmérsékleti tulajdonságok miatt pedig az egyszeresen elágazó izoparaffin szénhidrogének (fagyáspontjuk kellően alacsony és égési tulajdonságaik is megfelelőek) koncentrációjának ismerete is fontos.

Az "A" és a "B" paraffinelegyekből 5,0-89,0% izoparaffin tartalmú JET frakciók keletkeztek (**20. táblázat**). Az "A" alapanyag hidrokrakkolásakor nagyobb izoparaffin tartalmúak, mint a "B" jelű alapanyaggal azonos körülmények között lefolytatott kísérletekben.

A JET frakciók főleg egyszeresen elágazó izoparaffinokat tartalmaztak. Az egyszeresen elágazó izoparaffinok hozama minden esetben meghaladta a többszörösen elágazókét. Ennek oka az volt, hogy a hidrokrakkolásban először az egyszeresen elágazó izoparaffinok keletkeztek, melyekből konszekutív reakciók lejátszódásával keletkeztek csak a többszörösen elágazóak. Az egyszeresen és a többszörösen elágazó izomerek reakciósebességei a hidrokrakkolásban eltérőek. Leggyorsabban a többszörösen elágazó izoparaffinok "C", "B1" és "B2" típusú β-bomlásai játszódnak le [61, 92, 97].
	Pt/H-Béta		Pt/H-ZSM-5		Pt/H-Mordenit	
	T=225-300 °С		T=300-350 °C		T=300-350 °C	
Alapanyag jele	"A"	"В"	"A"	"В"	"A"	,,В"
Izoparaffin tartalom, %	20,0-	10,0-	10,0-	8,0-	25,0-	5,0-
	89,0	80,0	25,0	18,5	60,6	32,0
Egyszeresen elágazó, %	16,0-	13,0-	7,4-	5,9-	18,5-	3,0-
	71,2	58,5	18,8	16,4	68,1	30,8

20. táblázat: A C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> frakció izoparaffin tartalmainak változásai (P=40 bar, H<sub>2</sub>/szénhidrogén arány=600 Ndm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>)

A JET frakciók izoparaffin tartalmait a konverzió értékek nagymértékben befolyásolják, ezért azokat azonos konverzióknál is szükségszerű összehasonlítani. Az "A" és a "B" alapanyagokból előállított  $C_{10}$ - $C_{14}$  frakciók izoparaffin tartalmaiban azonos konverzióknál sem a Pt/H-Béta sem pedig a Pt/H-ZSM-5 katalizátor vizsgálatakor nem tapasztaltam jelentős mértékű eltéréseket (**21. táblázat**).

A Pt/H-Mordenit katalizátoron az "A" és a "B" alapanyagokból keletkező  $C_{10}$ - $C_{14}$  frakciók izoparaffin tartalmaiban ezzel szemben nagyobb különbségeket figyeltem meg.

Megnevezés	Pt/H-Béta		Pt/H-ZSM-5		Pt/H-Mordenit	
Hőmérséklet, °C	300	300	350	350	350	350
Folyadékterhelés, h <sup>-1</sup>	2,0	0,5	2,0	0,5	0,5	0,5
C <sub>21+</sub> konverzió, %	48,4	48,1	50,1	50,8	63,0	53,6
Alapanyag jele	,,A"	"B"	"A"	"В"	"A"	"B"
Izoparaffin tartalmak, %	89,0	71,0	25,0	18,5	60,6	32,0
Egyszeresen elágazó	80,0	66,6	21,2	15,0	51,2	27,4

21. táblázat: A C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> frakciók izoparaffin tartalmainak változásai azonos konverzióknál (P=40 bar, H<sub>2</sub>/szénhidrogén arány=600 Ndm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>)

### A savcentrum koncentrációk és a zeolit szerkezetek hatásai a JET frakció izoparaffin tartalmaira

A Pt/H-zeolitok közül legnagyobb hidroizomerizáló aktivitással a Pt/H-Béta katalizátor rendelkezett [228]. Ennek oka az volt, hogy a Béta zeolit mind az izoparaffinok keletkezéséhez, mind pedig gyors diffúziójához elegendően nagy pórusmérettel rendelkezett. A tanulmányozott katalizátorok közül a Pt/H-ZSM-5 zeolit izomer szelektivitása jóval kisebb volt (izoparaffin tartalmak: 25,0% és 18,5%) a Pt/H-Béta és a Pt/H-Mordenit katalizátorokénál. Ezt az okozta, hogy a ZSM-5 zeolit szűk csatornái kevésbé kedveztek a nagyobb kritikus méretű elágazó láncú

szénhidrogének keletkezésének, illetve gyors diffúziójának. A Pt/H-Mordenit katalizátoron mindkét alapanyagból kb. 28-39%-kal kisebb izoparaffin tartalmú JET frakciók keletkeztek, mint a Pt/H-Béta katalizátoron. A Mordenit egydimenziós szerkezetét a hosszabb szénláncú molekulák, illetőleg a velük azonos szénatomszámú elágazó molekulaszerkezetek csak lassabban hagyták el. A Mordeniten ezért további, az izoparaffin tartalmakat is csökkentő hidrokrakkolódási folyamatok mentek végbe. A vizsgált Pt/H-Mordenit katalizátor a célfrakció kisebb izoparaffin tartalma (5,0-32,0%) miatt a "B" alapanyagnál tapasztalt nagyobb hozam ellenére sem volt alkalmas kiváló minőségű sugárhajtómű üzemanyag előállítására.

A dolgozat kísérleti részének elején megfogalmazott célkitűzések értelmében az alternatív forrásokból származó sugárhajtómű üzemanyag előállítási lehetőségét könnyű olefinek oligomerizációjával is tanulmányoztam. Ezt a következő fejezetben ismertetem.

# **2.3.** C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> olefinek oligomerizációjára lefolytatott kísérletek és azok főbb eredményei

Az oligomerizációs kísérletek célja az 1-(4-szulfobutil)-3-metilimidazolium trifluorometánszulfonát rögzített ionfolyadék katalizátor JET előállításban való alkalmazhatóságának tanulmányozása volt. A katalizátor aktivitását izobutén oligomerizációjában korábban már vizsgálták, de C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>  $\alpha$ -olefinek, illetve C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> olefinelegyek átalakításában még nem. A katalizátor alkalmazhatóságának megítélésén kívül az alapanyag összetételek és a műveleti paraméterek olefinkonverziókra és JET hozamokra gyakorolt hatásainak tanulmányozása is célom volt, a kedvező műveleti feltételek meghatározása mellett.

#### 2.3.1. Kísérleti feltételek

#### Alapanyagok

Alapanyagként modellvegyületeket: izobutént (Gerling Holz+Co, 3.0) 1-butént (Gerling Holz+Co 2.6), 1-pentént (Acros, 97%) valamint ezek különböző arányú elegyeit alkalmaztuk. Az 1-pentént, 1-butént, és izobutént tartalmazó olefinelegyek oligomerizációját n-pentán (VWR, 95%) jelenlétében is tanulmányoztuk. Az n-pentán tartalmú alapanyagelegyekkel a poliolefinek krakkolásakor, illetve a Fischer-Tropsch szintézisben keletkező  $C_4$ - $C_5$  frakciók összetételét modelleztük.

#### Az ionfolyadék katalizátor szintézise

Az 1-(4-szulfobutil)-3-metilimidazolium trifluorometánszulfonát ionfolyadék szintézisekor a 30 mmol 1-(4-szulfobutil)-3-metilimidazolium-betaint és a 30 mmol (4,5 g) trifluorometánszulfonsavat 150 °C hőmérsékleten, argon atmoszférában 5 órán keresztül kevertettük. Szobahőmérsékletre történő hűtést követően az ionfolyadékot 3\*20 cm<sup>3</sup> toluollal, illetve 3\*20 cm<sup>3</sup> dietil-éterrel mostuk, hogy eltávolítsuk a nem ionos maradékokat, majd vákuumban 110 °C-on szárítottuk. Ezzel 10,82 g (98%) 1-(4-szulfobutil)-3-metilimidazolium-betaint kaptunk. A rögzítést megelőzően a szilikagélt vákuumban 250 °C hőmérsékleten 5 órán keresztül előkezeltük, majd exszikátorban szobahőmérsékletűre hűtöttük. A szilikagélt (10 g), az ionfolyadékot (10 mmol) és a metil-alkoholt (25 cm<sup>3</sup>) tartalmazó elegyet szoba-hőmérsékleten 24 órán át kevertettük. A metil-alkohol vákuumban való eltávolítását követően a rögzített ionfolyadék katalizátort 100 °C-on, 5 órán keresztül vákuumban szárítottuk. Az így előállított katalizátor 0,86 mmol/g ionfolyadékot tartalmazott.

#### Az ionfolyadék katalizátor jellemzése

A hordozó és a rögzített ionfolyadék BET felületének, pórustérfogatának és a pórusméretek mikro (0-2 nm)- mezo (2-50 nm)- és makropórusok (50-300 nm) közötti eloszlásának meghatározására – Micrometrics ASAP 2000 típusú készüléken – nitrogén adszorpciós/deszorpciós vizsgálatokat végeztünk. A mérést megelőzően a mintát egy éjjelen át 150 °C hőmérsékleten, vákuumban gázmentesítettük. A felületet a nitrogén adszorpciós izotermából a BET módszerrel számítottuk ki. A mezo- és

makropórusok (2-300 nm) térfogatát a deszorpciós izotermából a Barret-Joyner-Halenda elmélet felhasználásával határoztuk meg.

Az új és a használt katalizátorok savcentrum koncentrációjának meghatározására NH<sub>3</sub> kemiszorpciót végeztünk (PulseChemisorb 2705 készülék). A mintát (200 mg) hélium áramban (Messer GmbH > 99,9995%) 4 órán keresztül 250 °C-ra melegítettük, majd 30 °C-ra hűtöttük és arra szabályozott mennyiségű ammónia gázt (Messer GmbH > 99,98 %) injektáltunk. Az aktív centrumokat ammóniával telítettük. A kemiszorbeált ammónia mennyiségét (mmol NH<sub>3</sub>/g) a teljes injektált mennyiség és a kilépő gáz mennyiségének különbségéből határoztuk meg. A vizsgált katalizátor és a hordozó főbb tulajdonságait a **22. táblázatban** foglaltam össze.

22. táblázat: A szilikagél hordozó és a rögzített ionfolyadék katalizátor főbb jellemzői

	BET	BJH	Mikropórus	Pórus-	Átlagos	Savcentrum
Megnevezés	felület,	felület,	felület,	térfogat,	pórusátmérő,	koncentráció,
_	m <sup>2</sup> /g	$m^2/g$	m²/g	cm <sup>3</sup> /g	nm	mmol NH <sub>3</sub> /g
Szilikagél	467	582	0	0,74	6,1	n.a
Katalizátor	238	325	0	0,38	6,3	0,683

#### Kísérleti berendezés és módszer

A kísérleteket szakaszos üzemmódban folytattuk le. Az 1 g katalizátort tartalmazó, -15 °C hőmérsékletű autoklávba (térfogat: 20 cm<sup>3</sup>) 3,7±0,1 g alapanyagot töltöttünk. A nyomást argon gázzal növeltük meg 50 bar-ra. A reakcióelegyet 100-150 °C hőmérsékleten, 5-15 órán át kevertettük. A műveleti paramétereket a korábban mikro- és mezopórusos rögzített ionfolyadék katalizátorokon izobuténnel lefolytatott kísérletek eredményeit figyelembe véve határoztuk meg [187]. Az autoklávot a reakciót követően ismételten -15 °C-ra hűtöttük. A szétválasztás után a rögzített ionfolyadék katalizátort 3\*5 cm<sup>3</sup> pentánnal mostuk, 100 °C-on vákuumban szárítottuk, és újból felhasználtuk.

#### Analitikai és számítási módszerek

Az olefinkonverzió és a termékszelektivitások meghatározására gázkromatográfiás elemzést végeztünk. A termékelegyben lévő vegyületeket GC-MS analízissel azonosítottuk (**23. táblázat**).

Jellemző	GC-MS	GC-FID		
	Shimadzu Q2010 Plus			
Készülék típusa	gázkromatográf, Shimadzu QP2010	HP 3890 gázkromatográf		
	SE tömegspektrométer	-		
Valanna tinusa	CHROMPACK 7515,	SPB-1,		
Kololilla tipusa	(50m×0,32mm×5µm)	(30m×0,25mm×0,25µm)		
Fejnyomás, kPa	200	200		
Injektor	250	250		
hőmérséklet, °C	250	250		
Detektor	250	250		
hőmérséklet, °C	250	250		
	30 °C-on 15 perc, 1 °C/perc	30 °C-on 15 perc, 5 °C/perc		
Fűtési program	sebességgel fűtés 300 °C-ig,	sebességgel fűtés 300 °C-ig,		
_	10 perc hőntartás	15 perc hőntartás		

23. táblázat: A gázkromatográfiás elemzések főbb jellemzői

Az olefinkonverziókat és a termékszelektivitásokat a következő összefüggések felhasználásával számítottam.

$$Olefinkonverzió = \left\{ \frac{\text{Alapanyag olefintartalma}}{\text{Alapanyag olefintartalma}} \right\} * 100$$

$$Dimer \ szelektivitás = \left\{ \frac{\text{Dimer koncentráció a termékben}}{\text{Oligomer koncentráció}} \right\} * 100$$

$$Trimer \ szelektivitás = \left\{ \frac{\text{Trimer koncentráció a termékben}}{\text{Oligomer koncentráció}} \right\} * 100$$

$$Tetramer \ szelektivitás = \left\{ \frac{\text{Tetramer koncentráció a termékben}}{\text{Oligomer koncentráció}} \right\} * 100$$

$$Pentamer \ szelektivitás = \left\{ \frac{\text{Pentamer koncentráció a termékben}}{\text{Oligomer koncentráció}} \right\} * 100$$

#### 2.3.2. Kísérleti eredmények és azok értékelése

A következőkben az izobuténnel, 1-buténnel, 1-penténnel, ezek különböző arányú elegyeivel, illetve az n-pentán tartalmú elegyekkel 1-(4-szulfobutil)-3metilimidazolium trifluorometánszulfonát rögzített ionfolyadék katalizátoron lefolytatott oligomerizációs kísérletek eredményeit és az azokból levont következtetéseimet ismertetem. Hasonlóan az előző fejezethez az egyedi olefinekkel, illetve az olefin elegyekkel lefolytatott kísérleteknél is a katalizátor aktivitását és a céltermék hozam változását tanulmányozom a műveleti paraméterek és az alapanyag összetételek függvényében.

## Az alapanyag összetétel és a műveleti paraméterek hatásai a katalizátor aktivitására és a célfrakció hozamára

Az  $\alpha$ -olefinekkel lefolytatott oligomerizációs kísérletekben [239] – függetlenül a reakciókörülményektől – kisebb olefin konverziókat értem el, mint az izobuténnel végrehajtottakban (**23. ábra**). Ennek oka, hogy az izobutén az  $\alpha$ -olefineknél nagyobb protonaffinitással rendelkezett [240]. A nagyobb protonaffinitás következtében az oligomerizáció első lépésében az izobuténből nagyobb sebességgel keletkezett karbéniumion, mint az  $\alpha$ -olefinekből. A tercier karbéniumion elektrofilként viselkedett, izobutén molekulával reagálva könnyen képezett egy újabb 8 szénatomos karbéniumiont.

Az oligomerizáció reakciómechanizmusában a lánczáródás protonleadással történik. A tercier karbéniumion stabilabb, mint az α-olefinekből keletkező szekunder. A lánczáródás nehezebben megy végbe. Emiatt az izobuténnel végzett kísérletekben nagyobb hozammal (86%) keletkeztek trimerek, tetramerek, pentamerek és az olefinkonverzió is nagyobb lett [239].

Az olefinkonverziókat és a céltermékhozamokat az elágazódottság mértékén kívül az  $\alpha$ -olefinek lánchossza is befolyásolta. A **23. ábra** konverzió értékeiből jól látszik, hogy a vizsgált hőmérsékleteken és reakcióidőknél az 1-penténből kisebb hozammal keletkeztek oligomerek, mint az 1-buténből [239]. Az  $\alpha$ -olefinek reakciókészsége tehát a szénatomszám növekedésével csökkent. A kisebb reakciókészséget kinetikai okok, az 1-pentén lassabb diffúziója és az eredményezte, hogy kis konverzióknál, heterogén rendszerekben a diffúzió a sebességmeghatározó lépés.



### 23. ábra: Olefinkonverziók változása az alapanyag összetétel és a műveleti paraméterek függvényében

Az α-olefinek kisebb reakciókészségét a hőmérséklet és a reakcióidő növelése ellensúlyozta. Az olefinkonverziókban ekkor jelentős javulásokat tapasztaltam. Ennek oka, hogy a termodinamikai gátlás eléréséig az exoterm hőszínezetű oligomerizációnak kedvez a hőmérséklet növelése, valamint nagyobb reakcióidőnél a reaktáns molekulák is hosszabb ideig tartózkodnak a katalitikusan aktív helyeken.

Az 1-buténből és az 1-penténből 100, 150 °C hőmérsékleten, 5, 10 h reakcióidőnél 9-69% sugárhajtómű üzemanyag komponens keletkezett (**24. ábra**) [239]. Az 1-pentén kisebb reakciókészségének és lassabb diffúziójának követ-keztében a céltermékhozam minden esetben az 1-butén oligomerizációjakor volt a nagyobb.



24. ábra: A céltermék hozamának változása az alapanyag összetétel és a műveleti paraméterek függvényében

A műveleti paraméterek szigorításával a termékkeletkezés a nagyobb oligomerfokú termékek, a trimerek, a tetramerek és a pentamerek irányába tolódott el. A 150 °C hőmérsékleten, 10 h reakcióidőknél lefolytatott kísérletekben keletkező tetramerek és pentamerek nagyobb molekulaméretük miatt lassabban hagyták csak el a katalizátor pórusait, lerakódtak azokban [239]. Ezt a használt katalizátorok pórustérfogatainak, átlagos pórusátmérőinek, illetve a BET és a BJH módszerekkel kiszámított jellemzőknek (**24. táblázat**) csökkenései is igazolták.

24. táblázat: Az új és a használt rögzített ionfolyadék katalizátor felületi jellemzői

Megnevezés	BET felület, m <sup>2</sup> /g	BJH felület (1,7-100nm)	Pórustérfogat, (1,7-100nm)	Átlagos pórusátmérő, nm
Új katalizátor	238	325	0,38	6,3
Használt katalizátor <sup>a</sup>	172	262	0,33	5,1
Használt katalizátor <sup>b</sup>	171	270	0,32	4,8

a:1-butén 6 cikluson át végzett oligomerizációját követően, b: 1-pentén 6 cikluson át végzett oligomerizációját követően

Ezen kívül az 1-penténnel 150 °C hőmérsékleten, 10 h reakcióidőnél végzett kísérletekben az ionfolyadék egy része is deszorbeálódott a hordozóról. A kedvező műveleti paraméterek – ezt is figyelembe véve – az 1-butén és az 1-pentén JET célú oligomerizációjára egyaránt a 150 °C hőmérséklet és az 5 h reakióidő voltak.

# Az olefinelegyek összetételének és a műveleti paramétereknek a hatásai a katalizátor aktivitására és a JET hozamokra

Az 1-pentén, az 1-butén, és az izobutén tartalmú alapanyagelegyekkel kísérleteimet – hasonlóan az egyedi olefinekkel lefolytatottakhoz – 100, 150 °C hőmérsékleten, 5, 10 és 15 h reakcióidőnél végeztem [241].

Az 1-pentén, az 1-butén és az izobutén tartalmakat 16 és 67% között változtattam. A 100 °C hőmérsékleten, 5 h reakcióidőnél lefolyatott oligomerizációs kísérletekben az olefinkonverziók 30-68%, a JET hozamok 10-48% között változtak (**25. ábra**). Az általam vizsgált katalizátor tehát az 1-butén és az 1-pentén JET célú oligomerizációja mellett alkalmas volt az 1-butént, 1-pentént és izobutént 16-67%ban tartalmazó elegyek sugárhajtómű üzemanyag célú átalakítására is. A nagyobb izobutén tartalmú (67%) olefinelegy oligomerizációjakor közel azonos JET hozamok eléréséhez azonban 50 °C-kal alacsonyabb reakcióhőmérséklet is elegendő volt, mint az 1-butént nagyobb koncentrációban (67%) tartalmazónál. Ennek okai az izobutén nagyobb protonaffinitása és reakciókészsége, továbbá a tercier karbéniumion köztitermék nagyobb stabilitása miatti lassabban bekövetkező lánczáródás, s így nagyobb mértékű trimerizáció és tetramerizáció voltak [241].



25. ábra: Olefinkonverzió és JET hozam változása az alapanyag összetételével (T=100 °C, τ=5 h, 2. ciklus)

A 17% 1-pentén, 67% 1-butén és 16% izobutén tartalmú alapanyagelegyek vizsgálatakor 100, 150 °C hőmérsékleten, 5 óra reakcióidőnél az alapanyagban lévő olefin szénhidrogének 31-77%-a alakult át oligomerré. A JET (135-270 °C) hozamok 10 és 40% közöttiek voltak (**26. ábra**). A katalizátor aktivitása és a JET hozamok 2 ciklust követően 3-6, illetve 4-9%-kal csökkentek. Az izobuténes oligomerizációval előkezelt katalizátoron a konverziók és a JET hozamok 2 ciklust követően is közel állandóak voltak. Az izobuténes oligomerizációkor az ionfolyadékból stabil filmréteg képződött a hordozó felületén, így lehetővé vált a katalizátor több cikluson keresztüli felhasználhatósága is [241].

A hosszabb reakcióidő, és így a reaktáns molekulák nagyobb tartózkodási ideje a katalitikusan aktív helyeken – hasonlóan az egyedi olefineknél megfigyeltekhez – növelte a konverziót, és elősegítette a nagyobb oligomerfokú termékek keletkezését is (27. ábra). A reakcióidő növelése mellett az exoterm hőszínezetű oligomerizációnak a hőmérséklet emelése is kedvezett. A kedvező műveleti paramétereknél (T=150 °C,  $\tau$ =10 h) 89-93% konverzió mellett 55-58% JET frakció keletkezett. A

reakcióidő további növelése a termékkeletkezést a nagyobb szénatomszámúak felé tolta el, ezért 15 h reakcióidőnél a JET forráspont tartományú oligomerek hozama (54%) már csökkent [241].



Konverzió JET hozam

26. ábra: Olefinkonveriók és JET hozamok változása a hőmérséklettel (alapanyag: 17% 1-pentén, 67% 1-butén és 16% izobutén)



27. ábra: Olefinkonveriók és JET hozamok változása a hőmérséklettel és a tartózkodási idővel (alapanyag: 17% 1-pentén, 67% 1-butén és 16% izobutén)

A hulladék műanyagok krakkolásakor és a Fischer-Tropsch szintézisben a könnyű olefineken kívül paraffin szénhidrogének is keletkeznek (**25. táblázat**) [40, 117]. A

 $C_4$ - $C_5$  frakciók modellezésekor az 1-pentén, 1-butén és izobutén tartalmú olefinelegyekhez ezért n-pentánt is kevertem.

Vegyület	FT szintézis	FT szintézis	PE krakkolás	PP krakkolás
Butánok	26	21	40	53
Butének	67	59	47	28
Pentánok	1	12	7	10
Pentének	6	8	7	7
Olefin/paraffin arány	2,6	2,4	1,1	0,6
Izo/normál arány	0,1	N.A.	0,002	1,5

25. táblázat: A Fischer-Tropsch szintézis és a poliolefin krakkolás C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> frakciójának jellemző összetétele

Az n-pentán koncentrációját (**26. táblázat**) a kísérletek során nem változtattam. A tanulmányozott alapanyagok olefin/paraffin aránya minden esetben 2 volt. Az 1-pentén, az 1-butén és az izobutén koncentrációk változtatásával az alapanyagok izo/normál szénhidrogén aránya 0,1 és 0,8 között változott. Az olefin/paraffin és az izo/normál arányok gyakorlatilag a Fischer-Tropsch szintézisben, illetve a poliolefin krakkolásban keletkező  $C_4$ - $C_5$  frakciók jellemző adatainak az átlagértékei voltak.

26. táblázat: Az n-pentán tartalmú alapanyagelegyek összetétele

Alapanyag		Össze	izo/normól oróny		
sorszáma	1-pentén	1-butén	izobutén	n-pentán	120/1101111a1 afaily
1	45	11	11	33	0,1
2	11	45	11	33	0,1
3	11	11	45	33	0,8

Az inert komponenst tartalmazó alapanyagelegyek oligomerizációjakor azonos konverziók eléréséhez hosszabb reakcióidőre és/vagy magasabb reakcióhőmérséklet alkalmazására volt szükség (T=150 °C és 15 h reakcióidő), mint a C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> egyedi olefinekkel vagy az olefin elegyekkel lefolytatott kísérletekben. A tanulmányozott katalizátoron az n-pentán tartalmú alapanyagelegyekből 56-67% JET frakció keletkezett (**27. táblázat**). A szilikagélre rögzített 1-(4-szulfobutil)-3-metilimidazolium trifluorometánszulfonát ionfolyadék katalizátor tehát alkalmas volt a 2-es olefin/paraffin-, illetve a 0,1-0,8 izo/normál szénhidrogén aránnyal jellemezhető C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> szénhidrogén frakciók JET célú oligomerizációjára is. Az 1. és a 2. alapanyagok oligomerizációjakor a konverziók és a JET hozamok már 2 ciklust követően 2-10, illetve 5-7%-kal csökkentek, míg a 45% izobutén tartalmú alapanyagelegy oligomerizációjakor 2 ciklust követően is 60% feletti hozammal keletkeztek a sugárhajtómű üzemanyag komponensek [241]. A fentiek alapján a legkedvezőbb alapanyagösszetétel, illetve izo/normál szénhidrogén arány a 11% 1-butén+11% 1-pentén+45% izobutén+33% n-pentán és a 0,8 volt.

	1. alapa	anyag	2. alapa	anyag	3. alapa	anyag
Ciklus szám	Konverzió, %	JET hozam, %	Konverzió, %	JET hozam, %	Konverzió, %	JET hozam, %
1	88	60	92	62	96	67
2	78	55	90	56	95	67

27. táblázat: Az n-pentán tartalmú alapanyegelegyek oligomerizációjakor elért konverziók és JET hozamok

A hulladék eredetű alapanyagokból történő sugárhajtómű üzemanyag előállítását nemcsak a könnyű olefinekből vizsgáltam, hanem a poliolefinek cseppfolyós krakktermékéből is. Ezen kísérletekről és eredményeikről a következő fejezetben számolok be.

### 2.4. Hulladék poliolefin krakkfrakció és finomítatlan (kéntartalmú) petróleum együttes hidrogénezésére lefolytatott kísérletek és azok főbb eredményei

A petróleum forráspontú frakciókkal végzett kísérleteim fő célja annak vizsgálata volt, végrehajtható-e a nagy olefintartalmú polietilén/polipropilén krakkfrakció katalitikus hidrogénező minőségjavítása finomítatlan (kéntartalmú) petróleummal együtt, egylépésben. Célom volt továbbá annak a vizsgálata hogyan befolyásolja a krakkfrakció alapanyagba való bekeverése a céltermékek kén- és aromástartalmát, a kéntelenítési és az aromástelítési hatásfokot, valamint a cseppfolyós termékek főbb alkalmazástechnikai jellemzőit (nemkormozó lángmagasságát és kristályosodási pontját).

#### 2.4.1. Kísérleti feltételek

#### Alapanyagok

A kutatási tevékenységhez felhasznált finomítatlan (kéntartalmú) petróleumot (PETR) a MOL Nyrt. bocsátotta rendelkezésemre. A reaktorkísérleteket megelőzően a finomítatlan (kéntartalmú) petróleumot a polipropilén/polietilén termikus krakkolásakor (**10. melléklet**) keletkező, nagy olefintartalmú, főleg C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub> szénhidrogéneket tartalmazó cseppfolyós krakkfrakcióval (**28. táblázat**) (PP100/PE100) megfelelő arányban elegyítettem. Az így előállított kétkomponensű alapanyagelegyek (**29. táblázat**) 10-30% krakkfrakciót és 90-70% lepárlási petróleumot tartalmaztak.

Az alapanyagelegyek heterogén katalitikus minőségjavítása során kapott eredmények jobb értelmezhetősége és tudományos indoklásának (ok-okozati összefüggések felismerésének) megkönnyítésére a krakkfrakciót nem tartalmazó finomítatlan (kéntartalmú) petróleum hidrogénező átalakíthatóságát is vizsgáltam különböző technológiai paraméter kombinációknál. Ezen eredményeket is felhasználva kívántam következtetni a hulladék poliolefin termikus krakkolásával nyert, nagy olefintartalmú frakció alapanyag összetevőként való alkalmazásából eredő hatásokra (például a termékek minőségének alakulására/változására).

Megnevezés	PETR	PE100	PP100
Polietilén krakkfrakció tartalom, %	0	100	0
Polipropilén krakkfrakció tartalom, %	0	0	100
Sűrűség, g/cm <sup>3</sup>	0,7964	0,7823	0,7764
Kéntartalom, mg/kg	2135	<1	<1
Aromástartalom, %	19,7		
egygyűrűs	18,3	<1	<1
kétgyűrűs	1,4		
Jódbrómszám, g $I_2/100g$	0	126	180
Kristályosodási pont, °C	-56,1	-9,2	-71
Nemkormozó lángmagasság, mm	25,7	33,7	28,0
Forráspont tartomány, °C	159	155	140
	223	300	274

28. táblázat: A finomítatlan (kéntartalmú) petróleum és a cseppfolyós krakkfrakciók tulajdonságai

Megnevezés	<b>DE10</b>	<b>PE20</b>	<b>DE30</b>	<b>DD10</b>	<b>PP20</b>	<b>DD3</b> 0
Wieghevezes	1 1 10	1 E20	1 E30	1110	1120	1150
Polietilén krakkfrakció tartalom, %	10	20	30	0	0	0
Polipropilén krakkfrakció tartalom, %	0	0	0	10	20	30
Finomítatlan	00	80	70	00	80	70
(kéntartalmú) petróleum tartalom, %	90	80	70	90	80	70
Kéntartalom, mg/kg	1922	1708	1495	1900	1700	1490
Aromástartalom, %	17,7	15,8	13,8	17,5	15,3	13,5
egygyűrűs	16,4	14,6	12,8	16,3	14,2	12,5
kétgyűrűs	1,3	1,2	1,0	1,2	1,1	1,0
Jódbrómszám, g $I_2$ /100g	15	27	40	19	36	52
Olefintartalom, %	7,6	15,1	22,5	9,8	19,0	28,1
Kristályosodási pont, °C	-39,4	-37,4	-32,7	-57,6	-58,8	-60,3
Nemkormozó lángmagasság, mm	26,0	27,3	28,0	25,7	25,8	26,4
Forráspont tartomány, °C	159-	158-	158-	157-	155-	153-
	230	238	246	228	233	238

29. táblázat: A kétkomponensű alapanyagelegyek főbb tulajdonságai

#### Katalizátor

A krakkfrakció korlátozott rendelkezésre állása, valamint gazdaságossági megfontolások alapján az olefindús krakkfrakciók minőségjavítását már meglévő petróleumhidrogénező üzemben, finomítatlan (kéntartalmú) petróleummal együttesen célszerű végrehajtani. A kísérletekhez ezért egy, az ipari gyakorlatban széleskörűen alkalmazott, nagy hidrogénező aktivitású, kereskedelmi NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P katalizátort (**30. táblázat**) választottam.

Jellemzők	Érték
Nikkeltartalom, %	2,3
Molibdéntartalom, %	11,0
Alumínium-oxid tartalom, %	84,4
Foszfortartalom, %	2,3
BET felület, m <sup>2</sup> /g	188
Pórusátmérő, nm	8,0

30. táblázat: A vizsgált katalizátor főbb jellemzői

A katalizátorból 80 cm<sup>3</sup>-t töltöttem a reaktorba. A reaktor aljára és tetejére üveggyöngyöt (átmérő: 2 mm) helyeztem el (**28. ábra**). A reaktor alján lévő üveggyöngy feladata a katalizátorágy tartása volt. A katalizátorágy tetejére töltött üveggyöngynek pedig a folyadékeloszlatásban és az alapanyag előmelegítésében volt szerepe. A katalizátort a jobb hő- és anyagátadás biztosítása céljából szilícium-karbiddal (átmérő: 0,5 mm) kevertem.



28. ábra: A reaktortöltet vázlata

A katalizátor szulfidálást "in-situ", dimetil-diszulfiddal beállított kéntartalmú (2,5%) gázolajjal végeztük. Az aktiválás első lépésében a reaktor hőmérsékletét hidrogén áramban (48 l/h) 150 °C-ra emeltük (30 °C/óra). A nyomásnövelést követően 150°C-on megkezdtük a szulfidálószer bevezetést (240 cm<sup>3</sup>/h), miközben a hőmérsékletet 20 °C/h sebességgel 320 °C-ra növeltük. 8 óra hőntartást követően a hőmérsékletet 200 °C-ra csökkentettük. A katalizátor nagy kezdeti aktivitásának "letörését" (állandó értékre való beállítását) ezen a hőmérsékleten, 40 bar nyomáson, 3,0 h<sup>-1</sup> folyadékterhelésen 12 órán keresztül, a termékelegyek kéntartalmának állandósulásáig végeztük. A művelet befejezése után kezdtük csak meg a kísérletsorozatot a megfelelő összetételű alapanyag bejuttatásával a reaktorba.

A kísérleteket állandósult aktivitású katalizátoron végeztük. A kísérleti berendezésben kialakuló állapotot akkor tekintettük állandósultnak, ha a műveleti paraméterek és a folyamatosan vizsgált termékminták kiválasztott jellemző minőségi adata(i) – az aktuális hőmérséklettől és a folyadékterheléstől függően – már csak a technológiai kísérlet és az analitikai vizsgálat együttes hibahatárán belül változtak.

Egy-egy adott hőmérsékleten visszaméréseket is végeztünk (az első kísérleti pont műveleti paraméterkombinációja mellett) a katalizátor esetleges aktivitás változásának nyomonkövetésére. Az ekkor vizsgált jellemző értéke minden esetben kisebb volt a technológiai kísérlet és az analitikai módszer együttes hibájánál.

#### Kísérleti berendezés és módszer

A heterogén katalitikus kísérleteket a Tanszéken célirányosan módosított, Finommechanikai- és Elektronikus Műszergyártó Szövetkezet által gyártott OL-105/1 típusú ikerreaktor rendszer (**29. ábra**) egyik ágán végeztük. A berendezés tartalmazta mindazon készülékeket és gépegységeket, melyek egy ipari hidrogénező üzem reaktorkörében is megtalálhatóak. A reaktorba történő bejuttatásához az egy és a kétkomponensű alapanyagelegyeket előbb a tároló (4)-, majd az adagolóbürettába (5) töltöttük. A folyadék és a hidrogéngáz keveredési pontjához a cseppfolyós alapanyagot a V-9, V-10 és V-11 szelepeken keresztül ikerdugattyús szivattyú (P-1) szállította. A szállított mennyiséget a folyadékszint skálázott bürettáról történő <sup>1</sup>/<sub>4</sub> óránkénti leolvasással, illetve különbségképzéssel tudtuk nyomonkövetni (pontosság  $\pm 1$  cm<sup>3</sup>).

A kísérletek lefolytatásához szükséges hidrogént a gázpalack tárolóból nyomáscsökkentést követően, vezetéken keresztül vezettük be a kísérleti csarnokba. A reaktorrendszerbe elzáró (V-1) és szabályozószelepen (V-2) keresztül jutott be. A belépő gáz nyomását az oxigéneltávolítást és a vízmentesítést megelőzően Bourdoncsöves manométerrel (PI-1) mértük. A hidrogén esetleges oxigéntartalmának illetve a keletkező víznek az eltávolítására palládium/alumínium-oxid katalizátort (1), illetve LINDE-4A molekulaszitát (2) használtunk. A gáz az oxigénmentesítést követően további elzáró/szabályozószelepeken (V-3, V-4, V-5, V-6, V-12), manométereken (PI-2, PI-3) gázszűrőn (3), Brooks típusú áramlászabályozón (FIC-1) keresztül haladva jutott el a keveredési ponthoz. A keveredés után a cseppfolyós alapanyag és a hidrogén az előmelegítőbe (6), majd onnan a reaktorba (7) jutott.

A reaktorköpeny hőmérsékletét két pontot mértük és szabályoztuk (TIC-1, TIC-2). A katalizátorágy mentén egy helyen mértük a hőmérsékletet (TI-1). A hőmérsékletet ±1°C pontossággal tudtuk tartani.

A reaktort elhagyó termékelegy egy hőcserélőn (8) keresztül került a fázisszeparátorba (9), ahol gáz és folyadékfázisra vált szét. A cseppfolyós termék további hőcserélőn (10) és két elzárószelepen (V-18, V-19) keresztül került elvételre.



29. ábra: Reaktorrendszer elvi ábrája (V7, V8, V15: elzárószelepek, V14: szabályozószelep, PIR-1: nyomásregisztráló, TIC-3: termoelem)

A gáztermék előbb a gázszűrőn (11), majd a V-13 szelepen és a Brooks típusú áramlásmérőn/szabályozón (PIC-1) haladt keresztül. A  $H_2$ /szénhidrogén arányt a gázóra előtt elhelyezett V-16, V-17 szelepek segítségével állítottuk be. A lefúvatott gáz mennyiségét nedves gázórával mértük (FI-1). A nyomást ±0,2 bar, a lefúvatott gáz mennyiségét ±0,5 dm<sup>3</sup>/óra pontossággal tudtuk tartani.

#### Analitikai és számítási módszerek

Az alapanyagok és a cseppfolyós termékek főbb minőségi jellemzőit szabványos vizsgálati módszerekkel (**31. táblázat**) határoztam meg. A szénhidrogén összetételt gázkromatográfiás elemzéssel állapítottam meg. A szénhidrogéneket tömegspektrometriás detektálást követően (GC-MS) azonosítottam, a mennyiségi elemzést FID detektoros gázkromatográfon végeztem el (**32. táblázat**). A gázfrakciót Equity-1 kolonnán, izoterm körülmények között (T=30 °C) elemeztem (GC-FID).

31. táblázat: Az alapanyagok és a termékek szabványos vizsgálati módszerei

Minőségi jellemző	Szabványszám
Sűrűség	MSZ EN 12185:1998
Kéntartalom	MSZ EN 20846:2012
Aromástartalom	MSZ EN 12916:2016
Hidrogéntartalom	ASTM D 7171
Nemkormozó lángmagasság	ASTM D1322
Kristályosodási pont	ASTM D5972
Desztillációs jellemzők	MSZ EN 3405:2000

Jellemző	GC-MS	GC-FID	
Készülék típusa	Shimadzu QP2010 Plus gázkromatográf és Shimadzu QP2010 SE tömegspektrométer	HP 3890 gázkromatográf	
Kolonna típusa	HP-5-MS (30m×0,25mm×0,25µm)	SPB-1 (30m×0,25mm×0,25μm)	
Fejnyomás, kPa	200	200	
Injektor hőmérséklet, °C	250°C	250°C	
Detektor hőmérséklet, °C	250°C	250°C	
Fűtési program	35 °C 15 perc, 1 °C/perc sebességgel fűtés 325 °C- ig, majd hőntartás 10 percig	30 °C 15 perc, 10 °C/perc sebességgel fűtés 300 °C- ig, majd hőntartás 10 percig	

32. táblázat:	A	gázkrom	atográfiás	elemzések	főbb	jellemzői
---------------	---	---------	------------	-----------	------	-----------

Az olefines kettős kötések telítődését térfogatos elemzéssel, jódbrómszám méréssel követtem nyomon. A kémiai kötések meghatározására FT-IR vizsgálatokat végeztem (TENSOR 27 típusú FT-IR-MIR spektrométer, 4 cm<sup>-1</sup> felbontás, SiC Globar-égő fényforrás, Littrow prizma fényosztó, RT-DLaTGS típusú, "A" vezérlőerősítővel ellátott detektor).

A krakkfrakciókban lévő olefin szénhidrogéneknek és a műveleti paramétereknek a kéntelenítésre és az aromástelítésre (valamint az egymásra) gyakorolt hatásait a kéntelenítési (HDS%) és aromástelítési hatásfokokkal (HDA%) jellemeztem. Ezeket a következő összefüggések felhasználásával számítottam:

$$HDS\% = \left\{ \frac{\text{Alapanyag kéntartalma} - \text{Termék kéntartalma}}{\text{Alapanyag kéntartalma}} \right\} * 100$$
$$HDA\% = \left\{ \frac{\text{Alapanyag aromástartalma} - \text{Termék aromástartalma}}{\text{Alapanyag aromástartalma}} \right\} * 100$$

#### 2.4.2. Kísérleti eredmények és azok értékelése

A továbbiakban a polietilén/polipropilén krakkolásakor keletkező nagy olefintartalmú, főleg  $C_{9}-C_{16}$ szénhidrogéneket tartalmazó cseppfolyós krakkfrakcióból és а finomítatlan (kéntartalmú) petróleumból készített kétkomponensű elegyek (10-30% krakkfrakciótartalom) hidrogénező minőségjavítására végzett kísérletek eredményeit és az azokból levont következtetéseket ismertetem. A kétkomponensű elegyek heterogén katalitikus minőségjavításának lehetőségét 200-300 °C hőmérsékleten, 40 bar nyomáson, 1,0-3,0 h<sup>-1</sup> folyadékterhelésen, 400 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> hidrogén/szénhidrogén aránynál tanulmányoztam [242, 243]. Ezen technológiai feltételek mellett krakkolódás gyakorlatilag nem következett be, mert a hozamcsökkenés megfelelt a kéntartalmak eltávolítása által okozott tömegcsökkenésnek, illetve a hidrogénezés által okozott tömegnövekedés eredőjének. Ezt alátámasztotta az is, hogy a gázállapotú termékekben a szénhidrogének koncentrációja 0,1%-nál kisebb volt. A műveleti paraméterek és az alapanyag összetételek függvényében vizsgáltam a kéneltávolítási és az aromástelítési reakciók lejátszódásának mértékeit, valamint meghatároztam a célú felhasználás szempontjából legfontosabb sugárhajtómű üzemanyag alkalmazástechnikai jellemzőket is.

### A műveleti paraméterek és a krakkfrakció részarányának hatásai a céltermékek kén- és aromástartalmára

A poliolefin krakkfrakciók és a finomítatlan (kéntartalmú) petróleum együttes minőségjavítási lehetőségének megítéléséhez elengedhetetlen a kén- és az aromástartalmak, illetve a kéntelenítési és az aromástelítési hatásfokok imerete a műveleti paraméterek (hőmérséklet, folyadékterhelés) és az alapanyag összetételek függvényében.

A céltermékek kéntartalmának változását a műveleti paraméterek függvényében a **30. ábra** mutatom be. A kéneltávolítást a hőmérséklet növelése kedvezően befolyásolta. Ennek oka az volt, hogy a reakció kinetikailag szabályozott tartományában a kéntelenítés reakciósebessége a hőmérséklettel nagyobb lett. A kénvegyületekből a kénatomok eltávolítását a folyadékterhelés csökkentése, s ennek megfelelően a kéntartalmú vegyületek hosszabb tartózkodási ideje a katalitikusan aktív helyeken is elősegítette. A kéntartalmú petróleumból és a kétkomponensű elegyekből 280-300 °C hőmérsékleten 1,0-3,0 h<sup>-1</sup> folyadékterheléseken gyakorlatilag kénmentes termékek keletkeztek [242, 243].

A kéntelenítési hatásfokokat (**31. ábra**) az olefin szénhidrogének jelentősebb mértékben csak 200-220 °C-on és nagyobb folyadékterheléseken befolyásolták. A katalizátor felületén erősebben adszorbeálódó olefinek a hőmérséklet növelésével gyorsabban telítődtek, majd deszorbeálódtak a katalizátor felületéről, így elegendő számú katalitikusan aktív hely állt rendelkezésre a kénvegyületekből a kénatomok nagyobb mértékű eltávolítására. 240 °C és a feletti hőmérsékleten az olefinek kéntelenítést befolyásoló hatása már nem volt tapasztalható a legnagyobb folyadékterhelésnél sem [242, 243].



30. ábra: A céltermékek kéntartalmának változása a műveleti paraméterek függvényében (a:LHSV=1,0 h<sup>-1</sup>, b:LHSV=2,0 h<sup>-1</sup>, c: LHSV=3,0 h<sup>-1</sup>, P=40 bar, H<sub>2</sub>/szénhidrogén arány=400 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)



31. ábra: Kéntelenítési hatásfok változása az alapanyag és a műveleti paraméterek függvényében (a: LHSV=1,0 h<sup>-1</sup>, b:LHSV=2,0 h<sup>-1</sup>, c: LHSV=3,0 h<sup>-1</sup>, P=40 bar, H<sub>2</sub>/szénhidrogén arány=400 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)

A céltermékek aromástatalmai (egy- és kétgyűrűs) a műveleti paraméterek szigorításával – hasonlóan a kéntartalmakhoz – szintén csökkentek (**32. ábra**). 200-240 °C hőmérsékleten az aromás szénhidrogének csak kismértékben (0-8%) telítődtek, 260-300 °C hőmérsékleteken azonban jelentősen (2-48%) kisebbek lettek. 260 °C műveleti hőmérséklettől kezdve a többgyűrűs aromások koncentrációja a kimutathatósági határ alá csökkent, s a nagyobb reakciósebességek, és a gyorsabb deszorpció miatt az aromások telítésére is nagyobb számú katalitikusan aktív hely állt rendelkezésre [242, 243]. A párhuzamosan lejátszódó reakciók termékeinek hozamváltozásaira természetesen nemcsak a felületi borítottság, hanem a reaktánsok átalakulási sebessége, annak koncentrációfüggése, azaz a reakciórend és az aktiválási energia is hatással voltak.

A legkisebb aromástartalmú termékek – hasonlóan a kéntartalmakhoz – minden esetben a krakkfrakciókat legnagyobb részarányban tartalmazó alapanyegelegyekből keletkeztek. Ezt részben a krakkfrakciót tartalmazó alapanyagelegyek eleve kisebb aromás- és kéntartalmai eredményezték.

200-240 °C hőmérsékleteken feltehetőleg az olefinek és a kénvegyületek meghatározó adszorpciója volt a jellemző, ezért csak kismértékű (0-8%) aromástelítés játszódott le (**33. ábra**) [242, 243]. Az aromástelítés mértéke 260 °C- on már a krakkfrakciót legnagyobb koncentrációban tartalmazó alapanyagelegyeknél volt a legnagyobb, tehát az olefinek 240 °C feletti hőmérsékleten már az aromástelítést sem befolyásolták, nagyon gyors hidrogéneződésük miatt

(Az olefintelítés mértéke – a folyadékterheléstől függően – 200 °C hőmérsékleten 27-60% közötti volt. 240 °C és 260 °C-on az olefinek 40-90%-a alakult át paraffinnokká, 280-300 °C hőmérsékleten pedig már olefinmentes termékek keletkeztek) [242, 243].

A vizsgált műveleti paramétereknél – az alapanyag összetételétől függetlenül – a kéntelenítő reakciók lejátszódásának mértéke meghaladta az aromástelítő folyamatokét. Ennek oka feltételezhetően az volt, hogy az olefinek nem blokkolták az élhelyzetű katalitikusan aktív helyeket. A kéntelenítés a molibdén-szulfid kristályok élein és lapjain is lejátszódott, míg a hidrogénezés csak a kristálylapokon ment végbe [244].



32. ábra: A céltermékek aromástartalmának változása a műveleti paraméterek függvényében (a:LHSV=1,0 h<sup>-1</sup>, b:LHSV=2,0 h<sup>-1</sup>, c: LHSV=3,0 h<sup>-1</sup>, P=40 bar, H<sub>2</sub>/szénhidrogén arány=400 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)



33. ábra: Aromástelítési hatásfok változása az alapanyag és a műveleti paraméterek függvényében (a: LHSV=1,0 h<sup>-1</sup>, b:LHSV=2,0 h<sup>-1</sup>, c: LHSV=3,0 h<sup>-1</sup>, P=40 bar, H<sub>2</sub>/szénhidrogén arány=400 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)

### A műveleti paraméterek és az alapanyagelegyek krakkfrakció tartalmának hatásai a céltermékek égési jellemzőire

A sugárhajtómű üzemanyagok égési tulajdonságainak jellemzésére a nemkormozó lángmagasság értéke (**34. ábra**) az egyik legfontosabb értékelési szempont. (A nemkormozó lángmagasság értéke az érvényes sugárhajtómű üzemanyag szabvány szerint legalább 25 mm). A nemkormozó lángmagasság a szénhidrogén összetétel függvénye. Értékét ezért az alapanyagok összetétele, a katalitikus átalakítás műveleti paraméterei és az ezek által meghatározott kéntelenítő, olefin- és aromástelítő folyamatok mértékei egyaránt befolyásolták.

Az alapanyagok nemkormozó lángmagasságait a krakkfrakciók bekeverése az alapanyagba, illetve annak részarányának növelése kedvezően befolyásolta. Ennek oka az volt, hogy a krakkfrakció bekeverésével a finomítatlan, kéntartalmú petróleumban lévő, kormozó lánggal égő aromás szénhidrogének koncentrációi kisebbek lettek [242, 243]. A PE krakkfrakciót tartalmazó alapanyagok nemkormozó lángmagasság értékei – nagyobb kén- és aromástartalmuk ellenére is – nagyobb mértékben növekedtek, mint a hulladék polipropilén krakkfrakcióját tartalmazó alapanyagoké. Ennek okai feltehetőleg a polietilén és a polipropilén krakkfrakciók eltérő szénhidrogén összetételei, és így a szénhidrogének nemkormozó lángmagasság értékeinek különbözőségei voltak. Az LDPE termikus krakkolásakor keletkező petróleum forráspontú frakció azonos szénatomszámú n-paraffinok és n-olefinek sorozatából épült fel. A PP krakkolásával előállított krakkfrakcióban főleg C<sub>9</sub>, C<sub>12</sub> és C<sub>15</sub> szénatomszámú C=C kettős kötést tartalmazó, elágazó szénhidrogének voltak azonosíthatóak (35. ábra). A paraffin és az olefin szénhidrogének közül legkedvezőbb égési tulajdonságokkal a nyíltláncú paraffinok rendelkeznek. Az n-olefinek nemkormozó lángmagassága kisebb hidrogén/szén arányuk miatt mindig kisebb, mint az azonos szénatomszámú n-paraffinoké. A nemkormozó lángmagasság értékeket a kettős kötések mellett az elágazások is csökkentik [245].





34. ábra: A céltermékek nemkormozó lángmagasság értékinek változása az alapanyag és a műveleti paraméterek függvényében (a: LHSV=1,0 h<sup>-1</sup>, b: LHSV=3,0 h<sup>-1</sup>,P=40 bar, H<sub>2</sub>/szénhidrogén arány=400 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)



( $\alpha$ -n-monoolefin, n-paraffin,  $\alpha$ , $\omega$ -n-diolefin)



#### (monoolefin, diolefin)

35. ábra: A polietilén (a) és polipropilén (b) krakkfrakciók gázkromatográfiás felvételei

A céltermékek nemkormozó lángmagasságai szintén a 30% krakkfrakció tartalmú alapanyagok hidrogénezésekor voltak a legnagyobbak (az alapanyagok eleve kisebb aromástartalmai, s így nagyobb nemkormozó lángmagasság értékei miatt). Az alapanyagelegyek nemkormozó lángmagasság értékei a 200-240 °C hőmérsékleten végzett hidrogénezéskor kisebb, 260 °C-tól kezdődően nagyobb mértékben növekedtek (**33-34. táblázat**). Legnagyobb mértékben a 30% krakkfrakció tartalmú alapanyagelegyeké. Ennek okai az olefineknek a kéntelenítésre és az aromástelítésre gyakorolt hatásainak megszűnése, továbbá a 260-300 °C hőmérsékleteken nagyobb

mértékben lejátszódó kéntelenítési, olefintelítési és aromástelítési folyamatok, illetve az egyre nagyobb mértékű paraffin keletkezés voltak [242, 243].

Alementica	Hőmérséklet, °C	LHSV=1,0 h <sup>-1</sup>	LHSV=2,0 h <sup>-1</sup>	LHSV=3,0 h <sup>-1</sup>
Alapanyag jele		Nemkormozó lángmagasság növekedés, mm		
PETR	200	0,0	0,0	0,0
PETR	220	0,1	0,0	0,0
PETR	240	0,5	0,2	0,1
PETR	260	1,1	0,5	0,4
PETR	280	1,3	0,7	0,6
PETR	300	1,7	1,3	0,8
PE10	200	0,4	0,1	0,0
PE10	220	0,5	0,3	0,3
PE10	240	1,3	1,0	0,5
PE10	260	2,0	1,7	0,8
PE10	280	3,7	3,0	1,9
PE10	300	4,2	4,0	3,4
PE30	200	2,0	1,3	1,1
PE30	220	2,2	1,7	1,5
PE30	240	2,7	2,3	2,1
PE30	260	4,5	4,0	3,2
PE30	280	5,7	4,7	3,8
PE30	300	6,7	5,8	5,2

# 33. táblázat: Nemkormozó lángmagasság növekedés az alapanyag összetételének függvényében (P=40 bar, H<sub>2</sub>/szénhidrogén arány=400 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)

34. táblázat: Nemkormozó	lángmagasság növekedés	az alapanyag összetételének
függvényében (P=	40 bar, H <sub>2</sub> /szénhidrogén	arány=400 Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )

Alapanyag jele	Hőmérséklet, °C	LHSV=1,0 h <sup>-1</sup>	LHSV=2,0 h <sup>-1</sup>	LHSV=3,0 h <sup>-1</sup>
		Nemkormozó lángmagasság, mm		
PP10	200	0,3	0,2	0,0
PP10	220	0,5	0,3	0,1
PP10	240	0,8	0,8	0,3
PP10	260	1,5	1,5	0,8
PP10	280	3,3	2,5	1,3
PP10	300	4,1	3,0	1,8
PP30	200	1,4	0,8	0,4
PP30	220	2,1	1,6	0,8
PP30	240	2,6	2,1	1,4
PP30	260	4,4	3,9	2,1
PP30	280	5,6	4,6	2,5
PP30	300	6,2	5,0	3,3

A kénvegyületekből, az olefinekből és az egy-gyűrűs aromásokból 260 °C-tól egyre teljesebb mértékben keletkeztek paraffin szénhidrogének, aminek hatására a cseppfolyós termékek hidrogéntartalmai (**36. ábra**) is jelentősebben nőttek.



36. ábra: A céltermékek hidrogéntartalmainak változása az alapanyag függvényében a vizsgált műveleti paramétereken (LHSV=1,0 h<sup>-1</sup>, P=40 bar, H<sub>2</sub>/szénhidrogén arány=400 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)

# A műveleti paraméterek és a krakkfrakció bekeverési mértékének hatásai a céltermékek kristályosodási pontjaira

A polietilén és a polipropilén krakkfrakciót tartalmazó alapanyagokból előállított termékek tulajdonságai közül a legjelentősebb eltéréseket a kristályosodási pontokban tapasztaltam. A JET-A1 sugárhajtómű üzemanyagok kristályosodási pontja legfeljebb -47 °C lehet. Az erre vonatkozó követelményt már a polietilén 10-30% tartalmazó krakkterméket koncentrációban alapanyagelegyek sem teljesítették (37. ábra). Például a PE krakkfrakció 30% részarányban történő bekeverése a finomítatlan (kéntartalmú) petróleumfrakcióba annak kristályosodási pontját -56,1 °C-ról -32,7 °C-ra növelte [243]. Ugyanakkor a polipropilén krakkfrakció az alapanyagelegyek kristályosodási pont értékekeit kedvezően befolyásolta. Például 30% PP krakkfrakció bekeverésekor a kristályosodási pont értéke már -60 °C alatti volt [242]. Az alapanyagok kristályosodási pontjainak eltérő alakulását a PE és PP krakkfrakciók elágazó láncú szénhidrogén koncentrációinak különbözőségei eredményezték. A PP krakkfrakcióban főleg az izoolefinek, a PE krakkfrakcióban az n-olefinek domináltak. A PP krakkfrakcióban jelenlévő olefinek 85%-a izo-, 9%-a normál, 6%-a internális olefin volt. Ezzel szemben a PE krakkfrakció olefintartalmának 96%-a volt normál és 4%-a internális (**11. melléklet**).



### 37. ábra: Kristályosodási pontok változása a műveleti paraméterekkel és az alapanyagösszetétellel (P=40 bar, H<sub>2</sub>/szénhidrogén arány=400 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)

A céltermékek kristályosodási pont értékei az alapanyagelegyek telítetlen molekulaszerkezeteinek telítettekké való átalakulásának hatására magasabbak lettek. A hidrogénezett elegyek kristályosodási pontjai a hőmérséklet és a tartózkodási idő növelésével ±1 °C-on belül változtak [243].

A hulladék polipropilénből (PP) nyert krakkfrakciót 10-30%-ban tartalmazó alapanyagokból előállított JET-ek kristályosodási pontjai jóval alacsonyabbak [(-60,3 °C) - (-56,4 °C)] voltak a legfeljebb megengedettnél (-47 °C) [242]. A (PE) hulladék polietilénből krakkfrakciót 10-30%-ban tartalmazó nyert előállított alapanyagokból JET-ek alacsony hőmérsékleti tulajdonságait (kristályosodási pont: [(-36,8 °C) - (-24,8 °C)] azonban a felhasználást megelőzően például egy már meglévő középpárlat hidroizomerizáló üzemben csökkenteni kell [243].

### 3. ÖSSZEFOGLALÁS

Doktori értekezésem irodalmi részében összefoglaltam az alternatív sugárhajtómű üzemanyagok előállításának szükségességét, bemutattam az erre a célra kifejlesztett eljárásokat, továbbá ismertettem a hulladékok (pl. műanyagok) hajtóanyag előállításba való bevonásának előnyeit és lehetőségeit (Fischer-Tropsch szintézis+paraffin wax hidrokrakkolás, olefin oligomerizáció, hulladék poliolefin termikus krakkolás+hidrogénező minőségjavítás). Bemutattam a vizsgált eljárások alapanyagait, a hidrokrakkolás és az oligomerizáció reakciómechanizmusait, a lehetséges katalizátorokat és az ipari gyakorlatban alkalmazott technológiai megvalósításokat. Összefoglaltam a szakirodalomban közölt kísérleteket és azok főbb megállapításait. Megállapítottam, hogy a valós, biomassza eredetű szintézisgázból előállított Fischer-Tropsch paraffinelegyek zeolit katalizált, folyamatos üzemmódú hidrokrakkolásáról – különösen a JET célúról – hiányosak az ismeretek. A hulladék alapú C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> olefinek JET célú oligomerizációja, valamint a cseppfolyós petróleum forráspontú krakkfrakciók sugárhajtómű üzemanyag célú minőségjavítása pedig olyan kutatási területek, amelyekről a szakirodalomban vagy még nem, vagy csak modellvegyületek felhasználásával számoltak be.

Kutatómunkám fő célkitűzése alternatív sugárhajtómű üzemanyag keverőkomponensek előállítása volt biomassza alapú Fischer-Tropsch szintézisben keletkező, nagy molekulatömegű paraffinelegyek "wax-ok" hidrokrakkolásával, C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> olefinek oligomerizációjával és hulladék poliolefinek termikus krakkolásakor keletkező nagy olefintartalmú, főleg C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub> szénhidrogéneket tartalmazó cseppfolyós krakkfrakciók finomítatlan (kéntartalmú) petróleummal végzett együttes hidrogénező minőségjavításával.

A vizsgált biomassza alapú szintézisgázból előállított Fischer-Tropsch paraffinelegyek ("A" és "B") hidrokrakkolását erősen savas Pt/H-Béta, Pt/H-ZSM-5 és Pt/H-Mordenit katalizátorokon végeztem. A  $C_{21+}$  konverziókat, a JET hozamokat, illetve az izoparaffin tartalmakat az alapanyag összetételének és a vizsgált Pt/H-zeolitok savas jellemzőinek, illetve pórusszerkezeteinek a függvényében tanulmányoztam.

Megállapítottam, hogy a Pt/H-Béta zeolit alkalmazása a JET hozamokat (9,0% és 9,5%) és az izoparaffin tartalmakat (89,0% és 71,0%) tekintve az "A" és a "B"

paraffinelegyek hidrokrakkolásában egyaránt előnyös. A reakció a Pt/H-Béta katalizátoron alacsonyabb hőmérsékleten (225-300 °C), kevesebb gáztermék és nagyobb középpárlat hozam mellett valósítható meg, mint a Pt/H-ZSM-5 és a Pt/H-Mordenit katalizátorokon. Az alacsonyabb hőmérséklet alkalmazása a technológia üzemeltetési költsége szempontjából is előnyös. A kedvező műveleti paraméterek az "A" alapanyagból való előállításkor: 300 °C hőmérséklet, 2,0 h<sup>-1</sup> folyadékterhelés. A "B" alapanyag JET célú átalakításának előnyös műveleti paraméterei: 300 °C, 0,5 h<sup>-1</sup> folyadékterhelés.

Megállapítottam, hogy JET frakció – megfelelő hozammal és izoparaffin tartalommal – sem az "A" sem pedig a "B" alapanyag hidrokrakkolásával nem állítható elő a Pt/H-ZSM-5 katalizátoron.  $C_{10}$ - $C_{14}$  szénhidrogének megfelelő hozammal való előállítására a tanulmányozott Pt/H-Mordenit katalizátor sem alkalmas ("A" alapanyag).

A vizsgált Pt/H-Mordenit katalizátor a célfrakció kisebb izoparaffin tartalma (5,0-32,0%) – és így feltételezhetően rosszabb kristályosodási pontja miatt – még a "B" alapanyagnál tapasztalt nagyobb hozam ellenére sem alkalmas kiváló minőségű sugárhajtómű üzemanyag előállítására.

Az izobuténnel, az 1-buténnel, az 1-penténnel és a C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> olefinek elegyeivel lefolytatott oligomerizációs kísérletek eredményeit az alapanyag összetétel és a műveleti paraméterek függvényében hasonlítottam össze. A kísérleti eredmények alapján megállapítottam, hogy a korábban csak izobutén oligomerizációjában tanulmányozott, szilikagélre rögzített,1-(4-szulfobutil)-3-metilimidazolium trifluorometánszulfonát ionfolyadék katalizátor 100, 150 °C hőmérsékleten, 5, 10, 15 h reakcióidőnél alkalmas alkalmas JET forráspontú szénidrogének előállítására C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> olefinekből (pl. 1-butén, 1-pentén), C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> olefinelegyekből (pl. 1-butén, 1-pentén és izobutén) és n-pentán tartalmú C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> olefinelegyekből is. A C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>  $\alpha$ -olefinek, a C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> olefinelegyek és az n-pentán tartalmú elegyek JET célú oligomerizációjának kedvező műveleti paraméterei: 150 °C 5, 10 és 15 h. A nagyobb izobutén tartalmú alapanyagelegyekből enyhébb műveleti feltételeknél is hasonlóan nagy hozammal állítható elő a céltermék. A 67% izobutén tartalmú olefinelegy oligomerizációjakor pl. 50 °C-kal alacsonyabb reakcióhőmérséklet is elegendő ehhez, mint az 1-butént nagyobb koncentrációban (67%) tartalmazónál. A 10-30% polietilén/polipropilén krakkfrakció tartalmú finomítatlan (kéntartalmú) petróleumfrakció hidrogénezését 200-300 °C hőmérsékleten, 40 bar nyomáson, 1,0-3,0 h<sup>-1</sup> folyadékterhelésen, 400 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> hidrogén/szénhidrogén aránynál tanulmányoztam. A műveleti paraméterek és a krakkfrakció alapanyagba való különböző részarányú bekeverésének hatásait vizsgáltam a cseppfolyós termékek kén- és aromástartalmaira, a kéneltávolítási és az aromástelítési hatás-fokokra, valamint a céltermékek nemkormozó lángmagasság és kristályosodási pont értékeire.

A kapott kísérleti eredményekkel igazoltam, hogy a 10-30% polietilén/ polipropilén krakkfrakció tartalmú alapanyagokból 300 °C hőmérsékleten és 1,0-3,0 h<sup>-1</sup> folyadékterheléseken olyan, gyakorlatilag kén- és olefinmentes sugárhajtómű üzemanyag állítható elő, melynek aromástartalma (7,2-16,8%) és nemkormozó lángmagassága (27,0-34,7 mm) kedvezőbb a jelenlegi sugárhajtómű üzemanyag szabvány előírásainál (aromástartalom: legfeljebb 25v/v%, nemkormozó lángmagasság: legaláb 25 mm).

A kéneltávolítási és aromástelítési hatásfokokat tanulmányozva megállapítottam, hogy az olefinek a kéntelenítést és az aromástelítést 220 °C, illetve 240 °C feletti hőmérsékleteken már nem befolyásolják, mert a folyadékterheléstől függően 240 °C-on már gyakorlatilag teljes mértékben hidrogéneződnek. A kéneltávolítási és az aromástelítési hatásfokok 220 °C, illetve 240 °C feletti hőmérsékleteken már a krakkfrakciókat legnagyobb részarányban tartalmazó alapanyagelegyeknél voltak a legnagyobbak.

A polipropilén krakkfrakciót tartalmazó alapanyagelegyekből (krakkfrakció tartalom: 10-30%) a vizsgált műveleti paramétereken kiváló alacsonyhőmérsékleti tulajdonságokkal rendelkező sugárhajtómű üzemanyag állítható elő (kristályosodási pont: [(-56,4 °C) - (-60,5 °C)]. A hulladék polietilénből előállított krakkfrakciók esetén a sugárhajtómű üzemanyagként való felhasználás előtt azonban további minőségjavítást, hidroizomerizációt kell végezni egy már meglévő középpárlat izomerizáló üzemben.

### 4. AZ EREDMÉNYEK IPARI ALKALMAZHATÓSÁGÁNAK FELTÉTELEI

A Fischer-Tropsch paraffinelegyek hidrokrakkolására végzett kísérleteket mikroreaktorban, a  $C_4$ - $C_5$  olefinek sugárhajtómű üzemanyag célú oligomerizációjára lefolytatott kísérleteket pedig autoklávban végeztem. A polietilén/polipropilén krakkolásakor keletkező nagy olefintartalmú, főleg  $C_9$ - $C_{16}$  szénhidrogéneket tartalmazó krakkfrakciókból és finomítatlan (kéntartalmú) petróleumból előállított kétkomponensű elegyeket nagylaboratóriumi berendezésben, folyamatos üzemmódban hidrogéneztem. Az oligomerizációt saját készítésű rögzített ionfolyadék katalizátoron vizsgáltam, míg a hidrokrakkoláshoz és a krakkfrakció tartalmú elegyek hidrogénező minőségjavításához ismert szerkezetű, de ezen összetételű alapanyagok esetén még nem alkalmazott katalizátorokat választottam.

A Pt/H-zeolitok hidrokrakkoló aktivitását nagylaboratóriumi reaktorrendszerben is tanulmányozni kell, 500-1000 órás kísérletsorozatokban. Az ipari alkalamzásra csak ezt követően lehet javaslatot tenni. Az eddigi eredmények bíztatóak.

A rögzített ionfolyadék katalizátor oligomerizációs ipari alkalmazásához a konverziókat és a termékszelektivitásokat méretnövelt rendszerben, átfolyásos reaktorban szintén tanulmányozni kell, ezen kívül tartamkísérletek végzésére is szükség van.

A hulladék polipropilén krakkfrakció tartalmú alapanyagokból gyakorlatilag kén-, olefin-, és aromásmentes, szabványos minőségű sugárhajtómű üzemanyagot kaptam. A technológia ipari alkalmazását azonban egyelőre a krakkfrakció-, valamint a polipropilén szelektív összegyűjtésének és megfelelő mennyiségben való rendelkezésre állásának a hiánya akadályozza. Ez még megoldásra váró feladat.

### 5. TÉZISEK

#### Biomassza alapú szintézisgázból előállított nagy molekulatömegű Fischer-Tropsch paraffinelegyek hidrokrakkolása

- 1. Kísérleti eredményekkel igazoltam, hogy a reakcióképesebb  $C_{21+}$ szénhidrogéneket nagyobb koncentrációban tartalmazó,  $C_{16}$ - $C_{46}$  szénatomszámú alapanyag hidrokrakkolásakor nagyobb a benzin- kisebb a JET és a gázolaj hozam, és nagyobb ezek izoparaffin tartalma. A középpárlatok együttes hozamát tekintve célszerűbb a kisebb molekulatömegű  $C_{11}$ - $C_{45}$ szénatomszámú paraffinelegyet hidrokrakkolni, a  $C_{11}$ - $C_{21}$  szénhidrogének gyengébb adszorpciója és kisebb mértékű másodlagos hidrokrakkolódása miatt.
- 2. A vizsgált katalizátorok közül a hidrokrakkolás legelőnyösebben a Pt/H-Béta zeoliton valósítható meg. Megállapítottam, hogy a Béta katalizátoron közel azonos konverzióhoz 50 °C-kal alacsonyabb reakcióhőmérsékletre van szükség, mint a Pt/H-ZSM-5 és a Pt/H-Mordenit katalizátorok esetén, s így a hidrokrakkoláskor kevesebb gáztermék is keletkezik [228]. A Béta zeolit mikropórusainak mérete elegendően nagy az izoparaffinok keletkezéséhez és gyors diffúziójához is, ezért a Pt/H-Béta katalizátor alkalmas nagy izoparaffin tartalmú sugárhajtómű üzemanyagok előállítására mind a C<sub>16</sub>-C<sub>46</sub>, mind a C<sub>11</sub>-C<sub>45</sub> szénatomszámú paraffinelegyekből.

#### C4-C5 olefinek oligomerizációja

 Kísérleti eredményekkel igazoltam, hogy a korábban csak izobutén oligomerizációjában tanulmányozott, szilikagélre rögzített, 1-(4-szulfobutil)-3-metilimidazolium trifluorometánszulfonát ionfolyadék katalizátor 100 °C és 150 °C hőmérsékleten, alkalmas JET forráspontú szénhidrogének előállítására C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> egyedi olefinekből (pl. 1-butén, 1-pentén), illetve C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> olefinek elegyeiből. A kedvező műveleti paraméterek az egyedi olefinek és az 1-butént 67%-ban tartalmazó olefinelegy esetén: 150 °C 5 h, illetve 10 h reakcióidők [239, 241].
2. Megállapítottam, hogy a nagyobb izobutén tartalmú (pl. 67%) olefinelegyek oligomerizációjakor közel azonos JET hozamok eléréséhez 50 °C-kal alacsonyabb reakcióhőmérséklet is elegendő, mint az 1-butént vagy 1-pentént nagyobb koncentrációban (67%) tartalmazóknál [241]. Ennek oka az izobutén nagyobb reakciókészsége, továbbá a tercier karbéniumion köztitermék nagyobb stabilitása miatti lassabb lánczáródás, és így a nagyobb mértékű trimerizáció.

# Nagy olefintartalmú krakkfrakciók és finomítatlan (kéntartalmú) petróleum együttes hidrogénezése

- Megállapítottam, hogy vizsgált NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P katalizátoron a polietilén/polipropilén krakkfrakciót 10-30%-ban tartalmazó finomítatlan petróleumból *(forráspont tartomány: 153-246 °C, olefin és kéntartalom: 7,9-28,1%, illetve 1490-1922 mg/kg)* 300 °C hőmérsékleten, 1,0-3,0 h<sup>-1</sup> folyadékterhelésen gyakorlatilag olefin és kénmentes, kedvező égési jellemzőkkel rendelkező sugárhajtómű üzemanyag állítható elő [242, 243].
- 2. A polipropilén krakkfrakciót tartalmazó alapanyagelegyekből hidrogénezéssel kiváló alacsony hőmérsékleti tulajdonságokkal rendelkező sugárhajtómű üzemanyag állítható elő. Ennek oka a nagy izoparaffin tartalom. E tulajdonság javítására a hulladék polietilénből előállított céltermékeket felhasználás előtt hidroizomerizálni kell [242, 243].

# Irodalomjegyzék

- Hancsók, J., Baladincz, J., Magyar, J.: "Mobilitás és környezet", gyűjteményes kiadvány, 2008, Pannon Egyetemi Kiadó, Veszprém ISBN 978-963-9696-50-1, 240 oldal
- 2. Prof. Dr. Faiij A., van Dijk M.: "White Paper on Sustainable JET fuel", 2012, http://skynrg.com/wp-content/uploads/2013/11/White-paper-on-sustainablejet-fuel-June-2012-Faaij-van-Dijk-copy.pdf, letöltés dátuma: 2018. május 28.
- 3. Stoeckel R: "Potential impact of bio based kerosene on refining some basics", Flight path 2020 workshop, Brüsszel, 2015. február 12.
- 4. Organization of the Petroleum Exporting Countries: "World Oil Outlook 2014", ISBN 978-3-9502722-8-4, 396 oldal.
- BDL Bundesverband der Deutschen Luftverkehrswirtschaft e. V.: "Energy efficiency and climate protection report 2015", https://www.bdl.aero/ download/2018/bdl-report-climate-2015\_web.pdf, letöltés dátuma: 2018. november 8.
- 6. Boonekamp T., Zuidberg J., Burghouwt G.: "Determinants of air travel demand: The role of low-cost carriers, ethnic links and aviation dependent employment", Transportation Research Part A, 2018, 112, 18-28.
- 7. Qiu R., Xu J., Zeng Z.: "Carbon emission allowance allocation with a mixed mechanism in air passenger transport", Journal of Environmental Management, 2017, 200, 204-216.
- European Environment Agency.: "Focusing on environmental pressures from long-distance transport", 2014, www.eea.europa.eu/publications/term-report-2014, letöltés dátuma: 2018. november 8.
- 9. Guidelines for measuring and managing CO<sub>2</sub> emission from freight transport operations, http://www.cefic.org, letöltés dátuma: 2018. november 8.
- 10. LTO data 2014 for national/ international flights, German Federal Environment Agency, UBA, www. bdl.aero, letöltés dátuma: 2018. november 8.
- 11. Chuck C.: "Biofuels for Aviation: Feedstocks, Technology and Implementation", 2016, Academic Press, London, ISBN: 978-0-12-804568-8, 374 oldal.
- 12. "IATA 2015 Report on Alternative Fuels", https://www.iata.org /publications/Documents/2015-report-alternative-fuels.pdf, letöltés dátuma: 2018. november 8.
- 13. ICAO.: "On board a sustainable future", Environmental Report, 2016, https://www.icao.int/environmentalprotection/Documents/ICAO%20Environ mental%20Report%202016.pdf, letöltés dátuma: 2018. november 8.
- 14. Varga B., Tóth J.: "A széndioxid, mint legfőbb "ellenség", avagy mi az ICAO által létrehozott "CORSIA" szerepe ebben a harcban", Repüléstudományi Közlemények, 2017, 3, 243-252.
- 15. "Az Európai Unió és az Európai Tanács 2009/28 számú rendelete a megújuló energiaforrások felhasználásáról", Európai Unió hivatalos lapja, L 239.
- "Az Európai Unió és az Európai Tanács 2009/28 számú rendelete a megújuló energiaforrások felhasználásáról", átdolgozás, 2016/0382 (COD), PE-CONS 48/18.
- 17. "Technical Paper 2 million tons per year: A performing biofuels supply chain for EU aviation", https://ec.europa.eu/energy/en/topics/renewable-energy/biofuels/biofuels-aviation, letöltés dátuma: 2018. május 28.

- Hancsók, J.: "Korszerű motor- és sugárhajtómű üzemanyagok II. Dízelgázolajok", Tankönyv, 2016, Pannon Egyetemi Kiadó, Veszprém, ISBN 978 963 396 041 7, 654 oldal.
- 19. Srivastava S. P., Hancsók J.: "Fuels and Fuel-Additives", 2014, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (ISBN: 978-0-470-90186-1), 376 oldal.
- 20. Coordinating Research Council: "Handbook of Aviation fuel properties", 1983, Pennsylvania, 10-13.
- Koseoglu O. R.: "Property Predictions of Petroleum Fractions: Smoke Point", Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem., 2009, 54(2), 90.
- 22. Eller, Z., Solymosi, P., Kasza, T., Varga, Z., Hancsók, J.: " Production of biocomponent containing jet fuels", 2nd European Conference of Chemical Engineering (ECCE'11), 2011. december 10–12., Spanyolország, Tenerife/Puerto de La Cruz, In Proceedings (ISBN 978-1-61804-057-2), 166–174.
- 23. Blakey, S., Rye, L., Wilson, C.W.: "Aviation gas turbine alternative fuels: A review", Proceedings of the Combustion Institute, 2011, 33, 2863-2885.
- 24. Liu G., Yan B., Chen G.: "Technical review on jet fuel production", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 25, 59-70.
- Gutiérrez-Antonio C., Gómez-Castro F. I., de Lira-Flores J. A., Hernández S.: "A review on the production processes of renewable jet fuel", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 79, 709-729.
- 26. Ray A.: "Second-generation hydrocarbon fuels from oil palm by-products", Journal of Oil Palm & The Environment, 2013, 4, 22-28.
- 27. U.S Department of Energy: "Alternative Aviation Fuels: Overview of Challenges, Opportunities, and Next Steps", 2017, www.energy. gov/sites/prod/files/2017/03/f34/alternative\_aviation\_fuels\_report.pdf, letöltés dátuma: 2018. szeptember 4.
- Eller Z., Varga Z., Hancsók J.: "Advanced production process of jet fuel components from technical grade coconut oil with special hydrocracking", Fuel, 2016, 182, 713-720.
- Hancsók J., Visnyei O., Sági D., Holló A.: "Bio-paraffin mixture production from waste fatty acid mixture", Chemical Engineering Transactions, 2018, 65, 373-378.
- Hancsók J., Sági D., Valyon J.: "Diesel fuel blending components from mixture of waste animal fat and light cycle oil from fluid catalytic cracking", Journal of Environmental Management, 2018, 223, 92-100.
- 31. Hancsók J., Eller Z.; Pölczmann Gy.; Varga Z.; Holló A.; Varga G.: "Sustainable production of bioparaffins in a crude oil refinery ", Clean technologies and Environmental Policy, 2014, 16(7), 1445-1454.
- Wilson A. D., Lister T. E.: Kolbe Electrolysis of Bio-Oils for the Production of Diesel and Aviation Fuels", 220th ECS Meeting- The Electrochemical Society, 2011október 9-14, Boston, 1537.
- Goldmann A., Sauter W., Oettinger M., Kluge T., Schröder U., Seume J. R., Friedrichs J., Dinkelacker F.: "A study on electrofuels in aviation", Energies, 2018, 11, 392, 1-23.
- 34. Atsonios K., Kougioumtzis M-A., Panopoulos K. D., Kakaras E.: "Alternative thermochemical routes for aviation biofuels via alcohols synthesis: Process modeling, techno-economic assessment and comparison", Applied Energy, 2015, 138, 346-366.

- 35. Prak D. J. L., Jones M. H., Trulove P.: "Physical and Chemical Analysis of Alcohol-to-Jet (ATJ) Fuel and Development of Surrogate Fuel Mixtures", Energy & Fuels, 2015, 29, 3760-3769.
- Sizov A., Krupnov I., Meledina T.: "Intensification of Higher Alcohols Biosynthesis – An Advanced Feedstock for Biofuel Production", 2017, Energy Procedia, 113, 333-338.
- 37. Todic B., Nowicki L., Nikacevic N., Bukur D. B.: "Fischer–Tropsch synthesis product selectivity over an industrial iron-based catalyst: Effect of process conditions", Catalysis Today, 2016, 261, 28-39.
- 38. Wu Y., Jeng J., Li W.: "System development of integrated high temperature and low temperature Fischer-Tropsch synthesis for high value chemicals", 2017, Chemical Engineering Research and Design, 2018, 131, 80-91.
- Burton H. D., Mario L. O.: "Advances in Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis", 2010, CRC Press, ISBN 978-1-4200-6256-4, 430 oldal.
- 40. de Klerk A., Furimsky E.: "Catalysis in the refining of Fischer-Tropsch syncrude", 2010, RSC publishing, ISBN 1849730808, 294 oldal.
- 41. Maitlis P. M., de Klerk A.: "Greener Fischer-Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks", 2013, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, Németország, ISBN 978-3-527-32945-8, 372 oldal.
- 42. Vertés A. A., Qureshi N., Blaschek H. P., Yukawa H.: "Biomass to biofuels", 2010, John Wiley and Sons, ISBN 978-0-470-51312-5, 584 oldal.
- 43. de Klerk A.: "Fischer-Tropsch refining: technology selection to match molecules", Green Chemistry, 2008, 10, 1249-1279.
- 44. Dancuart L. P., de Haan R., de Klerk A.: "Processing of Primary Fischer-Tropsch process", Chapter 6 in Studies in Surface Science and Catalysis 152, Elsevier, 2004, 482-532.
- 45. Bolder F.H.A.: "Fischer-Tropsch Wax Hydrogenation over a Sulfided Nickel-Molybdenum Catalyst", Energy & Fuels, 2007, 21, 1396-1399.
- 46. Li W-Y., Xu J., Yang Y.: "Diesel from Syngas" Chapter 6 in Biomass to Biofuels, John Wiley & Sons, 2010, 124-139.
- 47. Lee R., Kalichevsky V. A.: "Determine oil content in petroleum waxes", Industrial and Engineering Chemistry, Analitical Edition, 1942, 14(10), 767-769.
- 48. de Klerk A.: "Can Fischer-Tropsch Syncrude Be Refined to On-Specification Diesel Fuel?", Energy&Fuels, 2009, 23(9), 4593-4604.
- 49. Nash R. J.: "Aromatization over platinum/zeolite L catalysts: The effect of oxygenates", Thesis, University of Cape Town, 1997, 325 oldal
- 50. Arno de Klerk: "Fischer-Tropsch fuels refinery design", Energy & Environmental Science, 2011, 4, 1177-1205.
- 51. Coonradt H. L., Garwood W. E.: "Mechanism of hydrocracking. Reactions of Paraffins and Olefins", Industrial&Engineering Chemistry Process Design and Development, 1964, 3(1), 38-45.
- 52. Sie T. S.: "Acid-catalyzed cracking of paraffinic hydrocarbons I. Discussion of existing mechanisms and proposal of a new mechanism", Industrial & Engineering Chemistry Research, 1992, 31(8), 1881-1889.
- 53. Sie T. S.: "Acid-catalyzed cracking of paraffinic hydrocarbons II. Evidence for the protonated cyclopropane mechanism from catalytic cracking experiments", Industrial & Engineering Chemistry Research, 1993, 32(3), 397-402.

- 54. Weitkamp J.: "Catalytic Hydrocracking Mechanism and versatility of the process", ChemCatChem, 2012, 4, 292-306.
- 55. Pölczmann Gy., Valyon J., Szegedi Á., Mihályi R. M., Hancsók J.: "Hydroisomerization of Fischer-Tropsch Wax on Pt/AlSBA-15 and Pt/SAPO-11 Catalysts", Topics in Catalysis, 2011, 54, 1079-1083.
- 56. Valyon J., Pölczmann Gy., Kollár M., Hancsók J.: "Pore size and Acidity Effects on the Catalytic Activity in the Hydroisomerization and Hydrocracking of Fischer-Tropsch wax", Topics in Chemistry and Material Science, 2011, 6, 139-153.
- Pölczmann Gy., Szegedi Á., Valyon J., Wollmann A., Hancsók J.: "Catalytic Conversion of Fischer-Tropsch Waxes", Chemical Engineering Transactions, 2010, 21, 1315-1320.
- Bouchy C., Hastoy G., Guillon E., Martens J. A.: "Fischer-Tropsch Waxes Upgrading via Hydrocracking and Selective Hydroisomerization", Oil&Gas Science and Technology – Rev. IFP, 2009, 64(1), 91-112.
- Thybaut J. W., Laxmi Narasimhan C. S., Denayer J. F., Baron G. V., Jacobs P. A., Martens J. A., Marin G. B.: "Acid-metal balance of a hydrocracking catalyst: ideal versus nonideal behavior", Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(14), 5159-5169.
- 60. Leckel D., Liwanga-Ehumbu M.: "Diesel-selective hydrocracking of an ironbased Fischer-Tropsch Wax fraction (C<sub>15</sub>-C<sub>45</sub>) using a MoO<sub>3</sub>-modified Noble Metal Catalyst", Energy&Fuels, 2006, 20(6), 2330-2336.
- 61. Calemma V., Gambaro C., Parker W. O. Jr., Carbone R., Giardino R., Scorletti P.: "Middle distillates from hydrocracking of FT waxes: Composition, characteristics and emission properties", Catalysis Today, 2010, 149, 40-46.
- 62. Leckel D.: "Hydrocracking of Iron-Catalyzed Fischer-Tropsch Waxes", Energy & Fuels, 2005, 19, 1795-1803.
- 63. Peng-hui Y., Zhi-chao T., Kun H., Yu-dan W., Yong Y., Yong-wang L.: "Effect of impregnation methods on nickel-tungsten catalysts and its performance on hydrocracking Fischer-Tropsch wax", Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(6), 691-697.
- 64. Šimác ek P., Kubic ka D., Pospíšil M., Rubáš V., Hora L., Šebor G.: "Fischer–Tropsch product as a co-feed for refinery hydrocracking unit", Fuel, 2013, 105, 432-439.
- 65. Zecevic J., Vanbutsele G., de Jong K. P., Martens J. A.: "Nanoscale intimacy in bifunctional catalysts for selective conversion of hydrocarbons", Nature, 2015, 528, 245-248.
- 66. Myung-gi S., Dae-Won L., Kwan-Young L., Moon D. J.: "Pt/Al-SBA-15 catalysts for hydrocracking of C21–C34 n-paraffin mixture into gasoline and diesel fractions", Fuel, 2015, 143, 63-71.
- 67. Lee Y., Hwang S., Seo J. G., Sang-Bong L., Jung J. C., Song I. K.: "Production of middle distillate through hydrocracking of paraffin wax over Pd/SiO2–Al2O3 catalysts", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2010, 16, 790-794.
- 68. Hodala J. J., Jung J-S., Yang E-H., Hong G. H., Noh Y. S., Moon D. J.: "Hydrocracking of FT-wax to fuels over non-noble metal catalysts", Fuel, 2016, 185, 339-347.

- 69. Teles U. M., Fernandes F. A. N.: "Hydrocracking of Fischer-Tropsch Products. Optimization of Diesel and Naphtha Cuts", Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 2008, 22(2), 227-231.
- 70. Thybaut J. W., Marin G. B.: "Multiscale aspects in hydrocracking: From reaction mechanism over catalysts to kinetics and industrial application", Chapter 2 in Advances in Catalysis, 2016, 59, 109-238.
- 71. Weitkamp J.: "The influence of chain length in hydrocracking and hydroisomerization of n-alkanes", Chapter 1 in Hydrocracking and Hydrotreating, 1975, 1-27.
- 72. Leckel D.: "Low-Pressure Hydrocracking of Coal-Derived Fischer-Tropsch Waxes to Diesel", Energy&Fuels, 2007, 21, 1425-1431.
- 73. Rosyasi E., Priyanto U., Suprato, Roesyadi A., Nurunnabi M., Hanaoka T., Miyazawa T., Sakanishi K.: "Biofuel Production by Hydrocracking of Biomass FT Wax over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst", Journal of the Japan Institute of Energy, 2011, 90, 1171-1176.
- 74. Collins J. P., Font Fredie J. J. H. M., Nay B.: "A History of Fischer-Tropsch Wax Upgrading at BP from Catalyst Screening Studies to full Scale Demonstration in Alaska", Journal of Natural Gas Chemistry, 2006, 15(1), 1-10.
- 75. de Haan R., Joorst G., Mokoena E., Nicolaides C. P.: "Non-sulfided nickel supported on silicated alumina as catalyst for the hydrocracking of n-hexadecane and of iron-based Fischer-Tropsch wax", Applied Catalysis A: General, 2007, 327, 247-254.
- 76. van der Merwe W., Loudon D., Leckel D.: "Hydrodynamic Effects in Scaled-Down Hydrocracking of Iron-Based Fischer–Tropsch Wax", Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47, 27, 10086–10092.
- 77. Rezgui Y., Guemini M.: "Effect of acidity and metal content on the activity and product selectivity for n-decane hydroisomerization and hydrocracking over nickel-tungsten supported on silica-alumina", Applied Catalysis A: General, 2005, 282, 45-53.
- 78. Hu B., Gay I. D.: "Acid Sites on SiO2-Al2O3 Monolayer Catalysts: 31P NMR Probes of Strength and Accessibility", The Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105, 217-219.
- Treese P. E. S. A., Pujado P. R., Jones D. S. J.: "Handbook of Petroleum Processing", Springer International Publishing, Switzerland, 2015, ISBN 978-3-319-14528-0, 1913 oldal.
- Kim M. Y., Kim Y-A., Jeong K-E., Chae H-J., Kim C-U., Jeong S-Y., Han J., Park E. D.: ,Effect of Al content on hydrocracking of n-paraffin over Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Catalysis Communications, 2012, 26, 78-82.
- Lee J., Hwang S., Seo J. G., Hong U. G., Jung J. C., Song I. K.: "Pd catalyst supported on SiO2-Al2O3 xerogel for hydrocracking of paraffin wax to middle distillate", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2011, 17, 310-315.
- Lee J., Hwang S., Lee S-B., Song I. K.: "Production of middle distillate through hydrocracking of paraffin wax over NiMo/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts", Korean Journal of Chemical Engineering, 2010, 27(6), 1755-1759.
- Beuther H., Larson O. A.: ",Role of catalytic metals in hydrocracking", I&EC Process Design and Development, 1965, 4(2), 177-181.

- 84. Calemma V., Peratello S., Pavoni S., Clerici G., Perego C.: "Hydroconversion of a mixture of long chain n-paraffins to middle distillate: effect of the operating parameters and products properties", Studies in Surface Science and Catalysis, 2001, 136, 307-312.
- 85. Scherzer J., Gruia A. J.: "Hydrocracking Science and Technology", Marcel Dekker, New York, 1st edition, 1996, ISBN 0-8247-9760-4, 320 oldal.
- 86. Regali F., Liotta L. F., Venezia A. M., Montes V., Boutonnet M., Järås S.: "Effect of metal loading on activity, selectivity and deactivation behavior of Pd/silica–alumina catalysts in the hydroconversion of n-hexadecane", Catalysis Today, 2014, 223, 87-96.
- Keogh R. A., Srinivasan R., Burtron H. D.: "The effect of Pt concentration on the activity and selectivity of SO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for the hydrocracking and hydroisomerization of n-hexadecane", Applied Catalysis A: General, 1996, 140, 47-57.
- Gamba S., Pellegrini L. A., Calemma V., Gambaro C.: "Liquid fuels from Fischer–Tropsch wax hydrocracking: Isomer distribution", Catalysis Today, 2010, 156, 58-64.
- 89. Voge,H. H.:" Catalytic Cracking", In Catalysis; (Emmett, P. H.) Reinhold: New York, 1958; 4(5), 407-492.
- Egloff G., Morrell J. C., Thomas C. L., Bloch H. S.: "The Catalytic Cracking of Aliphatic Hydrocarbons", Journal of the American Chemical Society, 1939, 61, 3571-3580.
- 91. Rossetti I., Gambaro C., Calemma V.: "Hydrocracking of long-chain linear paraffins", Chemical Engineering Journal, 2009, 154, 295-301.
- 92. Calemma V., Peratello S., Perego C.: "Hydroisomerization and hydrocracking of long chain n-alkanes on Pt/amorphous SiO2-Al2O3 catalyst", Applied Catalysis A: General, 2000, 190, 207-218.
- 93. Debrabandere B., Froment G. F.: "Influence of the hydrocarbon chain length on the kinetics of the hydroisomerization and hydrocracking of n-paraffins", Studies in Surface Science and Catalysis, 1997, 106, 379-389.
- 94. Ribeiro F., Marcilly C., Guisnet M.: "Hydroisomerization of n-Hexane on Platinum Zeolites", Journal of Catalysis, 1982, 78, 267-274.
- 95. Denayer J. F. M., De Jonckheere B., Hloch M., Marin G. B., Vanbutsele G., Martens J. A., Baron G. V.: "Molecular Competition of C<sub>7</sub> and C<sub>9</sub> n-Alkanes in Vapor- and Liquid-Phase Hydroconversion over Bifunctional Pt-USY Zeolite Catalysts", Journal of Catalysis, 2002, 210, 445-452.
- 96. Denayer J. F. M., Ocakoglu R.A., Huybrechts W., De Jonckheere B., Jacobs P., Calero S., Krishna R., Smit B., Baron G. V, Martens J. A.: "High-pressure liquid phase hydroconversion of heptane/nonane mixtures on Pt/H-Y zeolite catalyst", Journal of Catalysis, 2003, 220, 66-73.
- 97. Calemma V., Gambaro C.: "Effect of feed distribution on hydrocracking of Fischer-Tropsch wax", book chapter in Synthetic Liquids Production and Refining, 2017, Chapter 10, 239-253.
- 98. Kobayashi M., Togawa S., Ishida K.: "Properties and Molecular Structures of Fuel Fractions Obtained from Hydrocracking/isomerization of Fischer-Tropsch Waxes", Journal of the Japan Petroleum Institute, 2006, 49(4), 194-201.
- Hanaoka T., Miyazawa T., Shimura K., Hirata S.: "JET fuel synthesis from Fischer-Tropsch product under mild hydrocracking conditions using Ptloaded catalysts", Chemical Engineering Journal, 2015, 263, 178-185.

- 100. Hanaoka T., Miyazawa T., Shimura K., Hirata S.: "Jet fuel synthesis in hydrocracking of Fischer-Tropsch product over Pt-loaded zeolite catalysts prepared using microemulsions", Fuel Processing Technology, 2015, 129, 139-146.
- 101. "Process for the preparation of middle distillates and lube bases starting from synthetic hydrocarbon feedstocks", US 7534340B2, 2009.
- 102. "Conversion of Fischer-Tropsch heavy product to high quality jet fuel", US 4071574, 1978.
- 103. "Process for the hydroisomerization and hydrocracking of Fischer-Tropsch waxes to produce a syncrude and upgraded hydrocarbon products", US 4832819, 1989.
- 104. "Process for isomerization dewaxing of hydrocarbon streams", US 6652735B2, 2003.
- 105. "Synthetic JET fuel and process for its production", US 5766274A, 1998.
- 106. "Hydrocraking and hydrodewaxing process", US 5935414, 1999.
- 107. "Paraffinic JET fuel by hydrocracking wax", US 3268436A, 1966.
- 108. Fuchs M.J., Powell B.E., Tolberg R.S., Saito Y.: "Recent Developments in Chevron Mild Isocracking", 49th API Refining Seminar, New Deleveres, Proceedings, 1984, 63, 89-93.
- 109. National Energy Technology Laboratory.:" Analysis of Natural Gas-to Liquid transportation fuels via Fischer-Tropsch, https://netl.doe.gov/File %20Library/Research/Energy%20Analysis/Publications/Gas-to Liquids Report.pdf, letöltés dátuma: 2018. november 8.
- 110. Leckel D.: "Diesel production from Fischer-Tropsch: The past, the present adn new concepts", Energy&Fuels, 2009, 23(5), 2342-2358.
- 111. Van Wechem, V.M.H., Senden, M.M.G.: "Conversion of Natural Gas to Transportation Fuels via the Shell Middle Distillate Synthesis process (SMDS)", Natural Gas Conversion II, 1994, 43-71
- 112. Tijm P. J. A.: "Shell Middle Distillate Synthesis: The process, the plant, the products", ASC Fuel, https://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint% 20archive/Files/39\_4\_WASHINGTON%20DC\_08-94\_1146.pdf., letöltés dátuma: 2018. november 8.
- 113. "PlasticsEurope: "Plastics the Facts 2017", https://www.plasticseurope.org, letöltés dátuma:2018. május 28.
- 114. Kassargy C., Awad S., Burnens G., Kahine K., Tazerout M.: "Experimental study of catalytic pyrolysis of polyethylene and polypropylene over USY zeolite and separation to gasoline and diesel-like fuels", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017, 120, 31-37.
- 115. Serrano D. P., Aguado J., Escola J. M.: "Developing Advanced Catalysts for the Conversion of Polyolefinic Waste Plastic into Fuels and Chemicals", ACS Catalysis, 2012, 2(9), 1924-1941.
- 116. Európai Tanács 2008/98 számú Hulladék keretirányelve, http://ec.europa.eu/ environment/waste/framework, letöltés dátuma: 2018. szeptember 4.
- 117. Miskolczi N., Angyal A., Bartha L., Valkai I.: "Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor", Fuel Processing Technology, 2009, 90(7-8), 1032-1040.
- 118. Lin H-T., Huang M-S., Luo J-W., Lin L-H., Lee C-M., Ou K-L.: "Hydrocarbon fuels produced by catalytic pyrolysis of hospital plastic wastes in a fluidizing cracking process", Fuel Processing Technology, 2010, 91, 1355-1363.

- 119. Williams PT, Slaney E.: "Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures", Resources Conservation Recycling, 2007,51(4),754–69.
- 120. Sharma B. K, Moser B. R, Vermillion K. E, Doll K. M, Rajagopalan N.: "Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags", Fuel Processing Technology, 2014,122,79–90.
- 121. Beltrame P. L, Carniti P, Audisio G, Bertini F.: "Catalytic degradation of polymers: Part II-Degradation of polyethylene", Polymer Degradation and Stability, 1989, 26(3), 209–220.
- 122. Abbas-Abadi M. S., Haghighi M. N., Yeganeh H., McDonald A. G.: "Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 109, 272-277.
- 123. Aguado J., Serrano D. P., San Miguel G., Castro M. C., Madrid S.: "Feedstock recycling of polyethylene in a two-step thermo-catalytic reaction system", Journal of Applied Pyrolysis, 2007, 79, 415-423.
- 124. Williams P.T, Williams E. A.: "Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock", Journal of Applied Pyrolysis, 1999,51,107–26.
- 125. Predel M, Kaminsky W.: "Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidized-bed reactor and on a pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes", Polymer Degradation and Stability, 2000,70,373–385.
- 126. Takuma K., Uemichi Y., Ayame A.: "Product distribution from catalytic degradation of polyethylene over H-gallosilicate", Applied Catalysis A, 2000, 192, 273–280.
- 127. Takuma K., Uemichi Y., Sugioka M., Ayame A.: "Production of aromatic hydrocarbons by catalytic degradation of polyolefins over H gallosilicate", Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40,1076–1082.
- 128. Sakata Y., Uddin M.A, Muto A.: "Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1999,51,135–155.
- 129. Miskolczi N., Bartha L., Deák G.: "Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks", Polymer Degradation and Stability, 2006, 91,517–526.
- 130. Miskolczi N., Bartha L., Deák G., Jóver B., Kalló D.: "Thermal and thermocatalytic degradation of high-density polyethylene waste", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004,72, 235–242.
- 131. Hájeková E., Špodová L., Bajus M., Mlynková B.: "Separation and characterization of products from thermal cracking of individual and mixed polyalkenes", Chemical Papers, 2007,61,262–270.
- 132. Yan G., Jing X., Wen H., Xiang S.: "Thermal cracking of virgin and waste plastics of PP and LDPE in a semibatch reactor under atmospheric pressure" Energy&Fuels 2015, 29, 2289–2298.
- 133. Zhou Q., Zheng L., Wang Y., Zhao G., Wang B.: "Catalytic degradation of low-density polyethylene and polypropylene using modified ZSM-5 zeolites", Polymer Degradation and Stability, 2004, 84, 493–497.
- 134. Ciliz N. K, Ekinci E., Snape C. E.: "Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene", Waste Management, 2004, 24, 173–181.

- 135. Paraschiv M., Kuncser R., Tazerout M., Prisecaru T.: "New energy value chain through pyrolysis of hospital plastic waste", Applied Thermal Engineering, 2015, 87, 424–433.
- 136. Miandad R., Barakat M. A, Aburiazaiza A. S, Rehan M., Ismail I. M. I, Nizami A. S.: " Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil", International Biodeterioration & Biodegradadation, 2017, 119, 239-252.
- 137. Ucar S., Özkan A. R, Karagöz S.: "Co-pyrolysis of waste polyolefins with waste motor oil", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 119, 233–41.
- 138. Pinto F., Costa P., Gulyurtlu I., Cabrita I.: "Pyrolysis of plastic wastes. I. Effect of plastic waste composition on product yield", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1999,51, 39–55.
- 139. Heydariaraghi M., Ghorbanian S., Hallajisani A., Salehpour A.: "Fuel properties of the oils produced from the pyrolysis of commonly-used polymers: effect of fractionating column", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 121, 307–317.
- 140. Aguado R., Olazar M., San Jose M., Gaisan B., Bilbao J.: "Wax formation in the pyrolysis of polyolefins in a conical spouted bed reactor", Energy&Fuels 2002, 16, 1429–1437.
- 141. Elordi G., Olazar M., Lopez G., Artetxe M., Bilbao J.: "Product Yields and Compositions in the Continuous Pyrolysis of High-Density Polyethylene in a Conical Spouted Bed Reactor", Industrial&Engineering Chemistry Research, 2011, 50, 6650–6659.
- 142. Kodera Y., Ishihara Y., Kuroki T.: "Novel process for recycling waste plastics to fuel gas using a moving-bed reactor", Energy&Fuels, 2006,20,155–158.
- 143. Serrano D.P., Aguado J., Escola J. M., Garagorri E.: "Conversion of low density polyethylene into petrochemical feedstocks using a continuous screw kiln reactor", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001,58–59, 789–801.
- 144. Lopez G., Artexte M., Amutio M., Bilbao J., Olazar M.: "Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals: a review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 73, 346-368.
- 145. Kriván E., Tomasek Sz., Hancsók J.: "The oligomerization of high olefin containing hydrocarbon by-products to clean engine fuels", Journal of Cleaner Production, 2016, 136., 81-88.
- 146. Sági D., Solymosi P., Holló A., Varga Z., Hancsók J.: "Waste Polypropylene and Waste Cooking Oil As Feedstocks for an Alternative Component Containing Diesel Fuel Production", Energy & Fuels, 2018, 32, 3519-3525.
- 147. Czarnocka J., Matuszewska A., Odziemkowska M.: "Autoxidation of Fuels During Storage", Chapter 6 in Storage Stability of Fuels Krzysztof Biernat, IntechOpen, 2015, 157-188.
- 148. Owczuk M., Kolodziejczyk K.: "iquid Fuel AgeingProcesses in Long-term Storage Conditions", Chapter 4 in Storage Stability of Fuels Krzysztof Biernat, IntechOpen, 2015, 101-129.
- 149. Kirklin P. W., David P.: "Aviation fuel thermal stability requirements", 1992, ASTM International, Philadelphia, ISBN 0-8031-1431-1, 163 oldal.

- 150. MSZ EN 228:2012+A1:2017 Gépjármű-hajtóanyagok. Ólmozatlan motorbenzin. Követelmények és vizsgálati módszerek.
- 151. MSZ EN 590:2013+A1:2017 Gépjármű-hajtóanyagok. Dízelgázolaj. Követelmények és vizsgálati módszerek.
- 152. Li C., Du J., Wang H., Li X., Zhu SS., Liu G., Wu J.: "A hemicellulose modified HZSM-5 and their application in the light olefins oligomerization to high-quality liquid fuels reaction", Catalysis Communications, 2017, 102, 89-92.
- 153. Wulfers M. J., Lobo R. F.: "Assessment of mass transfer limitations in oligomerization of butene at high pressure on H-Beta", Applied Catalysis A: General, 2015, 505, 391-401.
- 154. Li X., Han D., Wang H., Liu G., Wang B., Li Z., Wu J., Propene oligomerization to high quality liquid fuels over Ni/HZSM-5", Fuel, 2015, 144, 9-14.
- 155. FuelsEurope Statistical Report 2017, https://www.fuelseurope.eu/wpcontent/uploads/2017/06/20170704-Graphs\_FUELS\_EUROPE-\_2017\_WEBFILE. pdf. letöltés dátuma: 2018. november 8.
- 156. Hancsók, J.: "Motorbenzinek bioeredetű komponensei II., Bioéterek", Magyar kémikusok lapja, 2006, 61(6) 192-198.
- 157. Fehér Cs., Kriván E., Eller Z., Hancsók J., Skoda-Földes R.: "The use of ionic liquids in the oligomerization of alkenes", Chapter 2 in Oligomerization of Chemical and Biological Compounds, Intech open, 2014, 31-67.
- 158. Hancsók J.: "Korszerű motor és sugárhajtómű üzemanyagok I. Motorbenzinek", Tankönyv, Második bővített, és teljesen átdolgozott kiadás, 2014, Pannon Egyetem Kiadó, Veszprém (ISBN 978 963 396 009 7), 543 oldal.
- 159. Pines H.: "The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions", Academic Press, NewYork, ISBN 9780323155922, 1981, 320 oldal.
- 160. 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.
- 161. 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.
- 162. Toch K., Thybaut J. W., Marin G. B.: "Ethene oligomerization on Ni-SiO2-Al2O3: Experimental investigation and Single-Event MicroKinetic modelling", Applied Catalyis A: General, 2015, 489, 292-304.
- 163. Shahrouzi J. R., Guillame D., Rouchon P., Da Costa P.: "Stochastic Simulation and Single Events Kinetic Modelling: Application to olefin oligomerization", Industrial&Engineering Chemistry Research, 2008, 47(13), 4308-4316.
- 164. Olah G. A., Molnár Á.: "Hydrocarbon Chemistry, second edition", Wiley, ISBN 978-0-471-41782-8, 2003, 871 oldal.
- 165. Zhang J., Yan Y., Chu Q., Feng J.: "Solid phosphoric acid catalyst for propene oligomerization: Effect of silicon phosphate composition", Fuel Processing Technology, 2015, 135, 2-5.

- 166. 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.
- 167. "Neutralization of spent solid phosphoric acid catalyst", US 4742032, 1998.
- 168. Li X, Han D., Wang H., Liu G., Wang B., Li Z., Wu J.: "Propene oligomerization to high-quality liquid fuels over Ni/HZSM-5", Fuel, 2015, 144, 9-14.
- 169. Moon S., Ho-Jeong C., Park M. B.: "Oligomerization of light olefins over ZSM-5 and beta zeolite catalysts bymodifying textural properties", Applied Catalysis A: General, 2018, 553, 15-23.
- 170. Yoon J. W., Jhung S. H., Chang J-S.: "Trimerization of Isobutene over Solid Acid Catalysts: Comparison between Cation-exchange Resin and Zeolite Catalysts", Bulletin of the Korean Chemical Society, 2008, 29(2), 339-341.
- 171. 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", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 260, 181-186.
- 172. 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", Bulletin of the Korean Chemical Society, 2007, 28(1), 2075-2078.
- 173. Bringué R., Cadenas M., Fité C., Iborra M., Cunill F.: "Study of the oligomerization of 1-octene catalyzed by macroreticular ion-exchange resins", Chemical Engineering Journal, 2012, 207-208, 226-234.
- 174. Hauge K., Bergene E., Chen D., Fredriksen G. R., Holmen A.: ,,Oligomerization of isobutene over solid acid catalysts", Catalysis Today, 2005, 100, 463-466.
- 175. Chakrabarti A., Sharma M. M.: "Cationic ion exchange resins as catalyst", Reactive polymers, 1993, 20, 1-45.
- 176. Kriván E., Hancsók J.: "Oligomerization of light FCC Naphtha with Ion Exchange Resin Catalyst", Topics in Catalysis, 2015, 58, 939-947.
- 177. Wilkes J. S.: "Properties of ionic liquid solvents for catalysis", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 214, 11-17.
- 178. Ratti R.: "Ionic Liquids: Synthesis and Applications in Catalysis", Advances in Chemistry, 2014, Article ID 729842,1-16.
- 179. Goledzinowski M., Birss V. I., Galuszka J.: "Oligomerization of Low Molecular Weight Olefins in Ambient Temperature Molten Salts", Industrial and Engineering Chenistry Research, 1993, 32, 1795-1797.
- 180. Azizov A. G., Kalbalieva E. S., Alieva R. V., Bektashi N. R., Aliev B. M.: ,,Oligomerization of 1-hexene in the presence of catalytic system on the basis of ionic liquids", Petroleum Chemistry, 2010, 50(1), 56-64.
- 181. Azizov A. H., Aliyeva R. V., Kalbaliyeva E. S., Ibrahimova M. J.: "Selective synthesis and the mechanism of formation of the oligoalkylnapthenic oils by oligocyclization of 1-hexene in the presence of ionic-liquid catalysts", Applied Catalysis A: General, 2010, 375, 70-77.
- 182. Stenzel O., Brüll R., Wahner U. M., Sanderson R. D., Raubenheimer H. G.: ,,Oligomerization of olefins in a chloroaluminate ionic liquid", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 192, 217-222.

- 183. Jiang P., Wu X., Zhu L., Jin F., Liu J., Xia T., Wang T., Li Q.: "Production of jet fuel range paraffins by low temperature polymerization of gaseous light olefins using ionic liquid", Energy Conversion and Management, 2016, 120, 338-345.
- 184. Gu Y., Shi F., Deng Y.: "SO3H-functionalized ionic liquid as efficient, green and reusable acidic catalyst system for oligomerization of olefins", Catalysis Communications, 2003, 4, 597-601.
- 185. Ghandi K.: "A review of ionic liquids, their limits and applications", Green and Sustainable Chemistry, 2014, 4, 44-53.
- 186. Olivier-Bourbigou H., Magna L.: "Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002, 182-183, 419-437.
- 187. Fehér Cs., Kriván E., Hancsók J., Skoda-Földes R.: "Oligomerization of isobutene with silica supported ionic liquid catalysts", Green Chemistry, 2012, 14(2), 403-409.
- 188. Liu S., Shang J., Zhang S., Yang B., Deng Y.: "Highly efficient trimerization of isobutene over silica supported chloroaluminate ionic liquid using C<sub>4</sub> feed", Catalysis Today, 2013, 200, 41-48.
- 189. "Procédé de dimérisation ou de codimérisation d'oléfines", FP 2611700, 1987.
- 190. "Non-acueous liquid composition with an ionic character and its use as a solvent", US 5104840, 1992.
- 191. "Catalytic process for the dimerization of olefins", US 5550306, 1996.
- 192. "Catalyst comprising a buffered ionic liquid and hydrocarbon conversion process, e.g oligomerization", WO1998047616A1, 1998.
- 193. "Oligomerization of low molecular weight olefins in ambient temperature melts", US 5463158, 1995.
- 194. "Hydrotreating of Fischer-Tropsch derived feeds prior to oligomerization using an ionic liquid catalyst", WO2005005353, 2005.
- 195. "High viscosity polyalphaolefins prepared with ionic liquid catalyst", US6395948B1, 2002.
- 196. "Oligomerisation", US 2008/0306319A1, 2008.
- 197. Olivier-Bourbigou H., Favre F., Forestiére A., Hugues F.: "Ionic Liquids and Catalysis: the IFP Biphasic Difasol Process", Green Catalysis, Homogeneous Catalysis (Crabtree R. H.), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009, ISBN 978-3-527-32496-5, 101-126.
- 198. Freemantle M.: "An Introduction to Ionic Liquids", Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2010, ISBN 978-184-755-1610, 281 oldal.
- 199. Rogers R. D., Seddon K. R., Volkov S.: "Green Industrial Applications of Ionic Liquids", Springer, Netherland, 2002, ISBN 978-1-4020-1136-8, 553 oldal.
- 200. Kaminsky W., Zorriqueta I.J. N.: "Catalytical and thermal pyrolysis of polyolefins", Journal of Applied Pyrolysis, 2007, 79, 368-374.
- 201. López A., de Marco I., Caballerp B. M., Laresgoiti M. F., Adrados A., Aranzabal A.: "Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud", Applied Catalysis B: Environment, 2011, 104, 211-219.
- 202. Vasile C., Pakdel H., Mihari B., Onu P., Darie H., Cicalteu S.: "Thermal and catalytic decomposition of mixed plastics", Journal of Applied Pyrolysis, 2001, 57, 287-303.

- 203. Gulab H, Jan M. R., Shah J., Manos G.: "Plastic catalytic pyrolysis to fuels as tertiary polymer recycling method: effect of process conditions", Jorunal of Environmental Science and Health, Part A, 2010, 45(7), 908-915.
- 204. Elordi G., Olazar M., Artexte M., Bilbao J.: "Continious polyolefin cracking on an H-ZSM-5 zeolite catalyst in a conical spouted bed reactor", Industrial and Engineering Chemistry Research, 2011, 50, 6061-6070.
- 205. Wallis M. D., Sarathy S., Bhatia S. K., Massarotto P, Kosior E., Mercier A.: ,,Catalytic degradation of high-density polyethylene in a reactive extruder", Industrial and Engineering Chemistry Research, 2008, 47, 5175-5181.
- 206. Palza H., Aravena C., Colet M.: "Role of the catalyst in the pyrolysis of polyolefin mixtures and used tyres", Energy&Fuels, 2017, 31(3), 3111-3120.
- 207. Lin Y-H., Sharratt P. N.: "Catalytic Conversion of Polyolefins to Chemicals and Fuels over Various Cracking Catalysts", Energy&Fuels, 1998, 12, 767-774.
- 208. Venkatesh K. R., Hu J., Tierney J. W., Wender I.: "Hydrocracking of polyolefins to liquid fuels over strong solid acid catalysts", Fuel Chem, 1995, 40, 788.
- 209. Ochoa R., Van Woert H., Lee W. H., Subramanian R., Kugler E., Eklund P. C.: "Catalytic degradation of medium density polyethylene over silicaalumina supports", Fuel Processing Technology, 1996, 49, 119-126.
- 210. Liu K., Meuzelaar H. L. C.: "Catalytic reactions in waste plastics, HDPE and coal studied by high-pressure thermogravimetry with online GC-MS", Fuel Processing Technology, 1996, 49, 1-5.
- 211. Nakamura I., Fujimoto K.: "Development of new disposable catalyst for waste plastics treatment for high quality transportation fuel", Catalysis Today, 1996, 27, 175-179.
- 212. Venkatesh K. R., Hu J., Wang W., Holder G. D., Tierney J. W., Wender I.: "Hydrocracking and hydroisomerization of long-chain alkanes and polyolefins over metal-promoted anion-modified zirconium-oxides", Energy&Fuels, 1996, 10, 1163-1170.
- 213. Aguado J., Serrano D.P.: "Feedstock recycling of plastic wastes", RSC, Cambridge, 1999, ISBN 978-0-85404-531-0, 206 oldal.
- 214. Buekens A.: "Introduction to feedstock recycling of plastics", Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels (Scheirs J., Kaminsky W.) John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2006, ISBN 0-470-02152-7, 3-41.
- 215. Metecan H. I., Ozkan A. R., Isler R., Yanik J., Saglam M., Yuksel M.: "Naphtha derived from polyolefins", Fuel, 2005, 84, 619-628.
- 216. Argyle M. D., Bartholomew C. H.: "Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A review", Catalysts, 2015, 5(1), 145-269.
- 217. Bobkova T. V., Doronin V. P., Potapenko O. V., Sorokina T. P., Ostrovskii N. M.: "Poisoning Effect of Nitrogen Compounds on the Transformation of Model Hydrocarbons and Real Feed under Catalytic Cracking Conditions", Catalysis in Industry, 2014, 6(3), 218-222.
- 218. Kaminsky W.: "Recycling of polymeric materials by pyrolysis", Microsymposium on Degradation and Recycling of Polymeric Material, 1991, 48-49, 381-393.
- 219. Uemichi Y., Hattori M., Itoh T., Nakamura J., Sugioka M.: "Behaviors of Zeolite and Silica-Alumina Catalysts in the Degradation of Polyethylene", Industrial and Engineering Chemistry Research, 1998, 37, 867-872.

- 220. Marcilla A., Beltrán M. I., Hernández F., Navarro R.: "HZSM-5 and HUSY deactivation during the catalytic pyrolysis of polyethylene", Applied Catalysis A: General, 2004, 278, 37-43.
- 221. Escola J. M., Aguado J., Serrano D. P., Briones L., de Tuesta J. L. D., Calvo R., Fernandez E.: "Conversion of polyethylene into transportation fuels by the combination of thermal cracking and catalytic hydroreforming over Nisupported hierarchial beta zeolite", Energy&Fuels, 2012, 26(6), 3187-3195.
- 222. Zhang X., Lei H.: "Synthesis of high-density jet fuel from plastics via catalytically integral processes", RSC Advances, 2016, 6, 6154-6163.
- 223. Zhang X., Lei H., Zhu L., Qian M., Yadavalli G., Wu J., Chen S.: "From plastics to jet fuel range alkanes via combined catalytic conversions", Fuel, 2017, 188, 23-38.
- 224. Patent-Offenbarungschrift 2442240, 1975.
- 225. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E.: "Adsorption of gases in multimolecular layers", Journal of the American Chemical Society, 1938, 60(2), 309-319.
- 226. Groen J. C., Peffer L. A. A., Pérez-Ramírez J.: "Pore size determination in modified micro-and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis", Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 60, 1-17.
- 227. Tomasek Sz., Lónyi F., Valyon J., Holló A., Hancsók J.: "Jet Fuel Production from High Molecular Weight Fischer-Tropsch Paraffin Mixture", Chemical Engineering Transactions, 2016, 52, 1279-1284.
- 228. Tomasek Sz., Lónyi F., Valyon J., Wollmann A., Hancsók J.: "Fuel production from Fischer-Tropsch paraffin mixtures", Chemical Engineering Transactions", 2018, 70, 667-672.
- 229. Karge H. G.: "Comparative measurements on acidity of zeolites", Studies in Surface Science and Catalysis, 1991, 65, 133-156.
- 230. Falconer J. L., Schwarz J. A.: "Temperature-Programmed Desorption and Reaction: Applications to Supported Catalysts", Catalysis Reviews Science and Engineering, 1983, 25(2), 141-227.
- 231. Forni L., Magni E.: "Temperature-programmed desorption study of ammonia desorption-diffusion in molecular sieves I. Theory", Journal of Catalysis, 1988, 112(2), 437-443.
- 232. Lok B. M., Marcus B. K., Angell C. L.: "Characterization of zeolite acidity II. Measurement of zeolite acidity by ammonia temperature programmed desorption and FT-IR spectroscopy technics", Zeolites, 1986, 6(3), 185-194.
- 233. Karge H. G., Dondur V.: "Investigation of the distribution of acidity in zeolites by temperature-programmed desorption of probe molecules I. Dealuminated mordenites", The Journal of Physical Chemistry, 1990, 94(2), 765-772.
- 234. Database of Zeolite Structures, http://www.iza-structure.org, utolsó látogatás ideje: 2018. november 8.
- 235. Huve J., Ryzhikov A., Nouali H., Lalia V., Augé G., Jean Daou J.: "Porous sorbents for the capture of radioactive iodine compounds: a review", RSC Advances, 2018, 8, 29248-29273.
- 236. Webster C. E., Drago R. S., Zerner M. C.: "Molecular Dimensions for Adsorptives", Journal of the American Chemical Society, 1998, 120(22), 5509-5516.

- 237. Yu Y.-X., Gao G.-H.: "Lennard-Jones Chain Model for Self-Diffusion of n-Alkanes", International Journal of Thermophysics, 2000, 21(1), 57-70.
- 238. Hartmann M., Machoke A. G., Schweieger W.: "Catalytic test reactions for the evaulation of hierarchial zeolites", Chemical Society Reviews, 2016, 45, 3313-3330.
- 239. Fehér Cs., Tomasek Sz., Hancsók J., Juzsakova T., Skoda-Földes R., ,,Oligomerization of light olefins with SILP catalysts", Chemical Engineering Transactions", 2018, 70, 733-738.
- 240. Sarazen M. L., Doskocil E., Iglesia E.: "Catalysis on solid acids: mechanism and catalyst descriptors in oligomerization reactions of light alkenes", Journal of Catalysis, 2016, 344, 553-569.
- 241. Fehér Cs., Tomasek Sz., Hancsók J., Skoda-Földes R.: "Oligomerization of light olefins in the presence of a supported Brønsted acidic ionic liquid catalyst", Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 239, 52-60.
- 242. Tomasek Sz., Skoda-Földes R., Holló A., Varga Z., Hancsók J.: "Production of JET Fuel from Waste Polyethylene and Polypropylene Cracking Products", 11th International Colloquium on Fuels, 2017, Technische Akademie Esslingen, 2017. június 27-29., in Proceeding [Schubert, N. (editor)], 165-169.
- 243. Tomasek Sz., Varga Z., Holló A., Miskolczi N., Hancsók, J.: "Production of JET fuel containing molecules of high hydrogen content", Catalysis for Sustainable Energy, 2017, 4, 52-58.
- 244. Leliveld R. G., van Dillen A. J., Geus J. W., Koningsberger D. C.: "Structure and Nature of the Active Site sin CoMo Hydrotreating Catalysts Conversion of Tiophene", Journal of Catalysis, 1998, 175, 108-116.
- 245. Hunt R. A.: "Relation of smoke point to molecular structure", Industrial&Engineering Chemistry Research, 1953, 45(3), 602-606.
- 246. Holly, S., Sohár, P.: "Infravörös spektroszkópia", Műszaki Könyvkiadó Budapest, 1968, 223p.

## Mellékletek

### 1. melléklet: CORSIA [14]

A programban résztvevő országok 2021-től szén-dioxid emissziójukat a 2019 és 2020-as években emittált CO<sub>2</sub> átlagértékére vonatkoztatják. Ezt az értéket a nettó szén-dioxid kibocsátás tekintetében tartaniuk kell, illetve az ezen felüli részt a nemzetközi légiforgalom szereplőinek ellentételezniük kell. Az alapszint meghatározásánál csak a CORSIA országok közötti útvonalakat veszik figyelembe, tehát ellentételezési kötelezettség is csak az olyan útvonalon keletkező CO2 többletre vonatkozik, amelynek induló és érkezési pontja is CORSIA ország. A programnak három fázisa van, melyből a kísérleti és az első szakasz (2021-2026) önkéntes. A második szakaszban (2027-2035) való részvétel kötelező azon országok számára, melyeknek a részesedése a nemzetközi légiközlekedésben nagyobb, mint a teljes nemzetközi légiközlekedési volumen 0,5%-a, vagy a nemzetközi légiközlekedés összes résztvevőjét sorba állítva (részesedésük alapján csökkenő sorrendben) és a részesedésüket összeadva a 90%-os határon belül esnek. A részesedés számításának alapja a hasznos tonna kilométer (szállított tömeg felszorozva a megtett kilométerrel). A részvétel alól mentesülnek továbbá a legkevésbé fejlett országok, a fejlődő kis sziget államok és a tengerparttól elzárt fejlődő országok.

Jellemzők	Sasolwaks L1	Sasolwaks M	Sasolwaks H1
Szénatomszám tartomány	C <sub>13</sub> -C <sub>36</sub>	C <sub>19</sub> -C <sub>38</sub>	>C <sub>33</sub>
Átlagos molekula	$C_{23}H_{48}$	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	$C_{50}H_{102}$
n-paraffin tartalom, %	84	96	90
Cseppenéspont, °C	37	58	98
2-butanon:MEK oldószer elegyben oldódó olaj mennyisége -32°C-on, m/m%	15	1,4	0,8

2. melléklet: A Sasol és a Shell termékpalettáján megtalálható paraffinelegyek és azok főbb tulajdonságai [40]

Jellemzők	SX30	SX50	SX70	SX100
Cseppenéspont, °C	31	50	70	98
2-butanon:MEK oldószer elegyben oldódó olaj mennyisége -32°C-on, m/m%	5	2,5	0,4	0,1

MEK: metil-etil-keton





Műanyag típusa	Reaktor típusa	Krakkolás hőmérséklete, °C	Gázhozam, %	Cseppfolyós termékhozam, %	Wax, %	Maradék, %	Hivatkozás	
PE	batch reaktor	500	7,0	93,0	n.a	0,0	118	
HDPE	2 l térfogatú batch reaktor	440	9,0	74,0	n.a	17,0	120	
PE	mikroreaktor	600	6,0	29,0	n.a	65,0	121	
PP	batch reaktor	500	5,0	95,0	n.a	0,0	119	
PP	1 l térfogatú, kevert félfolyamatos reaktor	420-510	4,1-17,1	76,1-92,3	n.a	3,1-6,8	122	
PE	autokláv	425-475	10,3-27,8	43,4-69,5	0,-1-0,3	7,9-46,2	123	
LDPE	fluidizált ágyas, szakaszos	500-700	10,8-71,4	24,6-51,0	n.a	4-38,2	124	
PP	fluidizált ágyas, folyamatos	515	6,8	36,7	56,2	0,26	125	
PE	nuluizan agyas, ioryainatos	515	2,6	13,2	84	0,17	123	
HDPE	csőreaktor, folyamatos	525	7,6	13,1	79,2	0,1	126	
PP	csőreaktor, folyamatos	525	10,5	29,5	60,0	0,1	127	
PE	állóágyas, szakaszos	430	9,6	69,3	0,0	21,1	128	
HDPE	állóágyas, szakaszos	430	4	54	0,0	42	129	
HDPE	állóágyas, szakaszos	400-450	2,4-5,8	3,1-74,5	0,0	93,5-19,7	130	
LDPE	állóágyas szakaszos	450	15,1	79,8	n.a	5,1	131	
PP	anoagyas, szakaszos	450	14,2	85,9	n.a	0,9	151	
PP	állóányas szakaszos	460	13,7	84,8	n.a	1,5	132	
LDPE	anuagyas, szakaszus	460	14,2	84,3	n.a	1,5	132	

# 4. melléklet: A polipropilén és a polietilén termikus krakkolásakor keletkező termékek hozamai

Műanyag típusa	Reaktor típusa	Krakkolás hőmérséklete, °C	Gázhozam, %	Cseppfolyós termékhozam, %	Wax, %	Maradék, %	Hivatkozás	
PP	állóágyas szakaszos	430	9,3	87,2	0,0	3,5	133	
LDPE	unougjus, szakuszos	430	12,8	79,3	0,0	7,9	100	
РР	állóágyas, szakaszos	600	11	76	0,0	13	134	
PE	állóágyas, szakaszos	470	21	15,1	53,4	10,5	135	
РР	állóágyas szakaszos	450	54,5	42	0,0	3,5	136	
PE	anoagyas, szakaszos	450	62,0	0	25,0	13,0		
PE	állóágyas szakaszos	500	13	13	72	2	137	
РР	anoagyas, szakaszos	500	13	56	30	1	137	
PE	outoklóv	430	8	90,0	0,0	2	128	
PP	autokiav	430	3,5	91,5	0,0	5	130	
LDPE	kavart tankraaktar, szakaszas	450	15	78	0,0	7	120	
PP	Keven talikieaktoi, szakaszos	450	11	88	0,0	1	139	
HDPE	forabágyas szakaszos	450,600	20-51	80-49	<b>n</b> 0	0,0	140	
PP	loigoagyas, szakaszos	450-000	8-50 92-50		11.a	0,0	140	
HDPE	forgóágyas, folyamatos	500-700	1,6-39,4	31,4-49,3	67-11,3	0,0	141	
LDPE	csőreaktor, folyamatos	500-550	1,0-7,1	84,6-79,3	14,4-13,9	0,0	142	
HDPE	osärooktor folvomotos	520	5	95	<b>n</b> 0	0,0	117	
PP	csoreaktor, toryamatos	520	5	95	11.a	0,0		

# 4. melléklet (folytatás): A polipropilén és a polietilén termikus krakkolásakor keletkező termékek hozamai

Megnevezés	Metán	Etán	Etilén	Propán	Propilén	Butánok	Butének	Hivatkozás
PE	2	0	28	0	70	0	0	128
HDPE	11,6-24,0	25,3-29,4	18,9-21,9	8,1-9,4	4,8-5,6	10,1-11,7	9,0-10,5	129
HDPE	8,0-8,2	13,8-15,9	11,2-11,4	18,2-20,5	10,9-11,1	22,1-23,1	11,6-13,3	130
LDPE PP	3,5 3,2	11,5 9,6	6,2 1,1	19,5 5,3	18,6 64,9	16,8 1,1	23,9 1,1	131
PE PP	26,0 20,0	23 24	4 3	17 19	15 16	4 5	11 12	138
HDPE	0,8-7,0	0,1-4,6	5,2-45,2	0,5-5,4	26,5-37,4	1,4-16,1	17,6-19,0	141
HDPE PP	3,1 4,2	7,3 21,4	30,6 11,4	4,3 25,9	8,9 30	14,6 9,4	17,1 11,8	117

# 5. melléklet: A polietilén és a polipropilén termikus krakkolásakor keletkező gáztermék összetétele

6. melléklet: A Fischer-Tropsch paraffinelegyek hidrokrakkolásakor keletkező cseppfolyós termékek hozamainak változása a műveleti paraméterek és a katalizátorok függvényében ("A" alapanyag, P=40 bar, H<sub>2</sub>/szénhidrogén arány= 600 Ndm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>)



6. melléklet (folytatás): A Fischer-Tropsch paraffinelegyek hidrokrakkolásakor keletkező cseppfolyós termékek hozamainak változása a műveleti paraméterek és a katalizátorok függvényében ("B" alapanyag, P=40 bar, H<sub>2</sub>/szénhidrogén arány= 600 Ndm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>)



7. melléklet: A Fischer-Tropsch paraffinelegyek hidrokrakkolásakor keletkező benzinfrakciók hozamainak változása a műveleti paraméterek és a katalizátorok függvényében ("A" alapanyag, P=40 bar, H<sub>2</sub>/szénhidrogén arány= 600 Ndm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>)



7. melléklet (folytatás): A Fischer-Tropsch paraffinelegyek hidrokrakkolásakor keletkező benzinfrakciók hozamainak változása a műveleti paraméterek és a katalizátorok függvényében ("B" alapanyag, P=40 bar, H<sub>2</sub>/szénhidrogén arány= 600 Ndm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>)



8. melléklet: A Fischer-Tropsch paraffinelegyek hidrokrakkolásakor keletkező gázolajfrakciók hozamainak változása a műveleti paraméterek és a katalizátorok függvényében ("A" alapanyag, P=40 bar, H<sub>2</sub>/szénhidrogén arány= 600 Ndm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>)



8. melléklet (folytatás): A Fischer-Tropsch paraffinelegyek hidrokrakkolásakor keletkező gázolajfrakciók hozamainak változása a műveleti paraméterek és a katalizátorok függvényében ("B" alapanyag, P=40 bar, H<sub>2</sub>/szénhidrogén arány= 600 Ndm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>)



127

# 9. melléklet: A Fischer-Tropsch paraffinelegyek hidrokrakkolásakor keletkező JET frakciók izoparaffin tartalmainak változása a műveleti paraméterek és a katalizátorok függvényében ("A" alapanyag, P=40 bar, H<sub>2</sub>/szénhidrogén arány= 600 Ndm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>)



# 9.melléklet (folytatás): A Fischer-Tropsch paraffinelegyek hidrokrakkolásakor keletkező JET frakciók izoparaffin tartalmainak változása a műveleti paraméterek és a katalizátorok függvényében ("B" alapanyag, P=40 bar, H<sub>2</sub>/szénhidrogén arány= 600 Ndm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>)



#### 10. melléklet: A polipropilén és polietilén termikus krakkolása

A polipropilén és a polietilén termikus krakkolását a Tanszék kollégáinak közreműködésével, nagylaboratóriumi készülékben, folyamatos üzemmódban végeztem. A készülék az alábbi fő részekből állt: extrúder, reaktortest és szeparációs egység. A fűthető extrúdert, - mely közvetlenül a reaktorhoz csatlakozott - fordulatszám szabályozóval ellátott motor forgatta. A polimer betáplálása (polipropilén: 5 kg/h, polietilén 3 kg/h) a csiga végén kialakított tölcséren keresztül történt. A gázzal fűtött reaktor hőmérséklete 550 °C volt. Ezen a hőmérsékleten ment végbe a poliolefinek kisebb szénatomszámú molekulatöredékekké való krakkolódása. A reaktor és az extrúder hőmérséklet szabályozására termoelemek és PID szabályozók szolgáltak. A szeparátor a negyedik reaktortesthez csatlakozott. Itt a még mindig magas hőmérséklet hatására a könnyű termékek gőz formájában távoztak el egy vízzel hűtött kondenzátoron keresztül. A gázokat fáklyán égettük el. A krakkolás cseppfolyós termékét benzinre, középpárlatra és nehéz maradékra frakcionáltuk. A középpárlatot további desztillációval petróleum és gázolaj forráspont tartományú frakciókra választottuk szét.



#### A krakkoló berendezés elvi vázlata

A Krakkolas termeknozamai (peluak)							
Frakció hozamok, %	Polipropilén	Polietilén					
Gázok	16,6	40,0					
Benzin	14,3	6,0					
Petróleum	11,8	12,0					
Gázolaj	17,3	0,0					
Maradék	40,0	42,0					

#### 11. melléklet: Olefin szénhidrogén elemzés FT-IR spektroszkópiával

Az FT-IR spektumokon 2960 cm<sup>-1</sup>-nél a C-CH<sub>3</sub>, 2921 cm<sup>-1</sup> és 2854 cm<sup>-1</sup> hullámszámoknál a -CH<sub>2</sub>- csoportok adszorpciós sávjait azonosítottam. Az 1464 és 1377 cm<sup>-1</sup> hullámszámú csúcsok szintén az alifás szénhidrogénekre, a C-CH<sub>3</sub> és -CH<sub>2</sub>- csoportokra jellemző sávok voltak. Az 1641 cm<sup>-1</sup>-nél illetve a 880-1000 cm<sup>-1</sup> tartományban található csúcsok az olefines kettős kötésekre voltak jellemzőek. A 990 és 910 cm<sup>-1</sup> hullámszámok a lineáris  $\alpha$ -olefinek (pl. 1-decén) adszorpciós csúcsai voltak. Az elágazó szénláncú  $\alpha$ -olefinek (izoolefinek, pl. 2-metil-1-nonén) és az internális kettős kötések (pl. transz-5-decén) adszorpciós csúcsai 890 és 956 cm<sup>-1</sup> hullámszámoknál jelentek meg [246].



### Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Hancsók Jenő professzor Úrnak a disszertáció elkészítése és a PhD hallgatói tevékenységem során nyújtott lelkiismeretes támogatásáért, építő kritikáiért.

Társtémavezetőmnek, Dr. Varga Zoltán Úrnak szintén köszönöm szakmai segítségét, folyamatos bíztatását.

Hálásan köszönöm Dr. Valyon József és Dr. Lónyi Ferenc Uraknak a hidrokrakkolási kísérletek elősegítését, továbbá az MTA TTK AKI, Zöldkémiai Kutatócsoport valamennyi dolgozójának a katalitikus vizsgálatok során nyújtott támogatásukat.

Köszönöm Skodáné Dr. Földes Rita professzor asszonynak és a Pannon Egyetem Szerves Kémiai Tanszék munkatársainak az oligomerizációs kísérletekben nyújtott önzetlen segítségüket.

Köszönettel tartozom a Pannon Egyetem, ezen belül is a MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék mindazon dolgozójának, PhD és szakmérnök hallgatójának, akik segítették a kísérleti tevékenységet és a doktori cselekmény előrehaladását.

Köszönet illeti a Pannon Egyetem és a MOL Magyar Olaj és Gázipari NyRt. mindazon dolgozóit, akik a dolgozatom elkészítéséhez bármilyen formában hozzájárultak.

Köszönöm az Európai Unió támogatását; a kutatómunka a GINOP-2.3.2-15-2016-00053 számú "Molekulaszerkezetében nagy hidrogéntartalmú cseppfolyós üzemanyagok kifejlesztése (hozzájárulás a fenntartható mobilitáshoz)" című projekt keretében valósult meg.

Végül, de nem utolsó sorban végtelenül hálás köszönettel tartozom a Családomnak, valamint Barátaimnak, akik mindvégig támogattak. Nélkülük ez a dolgozat nem születhetett volna meg.

Veszprém, 2019. június

Tomasek Szabina

132