

# Guerbet kapcsolási reakciók kinetikájának kísérleti és elméleti tanulmányozása

Diplomamunka

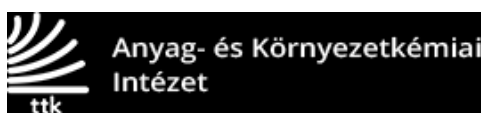
Anyagtudomány MSc

**Nacsa András Bence**

Témavezetők:

**Dr. Lónyi Ferenc**, tudományos tanácsadó

**Dr. Nagy Tibor**, tudományos munkatárs



Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezatkémiai Intézet

Belső konzulens:

**Dr. Turányi Tamás**, egyetemi tanár

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémia Intézet



Eötvös Loránd Tudományegyetem

Természettudományi Kar

Budapest, 2020

## Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék .....	1
Bevezetés és célkitűzés .....	2
1. Irodalmi áttekintés .....	3
2. Kísérleti rész.....	11
3. Elméleti módszerek .....	17
4. Kísérleti és számítási eredmények .....	32
5. Összefoglalás .....	43
6. Summary .....	44
7. Irodalomjegyzék .....	45
Köszönetnyilvánítás.....	49
Nyilatkozat.....	50

## Bevezetés és célkitűzés

Korunk egyik jelentős kihívása Földünk egyre csak növekvő energiaigényének kielégítése. Ennek kivitelezése nagyrészt még fosszilis nyersanyagforrásokból (kőolaj, földgáz) történik, de erősödő trendet mutat a környezetünket kevésbé terhelő alternatív megoldások alkalmazása is. Erre egy jó példa a hagyományos kőolaj alapú üzemanyagok kiváltása megújuló forrásból származó bioüzemanyagokra, mint a növényi hulladékból előállított biobutanol. Ez akkor jelenthet valós alternatívát, ha előállításuk ipari méretekben is hatékonyan végrehajtható, azonban ehhez még a lehetséges biológia/kémiai eljárások részletes tanulmányozására van szükség. A Természettudományi Kutatóközpontban működő Zöldkémia Kutatócsoport, mely jelen munkámnak is helyet ad, ezzel és hasonló problémákkal foglalkozik.

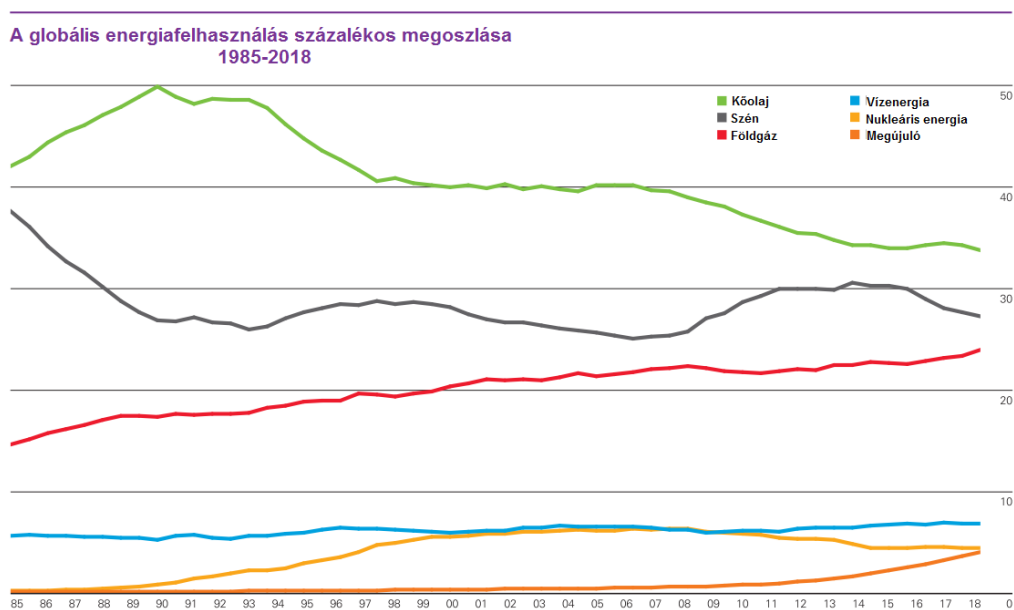
A szakdolgozatom tárgya a bioetanol  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  vegyes oxid katalizátoron n-butanollá történő alakítási reakció kinetikájának kísérletes és számítógépes modellezéses vizsgálata. A reakció mechanizmusának és kinetikájának pontosabb ismerete hatékonyabb katalizátorok kifejlesztését tesz lehetővé a jövőben. A katalitikus kísérleteket állóágyas, átáramlásos reaktorban, állandó nyomáson (21 bar), 1:5 Etanol/He molarány mellett végeztük, miközben a reakció hőmérsékletét és a térsébséget változtattuk. A kísérleti eredményekre alapozva számítógépes modell illesztésével különböző feltételezett reakciómechanizmusokat tervezünk tesztelni, illetve a legjobban teljesítő modell lépéseinek sebességi együtthatóit meghatározni. A modellezéshez a reaktorban lejátszódó különböző fizikai és kémiai folyamatok szimulálására alkalmas általános számítógépes kódot fejlesztettünk.

A kapott eredmények később akár ipari tervezési folyamatok szempontjából is nagy jelentőségűek lehetnek, valamint további kísérletsorozatok tervezéséhez is segítségünkre lehet. Az általunk készített program pedig a kutatás további szakaszában további kapcsolási reakciókra, sőt, gyakorlatilag bármilyen álló ágyas reaktorban elvégzett heterogén katalitikus reakcióra alkalmazható, így fontos segédeszközként fog szolgálni a Zöldkémia Kutatócsoport heterogén katalitikus kutatásaiban.

## 1. Irodalmi áttekintés

### 1.1. Bioüzemanyagok

A globális energiafogyasztás 2018-ban rekordnak számító 2,9%-os növekedést mutatott, majdnem kétszeresét a megelőző 10 éves átlagnak (1,5%)<sup>1</sup>. Ez a szokatlan növekedés a klímaváltozásra vezethető vissza, mivel a nagyon meleg és hideg napok száma, s így a fűtési és hűtési energiaszükséglet is megsokszorozódott. Napjainkban a megújuló energiaforrások (pl. vízenergia, napenergia, biomassza alapú, és geotermikus energia) használata egyre inkább előtérbe kerül a fosszilis energiahordozók és az atomenergia előállításához szükséges üzemanyag fogyása, használatukkal összefüggő környezetkárosító hatások, egyéb társadalmi és gazdasági kockázatok és drágulásuk miatt. A hagyományos fosszilis energiahordozókkal ellentétben ezek nem fogynak el, illetve gyorsan újratermelődnek, valamint geográfiai eloszlásuk a bolygón lényegesen egyenletesebb. Pozitív környezeti hatásról értelemszerűen akkor beszélhetünk, ha a felhasználásukra alkalmazott ipari technológia nem termel káros melléktermékeket, valamint kisebb környezeti terhelést eredményez, mint az az eljárás, amit ki szeretnénk váltani. Használatukat leginkább az a feltétel korlátozza, hogy még sok esetben nem állnak rendelkezésre olyan kiforrott technológiák (pl. kellő hatásfokú és olcsón előállítható napelemek), amelyekkel gazdaságos, illetve átalakításukhoz kedvező üzemi körülményeket lehetne teremteni. Éppen ezért a kutatás-fejlesztés területén kiemelt jelentőségű az olyan eljárások kidolgozása, melyekkel ez megvalósítható.



1. ábra. A világ energiafogyasztásának megoszlása <sup>1</sup>

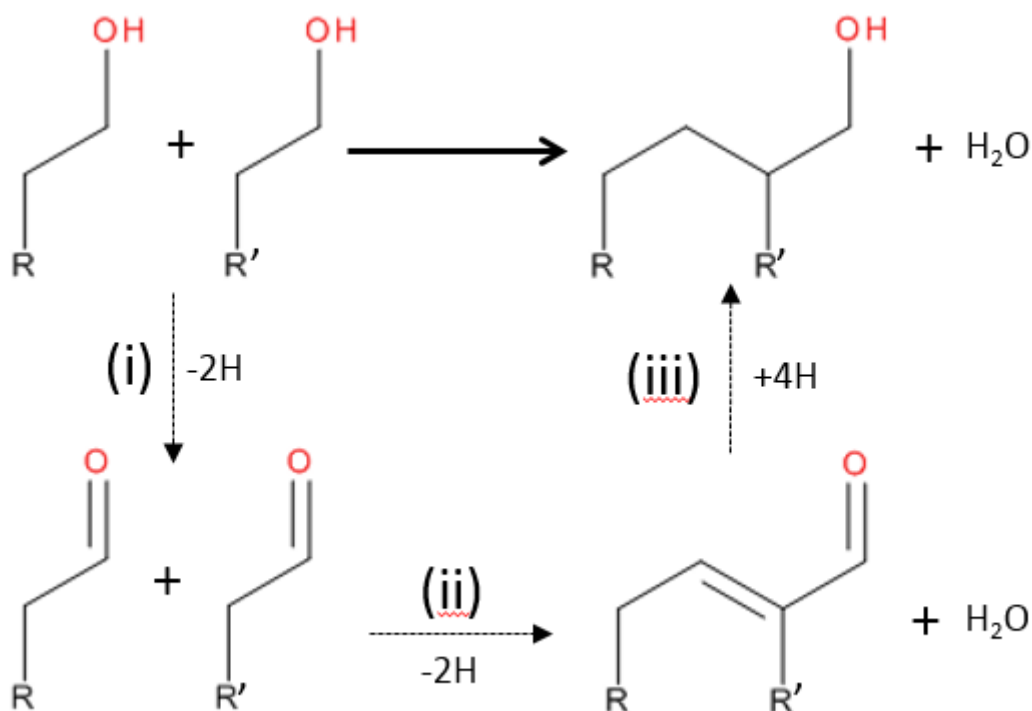
A globális energiafelhasználás megoszlásának alakulása az 1985 – 2018 közötti időszakra az **1. ábrán** látható. Noha a kőolaj és a szén részesedése a legnagyobb, együttes felhasználásuk csökkenő tendenciát mutat, míg a földgáz felhasználás aránya lassan, de folyamatosan növekszik. A víz és nukleáris energia hozzájárulása az utóbbi években gyakorlatilag állandó, miközben az egyéb megújuló forrásoké ugrásszerűen nőtt.

Napjaink talán egyik legnagyobb kihívását az alternatív motorhajtó üzemanyagok gazdaságos előállítása jelenti. Az Európai Unió rendkívül komolyan foglalkozik ezzel a témával: irányelveiben 2020-tól 10%-os <sup>2</sup>, 2030-tól pedig már 14%-os <sup>3</sup> megújuló forrásokból származó részarányt vár el az üzemanyagokban. Erre az egyik jelenlegi megoldás a bio-alkohollal kevert benzin üzemanyagok használata. A legnagyobb mennyiségben előállított bio-alkohol a cukrokká bontható gabonafélékből és egyéb növényi biomasszából fermentációs eljárással nyerhető bioetanol, amely jelenleg a legelterjedtebb üzemanyag adalék. Azonban az etanol alkalmazásának komoly hátránya, hogy energiasűrűsége a hagyományos benzinének csak 70 %-a (19,2 MJ/L), ugyanakkor higroszkópos tulajdonsága miatt az üzemanyagtankban szétválási és hígulási problémákat okozhat. A nagyobb energiasűrűségű (29,2 MJ/L) és a benzinéhez hasonló üzemanyag tulajdonságokat mutató biobutanol <sup>4</sup> alkalmazása lényegesen kedvezőbb lenne, mivel a butanol kevesebb vizet köt meg, viszkozitása hasonló a benzinéhez, így a már kifejlesztett motorokban gond nélkül alkalmazható.

A butanol közvetlen előállítása biomasszából fermentációs eljárással azonban jelentős kihívást jelent. Az egyik leginkább kutatott biológiai eljárás szerint *Clostridium acetobutylicum* baktériumtörzsek segítségével cellulózt vagy keményítőt alakítanak át, amely során acetone, butanol, és etanol elegye (ABE elegy) keletkezik <sup>5</sup>. Ez azonban nehezen, kis konverzió és közepes butanol szelektivitás mellett kivitelezhető fermentációs folyamat (butanol hozam 2% alatti), amelyet a butanol termék toxicitása korlátoz. Az alacsony butanol hozam és az ezzel összefüggő költséges termékelegy szétválasztás miatt az eljárás jelenleg ipari méretekben gazdaságosan nem alkalmazható. Ezzel szemben sokkal inkább kézenfekvő és előnyösebb alternatív módszer a nagy mennyiségben előállított és rendelkezésre álló bioetanol Guerbet-reakción alapuló katalitikus átalakítása butanollá (lásd lentebb).

## 1.2. Guerbet-reakció

A Guerbet reakcióban két alkohol kapcsolódik össze egy víz molekula kilépése mellett egy nagyobb molekulatömegű, ún. „Guerbet-alkohollá”. Az első publikáció a reakcióról már több mint száz éve jelent meg egy francia folyóiratban, ahol Marcel Guerbet (1861-1938) *n*-butanolt alakított át 2-etilhexanollá nátrium-alkoxid katalizátor jelenlétében <sup>6</sup>. A **2. ábrán** látható a Guerbet-reakció általános sémája. Ha két azonos alkohol molekula kapcsolódik, ön-addícióról, ha két eltérő, kereszt-addícióról beszélhetünk. Az új szén-szén kötés kialakulása során képződő nagyobb alkohol molekula tartalmazza az összes kiindulási szénatomot és a vízkilépés miatt csökken a molekulatömegre vonatkoztatott oxigéntartalom. A reakció további előnyös tulajdonsága, hogy külső hidrogén felhasználása nélkül kivitelezhető. A kondenzációs reakcióban egy hosszabb, akár elágazásokat is tartalmazó lánc alakul ki, a képződött termék a Guerbet-alkohol.



**2. ábra.** A Guerbet-reakció sematikus ábrája

Az összetett Guerbet-reakcióban négy különböző részreakció lejátszódását feltételezzük: (i) az alkohol dehidrogéneződése aldehiddé, (ii) a karbonil vegyületek összekapcsolódása aldol-addícióval, majd az aldol termék dehidratációja telítetlen

aldehiddé, és (iii) a kapott telítetlen aldehid hidrogénezése a telített alkohol terméké 7. A C-C kötés a második, aldol-addíciós lépésben alakul ki, amely bázikus katalizátorokon, valószínűleg felületi enolát alakulaton keresztül gyorsan végbemegy. Az enolát egy nukleofil ágensnek tekinthető, amely könnyen kapcsolatba lép a rendszerben jelenlevő aldehid vagy keton molekulákkal. Ez az addíciós reakció hozza létre a kötést az egyik molekula  $\alpha$ -szénatomja és a másik molekula karbonil szénatomja között. Etanolból kiindulva aldehid köztiterméken keresztül egyenes szénláncú butanol képződik. Kettőnél nagyobb szénatomszámú alkoholok reakciójában elágazó szénláncú alkoholok keletkeznek.

A folyamat összetettsége miatt a reakció elősegítéséhez olyan katalizátorra van szükség, amely optimális arányban tartalmaz az egyes reakciólépések lejátszódásához szükséges dehidrogénező/hidrogénező, aldol-addíciós és dehidratációs katalitikus funkciót. Ugyanakkor meg kell jegyezni, hogy a kívánt alkohol termék szelektivitása és hozama a számos lehetséges mellékreakció miatt pontosan nem jósolhatók. A termékhozam maximalizálásához a kísérleti paraméterek optimalizálása alapvető fontosságú.

### 1.3. A Guerbet-reakció katalizátorai

Jóllehet még az utóbbi években is születtek a Guerbet-reakciót homogén katalitikus rendszerekben alkalmazó új szabadalmak (Chevron <sup>8</sup>, Cognis IP <sup>9</sup>), azonban ezek a megoldások egyre inkább háttérbe szorulnak. Erre a magyarázat a hátrányos tulajdonságaikban keresendő, ugyanis a folyékony reakcióelegy korrozív lehet, a katalizátor könnyen és irreverzibilisen dezaktiválódhat a folyamat során keletkezett víztől, aminek a szerves termékektől való elválasztása is nehezen kivitelezhető. Költséghatékony és nagy volumenű ipari folyamatokhoz célszerűbb heterogén katalitikus rendszereket alkalmazni, amelyeknél nem merül fel katalizátor elválasztási probléma és ideális esetben hosszú időn keresztül folyamatosan működtethetők. Ilyen katalizátorok például a bázikus, alkálifémmel ioncserélt zeolitok <sup>10</sup>, vagy a bázikus magnézium-oxid <sup>11</sup>, de a leginkább elterjedtek a magnéziumoxid-alumíniumoxid vegyes oxidok <sup>12-14</sup> és a kalcium-hiányos hidroxapatitok (HAP, a sztöchiometrikus hidroxapatit összetétele:  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) <sup>7,15-17</sup>.

A jelen munkában is alkalmazott  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  vegyes oxidnál a fő komponens magnézium-oxidba szabályozott mennyiségű, Lewis-sav centrumokat generáló

alumínium-oxidot építenek be a kapcsolási és dehidratációs lépések elősegítésére<sup>7</sup>. A vegyes oxid kialakításához kiváló prekursor a hidrotalcit (pl.  $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), amelyben az alumínium finom eloszlása és koncentrációja könnyen szabályozható a szintézis elegy összetételének megfelelő beállításával. A hidrotalcit egy réteges kettős hidroxid (layered double hydroxide, LDH), amelynek réteges szerkezete magashőmérsékletű kalcináláskor (rendszerint 400 °C fölötti hőmérsékleten) összeomlik és porózus, nagy fajlagos felületű MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vegyes oxid katalizátor keletkezik. A vegyes oxid katalitikus tulajdonságai rendkívül széleskörűen és viszonylag egyszerűen változtathatók az alumínium-magnézium arány változtatásával, illetve a fő komponensek más átmenetifémekkel (pl. Zr) való részleges helyettesítésével.

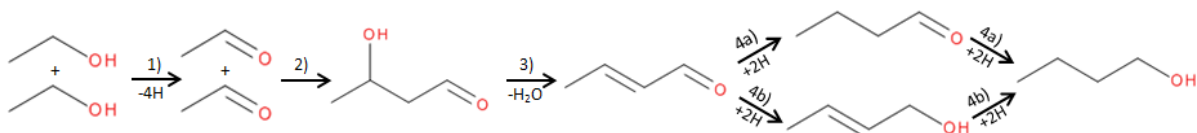
A nem sztöchiometrikus összetételű hidroxipatit szintén gyakran alkalmazott, bázikus és savas helyeket egyaránt tartalmazó katalizátor. Ezekben a katalizátorokban nem csak a bázikus és savas centrumok koncentrációja, hanem az eloszlása is szabályozható a kalcium/foszfor molarány (Ca/P= 1,59 – 1,67) változtatásával. Ugyanakkor a hidroxipatit típusú katalizátorok katalitikus tulajdonságai a kalciumot részlegesen más alkáli-földfémre cserélve is hangolhatóak.

#### **1.4. Az etanol kapcsolási reakció mechanizmusa**

Az etanol kapcsolási reakció pontos mechanizmusa jelenleg is vita tárgya. Ennek hátterében főleg az áll, hogy az összetett reakciósor miatt a folyamat a katalizátor és a reakciókörülmények csekély megváltozására is jelentősen megváltozhat.

Az etanol-etanol kapcsolásra az egyik leggyakrabban javasolt mechanizmus szerint a kondenzáció négy lépésből áll (**3. ábra**) melyek a következők: az etanol molekula acetaldehiddé dehidrogéneződik (1), két acetaldehid molekula aldol-addíciójával 2-hidroxi-butanal keletkezik (2), a 2-hidroxi-butanal dehidratációval krotonaldehiddé (2-buténal) alakul (3), majd a kapott telítetlen aldehid butanal (4a) vagy krotil-alkohol (but-2-én-1-ol) (4b) köztiterméken keresztül két hidrogénezési lépésben a végtermék butanollá alakul <sup>4,7,12,18</sup>

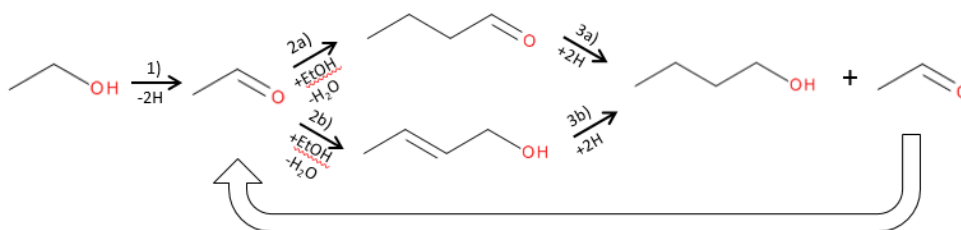




**3. ábra.** Az etanol-etanol kapcsolási reakció valószínűsített mechanizmusa és köztitermékei

Nem teljesen tisztázott még az (1) lépésben képződő hidrogén kémiai állapota és kötésviszonyai, valamint az sem, hogy a hidrogén visszavétele a (4a) vagy (4b) záró lépésben milyen módon megy végbe. A teljes reakció lejátszódásához sem hidrogénre, sem hidrogénező/dehidrogénező fémkomponens jelenlétére nincs szükség. Ha azonban a katalizátor aktív fémkomponenset is tartalmaz, a fém is részt vesz a hidrogéntranszfer reakciókban <sup>7</sup>. Például, ha réz az aktív fémkomponens, a képződő dihidrogén a gázfázisba kerül és részt vesz az alkohol-aldehid egyensúly alakításában. Ha palládium az aktív fémkomponens, a fémre jellemző módon, a hidrogén a fémfázissal hidridet képezve abszorbeálva marad. Természetesen ezek a szélső lehetőségek. A hidrogén szorpciós valamint deszorpciós egyensúly jelentős mértékben meghatározza az egyes részfolyamatok sebességének arányát, így a termékeloszlást is.

A teljes kapcsolási reakcióban végbemenő hidrogéntranszfer reakciók lejátszódását (aktív fémkomponens hiányában) egy további, **4. ábra** szerinti mechanizmus elképzeléssel racionalizálták. Ekkor az első iniciálási lépésben (1), dehidrogénezéssel keletkező acetaldehid reagál egy etanol molekulával butanal (2a) vagy krotil-alkohol (2b) köztiterméket képezve, amelyek egy újabb etanol molekulával hidrogéntranszfer reakcióba lépve (3a/b, Meerwein-Ponndorf-Verley redukció) butanolt eredményeznek. A záró hidrogéntranszfer lépésben részt vevő etanolból ismét acetaldehid képződik, amellyel folytatódik a láncfolyamat <sup>7,11,15</sup>.



**4. ábra.** Az etanol-etanol kapcsolat egy másik felvázolt mechanizmusa

Egy további, a fentiekől gyökeresen eltérő mechanizmus elképzelés szerint két etanol molekula direkt dimerizációja is végbe mehet <sup>7,10–12,18–21</sup>. Ekkor az egyik etanol molekula metil csoportjának egyik C-H kötése aktiválódik, majd a másik etanol molekula OH-csoportjával reagálva vízkilépés közben butanollá kondenzálódnak, amely elvileg primer termékként keletkezik. Meg kell jegyezni, hogy bár valós érvek szólnak a direkt dimerizációs mechanizmus mellett is, ezt a mechanizmust ezidáig kizárólag etanol-etanol kapcsolási reakcióra javasolták fémet nem tartalmazó bázikus katalizátorokon (MgO, hidroxapatit, alkálifém-zeolitok) és rendszerint viszonylag magas hőmérsékleten (350–450 °C) lejátszódó reakcióra <sup>7</sup>. Alacsonyabb hőmérsékleteken, aktív fémkomponenst tartalmazó katalizátorokon, illetve az etanolnál hosszabb szénláncú alkoholok kapcsolási reakcióiban rendszerint az aldol kondenzációs reakcióutat tekintik a fő reakciómechanizmusnak. Természetesen nem zárható ki, hogy a direkt dimerizációs reakcióban is vannak intermedierek (vagyis olyan képződmények, amelyek képesek a katalizátor felületéről deszorbeálódni) és a reakcióban képződő butanol nem valódi primer termék, azonban az ilyen nehezen megfogható intermedierek nagyon rövid élettartamúak lehetnek, amelyek szokásos módszerekkel valószínűleg nem detektálhatók <sup>15</sup>. Fontos megjegyezni, hogy mivel a butanol termék egy adott katalizátoron primer és szekunder termékként is megjelenhet <sup>12,15,21</sup> és a képződése egyidejűleg két egymástól eltérő reakcióúton is végbe mehet. A butanol keletkezéséhez vezető fő reakciót számos melléktermék keletkezése kísérheti, amelyek száma és aránya erősen függ a katalizátortól és/vagy reakció körülményeitől (pl. nyomás, hőmérséklet, reaktáns kezdeti koncentrációja, áramlási sebességek) <sup>12,22,23</sup>. A reagens etanol közvetlen dehidratációjával etilén, míg vízkilépéssel kísért kondenzációs reakcióban dietil-éter keletkezhet, amelyek a leggyakrabban megfigyelt melléktermékek. Ezeken kívül a katalizátortól függően különféle mellékreakciókban számos más, rendszerint kis mennyiségű melléktermék is keletkezhet, mint pl. különféle ketonok és telítetlen ketonok, hidroxiketonok, ketoéterek, szén-dioxid, szénmonoxid, metán, stb. <sup>7,12–14</sup>

A jelen diplomamunkában bemutatott kutatás célja az etanol butanollá alakítására szolgáló, a Guerbet-reakción alapuló katalitikus eljárás kinetikájának kísérleti és számítógépes vizsgálata. A reakció kinetikai szemszögből való elemzése az ipar számára is rendkívül hasznos, hiszen lehetőség nyílik a működési körülmények optimalizálására, amelyek mellett a leggyorsabban a legtöbb butanol nyerhető. Az

eredmények a katalitikus mechanizmus további részleteinek felderítéséhez is hozzájárulhatnak, ami katalizátorfejlesztés irányainak kijelölését segítheti elő.

## 2. Kísérleti rész

### 2.1. Katalizátor előállítás

A katalitikus mérésekhez használt MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vegyes oxid katalizátor hidrotalcit prekursorát az ún. együttes lecsapás módszerével állítottuk elő. Alumínium-nitrát (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) és magnézium-nitrát (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·9 H<sub>2</sub>O) sókból kiindulva 400 ml oldatot állítottunk elő, amelyben az Al<sup>3+</sup>-ionok koncentrációja 0,5 mol/dm<sup>3</sup>, míg a Mg<sup>2+</sup>-ionok koncentrációja 1 mol/dm<sup>3</sup> (Mg/Al molarány 2:1) volt. A lecsapáshoz 1 liter, 2 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-hidroxid oldatot készítettünk.

A lecsapás kivitelezéséhez egy 1 literes főzőpohárba 200 ml desztillált vizet töltöttünk, melynek pH-ját szilárd NaOH adagolásával 11,5-re állítottuk be. Az előzőleg előállított magnézium/alumínium nitrát, valamint NaOH oldatot két külön csepegtető tölcsérbe töltöttük, amelyekből az oldatot intenzív kevertetés mellett párhuzamosan a fenti edénybe csepegtettük. A pH értéket csepegtetés közben üvegelektrod segítségével folyamatosan mértük. A nitrát oldatot a teljes elfogyásáig csepegtettük, míg a lecsapáshoz használt nátrium-hidroxid oldatot olyan ütemben és mértékben adagoltuk, hogy az edényben mért pH érték végig 10 körüli érték legyen. A kapott fehér színű csapadékos oldatot 60 °C-ra melegítettük, és ezen a hőmérsékleten 1 órán át tovább kevertettük, majd a fűtés és keverés leállítása után szobahőmérsékleten kb. 20 órán át állni hagytuk.

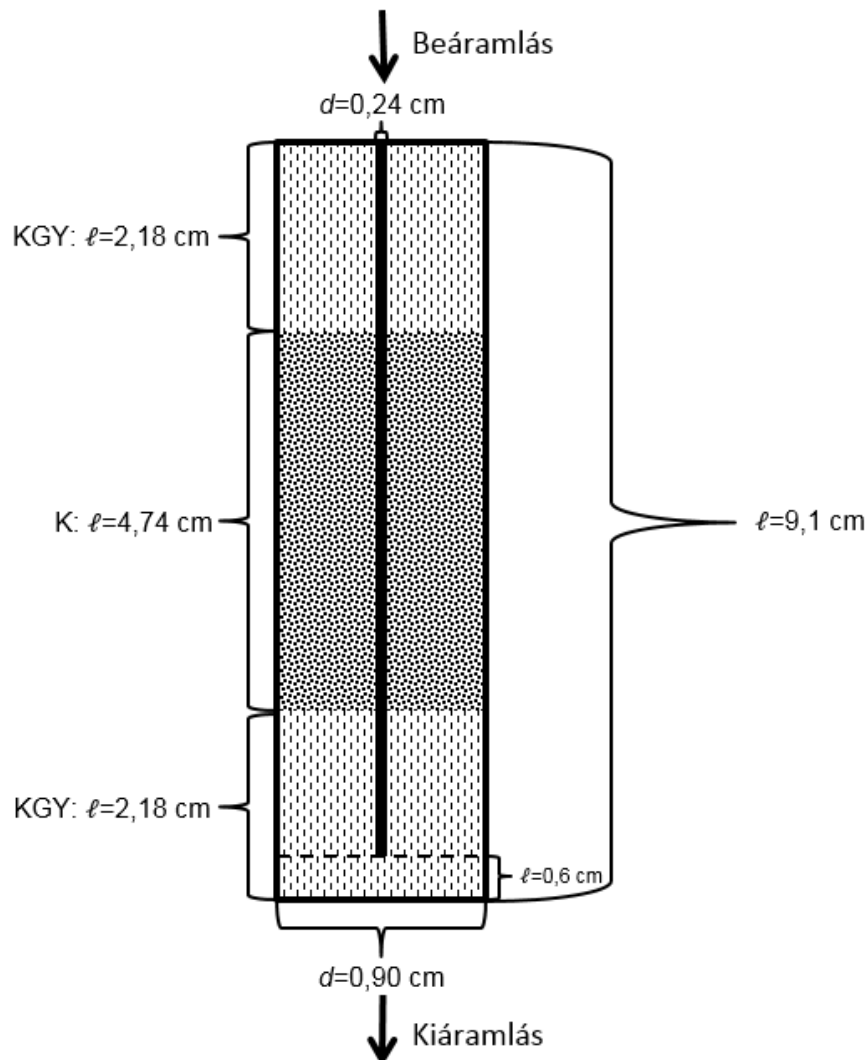
Az állás közben elvált felső tiszta folyadékfázist egy fecskendő segítségével eltávolítottuk, a szilárd anyagot tartalmazó fázist pedig desztillált vízzel 1 literre töltöttük fel és fél órán át kevertettük. Ezt követően a szilárd anyagot centrifugálás segítségével elválasztottuk, majd újra feltöltöttük 1 literre és kevertettük fél órán át. Ezt a tisztítási lépést a semleges kémhatás eléréséig (négyyszer) megismételtük.

A kapott csapadékot 70 °C-on szárítószekrényben megszáritottuk, majd mozsaras őrlőkészülékben finom porrá őrltük. A hidrotalcit szerkezet kialakulását, illetve más esetleges szennyező fázis hiányát röntgen pordiffrakciós méréssel igazoltuk.

A kívánt MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vegyes oxid katalizátor előállításához a hidrotalcit prekursorat izzítókemencében 10 °C/perc felfűtési sebességgel 550 °C-ra melegítettük és ezen a hőmérsékleten 3 órán át kalcináltuk. Az így kapott katalizátor finom porából préseléssel, aprítással és szitálással 0,5-0,8 mm közötti tartományba eső szemcsefrakciót állítottunk elő.

## 2.2. Katalitikus kísérletek

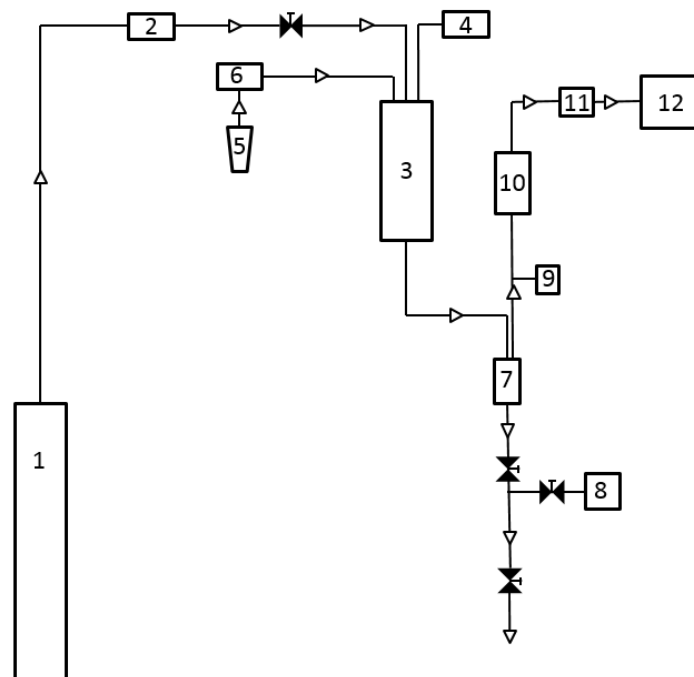
Az etanol-etanol kapcsolási reakciót egy nagynyomású, álló ágyas, átáramlásos csőreaktorban vizsgáltuk. A katalitikus reakciót hélium vivőgázban hajtottuk végre, oly módon, hogy a vivőgáz és az etanol molarányt a betáplálásban 5:1 értékre állítottuk be. A méréseket 21 bar nyomáson, 275 °C - 325 °C hőmérséklet tartományban végeztük, azaz végig az etanol kritikus pontja (241 °C, 63 bar) felett, ahol a reakció gőzfázisban megy végbe. A kinetikai mérések kivitelezéséhez az etanol betáplálásra vonatkoztatott térsűrűséget a  $0,25 - 2,50 \text{ g}_{\text{EtOH}} \cdot \text{g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  tartományban változtattuk. A rozsdamentes acélból készült csőreaktor pontos vázlatát és fontosabb paramétereit az **5. ábrán** láthatók.



**5. ábra.** A reaktortér vázlatát és fontosabb geometriai paramétereit. Jelölések:

KGY: kvarcgyapot, K: katalizátor,  $\ell$ : hossz,  $d$ : átmérő

A reaktortér térfogata  $5,8 \text{ cm}^3$ , amelyből a katalizátorágy térfogata  $2,8 \text{ cm}^3$ -t tesz ki. A reaktor tetején és alján a katalizátorágy rögzítéséhez és a térkitöltéshez kvarcgyapot réteget használtunk, továbbá a felső réteg az etanol elpárologtatását és a vivőgázzal történő elkeveredését is elősegíti. A térsétség változtatását az etanol betáplálási sebességének változtatásával értük el, ilyenkor természetesen változtattuk a vivőgáz sebességét is, hogy megmaradjon az 5:1-es molarány. A reakcióhőmérséklet mérését és szabályozását a katalizátorágy közepén elhelyezett termoelem segítségével végeztük. Meg kell jegyezni, hogy a termoelem elhelyezését szolgáló védőcső a katalizátor ágyon teljesen, a reaktortengely mentén pedig csaknem végig ért ( $0,6 \text{ cm}$ -rel rövidebb). Továbbá a reaktorátmérőhöz viszonyított átmérője nagy ( $0,24 \text{ cm}:0,90 \text{ cm}$ ), így keresztmetszete a modellezés szempontjából nem elhanyagolható, ezért szükség volt az effektív körátmérő kiszámítására, amely  $\sqrt{0,90^2 - 0,24^2} = 0,867 \text{ cm}$ -nek adódott.



**6. ábra:** A mérőberendezés sematikus ábrája. 1) He gázpalack, 2) Gáz tömegáramlás szabályozó, 3) Csőreaktor, 4) Hőmérsékletszabályozó, 5) Etanol tartály, 6) Folyadékadagoló szivattyú, 7) Folyadék/gáz szeparátor (kondenzáló) egység, 8) Dugattyús mérőedény, 9) Nyomásmérő, 10) Visszafolyó gázhűtő, 11) Hátsó nyomákszabályozó, 12) Gázkromatográf (GC) hővezetőképességi detektorral (TCD).

A teljes mérőberendezés a **6. ábrán** látható. A hélium gázt (1) tömegáramlás szabályozón (Brooks Instrument) (2) keresztül, míg a cseppfolyós etanolt (5) egy Gilson 307 típusú HPLC folyadékadagoló szivattyú (6) segítségével adagoltuk a reaktorba (3), s így a katalizátorágyra. A hőmérséklet szabályozó készülék (4) a reaktortengely mentén elhelyezkedő termoelem és a reaktor külső falára épített fűtőszál segítségével állandó hőmérsékletet biztosított a reaktorban. A reaktorból kilépő reakcióelegy egy csapvízzel hűtött folyadék/gáz szeparátor egységbe (7) jut, amelynek alján a lekondenzált cseppfolyós termékek összegyűlnek, míg a gázfázis egy csapvízzel hűtött visszafolyó hűtőn (10) halad át a kondenzálható termékek további leválasztására. A gázfázisú termékelegy a vivőgázzal együtt egy hátsó nyomásszabályozón (11) át hagyja el a nagy nyomású reaktorteret, amelyet egy online gázkromatográf (GC) (12) segítségével elemeztünk. A reaktorrendszer nyomását egy beépített elektronikus nyomásmérővel (9) mértük. Mivel a (7) szeparátorban összegyűlt termékelegy nyomás alatt cseppfolyós, azonban atmoszférikus nyomáson gázállapotú termékeket is tartalmazhat, ezért a folyadékterméket először egy szeleprendszeren keresztül egy köztes térbe eresztettük, ahonnan a gázfázist egy dugattyús mérőedénybe (8) atmoszférikus nyomásra expandáltattuk. A mérőedényből mintát véve gázkromatográfiás analízissel meghatároztuk a gázösszetételt és az expandáltatott gáztérfogat ismeretében az egyes komponensek abszolút mennyiségét. Az expandáltatás után összegyűlt folyadék halmazállapotú termékeket egy csapon keresztül leeresztettük, tömegét lemértük, majd szintén GC-vel elemeztük.

### **2.3. A reakció kivitelezése:**

A  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  vegyes oxid katalizátorból rendszerint 2 grammot mértünk be és az **5. ábrán** látható módon helyeztük el a reaktortérben. Az összeszerelés után először nyomáspróbát hajtottunk végre, majd elvégeztük a katalizátor *in situ* aktiválását. Az aktiválást atmoszférikus nyomáson, hidrogén áramban (200 ml/perc) hajtottuk végre oly módon, hogy a reaktor hőmérsékletét  $10\text{ }^\circ\text{C/perc}$  felfűtési sebességgel  $500\text{ }^\circ\text{C}$ -ra emeltük, majd két órán át ezen a hőmérsékleten tartottuk. Az aktiválás után a reaktort hélium gázzal 21 bar nyomásra töltöttük fel, beállítottuk a hélium gáz kívánt áramlási sebességét és a kezdeti reakcióhőmérsékletet, majd elindítottuk az etanol reaktáns betáplálását és óránként mintát vettünk a keletkezett gázokból és a reaktoron átfolyt folyadékelegyből.

Kezdeti téresebességnek  $1 \text{ g}_{\text{EtOH}} \cdot \text{g}_{\text{kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  értéket állítottunk be, ami azt jelenti, hogy a 2 g katalizátorra óránként 2 g/h (2,52 ml/h) etanolt tápláltunk be. A He áramlási sebessége 90 ml/min, s így a hélium/etanol molarányarány pedig 5:1 volt. A reakció stacionárius állapotának beállásáig az első órában vett mintát nem elemeztük, csak a második órai és azutáni mintákat. A továbbiakban téresebességtől függően, az azonos mennyiségű minta összegyűléséig egy, másfél, vagy kétóránként vettünk mintát. A napi mérés végén az etanol áramot leállítva még fél órán keresztül He gázt áramoltattunk át a rendszeren magas hőmérsékleten, hogy a reaktánst és termékeket teljesen kiöblítsük a rendszerből.

#### **2.4. Termék analízis**

A termékek analízisét a fentiekben említett három termékáram, a hátsó nyomásszabályozó után kilépő lefúvatási gáz, a nyomás alatti folyadéktermék expandáltatásakor a dugattyús mérőedényben összegyűlt gáz, és az atmoszférikus nyomáson cseppfolyós termékelegy analízisével végeztük el.

A lefúvatási gáz analízisét, amely főleg metánt és szénmonoxidot tartalmazhat, egy Carboxen 1006 PLOT kapilláris kolonnával és TCD detektorral felszerelt on-line gázkromatográffal (Hewlett Packard 5890 Series II GC) végeztük He vivőgázban. A méréshez használt hőmérsékletprogram: 35 °C, 8 perc, majd felfűtés 25 °C/perc sebességgel 225 °C-ra, és 5 perc ezen a hőmérsékleten.

A nyomás alatti folyadékminta expandáltatásakor kapott gáztermékeket (várhatóan kis mennyiségű telített vagy telítetlen C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> termékek) analízisét egy ShinCarbon ST típusú (50 méter hosszúságú, 0,27 mm belső átmérőjű 12 μm rétegvastagságú) kolonnával és lángionizációs detektorral (FID, flame ionization detector) felszerelt Shimadzu GC-2010 Plus típusú gázkromatográffal, Ar vivőgázban végeztük. A méréshez használt hőmérsékletprogram: 100 °C, 3 perc, majd felfűtés 12 °C/perc sebességgel 250 °C-ra és 16 perc ezen a hőmérsékleten.

Az atmoszférikus nyomáson cseppfolyós termékelegy analízisét egy ZB-WAX Plus (hossza 30 méter, átmérője 0,32 mm, rétegvastagság 0,25 μm) kolonnával felszerelt Shimadzu GC-2010 Plus típusú gázkromatográffal végeztük. Az alkalmazott hőmérsékletprogram: 40 °C-ról 6 °C/perc-es sebességgel 75 °C-ra, 20 °C/perc sebeséggel 220 °C-ra, majd 5 perc ezen a hőmérsékleten. Mivel a folyadéktermék éghető (szerves vegyületek) és nem éghető (víz) terméket is tartalmaz, ezért az



analízishez sorba kötött TCD-FID detektor rendszert alkalmaztunk. A retenciós idők és faktorok meghatározásához előzetesen elvégeztünk egy kalibrációt a várható termékekre.

Mivel a folyadék termék bizonyos körülmények között számos, kis mennyiségben keletkező mellékterméket tartalmazhat, néhány esetben szükségessé vált ezek minőségi azonosítása. A termékszennyezők azonosításához egy hasonlóan ZB-WAX Plus kolonnával, és tömegspektrométer detektorral felszerelt Shimadzu GCMS-QP2010 SE típusú GC-MS rendszert használtunk. Az ismeretlen komponensek azonosítását a tömegspektrumaikat az adatbázisban tárolt standard spektrumokkal (NIST <sup>24</sup> 05, 05s, 08) összevetve a számítógépes rendszer elvégzi.

### 3. Elméleti módszerek

#### 3.1. Delplot analízis

Az összetett kémiai folyamatok koncentrációgörbéinek értelmezése mindig is nehéz feladatnak bizonyult és egzaktul csak részletes mechanizmuson alapuló számítógépes szimulációkkal lehetséges. Ezért folyamatosan születtek különböző közelítő eljárások ilyen rendszerek egyszerűsített analízisére. Erre példa a Bhore és munkatársai által kidolgozott, a reakciótermék rangjának meghatározására alkalmas Delplot analízis<sup>25–27</sup> (neve Bhore munkahelyének nevéből, a Delaware Egyetem nevéből származik). Egy reakciótermék rangján azon sebességmeghatározó lépések számát értjük, amelyeken keresztül a termék képződik. A sebességmeghatározó lépések száma egy többlépéses konszekutív reakciósémában annyi, ahány köztitermék koncentrációja jelentőssé válik a reakció teljes lejátszódásig.

Az  $r$ -ed rangú Delplot grafikonon az egyes termékek móltörtben kifejezett hozamának (termékegybeli koncentrációjának) és a konverzió  $r$ -edik hatványának hányadosát ( $r$  pozitív egész szám) ábrázoljuk a reaktáns konverziójának függvényében. A reakció rangjára vonatkozó információ a mért adatok által kirajzolt görbe nulla konverzióra extrapolált tengelymetszetből nyerhető. A termék rangja (primer, szekunder, terciér stb.), azaz hogy hány összemérhető sebességű lépésen keresztül keletkezett, véges tengelymetszet esetén megegyezik a Delplot-görbe rangjával. Ha a termék rangja nagyobb a Delplot-ábra rangjánál, akkor az extrapolált tengelymetszet nulla, ha kisebb nála, akkor a tengelymetszet divergál. A megállapított kinetikai rangból következtethetünk arra, hogy egy-egy anyag kialakulásához hány lassú lépésen keresztül vezet út, ami segít a mechanizmus értelmezésében. Fontos megjegyezni, hogy a nagyon gyors köztes lépésekről nem nyerhető kinetikai információ, mivel reaktánsaik nem megfigyelhetőek, így számuk sem határozható meg pusztán matematikai alapon, csak kémiai információ segítségével. Ezen analízis elvégzése segít a lehetséges reakciólépések és reakciómechanizmusok összeállításában, amelyek kinetikai paramétereinek meghatározása és validációja csak részletes modellszámításokkal lehetséges. E célból egy általánosan alkalmazható kinetikai kód fejlesztését végeztük Fortran 90 programozási nyelven. Ennek részleteiről számolok be a következő fejezetben.

### 3.2. Modellszámítások

Egy adott gázelegy álló ágyas reaktorban történő átáramlása során számos fizikai és kémiai folyamat játszódik le, amelyek leírására kontinuum-típusú modelleket szokás alkalmazni. E modellek az anyag-, az energia- és lendületmegmaradás törvényén alapulnak és tér és időváltozók szerint parciális differenciálegyenletek alakjában fogalmazhatók meg. Ezen egyenletek megoldása a kisszemcsés katalizátor töltet és az áramló közeg alkotta heterogén rendszerre részletes térbeli felbontás mellett túlságosan költséges lenne. Szerencsére a vizsgált reaktorunk esetében számos egyszerűsítő közelítéssel élhetünk, ami a rendszer gyors és realisztikus szimulációját teszi lehetővé akár egy személyi számítógépen is.

A hengersizmetrikus csőreaktorunk középső szakasza katalizátorral, az előtte és utána lévő szakaszok pedig kvarcgyapottal vannak egyenletesen kitöltve (lásd **2.2. fejezet, 5. ábra**). A szemcsék mérete (átmérője  $\sim 0,5-0,8$  mm) lényegesen kisebb, mint a reaktorcső legkisebb belső karakterisztikus mérete, vagyis a sugara ( $\sim 0.5$  cm). Az egyenletes eloszlású és finomszemcsés (finomszálás) töltőanyag miatt parabolikus sebességprofil helyett, egy dugószerű áramlás, a cső keresztmetszetében homogén sebességtér alakul ki, ha a szemcséknél nagyobb méretskálán tekintjük. Bár megkülönböztetünk fluidum (mozgó közeg, gáz) és katalizátor felszíni (adszorbeált, álló) fázisokat, a finom szemcsézettség miatt a katalizátort térben folytonosan és homogén eloszlásúnak közelítjük a modellben. A forgásszimmetrikus rendszert így keresztmetszetében homogénnek tekinthetjük és csak függőleges koordináta ( $z$ ) szerint, térben egydimenziós leírást alkalmazhatunk. Az áramló fluidum számára elérhető térfogat arányát a teljeshez képest a szabadtérfogati tényező ( $\epsilon$ ) adja meg, amelynek értéke 0,6 a rendszerünkre. A fennmaradó térfogathányadot ( $1-\epsilon = 0,4$ ) a katalizátor és pórusai töltik ki.

#### 3.2.1. Energia- és impulzusmérleg

Az energiamérleg leírásától eltekinthetünk, ugyanis a rendszer jó közelítéssel izoterm, mivel egyrészt kívülről termosztáljuk, másrészt a viszkozus, helyenként örvényes áramlás kevés hőt termel, illetve a reakciók a nagy hígítás (etanol:hélium mólarány=1:5) és viszonylag alacsony konverziók mellett kevés hő változással járnak.

Az impulzusmérleg megállapításához a fellépő erők mellett (21 bar nyomás), a gravitációs erőket és az azokból eredő nyomásjárulékot elhanyagolhatjuk. Amikor a

fluidum egy csőben áramlik és áthalad a katalizátor ágyon, a súrlódás (kinetikai és viszkózus energia veszteség) következtében nyomásesést szenved el, ami azt jelenti, hogy nyomáskülönbség alakul ki az áramlási rendszerben. Ennek leírásáról Ergun 1952-ben <sup>28</sup> publikált egy értekezést, amelyben a széleskörűen összegyűjtött kísérleti adatokra támaszkodva állóágyas rendszerekre minden áramlási körülmény (lamináris és turbulens) mellett alkalmazható, következő általánosan egyenletet alkotta meg:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -150 \frac{\eta v_0 (1 - \varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} - \frac{7 \rho v_0^2 (1 - \varepsilon)}{4 d_p \varepsilon^3}, \quad (1)$$

ahol  $p$  a nyomás,  $\rho$  a sűrűség,  $v_0$  a fluidum lineáris áramlási sebessége a töltet nélküli csőben,  $\varepsilon$  a szabadterefogati tényező,  $\eta$  a fluidum viszkozitása,  $\rho$  a fluidum sűrűsége és  $d_p$  a szemcsék effektív átmérője. Az első tag a lamináris áramlás esetén fellépő viszkózus nyomásesést írja le, míg a második a turbulencia miatt fellépő kinetikai energiavesztést. Az áramlás turbulenciáját a Reynolds-féle számmal ( $Re$ ) jellemezhetjük, ami a tehetetlenségi (mozgásból eredő) és viszkózus erők közötti dimenziómentes viszonyszám:

$$Re = \frac{v d_{\text{hydr}}}{\nu} = \frac{v d_{\text{hydr}} \rho}{\eta}, \quad (2)$$

ami függ az áramló közeg sebességétől ( $v$ ), a rendszer hidraulikai átmérőjétől ( $d_{\text{hydr}}$ ) és a kinematikai viszkozitástól ( $\nu$ ), ami a dinamikai viszkozitás és a sűrűség hányadosa ( $\rho$ ). A vizsgált álló ágyas reaktor esetén a hidraulikai átmérő a részecskék átlagos, effektív átmérője ( $d_{\text{hydr}}=d=0,5-0,8$  mm), a karakterisztikus sebesség pedig a töltetközi (intersticiális) áramlási sebesség ( $v$ ), ami a befolyó (superficial) áramlási sebesség ( $v_0$ ) és a szabadterefogati tényező ( $\varepsilon$ ) hányadosa. Megállapítható, hogy a kétféle nyomásesési járulék hányadosa arányos a Reynolds számmal. A befolyó áramlás sebessége a befolyó terfogatáram ( $v_{\text{terf},0}$ ; cm<sup>3</sup>/s) és a reaktor keresztmetszet hányadosa ( $A$ ; cm<sup>2</sup>):

$$v_z = \frac{v_0}{\varepsilon} = \frac{v_{\text{terf},0}}{A\varepsilon}. \quad (3)$$

A vizsgált rendszerünkben a szabadterefogati tényező 0,6, a befolyó terfogatáram értéke ~ 108 cm<sup>3</sup>/perc (ez a leglassabb eset) és az effektív keresztmetszet az axiális elhelyezkedésű termoelem védőcső figyelembevételével 0,59 cm<sup>2</sup>, így ~0,5 cm/s adódik a töltet kezdeti szakaszán a lineáris sebességre. A lineáris áramlási sebesség

és a reaktor katalizátorral töltött hossza ( $l = 4,74$  cm) alapján a fluidum tartózkodási ideje a reaktor katalizátorágyas szakaszán kevesebb, mint 10 másodperc. A gázelegy viszkozitása (nyomástól gyengén függ!) a kezdeti állapotban:  $2,9 \cdot 10^{-5}$  Pa·s. A katalizátor szemcséket azonos méretűnek és gömbszerűnek közelítjük (feltételezett átmérő  $d_p = 0,08$  mm), így a Reynolds szám becsült értéke a befolyáskor a vizsgálatok hőmérséklet tartományában ( $\sim 300$  °C) mindössze  $\sim 7$ , ami arra utal, hogy az áramlás a lamináris tartományba esik ( $Re < 2300$  esetén lamináris).

A reaktor menti nyomásgradiens értéke a katalizátor töltetnek megfelelő részecskemérettel ( $d_p$ ) és a befolyó gázeleggyel számítva  $275^\circ\text{C}$ -on és 21 bar nyomáson ( $\rho = 5$  kg/m<sup>3</sup>) mindössze  $-162$  Pa/m (155 (lamináris) + 7 (turbulens)), azaz a nyomásesés relatív értelemben elhanyagolható még a reaktor teljes hosszára ( $\sim 0,09$  m) tekintve is. A töltet végén az enyhe nyomásesés következtében megnő a gáz moláris térfogata, így némileg felgyorsul, de elhanyagolható a Reynolds szám növekedése, így még ott is lamináris az áramlás.

### 3.2.2. Anyagmérleg

Az áramlási teret a töltet szemcsék lokálisan befolyásolják, örvények keletkeznek és helyenként még visszafele is áramlik a közeg. A fluidum elemek a különböző keresztmetszetű réseken haladva változó sebességgel és eltérő hosszúságú úton jutnak át a reaktoron. E hatások következtében a tartózkodási idők eloszlása kiszélesedik, ezt a jelenséget mechanikai (vagy turbulens) diszperciónak nevezik. A mechanikai diszperzió valójában töltet nélküli csőben, lamináris áramlás esetén is fellép<sup>29</sup>. Tengely menti koncentrációgradiens ( $\partial c_i / \partial z \neq 0$ ) esetén a koaxálisan elhelyezkedő, eltérő sebességgel áramló rétegek radiálisan is létrehozhatnak egy koncentráció gradienst ( $\partial c_i / \partial r \neq 0$ ). Ennek következtében radiálisan diffúzió indul be, ami kompenzálni igyekszik a lamináris áramlásból eredő „szétfolyást”. Egy térben véges koncentrációimpulzus esetén, míg az előre siető belső koncentráltabb rétegekből az anyag kifelé, a lassúbb rétegek felé diffundál, addig a lemaradó koncentráltabb falmenti rétegekből a belső rétegek felé diffundál. A mechanikai diszperzió formálisan a molekuláris diffúzióval egyező diffúziós egyenlet alakban fogalmazható meg és egy reaktortengely menti (axiális) diszperziós („diffúziós”) állandóval jellemezhető ( $D'_{ax,i}$ ). Turbulens áramlás esetén ez az állandó jó közelítéssel független lesz az anyag kémiai minőségétől. Lamináris áramlás esetében azonban

anyagfüggő, hiszen a molekulák diffúziója áll a jelenség háttérében, és G. I. Taylor által levezetett képlet segítségével számítható:

$$D'_{ax,i} = \frac{v^2 d^2}{192D_i}. \quad (4)$$

A mechanikai diszperzió mellett fellép axiális irányban molekuláris diffúzió is, illetve a szorpciós jelenségek következtében is kiszélesednek a reaktoron áthaladó anyagok tartózkodási idő eloszlásai a gáz- és nagynyomású folyadék kromatográfiás analízisből ismert csúcskiszélesedéshez hasonlóan. A diffúzióval való formálisan egyező hatás miatt, a diszperziós és molekulafüggő diffúziós együtthatók egy egyesített eredő axiális diszperziós együtthatóvá ( $D_{ax,i}$ ) vonhatók össze az egyes ( $i$ ) anyagokra vonatkozóan:

$$D_{ax,i} = D'_{ax,i} + D_i/\tau. \quad (5)$$

Itt a kanyargósságra (idegen szóval *tortuosity*) jellemző  $\tau$  osztóval figyelembe vettük azt is, hogy a fluidum a katalizátor töltet miatt nem egyenesen halad át a reaktoron, hanem a töltetrészecskéket kerülgetve állandóan kanyarog. A kanyargósság azt méri, hogy átlagosan hányszor akkora utat tesz meg a fluidum a reaktoron áthaladva, mint a reaktor hossza, azaz ahhoz képest mintha végig a reaktor tengelyével párhuzamosan mozgott volna. Ez szélsőséges esetben a reaktor tengelye mentén szorosan illeszkedő  $r$ -sugarú szabályos gömb alakú töltetrészecskék felszíne mentén haladva a főkör metszet fél kerületének és átmérőjének hányadosa:

$$\tau = \frac{\pi r}{2r} = \frac{\pi}{2}. \quad (6)$$

Ez egy konstans, tehát valójában ugyanazon érték bármekkora gömbszerű részecskékről van is szó, illetve bármely félkör mentén kerüli ki azokat. Az effektív diszperziós együttható kísérletileg egy nem adszorbeálódó, nem reagáló anyag rövid koncentrációimpulzusának a reaktoron való áthaladása során fellépő kiszélesedéséből határozható meg.

A folyadék fázisra az alábbi általános mérlegegyenletek írhatók fel minden anyagra:

$$\frac{\partial c_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \text{div } \mathbf{j}_i(\mathbf{r}, t) = Q_i(\mathbf{r}, t) \quad i = 1, \dots, n, \quad (7)$$

ahol  $c_i(\mathbf{r}, t)$  az  $i$ -edik anyag koncentrációja az  $\mathbf{r}$  helyen  $t$  időben,  $\mathbf{j}_i$  az  $i$ -edik anyag áramsűrűsége, ami az áramlásból és a diffúzióból tevődik össze. A  $\text{div}$  a divergencia vektoranalízisbeli differenciáloperátort jelöli.  $Q_i(\mathbf{r}, t)$  a szorpciós folyamatokból és kémiai reakciókból eredő forrástagot jelöli. Egy dimenziósra egyszerűsítve a leírást a  $z$  tengelyirányú áramsűrűség az alábbi alakot ölti:

$$j_{i,z}(z, t) = v_z(z, t) \cdot c_i(z, t) - D_{\text{ax},i}(z, t) \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad i = 1, \dots, n. \quad (8)$$

Az első tag a  $v_z(z, t)$  sebességű konvekciót, a második az eredő diszperziót írja le. A tengelymenti lineáris áramlási sebesség ( $v_z(z, t)$ ) jó közelítéssel térben és időben állandónak vehető ( $v_z(t)$ ), mivel egyrészt az Ergun-féle képlet szerinti nyomásesés a reaktor mentén elhanyagolható, másrészt az adszorpció-deszorpció által okozott összkoncentráció-változás egy kezdeti tranziens szakasz kivételével nem jelentős és számunkra a stacionárius megoldás érdekes elsősorban. Harmadrészt a kémiai reakciók által okozott relatív mólszámváltozás kicsi a teljes elegyre vonatkozóan, mivel nagy hígítás és mérsékelt konverziók vannak és a fő bruttó reakció az  $n$ -butanol és víz képződése két etanol molekulából nem jár mólszámváltozással. Hasonlóan a  $D_{\text{ax},i}(z, t)$  együttható is kis hibával állandónak vehető térben és időben, mivel a hőmérséklet, a nyomás, a lineáris áramlási sebesség, és az összetétel kis variációja miatt a bináris és többkomponensű molekuláris diffúziós együtthatók, és így az axiális mechanikai diszperziós és molekuláris diffúziós együtthatók is kicsit változnak (1-5 egyenletek). A hőmérséklet közel állandósága miatt a termodiffúziót sem kell figyelembe vennünk.

A dugószerű áramlás és a fenti közelítések figyelembevételével az anyagfajták gázfázisbeli koncentrációjának ( $c_i(z, t)$ , mértékegysége  $\text{mol/m}^3$ ) térbeli-időbeli változására a következő (1+1) dimenziós parciális differenciálegyenlet írható fel az idő- és tengelymenti térkoordinátákban:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -v_z(t) \frac{\partial c_i}{\partial z} + \frac{\partial D_{\text{eff},i}(z, t)}{\partial z} \frac{\partial c_i}{\partial z} + D_{\text{eff},i}(z, t) \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + Q_i^{\text{szorp}}(z, t) + Q_i^{\text{reak}}(z, t) \quad (9)$$

$$i = 1, \dots, n,$$

ahol  $c_i(z, t)$  az  $i$ -edik anyag koncentrációja,  $v_z(t)$  a  $z$ -tengely menti áramlási sebesség,  $D_{\text{eff},i}(z, t)$  az effektív axiális diszperziós együttható.

A jobboldali első három tag az anyagáramot írja le: az első tag a konvekciót, a második és harmadik tag a molekuláris szintű diffúziót valamint a mechanikai diszperziót. Az utolsó két tag a nyelőket/forrásokat írja le: az adszorpciót és deszorpciót ( $Q_i^{\text{szorp}}$ ), illetve a fogyasztó és termelő kémiai reakciókat ( $Q_i^{\text{reak}}(z, t)$ ). Általános esetben történhetnek reakciók tisztán gázfázisban („g” felsőindex,  $Q_i^{\text{reak,g}}(z, t)$ ), illetve a katalizátor („k” felsőindex) felületén adszorbeált anyagok részvételével ( $Q_i^{\text{reak,g-k}}$ ), de gázfázisú reaktánst és/vagy terméket adva  $Q_i^{\text{reak,g-k}}$ .

$$Q_i^{\text{reak}}(z, t) = Q_i^{\text{reak,g}}(z, t) + Q_i^{\text{reak,g-k}}(z, t). \quad (10)$$

A katalizátor felületén adszorbeált anyagok koncentrációjának leírásához tegyük fel, hogy  $n_a$ -féle különböző típusú aktív hely van a katalizátoron, amelyeket  $a$ -val indexelünk. A katalizátor aktív helyei felfoghatók, mint véges mennyiségben lévő fiktív anyagok, amelyek térben rögzítettek, így transzportjuk nem lehetséges. A katalizátor finomszemcsés és térben egyenletes eloszlású, így praktikus az  $a$ -adik típusú szabad aktív hely szabadtérfogatra vonatkoztatott (azaz térfogattal osztott) koncentrációját definiálni (jelöljük ezt  $c_a$ -val). Ez az alábbi kapcsolatban van a katalizátor fajlagos felületével ( $A_{\text{fajl}}$  (m<sup>2</sup>/kg)), az  $a$ -adik típusú aktív helyek szabad felületi koncentrációjával ( $c_a^{\text{fel}}$ , mol/m<sup>2</sup>), a katalizátor sűrűségével ( $\rho_{\text{kat}}$  (kg/m<sup>3</sup>)) és a szabadtérfogati tényezővel ( $\epsilon$ ):

$$c_a(z, t) = c_a^{\text{fel}}(z, t) A_{\text{fajl}} \rho_{\text{kat}} \frac{1 - \epsilon}{\epsilon}. \quad (11)$$

A  $c_a^{\text{fel}}(z, t) A_{\text{fajl}} \rho_{\text{kat}}$  szorzat megadja az aktív helyek koncentrációját a katalizátor és pórusaik térfogatára vonatkoztatva. A szabadtérfogat (áramló gáz fázisa)  $\epsilon$ -szerese a teljes térfogatnak, így a katalizátor szemcsék és pórusaik által kitöltött térfogat  $(1 - \epsilon)$  szerese, következésképp  $\frac{1-\epsilon}{\epsilon}$  hányadossal való szorzással számítható át a katalizátor térfogatára vonatkoztatott koncentráció a szabadtérfogatra vonatkozó koncentrációra. Az aktivált katalizátoron kezdetben ( $t = 0$ ) minden aktív hely szabad, amelyek a felületre és szabad térfogatra vonatkoztatott koncentrációit jelölje  $c_{a0}^{\text{fel}}$  és  $c_{a0}$ .

Az aktív helyekhez hasonlóan definiálható a katalizátor  $a$ -adik típusú aktív helyén



adszorbeált  $i$ -edik anyag felületre és szabad térfogatra vonatkoztatott koncentrációja, ezeket jelölje  $c_{ia}(z, t)$  ( $\text{mol}/\text{m}^2$ ) és  $c_{ia}^{\text{fel}}(z, t)$  ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ). A gázfázishoz hasonlóan mérlegegyenlet írható fel a katalizátor felületi fázisában, a katalizátor  $a$ -edik aktív helyén adszorbeált  $i$ -edik anyag szabad térfogatra vonatkoztatott koncentrációjára ( $c_{ia}(z, t), \text{mol}/\text{m}^3$ ):

$$\frac{\partial c_{ia}}{\partial t} = Q_{ia}^{\text{reak}}(z, t) + Q_{ia}^{\text{szorp}}(z, t). \quad (12)$$

Az adszorbeált molekulák koncentrációja változhat adszorpció és deszorpció, illetve felületi reakció következtében, azaz amely során egy adszorbeált molekula reagál függetlenül attól, hogy a termékek adszorbeálva maradnak, vagy deszorbeálódnak a felületről.

Hasonló egyenlet írható fel a katalizátor szabad aktív helyeink szabad térfogatra vonatkoztatott koncentrációjára ( $c_a(z, t), \text{mol}/\text{m}^3$ ):

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = Q_a^{\text{reak}}(z, t) + Q_a^{\text{szorp}}(z, t). \quad (13)$$

A szabad aktív helyek száma változhat természetesen adszorpció és deszorpció következtében ( $Q_a^{\text{szorp}}(z, t)$ ), illetve olyan kémiai reakciók következtében ( $Q_a^{\text{reak}}(z, t)$ ), ahol a termék egy felület katalizált reakció során deszorbeálódik ( $Q_a^{\text{reak}}(z, t)$ ).

Az adszorpció és deszorpció is formálisan felfogható olyan kémiai reakciónak, ahol a szabad aktív hely ( $a$ ) és a gázfázisú molekula ( $X_{(g)}$ ) egyesül és adszorbeált molekulát ad ( $X_a$ ), illetve az adszorbeált molekula elbomlik szabad aktív helyre és gázfázisú molekulára.



Formálisan a rendszer  $R$  darab kémiai és szorpciós reverzibilis lépése az alábbi kompakt alakban írható, ha a szabad aktív helyek esetében az  $i$  anyagindexekre  $i = 0$  értéket, a gázfázisban levő reaktánsok/termékek esetében pedig az  $a$  szabad aktív hely vagy „fázis” indexre  $a = 0$  értéket definiálunk:

$$\sum_{i=0}^n \sum_{a=0}^{n_a} \alpha_{ria} X_{i(a)} \stackrel{k_{+r}}{k_{-r}} \sum_{i=0}^n \sum_{a=0}^{n_a} \beta_{ria} X_{i(a)} \quad r = 1, \dots, R. \quad (15)$$

Itt tehát  $X_{j(a)}$  a  $i$ -edik anyagot jelöli az  $a$ -adik aktív helyen,  $\alpha_{ria}$  és  $\beta_{ria}$  a reaktáns és termékoldali (nem-negatív) sztöchiometriai számai  $X_{i(a)}$  anyagnak az  $r$ -edik reakcióban,  $k_{+r}$  és  $k_{-r}$  az előre és visszairányú lépések sebességi együtthatója tömeghatás kinetika és szabad térfogatra vonatkoztatott koncentrációk esetében. Ha  $X_{i(a)}$  nem vesz részt az  $r$ -edik lépésben akkor rá vonatkozóan a sztöchiometriai együtthatók mind nullák, azaz  $\alpha_{ria} = \beta_{ria} = 0$ . Az  $X_{i(a)}$  jelentését az alábbi módon foglalhatjuk össze az  $i$  és  $a$  egyes értékeire:

$$X_{i(a)} = \begin{cases} i\text{-edik anyag gázfázisban} & \text{ha } i > 0, a = 0 \\ i\text{-edik anyag } a\text{-adik aktív helyen} & \text{ha } i > 0, a > 0 \\ \text{szabad } a\text{-adik aktív hely} & \text{ha } i = 0, a > 0 \end{cases} \quad (16)$$

Az  $X_{0(0)}$ -t nem értelmezzük, amit formálisan  $\alpha_{r00} \equiv 0$  és  $\beta_{r00} \equiv 0$  kikötésekkel kezelhetünk. A tömeghatás kinetikának megfelelő sebességi együtthatót és reakciósebességet is ( $R_r(z, t)$ ) a szabad térfogatra vonatkoztatva értelmezzük:

$$R_r(z, t) = k_{+r}(T) \prod_{i=1}^n \prod_{a=1}^{n_a} c_{ia}^{\alpha_{ria}}(z, t) - k_{-r}(T) \prod_{i=1}^n \prod_{a=1}^{n_a} c_{ia}^{\beta_{ria}}(z, t). \quad (17)$$

A  $X_{i(a)}$  speciesz termelődési sebessége a lépések sebességével és azokbeli sztöchiometriai szám változásával az alábbi módon adható meg:

$$Q^{\text{szorp}}(X_{i(a)}) + Q^{\text{reak}}(X_{i(a)}) = \sum_{r=1}^R (\beta_{ria} - \alpha_{ria}) R_r. \quad (18)$$

A sebességi együtthatók hőmérsékletfüggésére egyszerű Arrhenius-féle függést feltételezünk.

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right). \quad (19)$$

A  $c_i(z, t)$ -re,  $c_{ia}(z, t)$ -ra és  $c_a(z, t)$ -re vonatkozó parciális differenciálegyenletet diszkretizáltuk rácson ( $z_i = i \cdot \Delta z$ ) a deriváltakat véges differenciákkal képezve:

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial z}\right)_{(z_n, t)} = \frac{c_i(z_n, t) - c_i(z_{n-1}, t)}{\Delta z}, \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}\right)_{(z_n, t)} = \frac{c_i(z_{n+1}, t) - 2c_i(z_n, t) + c_i(z_{n-1}, t)}{(\Delta z)^2}. \quad (21)$$

Ennek eredményeként egy közös differenciálegyenlet kezdeti érték problémáját kaptunk az összes anyag (gázbeli és adszorbeált) és összes szabad aktív hely minden egyes rácsponton vett szabad térfogatra vonatkoztatott koncentrációjára. Kezdeti feltételként minden aktív helyet szabadnak vettünk és a gázfázisbeli koncentrációt a befolyó elegynek megfelelőre állítottuk be. Továbbá a 0-adik rácsponton rögzítettük erre az értékre a koncentrációt.

Mivel a kémiai folyamatok jelentősen eltérő sebességűek lehetnek (a karakterisztikus időskáláik sok nagyságrendet átfednek), ezért a differenciálegyenletünk megoldására, egy speciális, ún. merev-stabil megoldó módszert, az MEBDF<sup>30</sup> -et (Modified Extended Backward Differentiation Formulae) alkalmaztuk. A módszer adaptív időlépéssel és renddel (másodrendtől nyolcadrendig) dolgozik, továbbá ritka Jacobi mátrixos ( $\mathbf{J} = d(\mathbf{dc}/dt)/d\mathbf{c}$ ) rendszereket is hatékonyan tudja kezelni. A transzport folyamatok parciális differenciálegyenletének térbeli diszkretizációja ilyen rendszert eredményez, ugyanis csak a szomszédos cellák koncentrációi vannak csak közvetlen hatással (nem nulla a Jacobi elem köztük) egymásra.

A modell azon paramétereinek optimális értékét, amelyekre a kísérleti körülmények melletti szimulációs eredmények érzékenyek, illesztéssel fogjuk meghatározni. A következő alfejezetekben a modell felállításához szükséges legfontosabb transzporttényezőket fogom röviden ismertetni.

### 3.2.3. Gázok diffúziós együtthatója

Kétkomponensű gázelegyben a gázok kölcsönös diffúziós együtthatójának hőmérséklet- és nyomásfüggése számítható a Chapman-Enskog-elmélet<sup>31</sup> szerint a molekuláris tulajdonságaik alapján, a legfontosabbak a moláris tömegek és az ütközési integrálok. Ez utóbbi azonban sok esetben, főleg összetettebb molekulák esetén nem ismert érték és számításuk közvetlenül csak molekuladinamikával pontos intra- és intermolekuláris potenciálok ismeretében lehetséges, ezért számos empirikus és szemi-empirikus módszert dolgoztak ki a diffúziós együttható meghatározására. Ezek közül a legjobb egyezést a kísérleti értékekkel Fuller<sup>32</sup> szemi-empirikus modellje adja, mely szerint 'i' és 'j' gázok kölcsönös diffúziós együtthatója ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )  $T$  (K) hőmérsékleten és  $p$  (atm) nyomáson a következő empirikus egyenlettel (ún.

korrelációval) számolható:

$$D_{i,j} = \frac{T^{1,75} \cdot 10^{-3}}{p \cdot \sqrt{M_{i,j}} (\sqrt[3]{v_i} + \sqrt[3]{v_j})^2}, \quad (22)$$

ahol  $v_i$  és  $v_j$  az 'i' és 'j' gázok dimenziómentes diffúziós térfogata és  $M_{i,j}$  (g/mol) az 'i' és 'j' molekulák moláris redukált tömege, ami a moláris tömegek ( $M_i, M_j$ ) függvénye:

$$M_{i,j} = \frac{M_i M_j}{M_i + M_j}. \quad (23)$$

A (22) képletben a diffúziós térfogatok köbgyöke, az effektív molekulásugarakkal arányos, így az összegük négyzete az ütközési hatáskeresztmetszettel arányos mennyiséget becsüli meg merevgömb modell közelítésben. A diffúziós térfogat a gyakran vizsgált molekulákra táblázatokban megtalálható, egyéb szerves molekulákra pedig egy jó közelítő érték adható, az azt felépítő atomok átlagos járulékaiknak felösszegzésével<sup>33</sup>:

$$v = \sum_i n_i v_i, \quad (24)$$

amely egyenletben  $n_i$  az egyes atomok száma,  $v_i$  pedig az  $i$ -edik atom diffúziós térfogata. Az atomi diffúziós térfogat érték a vizsgált szerves molekuláinkat tartalmazó elemekre: 15,9 szénre, 2,31 hidrogénre, 6,11 oxigénre és 4,54 nitrogénre. Továbbá ha a molekulánk aromás vagy heterociklusos gyűrűt tartalmaz, akkor 18,3-at le kell vonnunk a kapott értékből, míg telített gyűrűs vegyületeknél (pl. ciklohexán) erre nincs szükség. Noha a (24) egyenlet nem tesz különbséget az egyes szerkezeti (konstitúciós) és sztereoisomerek között, azok diffúziós térfogatai biztosan eltérnek. Nagata és munkatársai<sup>34</sup> összehasonlították a kísérletileg kapott és ezzel a módszerrel számított diffúziós együtthatókat 4 darab  $C_6H_{12}$  molekulára (ciklohexán, metil-ciklopentán, 1-hexén, 2,3-dimetil-2-butén) és azt találták, hogy a különböző izomerekre kapott diffúziós térfogatok eltérése elhanyagolható.

A modellszámításokhoz meg kell adnunk azt is, hogy kettőnél több komponenst tartalmazó elegyben hogyan diffundálnak az egyes anyagok molekulái. Azonban az egyes anyagok diffúziós fluxusa az összes többi anyag koncentrációjának és koncentráció gradiensének is komplex függvénye, így a jelenlegi számítógépes kapacitások nem teszik lehetővé ezen egyenletek pontos megoldását néhánynál több

anyag esetében, ezért közelítés alkalmazására van szükség. Jó eredményeket kaphatunk, ha bevezetjük az effektív diffúziós együtthatót ( $D_i$ ), amely a következőképpen számítható az  $i$ -edik anyagra:

$$D_i = \frac{1 - x_i}{\sum_{j \neq i} \frac{x_j}{D_{ij}}}, \quad (25)$$

ahol  $D_i$  az  $i$ -edik anyag effektív diffúziós együtthatója ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ) a teljes rendszerre nézve,  $x_i$  és  $x_j$  pedig a megfelelő komponensek móltörtje. Figyelembe véve, hogy  $1 - x_i = \sum_{j \neq i} x_j$ , megállapítható, hogy az effektív diffúziós együttható a bináris diffúziós együtthatók móltörtekkel súlyozott harmonikus átlaga. Fontos megjegyezni, hogy ebben a közelítésben csak  $N-1$  darab független effektív diffúziós együtthatót tudunk meghatározni, ahhoz hogy ezt az egyenletet konzisztensen alkalmazhassuk, egy vegyületet külön kell kezelnünk. Érdeemes azt választani, amihez viszonyítva a többi anyag elenyésző mennyiségben van jelen, ez esetünkben a hélium, amely a vizsgált reakciókban sem vesz részt.

### 3.2.4. Apoláros gázmolekulák viszkozitása

Stiel és Thodos 1961-ben megjelent cikkükben <sup>35</sup> azt vizsgálták, hogy az apoláros gázok viszkozitásának hőmérsékletfüggése vajon megadható-e a gázok kritikus tulajdonságaival és molekulatömegével paraméterezett valamilyen empirikus függvény segítségével. A korrelációk megállapításához a dimenzióanalízist hívták segítségül és 52 gázra mért 785 kísérleti adatot használtak fel. A gázok között voltak egyszerűbb és összetettebb molekulák: kvantumgázok (He, H<sub>2</sub>), egyéb nemes- és diatomos gázok, illetve nagyobb molekulájú anyagok, mint például CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, a szénhidrogének 9-es szénatomszámig - mind normál és elágazásokat tartalmazó izomerjeik -, különböző olefinek, alkinek, cikloalkének (naftének) és aromás vegyületek is.

Azt tapasztalták, hogy a hidrogén és a hélium (<sup>4</sup>He) kvantumgázok kivételével a viszkozításra felállítható két, csak a molekulatömegtől, a redukált hőmérséklettől, a kritikus hőmérséklettől és nyomástól függő egyenlet, melyek a következő alakúak:

$$(T_r = T/T_c; M, P_c, T_c) = 3,40 \cdot 10^{-7} \frac{M^{1/2} P_c^{2/3}}{T_c^{1/6}} T_r^{0,94} \quad T_r < 1,5, \quad (26)$$

$$\eta(T_r = T/T_c; M, P_c, T_c) = 1,778 \cdot 10^{-7} \frac{M^{1/2} P_c^{2/3}}{T_c^{1/6}} [4,58 \cdot T_r - 1,67]^{5/8} \quad T_r > 1,5. \quad (27)$$

Hidrogénre és héliumra a következő összefüggéseket találták:

$$\eta_{H_2}(T) = 9,071 \cdot 10^{-7} \cdot [0,1375 \cdot T - 1,67]^{5/8}, \quad T > 50 \text{ K} \quad (28)$$

$$\eta_{He}(T) = 4,678 \cdot 10^{-7} \cdot T^{0,656}. \quad T > 15 \text{ K} \quad (29)$$

A fenti empirikus egyenletekben  $\eta$  a viszkozitás (Pa·s),  $T_r = T/T_c$  a redukált hőmérséklet,  $M$  a moláris tömeg (g/mol),  $P_c$  és  $T_c$  a kritikus nyomás (Pa) és hőmérséklet (K),  $T$  pedig a hőmérséklet (K). Az így számított eredmények átlagosan 1,77%-os eltérést mutatnak a kísérleti értékektől.

### 3.2.5. Viszkozitással kapcsolatos dimenziómentes ütközési integrál, $\Omega^{(2,2)}$

Ez a mennyiség a molekulák alakjának merev gömbtől való eltérésének jellemzésére szolgál. A meghatározására több elméleti módszert is kidolgoztak, a modellezésekben univerzálisan alkalmazható empirikus képletet ütközési integrálokra Neufeld és munkatársai publikáltak 1972-ben <sup>36</sup>. Az általuk javasolt egyenlet a  $\Omega^{(2,2)}$ -re vonatkozóan a következő:

$$\Omega^{(2,2)} = A \cdot T^{*-B} + C \cdot e^{-DT^*} + E \cdot e^{-FT^*}, \quad (30)$$

amelyben  $A = 1,16145$ ;  $B = 0,14874$ ;  $C = 0,52487$ ;  $D = 0,77320$ ;  $E = 2,16178$ ;  $F = 2,43787$  univerzális paraméterek,  $T^* = T/(\epsilon/k_B)$  pedig a dimenziómentes hőmérséklet, ahol  $\epsilon$  a molekula Lennard-Jones potenciáljának energia paramétere és  $k_B$  a Boltzmann állandó. E dimenziómentes hőmérséklet a redukált hőmérséklet 1,2593-szeresével becsülhető (azaz  $\epsilon \approx k_B T_c / 1,2593$ ). Egy gáz redukált hőmérséklete a hőmérséklet ( $T$ ) és gáz kritikus hőmérsékletének ( $T_c$ ) hányadosa.

### 3.2.6. Acentrikus faktor, $\omega$

A fluidumok leírására alkalmazott fizikai paraméterek a moláris tömeg, a kritikus állapotjelzők (hőmérséklet, nyomás, térfogat) és az acentrikus faktor. Ez utóbbit először Pitzer definiálta 1955-ben <sup>37,38</sup> a következőképpen:

$$\omega = -\log_{10}[p_r^*(T_r = 0,7) - 1,0], \quad (31)$$

ahol  $T_c$  a kritikus hőmérséklet,  $p_r^*$  pedig a redukált telített gőznyomás. A molekuláris kölcsönhatások szintjén értelmezve ez a mennyiség számszerűsíti azt az eltérést az

intermolekuláris potenciálfüggvényben, ami abból ered, hogy a molekula alakja illetve elektroneloszlása eltér a gömbtől. Értelemszerűen egy gömbszerű, apoláros molekula acentrikus faktora közel nulla, míg egy hosszú láncú molekuláé vagy egy erősen polárosé sokkal nagyobb. Azokra a molekulákra, amelyekre kísérleti eredmények nem állnak rendelkezésre, használható a Joback által 1987-ben <sup>39</sup> kidolgozott módszer. Ennek alapja, hogy különböző termodinamikai és transzport paraméterek (kritikus hőmérséklet, kritikus nyomás, dinamikus viszkozitás stb.) megkaphatók bizonyos csoport hozzájárulások összegeként, amely adatokból számolható az acentrikus faktor. Diplomamunkámban az egyes molekulákra vonatkozó kísérleti adatokat egy erre vonatkozó kézikönyvből <sup>40</sup> vettem, ahol pedig nem álltak rendelkezésre, ott egy weboldalt <sup>41</sup> hívtam segítségül, mely az imént említett Joback-elven keresztül adott egy becslést a szükséges paraméterre.

### 3.2.7. Asszociációs faktor, $\kappa$

1955-ben Chang és munkatársai <sup>42</sup> egyes molekulák mért és számolt diffúziós együtthatóit vizsgálva arra a következtetésre jutottak, hogy a számított értékhez figyelembe kell venni a molekulák szerkezetéből adódó  $\kappa$  asszociációs faktort. Ez a mennyiség számszerűsíti, hogy egyes molekulák mennyire hajlamosak dimereket vagy akár oligomereket képezni erős intermolekuláris kölcsönhatások, hidrogénhid kötések segítségével és értéke annál nagyobb, minél nagyobb valószínűséggel fordulnak elő ilyen asszociátumok. Ez a hatás az általam vizsgált rendszerben az alkohol molekuláknál a legjelentősebb. Számítása alkoholokra a következő:

$$\kappa = 0,0685 + 4,704 * \frac{\text{hidroxilcsoportok száma}}{\text{moláris tömeg grammban}} \quad (32)$$

### 3.2.8. Poláros gázmolekulák viszkozitása

1988-ban Chung és munkatársai <sup>43</sup> poláris molekulák viszkozitásának meghatározására a következő egyenletet javasolták:

$$\eta(T) = 4,0785 \cdot 10^{-6} \frac{F_c M^{3/2} T^{1/2}}{V_c^{2/3} \Omega^{(2,2)}} \quad (33)$$

ahol  $\eta$  a viszkozitás Pa-s-ban,  $M$  a moláris tömeg (g/mol),  $T$  a hőmérséklet (K),  $V_c$  a kritikus térfogat (cm<sup>3</sup>/mol),  $\Omega^{(2,2)}$  ütközési integrál,  $F_c$  pedig egy szorzófaktor, amely a

molekulák nem gömb alakból, polaritásából és asszociációjából eredő korrekciókat veszi figyelembe az alábbi egyenlet alapján:

$$F_c = 1 - 0,2756\omega + 0,059035\mu_r^4 + \kappa, \quad (34)$$

ahol  $\omega$  az acentrikus faktor,  $\mu_r$  a dimenziómentes dipólusmomentum,  $\kappa$  pedig az alkoholok esetén figyelembe veendő asszociációs faktor. A dipólusmomentum dimenziómentessé tétele a következőképpen történhet:

$$\mu_r = 131,3 \frac{\mu}{(V_c T_c)^{1/2}}, \quad (35)$$

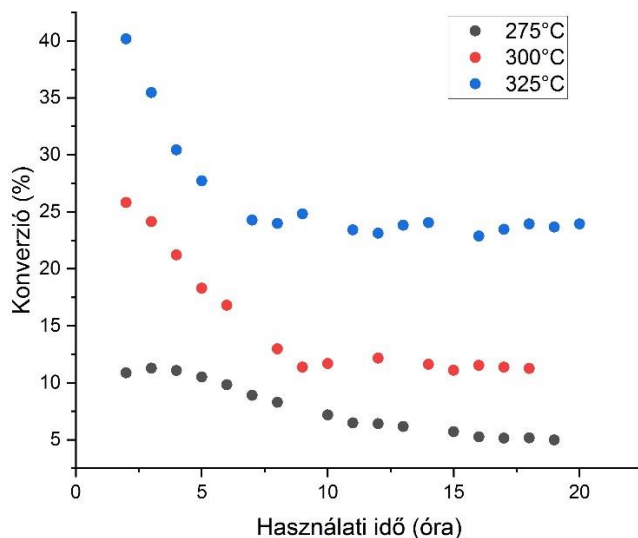
ahol  $\mu_r$  a dimenziómentes dipólus momentum,  $\mu$  a dipólus momentum (debye),  $V_c$  és  $T_c$  pedig a kritikus térfogat ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) és kritikus hőmérséklet (K).



## 4. Kísérleti és számítási eredmények

### 4.1. A stabilitás vizsgálata

Mivel a kinetikai vizsgálatokat a katalizátor állandósult állapotában célszerű vizsgálni, az állóágyas reaktorba új töltetet helyezve az aktiválás után elvégeztük a stabilitás vizsgálatát. Ehhez minden hőmérsékleten állandó térsébségen ( $1 \text{ g}_{\text{EtOHg}_{\text{kat.}}^{-1}\text{h}^{-1}}$ ) vettünk fel pontokat, ez összefoglalva látható a **7. ábrán**.



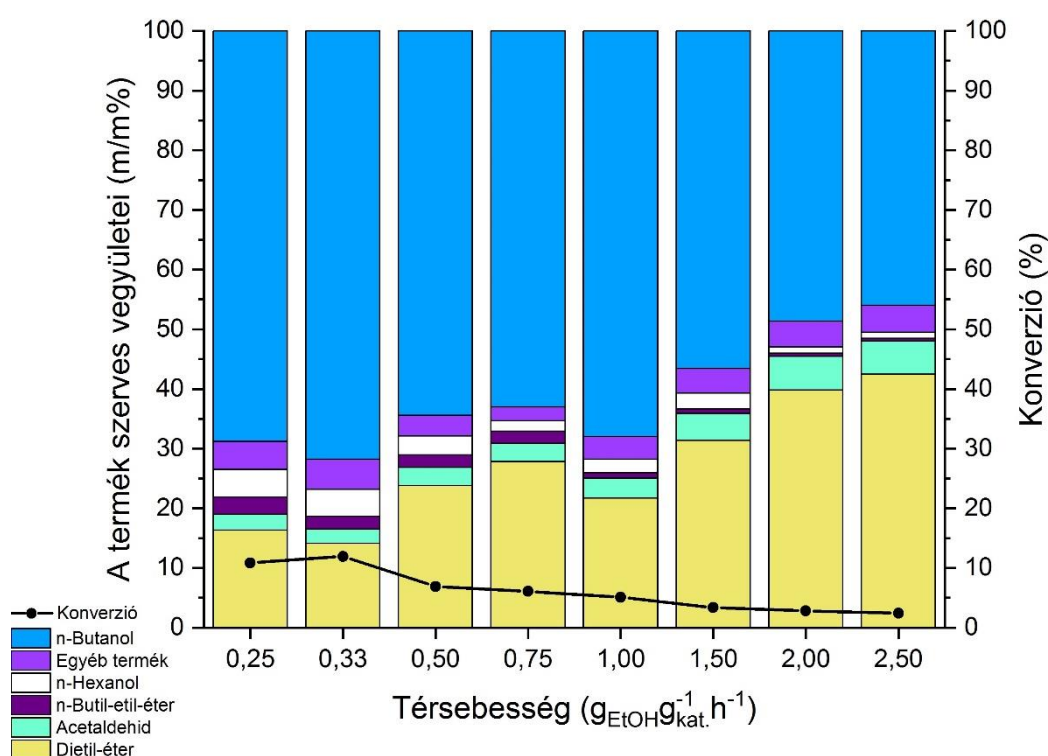
**7. ábra.** Al/Mg vegyes oxid katalizátor stabilitásának vizsgálata  $1 \text{ g}_{\text{EtOHg}_{\text{kat.}}^{-1}\text{h}^{-1}}$  térsébséggel, a vizsgált hőmérsékleteken

A katalizátor az alkalmazott három hőmérsékleten három különböző hosszúságú indukciós perióduson ment keresztül a közel állandó aktivitás eléréséig, ez a hőmérséklet növelésével egyre csökken,  $275^\circ\text{C}$ -on  $\sim 16$ ,  $300^\circ\text{C}$ -on  $\sim 9$ , míg  $325^\circ\text{C}$ -on  $\sim 7$  óra hosszúságú. Az indukciós periódusban a katalizátor felületén az állandósult állapot beállásáig lejátszódó folyamatok feltárásához további vizsgálatokra lenne szükség, ez azonban a jelen munka célkitűzésén kívül esik.

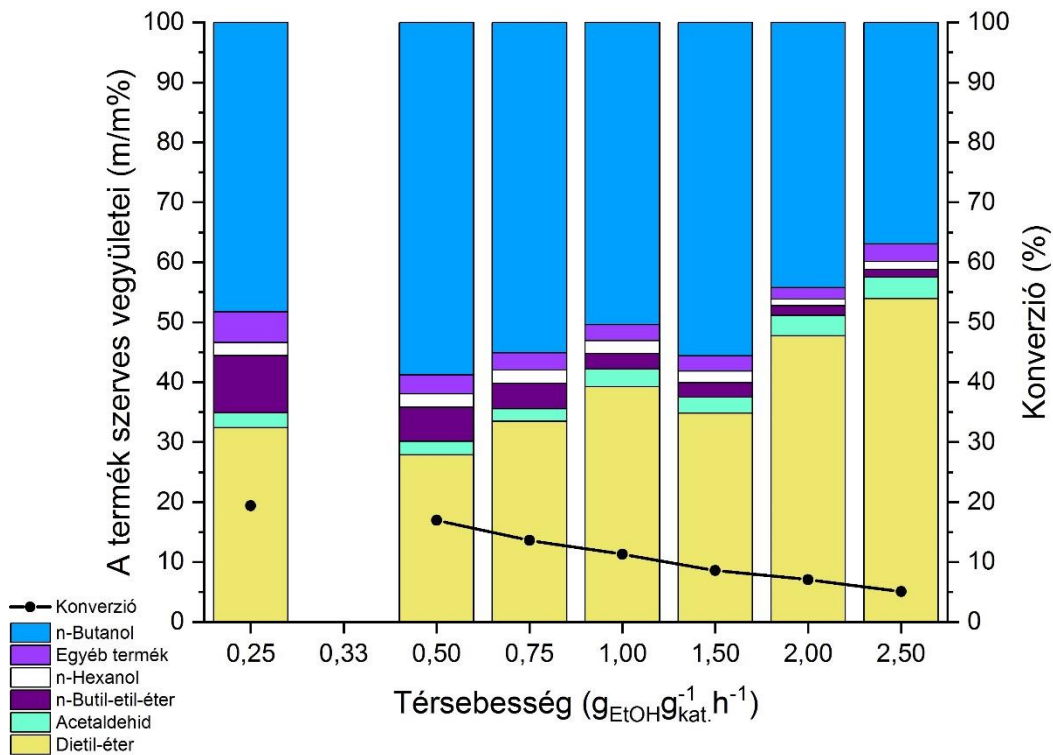
### 4.2. Konverzió és termékösszetétel

A méréseket három hőmérsékleten,  $275^\circ\text{C}$ -on,  $300^\circ\text{C}$ -on és  $325^\circ\text{C}$ -on végeztük, miközben a térsébséget rendre  $0,25$ ;  $0,33$ ;  $0,50$ ;  $0,75$ ;  $1,00$ ;  $1,50$ ;  $2,00$  és  $2,50 \text{ g}_{\text{EtOHg}_{\text{kat.}}^{-1}\text{h}^{-1}}$  értékekre állítottuk be. A reakció termékeinek vizsgálata során az itt alkalmazott reakciókörülmények között a lefúvatósi gáz, illetve a nyomás alatti folyadéktermék expandáltatásakor kapott gáz a He vivőgáz mellett csak

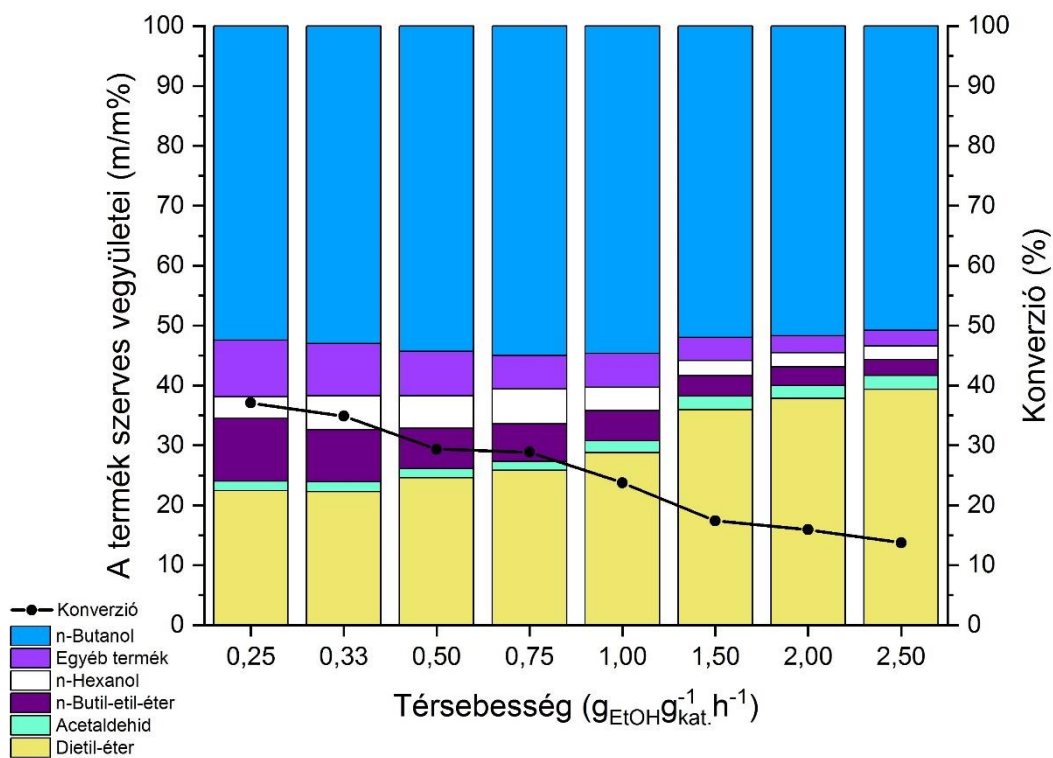
elhanyagolható mennyiségben tartalmazott gázhalmazállapotú terméket, így elmondható, hogy a katalizátorunkon keletkezett termékek szinte teljes egészében folyadékokként jelennek meg standard nyomáson és hőmérsékleten. Számottevő mennyiségű gáztermékeket csak 350 °C, vagy afölötti reakcióhőmérsékleten detektáltunk (nincs bemutatva). A folyékony termékegy a reakcióban a szerves fázisból kilépő oxigénnel arányos mennyiségű vizet és különböző, számunkra fontos (energiaforrásként hasznosítható) szerves termékmolekulákat tartalmaz, amelyek megoszlását az etanol konverzióval együtt, három különböző reakcióhőmérsékleten a térsebesség függvényében a **8-10. ábrán** mutatjuk be.



**8. ábra.** Az etanol-etanol kapcsolási reakció szerves termékeinek megoszlása, He vivőgázban, 275°C-on



9. ábra. Az etanol-etanol kapcsolási reakció szerves termékeinek megoszlása, He vivőgázban, 300°C-on



10. ábra. Az etanol-etanol kapcsolási reakció szerves termékeinek megoszlása, He vivőgázban, 325°C-on

Az ábrák összevetéséből látható, hogy az etanol konverziója a várakozásnak megfelelően a hőmérsékletet növelésével és/vagy a térsebesség csökkenésével, azaz a téridő növelésével növekszik. Az egyfázisú termékelegyben az el nem reagált etanolon kívül hat, számottevő mennyiségben keletkező (legalább 0,5 m/m% minden vizsgált körülmény között) vegyületet detektáltunk: vizet, butanolt, hexanolt, dietil-étert, butil-etil-étert, és acetaldehidet. Képződésük várható volt az előzetes irodalmi ismereteink alapján, mivel ezek a páros szénatomszámú vegyületek a leggyakrabban megfigyelt termékei/melléktermékei az etanol-etanol kapcsolási reakciónak. Egyéb oxigenát melléktermékek (főleg összetettebb éterek és alkoholok, mint például etil-hexil-éter, dibutil-éter, n-oktanol, 2-etil-butanol) összeségében 2-10 %-os szelektivitással keletkeztek a reakcióhőmérséklettől függően.

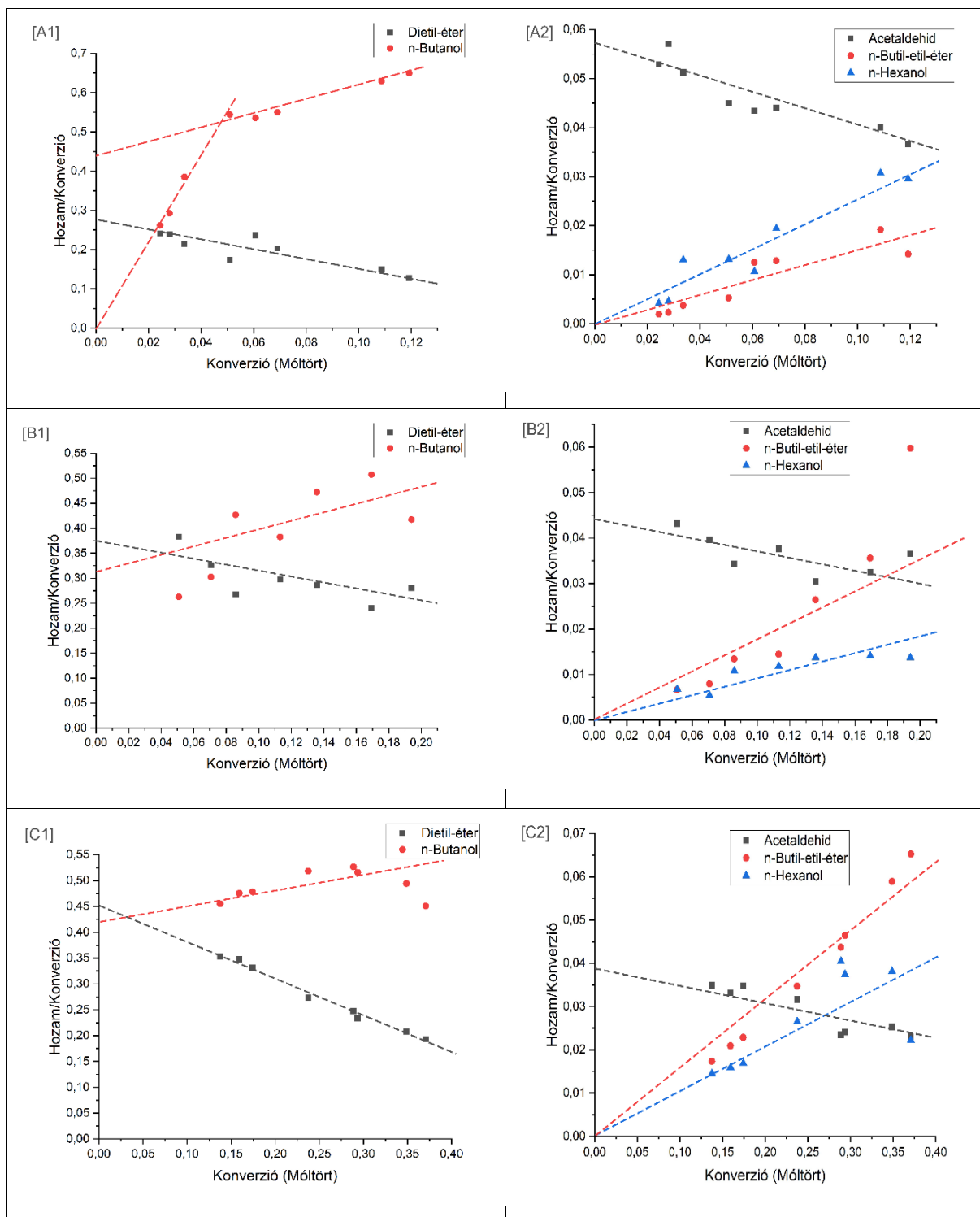
A továbbiakban elsősorban a számunkra fontos szerves termékelegy összetételére, illetve a termékek megoszlásából levonható következtetésekre koncentrálnak. A fő termék butanol szelektivitása rendszerint növekszik a térsebesség csökkentésével, míg a hőmérséklet növelésével kis mértékben csökken. Ugyanakkor meg kell jegyezni, hogy a butanol hozam (szelektivitás szorozva a konverzióval) a hőmérsékletemelésel bekövetkező konverziónövekedés miatt növekszik. A butanol termék és a reaktáns etanol kereszt-kondenzációs Guerbet-reakciójával képződő másik alkohol termék, a hexanol szelektivitása ugyancsak növekszik a térsebesség csökkentésével, míg a hőmérséklet emelésével nem változik számottevően. Emellett a két etanol molekulából vízkilépéssel keletkező dietil-éter melléktermék képződése a térsebesség csökkentésével visszaszorul, míg a hőmérsékletnövelés hatására szelektivitása nem változik jelentős mértékben. Ugyanakkor a feltehetőleg hasonló reakcióúton, a butanolból és etanolból vízkilépéssel keletkező butil-etil-éter szelektivitása a térsebesség csökkenésével és a hőmérséklet emelésével is növekszik. Az egyéb oxigenát termékek együttes mennyisége 300 °C-os hőmérsékletig 5 % alatt marad, csak a legmagasabb, 325 °C-os reakcióhőmérsékleten válik számottevővé (~10%). Fontos megjegyezni, hogy bizonyos reakciókörülmények között kimutatható volt a krotil-alkohol és a krotinaldehid jelenléte is, amelyek feltételezett intermedierei az etanol-etanol kapcsolási reakciónak. Ezek mennyisége azonban még 325°C-on a legnagyobb konverziónál (37%) sem haladták meg a 0,5%-ot.

A fentiekből megállapítható, hogy az etanol-etanol kapcsolási reakcióban több konszekutív és párhuzamos reakció játszódik le, amelyek sebességi állandója

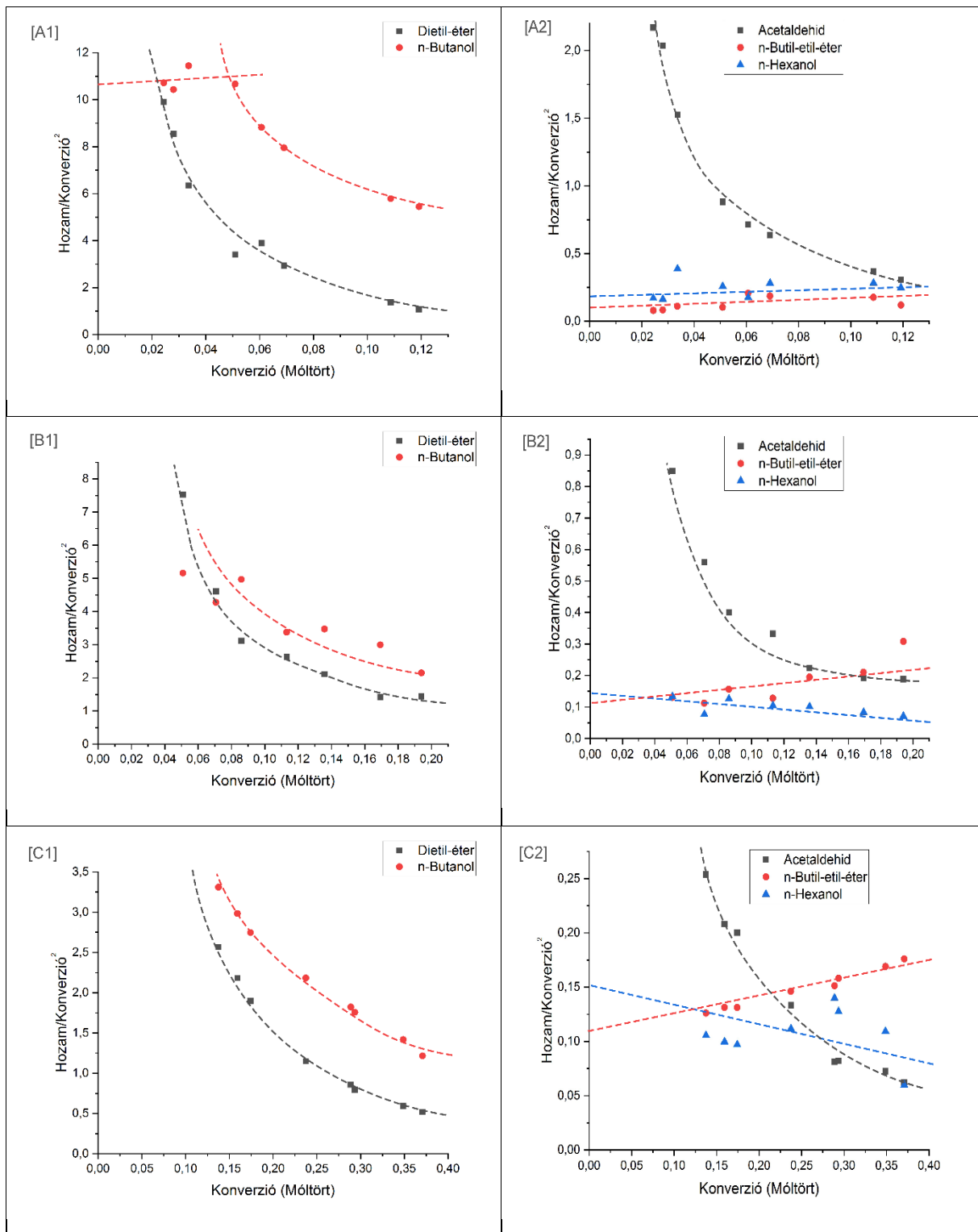
különböző és a hőmérséklettel eltérő mértékben változik, s ezért a termékeloszlás nehezen jósolható. Annak megállapítása is nehézséget okoz, hogy melyek a reakció primer, szekunder, vagy magasabb rangú termékei. Ez utóbbi feltárására Delplot analízist használtunk.

### 4.3. Delplot analízis

Az elsőrangú és másodrangú Delplot analízis eredményeit a **11.**, illetve **12. ábrán** mutatjuk be. Az egyes hőmérsékleteken kapott eredményeket a könnyebb átláthatóság érdekében úgy ábrázoltuk, hogy a nagyobb hozammal keletkező termékeket (butanol, dietil-éter) a baloldali, míg a kisebb hozamú termékeket (acetaldehid, butil-etil-éter és n-hexanol) a jobboldali ábrarészen külön ábrázoltuk. Az egyes termékek rangjáról (primer, szekunder vagy magasabb) a görbe nulla konverzióra extrapolált tengelymetszetéből kaphatunk információt oly módon, hogy (i) ha véges a tengelymetszet, akkor a termék rangja megegyezik a Delplot ábra rangjával, (ii) ha az origoba tart, akkor a termék rangja nagyobb, mint a Delplot analízis rangja, míg (iii) ha a görbe divergál nulla konverziónál (értelemszerűen az elsőnél magasabb rangú Delplot analízis ábrán), akkor a termék rangja kisebb, mint a Delplot grafikon rangja (lásd a **3.1. fejezetben**).



**11. ábra.** Elsőrangú Delplot ábrázolás etanol-etanol kapcsolási reakcióra, He atmoszférában 275°C (A1/A2), 300°C (B1/B2), és 325°C (C1/C2) reakcióhőmérsékleten. Az A1/B1/C1 a nagyobb, az A2/B2/C2 a kisebb hozammal keletkező termékeket mutatja.



**12. ábra:** Másodrangú Delplot ábrázolás etanol-etanol kapcsolási reakcióra, He atmoszférában 275°C (A1/A2), 300°C (B1/B2), és 325°C (C1/C2) reakcióhőmérsékleten. Az A1/B1/C1 a nagyobb, az A2/B2/C2 a kisebb hozammal keletkező termékeket mutatja.

Érdekes módon a butanol fő termék 275 °C reakcióhőmérsékleten az elsőrangú Delplot ábrán (**11. ábra, A1**) kis konverzióknál (<5%) szekunder, vagy magasabb rangú terméknek (origóba tartó pontok), míg nagyobb konverzióknál (>5%) inkább primer terméknek (véges tengelymetszet) mutatkozik. Ezzel összhangban a megfelelő másodrangú Delplot ábrán (**12. ábra, A1**) a kis konverzióknál kapott pontok véges tengelymetszetre, azaz szekunder termékre engednek következtetni, míg a nagyobb konverzióknál kapott, divergáló tendenciát mutató pontok a butanol primer termék jellegét erősítik meg. A magasabb reakcióhőmérsékleteken (300 és 325 °C) kapott görbék arra utalnak, hogy a butanol egyre inkább primer termék jellegűvé válik (**11. és 12. ábra, B1-C1**). Ezek az eredmények arra utalnak, hogy a butanol képződése egyidejűleg két egymástól eltérő reakcióúton is végbe mehet. Ez a szakirodalommal is összhangban van<sup>12,15,21</sup>. A korábbi megfigyelések arra utalnak, hogy az aldol kondenzációs reakcióúton (**3. ábra**) a butanol szekunder termékként keletkezik, míg a direkt dimerizációs reakcióban (**5. ábra**) látszólagosan primer termékként jelenik meg<sup>7,15</sup>. Természetesen azt sem lehet kizárni, hogy a butanol primer termékként a **4. ábrán** felvázolt láncszerű mechanizmussal képződik, amelyben a sebességmeghatározó lépés az etanol molekulával lejátszódó hidrogéntranszfer lépés. Meg kell jegyezni, hogy az aldol kondenzációs reakcióúton (**3. ábra**) a butanol képződése acetaldehid köztiterméken keresztül játszódik le, amelyhez az etanolnak az első lépésben dehidrogéneződnie kell. A dehidrogénezési lépésben az acetaldehid várhatóan primer termékként keletkezik, amit a Delplot analízis egyértelműen alátámaszt (lásd a véges tengelymetszetű pontokat **11/A2-C2 ábrán** bemutatott elsőrangú, illetve a divergáló pontokat a **12/A2-C2 ábrán** bemutatott másodrangú Delplot ábrázoláson).

A butanol termék és az etanol reaktáns kondenzációs reakciójából származó hexanol a várakozásnak megfelelően az elsőrangú (**11. ábra, A2-C2**), és a másodrangú Delplot ábrák (**12. ábra, A2-C2**) összevetésével a teljes hőmérséklettartományban egyértelműen szekunder terméknek mutatkozik (lásd az origóba tartó pontokat az elsőrangú, illetve a véges tengelymetszetet adó pontokat a másodrangú Delplot ábrákon).

Az etanol-etanol kapcsolási reakcióval párhuzamos, dehidratációs mellékreakcióban keletkező dietil-éter az elsőrangú Delplot ábrán a teljes hőmérséklettartományban (**11. ábra, A1-C1**) véges tengelymetszetet mutat, így a dietil-éter primer terméknek tekinthető. Ezt egyértelműen alátámasztják a másodrangú Delplot ábrákon divergáló



tendenciát mutató pontok is (**12. ábra, A1-C1**). Ugyanakkor a butanolból és etanolból hasonló reakcióúton, dehidratációval kis mennyiségben keletkező butil-etil-éter a várakozásnak megfelelően másodrangú termék (**11. és 12. ábra, A2-C2**), mivel egy megelőző lépésben az etanolból először butanolnak kell képződnie.

#### 4.4. Számítógépes szimuláció

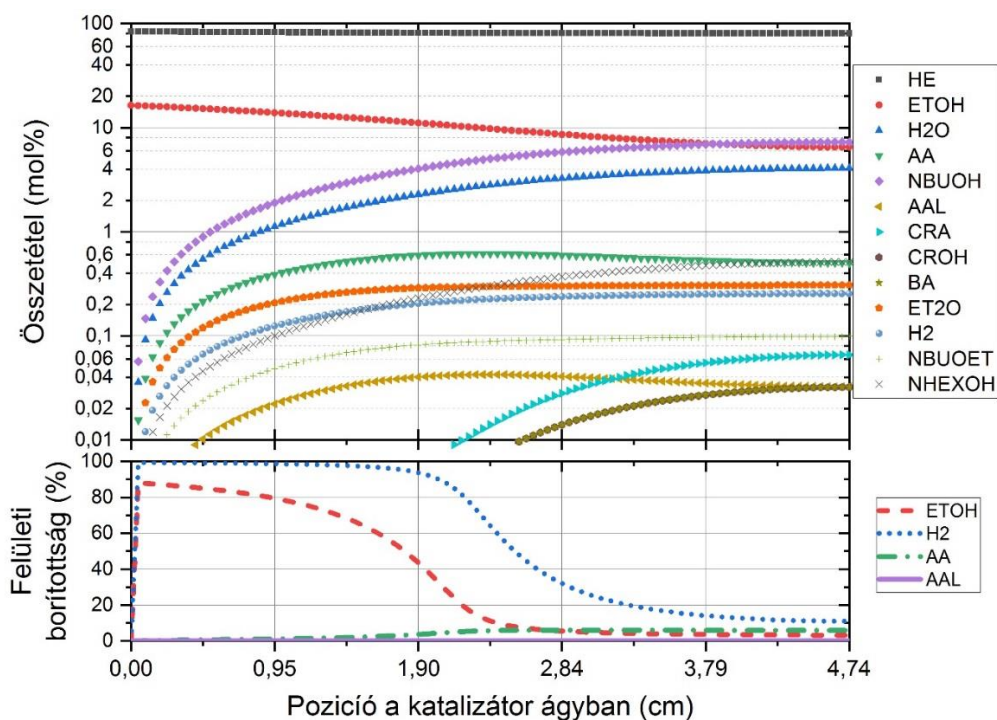
A reaktorban lejátszódó folyamatokat két részre bontva írtuk le: a transzport folyamatokat a **3.2. fejezetben** részletezett egyenletekkel, másrészt a kémiai reakciókat. Ez utóbbihoz egy úgynevezett minimál reakciómechanizmus-t állítottunk össze, amely feltehetőleg tartalmazza az értelmezéshez szükséges összes részlépést. A modellben az irodalomban megtalálható és általunk is feltételezett reakciólépések találhatóak. A kinetikai paramétereinek illesztése egyelőre még nem történt meg, de folyamatban van a napokban elkészült programmal. Összefoglalva az **1. táblázatban** tüntettem fel őket egyelőre fiktív sebességi paraméterekkel, amelyekkel a teszt szimulációkat végeztük.

Szám	Reakcióegyenlet	$k_{ref}^{fiktív} \left( \left( \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right)^{n-1} \text{s} \right)$	$\frac{E_a^{fiktív}}{R} \text{ (K)}$
R01	$\text{ETOH}_{(g)} + \text{FREE}_{(C1)} \rightarrow \text{ETOH}_{(C1)}$	$2 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^3$
R02	$\text{ETOH}_{(C1)} \rightarrow \text{ETOH}_{(g)} + \text{FREE}_{(C1)}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^3$
R03	$\text{ETOH}_{(C1)} + \text{FREE}_{(C2)} \rightarrow \text{AA}_{(g)} + \text{H}_2\text{(C2)} + \text{FREE}_{(C1)}$	$4 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^3$
R04	$\text{AA}_{(g)} + \text{FREE}_{(C1)} \rightarrow \text{AA}_{(C1)}$	$2 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^3$
R05	$\text{AA}_{(C1)} \rightarrow \text{AA}_{(C1)} + \text{FREE}_{(C1)}$	$2 \cdot 10^0$	$6 \cdot 10^3$
R06	$\text{AA}_{(C1)} + \text{AA}_{(g)} \rightarrow \text{AAL}_{(g)} + \text{FREE}_{(g)}$	$2 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^3$
R07	$\text{AAL}_{(g)} + \text{FREE}_{(C1)} \rightarrow \text{AAL}_{(C1)}$	$2 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^3$
R08	$\text{AAL}_{(C1)} \rightarrow \text{AAL}_{(g)} + \text{FREE}_{(C1)}$	$0 \cdot 10^0$	$6 \cdot 10^3$
R09	$\text{AAL}_{(C1)} \rightarrow \text{CRA}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{FREE}_{(C1)}$	$4 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^3$
R10	$\text{CRA}_{(g)} + \text{H}_2\text{(C2)} \rightarrow \text{BA}_{(g)} + \text{FREE}_{(C2)}$	$4 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^3$
R11	$\text{BA}_{(g)} + \text{H}_2\text{(C2)} \rightarrow \text{nBUOH}_{(g)} + \text{FREE}_{(C2)}$	$8 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^3$
R12	$\text{CRA}_{(g)} + \text{H}_2\text{(C2)} \rightarrow \text{CROH}_{(g)} + \text{FREE}_{(C2)}$	$4 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^3$
R13	$\text{CROH}_{(g)} + \text{H}_2\text{(C2)} \rightarrow \text{nBUOH}_{(g)} + \text{FREE}_{(C2)}$	$8 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^3$
R14	$\text{ETOH}_{(C1)} + \text{ETOH}_{(g)} \rightarrow \text{ET}_2\text{O}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{FREE}_{(C1)}$	$1 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^3$
R15	$\text{ETOH}_{(C1)} + \text{nBUOH}_{(g)} \rightarrow \text{nBUOET}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{FREE}_{(C1)}$	$1 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^3$

R16	$AA_{(C1)} + nBUOH_{(g)} \rightarrow nHEXOH_{(g)} + H_2O_{(g)} + FREE_{(C1)}$	$1 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^3$
R17	$H_{2(C2)} \rightarrow H_{2(g)} + FREE_{(C2)}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^3$

**1. Táblázat:** A „minimál modell” lépései, a hozzájuk tartozó sebességi együtthatók valamint az aktiválási energiák és az egyetemes gázállandó hányadosa (HE: hélium, ETOH: etanol, H<sub>2</sub>O: víz, AA: acetaldehid, nBUOH: n-butanol, AAL: acetaldol, CRA: krotonaldehid, CROH: krotil-alkohol, BA: butanal, ET<sub>2</sub>O: dietil-éter, H<sub>2</sub>: hidrogénmolekula, nBuOEt: n-butil-etil-éter, nHexOH: n-hexanol, FREE: szabad hely)

A vegyületek mellett alsó indexben jelöltük, hogy melyik fázisban vannak jelen, 'C1' jelöli a katalizátor felszínét, 'g' a gázfázist, 'C2' pedig egy hidrogén megkötő aktívhelyet. Ugyan ez utóbbi feltehetőleg nincs jelen az ebben a munkában alkalmazott katalizátoron, a hidrogéntranszfer mechanizmusa jelenleg nem tisztázott, ezért be kellett vezetnünk egy formális megoldást, mivel máskülönben a szimulációban a visszamaradó hidrogén ellepte volna a katalizátor felszínét (kimutatni nem sikerült, ezért feltehetőleg nem távozik a reaktorból). A táblázatban található értékek referenciahőmérséklete minden esetben 275 °C volt, magasabb hőmérsékletre az Arrhenius-összefüggés alapján számoltunk feltételezett sebességi együtthatókat. Fontos megjegyezni, hogy a sebességi együtthatók és aktiválási energiák fiktív, becsült értékek, de mint a **13. ábrán** is látszik, a stacionárius állapotban megfelelő nagyságrendben képződtek az egyes anyagok.



**13. ábra:** A 325 °C hőmérsékleten és 0,25 g<sub>EtOH</sub>g<sub>kat.</sub><sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> térsébségen végzett kísérletek szimulációjának stacionárius megoldása

A **13. ábrán** 325 °C hőmérsékleten és 0,25 g<sub>EtOH</sub>g<sub>kat.</sub><sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> térsébségen lejátszódó folyamatokra kapott stacionárius megoldás látható. Ezt a megoldást körülbelül 30 másodperc után érte el a rendszer, ami egy reális érték, ha figyelembe vesszük, hogy közel 10 másodperc a gáz rendszerbeli tartózkodási ideje. Az alkalmazott sebességi együtthatókkal realisztikus konverziókat kaptunk az egyes komponensekre, ami azt mutatja, hogy a program a fejlesztés ezen szakaszában már működik, a folyamatokat helyesen írja le. A választott paraméterek mellett a kémiai átalakulások nagy része a katalizátor első két harmadában már lejátszódik. A program további fejlesztésével az olyan paraméterek, mint a sebességi együtthatók és aktiválási energiák illesztése lehetségessé válik.

## 5. Összefoglalás

Jelen munkában az etanol Guerbet-kapcsolási reakcióban butanollá történő heterogén katalitikus átalakítását vizsgáltuk egy állóágyas, átáramlásos csőreaktorban. Katalizátorként MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vegyes oxidot (0,8-0,5 mm-es szemcseméret) használtunk. A kísérleteket hélium vivőgázban, 21 bar nyomáson végeztük 1:5 EtOH:He mólarány mellett. A méréseket három hőmérsékleten, 275 °C-on, 300°C-on és 325 °C-on, a térsebesség változtatása mellett (0,25 - 2,50 g<sub>EtOH</sub>g<sub>kat.</sub><sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>) hajtottuk végre.

Az alkalmazott reakciókörülmények között gázfázisú termékek (CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> szénhidrogének) csak elhanyagolható mennyiségben keletkeztek az egyfázisú folyadékkeleg mellett. A folyadéktermékben az el nem reagált etanolon kívül hat főbb komponenst határoztunk meg: vizet, *n*-butanolt, *n*-hexanolt, dietil-étert, butil-etil-étert, és acetaldehidet. Egyéb, 0,5 m/m% alatti mennyiségben keletkező termékek között főleg összetettebb oxigenátok (etil-hexil-éter, 2-etil-butanol, stb.) voltak. Bizonyos reakciókörülmények között a kapcsolási reakció feltételezett intermedierjeit, a krotil-alkoholt és krotinaldehidet is ki tudtuk mutatni.

A termékösszetétel változását Delplot-analízissel vizsgálva, a butanol alacsony reakcióhőmérsékleten (275 °C) és kis konverzióknál (<5%) szekunder jelleget, míg nagyobb konverzióknál primer jelleget mutat, ami arra utal, hogy egyszerre legalább két reakcióúton keresztül is képződhet. Magasabb hőmérsékleteken (300 és 325 °C) az a reakcióút válik dominánssá, amelyen keresztül a butanol primer terméknek mutatkozik. Az irodalmi ismeretink szerint a butanol az aldol kondenzációs reakcióúton keresztül szekunder terméknek (az irodalomban felvázolt mechanizmus intermedier vegyületeit kimutattuk), míg egy direkt dimerizációs reakcióban primer terméknek mutatkozik.

A reakció számítógépes szimulációjához egy állóágyas reaktorokra általánosan alkalmazható kódot készítettünk, ami figyelembe veszi az adszorpciót/deszorpciót, a katalizátor felületén lejátszódó reakciókat, továbbá a reaktor tengelye mentén a konvekciót, a molekuláris diffúziót és a mechanikai diszperziót. A programot egy fiktív kinetikai paraméterekkel ellátott minimális mechanizmussal teszteltük és a mérési eredményekhez hasonló eredményeket adott ki. A kinetikai paraméterek illesztésével a program alkalmas lesz a helyes kinetikai reakciómechanizmusok kiválasztására, ezáltal elősegítheti hatékonyabb katalizátorok kifejlesztését.

## 6. Summary

In the present work, the heterogeneous catalytic transformation of ethanol in Guerbet-coupling reaction to butanol was studied. The reaction was carried out using a packed-bed, tubular flow-through reactor. The catalyst used was a MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxide (particle size: 0,5-0,8 mm). The catalytic experiments were carried out in He carrier gas at 21 bar total pressure and at an EtOH to He molar ratio of 1:5. The reaction temperature was set to 275, 300, or 325 °C, while the space velocity was varied between 0,25 - 2,50 g<sub>EtOH</sub>g<sub>kat.</sub><sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>).

Under the applied reaction conditions, only a trace amount of gas phase products (CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hydrocarbons) were formed beside the homogeneous phase liquid product. The latter liquid product contained unreacted ethanol and six major products: water, butanol, hexanol, diethyl-ether, butyl-ethyl-ether, and acetaldehyde. Other minor products (less than 0.5 wt%) were mainly higher molecular weight oxygenates (ethyl-hexyl-ether, 2-ethyl-butanol, etc.).

The change of the product composition was analysed using Delplot-analysis. Results show that at low reaction temperature (275 °C) and low conversion (<5%) the butanol appears as secondary product, whereas at higher conversion it rather appears as primary product indicating that butanol can be formed via at least two different reaction routes. At higher reaction temperatures (300 and 325 °C) the reaction pathway leading to butanol as primary product became the dominant reaction route. Former studies suggested that butanol can be formed as a secondary product via the aldol condensation pathway (intermediates formed in line with this mechanism were also detected here), whereas it may appear as a primary product in the direct ethanol-ethanol coupling reaction.

For the computational simulation of the reaction, we have created a code which is generally applicable to any packed-bed catalytic reactor. It takes into account adsorption/desorption, catalytic reactions, furthermore, convection, molecular diffusion and mechanical dispersion along the reactor axis. We tested the code with a minimal reaction mechanism endowed with fictitious rate parameter values, and it provided simulation results similar to measured values. With the fitting of kinetic parameters the program will be utilized for the selection of the right kinetic reaction mechanisms, thereby it can help in the development of more efficient catalysts

## 7. Irodalomjegyzék

1. BPSTATS. BP Statistical Review of World Energy Statistical Review of World, 68th edition. *Ed. BP Stat. Rev. World Energy* 1–69 (2019).
2. EurLex1. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0028&from=RO>. (2020.04.22.)
3. EurParl. <http://www.europarl.europa.eu/legislative-train/theme-resilient-energy-union-with-a-climate-change-policy/file-jd-renewable-energy-directive-for-2030-with-sustainable-biomass-and-biofuels>. (2020.04.22.)
4. Wu, X. *et al.* Catalytic Upgrading of Ethanol to n -Butanol: Progress in Catalyst Development. *ChemSusChem* **11**, 71–85 (2018).
5. Bankar, S. B., Survase, S. A., Ojamo, H. & Granström, T. Biobutanol: the outlook of an academic and industrialist. *RSC Adv.* **3**, 24734 (2013).
6. Guerbet, M. Condensation de l'alcool isopropylique avec son dérivé sodé; formation du méthylisobutylcarbinol et du diméthyl-2.4-heptanol-6. *Comptus Rendus* 511-513. (1899).
7. Gabriëls, D., Hernández, W. Y., Sels, B. F., Van Der Voort, P. & Verberckmoes, A. Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization. *Catal. Sci. Technol.* **5**, 3876–3902 (2015).
8. Mixed carbon length synthesis of primary Guerbet alcohols. (2014).
9. Method For Producing Guerbet Alcohols. (2012).
10. Yang, C. & Meng, Z. Y. Bimolecular condensation of ethanol to 1-Butanol catalyzed by alkali cation zeolites. *J. Catal.* **142**, 37–44 (1993).
11. Ndou, A. Dimerisation of ethanol to butanol over solid-base catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **251**, 337–345 (2003).
12. Di Cosimo, J. I., Apestegui&a, C. R., Ginés, M. J. L. & Iglesia, E. Structural Requirements and Reaction Pathways in Condensation Reactions of Alcohols on MgAlOx Catalysts. *J. Catal.* **190**, 261–275 (2000).
13. León, M., Díaz, E. & Ordóñez, S. Ethanol catalytic condensation over Mg-Al

- mixed oxides derived from hydrotalcites. in *Catalysis Today* vol. 164 436–442 (2011).
14. Di Cosimo, J. I., Díez, V. K., Xu, M., Iglesia, E. & Apesteguía, C. R. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. *J. Catal.* **178**, 499–510 (1998).
  15. Scalbert, J., Thibault-Starzyk, F., Jacquot, R., Morvan, D. & Meunier, F. Ethanol condensation to butanol at high temperatures over a basic heterogeneous catalyst: How relevant is acetaldehyde self-aldolization? *J. Catal.* **311**, 28–32 (2014).
  16. TSUCHIDA, T. *et al.* Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst. *J. Catal.* **259**, 183–189 (2008).
  17. Ogo, S. *et al.* 1-Butanol synthesis from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts with various Sr/P ratios. *J. Catal.* **296**, 24–30 (2012).
  18. Kozłowski, J. T. & Davis, R. J. Heterogeneous catalysts for the guerbet coupling of alcohols. *ACS Catal.* **3**, 1588–1600 (2013).
  19. Meunier, F. C., Scalbert, J. & Thibault-Starzyk, F. Unraveling the mechanism of chemical reactions through thermodynamic analyses: A short review. *Appl. Catal. A Gen.* **504**, 220–227 (2015).
  20. Tsuchida, T., Sakuma, S., Takeguchi, T. & Ueda, W. Direct synthesis of n-butanol from ethanol over nonstoichiometric hydroxyapatite. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 8634–8642 (2006).
  21. Chierigato, A. *et al.* On the chemistry of ethanol on basic oxides: Revising mechanisms and intermediates in the lebedev and guerbet reactions. *ChemSusChem* **8**, 377–388 (2015).
  22. Sad, M. E., Neurock, M. & Iglesia, E. Formation of C–C and C–O Bonds and Oxygen Removal in Reactions of Alkanediols, Alkanols, and Alkanals on Copper Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 20384–20398 (2011).
  23. Bravo-Suárez, J. J., Subramaniam, B. & Chaudhari, R. V. Vapor-phase methanol and ethanol coupling reactions on CuMgAl mixed metal oxides. *Appl. Catal. A Gen.* **455**, 234–246 (2013).

24. NIST. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>. (2020.03.12.)
25. Klein, M. T., Hou, Z. & Bennett, C. Reaction Network Elucidation: Interpreting Delplots for Mixed Generation Products. *Energy & Fuels* **26**, 52–54 (2012).
26. Bhore, N. A., Klein, M. T. & Bischoff, K. B. Species rank in reaction pathways: Application of Delplot analysis. *Chem. Eng. Sci.* **45**, 2109–2116 (1990).
27. Bhore, N. A., Klein, M. T. & Bischoff, K. B. The Delplot Technique: A New Method for Reaction Pathway Analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **29**, 313–316 (1990).
28. Ergun, S. Fluid Flow Through Packed Columns. *Chemical engineering progress* 89–94 (1952).
29. Taylor, G. & A, P. R. S. L. Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **219**, 186–203 (1953).
30. Abdulla, T. J., Cash, J. R. & Diamantakis, M. T. An MEBDF package for the numerical solution of large sparse systems of stiff initial value problems. *Comput. Math. with Appl.* **42**, 121–129 (2001).
31. FOWLER, R. H. The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases. *Nature* **144**, 993–995 (1939).
32. Fuller, E. N., Schettler, P. D. & Giddings, J. C. A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Ind. Eng. Chem.* **58**, 18–27 (1966).
33. Cox, K. R. & Chapman, W. G. The Properties of Gases and Liquids, 5th Edition By Bruce E. Poling (University of Toledo), John M. Prausnitz (University of California at Berkeley), and John P. O’Connell (University of Virginia). McGraw-Hill: New York. 2001. 768 pp. \$115.00. ISBN 0-07-0. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6745–6745 (2001).
34. NAGATA, I. & HASEGAWA, T. GASEOUS INTERDIFFUSION COEFFICIENTS. *J. Chem. Eng. Japan* **3**, 143–145 (1970).
35. Stiel, L. I. & Thodos, G. The viscosity of nonpolar gases at normal pressures. *AIChE J.* **7**, 611–615 (1961).



36. Neufeld, P. D., Janzen, A. R. & Aziz, R. A. Empirical Equations to Calculate 16 of the Transport Collision Integrals  $\Omega (l, s)^*$  for the Lennard- Jones (12-6) Potential. *J. Chem. Phys.* **57**, 1100–1102 (1972).
37. Pitzer, K. S. The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. I. Theoretical Basis and Virial Coefficients 1. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3427–3433 (1955).
38. Pitzer, K. S., Lippmann, D. Z., Curl, R. F., Huggins, C. M. & Petersen, D. E. The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization 1. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3433–3440 (1955).
39. JOBACK, K. G. & REID, R. C. ESTIMATION OF PURE-COMPONENT PROPERTIES FROM GROUP-CONTRIBUTIONS. *Chem. Eng. Commun.* **57**, 233–243 (1987).
40. Yaws, C. L. *Yaws Handbook of Thermodynamic Properties*. (Knovel, 2003).
41. Chemeo. <https://www.chemeo.com/>. (2020.03.24.)
42. Wilke, C. R. & Chang, P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE J.* **1**, 264–270 (1955).
43. Chung, T. H., Ajlan, M., Lee, L. L. & Starling, K. E. Generalized multiparameter correlation for nonpolar and polar fluid transport properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* **27**, 671–679 (1988).

## **Köszönetnyilvánítás**

Nagy hálával tartozom az alábbi személyeknek:

**Lónyi Ferencnek** a kísérleti, míg **Nagy Tibornak** az elméleti oldalról nyújtott támogatásáért, sok-sok munkájukért, tanácsukért, türelmükért valamint hogy elvállalták a diplomamunkám felügyeletének terhét és betekintést nyújtottak a heterogén katalízis világába.

**Vikár Annának**, aki a mérések és a dolgozat megírása során is mindvégig segítségemre volt, szakmai vagy személyes jellegű kérdéseimmel bátran feltehettem neki, ezekre legjobb tudása szerint válaszolt, de azt is tudta, kihez kell fordulnunk, ha nem állt rendelkezésünkre megoldás, ezzel a munkámat és a dolgozat elkészültét is nagyban segítette.

**Wellischné Farkas Ágnesnek**, aki a rendszeren szerzett tapasztalatait megosztotta velem, ezzel is hatékonyabbá téve a munkám.

**Solt Hannának**, aki mindig aktívan érdeklődött a tanulmányaim és a diplomamunkám iránt, valamint próbált minél több, a csoportban használt műszert és eljárást ismertetni.

**Szegedi Ágnesnek**, aki méréseivel meghatározta számunkra a katalizátor sűrűségét és a szabadtérfogati tényezőt.

**Andrej Poharnak**, aki hozzáférést biztosított az általa készített kódhoz, amely a mi programunk alapját is szolgáltatta.

**Barthos Róbertnek**, aki segítségemre sietett a gázkromatográf hibaüzeneteinek megoldásában.

**Valyon Józsefnek** és **Tuba Róbertnek**, akik befogadtak a Zöldkémia Intézet tagjai közé és a szemináriumokon tett megjegyzéseikkel támogattak.

**Turányi Tamásnak**, aki elvállalta a belső konzulensem, kapcsolattartóm szerepét.

Végül, de nem utolsó sorban pedig a családomnak és barátaimnak mindennemű támogatásért, valamint tanárainak, hogy megszeretették velem a természettudományokat.

## **Nyilatkozat**

**Név:** Nacsa András Bence

**ELTE Természettudományi Kar, szak:** Anyagtudomány MSc

**Neptun azonosító:** DMJ77S

**Szakdolgozat címe:** Guerbet kapcsolási reakciók kinetikájának kísérleti és elméleti tanulmányozása

A **szakdolgozat** szerzőjeként fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem, hogy a dolgozatom önálló munkám eredménye, saját szellemi termékem, abban a hivatkozások és idézések standard szabályait következetesen alkalmaztam, mások által írt részeket a megfelelő idézés nélkül nem használtam fel.

Budapest, 2020. 05. 28.