



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR

Biomassza átalakítása során keletkező komponensek elválasztási lehetőségeinek vizsgálata

/Separation studies on mixtures generated in biomass conversion/

Tézisfüzet

Havasi Dávid
egyetemi tanársegéd

Témavezető: Dr. Mika László Tamás
egyetemi docens, tanszékvezető

BME Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

2018

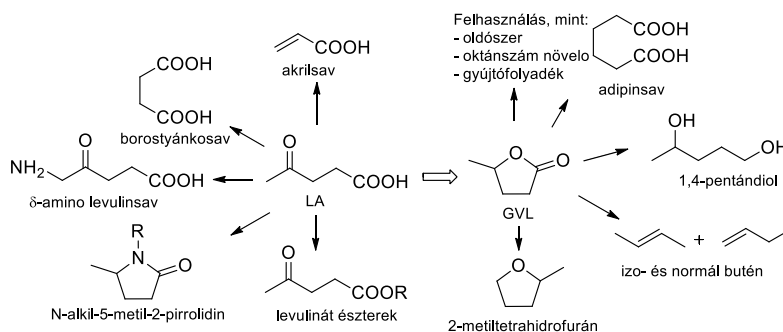
1. Bevezetés és irodalmi háttér

Napjainkban a vegyipari termékek, beleértve a hétköznapiakban használt javak előállításához döntően fosszilis nyersanyagokat használnak fel. Az utóbbi évtizedekben számos kutatásban foglalkoztak olyan technológiákkal, amelyekkel alternatív, megújuló forrásokból kiindulva lehetséges ezen anyagok vagy hozzájuk hasonló funkciójú termékek előállítása.

Az emelkedő életszínvonal és a növekvő népesség folyamatosan növeli az igényt a fosszilis alapú termékek iránt, ami nemcsak a felhasználás rohamos növekedését, hanem az egyre nagyobb mennyiségű hulladék keletkezését is jelenti. Ezért egyre nagyobb figyelem övezi a biomassza alapú nyersanyagokra épülő kémiai technológiák fejlesztését, valamint a biomassza alapú hulladékok nyersanyagként történő hasznosításához kapcsolódó kutatásokat. Ennek eredményeképp a közelmúltban sikeresen azonosítottak számos, úgynevezett platform molekulát, amelyek alkalmasak lehetnek különféle fosszilis alapanyagok részleges, vagy teljes helyettesítésére.

Ilyen platformmolekulák a biomasszából közvetlenül előállítható levulinsav (LA)¹ és észterei (pl. metil-, etil- és 2-propillevulinát), valamint a belőlük nyerhető γ -valerolakton (GVL).²

Az ezen molekulákban rejlő lehetőségeket jelenleg is számos kutatásban vizsgálják, a lehetséges felhasználások között találunk közvetlen alkalmazást és alapanyagként való hasznosításokat egyaránt. Az alábbi ábrán néhány példa látható, hogy milyen vegyületek nyerhetők a LA és a GVL felhasználásával (1-es ábra).



1 ábra A LA és a GVL néhány lehetséges felhasználása³

Hasonlóan a legtöbb vegyipari folyamathoz, a végtermék előállításának költsé-

¹ Bozell, J. J.; Moens, L.; Elliott, D. C.; Wang, Y.; Neuenschwander, G. G.; Fitzpatrick, S. W.; Bilski, R. J.; Jarnefeld, J. L. *Resour. Conserv. Recy.* **2000**, *28*, 227-239.

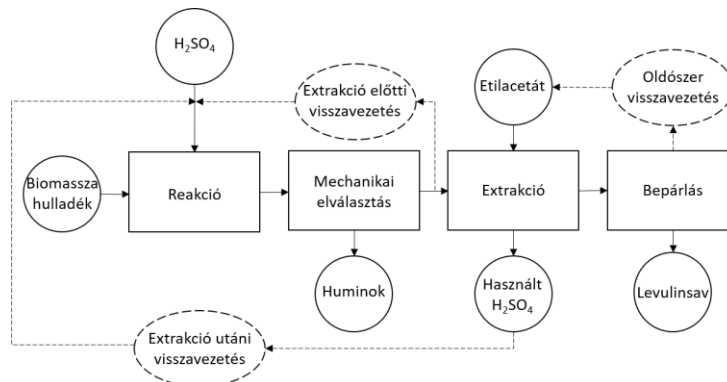
² Horváth, I. T.; Mehdi, H.; Fábos, V.; Mika, L. T. *Green Chem.* **2008**, *2*, 238-242.

³ (a) Girisuta, B.; Janssen, L. P. B. M.; Heeres, H. J. *Chem. Eng. Res. Des.* **2006**, *84*, 339-349.; (b) Mika, L. T.; Cséfalvay, E.; Németh, Á. *Chem. Rev.* **2017**, DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00395

gét jelentős mértékben befolyásolja a szükséges szeparációs és recirkulációs lépések hatékonysága. Habár számos tanulmányban vizsgálták a fent említett anyagok előállítási lehetőségeit, a folyamat során felmerülő szeparációs és recirkulációs lépésekkel kevés esetben foglalkoztak.

A LA előállítható különféle mono-, di- és poliszacharidokból, valamint ilyen komponenseket tartalmazó élelmiszeripari és mezőgazdasági hulladékokból savkatalizált hidrolízissel. Gyakorlatban elterjedten alkalmaznak kénsavat katalizátorként, mind hagyományos, mind mikrohullámú fűtéssel.⁴ Az irodalomban megtalálható számos lehetséges alapanyag LA hozama ilyen vizes oldat alkalmazásával.⁵ A folyamat során nagy mennyiségű vizes oldatot használnak, amiben a termék és egyéb melléktermékek is megtalálhatók.

A céltermék extrakciós szeparálása után nagy mennyiségű hulladékot jelentene az ásványi sav vizes oldata. Ennek újbóli hasznosítása nagymértékben csökkenthetné a folyamat környezetterhelését, valamint nyersanyagigényét, ugyanakkor az irodalomban az újrahasznosítás gyakorlati kivitelezéséről nem áll rendelkezésre adat. Munkám során a LA előállítása során használt kénsavoldat lehetséges újrahasznosítási módjait és ennek hatásait vizsgáltam (2-es ábra).



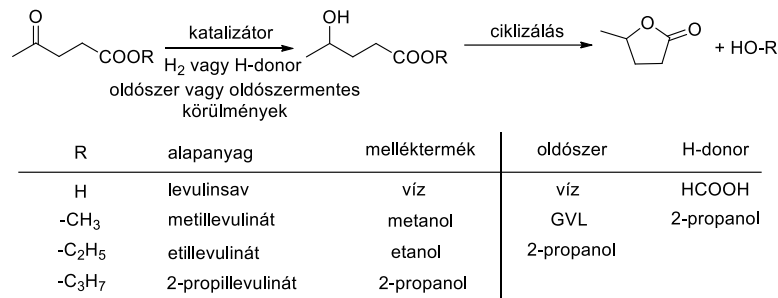
2 ábra A LA kénsav katalizált előállításának folyamata, jelölve a lehetséges recirkulációs utakat (szaggatott körvonalon)

A különféle biomassza hulladékokból kapott LA, valamint a belőle a sav katalizátor és a megfelelő alkohol jelenlétében képezhető levulinát észterek felhasználhatók GVL előállítására katalitikus hidrogénezéssel. A folyamat során alkalmazhatók különféle homogén és heterogén katalizátorok, valamint számos hidrogén forrás, mint pl. molekuláris hidrogén, hangyasav vagy 2-propanol. A különféle reakcióutak eltérő ösz-

⁴ Szabolcs, Á.; Molnár, M.; Dibó, G.; Mika, L. T. *Green Chem.* **2013**, *15*, 439–445.

⁵ (a) Antonetti, C.; Licursi, D.; Fulignati, S.; Valentini, G.; Galetti, A. M. R. *Catalysts* **2016**, *6*, 196 – 224; (b) Tukacs, J. M.; Holló, A. T.; Rétfalvi, N.; Cséfalvay, E.; Dibó, G.; Havasi, D.; Mika, L. T. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 1375-1380.

szetételű termékelegyeket eredményeznek, ugyanakkor a legtöbb esetben elérhető a 100%-os konverzió (3-as ábra).



3 ábra A GVL előállításának néhány lehetséges módja különféle H-donorok és alapanyag (LA és észterek) mellett.

A GVL előállításának hatékonyságát a termékként kapott folyadékelegy elválasztása befolyásolja döntően, vagyis a gyakorlati szempontból legmegfelelőbb reakcióút kiválasztását segíti a különféle reakcióelegyek szeparációs folyamatainak összehasonlítása. Mivel a katalizátortól eltekintve folyadékok elegyét szükséges elválasztani, a komponensek arányát tekintve célszerű lehet desztillációs eljárást alkalmazni. Ugyanakkor a desztillációs eljárások modellezéséhez, mi több tervezéséhez az elválasztandó elegyek bizonyos termodinamikai adatainak ismerete alapvető jelentőségű.

A GVL-tartalmú elegyek gőz-folyadék egyensúlyi (VLE) adatai korábban nem álltak rendelkezésre, így szükséges volt a lehetséges biner elegyek viselkedésének kísérleti vizsgálata, amivel többek között meghatározható, hogy azeotróp elegyet alkotnak-e, mivel ez jelentősen megnövelheti a szeparáció költségeit. Munkám során öt GVL tartalmú biner elegy egyensúlyát vizsgáltam izobár körülmények között.

A VLE vizsgálatokhoz napjainkban elterjedten gőz kondenzátum és folyadék cirkulációs készülékeket⁶ alkalmaznak, amelyek lehetővé teszik a gőz és folyadékfázis egyidejű mintavételezését. A kutatásokban bemutatott VLE készülékeket általában olyan elegyek vizsgálatához alkalmazzák, amelyek komponenseinek forráspontjai nem térnek el jelentős, pl. 100 °C-nál nagyobb mértékben egymástól.

Mivel a GVL forráspontja több, mint 100 °C-kal magasabb mindegyik vizsgált komponens forráspontjánál (víz, metanol, etanol, 2-propanol és hangyasav), egy a munka során általam módosított kivételű VLE készüléket alkalmaztam. A kísérleti adatok konzisztenciájának vizsgálatához többek közt az eredeti⁷ és módosított⁸ Herington teszt, valamint a Wisniak által bemutatott L-W teszt⁹ alkalmazható.

⁶ Malanowski, S. *Fluid Phase Equilibria* **1982**, 8, 197-219.

⁷ Herington, E. F. G. *Inst. Petrol. J.* **1951**, 37, 457-470

⁸ Wisniak, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 1531-1533

⁹ Wisniak, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, 33, 177-180.

2. Kísérleti módszerek

A LA kénsav katalizált előállítás és a recirkuláció vizsgálata során a reakciókat konvencionális fűtéssel végeztem PTFE (poli(tetrafluoretilén)) dugóval ellátott Ace Glass nyomásálló üvegcsövekben, mágneses kevertetéssel. Az egyes reakciók során 500 mg biomasszát adtam 10 mL $2 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú kénsavoldathoz, majd 8 órán keresztül $170 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten tartottam olajfürdővel. A kísérletekhez először modell szubsztrátumként D-fruktózt használtam, majd „valódi” biomassza hulladékként használt teafüvet és egy különféle élelmiszerhulladékokból (zöldség- és gyümölcshejak, használt kávé és tea) készített hulladékkeveréket alkalmaztam. A hulladékokat felhasználás előtt aprítottam (2 mm alatti méretűre) és szárítottam ($105 \text{ }^\circ\text{C}$ -on).

A reakció szilárd melléktermékeket (humin) is eredményez, melyeket G3-as üveg-szűrővel választottam el, majd etilactetát segítségével extraháltam a terméket. A képződött termék mennyiségét Shimadzu GCMS-QP2010 SE gázkromatográf – tömegspektrométerrel és Bruker Avance-250 NMR spektrométerrel határoztam meg.

Az előzetes VLE vizsgálatokhoz egy MANCZINGER és TETTAMANTI által tervezett készüléket alkalmaztam,¹⁰ majd ezen kisebb módosításokat végezve vizsgáltam a GVL és víz elegyének egyensúlyát. A kísérleti tapasztalatok alapján a készüléket AutoCAD szoftver segítségével tovább módosítottam, a tervek alapján a BME VBK Üvegtechnikai műhelyében készítették el az eszközt. A vizsgálatok során ezután a módosított készüléket alkalmaztam a további elegyek vizsgálatához, valamint a GVL-víz elegy egyensúlyának ellenőrzéséhez.

Az VLE vizsgálatok során kapott elegyek összetételét törésmutató alapján határoztam meg egy Zeiss Abbe G típusú termosztált refraktométer segítségével. Mivel az egyes komponensek törésmutatói nagy mértékben különböznek a GVL törésmutatójától, és mindegyik esetben monoton változik a törésmutató a koncentráció függvényében, a törésmutató alapján történő koncentráció meghatározás megfelelőnek bizonyult. Az összetételek ellenőrzéséhez egy HP 6890N típusú, FID detektorral ellátott gázkromatográfiás készülékkel, valamint a korábban említett GCMS és NMR készülékekkel végeztem vizsgálatokat egyes mintákra.

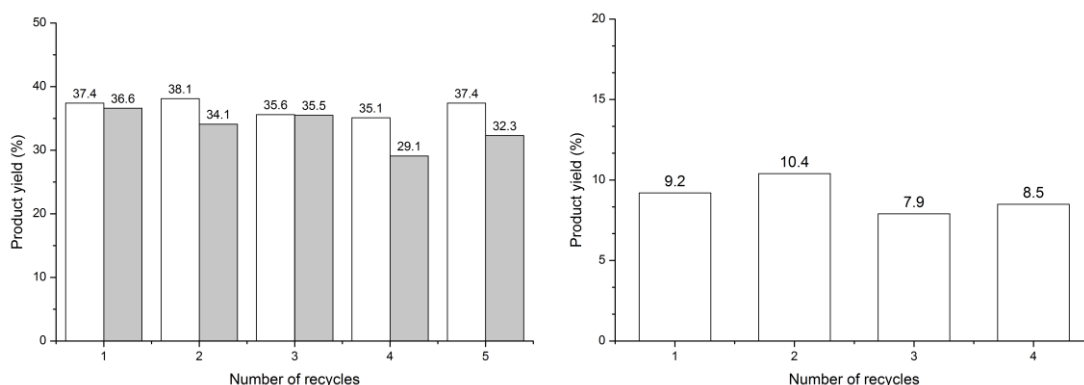
A kísérleti úton meghatározott VLE adatokból az egyes elegyek párkölcsönhatási paramétereinek számítását, valamint a komponensek szeparációjának modellezését ChemCAD® (7.1.4.10142) folyamatszimulációs szoftver segítségével végeztem.

¹⁰ Manczinger, J.; Tettamanti, K. *Period. Polytech. Chem. Eng.* **1966**, *10*, 183-195.

3. Eredmények

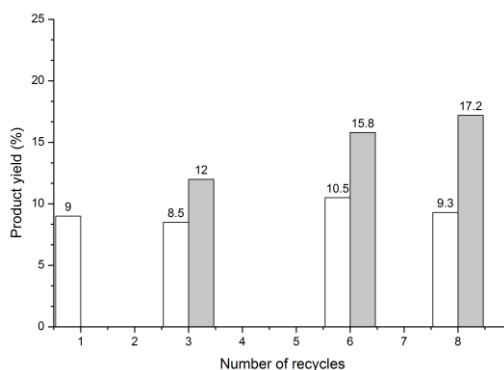
A LA kénsav katalizált előállítása során két lehetséges recirkulációs utat vizsgáltam, attól függően, hogy a szilárd melléktermékek elválasztása után extraháljuk-e a terméket a vizes fázisból újrahasznosítás előtt (post-extraction recycle), vagy sem (pre-extraction recycle). A kísérletek eredményei alapján mindkét recirkulációs út alkalmazható a LA előállítása során anélkül, hogy jelentősen változna a LA hozama a biomassza tömegére vetítve.

D-fruktóz esetében mindkét út megfelelő LA hozamot mutatott 5 reakció lejátszódása után. Használt teafű esetében az extrakció után újrahasznosítás 4 reakció után sem mutatott jelentős változást (4-es ábra).



4 ábra A két lehetséges újrahasznosítási út összehasonlítása D-fruktóz alkalmazásával és az extrakció utáni újrahasznosítás vizsgálata használt teafűvel

A biomassza keverék alkalmazásával extrakció nélkül 8 reakció után sem változott a LA hozama. Az extrakció után a katalizátort egy következő lépésben újra használva magasabb hozamot kaptam (5-ös ábra).



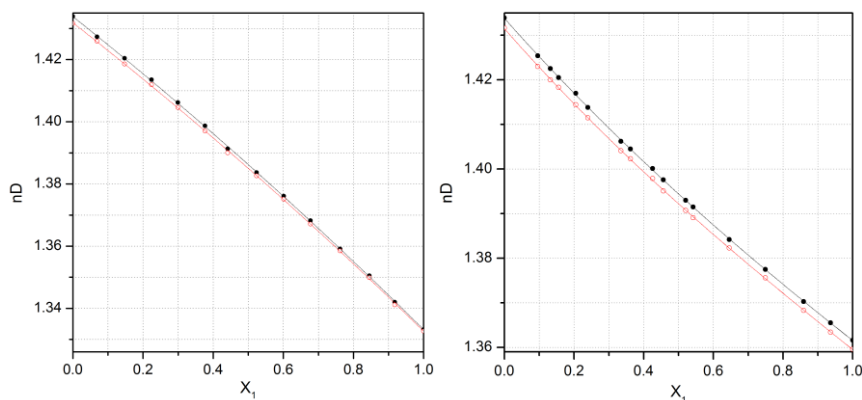
5 ábra Kénsav visszaforgatása LA biomassza hulladékkeverékből történő előállítása során. A fehér oszlopok jelölik az extrakció nélküli visszavezetések során kapott hozamokat, a szürkék pedig az extrakció után újabb lépésben használt savval kapott hozamokat.

A GVL egyensúlyi adatainak vizsgálata során először meghatároztam a forrás-

pontját 0.67 és 101.19 kPa között a módosított VLE készülék segítségével. Az adatok alapján meghatároztam a GVL hőmérsékletfüggetlen párolgáshőjét és Antoine konstansait. A kapott adatok megfelelően illeszkednek az irodalomban korábban bizonyos hőmérséklettartományban meghatározott adatokat.

Egy nemrégiben megjelent közleményben¹¹ (RUZICKA) a GVL gőznyomását vizsgálták és hasonlították össze korábbi mérések eredményeivel, köztük az általam közöltekkel. Az adatsorok vizsgálata alapján a Zaitseva és munkatársai¹² által és az általunk publikált 14 adatpontból 10-et ítéltek (10.3 és 101.19 kPa közöttieket) konzisztensnek és alkalmazták a saját számításaik során, a kihagyott négy adat az alacsonyabb nyomástartományba esik (0.67 és 5.07 kPa között), ahol a nyomásértékek bizonytalansága már nagyobb. A mérési adatokra illesztett görbe megfelelően illeszkedik a ZAITSEVA és munkatársai által közölt Antoine paraméterekkel számított értékekhez.

A biner elegyek összetételét törésmutató alapján határoztam meg, amihez szükséges az egyes elegyek törésmutatóit vizsgálni a teljes koncentrációtartományban. Ehhez az 5 biner (víz-GVL, metanol-GVL, etanol-GVL, 2-propanol-GVL és hangyasav-GVL) elegyet 20 és 25 °C-ra termosztált reafraktométerrel vizsgáltam (6-os ábra).

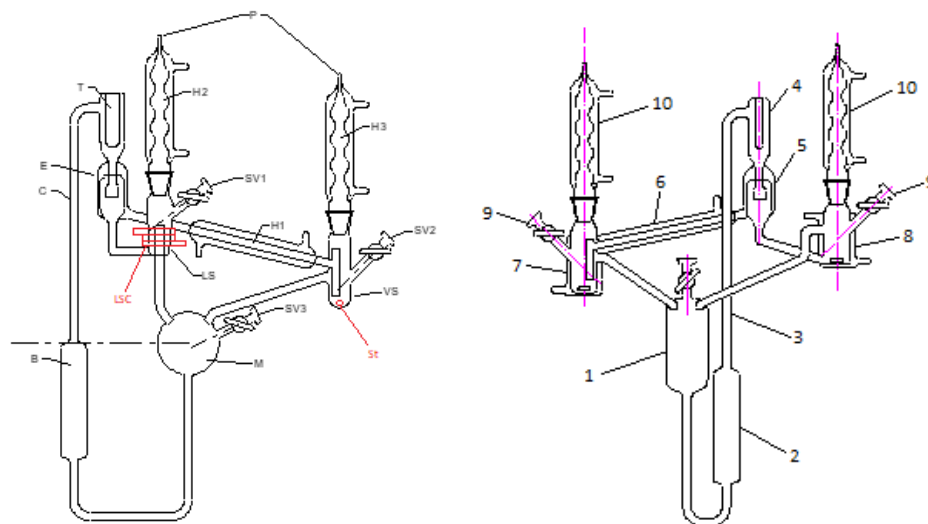


6 ábra Víz-GVL és etanol-GVL törésmutatójának változása a koncentráció (tömeg) változásával (piros – 25 °C, fekete – 20 °C).

Az eredeti készülék az elsődleges módosításokkal és kiegészítésekkel alkalmasnak bizonyult a GVL-víz elegy vizsgálatára, ugyanakkor a kísérleti tapasztalatok alapján célszerűnek láttam a készülék további módosítását (7-es ábra). Az újratervezett készülékkel etilén-glikol-etanol elegyet vizsgálva az irodalmi adatoknak megfelelő eredményeket kaptam, így alkalmasnak bizonyult a GVL-nal végzendő kísérletekhez.

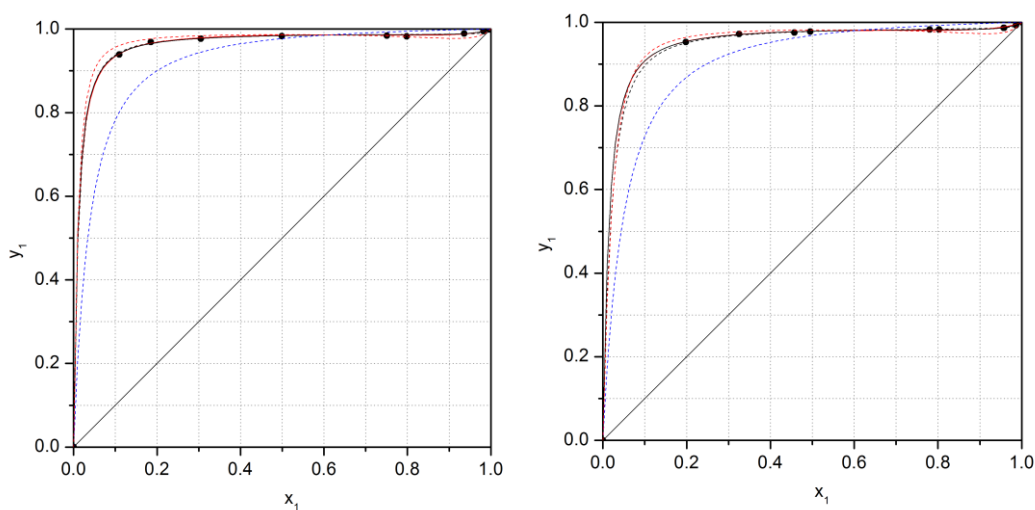
¹¹ Pokorny, V.; Stejfa, V.; Fulem, M.; Cervinka, C.; Ruzicka, K. *J. Chem. Eng. Data* **2017**, *62*, 4174-4186.

¹² Zaitseva, A.; Pokki, J.-P.; Le, H. Q.; Alopaeus, V.; Sixta, H. *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61*, 881-890.



7 ábra A módosításokkal ellátott (folyadék mintavevő hűtése (LSC), gőz mintavevő kevertetése (St), mintavevő csapok (SV1-2)) és az újratervezett készülék duplikált falú mintavevőkkel (7-8), mindkét mintavevőnél kevertetéssel, átalakított folyadéktartállyal (1)

A gőz-folyadék egyensúly vizsgálatok során víz, metanol, etanol, 2-propanol és hangyasav GVL-nal képzett biner elegyeit vizsgáltam. Víz esetében 10, 51 és 101 kPa nyomáson vizsgáltam az elegy egyensúlyát (8-as ábra). Az eredmények alapján megállapítható, hogy a GVL-víz rendszer nem képez azeotrópot, a szeparáció során tiszta GVL nyerhető. Az eredmények publikálásával egy időben az elegyhez izoterm gőz-folyadék egyensúlyi adatokat közölt ZAITSEVA és munkatársai¹³. Az eredményeik igazolják az előbbi megállapítást.

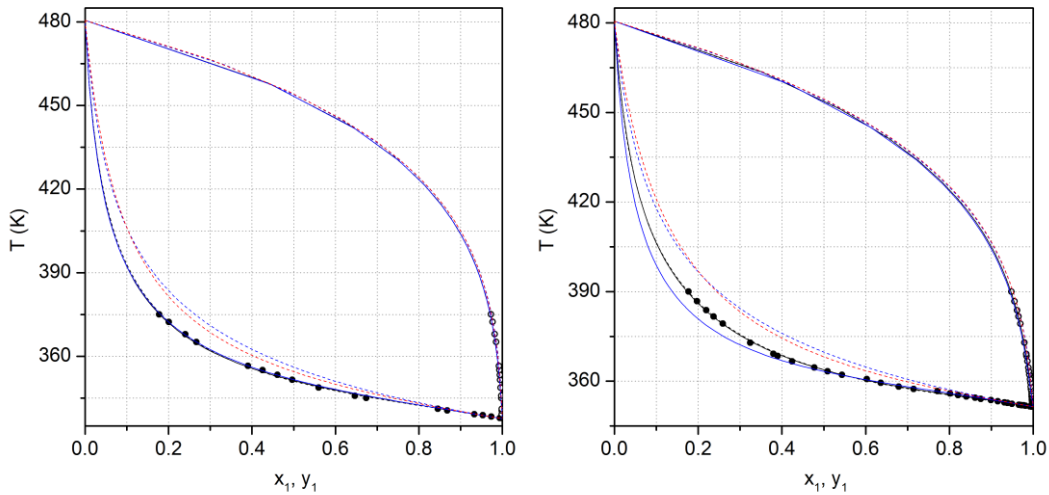


8 ábra Víz és GVL x-y diagramja, 10 és 51 kPa nyomáson. Jelölések: (●) - mérési adatok; (- -) - a Raoult törvény alapján számolt ideális eset; (- -) - a módosított UNIFAC modell alapján számolt egyensúly; A mérési adatokra különféle aktivitási koefficiens modellekkel illesztett egyensúlyi görbék: (-) – NRTL; (-) – Wilson; (-) - UNIQUAC

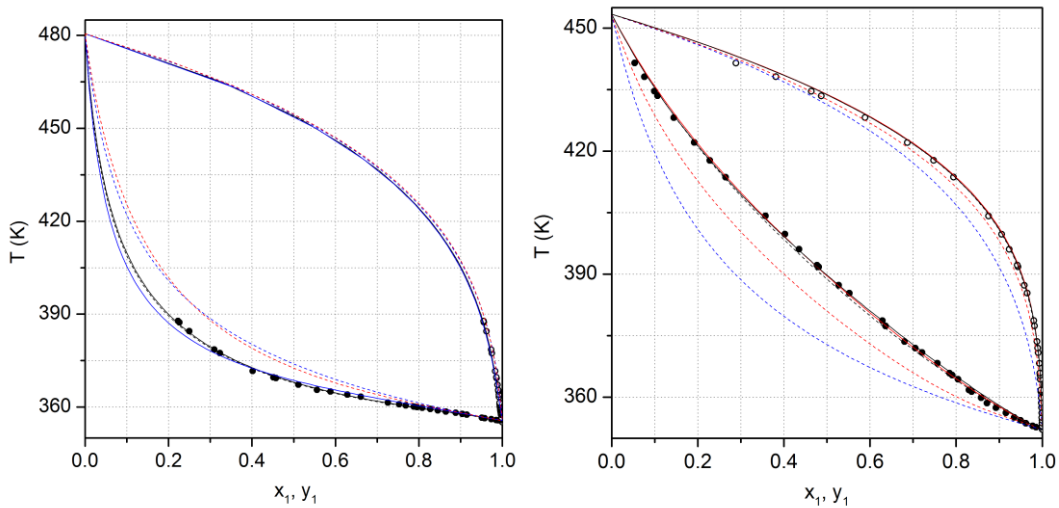
¹³ Zaitseva, A.; Pokki, J.-P.; Le, H. Q.; Alopaeus, V.; Sixta, H. *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61*, 881-890.

A GVL-víz elegy viselkedése eltér az ideálistól, a koncentrációtartomány nagy részében pozitív eltérést mutat. Az alacsony GVL koncentrációjú tartományban az egyensúlyi görbe pinch tangens jelenlétét mutatja.

A GVL metanollal, etanollal (9-es ábra) és 2-propanollal (10-es ábra) képzett elegyeinek gőz-folyadék egyensúlyát 101 kPa nyomáson vizsgáltam. Az eredmények alapján megállapítható, hogy egyik vizsgált alkohol sem képez azeotrópot GVL-nal, ugyanakkor az elegyek mindegyike pozitív eltérést mutat az ideális viselkedéstől.



9 ábra Metanol és GVL, valamint etanol és GVL T-x-y diagramja, 101 kPa nyomáson. Jelölések: (•) - mérési adatok; (- -) - a Raoult törvény alapján számolt ideális eset; (- -) - a módosított UNIFAC modell alapján számolt egyensúly; A mérési adatokra különféle aktivitási koefficiens modellekkel illesztett egyensúlyi görbék: (-) - NRTL; (- -) - Wilson; (-) - UNIQUAC



10 ábra 2-propanol és GVL, valamint hangyasav és GVL T-x-y diagramja, előbbi 101, utóbbi 51 kPa nyomáson. Jelölések: (•) - mérési adatok; (- -) - a Raoult törvény alapján számolt ideális eset; (- -) - a módosított UNIFAC modell alapján számolt egyensúly; A mérési adatokra különféle aktivitási koefficiens modellekkel illesztett egyensúlyi görbék: (-) - NRTL; (- -) - Wilson; (-) - UNIQUAC

A hangyasav-GVL elegy gőz folyadék egyensúlyát 51 kPa nyomáson vizsgáltam annak érdekében, hogy elkerüljem az elegy kölcsönhatását a levegő páratartalmával. Az egyensúlyi adatok alapján a hangyasav sem képez azeotrópot a GVL-nal (10-es ábra). Az elegy viselkedése negatív eltérést mutat az ideális viselkedéstől, vagyis a komponensek között feltehetően másodlagos kötőerők alakulnak ki.

A kapott adatsorok mindegyikén a Herington által bemutatott konzisztencia tesztet¹⁴ alkalmaztam, mivel a NIST (National Institute of Standards and Technology) ezt a tesztet is alkalmazza a publikálásra beküldött adatok vizsgálata során. Az eredeti Herington teszt mellett annak módosított típusát¹⁵, valamint az L-W pontonkénti és integrálttesztet¹⁶ is használtam az adatok vizsgálatához. A konzisztencia tesztek eredményei alapján nem állapítható meg egyértelműen az adatsorok termodinamikai konzisztenciája vagy inkonzisztenciája, ugyanakkor az L-W teszt esetében az elegyek UNIFAC modellel generált adataira is elvégezve a tesztet, hasonló eredményeket kaptam. Habár az eredeti kritériumokat nem teljesíti mindegyik adatsor, a UNIFAC-ra kapott hasonló eredmények lehetséges konzisztenciára utalnak.

A mérési adatok felhasználásával Wilson, NRTL és UNIQUAC aktivitási koeficiens modellekhez párkölcsönhatási paramétereket határoztam meg, amelyek felhasználhatók az elegyek szeparációjának számítógépes modellezéséhez.

Az paraméterek segítségével 13 különböző GVL-tartalmú elegy elválasztását hasonlítottam össze. Az eredmények alapján az elsődleges szempontok alapján többféle GVL előállítási mód választható: amennyiben a legkevesebb reakciólépés és kétkomponensű elegy elválasztása a cél, az LA hidrogénezése alkalmazandó; ha a legfontosabb szempont az egyszerű szeparáció, akkor a metillevulinát hidrogénezése lehet a megfelelő. Nagy nyomású hidrogén kiküszöbölése esetében a LA transzfer hidrogénezése hangyasavval vagy 2-propanollal (habár az észterek transzfer hidrogénezése sem igényel jelentősen eltérő körülményeket) nyújthat alternatívát, ha pedig fontos szempont lehet a melléktermékként kapott elegy elválasztása is, akkor a 2-propillevulinát transzferhidrogénezése 2-propanollal a legmegfelelőbb, mivel kevesebb komponens elválasztása szükséges.

¹⁴ Herington, E. F. G. *Inst. Petrol. J.* **1951**, 37, 457-470.

¹⁵ Wisniak, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, 33, 177-180.

¹⁶ Wisniak, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 1531-1533.

4. Tézisek

1. Elsőként vizsgáltam a LA kénsav katalizált előállításánál a vizes oldat lehetséges újrahaznosítási módjait. Bizonyítottam, hogy mind modell szubsztrát, mind biomassza hulladék használata során többször is elvégezhető a reakció ugyanabban az oldatban, akár 9 lépést is lefolytatva a LA hozam csökkenése nélkül.

Tézishez kapcsolódó publikáció: **H4**

2. Elsőként határoztam meg 5 különböző, GVL tartalmú biner elegy törésmutatóját a teljes koncentrációtartományban két különböző hőmérsékleten. Az eredmények alapján a GVL biner elegyeinek törésmutatója monoton változik a koncentráció változásával.

Tézishez kapcsolódó publikációk: **H1, H2, H3**

3. Elsőként vizsgáltam a víz-GVL elegy gőz-folyadék egyensúlyát izobár körülmények között három különböző nyomáson. Bizonyítottam, hogy a GVL-víz biner elegy nem képez azeotrópot, viselkedése az ideálistól eltér. A kutatástól függetlenül, a publikációs folyamattal egy időben egy másik kutatócsoport izoterm körülmények között vizsgálta az elegyet¹⁷ és az elegy az eredményeik szerint sem képez azeotrópot.

Tézishez kapcsolódó publikáció: **H1**

4. Elsőként vizsgáltam metanol, etanol és 2-propanol GVL-lel képzett biner elegyeinek gőz-folyadék egyensúlyát és bizonyítottam, hogy ezen elegyek nem képeznek azeotrópot, valamint az elegyek pozitív eltérést mutatnak az ideális viselkedéstől.

Tézishez kapcsolódó publikáció: **H2**

5. Elsőként vizsgáltam GVL és hangyasav biner elegyének gőz-folyadék egyensúlyát és bizonyítottam, hogy nem képeznek azeotrópot és az elegy negatív eltérést mutat az ideális viselkedéstől.

Tézishez kapcsolódó publikáció: **H3**

¹⁷ Zaitseva, A.; Pokki, J.-P.; Le, H. Q.; Alopaeus, V.; Sixta, H. *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61*, 881-890.

5. Alkalmazási lehetőségek

Az eredmények alapján a LA előállításához használt kénsav katalizátor többször is felhasználható a folyamat során, így jelentősen csökkenthető a folyamat alapanyagigénye és a keletkező hulladék mennyisége. A kétféle recirkulációs út segítségével különféle stratégiák dolgozhatók ki, a lehető legoptimálisabb LA hozam eléréséhez.

A módosításokkal tervezett készülék használható biner elegyek VLE vizsgálatához, ezen belül további GVL-tartalmú elegyek, valamint más, nagy forráspont különbségű elegyek vizsgálatához is.

A GVL-tartalmú elegyek törésmutató adatai felhasználhatók a biner elegyek összetételének gyors ellenőrzéséhez.

A gőz-folyadék egyensúlyi adatok és a belőlük kapható párkölcsönhatási paraméterek használhatók az ilyen elegyek elválasztásának modellezéséhez és ezáltal a szeparációs rendszerek tervezéséhez. Ezek alapján összehasonlíthatók az egyes lehetséges reakcióutak során kapható termékelegyek elválasztása, ezáltal segíthet a gyakorlati szempontból legmegfelelőbb reakcióút kiválasztásában.

Mivel a vizsgált elegyek egyikénél sem tapasztaltunk azeotróp képződést, megállapítható, hogy a GVL ezen komponensek mellől desztillációval jó tisztasággal kinyerhető.

A recirkulációs és gőz-folyadék egyensúlyi vizsgálat eredményei nagyban segíthetik egy biomassza alapú, GVL előállítására alkalmas rendszer kidolgozását.

6. Közlemények

Doktori cselekményhez kapcsolódó tudományos közlemények

H4. Havasi, D., Pátzay, Gy., Stelén, G., Tukacs, J. M., Mika, L. T. Recycling of Sulfuric Acid in the Valorization of Biomass Residues. *Per. Pol. Chem. Eng.* **2017**, *61*, 283–287. (<https://doi.org/10.3311/PPch.11175>) /90%; IF (2017): 0.877/ (Q3) Független hivatkozások: 1

H3. Havasi, D., Hajnal, Á., Pátzay, Gy., Mika, L. T. Vapor–Liquid Equilibrium of γ -Valerolactone and Formic Acid at $p = 51$ kPa. *J. Chem. Eng. Data* **2017**, *62*, 1058–1062. (<https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00867>) /70%; IF (2017): 2.196/ (Q1, D1)

H2. Havasi, D., Pátzay, Gy., Kolarovszki, Z., Mika, L. T. Isobaric Vapor–Liquid Equilibria for Binary Mixtures of γ -Valerolactone + Methanol, Ethanol, and 2-Propanol. *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61*, 3326–3333. (<https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00384>) /90%; IF (2017): 2.196/ (Q1, D1) Független hivatkozások: 1

H1. Havasi, D., Mizsey, P., Mika, L. T. Vapor–Liquid Equilibrium Study of the Gamma-Valerolactone–Water Binary System. *J. Chem. Eng. Data*, **2016**, *61*, 1502–1508. (<https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00849>) /100%; IF (2017): 2.196/ (Q1, D1), Független hivatkozások: 5

Konferencia előadások:

2. Havasi, D., Pátzay, Gy., Rozgonyi, P., Kolarovszki, Z., Mika, L. T. Binary Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium Study of gamma-valerolactone and Aliphatic Alcohols. *Proceedings of the 43rd International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering* **2016**, 159. (ISBN:978-80-89597-35-2)

1. Havasi, D., Mika, L. T. Vapor-liquid equilibrium study on the γ -valerolactone-water binary system. *Proceedings of the 42nd International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering*, **2015**, 199. (ISBN:978-80-89475-14-8)

Egyéb tudományos folyóiratban megjelent közlemény

2. Tukacs, J. M., Holló, A. T., Rétfalvi, N., Cséfalvay, E., Dibó, G., Havasi D., Mika, L. T. Microwave-Assisted Valorization of Biowastes to Levulinic Acid. *ChemistrySelect*, **2017**, 2, 1375-1380. ([https://doi.org/ 10.1002/slct.201700037](https://doi.org/10.1002/slct.201700037)) IF (2017): 1.505/ (Q2) Független hivatkozások: 4

1. Nagy, M., Rácz, D., Havasi, D., Zsuga, M., Kéki, S. Izoindol tartalmú polimerek. *Műanyag és gumi*, **2013**, 50, 368-373.