

Doktori (PhD) értekezés tézisei

**SZÉNHIDROGÉN-SZÁRMAZÉKOK MEGKÖTŐDÉSE
KÜLÖNBÖZŐ SZERKEZETŰ SZORBENSEKEN
ÉS
FOTOOXIDÁCIÓS LEBONTÁSUK
TiO₂-FOTOKATALIZÁTOR SZUSZPENZIÓKBAN**

Pernyeszi Tímea

Témavezető: Dr. Dékány Imre
egyetemi tanár, az MTA levelező tagja

Szegedi Tudományegyetem, TTK
Kolloidkémiai Tanszék
Szeged, 2002

1. Bevezetés és célkitűzések

A kőolajban található aszfaltének különböző szerkezetű szorbenseken (réteges szerkezetű agyagásványok, kőzetek, porózus szilikagél) történő adszorpciójának–deszorpciójának tanulmányozása két szempontból is jelentős. Egyrészt a talajkomponenseken és a tárolókőzeteken adszorbeált aszfaltén mennyisége és annak leszorítása az IOR/EOR eljárások kidolgozásában játszik fontos szerepet, másrészt az aszfaltén/szilárd kölcsönhatások jellemzése, a szénhidrogén-származékok eltávolításának és lebontásának tanulmányozása új eredményeket hozhat a környezeti kémiában.

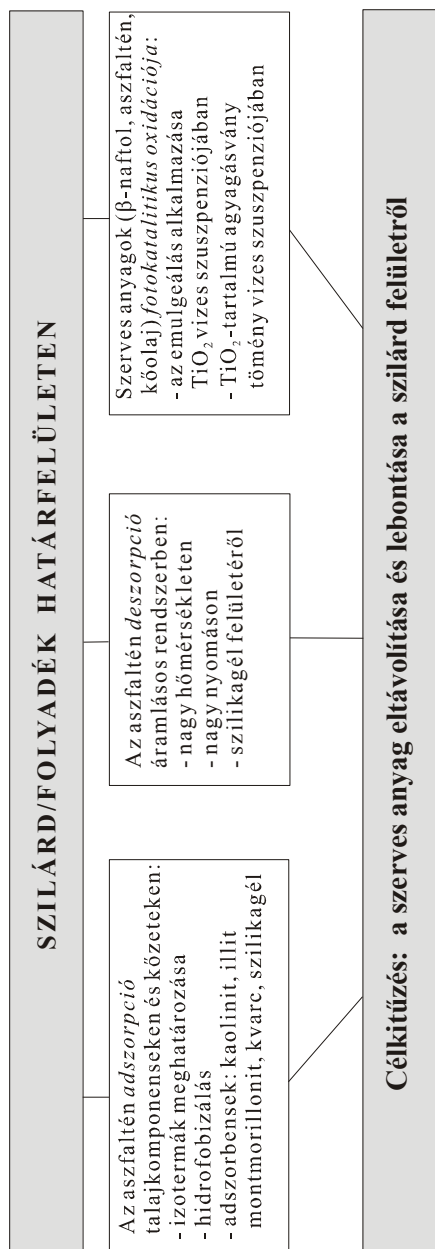
Mivel a kőolaj az ipari termelés és feldolgozás szintjén, valamint környezetünkben is komoly problémákat okozó, nehezen lebontható és eltávolítható komponensei az aszfaltének, ezért elsősorban ezen vegyületek adszorpciós tulajdonságait és hidrofobizáló hatásait vizsgáltam talajkomponenseken, különböző jól definiált adszorbenseken és kőzeteken. Tekintettel arra, hogy a kőolajtermelő kutaknál az ún. kúttalpnál a nyomáscsökkenés miatt az aszfaltének és a paraffin-származékok a pórusokban lerakódnak, és ezáltal csökken a kőolaj áramlási sebessége, csökken a kutak termelése, a felszín alatti körülményeket modellezve – ahol nagy a hőmérséklet és nagy a nyomás – tanulmányoztam a kőzetkomponensekkel kölcsönhatásba kerülő kőolaj-származékok eltávolításának (deszorpciójának) egyik lehetséges módszerét pórusos adszorbensen. A kőolaj szállítása miatt a tengeri és folyami hajózásból a felszíni vizeinkbe kerülnek azok a szénhidrogén-származékok, amelyek a felszín alatti kőolajvezetékekből és tartályokból is kiszivároghatnak, rosszabb esetben elárasztják a talajt és bekerülhetnek a talajvízbe. Környezetvédelmi vonatkozásban tartottam fontosnak a kőolaj és komponenseinek lebontását, valamint azok eltávolítását a talajok vizes közegű szuszpenzióiban, megvalósításához a heterogén fotokatalízist alkalmaztam, amely napjainkban is rohamosan fejlődő kutatási terület.

A szénhidrogének nehéz frakciói és az aszfaltének erősen kötődnek a különböző felületi tulajdonságú talajkomponenseken és tárolókőzeteken. A szénhidrogén-szennyezők eltávolítása két gyakorlati jelentőségű területen is indokolt:

- a kőolajtermelésben: a szénhidrogének tárolókőzetek felületéről történő leszorítása,
- a környezetvédelemben: a talajok és a felszíni vizek szénhidrogénektől való mentesítése.

E két terület vonatkozásában a disszertációm konkrét célkitűzései a következők voltak:

1. A különböző talajkomponensek (réteges agyagásványok) és tárolókőzetek szerkezetének, porozitásának és felületi tulajdonságainak jellemzése N_2 adszorpcióval és kisszögű röntgenszórással (SAXS).
2. Az aszfaltén adszorpciós izotermák meghatározása jó (aromás) oldószerből (toluol) és különböző koncentrációjú lecsapószer/oldószer elegyekből (n-heptán/toluol) pórusos adszorbenseken.
3. Az adhéziós kölcsönhatások, az adszorpció okozta hidrofobizálás és szerkezeti változások jellemzése a következő vizsgálati módszerekkel: N_2 adszorpció, röntgendiffrakció (XRD), kisszögű röntgenszórás (SAXS), mikrokalorimetria, infravörös spektroszkópia (FT-IR).
4. A nyomás ($P = 10, 40$ és 80 bar) és a peptizátor hatású adalékanyag szerepének vizsgálata az aszfaltén deszorpciójában pórusos felületről, áramlós rendszerben és nagy hőmérsékleten ($T = 50, 90$ és 150 °C).
5. Az emulgeálás módszerének alkalmazása vízben rosszul oldódó szénhidrogének fotooxidációs lebontásában. Modellvegyület (β -naftol) és környezet-releváns szennyezőanyagok (aszfaltének, kőolajok) eltávolításának és lebontásának vizsgálata szilárd/folyadék határfelületen a teljes szerves széntartalom (TOC) meghatározásával TiO_2 P25 fotokatalizátor-tartalmú tömény bentonit vizes szuszpenzióban.



A disszertáció célkitűzései

2. Kísérleti anyagok és módszerek

2.1. Kísérleti anyagok és előkészítésük

Az aszfaltént az Algyői-olajmező 556-os kútjából (Alg. 556 Ap 13/B, Dél-Magyarország) származó kőolaj nehéz frakciójából preparáltam toluolos oldatból n-hexánnal történő lecsapással. Az oldószerként használt toluolt és n-heptánt 0,4 nm-es molekulaszűrőn (Merck AG, Németország) szárítottam. Az aszfalténes minták molekulatömegét gőznyomás ozmometriával (Knauer AG, Berlin) határoztam meg toluolban.

Az *aszfaltén adszorpció*jának tanulmányozásához 110 °C-on szárított adszorbenseket használtam: kvarc, illit, kaolinit, montmorillonit, az 1500–1600 m mélységből származó tárolóközetek (Algyői-olajmező): A92 és SZRB, valamint 140 °C-on szárított Kieselgel 60 (Merck AG) és metanollal előkezelt Kieselgel 60 szorbensek voltak.

A *nagy hőmérsékleten és a nagy nyomáson történő aszfaltén elúciós kísérletek*hez az aszfaltén/Kieselgel 60 felületének módosítása különböző mennyiségű aszfalténnel történt.

Az aszfaltén adszorpció/szorbenciós vizsgálatához oldószerként 0,4 nm-es molekulaszűrőn (Merck AG.) vízmentesített toluolt és n-heptánt, eluensként az N-metil-pirrolidonból (Halliburton Co., márkaneve Targon II.), a peptizáló hatású adalékanyagból szárított toluolban készített oldatokat használtam.

A következő *szerves anyagok fotokatalitikus lebontását* vizsgáltam TiO_2 -tartalmú tömény agyagásvány szuszpenziókban:

- β -naftol (2-naftol, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$, analitikai tisztaságú Fluka-gyártmány) 20 $\pm$ 0,5 °C-on telített vizes oldata,
- Algyői-olajmező 556-os kútjából származó kőolaj,
- aszfaltén, amelyet az Algyői-olajmező 556-os kút nehéz frakciójának toluolos oldatából állítottam elő, n-hexánnal történő lecsapással.

Fotokatalizátorként P25-jelölésű, Degussa-gyártmányú, 50 m²/g fajlagos felületű titán-dioxidot, valamint Süd-Chemie (Németország) által forgalmazott Na-, ill. Ca-bentonitot alkalmaztam.

Az *emulgeált kőolaj* fotokatalitikus bontását TiO₂-fotokatalizátor híg (0,1 m/v %) vizes szuszpenziójában vizsgáltam H₂O₂ adagolásával. A kísérletekhez felhasznált, az Algyői-mezőről származó F2-jelű kőolajmintát 0,25 m/m % koncentrációban vízzel emulgeáltam. Az összeállított o/v típusú emulziókat 20 percig ultrahangos kezeléssel stabilizáltam.

A *β-naftol*, a *kőolaj*, és az *aszfaltén* fotokatalitikus bontását TiO₂/bentonit katalizátor-keverék tömény vizes szuszpenziójában végeztem. A mintákat annyi desztillált vízzel homogenizáltam, hogy a szuszpenziók nedvességtartalma ~25 %-os legyen.

2.2. Kísérleti módszerek

2.2.1. A N₂ adszorpció izotermák meghatározása

A minták fajlagos felületét -194 °C hőmérsékleten cseppfolyós nitrogénben határoztam meg N₂-gáz adszorpciójával, GEMINI 2375 típusú (Micromeritics, USA) automatikus szorpció berendezéssel. Ez a mérés technika lehetővé teszi az adszorpció és deszorpció izoterma automatizált (programozott) felvételét, és a deszorpció izotermából számítható az adszorbens pórusainak méreteloszlása is. A készülék a fajlagos felület BET-egyenlet szerinti meghatározásán kívül alkalmas a pórusméret-eloszlás meghatározására a 10–500 Å pórusméret-tartományban.

2.2.2. A röntgendiffrakció

Az aszfaltén/agyagásvány organokomplex minták diffrakciós vizsgálatát Philips PW 1820 diffraktométerrel tanulmányoztam szuszpenzió és por formában. (CuK_α-sugárzás, $\alpha = 0,154$ nm). A bázislaptávolságokat (d_L) a Bragg-egyenlet szerint számítottam a PC-APD 3,5 szoftver segítségével, $\pm 0,01$ nm pontossággal.

Az aszfaltén interkalációját in situ az adszorpció egyensúlyban ellenőriztem Mylar-fóliával borított mintatartóban 298 K-en.

2.2.3. A kisszögű röntgenszórás

A kisszögű röntgenszórást PW 1830 generátorral előállított CuK_α röntgensugárzással ($\lambda = 0,154$ nm) mértem. A primer sugarat Ni-szűrőn át vezettem a KCEC/3 típusú kompakt Kratky-kamerába, amelyben a sugár szélessége 1,5 cm, vastagsága 80 μ m volt. A felvételeket levegő atmoszférában készítettem 4–6 órán át. A szórt sugárzás intenzitását PW 1710 mikroprocesszorral vezérelt 100 μ m résszélességgel ellátott proporcionális detektorral mértem $2\Theta = 0,1 - 7^\circ$ szögterományban. A röntgenabszorpció intenzitás (A_S , A_B) az ún. mozgórés módszerrel határozható meg. Mivel a Kratky-kamerában mért $I_s(h)$ szórásfüggvény nem alkalmas a szerkezeti adatok meghatározására, ezért a mért eredeti függvényből (I_S) a háttér szórását (I_B) kivontam, korrekciót és normálást végeztem.

2.2.4. Az aszfaltén oldatadszorpció izotermák meghatározása

Zárható kémcsövekbe, 0,2–0,3 g adszorbenshez 10 ml térfogatú különböző kiindulási koncentrációjú aszfaltént adagoltam toluol/n-heptán oldatban. Az adszorpció egyensúly koncentrációját UVIKON 930 spektrofotométeren határoztam meg $\lambda = 600$ nm hullámhossznál.

2.2.5. A mikrokalimetriás mérések

Az immerziós nedvesedési entalpiákat LKB 2107 típusú izoterm szorpció mikrokaloriméterrel határoztam meg. A mérőcellába bemért aszfaltén/agyagásvány organokomplexeit 423 K-en, 10⁻³ torr nyomáson kezeltem elő, majd 0,5 ml immerziós folyadékkal árasztottam el.

2.2.6. Az infravörös spektroszkópiás vizsgálatok

Az adszorbenseken megkötött szerves anyagok kimutatása céljából 10 mg mintát tartalmazó standard KBr-pasztyát (150 mg) preparáltam. A minták

spektrumait a Bio-Rad Digilab Division FTS-65A/869 FT-IR spektrométeren vettem fel. A fotokatalitikus oxidáció kísérleti eredményeire a diffúz reflexió módszerét alkalmaztam, melynek során 20 mg mintát homogenizáltam 300 mg KBr-ban.

2.2.7. A deszorpció alkalmazása az aszfaltének eltávolítására dinamikus (áramlásos) körülmények között nagy hőmérsékleten és nyomáson

Az eluens folyadékot (toluol, 2,5; 5 és 10 v/v % Targon/toluol elegy) egy HPLC-pumpa segítségével áramoltattam az aszfalténtartalmú adszorbenssel megtöltött preparatív folyadékkromatográfiás oszlopon $P = 10, 40$ és 80 bar nyomásértékeknél, amelynek hőmérsékletét automatikus fűtésszabályozó rendszerrel a kívánt állandó hőmérsékleten ($T = 50, 90$ és 150 °C) tartottam. Az oszlopon áthaladó eluens folyadék spirálhűtőbe került, amelyhez egy nyomásmérő kapcsolódik. A nagynyomású folyadékot ezután expandáltattam egy nyomásszabályozó rendszerrel, és elektromágnessel vezérelt szeleppel a megfelelő időpontokban mintát vettem az elúciós folyadékból. Ezen folyadékban spektrofotometriásan ($\lambda = 600$ nm-nél) egy előzetes kalibrációs méréssorozat alapján meghatároztam az aszfaltén koncentrációját.

2.2.8. A fotokatalitikus oxidáció alkalmazása a szerves anyagok részleges eltávolítására

Fotokatalitikus oxidáció a TiO_2 -fotokatalizátor *híg vizes szuszpenziójában*: A kísérleteket TiO_2 0,1 m/v %-os vizes szuszpenziójában egy nagynyomású merülő higanygőzlámpával (150 W) működő 350 ml térfogatú fotoreaktorban $25 \pm 0,5$ °C hőmérsékleten intenzív hűtéssel hajtottam végre 10 órás besugárzással.

TiO_2 /bentonit katalizátor-keverék *tömény vizes szuszpenziójában* a szerves anyagok fotooxidációját 8 cm átmérőjű üvegtálban végeztem állandó, közelítően 15 mm-es szuszpenzió rétegvastagság mellett. A mintákat mágneses keverővel ellátott fénykamrába helyeztem, amelyben ~ 25 cm-re voltak a 150

W-os HANAU közepes nyomású higanygőzlámpától ($\lambda = 240 - 580$ nm). A napfényen történő vizsgálatokat június és július hónapokban végeztem.

Adott bevilágítási idők után a minták széntartalmát Euroglas-gyártmányú TOC 1200 analízátorral határoztam meg. A mérések pontossága a TOC-értékre vonatkoztatva: $\pm 1,0$ %.

3. Új tudományos eredmények

A/ Az aszfaltének adszorpciója és deszorpciója a különböző felületi tulajdonságú szorbenseken: Az aszfaltének adszorpcióját tanulmányozva különböző agyagásványokon (montmorillonit, kaolinit és illit), kvarcon, tárolóközeteken és porózus szorbensen (szilikagél), oldószerként toluolt alkalmazva, az alábbi megállapításokat tettem:

1. Az aszfaltének preferáltan adszorbeálódik a kaolinit felületén, míg illit-montmorillonit sorrendjében az adszorpció mértéke csökken. A kaolinit nagy adszorpciós kapacitása az ásvány nagy töltéssűrűségével magyarázható. Montmorilloniton az adszorpciós kapacitás kisebb, és a maximális adszorbeált mennyiség közel azonos a kvarcéval az ásvány tömegegységére vonatkoztatva. Megállapítottam, hogy a montmorillonit kis töltéssűrűsége miatt csak a külső felületen történik adszorpció, míg az interlamelláris térben nem adszorbeálódik az aszfaltén. A röntgenvizsgálatok szerint, az aszfaltének nem épül be a duzzadó montmorillonit interlamelláris terébe, vagyis interkaláció nem tapasztalható, az aszfaltének csak a külső felületeken adszorbeálódik.
2. Az adszorbensek szerkezetének, porozitásának változása jelentősen befolyásolja az adszorpciós és deszorpciós folyamatot. Toluolos közegből, különböző porozitású adszorbenseken vizsgálva az aszfaltén adszorpcióját megállapítottam, hogy a réteges ásványokhoz viszonyítva pórusos adszorbenseken a maximális adszorbeált mennyiség növekszik, hidrofobizált felületen viszont csökken.

3. Különböző polaritású közegben az aszfaltének oldékonyságát tanulmányozva kimutattam, hogy toluolos oldatban az aszfaltének peptizáltabb, míg n-heptán/toluol elegyben aggregáltabb szerkezete alakul ki a lecsapószer (n-heptán) jelenléte miatt. Az aszfaltének izotermája n-heptán/toluol elegyekből molekuláris és micelláris adszorpcióra utaló kétlépcsős lefutású montmorilloniton és kaoliniten. Az első lépcsőben az aszfaltén molekulák, a másodikban döntően aggregált formái adszorbeálódnak. A n-heptán mennyiségének növekedésével az adszorpciós egyensúly eltolódik, amely az aszfaltének oldékonyságának csökkenését és az adszorbeált mennyiség növekedését eredményezi.
4. A szorbeált aszfaltént tartalmazó ásványok és kőzetek fajlagos felülete kisebb, mint természetes állapotban. Az aszfaltének adszorpciója következtében ugyanis a pórusok eltömődnek, a N₂ adszorpciós–deszorpciós histerézis kisebb lesz az agyagásványok inklúziója és aggregálódása miatt. Ezen eredményeket a kisszögű röntgenszórásból számított Porod-reprezentáció eredményei megerősítik, mivel a pórusos rendszerre jellemző korrelációs hossz értéke növekszik. Mikrokalorimetriás mérések szerint, a kaoliniten és az illiten meghatározott immerziós hő értékeivel igazolom az aszfaltének hatására történő hidrofobizálási effektust. Az FT-IR elemzések alapján, a szénhidrogénrezgések tartományában, az aszfaltén/agyagásvány organokomplexek spektrumain az aszfaltének hidrofobizáló hatása a kaolinit esetében nagyobb sávin-tenzitással jelentkezik, mint a montmorilloniton.
5. Az aszfaltének eltávolításának egyik lehetséges módja a deszorpció. Mivel a toluolban történő elúció nem volt eredményes, ezért nagy nyomáson (P = 10, 40 és 80 bar) és nagy hőmérsékleten (T = 50, 90 és 150 °C), áramlásos rendszerben végeztem a kísérletet. A pórusos szilikagél felületén történt elúciós kísérletek szerint az aszfaltén szilikagélről történő deszorpciója nagymértékben függ az alkalmazott nyomástól és a peptizátor hatású, az aszfaltén szolubilitását elősegítő N-metil-pirrolidon adalékanyag koncentrációjától. A deszorpció az N-metil-pirrolidont is tartalmazó toluolos közegben nagyobb hatásfokú, mint toluolos közegben. Az adalékanyag elúciós hatékonysága az aszfaltén

peptizációs hatásával magyarázható. A nyomás növelése a peptizáció visszaszorítása miatt csökkenti az aszfaltén deszorpció hatékonyságát.

- B/ *A szorbenseken megkötött szerves anyagok fotokatalitikus oxidációja TiO₂-fotokatalizátorral:* A TiO₂ híg vizes szuszpenziójában az emulgeált kőolaj, a TiO₂-tartalmú bentonit tömény vizes szuszpenziójában a β-naftol, az aszfaltén és a kőolaj fotooxidációs lebontását tanulmányozva, az alábbi következtetéseket vontam le:
6. A vízben nem vagy nehezen oldódó szénhidrogén-származékok (kőolaj) TiO₂ 0,1 m/v %-os vizes szuszpenziójában történő fotokatalitikus lebontásához az emulgeálást alkalmaztam. A H₂O₂ 1 mól/l koncentrációban jelentősen növelte (50 %) a fotooxidáció mértékét azonos fotokatalizátor koncentráció esetén.
 7. A TiO₂/Ca-bentonit katalizátor-keverék tömény vizes szuszpenziójában (25 m/v %), a vízdékony β-naftol fotokatalitikus oxidációját tanulmányozva kimutattam, hogy a katalizátor-keverékek TiO₂-tartalmának növekedésével a lebomlott széntartalom nő, és a lebomlás hatékonysága maximumot ér el 75–80 %-os TiO₂-tartalom esetén. A tiszta TiO₂-katalizátorral lebomlott széntartalom megegyezik a mindössze 50–70 %-ban TiO₂-ot tartalmazó keverék esetében mért értékkel. Megállapítottam, hogy az eredeti Ca-bentonit is rendelkezik fotokatalitikus hatással, mert az UV-besugárzás hatására tömény vizes szuszpenziójában kismértékű fotokatalitikus bomlást tapasztaltam. Az FT-IR analízis szerint, tömény szuszpenziókban a β-naftolra jellemző sávok eltűnnek, amorf származék és telítetlen oxidált állapotú termékek maradnak a katalizátor-keverék felületén kétnapos UV-besugárzást követően. Hétnapos UV-besugárzás után viszont az eredeti, a kémiaiilag tiszta TiO₂ felületére jellemző FT-IR spektrumot kapom.
 8. A tömény szuszpenziókban kapott fotooxidációs kísérletek alapján megállapítottam, hogy a kőolaj és az aszfaltének fotodegradációja abban az esetben is jelentős, amikor a szénhidrogénnel szennyezett Na-bentonithoz TiO₂-fotokatalizátort kevertem 1:1 arányban. Egyértelműen kitűnik, hogy a Na-

bentonit vizes szuszpenziójában mind a kőolaj, mind az aszfaltén bomlik, tehát az agyagásvány fotokatalitikus hatása – különösen kezdetben – számottevő. Ez a magyarázata annak, hogy a titán-dioxid/Na-bentonit fotokatalizátor hatékonyabb a szénhidrogének lebomlására, mint a tiszta titán-dioxid, tehát ez esetben is szinergetikus hatás lép fel. Kimutattam, hogy a mesterséges és a természetes bevilágítás hatása között nincs számottevő különbség, a lebomlott mennyiség azonos mértékben növekszik a besugárzás idejével. Az aszfaltének esetében a bomlás mértéke jelentősen kisebb, feltehetően azért, mert az aszfaltének a kőolaj apoláris, legnagyobb molekulatömegű frakciói, és erősen adszorbeálódnak az agyagásványokon.

9. Az FT-IR spektrumok a szénhidrogének részleges, a β -naftol teljes mineralizációját bizonyítják, vagyis szén-dioxid és víz keletkezik. Az agyagásványok (Na- és Ca-bentonit) szinergetikus hatása a fotokatalitikus lebontásban a környezetbarát szorbens nagy fajlagos felületével (350–700 m²/g) és kiváló adszorpció tulajdonságaival is magyarázható.

Az értekezés anyagához kapcsolódó tudományos közlemények

1. **T. Pernyeszi**, Á. Patzkó, O. Berkesi, I. Dékány:
Asphaltene adsorption on clays and crude oil reservoir rocks.
Colloids and Surfaces A: 137 (1998) 373-384
2. **T. Pernyeszi**, Á. Patzkó, I. Dékány:
Asphaltene adsorption and desorption on clays and crude oil reservoir rocks.
In I. Lakatos: Novelties in Enhanced Oil and Gas Recovery,
Prog. of Mining and Oilfield Chem. Vol.1. p. 129-134
Akadémiai Kiadó, Budapest, 1999
3. **T. Pernyeszi**, I. Dékány:
Sorption and elution of asphaltenes from porous silica surfaces.
Colloids and Surfaces A: 194 (2001) 25-39

4. **T. Pernyeszi**, I. Dékány:
Photooxidation of oleic acid, toluene, asphaltene and crude oil in titanium dioxide aqueous suspensions.
In I. Lakatos: Novelties in Enhanced Oil and Gas Recovery,
Prog. of Mining and Oilfield Chem. Vol.3. p. 233-243
Akadémiai Kiadó, Budapest, 2002
5. **Pernyeszi T.**, Szabó T., Dékány I.:
Vizes közegben szolubilizált és emulgeált szerves molekulák fotooxidációs lebontása TiO₂ vizes szuszpenziókban.
Magyar Kémiai Folyóirat, 108 (5) (2002) 204-214
6. **T. Pernyeszi**, I. Dékány:
Photocatalytic degradation of hydrocarbons by sodium bentonite and TiO₂ photocatalyst in aqueous suspensions containing surfactant.
Colloids and Surfaces A: (beküldve)
7. **T. Pernyeszi**, I. Dékány:
Surface fractal and structural properties of layered clay minerals monitored by small angle X-ray scattering and low temperature nitrogen adsorption experiments.
Colloid and Polymer Science (közlésre elfogadva) (2002)
8. **Pernyeszi T.**, Patzkó Á., Dékány I.:
Szerves anyagok fotokatalitikus lebontása TiO₂-tartalmú tömény vizes agyagásvány szuszpenzióban.
Magyar Kémiai Folyóirat (közlésre elfogadva) (2002)

Előadások nemzetközi és hazai konferenciákon

1. I. Dékány, F. Berger, **T. Pernyeszi**, Á. Patzkó:
The influence of asphaltene sorption on the surface hydrophobicity of clay minerals.

- The Fourteenth European Chemistry at Interfaces Conference,
Antwerpen, Belgium, October 21-25, 1996, Book of Abstracts, p. 15.
2. **Pernyeszi T.:**
Aszfaltének adszorpciója agyagásványokon és márgákon.
Az MFT Agyagásványtani Szakosztály és a MAE Talajtani Társaság
Talajásványtani Szakosztály közös rendezvénye: Adsorpció és ioncsere talaj-
és kőzetalkotókon,
Budapest, 1996. november 25.
 3. **T. Pernyeszi, Á. Patzkó, I. Dékány:**
Asphaltene adsorption on clay minerals and oil reservoirs.
The First International Conference of Interfaces Against Pollution,
Wageningen, Netherlands, August 10-13, 1997, Abstracts, p. 29.
 4. **Pernyeszi T.:**
Aszfaltének hidrofobizáló hatása agyagásványokon és márgákon.
A Magyarhoni Földtani Társulat (MFT) Mérnökgeológiai és Környezet-
földtani Szakosztálya szervezésében: A geokörnyezet szerepe a terület-
fejlesztésben és településrendezésben,
Szeged, 1997. szeptember 25-26.
 5. **Pernyeszi T.:**
Aszfaltének hidrofobizáló hatása agyagásványokon.
XX. Kémiai Előadói Napok,
Szeged, 1997. október 13-15.
 6. **T. Pernyeszi, Á. Patzkó, I. Dékány:**
Asphaltene adsorption and desorption on crude oil reservoir rocks.
The Sixth Wo. Ostwald-Kolloquium der Kolloid-Gesellschaft,
Jülich, Germany, June 4-6, 1998, Abstracts of Papers 49, p. 137.
 7. **T. Pernyeszi, Á. Patzkó, I. Dékány:**
Asphaltene adsorption and desorption on crude oil reservoir rocks.
Proceedings of the Sixth Symposium of Mining Chemistry,
Siófok, Hungary, September 27-30, 1998, p. 89-94.
 8. **T. Pernyeszi, Á. Patzkó, I. Dékány:**
Asphaltene adsorption and desorption on crude oil reservoir rocks.
The Sixth Symposium Analytical and Environmental Problems,
Szeged, Hungary, September 30, 1999, p. 64-69.
 9. **Pernyeszi T.:**
Aszfaltének megkötődése és extrakciója talajkomponenseken.
XXII. Kémiai Előadói Napok,
Szeged, 1999. november 1-3., Előadás-összefogl., p. 73-75.
 10. **I. Dékány, T. Pernyeszi, K. Mogorósi, J. Németh:**
Preparation of semiconductor intercalated in clays and
their photocatalytic properties.
The Thirteenth International Conference on Photochemical Conversion
and Storage of Solar Energy (IPS-2000),
Snowmass, Colorado, July 30- August 4, 2000, Abstr. p. W8-O6.
 11. **T. Pernyeszi, I. Dékány:** Adsorption of organic pollutants on clays
and their photooxidative degradation by TiO_2 photocatalyst.
The Third International Conference of the Kolloid-Gesellschaft e.V.,
Colloids 2000,
Budapest, Hungary, September 25-28, 2000, Abstr. p. 154.
 12. **Pernyeszi T.:**
Szénhidrogén-származékok adszorpciója, deszorpciója agyagásványokon és
fotokémiai lebontásuk TiO_2 -fotokatalizátoron.
Az MTA Kolloidkémiai és Anyagtudományi Munkabizottsága és a Magyar
Kémikusok Egyesülete Kolloidkémiai Szakosztályának ülése,
Balatonvilágos, 2001. május 17-18.

13. **T. Pernyeszi**, Á. Patzkó, I. Dékány:
Adsorption and photocatalytic decomposition of crude oil hydrocarbons
in soil suspensions.
The Second International Conference of Interfaces Against Pollution,
Miskolc-Lillafüred, Hungary, May 27-30, 2002, Abstr. p.149.
14. **T. Pernyeszi**, B.H. Rayes, I. Lakatos:
Comparative study of asphaltene adsorption on reservoir rocks
under static and dynamic conditions.
The Eighth Conference on Colloid Chemistry,
Keszthely, Hungary, September 18-20, 2002, Abstr. p. 105.
15. B.H. Rayes, **T. Pernyeszi**, I. Lakatos:
Comparative study of asphaltene adsorption on formation rocks
under static and dynamic conditions.
The SPE International Symposium in Oilfield Chemistry,
Houston, U.S.A., February 5-7, 2003 (elfogadott)
16. B.H. Rayes, **T. Pernyeszi**, I. Lakatos:
Adsorption of asphaltenes on formation rocks and their effect on wettability.
The Thirteenth SPE Middle East Oil Show and Conference,
Bahrain, March 22-25, 2003 (elfogadott)