

# Lignineredetű platformvegyületek hidrokonzverziója oxidhordozós Ni katalizátorokon

**Novodárszki Gyula<sup>a</sup>, Szabó Blanka<sup>a</sup>, Barthos Róbert<sup>a</sup>, Solt Hanna<sup>a</sup>,  
Lónyi Ferenc<sup>a</sup>, Valyon József<sup>a</sup>, Deka Dhanapati<sup>b</sup>, Someus Edward<sup>c</sup>,  
Kaszonyi Alexander<sup>d</sup>, Mihályi R. Magdolna<sup>a</sup>**



<sup>a</sup>TTK, Anyag- és Környezetkémiai Intézet, Megújuló Energia Kutatócsoport  
1117 Budapest, Magyar tudósok körútja 2.

<sup>b</sup>Biomass Conversion Laboratory, Department of Energy, Tezpur University, Assam, India

<sup>c</sup>3-R BioPhosphate Kft., Kajászó

<sup>d</sup>STU in Bratislava, Slovak Republik

**XXVIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia, 2022. október 27–29, Nagyvárad**



NEMZETI KUTATÁSI, FEJLESZTÉSI  
ÉS INNOVÁCIÓS HIVATAL



ELTE  
EÖTVÖS LORÁND  
TUDOMÁNYEGYETEM

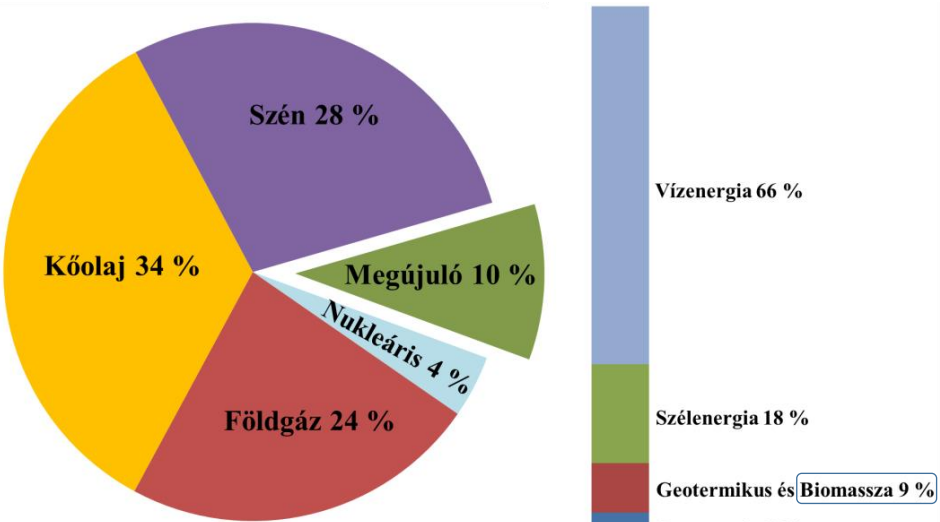


NEMZETI KUTATÁSI, FEJLESZTÉSI  
ÉS INNOVÁCIÓS HIVATAL

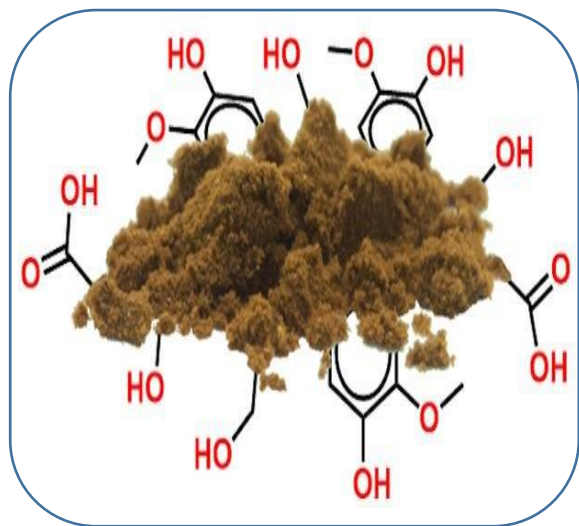
AZ NKFI ALAPBÓL  
MEGVALÓSULÓ  
PROJEKT

# A lignocellulóz mint szén- és energiaforrás

## Napjaink szén- és energiaforrásai



Az energiaforrások megoszlása  
(BP Statistical Review of World Energy)

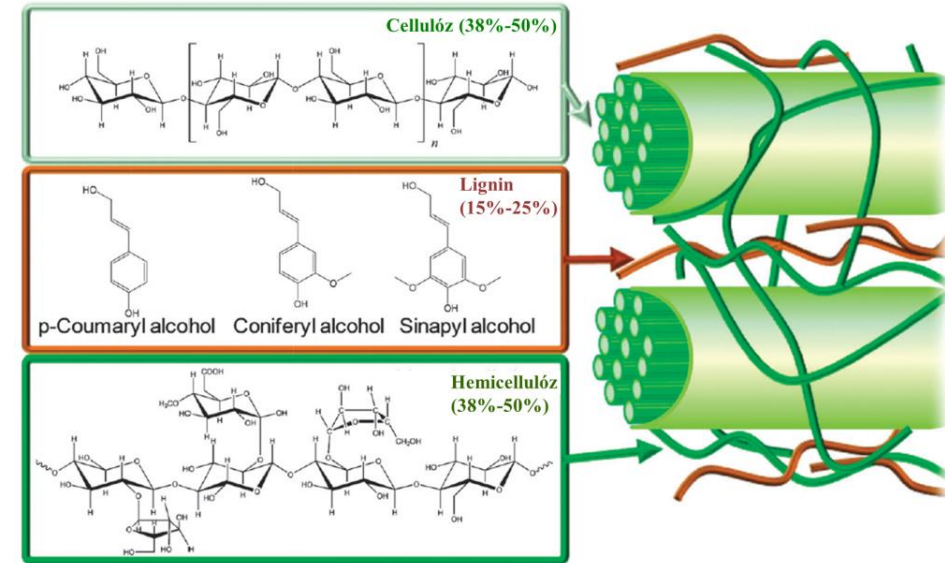


Lignin

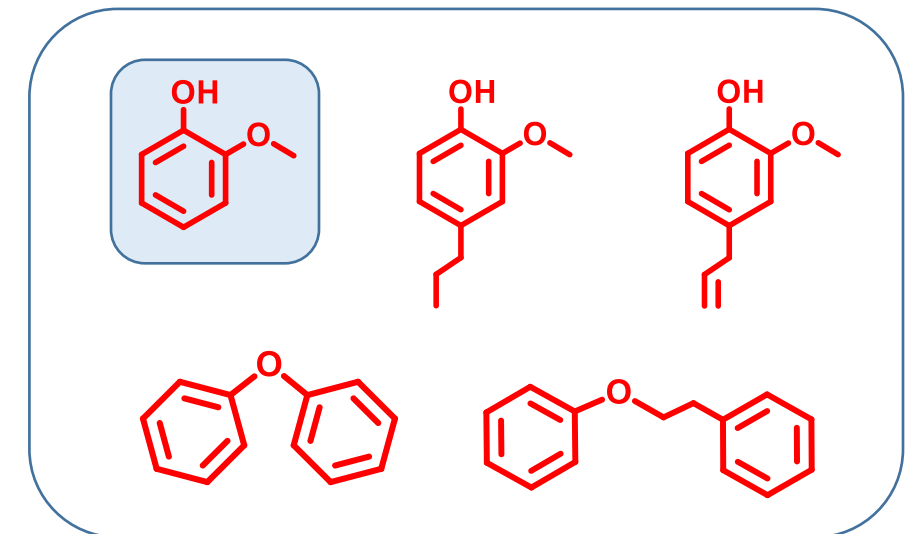
kémiai/termokémiai

depolimerizálás

## A lignocellulóz felépítése

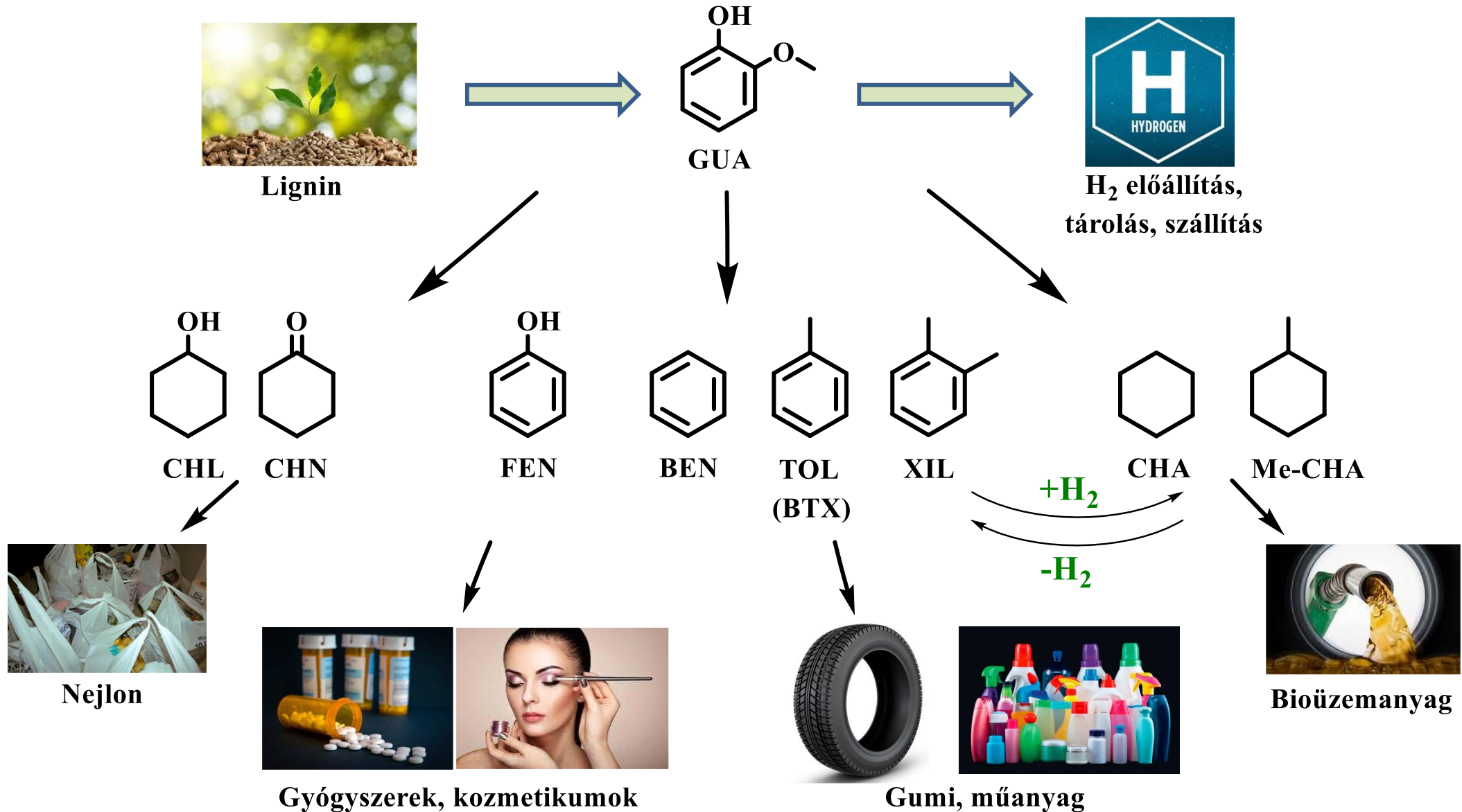


Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 8075



Fenolszármazékok

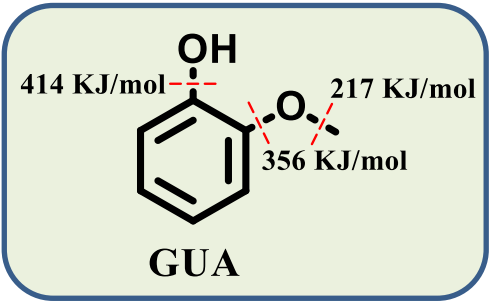
# Gvajakol átalakításából előállított termékek



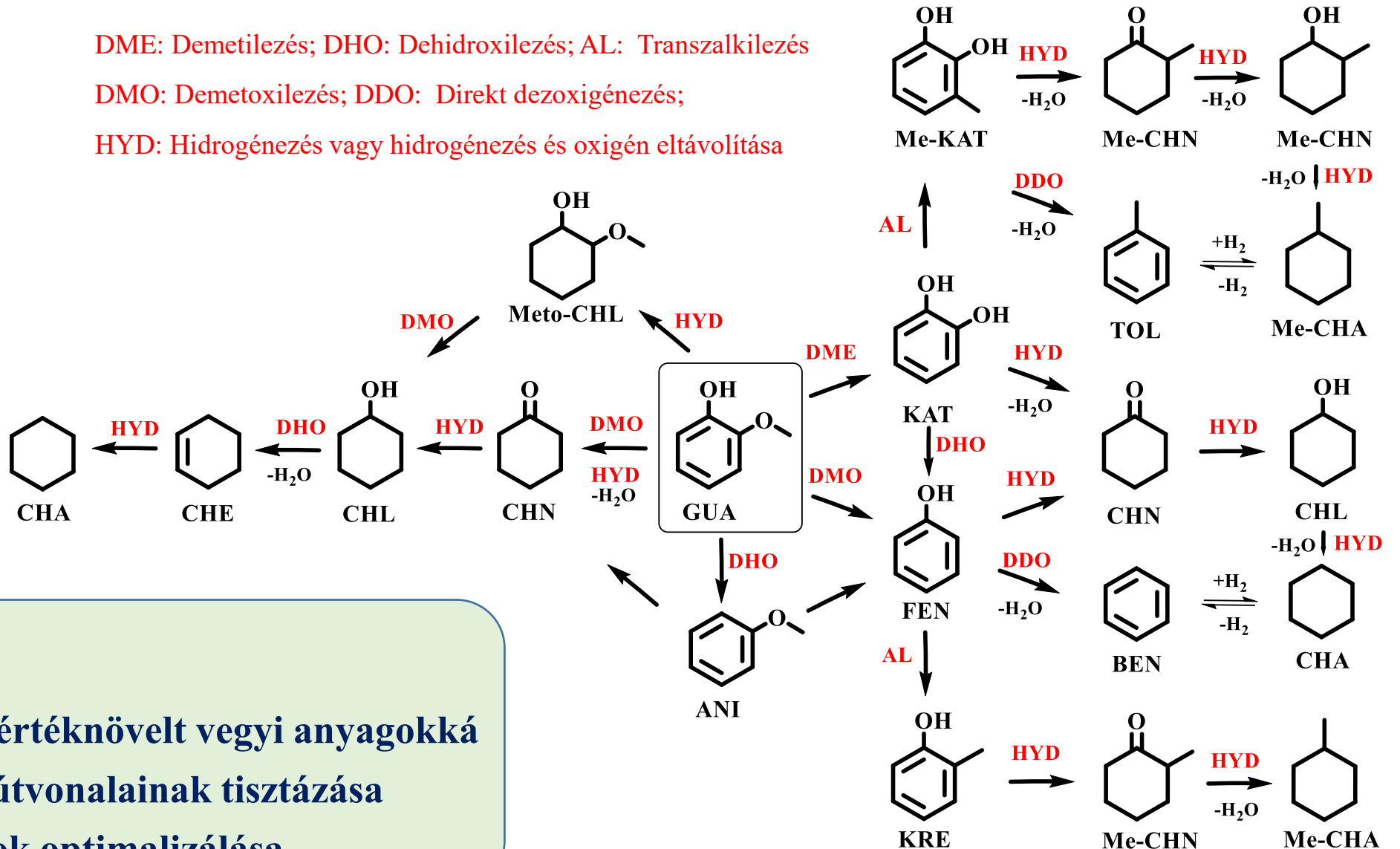
➤ A gvajakolból előállított termékek helyettesíthetik a fosszilis eredetű anyagokat

# A gvajakol hidrodeoxigénezésének reakcióútjai

## C-O kötések



DME: Demetilézés; DHO: Dehidroxilezés; AL: Transzalkilezés  
DMO: Demetoxilezés; DDO: Direkt deoxigénezés;  
HYD: Hidrogénezés vagy hidrogénezés és oxigén eltávolítása



## Célok:

- a GUA átalakítása értéknövelt vegyi anyagokká
- a termékképződés útvonalainak tisztázása
- a HDO katalizátorok optimalizálása

# Alkalmazott katalizátorok és előállításuk

Katalizátor	Prekurzor	Hordozó (gyártó)
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Alfa Aesar)
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (P)	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Alfa Aesar) H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> oldattal impregnált, szárított és kalcinált (550 °C, 4h)

➤ Impregnálás: fémsó oldat

➤ Kalcinálás: 450 °C, 4 h → NiO

➤ In situ redukció: 450 °C, 2 h, H<sub>2</sub> → Ni<sup>0</sup>

➤ A katalitikus méréseket folyamatos, átáramlásos csőreaktorban végeztem oldószer jelenléte nélkül

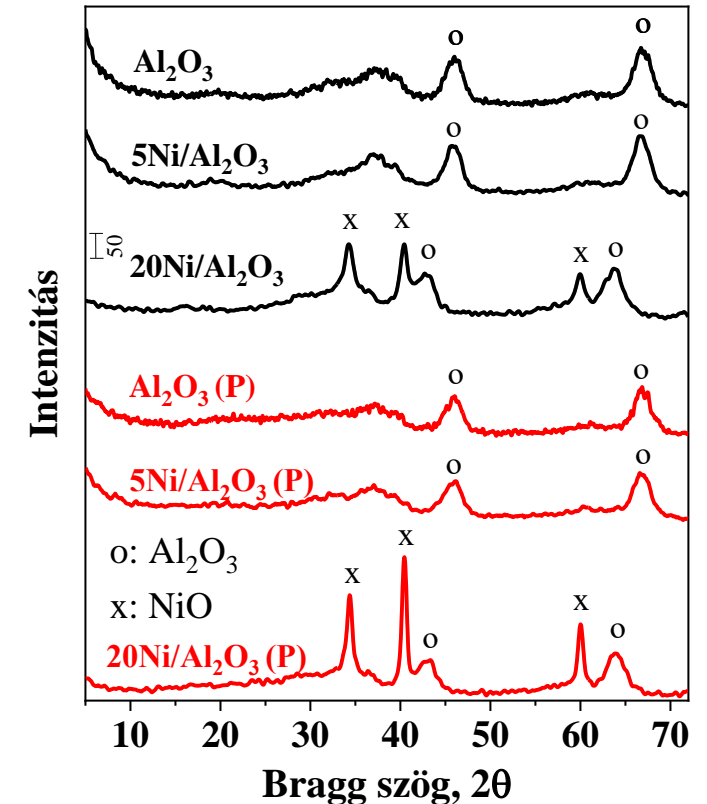
# Katalizátorok jellemzése

## Fém- és foszfortartalom; Fajlagos felület (SSA)

Hordozók és katalizátorok	Fém-tartalom wt%	Foszfor-tartalom wt%	SSA m <sup>2</sup> /g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	196
5Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.21	-	192
20Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.87	-	190
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (P)	-	4.85	167
5Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (P)	5.06	4.82	165
20Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (P)	20.12	4.82	160

- A fémtartalommal nem változik a fajlagos felület
- Az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hordozó impregnálása H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oldattal csökkenti a fajlagos felületet

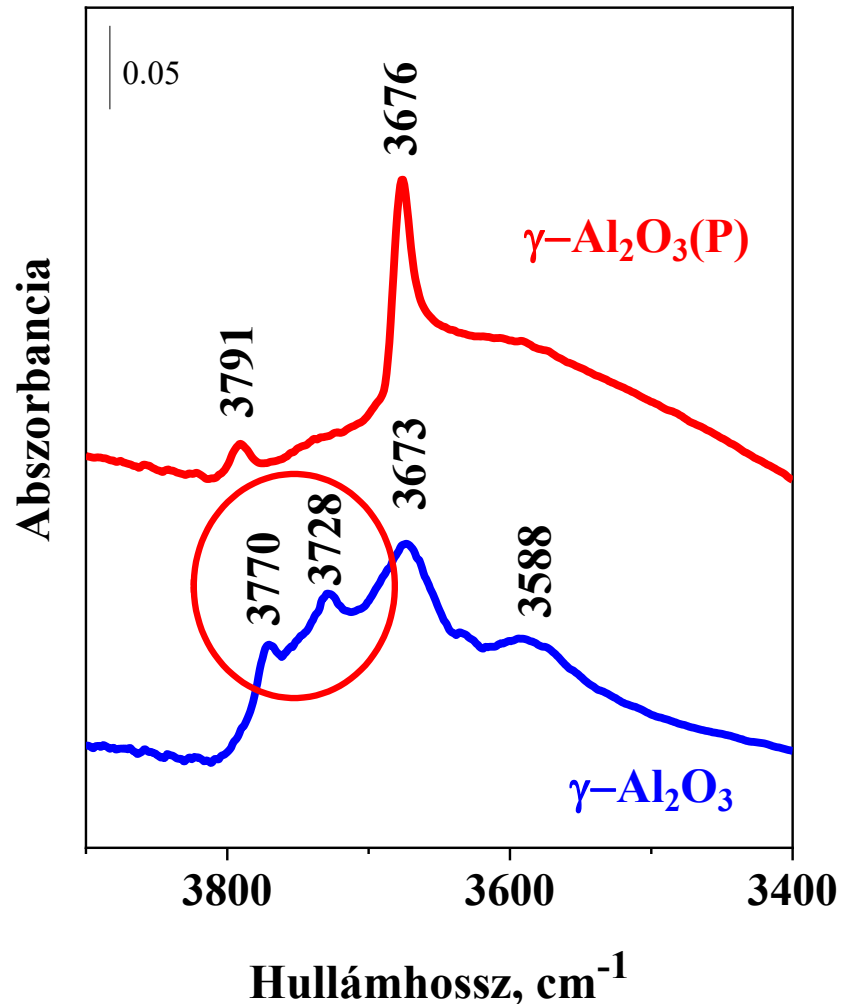
## Röntgendiffrakció(XRD)



- Az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> az egyetlen kimutatható fázis az alacsony fémtartalmú katalizátorokon (NiO kristallitok nagy diszperzitása)
- A 20Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és 20Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P) katalizátorokon láthatók a NiO kristallitok (~30 nm)

# A foszfátolt $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ felületi szerkezete

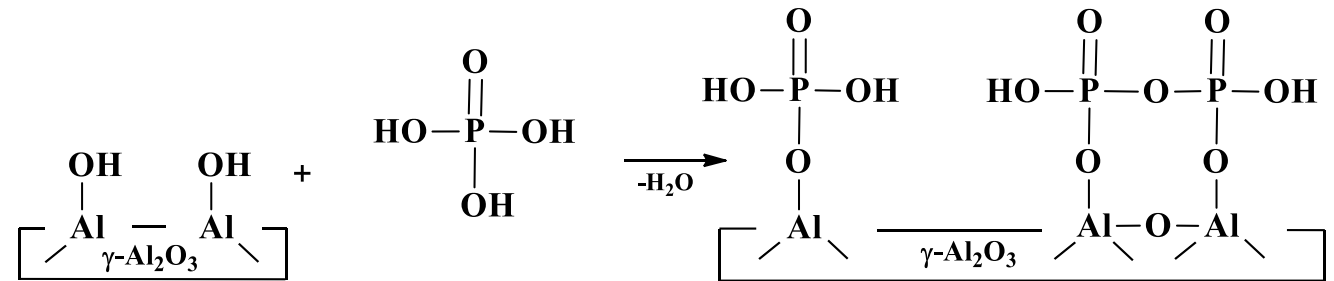
FT-IR spektrumok a  $\nu_{\text{OH}}$  rezgések tartományában (ev. 450 °C, 1 h)



A foszforsav reakcióba lép az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hidroxilcsoportjaival



monomer és polimer foszfátfajták képződnek<sup>a</sup>



OH csoportok (G. Busca, Cat. Today 226 (2014) 2.)

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{P})$

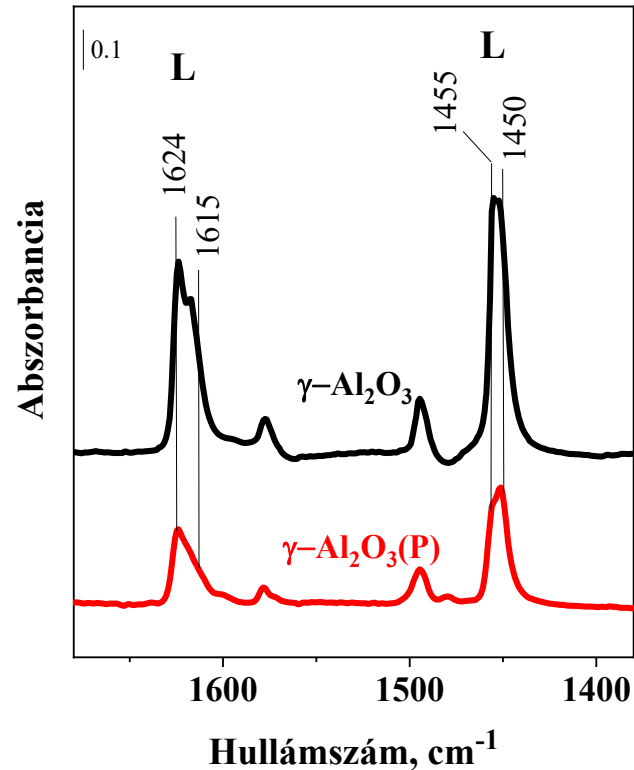
- 3791  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-OH}$ , (terminális)<sub>tetr</sub>
- 3676  $\text{cm}^{-1}$ , P-OH foszfátokon

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

- 3770  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\square\text{-O-Al}^{\text{IV}}\text{-OH}$ , (terminális)<sub>tetr</sub> hibahelyekkel
- 3728  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-OH}$ , (terminális)<sub>oct</sub> hibahelyekkel és anélkül
- 3673  $\text{cm}^{-1}$ , Al-O(H)-Al, hidas
- 3588  $\text{cm}^{-1}$ , hármashidas

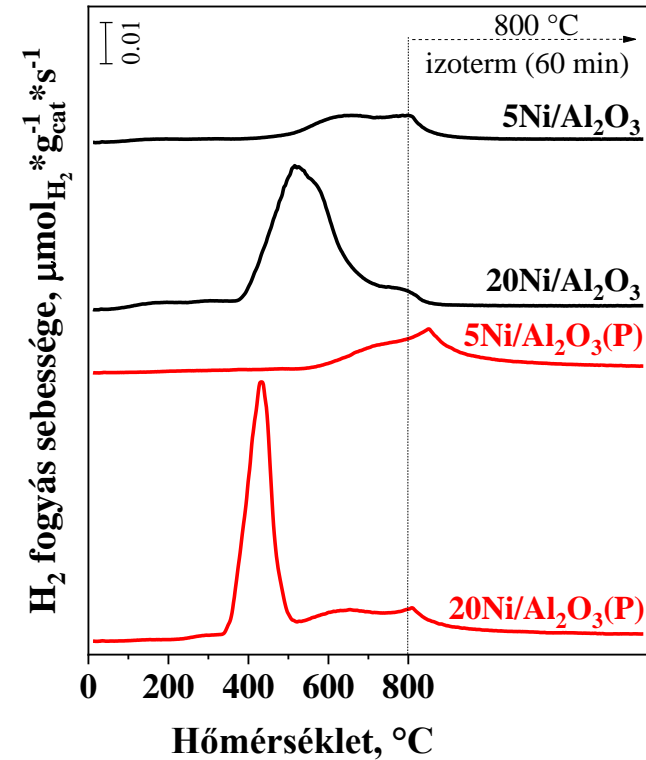
# Katalizátorok savassága és redukálhatósága

## Adszorbeált piridin FT-IR spektruma



- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (P) hordozón az 1450, 1455  $\text{cm}^{-1}$  és 1615, 1624  $\text{cm}^{-1}$  sávok intenzitása kisebb → kevesebb Lewis sav centrum
- A  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -es kezelés csökkenti az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozó Lewis savasságát

## Hőmérséklet programozott redukció ( $\text{H}_2$ -TPR)

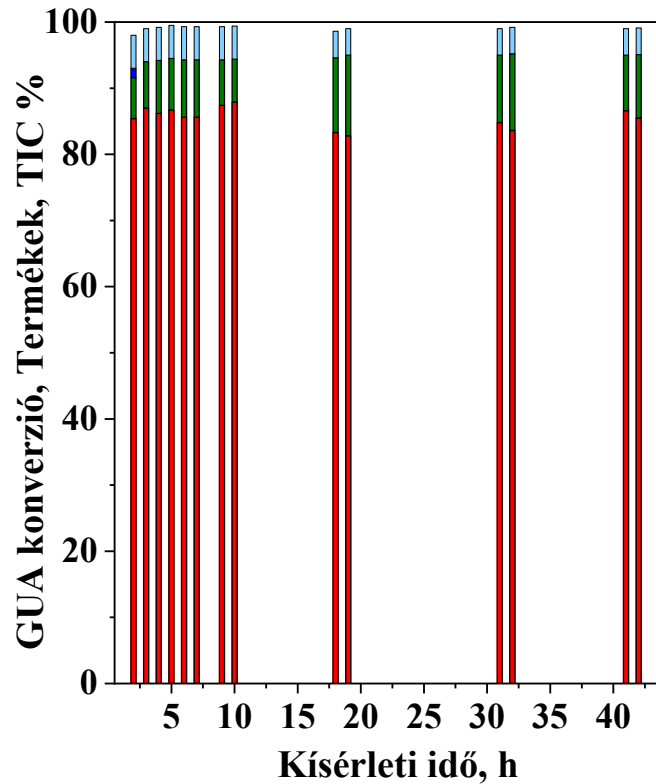


- A redukció mértéke 450 °C-on:
  - 5Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ~ 4.5 % of Ni (H/Ni=0.09)
  - 5Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (P) ~ 0.5% (H/Ni=0.01)
  - 20Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ~ 68 % (1.37 H/Ni)
  - 20Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (P) ~ 65 % (1.3 H/Ni)

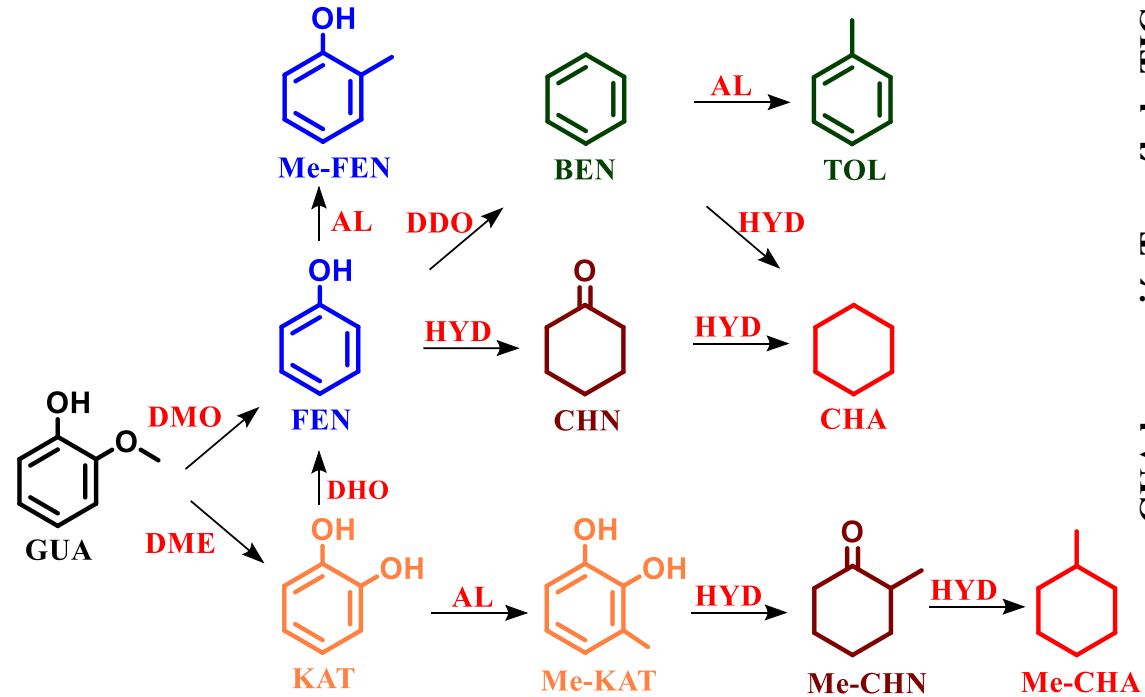
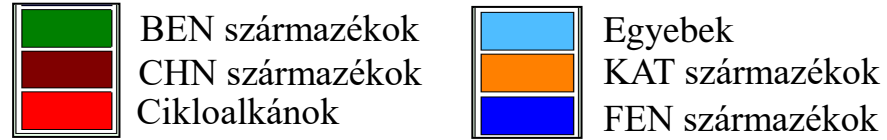


# 20Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátor aktivitása

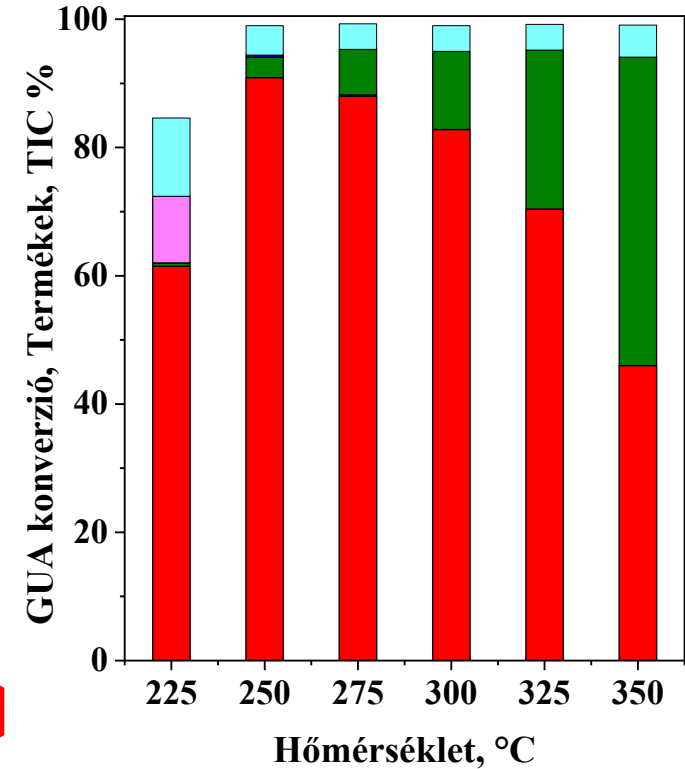
## Stabilitás



300 °C, 10 bar, 1 g<sub>cat</sub>/g<sub>GUA</sub>\*h, H<sub>2</sub>/GUA = 20



## Hőmérséklet hatása



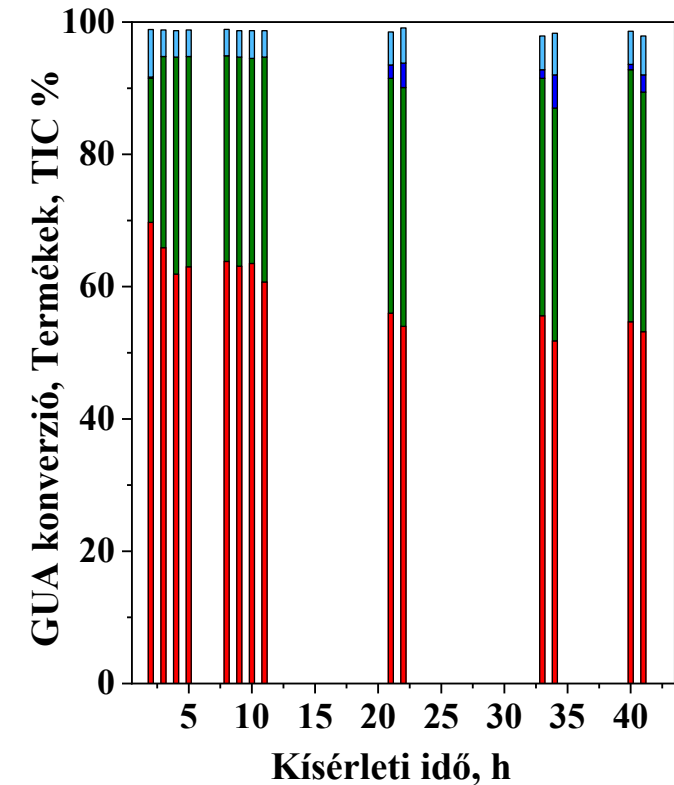
10 bar, 1 g<sub>cat</sub>/g<sub>GUA</sub>\*h, H<sub>2</sub>/GUA = 20

- A katalizátor aktivitása és szelektivitása nem változik a kísérleti idővel
- Oxigénmentes vegyületek keletkeznek 300 °C-on

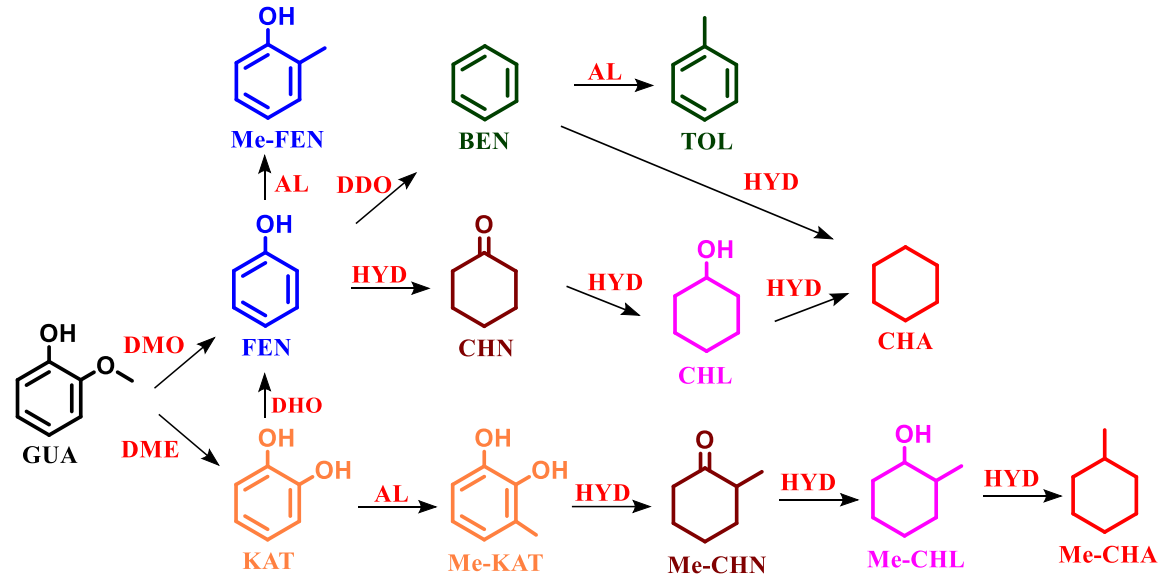
- 225 °C-on CHL származékok is megjelennek a termékelegyenben
- Hőmérséklet emelésével a benzolok hozama nő

# 5Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátor aktivitása

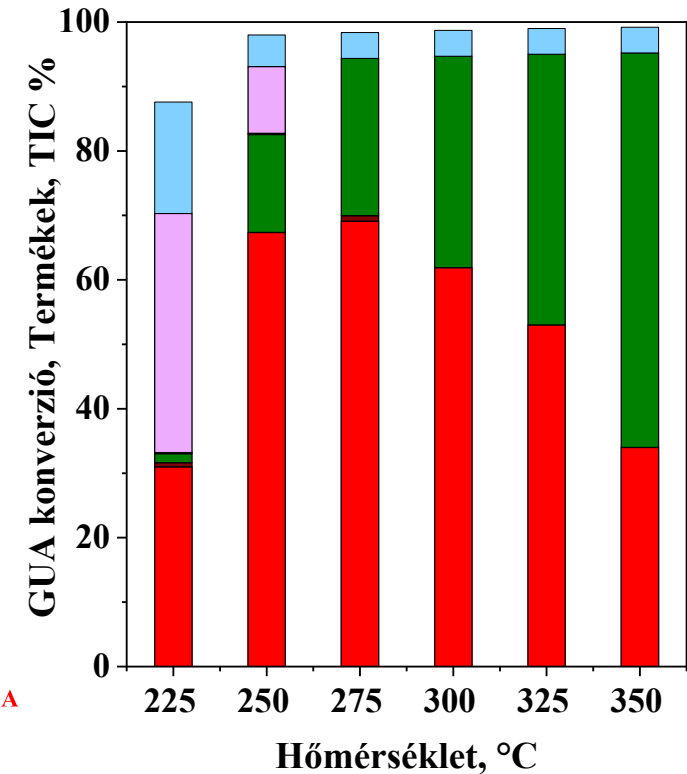
## Stabilitás



300 °C, 10 bar, 1 g<sub>cat</sub>/g<sub>GUA</sub>\*h, H<sub>2</sub>/GUA = 20



## Hőmérséklet hatása

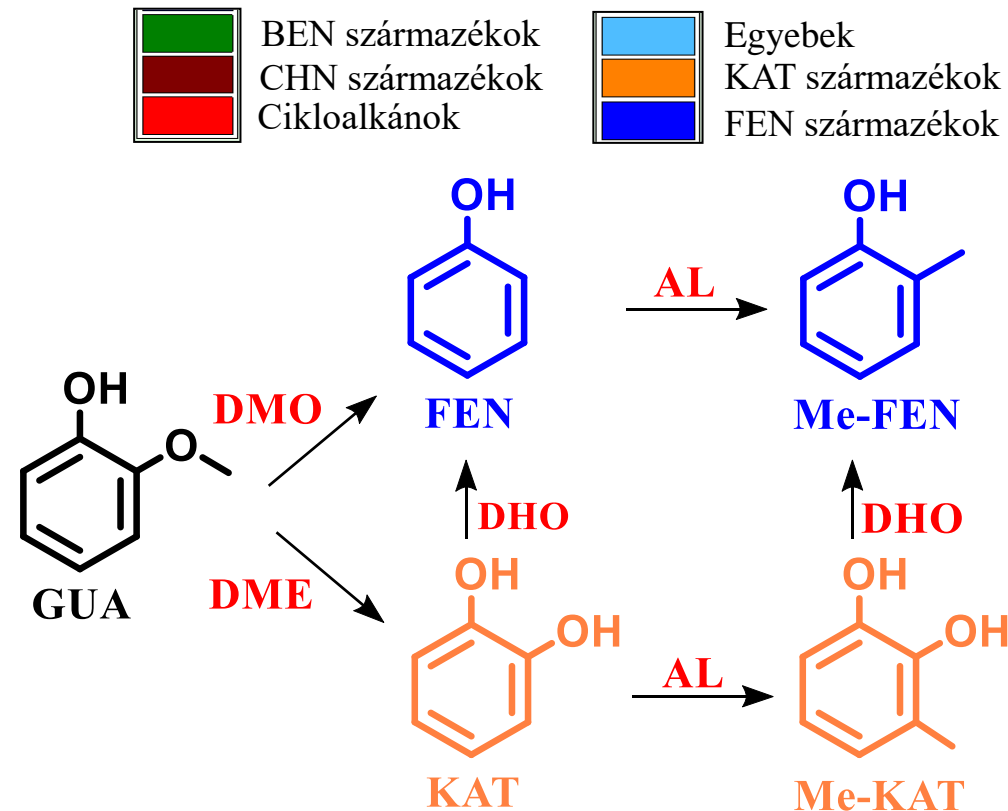
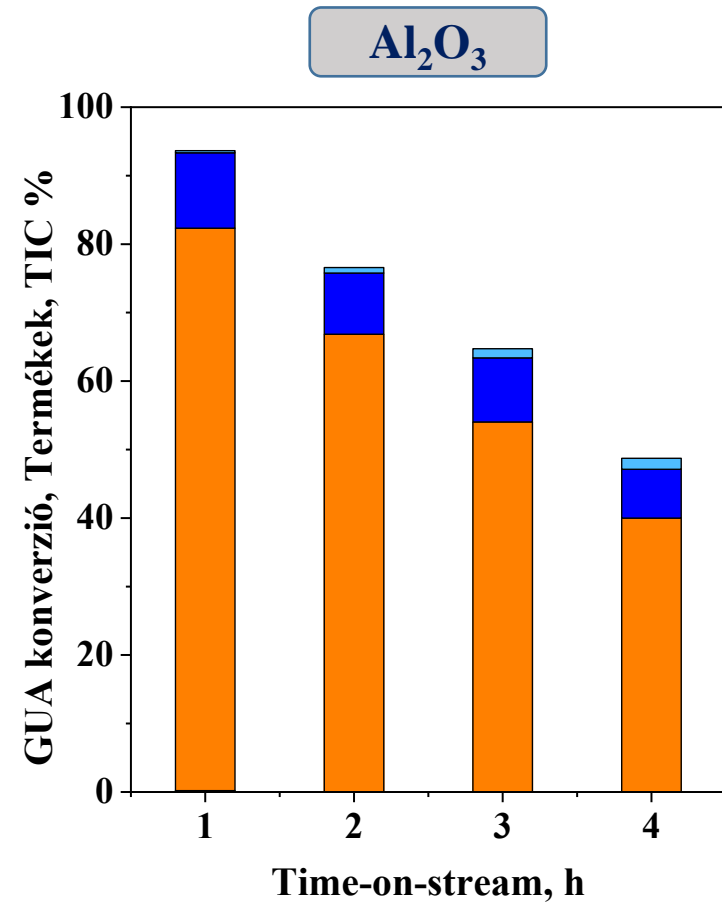


10 bar, 1 g<sub>cat</sub>/g<sub>GUA</sub>\*h, H<sub>2</sub>/GUA = 20

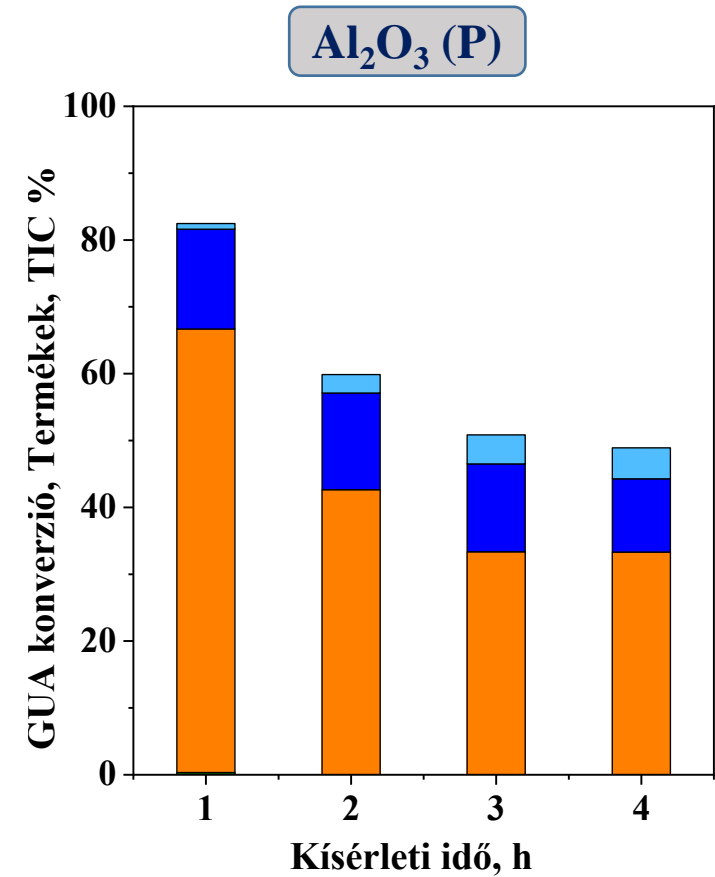
- A katalizátor aktivitása és szelektivitása nem változik a kísérleti idővel
- Oxigénmentes vegyületek keletkeznek 300 °C-on

- 225 °C-on ciklohexanolok voltak a fő termékek
- Hőmérséklet emelésével a benzolok hozama nő

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (P) hordozók aktivitása



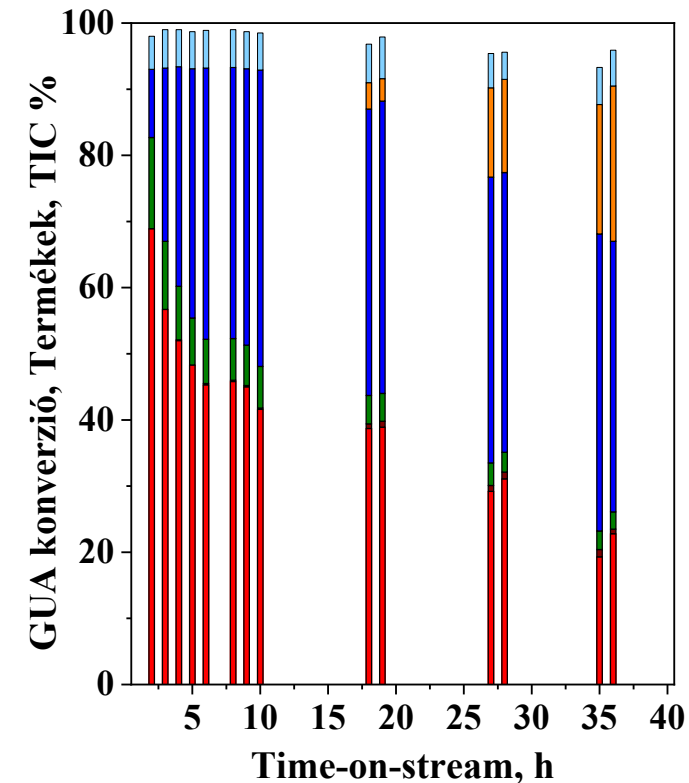
300 °C, 10 bar, 1 g<sub>cat</sub>/g<sub>GUA</sub> \*h, H<sub>2</sub>/GUA=20



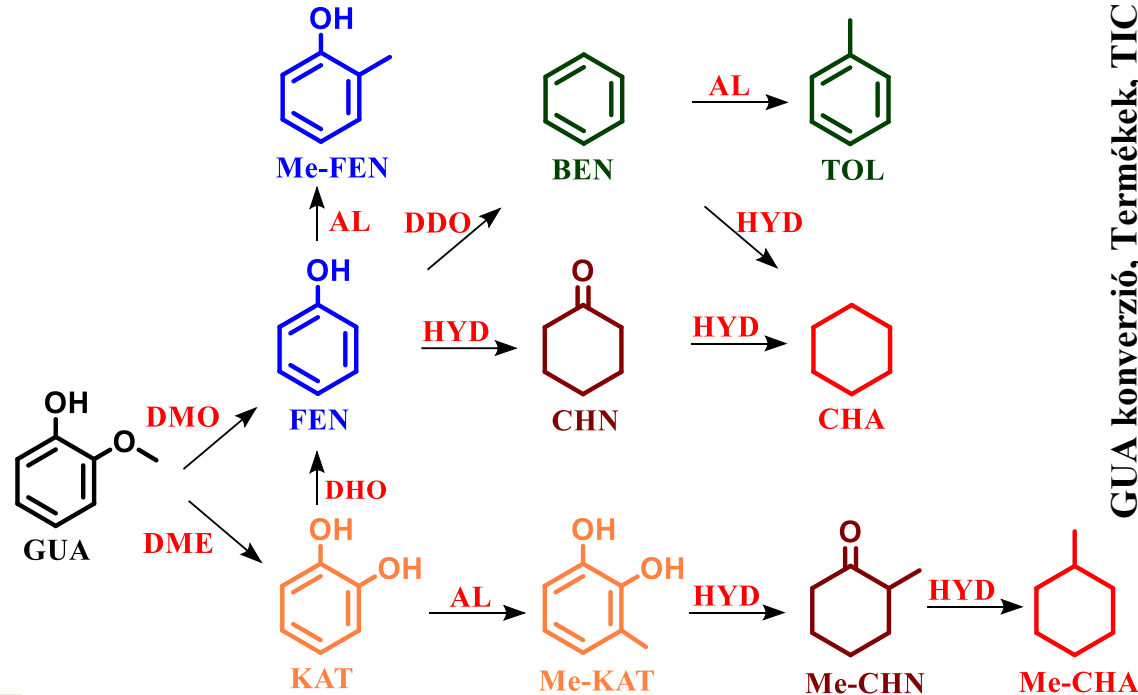
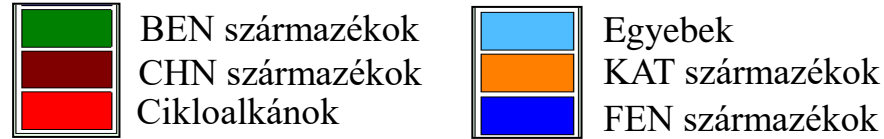
- Demetilezés (DME) és alkilezés (AL) a fő reakció, KAT származékok képződnek
- Demetoxilezés (DMO) és dehidroxilezés (DHO) is lejátszódik FEN származékok is képződtek

# 20Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P) katalizátor aktivitása

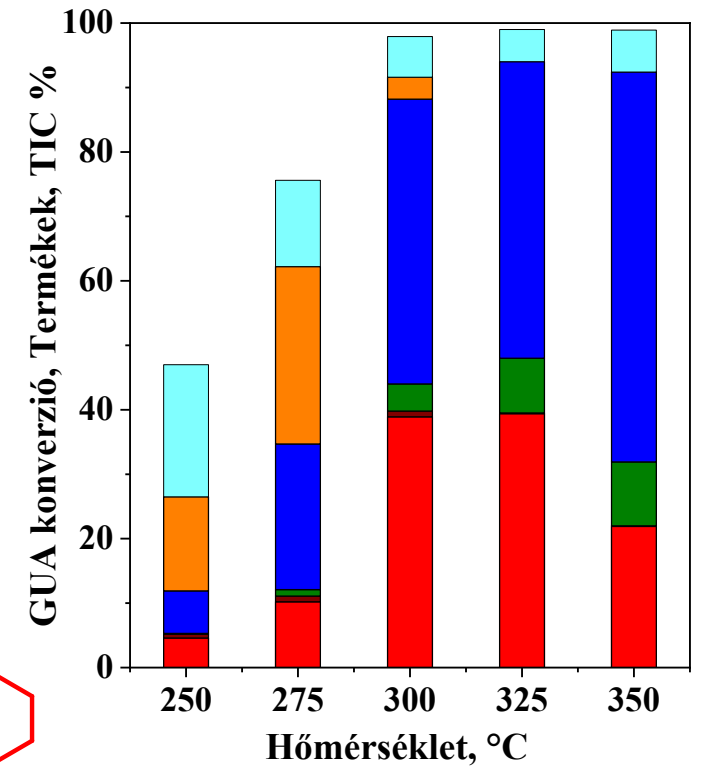
## Stabilitás



300 °C, 10 bar, 1 g<sub>cat</sub>/g<sub>GUA</sub> \*h, H<sub>2</sub>/GUA=20



## Hőmérséklet hatása



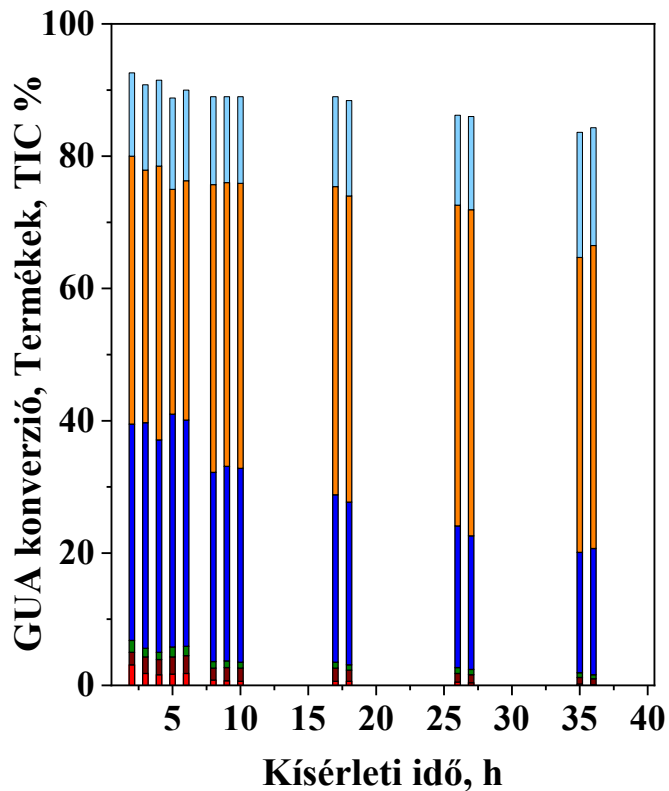
10 bar, 1 g<sub>cat</sub>/g<sub>GUA</sub> \*h, H<sub>2</sub>/GUA=20

- A katalizátor szelektivitása változik a kísérleti idővel
- Fenolok keletkeznek a módosított 20Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P) katalizátoron
- Katekol származékok is megjelennek a termékelegyben

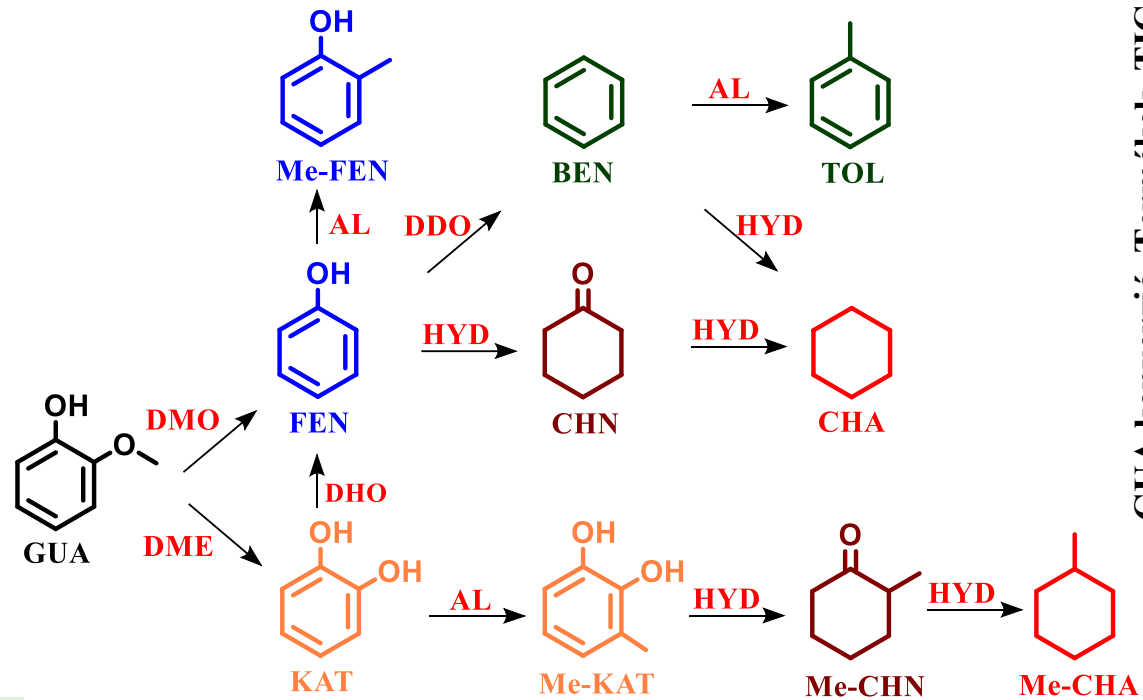
- A FEN származékok mennyisége nő a hőmérséklet emelésével

# 5Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P) katalizátor aktivitása

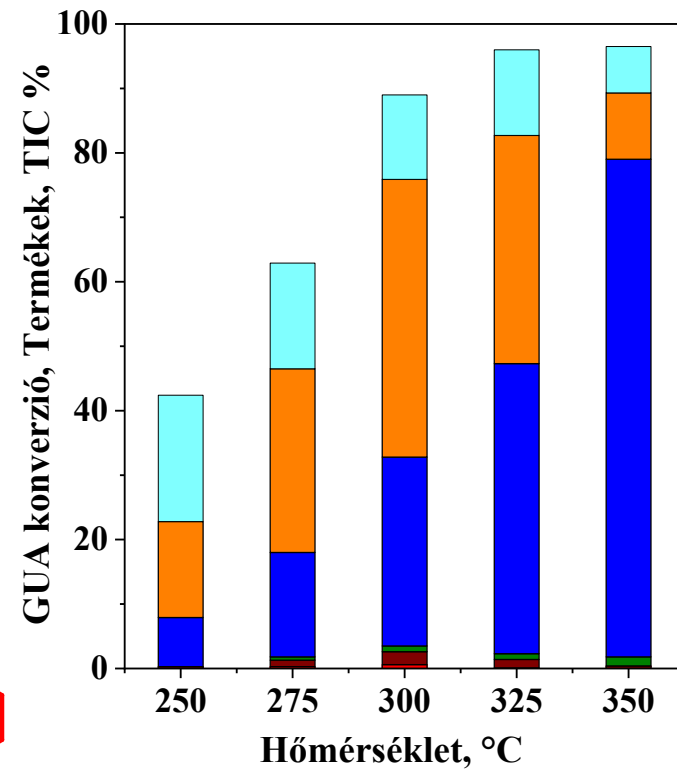
## Stabilitás



300 °C, 10 bar, 1 g<sub>cat</sub>/g<sub>GUA</sub> \*h, H<sub>2</sub>/GUA=20



## Hőmérséklet hatása



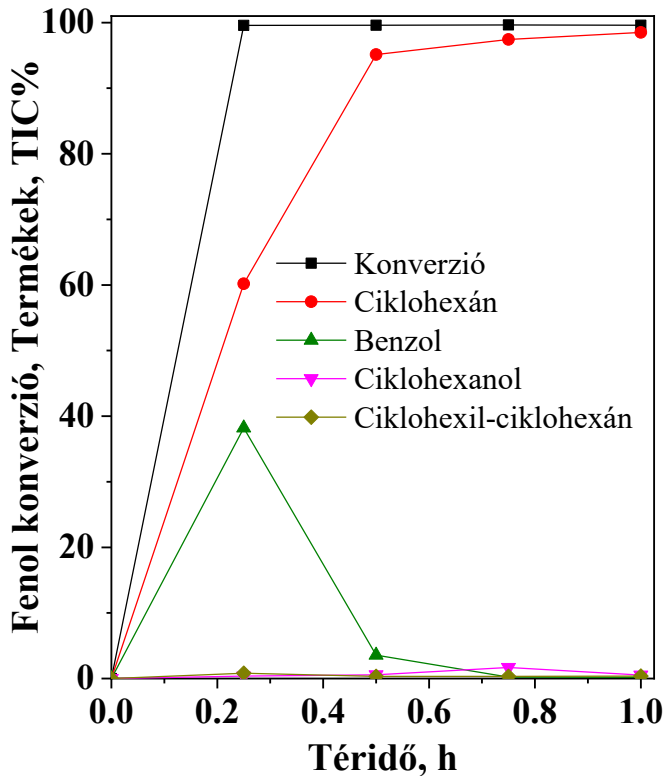
10 bar, 1 g<sub>cat</sub>/g<sub>GUA</sub> \*h, H<sub>2</sub>/GUA=20

➤ Katekol származékok keletkeznek a módosított 5Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P) katalizátoron

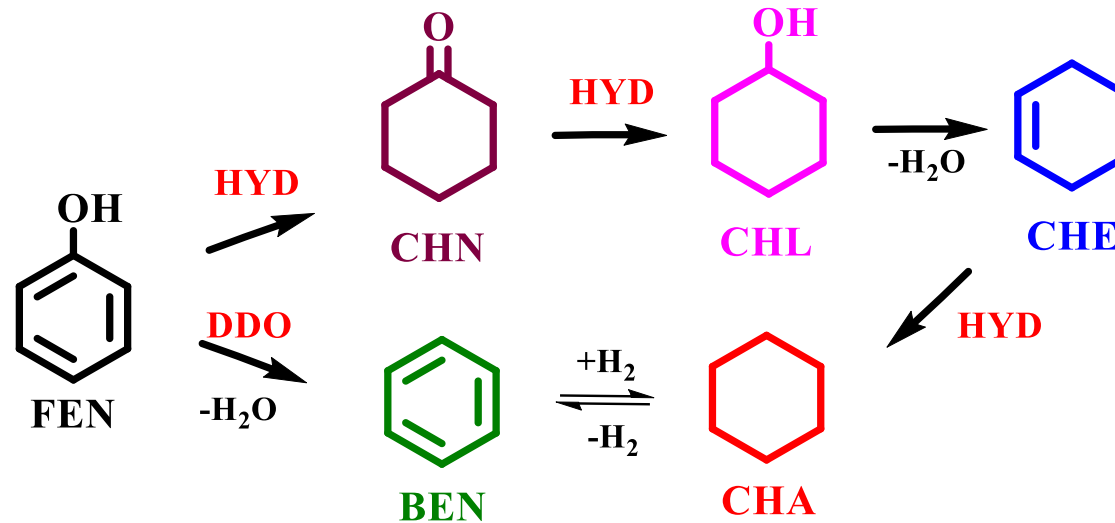
➤ A FEN származékok mennyisége nő a hőmérséklet emelésével

# Fenol hidrokonzverziója $20\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ és $20\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{P})$ katalizátorokon

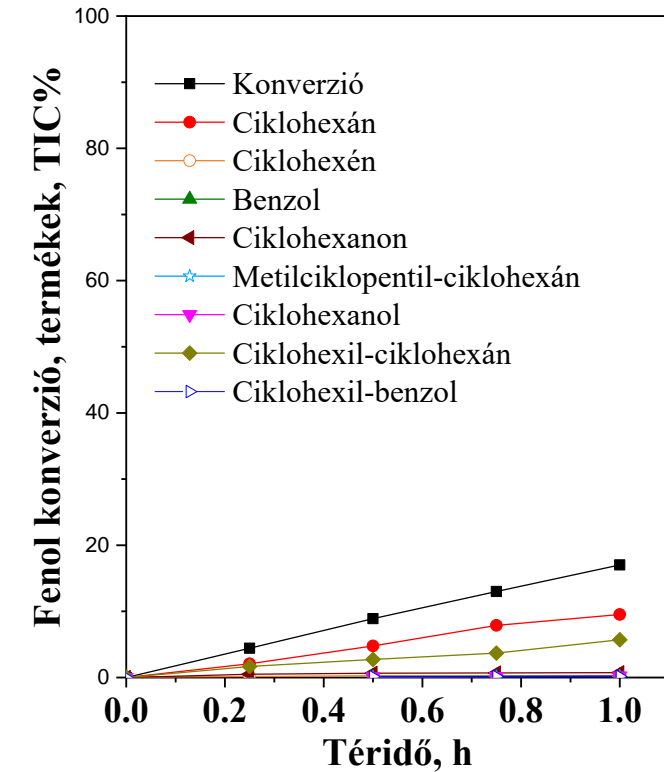
$20\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$



200 °C, 1 bar, H<sub>2</sub>/FEN=20



$20\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{P})$



- Kis téridőnél BEN is megjelenik a termékelegyen
- A FEN hidroxidoxigénezése BEN köztiterméken keresztül megy végbe

- A foszforsavval módosított katalizátor hidroxidoxigénező aktivitása gyengébb
- Az aromásgyűrű hidroxidoxigénezése visszaszorul

# Fenol hidrokonzverziójának lehetséges útvonalai

OH csoport  $\sigma$ -kötés adszorpciója

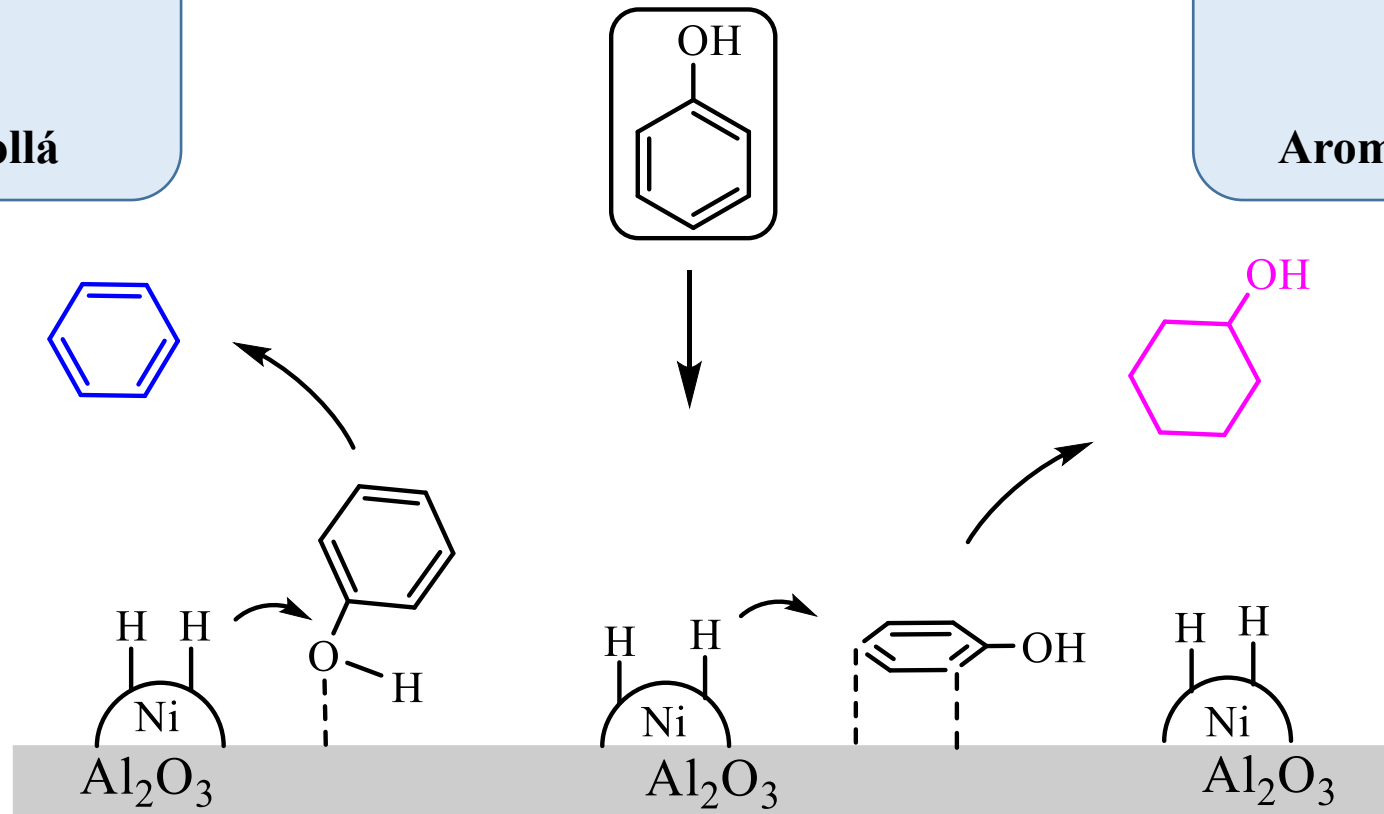


Hidrogenolízis benzollá

$\pi$ -kötés adszorpciója



Aromás gyűrű hidrogénezése



- A katalizátor felületi tulajdonságai kulcsszerepet játszanak az aktivitásban és a szelektivitásban
- A savas és fémes helyek közötti távolság szintén befolyásolja a C-O kötés hasadását
- További infravörös spektroszkópiai mérések szükségesek

# Összefoglalás

---

- **A GUA hidrokonzverzió lépései az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozó felületkémiai módosításával irányíthatók**
- **A GUA demetilezése  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és foszforral módosított  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (P) hordozókon katekol képződéséhez vezet**
- **$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátorokon oxigénmentes vegyületek (pl. ciklohexán) képződnek**
- **Alacsonyabb hőmérsékleten ciklohexanol, míg  $300\text{ }^\circ\text{C}$  felett benzol származékok keletkeztek**
- **A  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (P) katalizátorok szelektívek az aromás vegyületekre (fenolok, katekolok)**
- **Magasabb hőmérsékleten fenol származékok voltak a fő termékek**
- **A  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (P) katalizátorok aktívak a demetilezésben és demetoxilezésben, de nem képesek az aromás gyűrű hidrogénezésére (gyengébb kölcsönhatás a szubsztrát molekulák és a foszfátosított hordozó között)**





# Köszönöm megtisztelő figyelmüket!



## Köszönetnyilvánítás

- **Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (Magyar-Indiai Alkalmazott Kutatásfejlesztési Együttműködési Pályázat, Projektszám: 2019-2.1.13-TÉT\_IN-2020-00043)**
- **Európai Regionális Fejlesztési Alap (Interreg, SKHU/1902/4.1/001/Bioeconomy)**
- **A Kulturális és Innovációs Minisztérium ÚNKP-22-4 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.**

