

A GVAJAKOL HIDROKONVERZIÓJA ALUMÍNIUM-OXID HORDOZÓS Pd ÉS Ni KATALIZÁTOROKON



**Novodárszki Gyula, Szabó Blanka, Barthos Róbert, Solt Hanna,
Lónyi Ferenc, Valyon József, Someus Edward, Deka Dhanapati,
Kaszonyi Alexander, Mihályi R. Magdolna**

TTK, Anyag- és Környezetkémiai Intézet, Megújuló Energia Kutatócsoport
1117 Budapest, Magyar tudósok körútja 2.

Vegyészkonferencia, 2022. június 15–17, Eszterházy Károly Katolikus Egyetem, Eger



NEMZETI KUTATÁSI, FEJLESZTÉSI
ÉS INNOVÁCIÓS HIVATAL

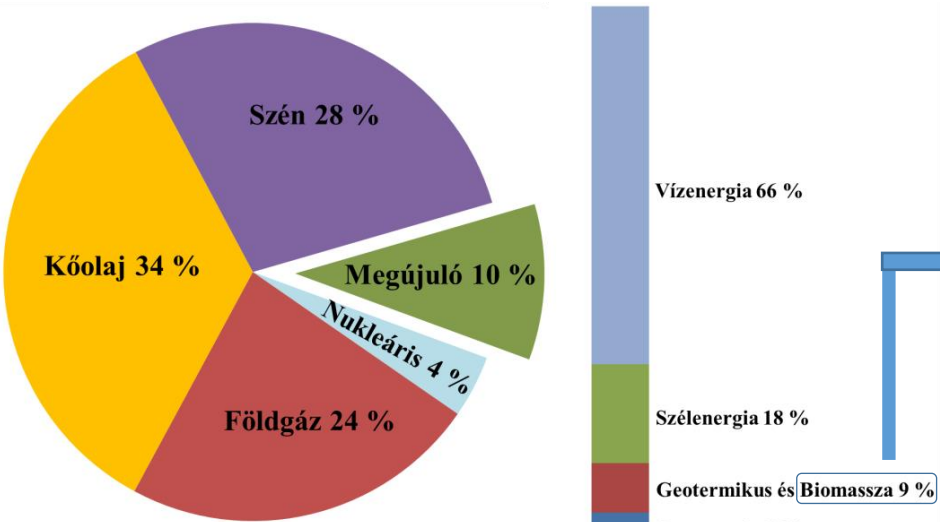


NEMZETI KUTATÁSI, FEJLESZTÉSI
ÉS INNOVÁCIÓS HIVATAL

AZ NKFI ALAPBÓL
MEGVALÓSULÓ
PROJEKT

A lignocellulóz mint szén- és energiaforrás

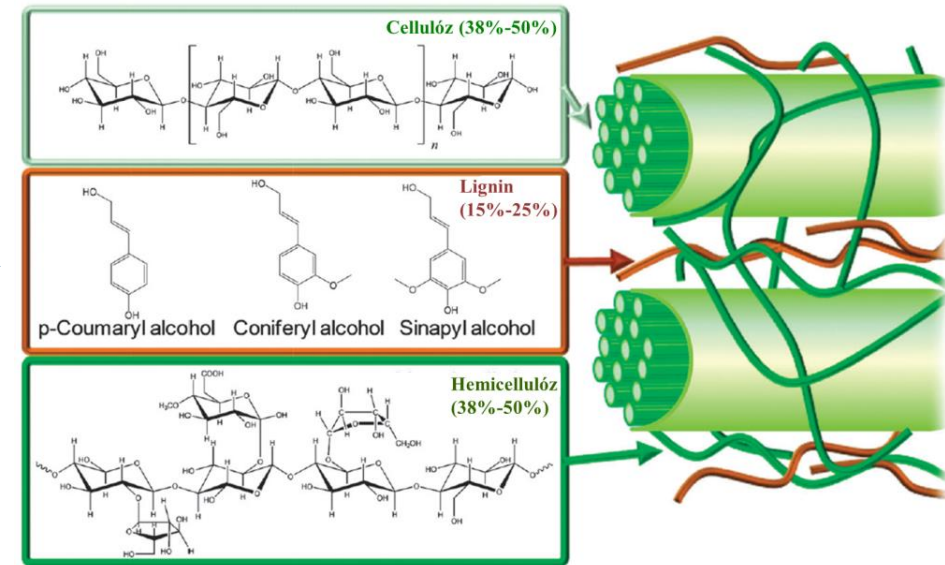
Napjaink szén- és energiaforrásai



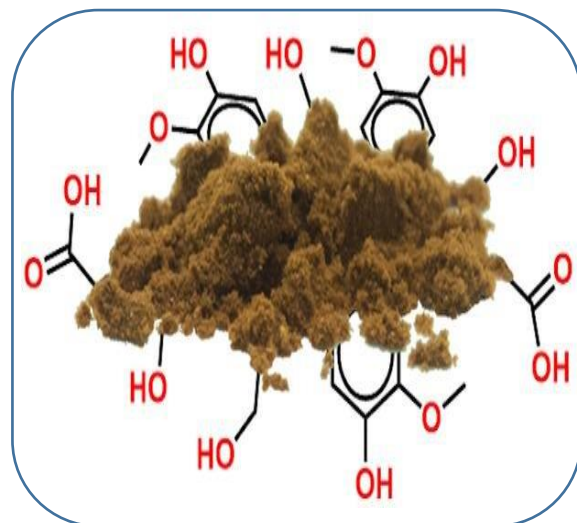
Az energiaforrások megoszlása
(BP Statistical Review of World Energy)



A lignocellulóz felépítése

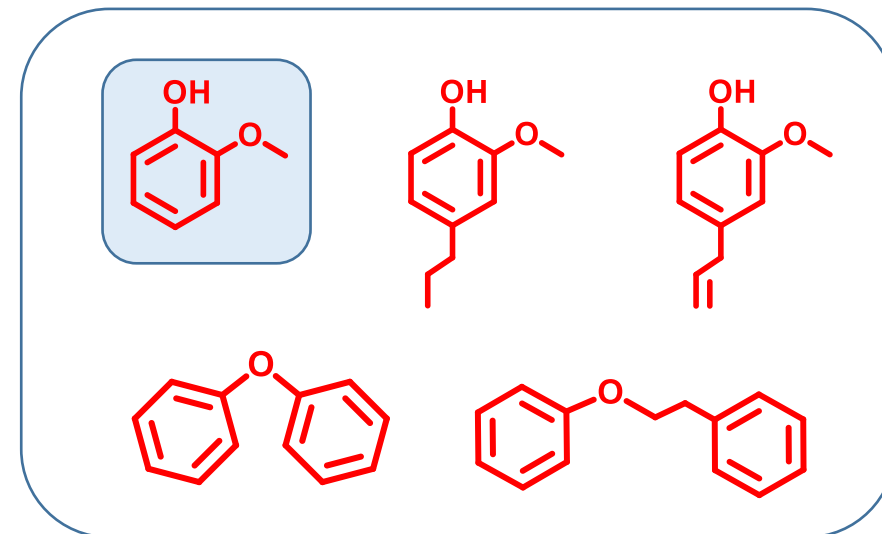


Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 8075



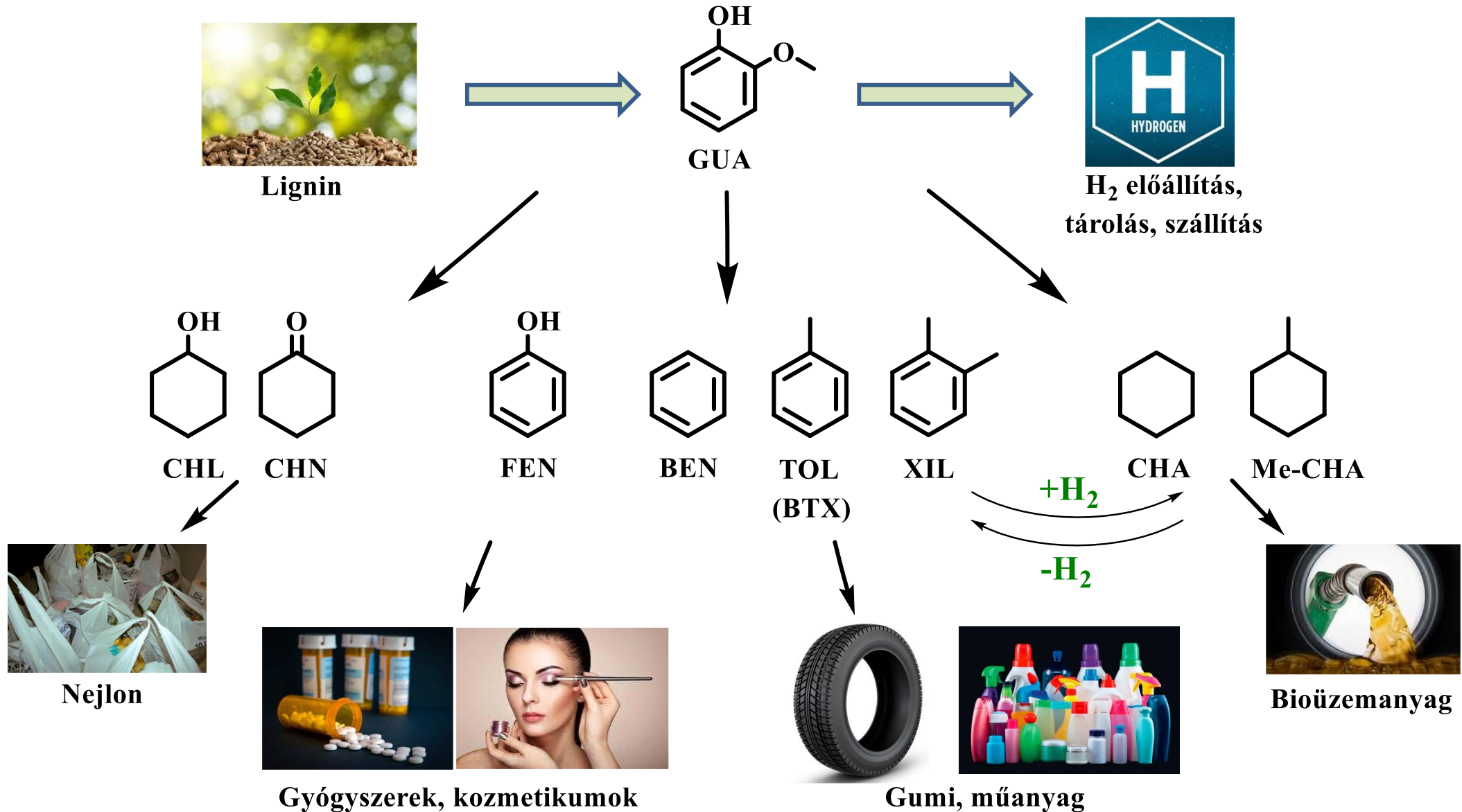
Lignin

kémiai/termokémiai
depolimerizálás



Fenolszármazékok

Gvajakol átalakításából előállított termékek



➤ A gvajakolból előállított termékek helyettesíthetik a fosszilis eredetű anyagokat

Alkalmazott katalizátorok és előállításuk

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

➤ **Impregnálás: fémsó oldat**

➤ **Kalcinálás: 350 °C (Pd), 450 °C (Ni), 4 h** → PdO
NiO

➤ **In situ redukció: 350 °C (Pd), 450 °C, 550 °C (Ni), 2 h, H₂** → Pd⁰
Ni⁰

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

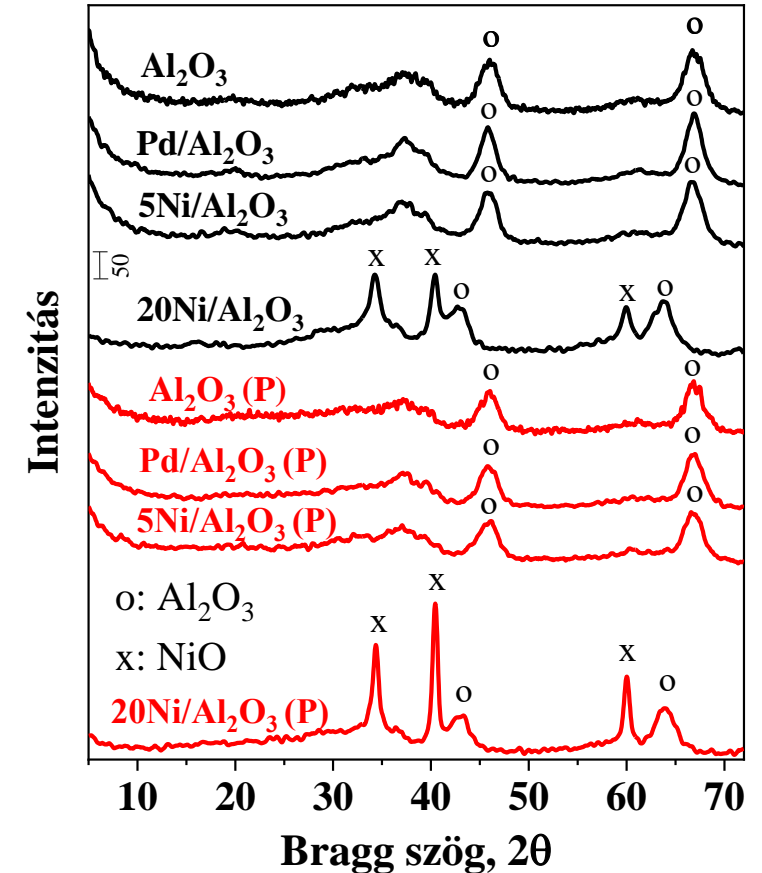
Katalizátorok jellemzése

Fém- és foszfortartalom; Fajlagos felület (SSA)

Hordozók és katalizátorok	Fém-tartalom wt%	Foszfor-tartalom wt%	SSA m ² /g
Al ₂ O ₃	-	-	196
Pd/Al ₂ O ₃	0.47	-	194
5Ni/Al ₂ O ₃	5.21	-	192
20Ni/Al ₂ O ₃	19.87	-	190
Al ₂ O ₃ (P)	-	4.85	167
Pd/Al ₂ O ₃ (P)	0.49	4.87	163
5Ni/Al ₂ O ₃ (P)	5.06	4.82	165
20Ni/Al ₂ O ₃ (P)	20.12	4.82	131

- A fémtartalommal nem változik a fajlagos felület
- Az Al₂O₃ hordozó impregnálása H₃PO₄ oldattal csökkenti a fajlagos felületet

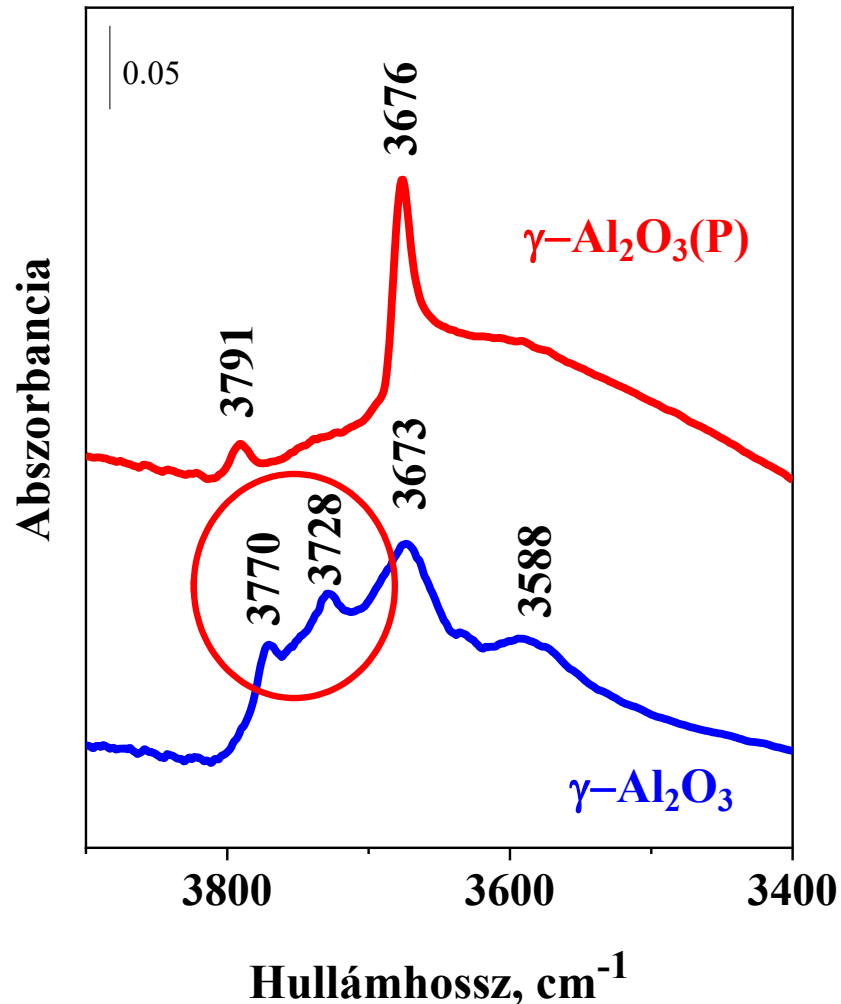
Röntgendiffrakció(XRD)



- Az Al₂O₃ az egyetlen kimutatható fázis az alacsony fémtartalmú katalizátorokon (NiO és PdO kristallitok nagy diszperzitása)
- A 20Ni/Al₂O₃ és 20Ni/Al₂O₃(P) katalizátorokon láthatók a NiO kristallitok (~30 nm)

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

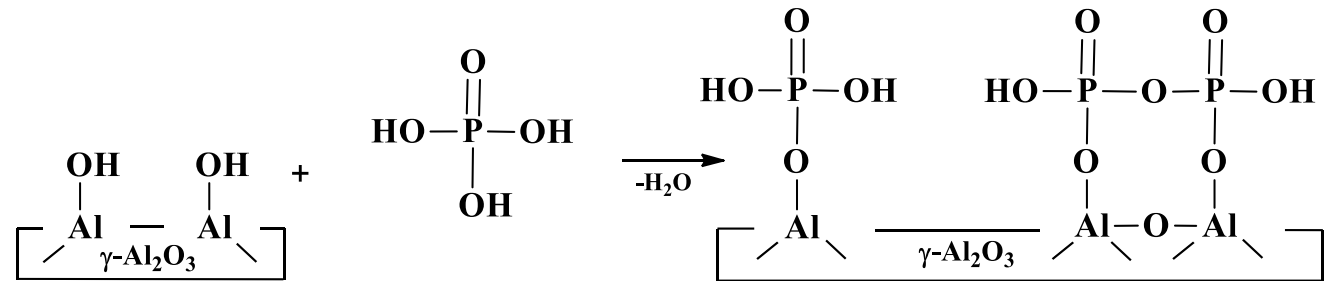
FT-IR spektrumok a ν_{OH} rezgések tartományában (ev. 450 °C, 1 h)



A foszforsav reakcióba lép az Al_2O_3 hidroxilcsoportjaival



monomer és polimer foszfátfajták képződnek^a



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

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

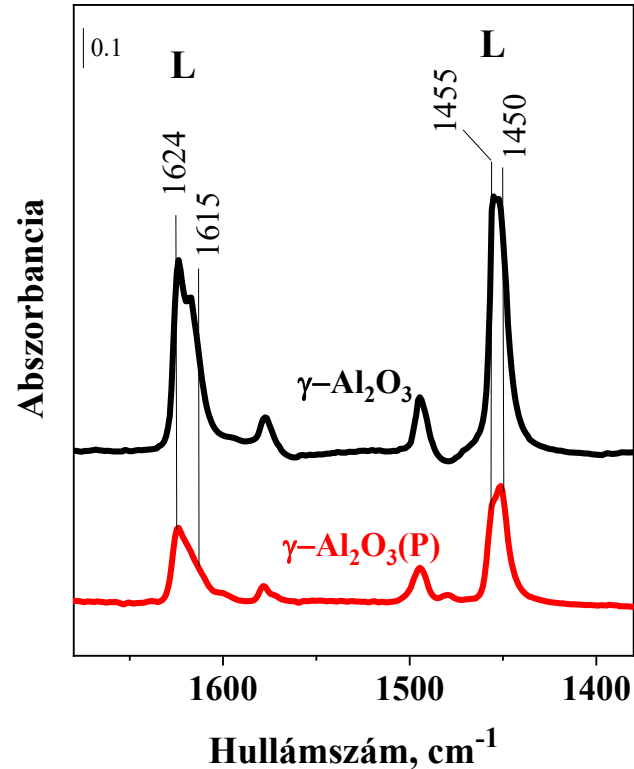
- 3791 cm^{-1} , $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-OH}$, (terminális)_{tetr}
- 3676 cm^{-1} , P-OH foszfátokon

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

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

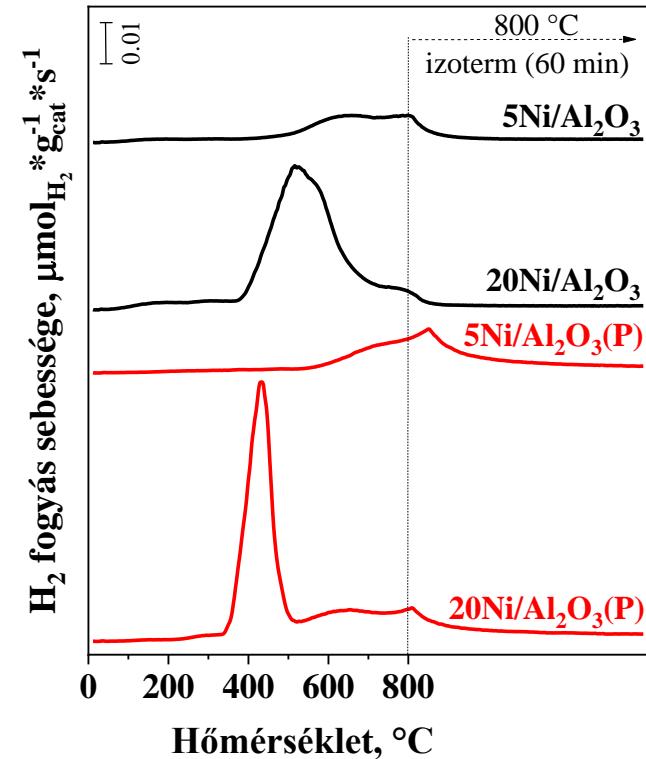
Katalizátorok savassága és redukálhatósága

Adszorbeált piridin FT-IR spektruma



- Al_2O_3 (P) hordozón az $1450, 1455 \text{ cm}^{-1}$ és $1615, 1624 \text{ cm}^{-1}$ sávok intenzitása kisebb → kevesebb Lewis sav centrum
- A H_3PO_4 -es kezelés csökkenti az Al_2O_3 hordozó Lewis savasságát

Hőmérséklet programozott redukció (H_2 -TPR)



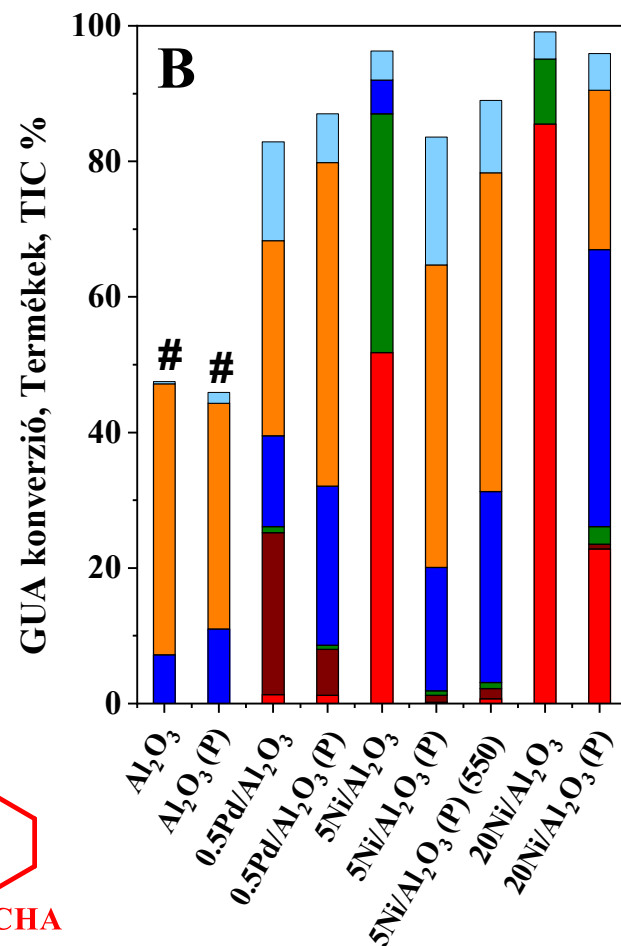
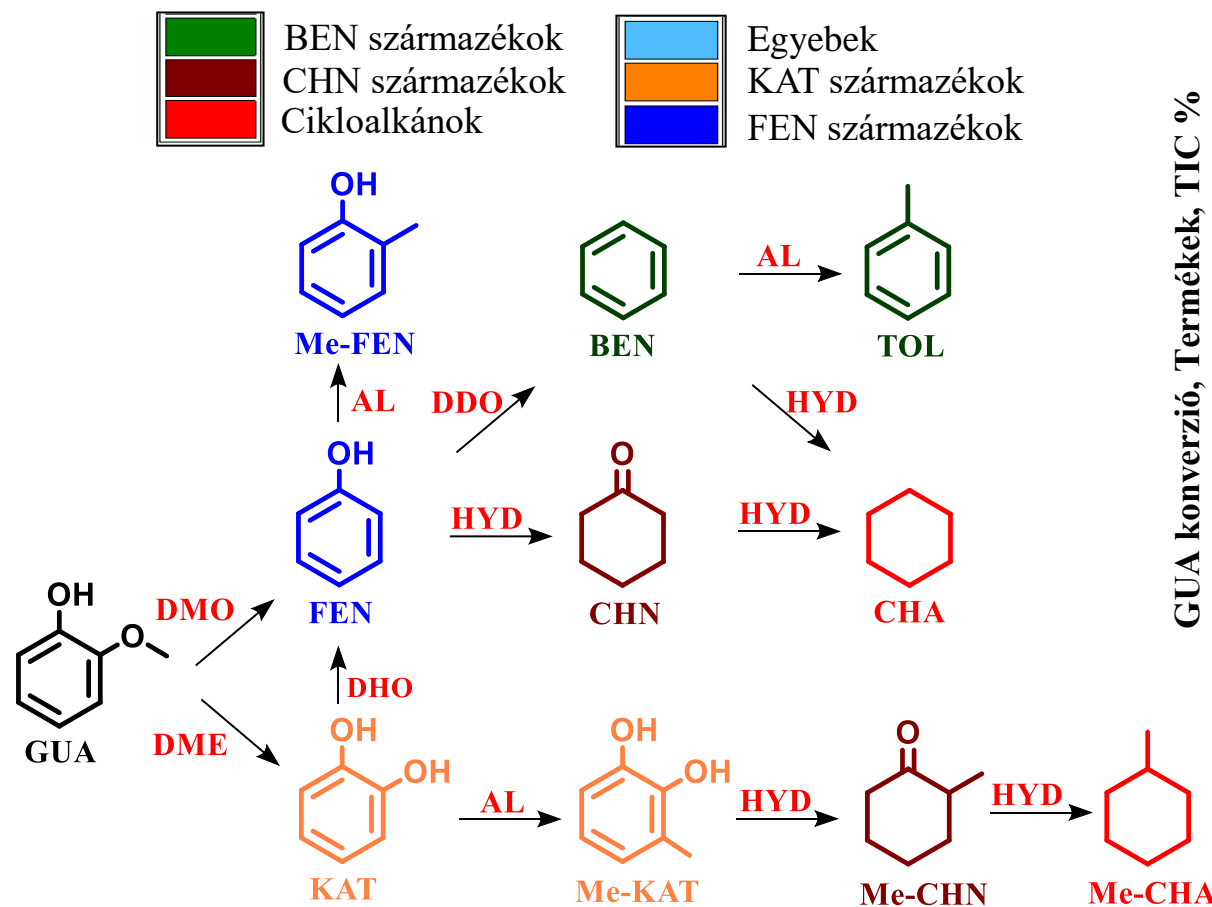
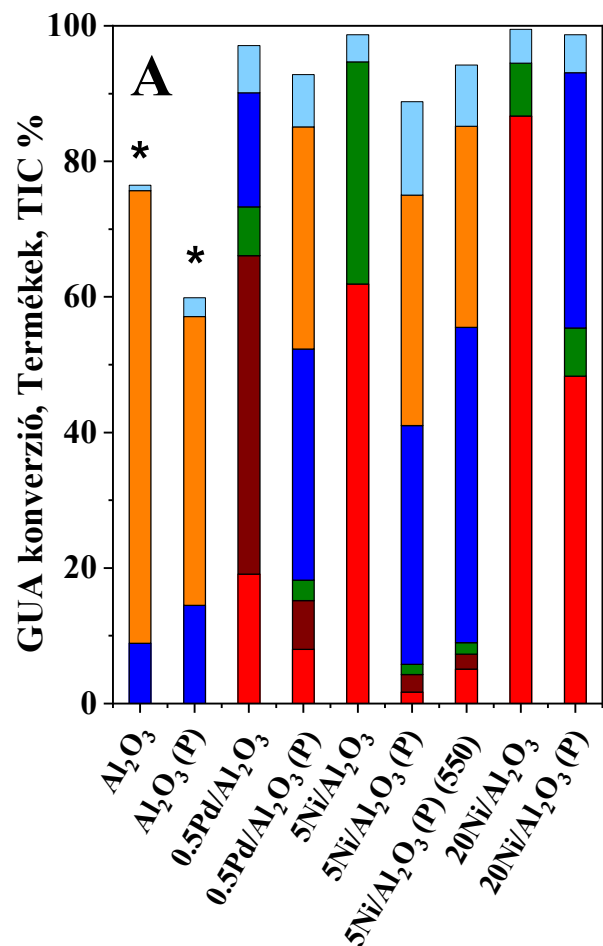
- PdO könnyen redukálható (nincs feltüntetve az ábrán)
- A redukció mértéke 450 °C -on:
 - $5\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 4.5 \%$ of Ni ($\text{H}/\text{Ni}=0.09$)
 - $5\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (P) $\sim 0.5\%$ ($\text{H}/\text{Ni}=0.01$)
 - $5\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (P) (550) $\sim 3.5\%$ ($\text{H}/\text{Ni}=0.07$)
 - $20\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 68 \%$ ($1.37 \text{ H}/\text{Ni}$)
 - $20\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (P) $\sim 65 \%$ ($1.3 \text{ H}/\text{Ni}$)

A katalizátorok aktivitása és stabilitása

Kísérleti idő = 5 h (* = 1 h)

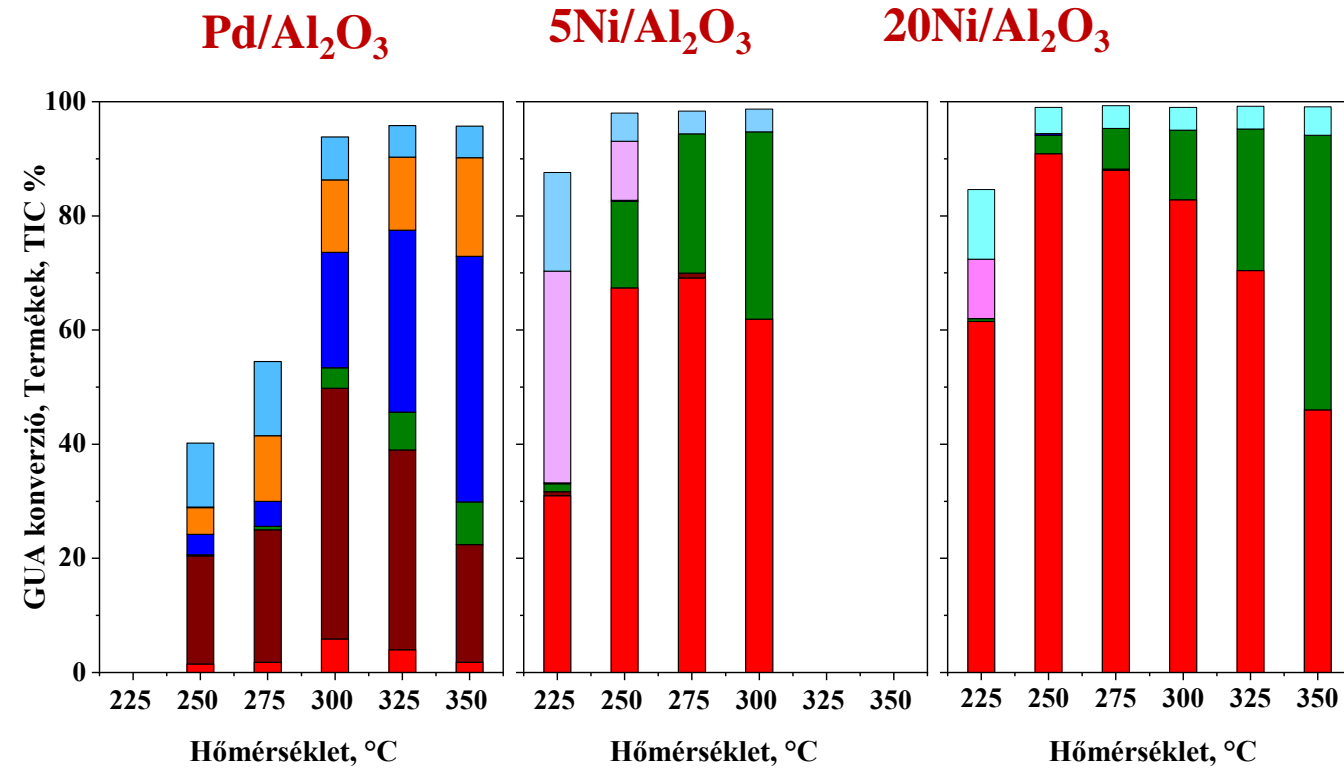
300 °C, 10 bar, 1 g_{cat}/g_{GUA} *h, H₂/GUA = 20

Kísérleti idő = 35 - 40 h (# = 4 h)

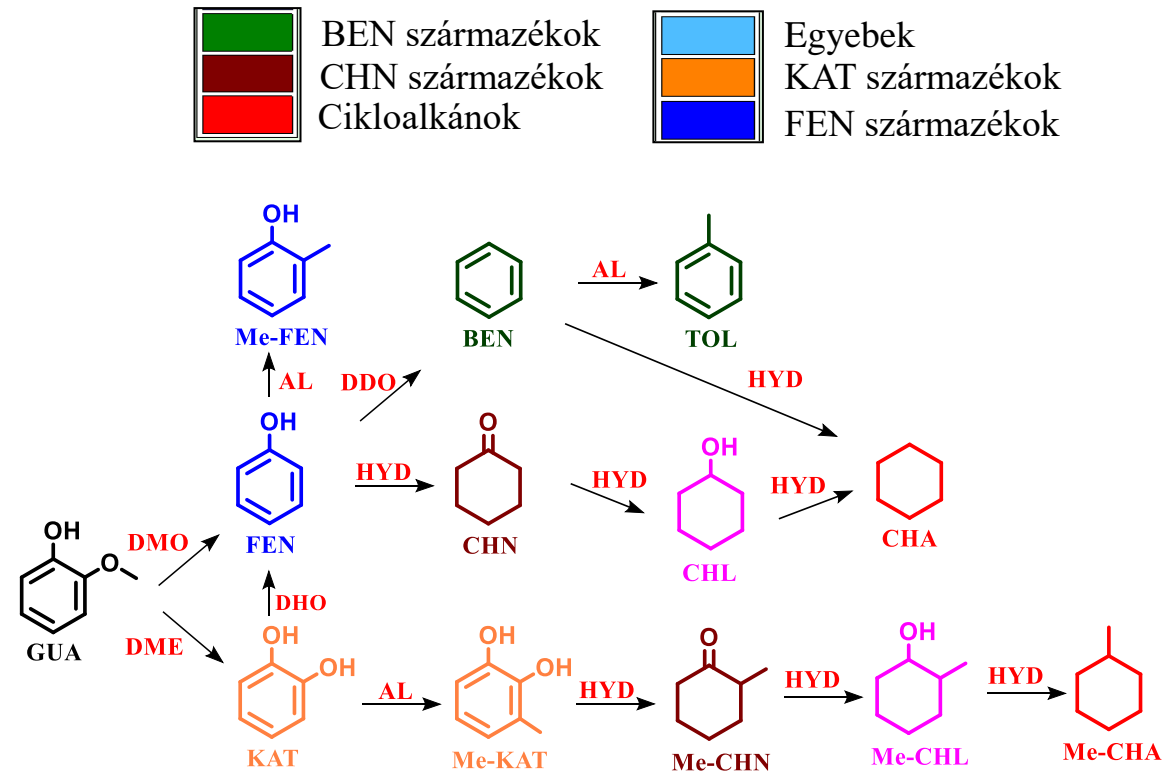


- Al₂O₃ és Al₂O₃(P) hordozók - demetilezés és alkilezés a fő reakció, KAT származékok képződnek
- Pd/Al₂O₃ katalizátor - CHN származékok és cikloalkánok keletkeznek
- Foszforsavval módosított katalizátorok - oxigéntartalmú aromás vegyületek (FEN, KAT) keletkeznek
- Ni/Al₂O₃ katalizátorok - oxigén mentes vegyületek keletkeznek (CHA, Me-CHA)
- 5Ni/Al₂O₃ és 20Ni/Al₂O₃ katalizátorok stabilisak, aktivitásuk nem változik jelentősen a kísérleti idő előrehaladtával

Hőmérséklet hatása

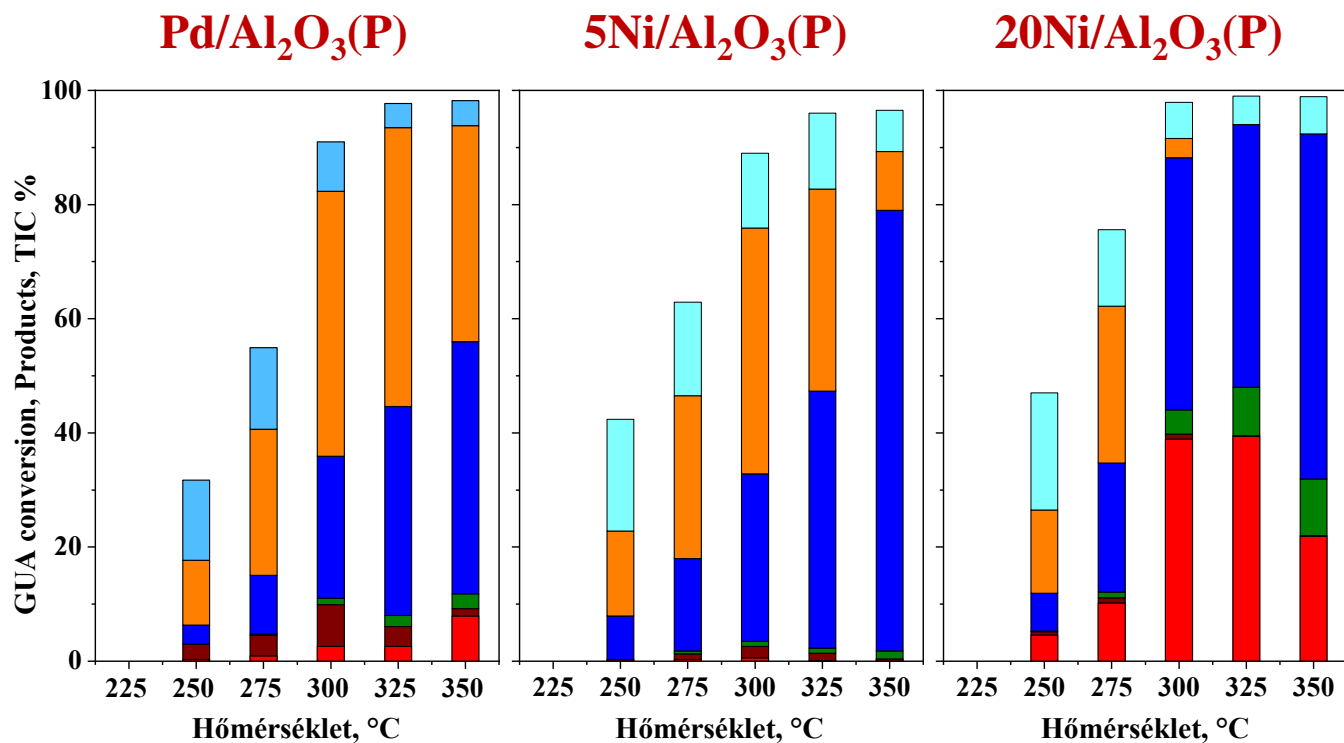


10 bar, 1 g_{cat}/g_{GUA} *h, H₂/GUA = 20

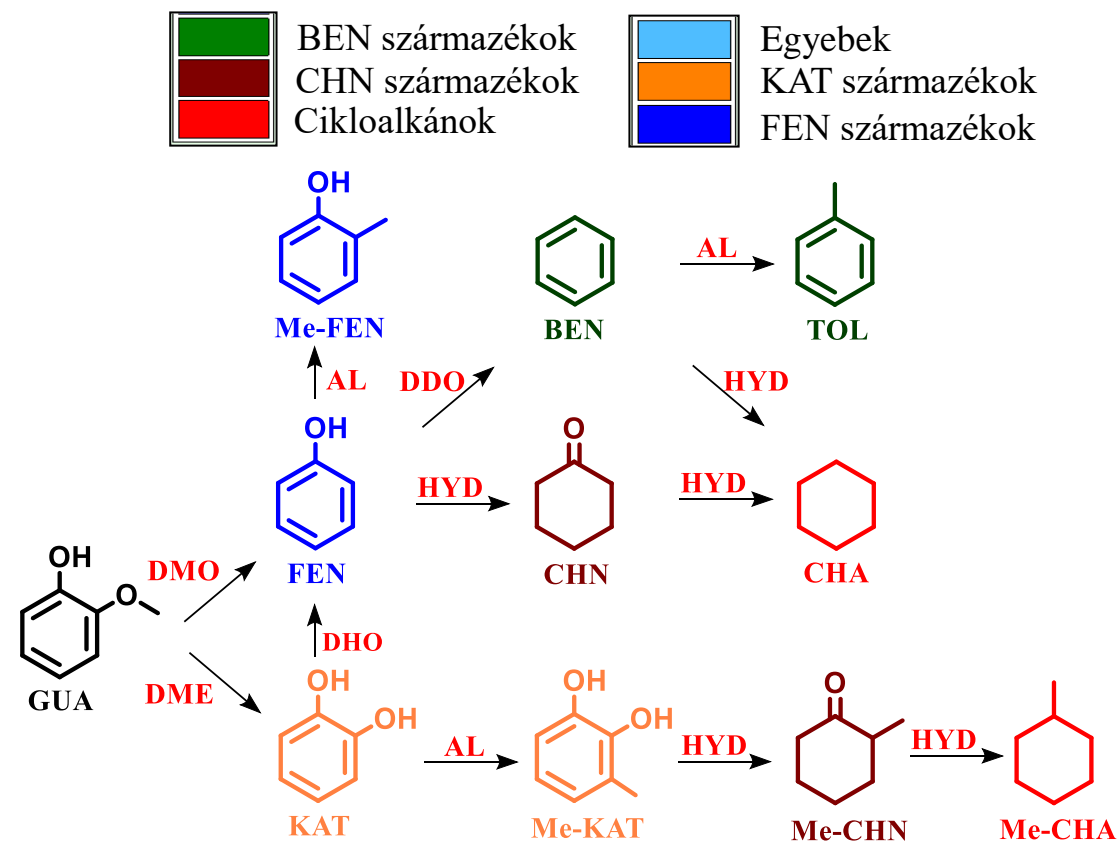


- A Pd/Al₂O₃ katalizátor - 300 °C-on a fő termékek a CHN származékok
 - 325 és 350 °C-on a FEN származékok hozama nő
- 5Ni/Al₂O₃ és 20Ni/Al₂O₃ katalizátorok - 250-300 °C között ciklohexánok képződnek
 - hőmérséklet emelésével a benzolok hozama nő (ciklohexánok dehidrogénezése felgyorsul)
 - 225 °C-on CHL származékok is megjelennek a termékelegyben

Hőmérséklet hatása



10 bar, 1 g_{cat}/g_{GUA}*h, H₂/GUA = 20

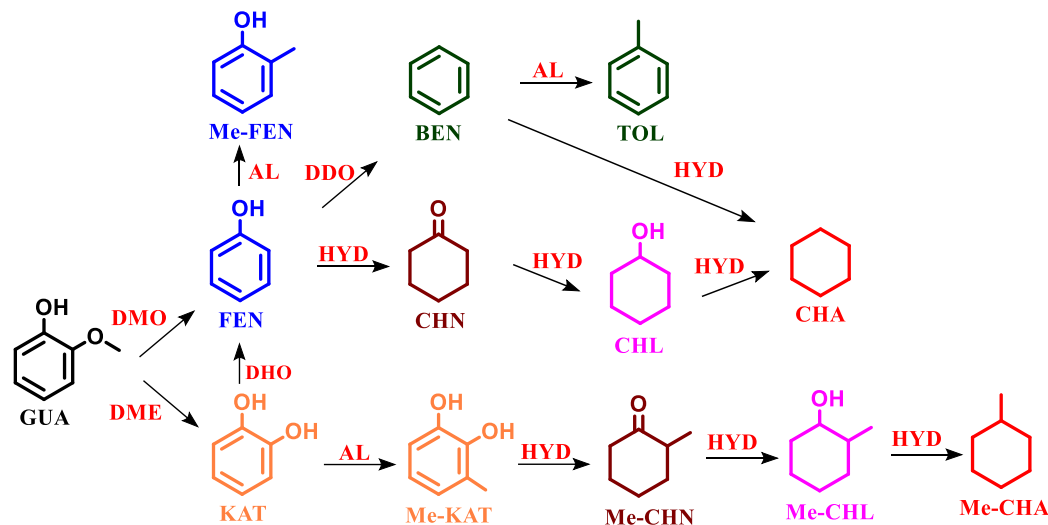
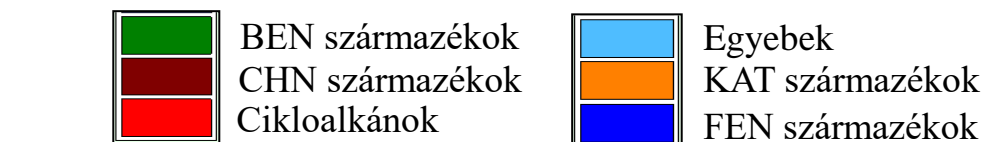
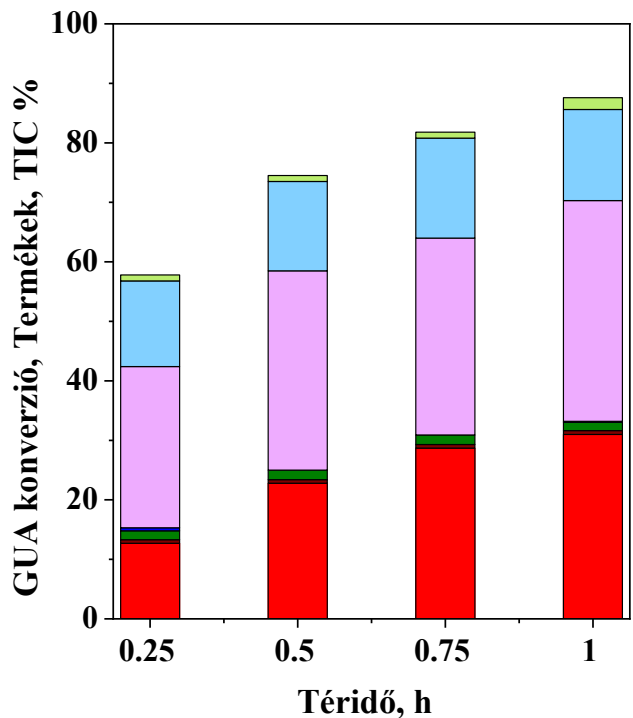


➤ Foszforsavval módosított katalizátorok - oxigéntartalmú aromás vegyületek (FEN, KAT) keletkeznek
- a FEN származékok mennyisége nő a hőmérséklettel

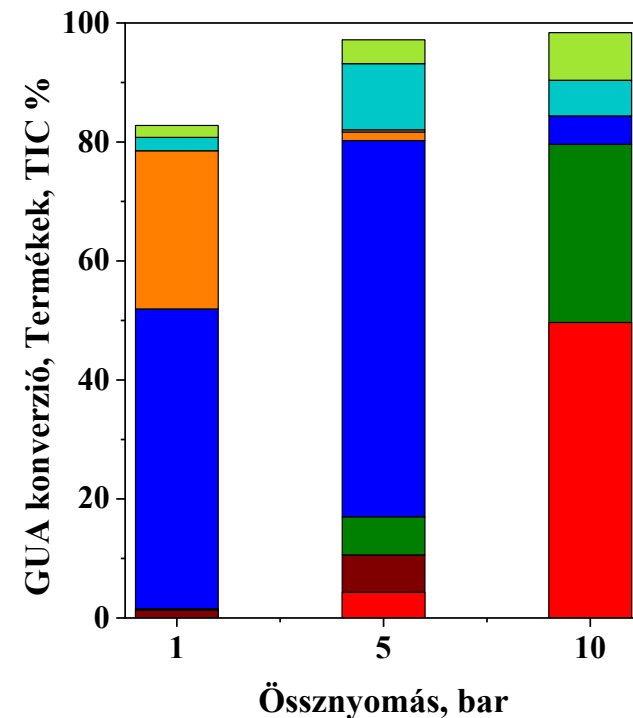
➤ Az 5Ni/Al₂O₃(P)(550) katalizátoron kapott eredmények hasonlóak az 5Ni/Al₂O₃(P) katalizátoron kapott eredményekkel (nincs feltüntetve az ábrákon)

Téridő és össznyomás hatása (5Ni/Al₂O₃)

225 °C, 10 bar, H₂/GUA=20



300 °C, 1 g_{cat}/g_{GUA}*h, H₂/GUA=20



- Kis téridőnél FEN is megjelenik a termékegyben
- A GUA hidroxidoxigénezése CHL és CHA termékekké FEN köztiterméken keresztül megy végbe

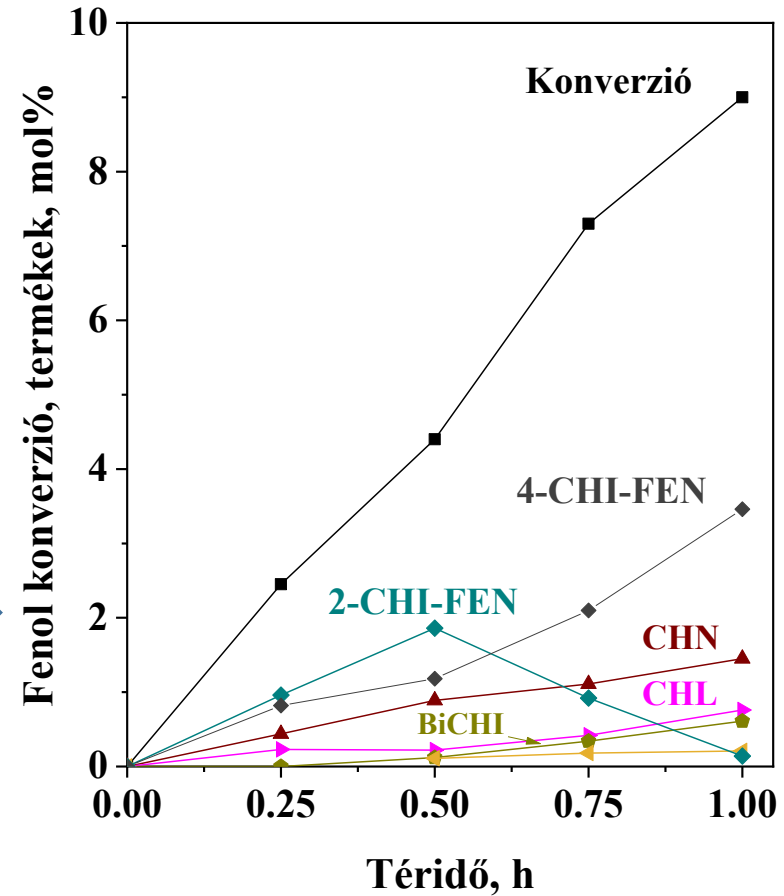
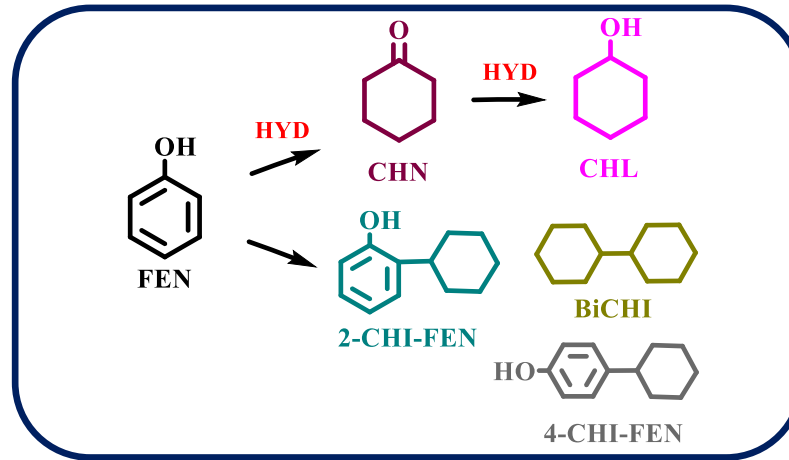
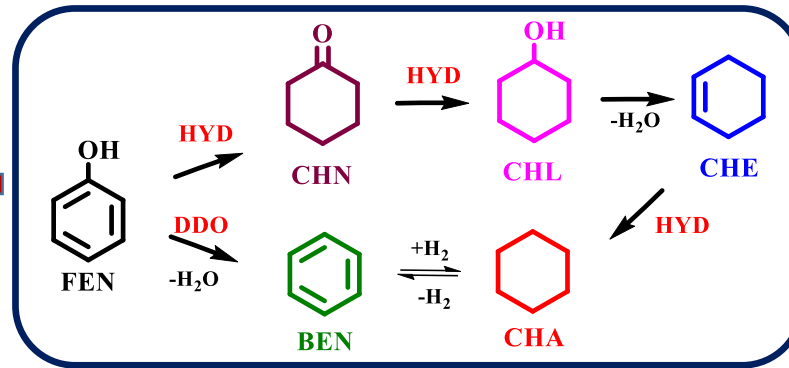
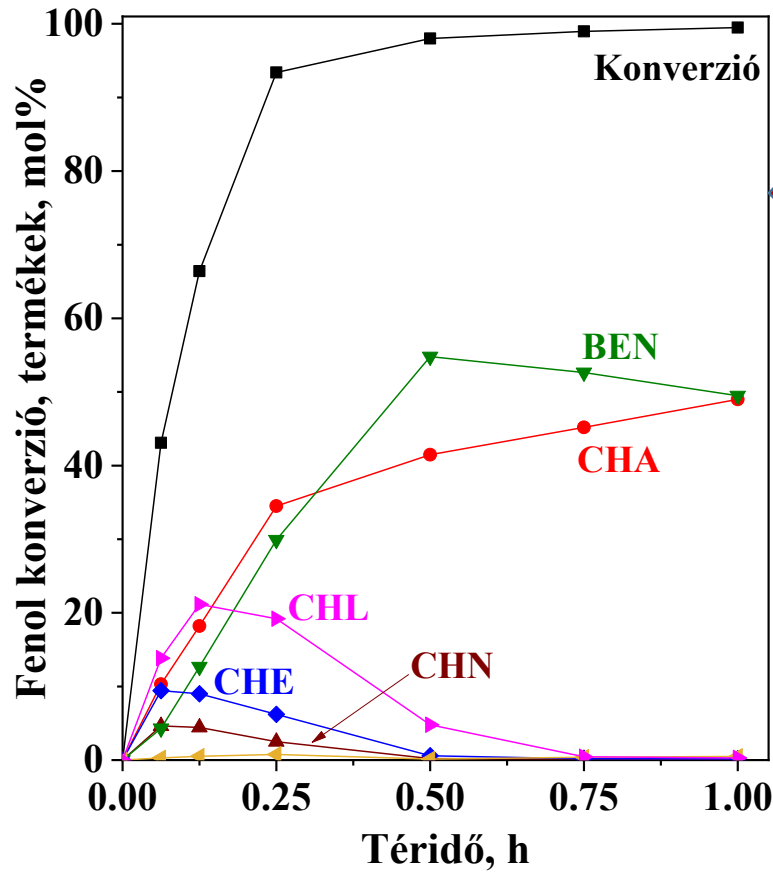
- Kisebnyomáson a hidrogénező aktivitás kisebb
- Az össznyomás emelésével több hidrogénezett termék keletkezik

Fenol hidrodeoxigénezése 5Ni/Al₂O₃ és 5Ni/Al₂O₃(P) katalizátorokon

5Ni/Al₂O₃

200 °C, 1 bar, H₂/FEN=20

5Ni/Al₂O₃(P)



- Kis téridőnél CHN, CHL és CHE is megjelenik a termékelegyen
- A FEN hidrodeoxigénezése CHL és BEN irányába is végbemegy

- A foszforsavval módosított katalizátor hidrodeoxigénező aktivitása gyengébb
- Az aromásgyűrű hidrogénezése visszaszorul

Összefoglalás

- **A GUA hidrokonzverzió lépései az aktív fémkomponens megfelelő megválasztásával, valamint az Al_2O_3 hordozó felületkémiai módosításával jól irányíthatók**
- **A GUA demetilezése Al_2O_3 és foszforral módosított Al_2O_3 (P) hordozókon katekol képződéséhez vezet**
- **$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátor nagy aktivitást és szelektivitást mutat a GUA hidrodeoxigénezésében ciklohexanon származékokká**
- **$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorokon oxigénmentes vegyületek (pl. ciklohexán) képződnek**
- **Kisebb hőmérsékleten és téridőnél nagy mennyiségben ciklohexanol származékok képződnek**
- **A foszforral módosított Al_2O_3 hordozóra felvitt Pd és Ni katalizátorok aktivitása hasonló (szelektívek az oxigéntartalmú aromás vegyületek előállításában)**
- **A $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{P})$ és $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{P})$ katalizátorok aktívak a demetilezésben és demetoxilezésben, de nem képesek az aromás gyűrű hidrogénezésére (gyengébb kölcsönhatás a szubsztrát molekulák és a foszfátosított hordozó között?)**



NEMZETI KUTATÁSI, FEJLESZTÉSI
ÉS INNOVÁCIÓS HIVATAL

Köszönöm megtisztelő figyelmüket!



AZ NKFI ALAPBÓL
MEGVALÓSULÓ
PROJEKT

Köszönetnyilvánítás

- **Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (Magyar-Indiai Alkalmazott Kutatásfejlesztési Együtműködési Pályázat, Projektszám: 2019-2.1.13-TÉT_IN-2020-00043)**
- **Európai Regionális Fejlesztési Alap (Interreg, SKHU/1902/4.1/001/Bioeconomy)**