

Lignin katalitikus átalakítása értéknövelt vegyületekké: A gvajakol hidrokonzverziója alumínium-oxid hordozós Ni katalizátorokon

**Mihályi R. Magdolna^a, Novodárszki Gyula^a, Solt Hanna^a, Deka
Dhanapati^b, Someus Edward^c, Lónyi Ferenc^a, Valyon József^a**

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

^bBiomass Conversion Laboratory, Department of Energy, Tezpur University, Assam, India

^c3-R BioPhosphate Kft., Kajászó

Katalízis Munkabizottsági ülés, Budapest, 2022. 12. 13.

Növényi biomassza megújuló szén- és energiaforrás

- A fosszilis energia- és szénhordozók fogyasztásának sebessége nagyságrenddel meghaladja keletkezésük sebességét → **nem fenntartható**
- Áttérés környezetbarát, megújuló erőforrások használatára → **növényi biomassza**
- Az egyszeri fogyasztásra épülő gazdasági modell pazarló és környezetszennyező. A **körforgásos gazdaság** megvalósítására kell törekedni



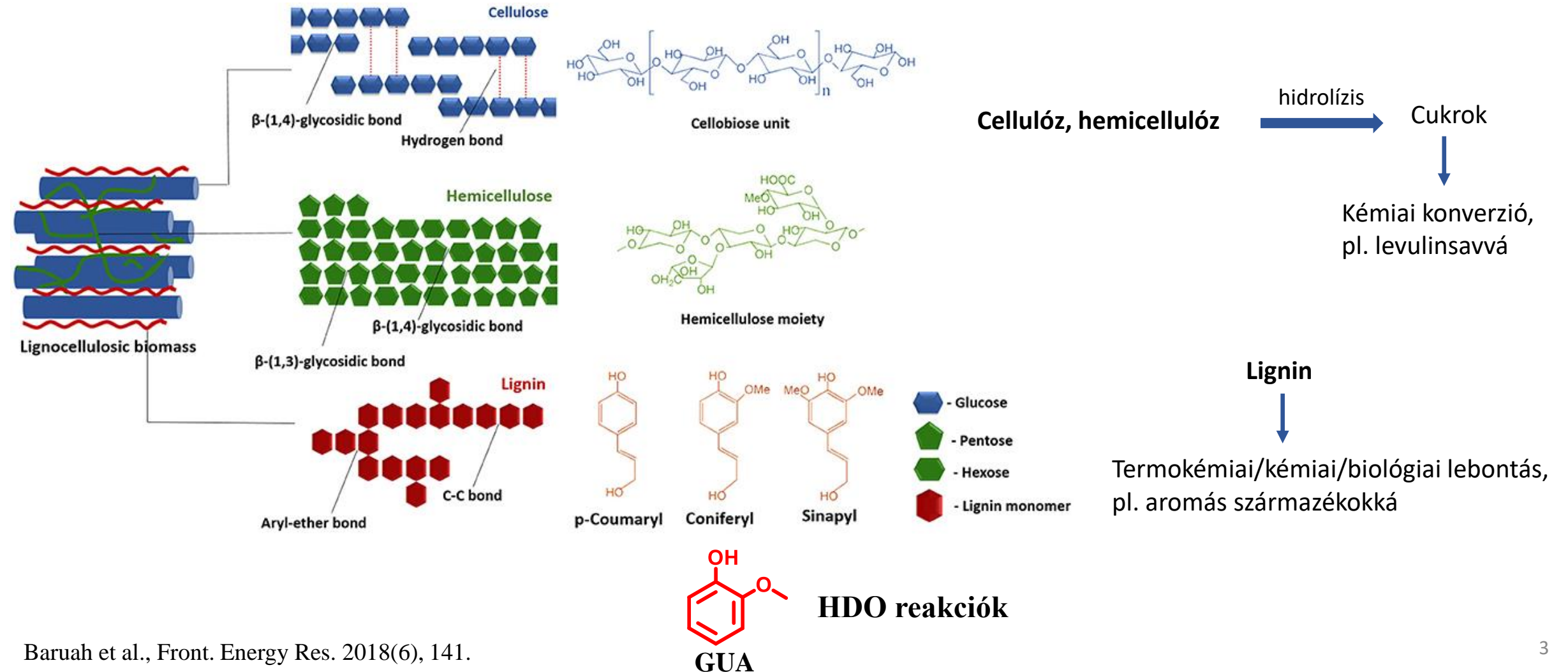
Hulladék biomassza feldolgozás

(mező- és erdőgazdálkodás, az élelmiszer-, fa-, és papíripar)

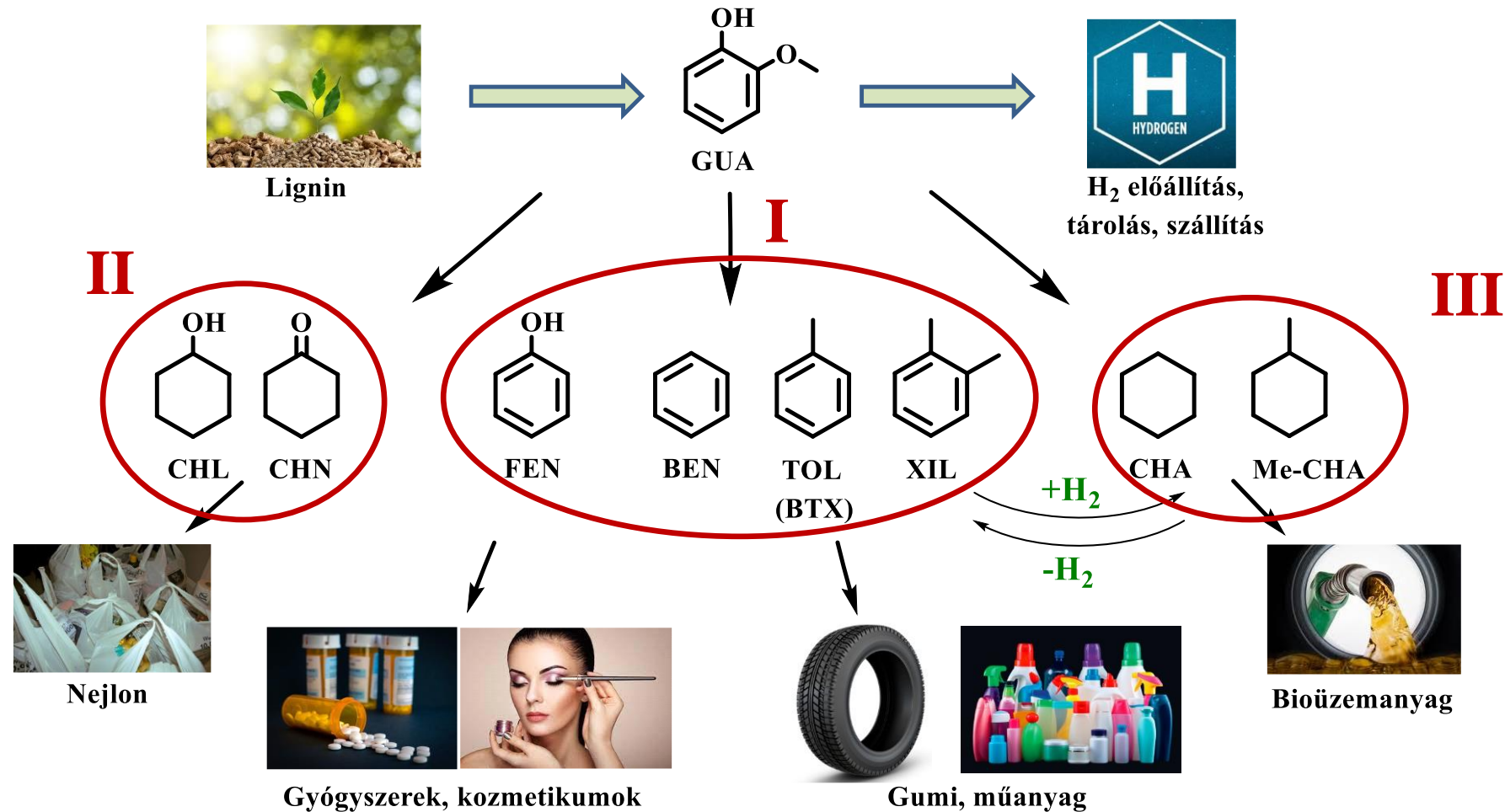


- Kevesebb CO_2 kibocsátás
- Biológiai eredetű szenet minél hosszabb ideig hasznos és kötött formában, üzemanyagként, vegyi anyagként megőrizze
- Biotechnológiai folyamatok tudományos megalapozása

Lignocellulóz biomassza komponensei és átalakítása



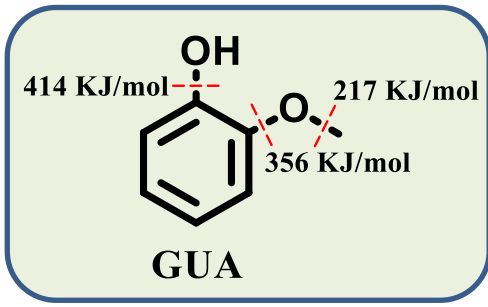
Gvajakol (GUA) átalakítása vegyipari alapanyagokká és üzemanyaggá



➤ A gvajakolból előállított termékek helyettesíthetik a fosszilis eredetű anyagokat

Gvajakol hidroxigénezése

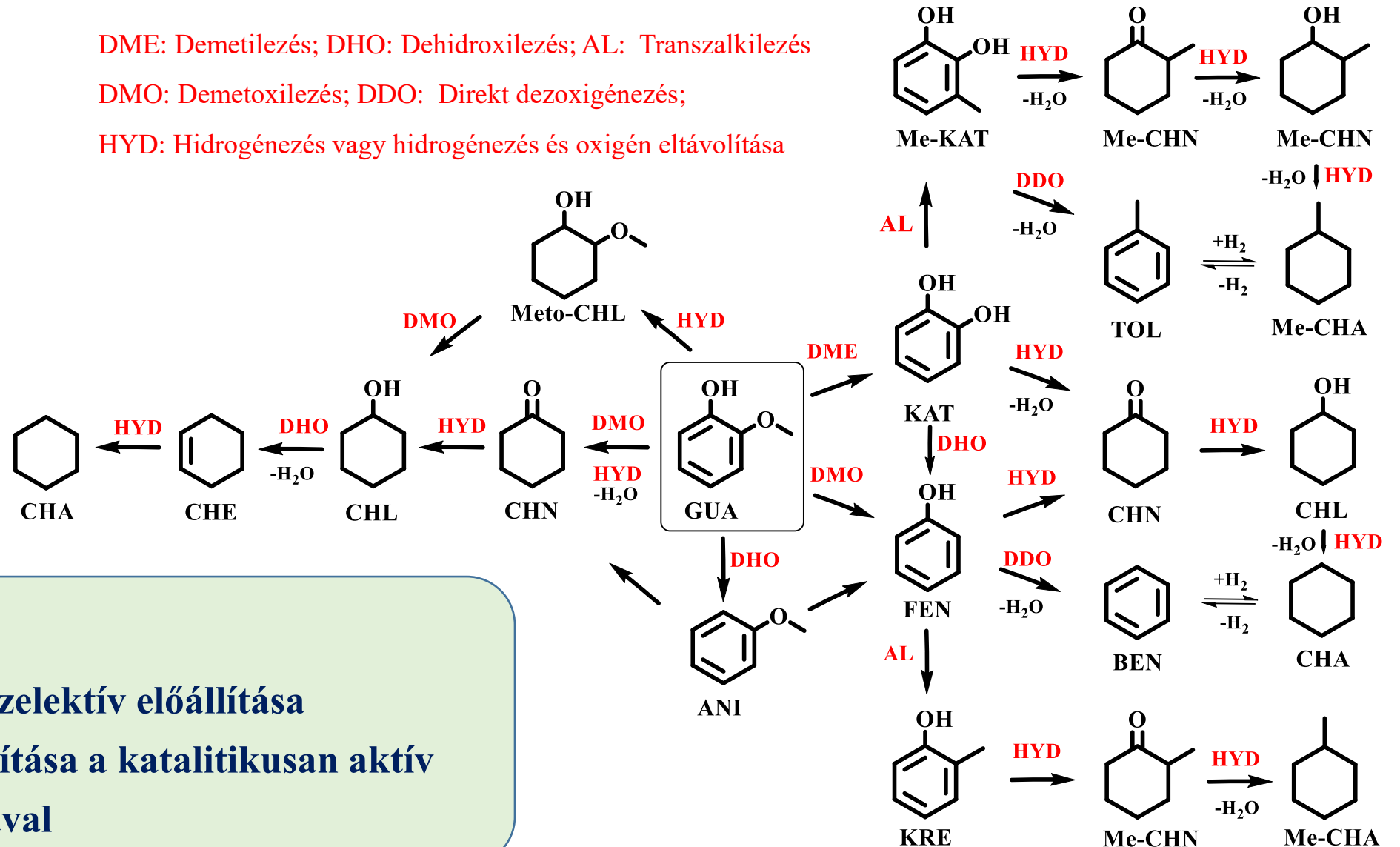
3 C–O kötés



DME: Demetilezés; DHO: Dehidroxilezés; AL: Transzalkilezés

DMO: Demetoxilezés; DDO: Direkt dezoxigénezés;

HYD: Hidrogénezés vagy hidrogénezés és oxigén eltávolítása



Célok:

- kívánt célvegyület szelektív előállítása
- a reakcióutak irányítása a katalitikusan aktív helyek szabályozásával

Katalizátor készítés és jellemzés

Hordozó:

- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Alfa Aesar)
- foszforsavval módosított $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Katalizátor készítés:

- Impregnálás: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oldattal
- Kalcinálás: 450 °C, 4 h (NiO)
- In situ redukció: 450 °C, 2 h, H_2 (Ni^0)

Katalitikus reakció:

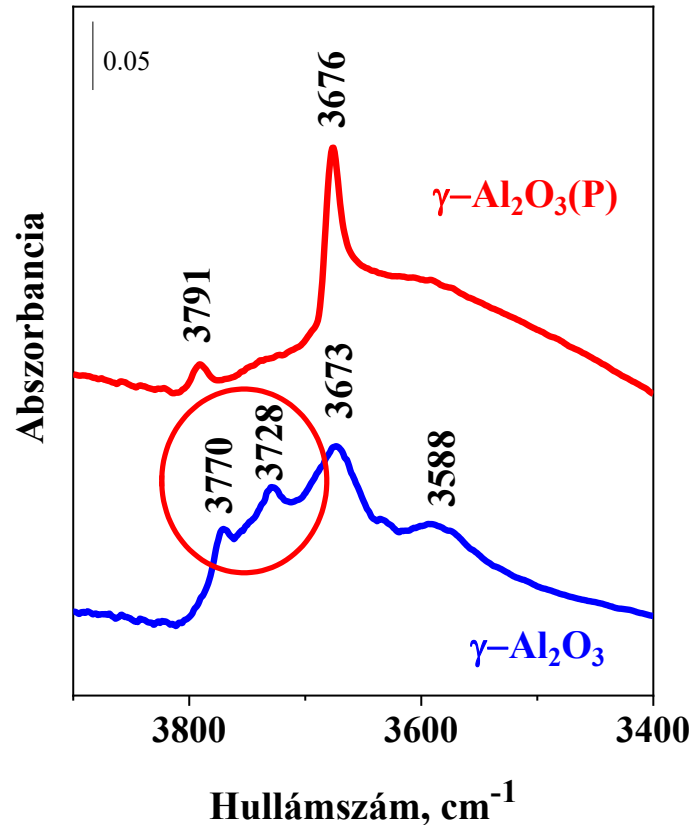
- Folyamatos, átáramlásos csőreaktor, oldószer nélkül, GUA, FEN

Hordozók/ katalizátorok	Ni- tartalom m/m%	Foszfor- tartalom m/m%	Fajlagos felület m ² /g
Al_2O_3	-	-	196
5Ni/ Al_2O_3	5,2	-	192
20Ni/ Al_2O_3	19,9	-	190
Al_2O_3 (P)	-	4,9	167
5Ni/ Al_2O_3 (P)	5,1	4,8	165
20Ni/ Al_2O_3 (P)	20,1	4,8	160

Foszfátózás hatására kb. 15 %-kal csökken a hordozó fajlagos felülete

A γ -Al₂O₃ és a foszfátált γ -Al₂O₃ hordozók FT-IR jellemzése

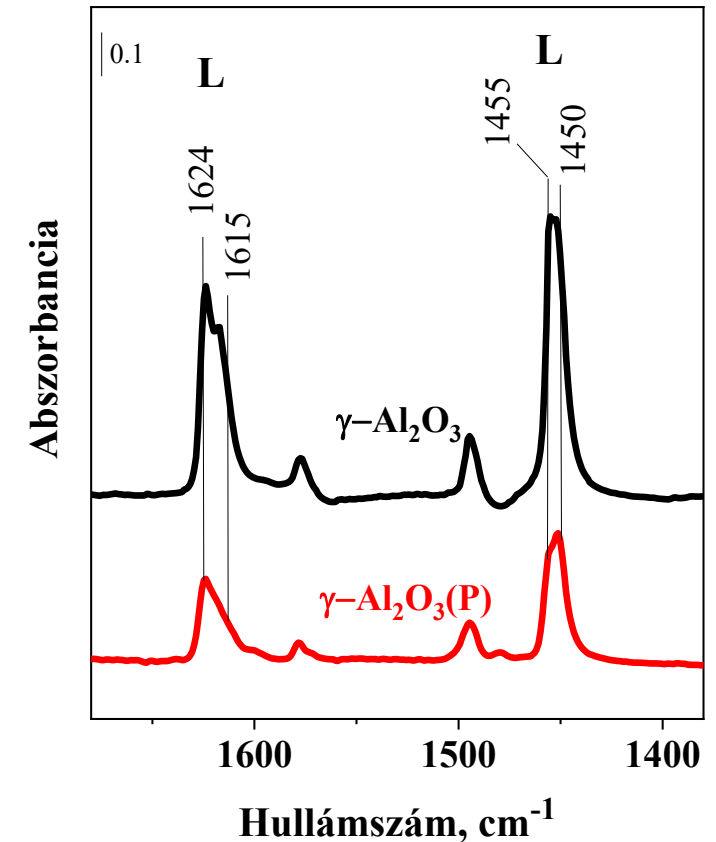
FT-IR spektrumok a ν_{OH} tartományban



- γ -Al₂O₃(P)
- 3791 cm⁻¹, Al^{IV}-OH, (terminális)_{tetr}
 - 3676 cm⁻¹, P-OH foszfátokon
- γ -Al₂O₃
- 3770 cm⁻¹, □-O-Al^{IV}-OH, (terminális)_{tetr} hibahelyekkel
 - 3728 cm⁻¹, Al^{VI}-OH, (terminális)_{oct} hibahelyekkel és anélkül
 - 3673 cm⁻¹, Al-O(H)-Al, hidas
 - 3588 cm⁻¹, hármas hidas

- Az Al-OH sávok intenzitása csökken,
- Terminális Al^{IV}-OH sáv intenzitása növekszik,
- P-OH sáv intenzitása nő

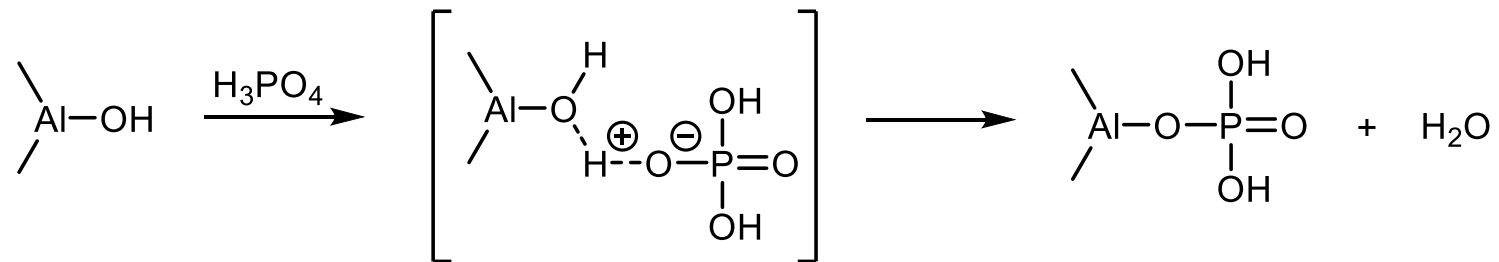
Adszorbeált piridin FT-IR spektruma



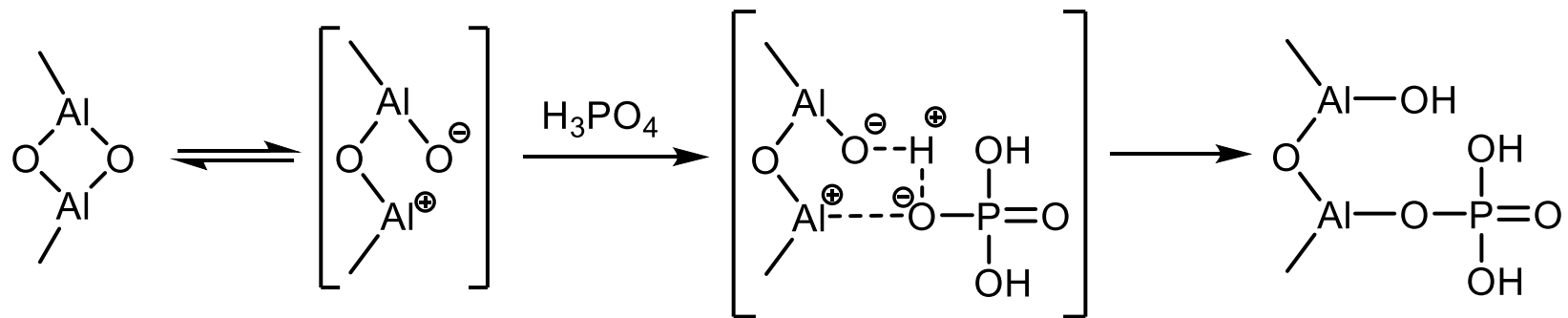
- Al₂O₃ (P): 1450/1455 cm⁻¹ és 1615/1624 cm⁻¹ sávparok intenzitása csökken
- A H₃PO₄-es kezeléssel csökken a Lewis-sav koncentráció

Felületi foszfátcsoportok kialakulása $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -on

1. Felületi OH csoportokkal

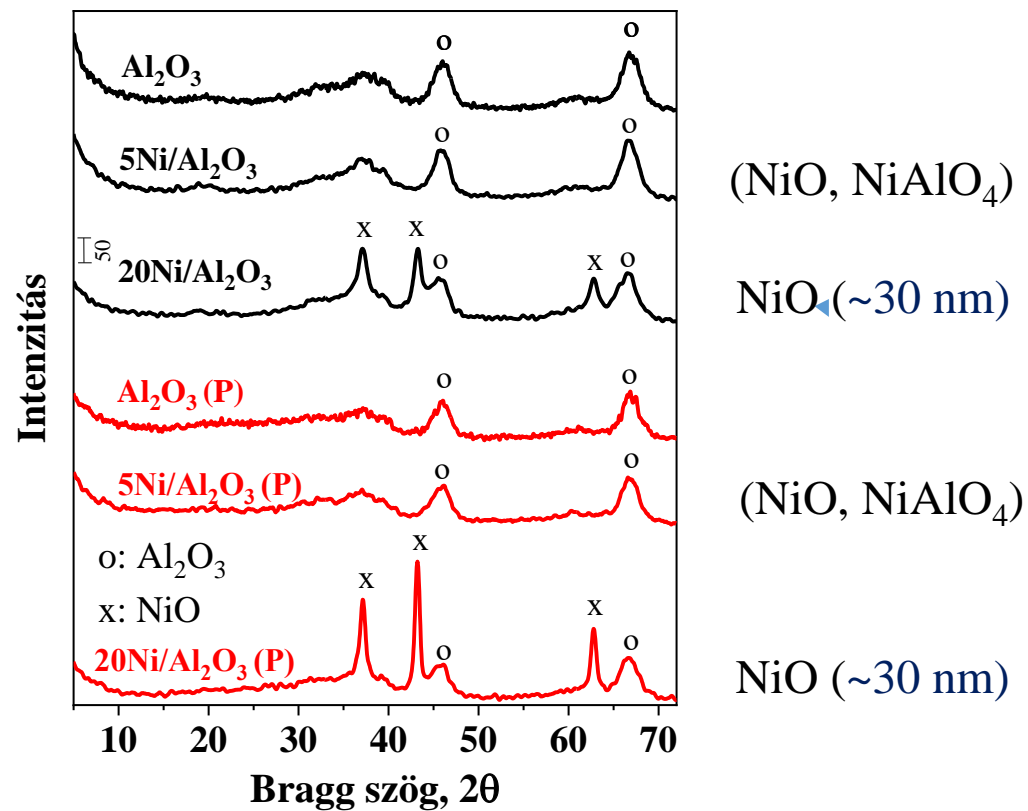


2. Lewis sav– Lewis bázis párokkal

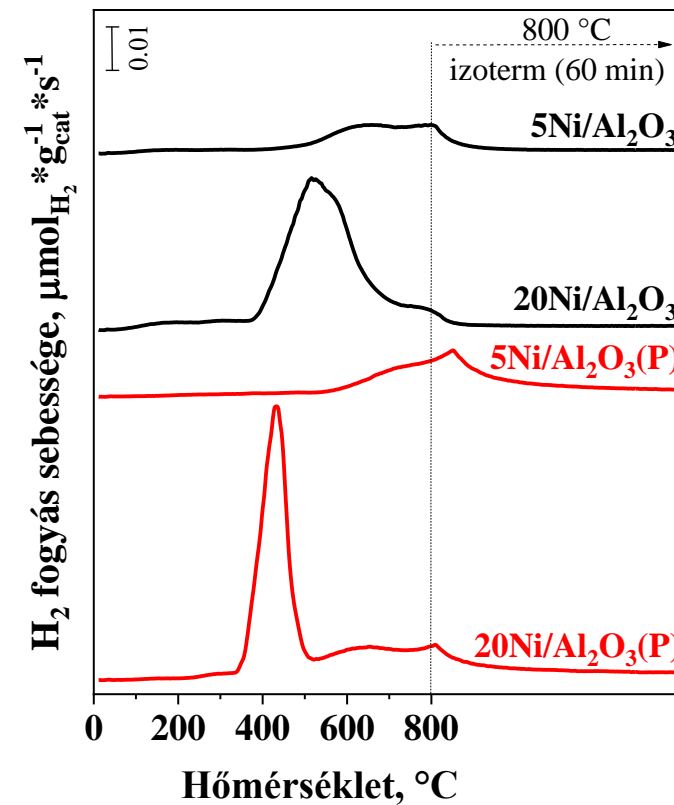


Katalizátorok jellemzése

Kalcinált minták röntgendiffraktogramjai

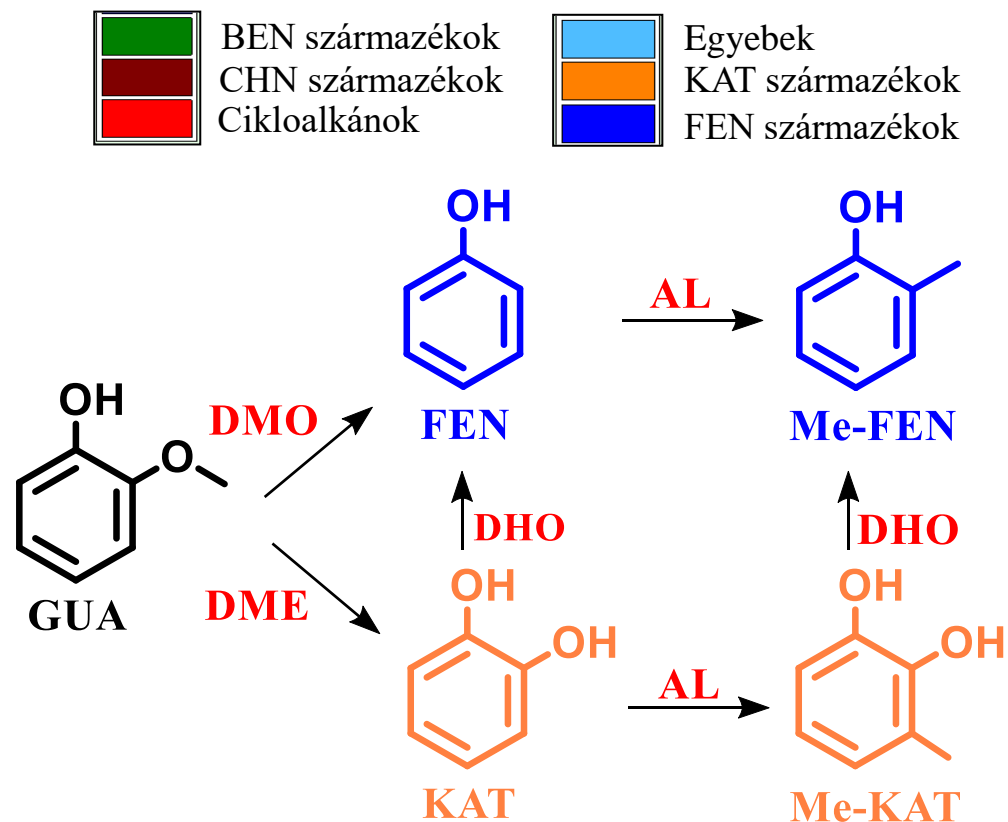
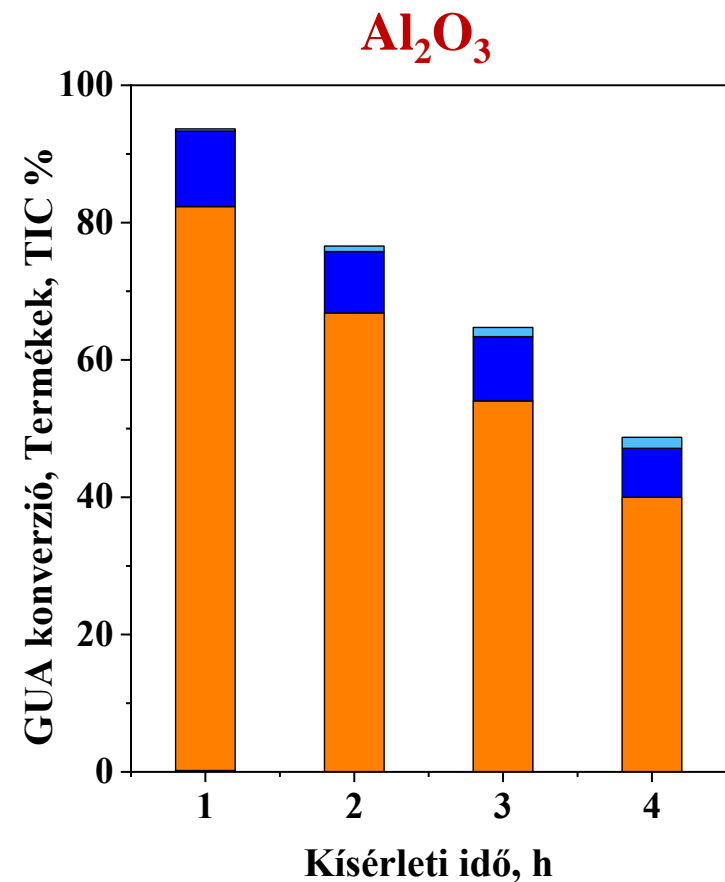


Hőmérséklet programozott redukció (H_2 -TPR)

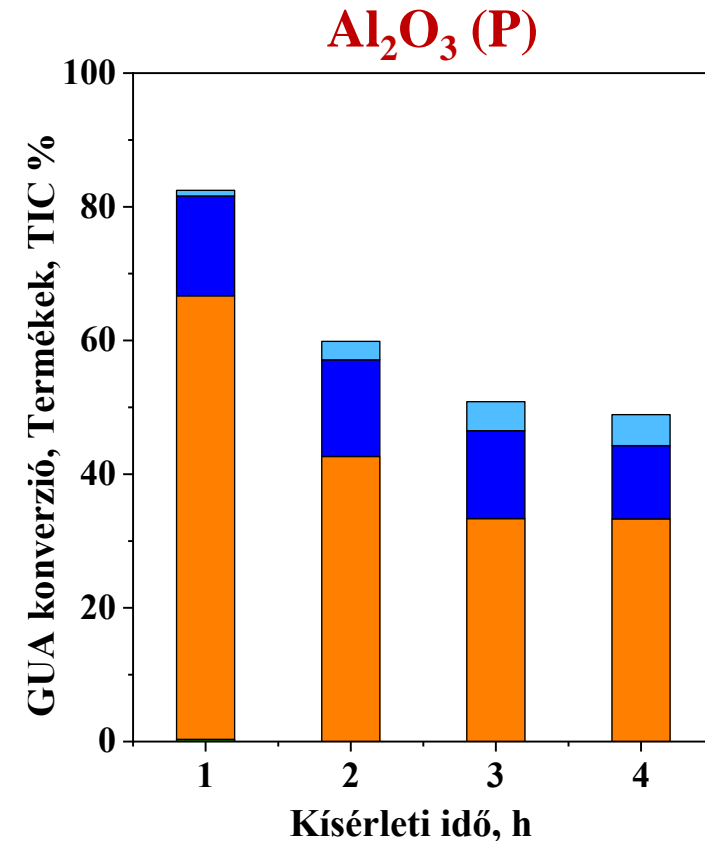


Katalizátor	5Ni/ Al_2O_3	20Ni/ Al_2O_3	5Ni/ Al_2O_3 (P)	20Ni/ Al_2O_3 (P)
Redukció mértéke 450°C (H/Ni)	4.5% (0.09)	68% (1.37)	0.5% (0.01)	65% (1.30)
Diszperzitás	14.3 % (7 nm)	2,1 % (49.0 nm)	-	-

Al₂O₃ és Al₂O₃ (P) hordozók aktivitása



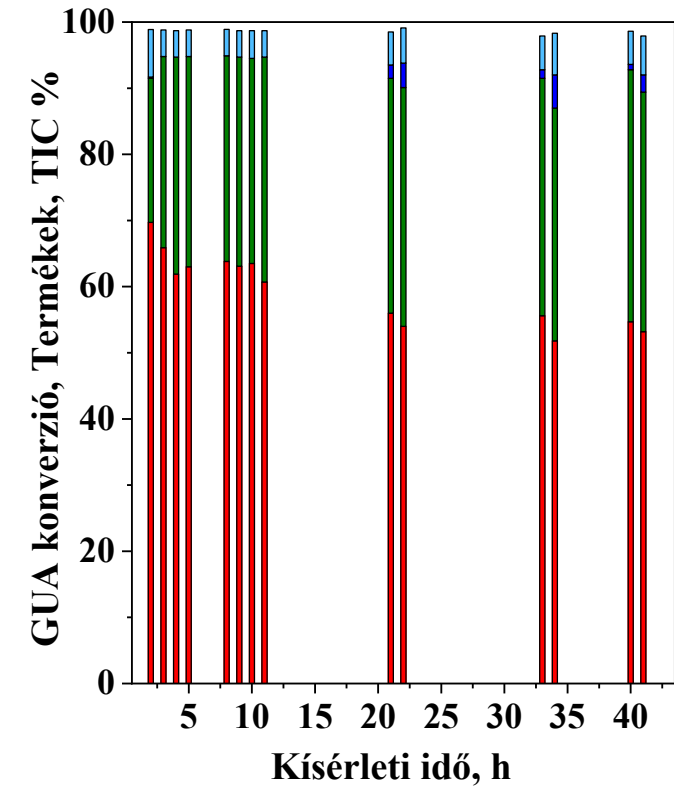
300 °C, 10 bar, 1 g_{cat}/g_{GUA}*h, H₂/GUA=20



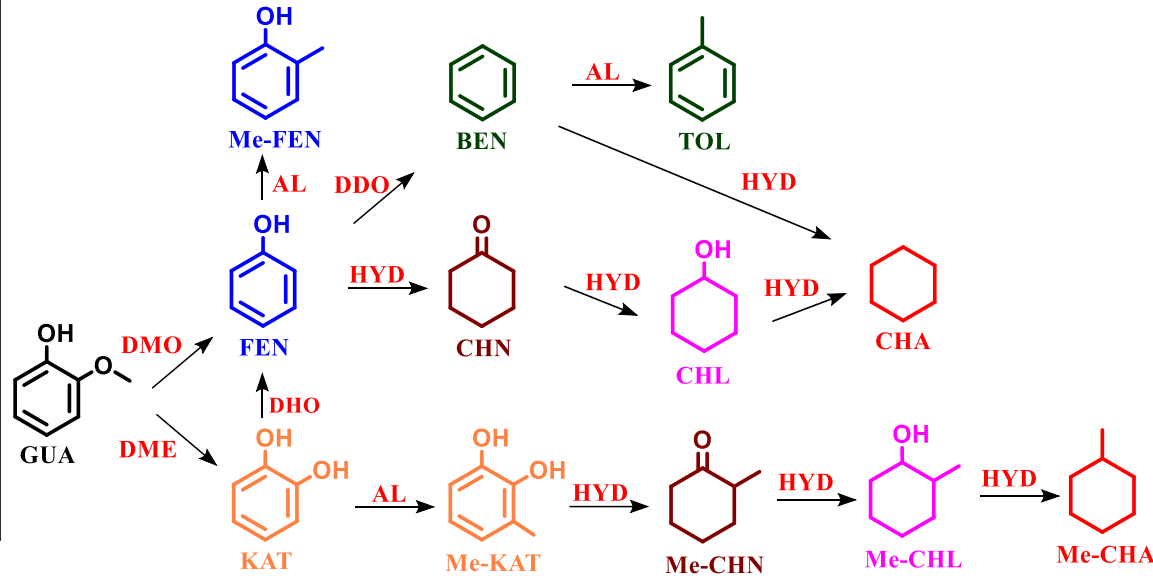
- Demetilezés (DME) és alkilezés (AL) a fő reakció, KAT származékok képződnek
- Demetoxilezés (DMO) FEN származékok képződnek

5Ni/Al₂O₃ katalizátor aktivitása

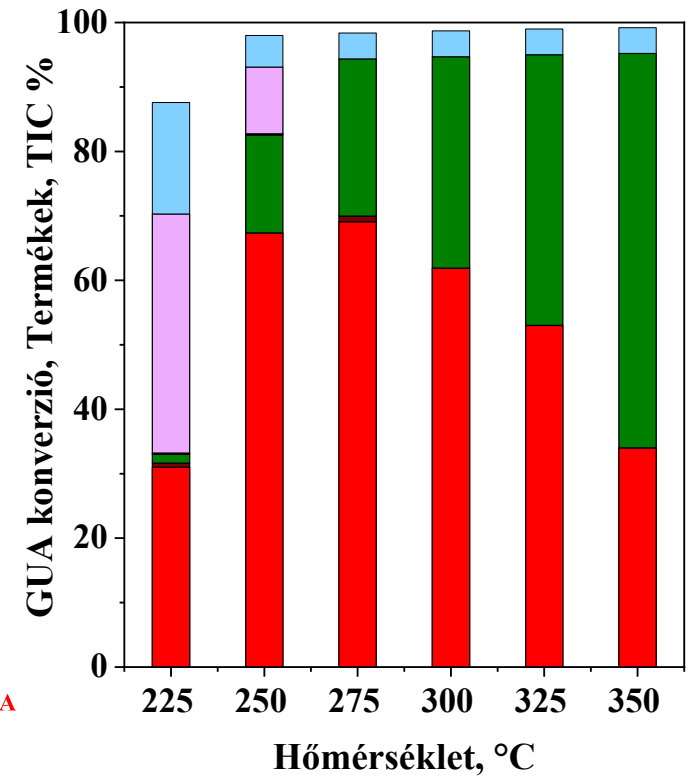
Stabilitás



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



Hőmérséklet hatása



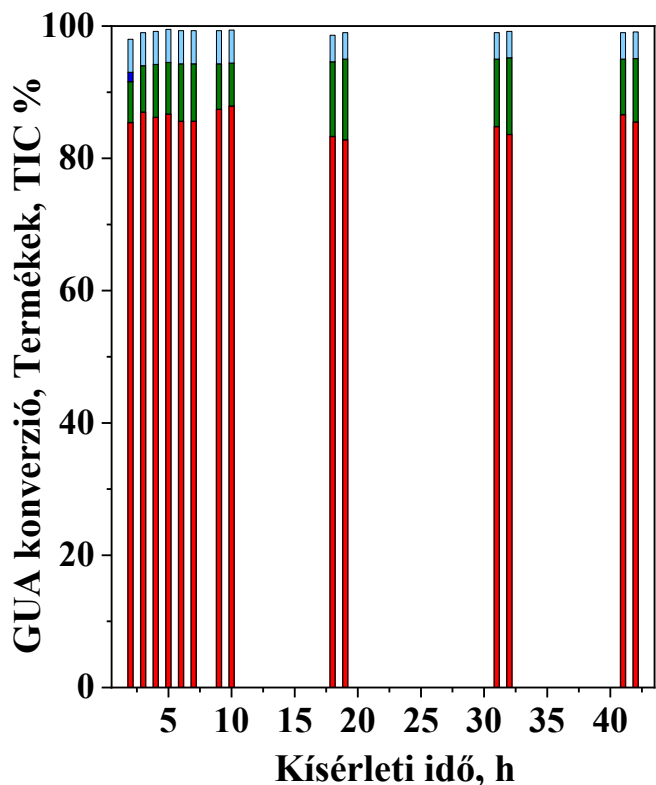
10 bar, 1 g_{cat}/g_{GUA} *h, H₂/GUA = 20

➤ A katalizátor stabilis, aktivitása és szelektivitása nem változik a kísérleti idővel

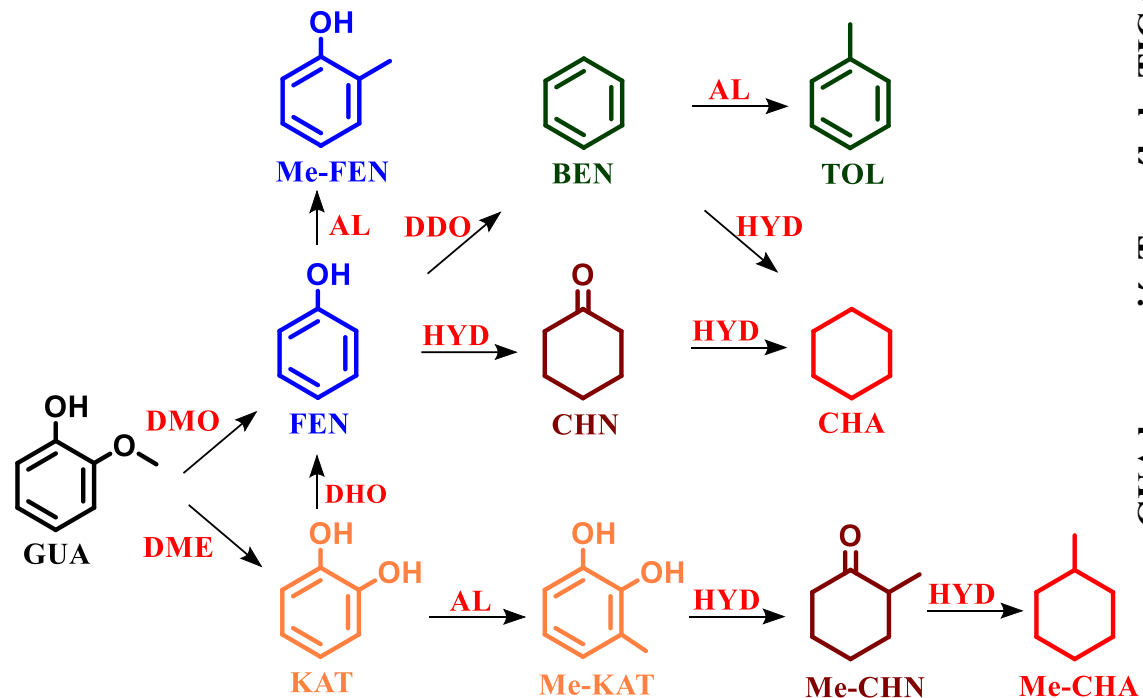
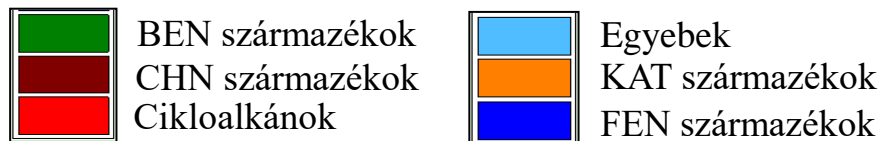
- 225 °C-on ciklohexanolok képződnek nagy mennyiségben
- Cikloalkánok a fő termékek 250-300 C-on
- Hőmérséklet emelésével a benzol hozam nő

20Ni/Al₂O₃ katalizátor aktivitása

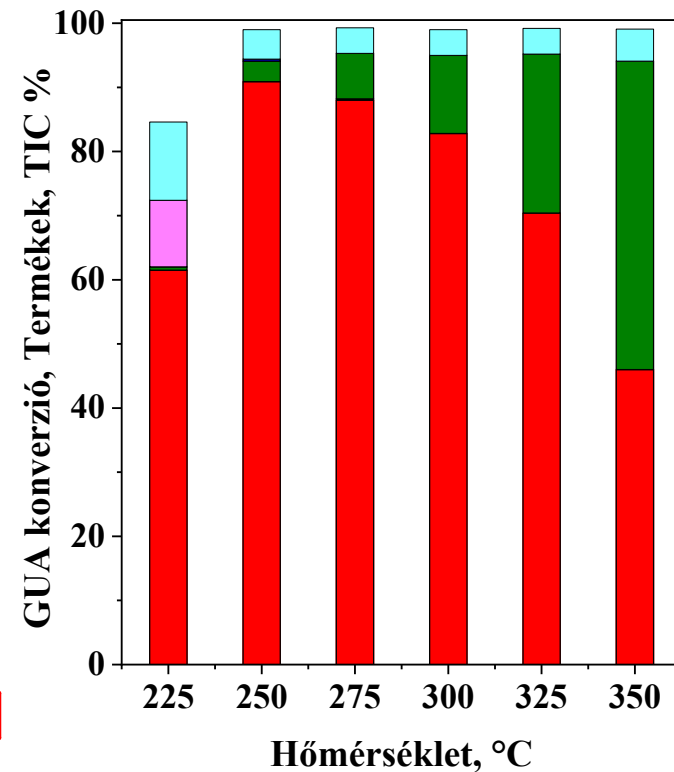
Stabilitás



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



Hőmérséklet hatása



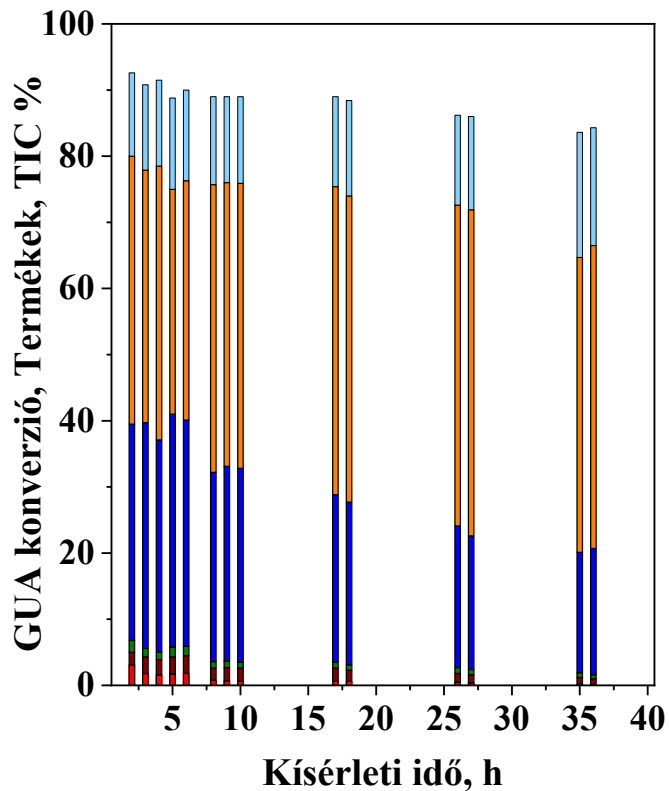
10 bar, 1 g_{cat}/g_{GUA}*h, H₂/GUA = 20

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

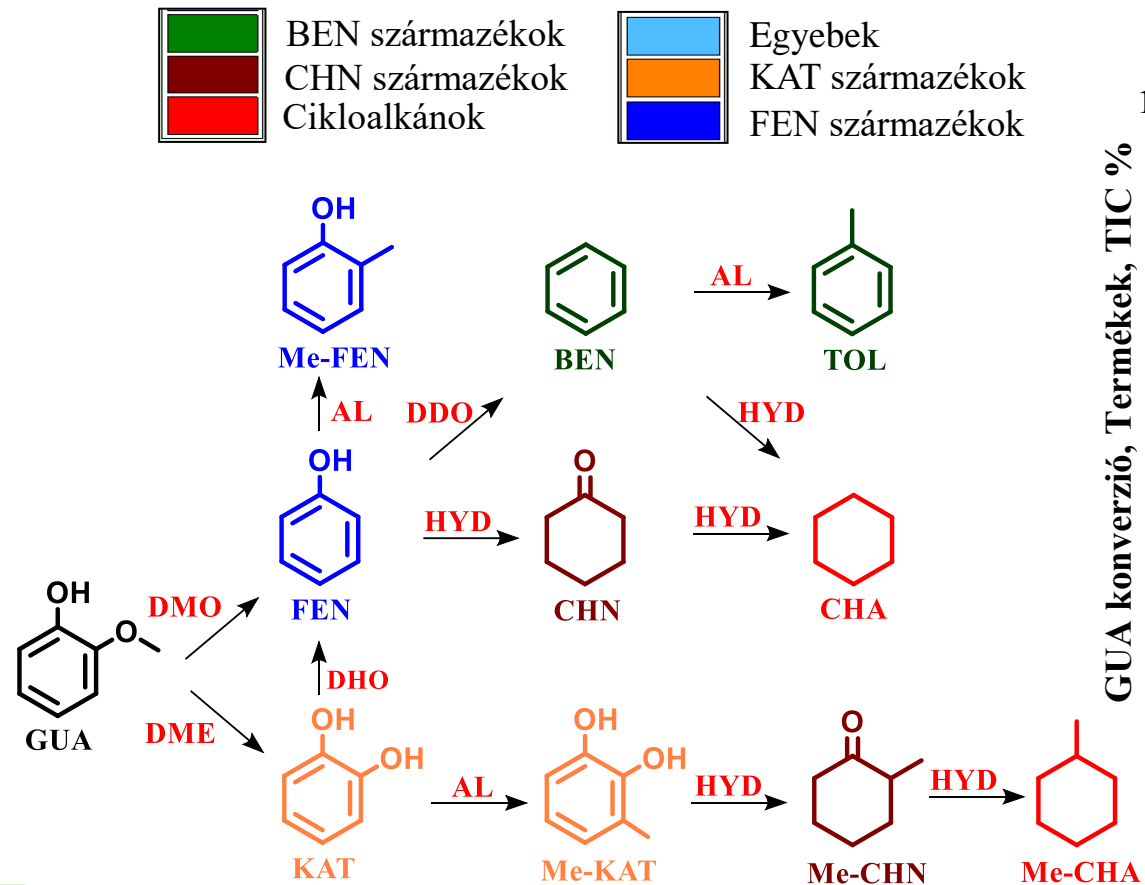
- Ni tartalom növelésével nőtt a cikloalkán szelektivitás
- Cikloalkán a fő termék 250 °C-on
- Hőmérséklet emelésével a benzolok hozama nő

5Ni/Al₂O₃(P) katalizátor aktivitása

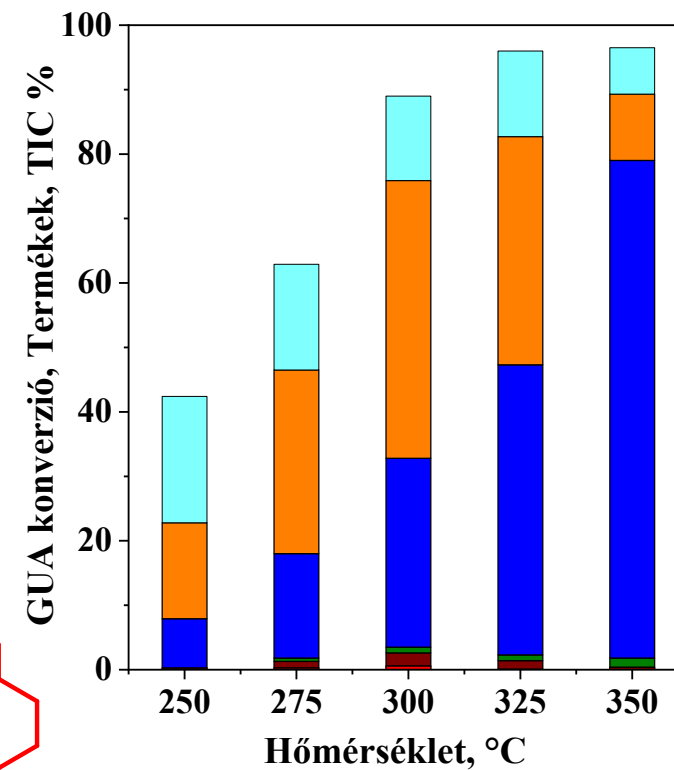
Stabilitás



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



Hőmérséklet hatása



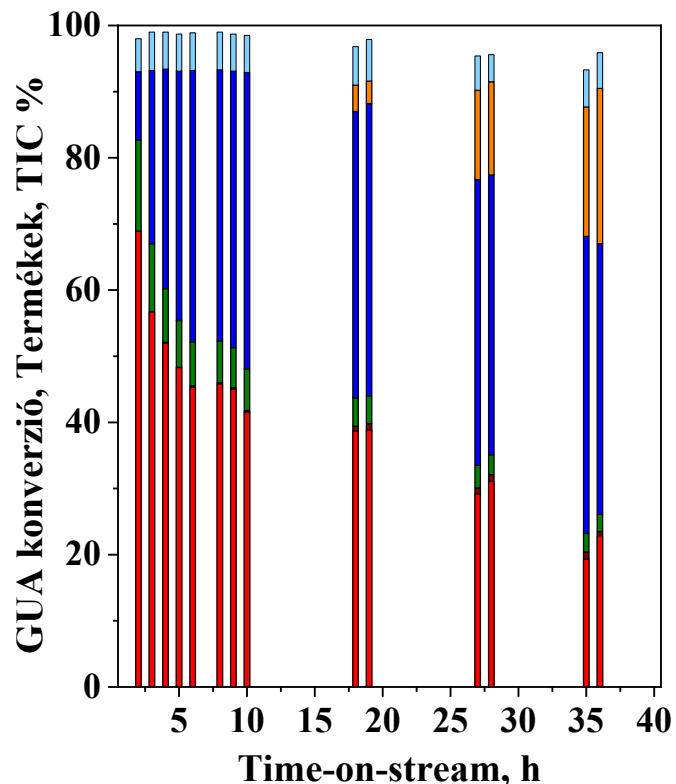
10 bar, 1 g_{cat}/g_{GUA} *h, H₂/GUA=20

➤ Katekol és fenolszármazékok keletkeznek a módosított 5Ni/Al₂O₃(P) katalizátoron

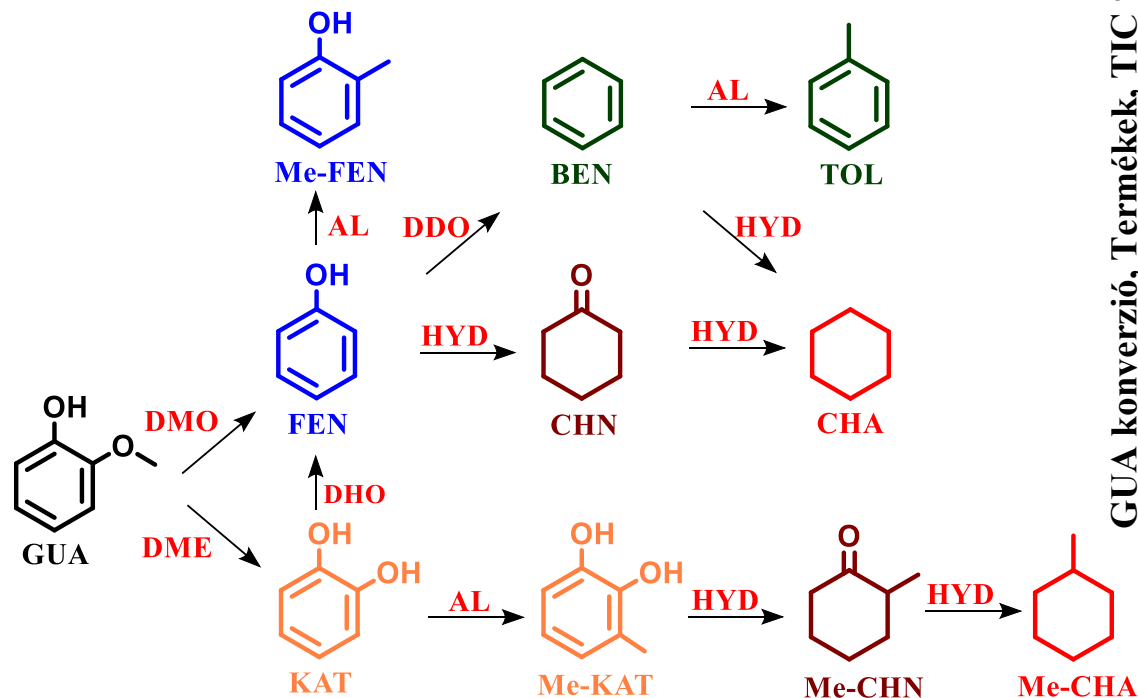
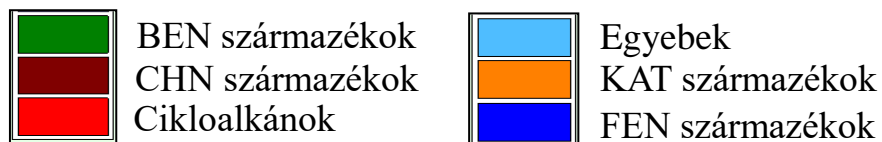
➤ A FEN származékok mennyisége nő a hőmérséklet emelésével

20Ni/Al₂O₃(P) katalizátor aktivitása

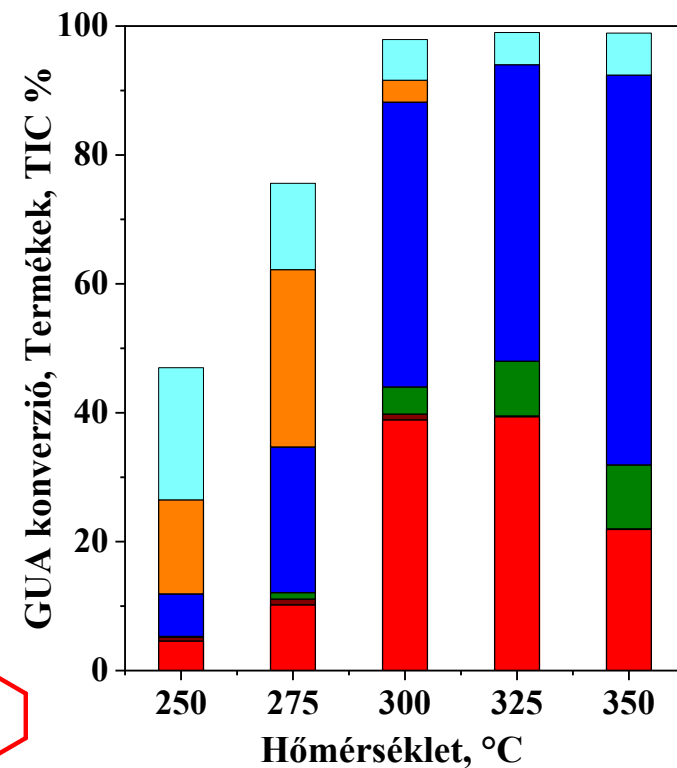
Stabilitás



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



Hőmérséklet hatása



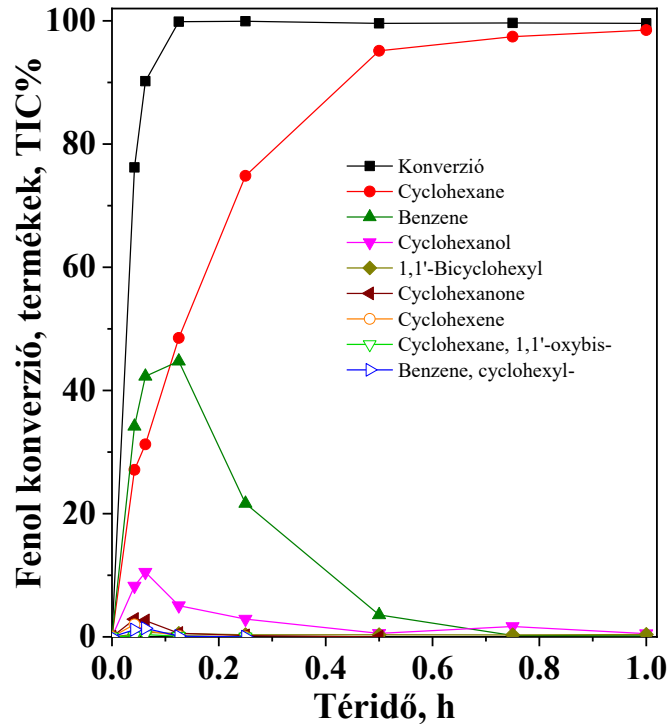
10 bar, 1 g_{cat}/g_{GUA} *h, H₂/GUA=20

- A katalizátor szelektivitása változik a kísérleti idővel
- Fenolok keletkeznek a módosított 20Ni/Al₂O₃(P) katalizátoron
- Katekol származékok is megjelennek a termékegyben

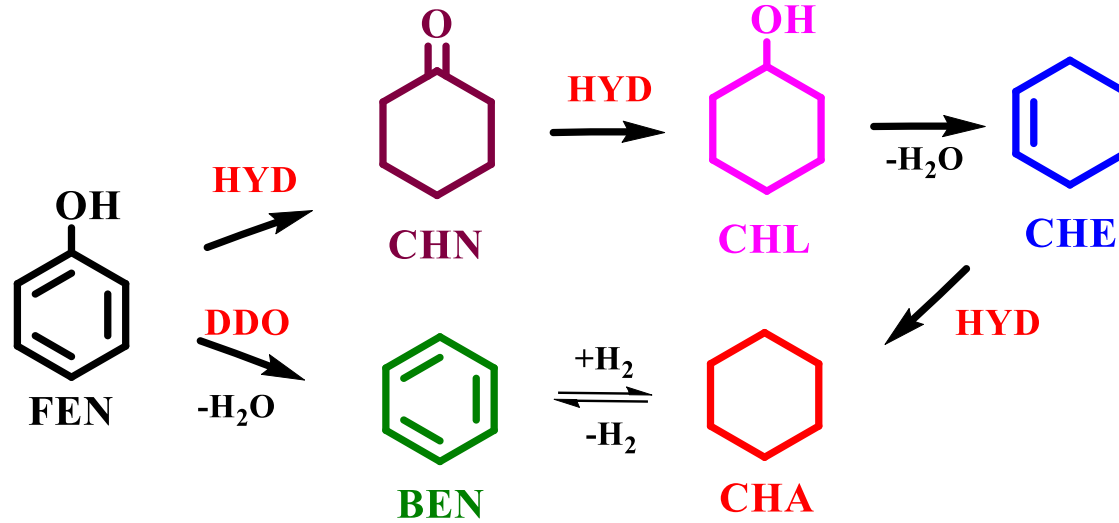
- A Ni tartalom növelésével nő a cikloalkánok hozama
- A FEN származékok mennyisége nő a hőmérséklet emelésével

Fenol köztitermék hidrokonzverziója

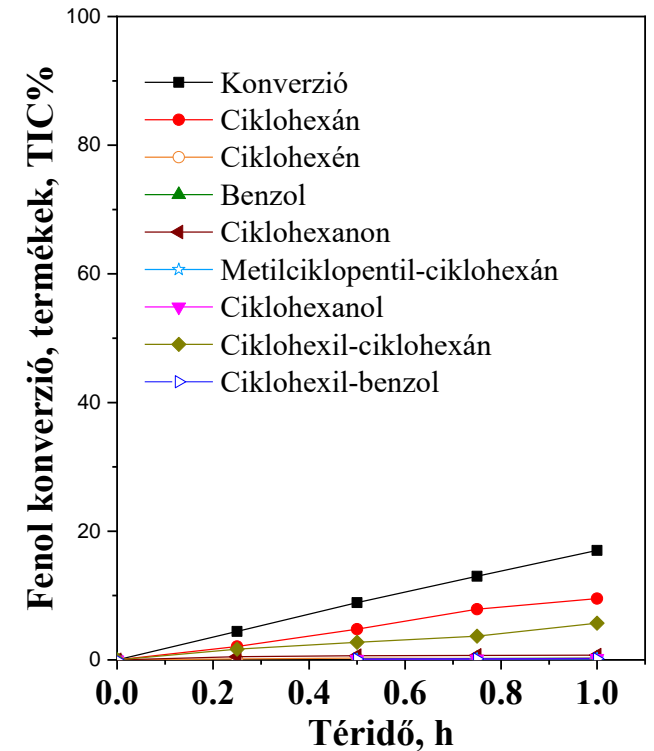
20Ni/Al₂O₃



200 °C, 1 bar, H₂/FEN=20



20Ni/Al₂O₃(P)

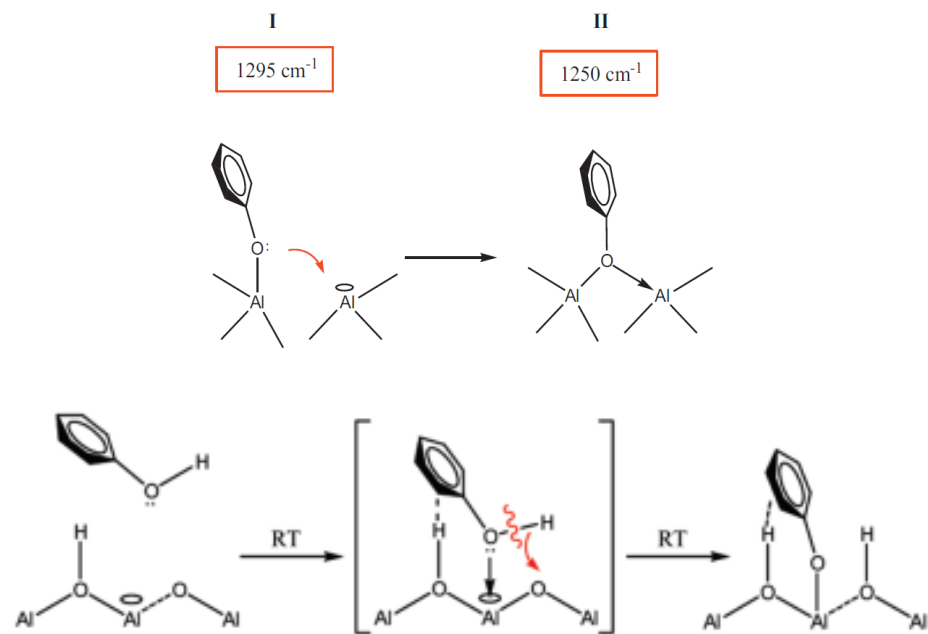
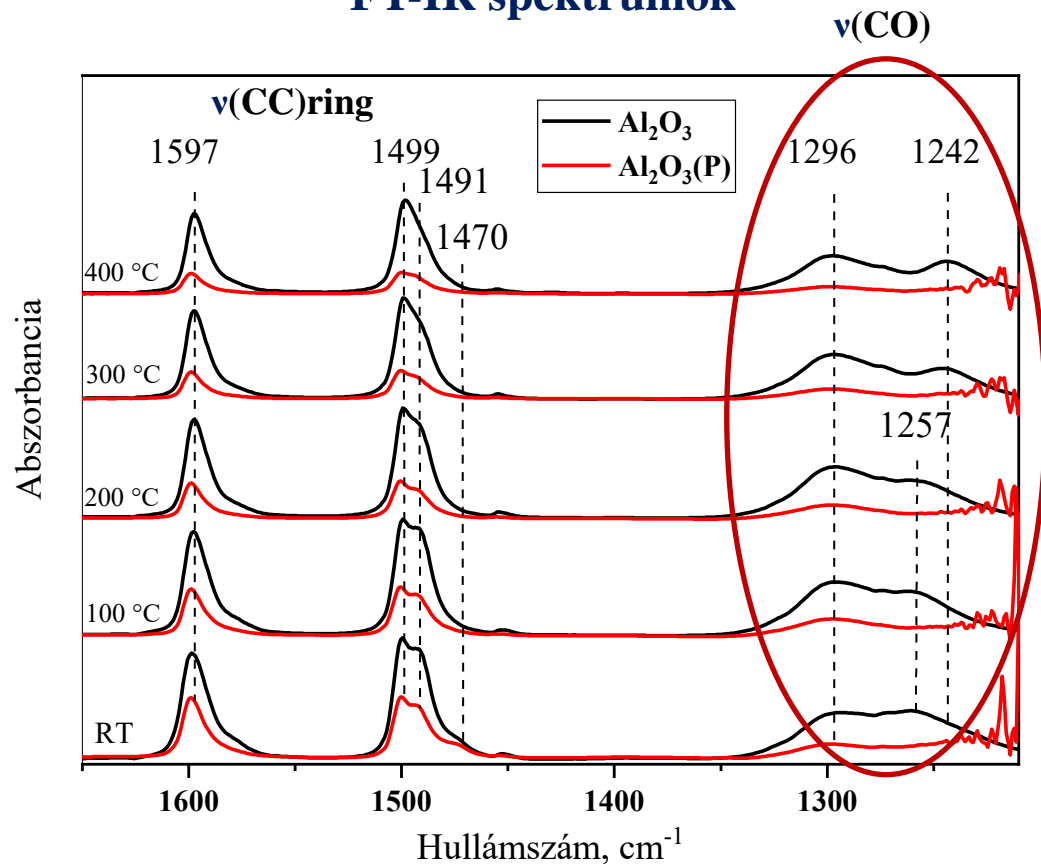


- Nagy a HDO reakció sebessége
- A FEN hidroxigénezése BEN köztiterméken keresztül játszódik le

- A foszforsavval módosított katalizátor hidroxigénező aktivitása kisebb
- Az aromásgyűrű hidroxigénezése visszaszorul

Fenol adszorpciója módosítatlan és foszforsavval módosított $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -on

FT-IR spektrumok



Felületi fenolát intermedier alakul ki a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -on

Miért nem hidrogéneződik az aromás gyűrű a foszfátosított $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hordozós Ni katalizátoron?



Nem képződik reaktív felületi fenolát intermedier a foszfátosított hordozón

Összefoglalás

- **A GUA hidrokonzverzió lépései az Al_2O_3 hordozó felületkémiai módosításával irányíthatók.**
- **A GUA demetilézése Al_2O_3 és foszforsavval módosított Al_2O_3 (P) hordozókon katekol képződéséhez vezet**
- **A $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{P})$ katalizátorok szelektívek az aromás vegyületekre (fenolok, katekolok). Az aromás gyűrű nem hidrogéneződik, mert a fenol nem kemisorbeálódik a foszfátosított Al_2O_3 hordozón, nem képződik felületi fenolát alakulat.**
- **$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorokon oxigénmentes vegyületek, ciklohexánok képződnek. Alacsonyabb hőmérsékleten ciklohexanol a fő termék.**
- **A katalitikusan aktív helyek szabályozásával, a reakciókörülmények változtatásával befolyásolhatók a GUA HDO reakcióutak, és így a termékszelektivitás.**



Köszönöm megtisztelő figyelmüket!



Köszönetnyilvánítás

Szegedi Ágnes, Vikár Anna, Szabó Blanka, Barthos Róbert,

Fekete Miklós, Wellischné Farkas Ágnes

Csík Balázs, BSc hallgató

- **Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (Magyar-Indiai Alkalmazott Kutatásfejlesztési Együttműködési Pályázat, Projektszám: 2019-2.1.13-TÉT_IN-2020-00043)**
- **A Kulturális és Innovációs Minisztérium ÚNKP-22-4 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.**