

Gvajakol hidrokonverziója oxidhordozós Ni katalizátorokon: savasság és szelektivitás

Novodárszki Gyula, Barthos Róbert, Solt Hanna,
Lónyi Ferenc, Valyon József, Deka Dhanapati, Mihályi R. Magdolna

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

XXIX. Nemzetközi Vegyészkonferencia, 2023. október 25–28, Marosvásárhely



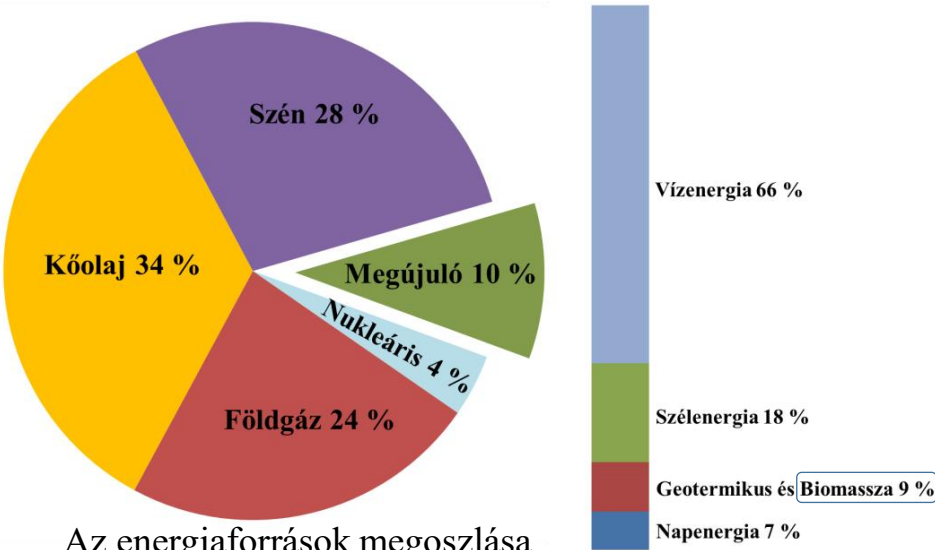
NEMZETI KUTATÁSI, FEJLESZTÉSI
ÉS INNOVÁCIÓS HIVATAL

HUN-REN
Magyar Kutatási Hálózat

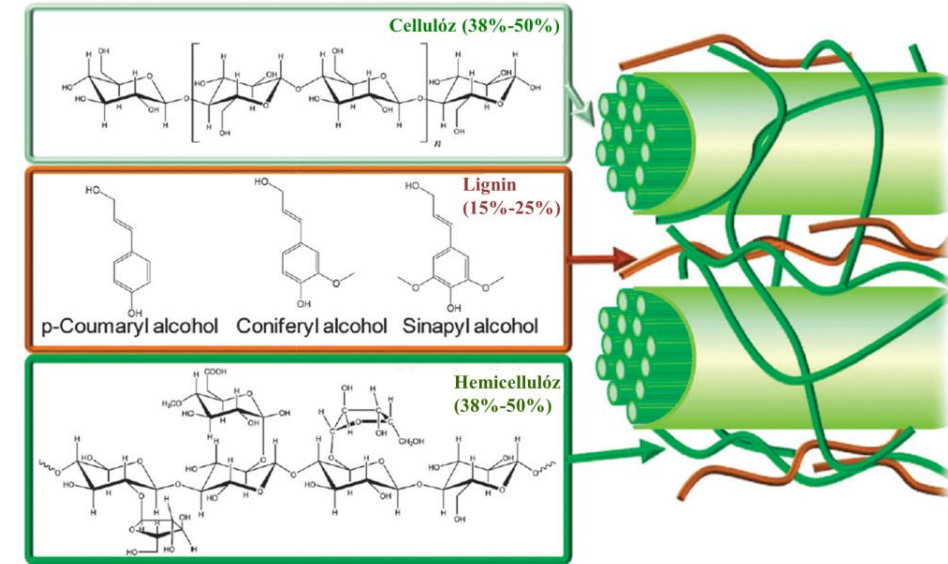


A lignocellulóz mint szén- és energiaforrás

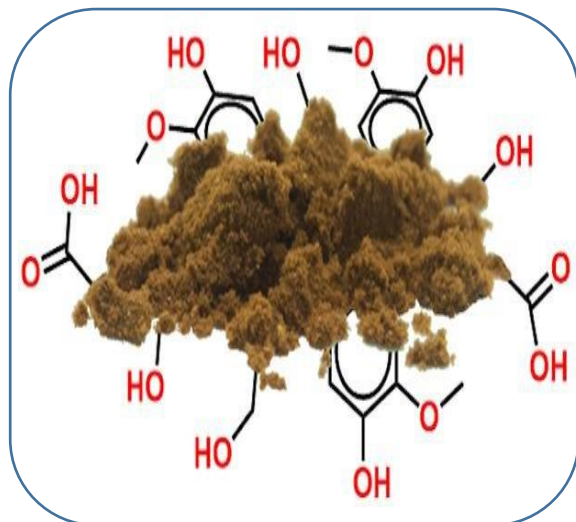
Napjaink szén- és energiaforrásai



A lignocellulóz felépítése

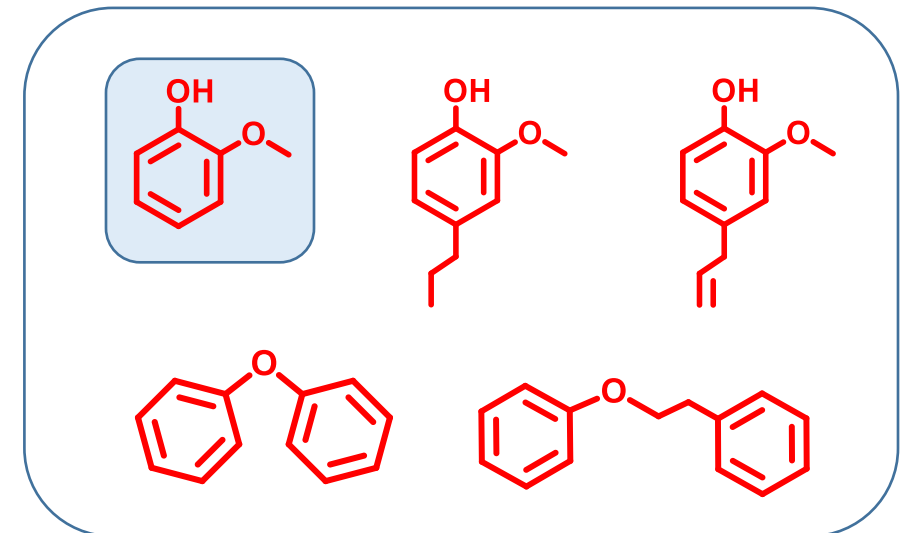


Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 8075



Lignin

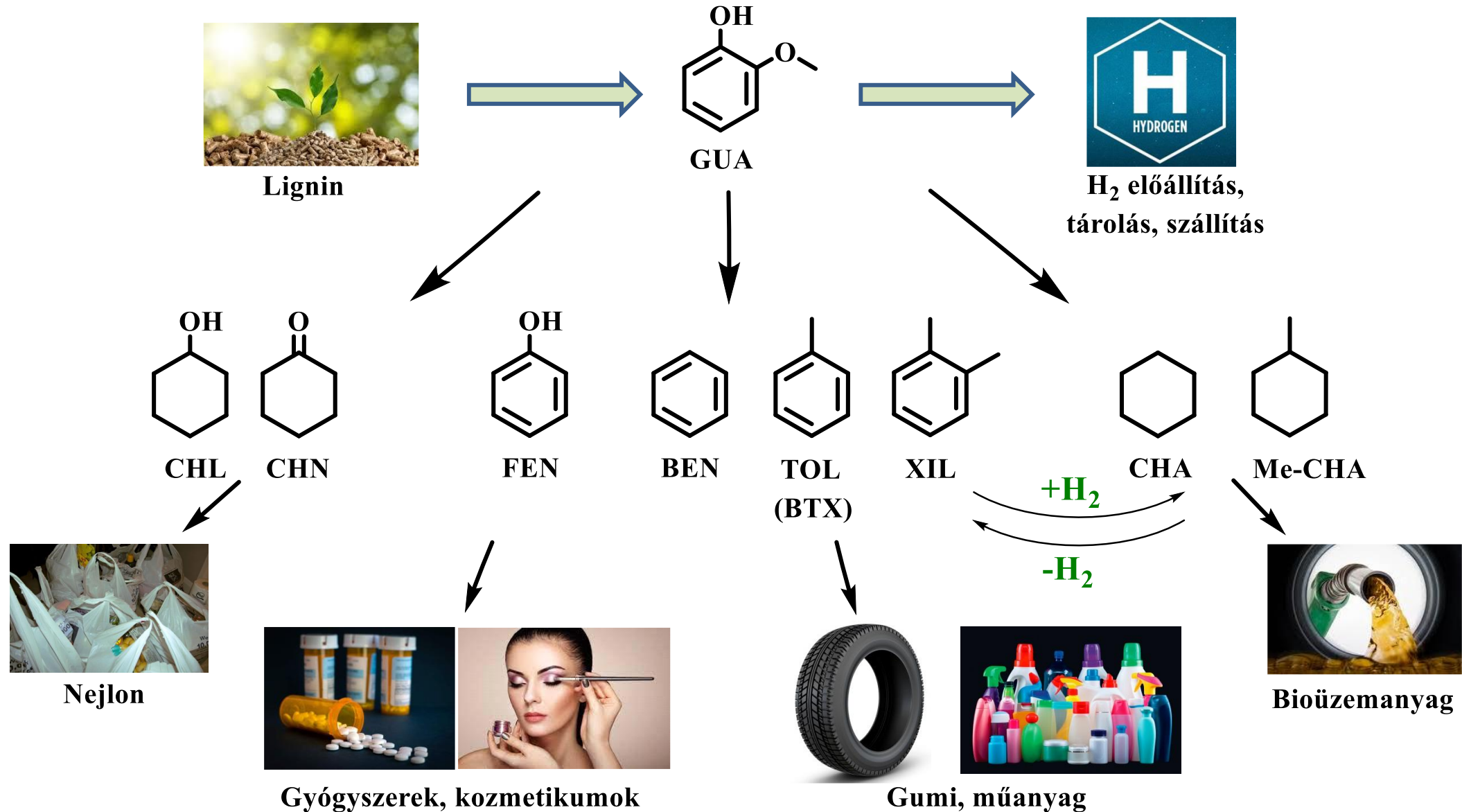
kémiai/termokémiai
depolimerizálás



Fenolszármazékok

Gy. Novodárszki et al., Catal. Sci. Technol. 11 (2021) 6257; J. Zakzeski et al., Chem. Rev. 110 (2010) 3552
Gy. Novodárszki et al., Catal. Sci. Technol. 9 (2019) 2291; S. Gazi et al, App. Cat. B 257 (2019) 117936

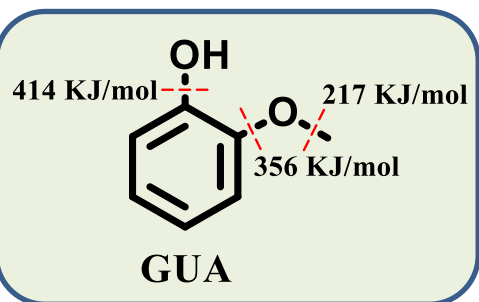
Gvajakol átalakításából előállított termékek



➤ A gvajakolból előállított termékek helyettesíthetik a fosszilis eredetű anyagokat

A gvajakol hidrodezoxigénezésének reakcióútjai

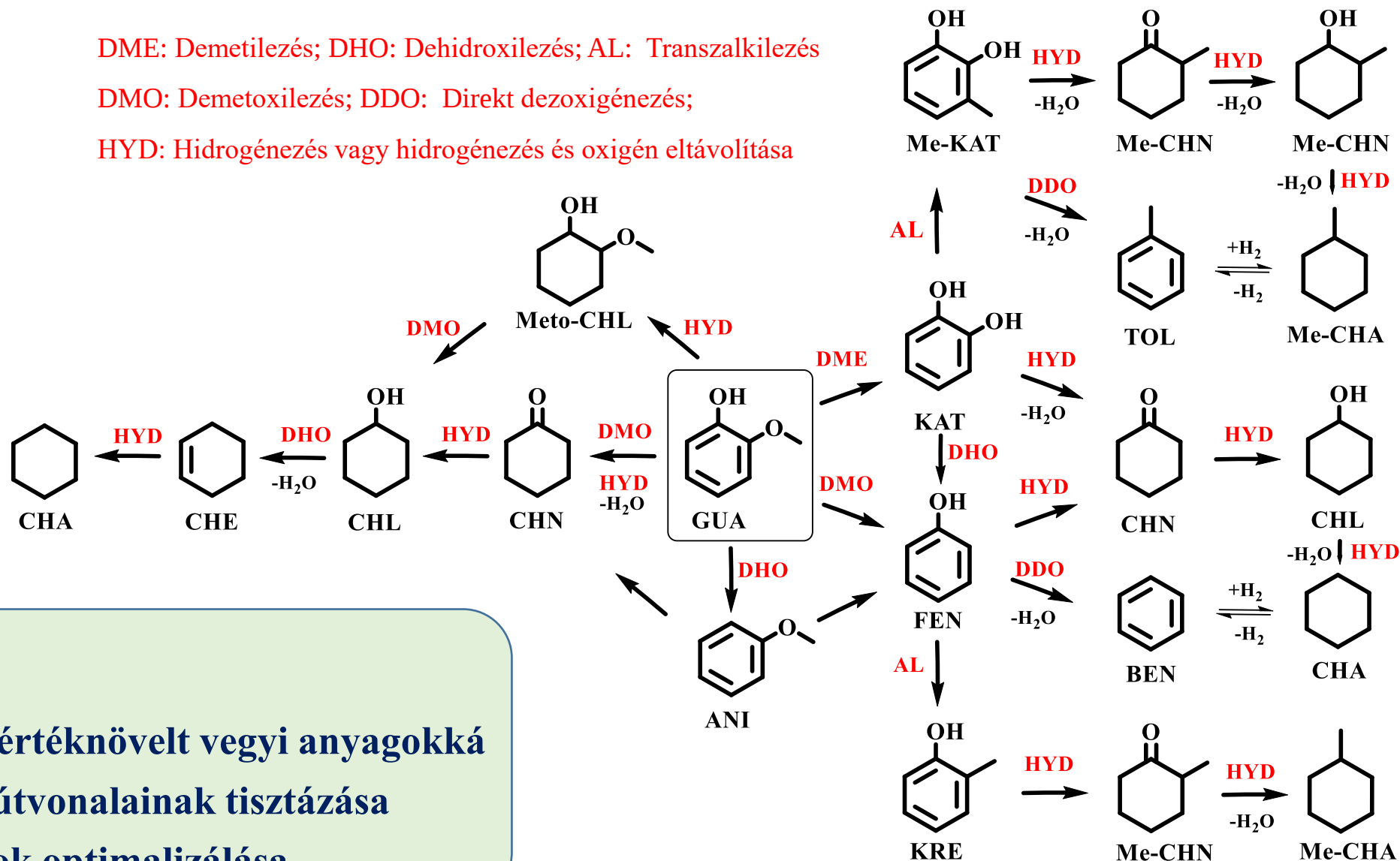
C-O kötések



DME: Demetilezés; DHO: Dehidroxilezés; AL: Transzalkilezés

DMO: Demetoxilezés; DDO: Direkt dezoxigénezés;

HYD: Hidrogénezés vagy hidrogénezés és oxigén eltávolítása



Céllok:

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

Alkalmazott katalizátorok és előállításuk

Katalizátor	Prekurzor	Hordozó (gyártó)
Ni/SiO ₂		CAB-O-SIL EH-5 (Cabot Corporation)
Ni/Al ₂ O ₃	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	γ-Al ₂ O ₃ (Alfa Aesar)
Ni/HBETA		Valfor Cp; Si/Al=12,5 (PQ Corporation)

➤ Impregnálás: fémsó oldat

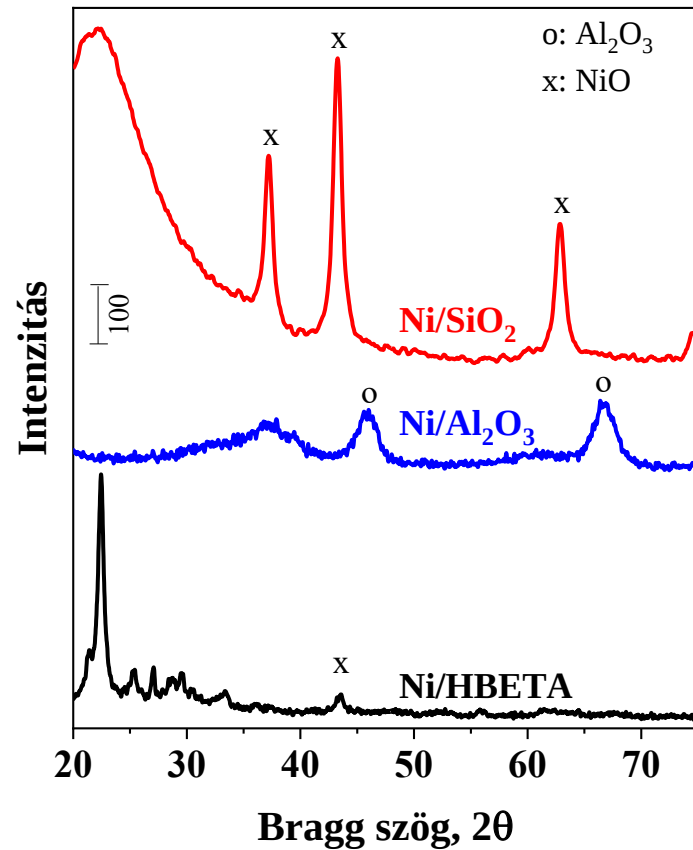
➤ Kalcinálás: 450 °C, 4 h $\longrightarrow$ NiO

➤ In situ redukció: 450 °C, 2 h, H₂ $\longrightarrow$ Ni⁰

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

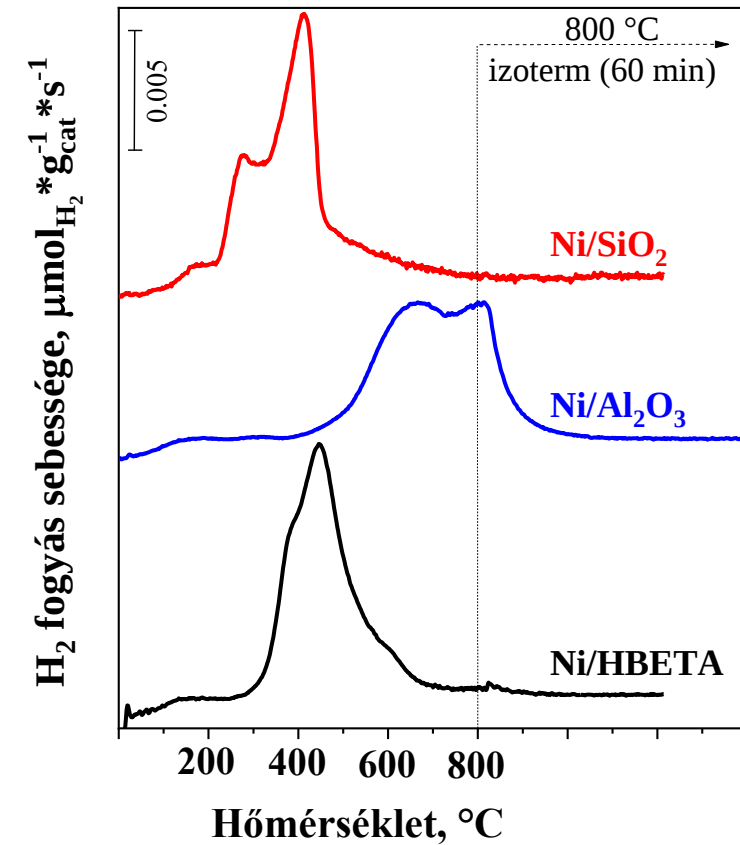
Katalizátorok szerkezete és redukálhatósága

Röntgendiffrakció(XRD)



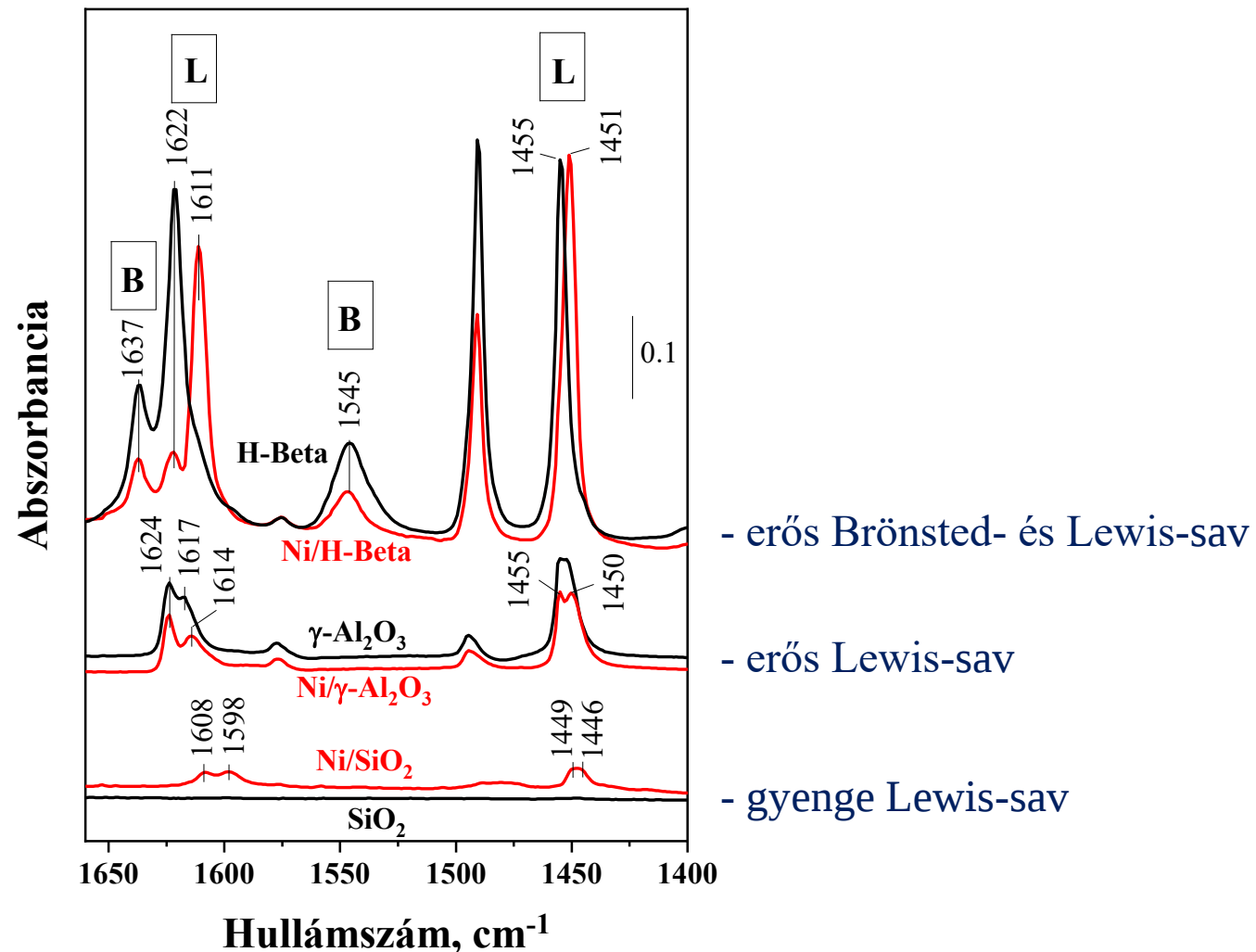
- SiO_2 és HBETA zeolit hordozón láthatók a NiO diffrakciós vonalai
- Al_2O_3 az egyetlen kimutatható fázis a $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron (NiO kristallitok nagy diszperzitása)

Hőmérséklet programozott redukció (H_2 -TPR)



- A redukció mértéke 450 $^\circ\text{C}$ -on:
 - Ni/SiO_2 ~ 90 %
 - $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ ~ 4.5 %
 - Ni/HBETA ~ 68 %

Adszorbeált piridin FT-IR spektruma



- 1446/1597 cm^{-1} : a szilanolcsoport H-kötéssel koordinálódó piridin
- 1450/1608 cm^{-1} : Lewis-sav (L) helyein koordinálódott piridin
- 1545/1637 cm^{-1} : a Brönsted-sav (B) helyeken képződő piridínium ion

Katalizátorok jellemzése: Összefoglalás

Hordozók és katalizátorok	Fém tartalom ^a wt%	SSA ^b m ² /g	Redukció foka ^c %	Fém(oxid) részecskék átlagos mérete ^d	Savasság ^e
SiO ₂	-	385	-	-	-
Ni/SiO ₂	5,6	252	90	11 (17)	L _{gy}
Al ₂ O ₃	-	196	-	-	L _e
Ni/Al ₂ O ₃	5,2	190	4,5	<5 (<5)	L _e
HBETA	-	582	-	-	L _e /B _e
Ni/HBETA	5,1	579	68		L _e /B _e

^aICP-MS módszerrel határoztam meg;
^bBET módszerrel határoztam meg;
^cA redukció fokát 450 °C-on határoztam meg a H₂-TPR görbékből;
^d450 °C-on redukált minták röntgendiffraktogramjából határoztam meg;
^eA Brönsted- (B) és Lewis- (L) sav centrumok erősségét és megkülönböztetését Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiai (FT-IR) vizsgálattal végeztem (L_{gy}- gyenge Lewis-sav helyek; L_e- erős Lewis-sav helyek; B_e- erős Brönsted-sav helyek)

Katalizátorok jellemzése: Összefoglalás

Hordozók és katalizátorok	Fém tartalom ^a wt%	SSA ^b m ² /g	Redukció fok ^c %	Fém(oxid) részecskék átlagos mérete ^d	Savasság ^e
SiO ₂	-	385	-	-	-
Ni/SiO ₂	5,6	252	90	11 (17)	L _{gy}
Al ₂ O ₃	-	196	-	-	L _e
Ni/Al ₂ O ₃	5,2	190	4,5	<5 (<5)	L _e
HBETA	-	582	-	-	L _e /B _e
Ni/HBETA	5,1	579	68		L _e /B _e

^aICP-MS módszerrel határoztam meg;

^bBET módszerrel határoztam meg;

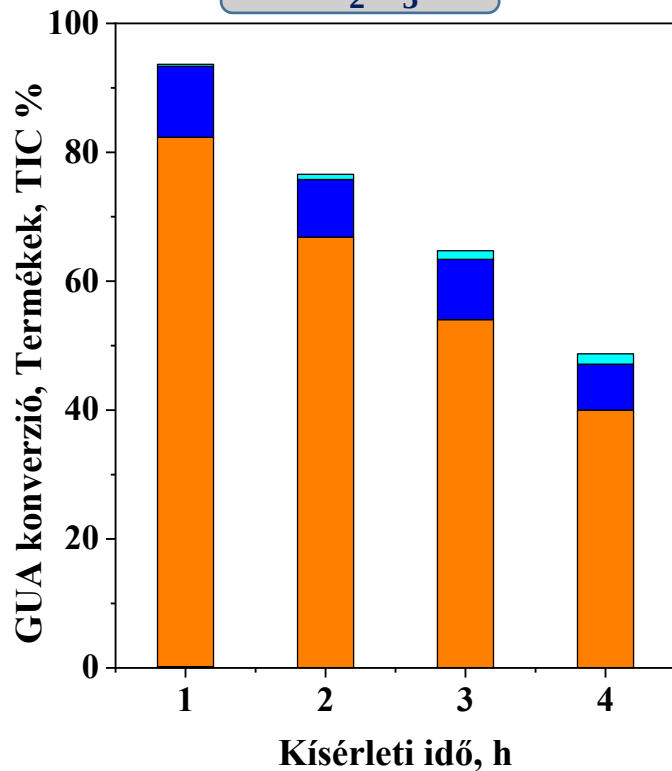
^cA redukció fokát 450 °C-on határoztam meg a H₂-TPR görbékből;

^d450 °C-on redukált minták röntgendiffraktogramjából határoztam meg;

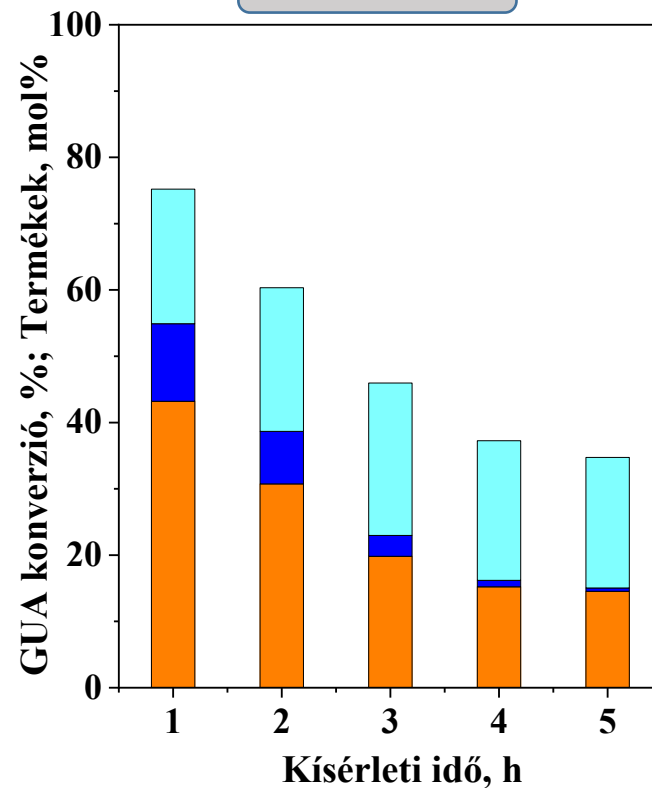
^eA Brönsted- (B) és Lewis- (L) sav centrumok erősségét és megkülönböztetését Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiával (FT-IR) vizsgálattal végeztem (L_{gy}- gyenge Lewis-sav helyek; L_e- erős Lewis-sav helyek; B_e- erős Brönsted-sav helyek)

A hordozók aktivitása

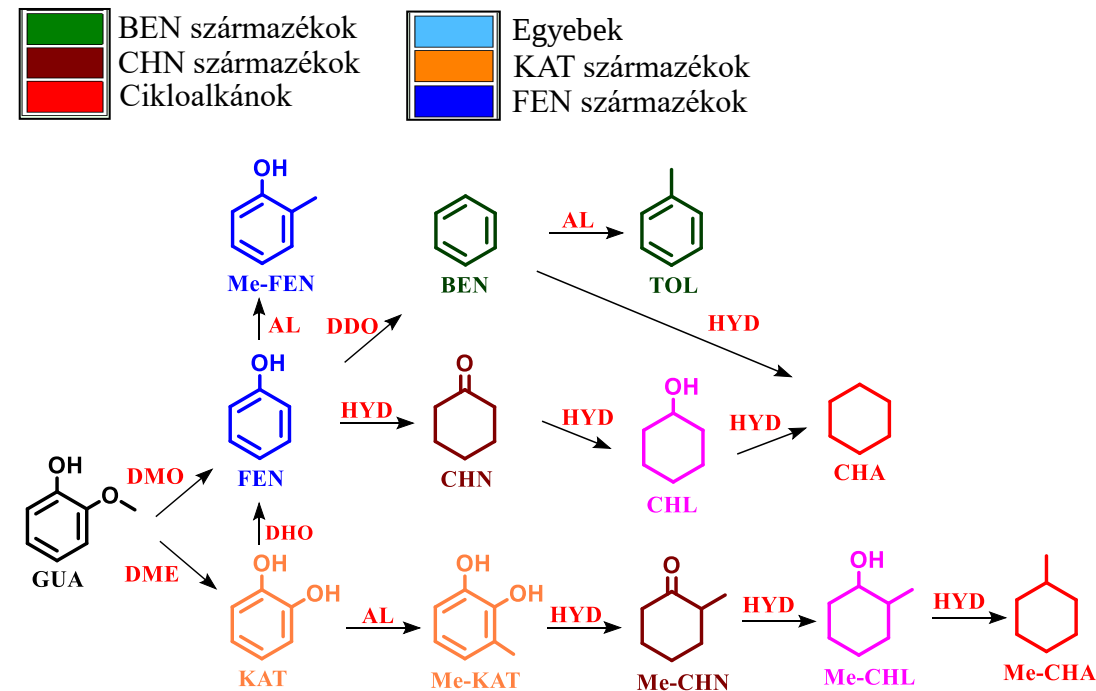
Al₂O₃



HBETA

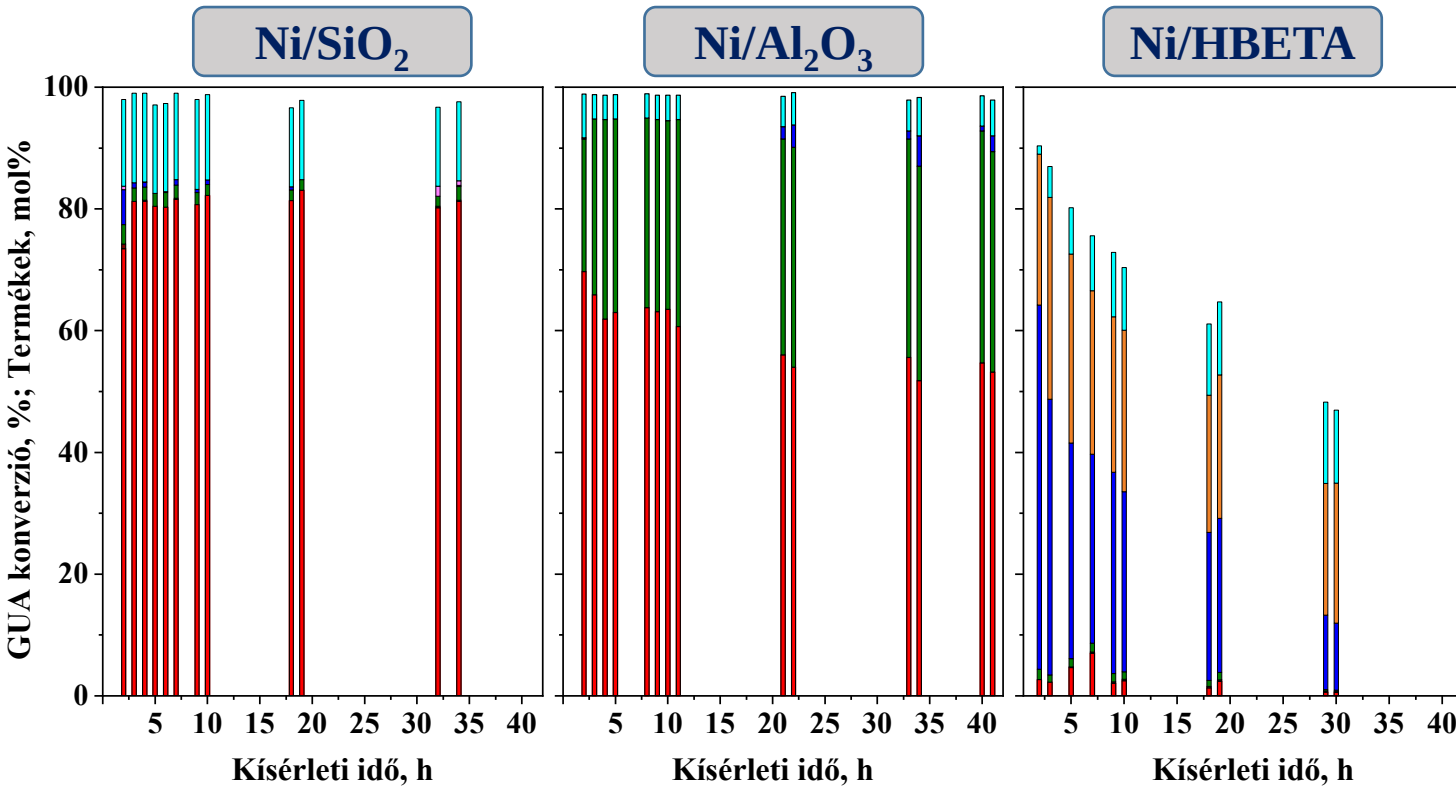


300 °C, 10 bar, 1 g_{cat}/g_{GUA}*h, H₂/GUA=20

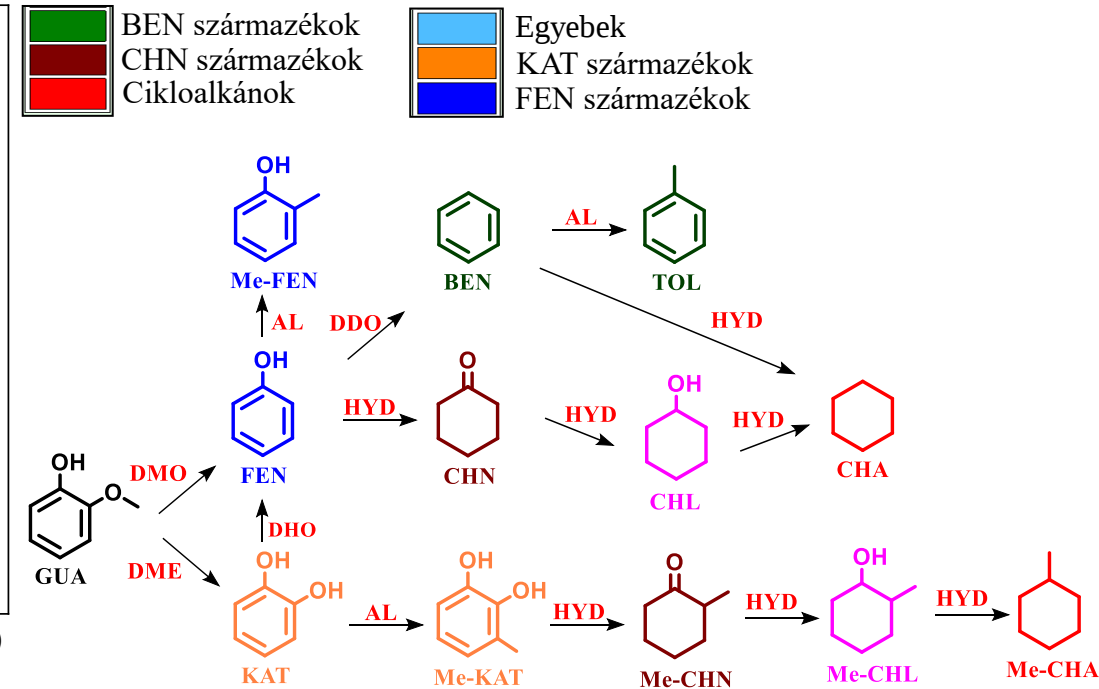


- SiO₂ hordozó inaktív a GUA átalakításában
- Al₂O₃ és HBETA hordozón demetilezés (DME) és alkilezés (AL) a fő reakció, KAT származékok képződnek

Aktivitás és stabilitás

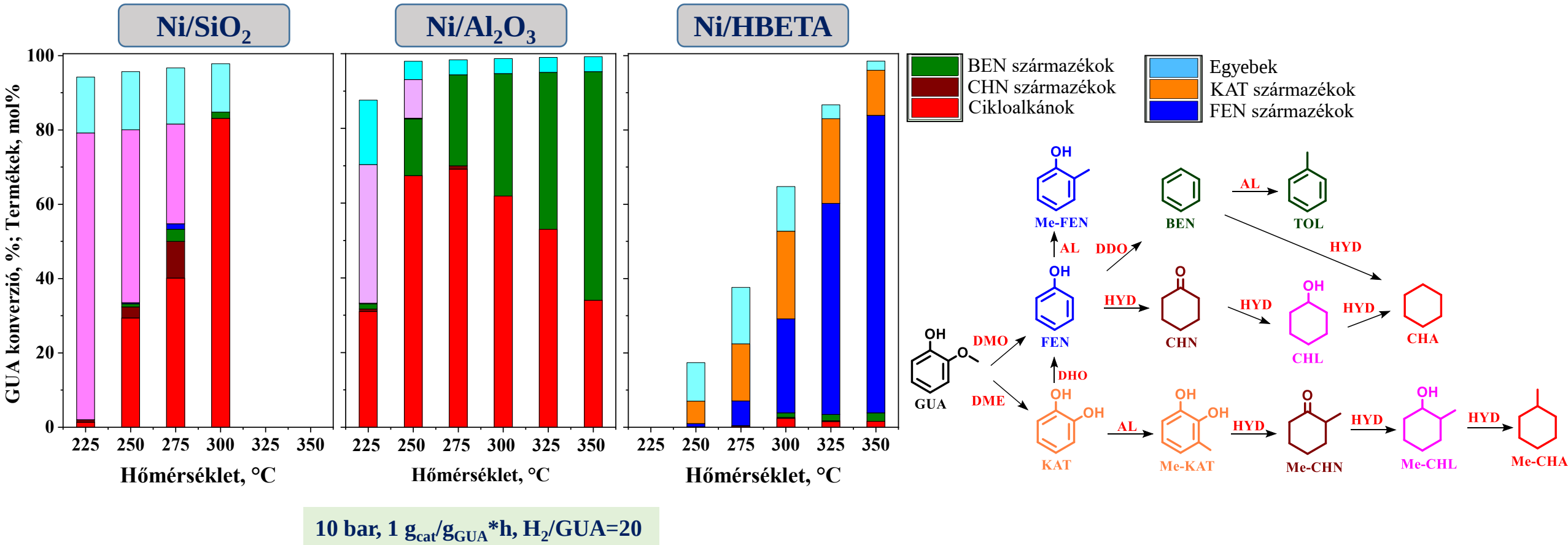


300 °C, 10 bar, 1 g_{cat}/g_{GUA}*h, H₂/GUA = 20



- Ni/SiO₂ és Ni/Al₂O₃ katalizátorok aktivitása és szelektivitása nem változik a kísérleti idővel
- Oxigénmentes vegyületek keletkeznek 300 °C-on
- Ni/HBETA katalizátor dezaktiválódik

Hőmérséklet hatása



- Ni/SiO₂ és Ni/Al₂O₃ katalizátorokon 225 °C-on ciklohexanolok voltak a fő termékek
- Hőmérséklet emelésével a benzolok hozama nő
- Ni/HBETA katalizátoron FEN származékok mennyisége nő a hőmérséklet emelésével

Összefoglalás

- A GUA demetilezése Al_2O_3 és HBETA zeolit hordozónkon katekol képződéséhez vezet
- A savas centrumok mennyisége és fajtája nagy mennyiségben befolyásolja az aktivitást és szelektivitást
- Ni/SiO_2 és $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ (L_{gy} és L_{e} centrumok) katalizátorokon oxigénmentes vegyületek képződnek
- Alacsonyabb hőmérsékleten ciklohexanol, míg $300\text{ }^\circ\text{C}$ felett benzol származékok keletkeztek
- Ni/HBETA (L_{e} és B_{e} centrumok) katalizátoron fenol és katekol származékok keletkeztek
- A zeolit erős Brönsted-sav centrumain a köztitermékek polimerizációja dezaktiválódást okoz
- Magasabb hőmérsékleten ($350\text{ }^\circ\text{C}$) nagy szelektivitással fenol származékok keletkeztek



NEMZETI KUTATÁSI, FEJLESZTÉSI
ÉS INNOVÁCIÓS HIVATAL

Köszönöm megtisztelő figyelmüket!



A világ erőforrásai elegendőek ahhoz, hogy kielégítsék mindenki szükségleteit, de nem elegendőek ahhoz, hogy kielégítsék mindenki mohóságát.

- Mahatma Gandhi-

Köszönetnyilvánítás

- **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-23-4 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.**



ELTE
EÖTVÖS LORÁND
TUDOMÁNYEGYETEM

HUN-REN
Magyar Kutatási Hálózat

