

Trigliceridek hidrokonverziója

γ -Al₂O₃ és foszfáttal módosított γ -Al₂O₃ hordozós Pd katalizátorokon

Vikár Anna

ELKH Természettudományi Kutatóközpont



**MTA Katalízis Munkabizottság ülése
Budapest, 2021.12.13.**

Foszilis tüzelőanyagok helyettesítése

Foszilis tüzelőanyagok

- Kimerülő források
- Környezetkárosító hatás

CO₂ kibocsátás hozzájárul a globális felmelegedéshez



Áttérés megújuló és megújítható energiaforrások használatára

- Nap-, szél-, víz, geotermikus energia
- Hulladék biomassza (pl. élelmezési célra nem használható hulladék növényi olajok és állati zsírok) átalakítása bio-üzemanyaggá vagy üzemanyag adalékká

Dízel üzemanyag előállítása biomasszából

Biodízel:

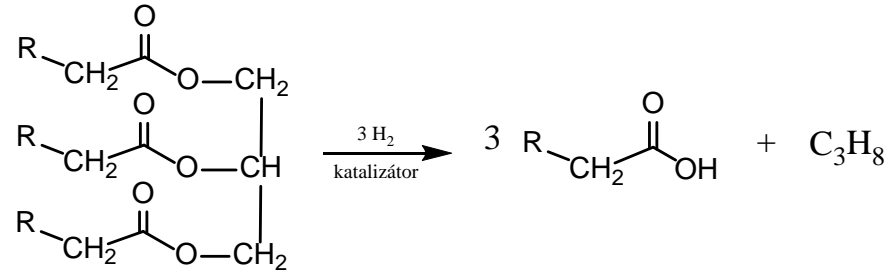
- Jelenleg használt technológia: növényi olajok (trigliceridek) átészterezése metanollal vagy etanollal
- A kőolaj eredetű dízel olajat nem helyettesíti teljes mértékben
 - nagyobb viszkozitás,
 - csekélyebb oxidációs stabilitás
 - kisebb energiasűrűség

Biogázolaj:

- Biolajok katalitikus hidroxigénezése (HDO)
- C₁₅–C₁₈ n-alkánok elegye, megfelelő alternatív dízel üzemanyag
- Nincs szükség a belső égésű motorok módosítására.

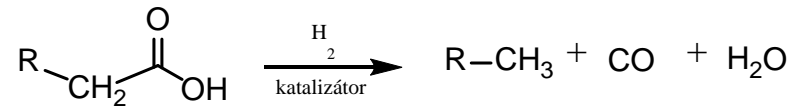
Trigliceridek hidrokonzverziója paraffinokká

Első lépés: észter kötés hidrogenolízise

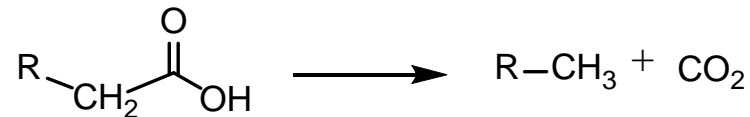


Következő lépés: karbonsavak HDO reakciója paraffinokká

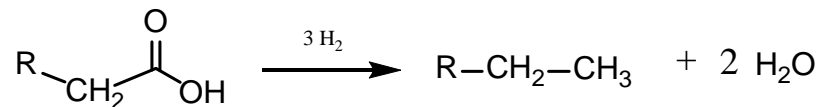
1. hidrodekarbonilezés: CO képződés



2. hidrodekarboxilezés: CO₂ képződés



3. Oxigén hidrogénes redukciója : H₂O képződés konszekutív hidrogén addíciós és vízkilépési reakciókon keresztül



Katalizátorkészítés

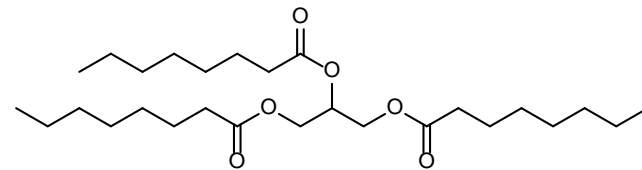
γ -Al₂O₃-1P, γ -Al₂O₃-2.5P, γ -Al₂O₃-5P hordozó

- **1, 2,5 és 5 m/m% P-tartalom**
- impregnálás foszforsavval
- kalcinálás 550 °C-on, 4h

Pd/ γ -Al₂O₃, Pd/ γ -Al₂O₃-1P, Pd/ γ -Al₂O₃-2.5P, Pd/ γ -Al₂O₃-5P katalizátorok

- **0,5 m/m% Pd** bevitel nedves impregnálással
- kalcinálás 350 °C-on, 4h

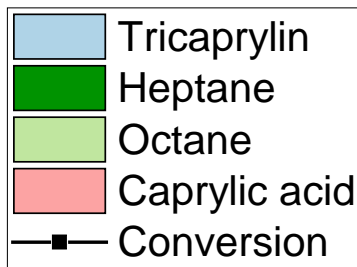
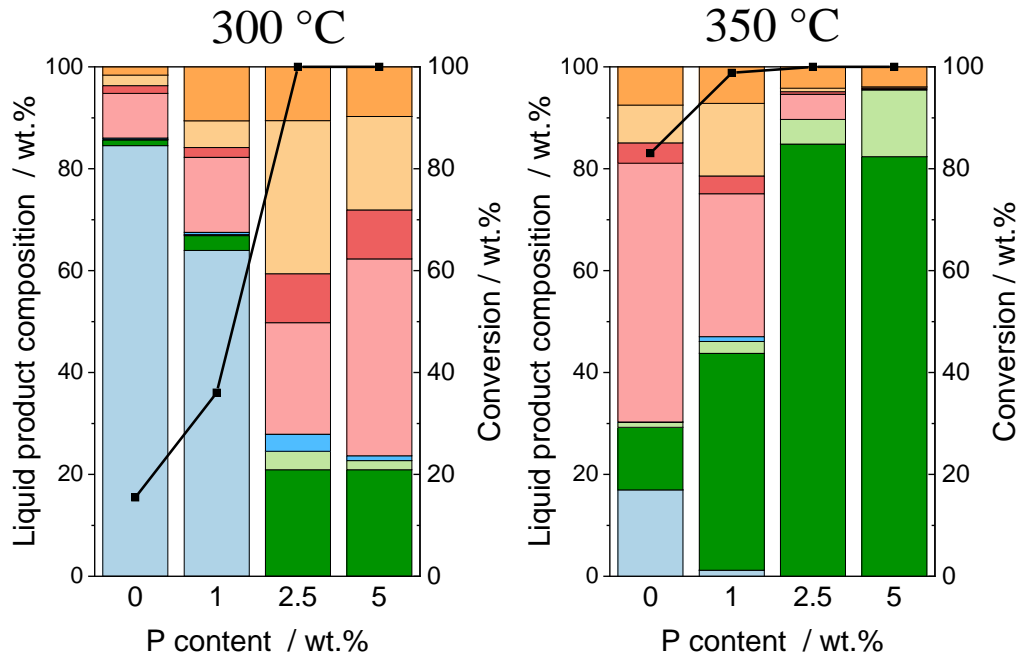
Modell triglicerid: trikaprilin (TC)



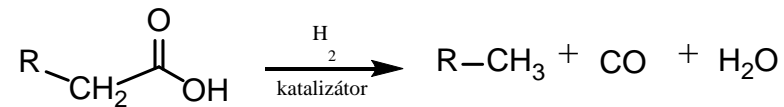
- Trikaprilin: glicerín és 3 kaprilsav észtere
- Kaprilsav (oktánsav): leghosszabb n -karbonsav, ami szobahőmérsékleten folyadék
- Nagynyomású, heterogén katalitikus, állóágyas, átáramlásos mikroreaktor rendszerben
- Reakciókörülmények:
 - 50 ml/min H_2 áram
 - 21 bar
 - $WHSV=4 \text{ g}_{\text{trikaprilin}} \text{ g}_{\text{catalizátor}}^{-1} \text{ h}^{-1}$
 - 300 és 350 °C



Trikaprilin katalitikus hidrokonzverziója



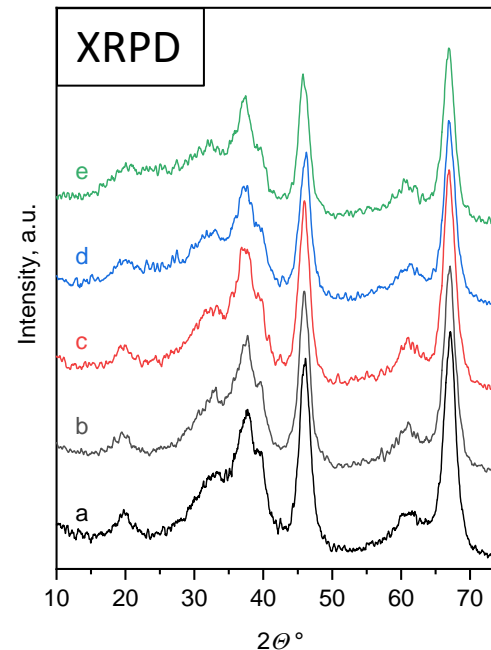
- A Pd/Al₂O₃ katalizátorok nagy aktivitást mutatnak az észterkötések hidrogenolízisében (1. lépés)
- A paraffin termékek (heptán és oktán) hozama jelentősen megnőtt a foszfortartalommal (közel 100% az 5% P-tartalmú katalizátoron).
- Fő reakciót: hidrokonzverzió (2. lépés)



- **Változás a katalizátor szerkezetében**
- **Megnövekedett HDO aktivitás**

Katalizátorok jellemzése, szerkezet

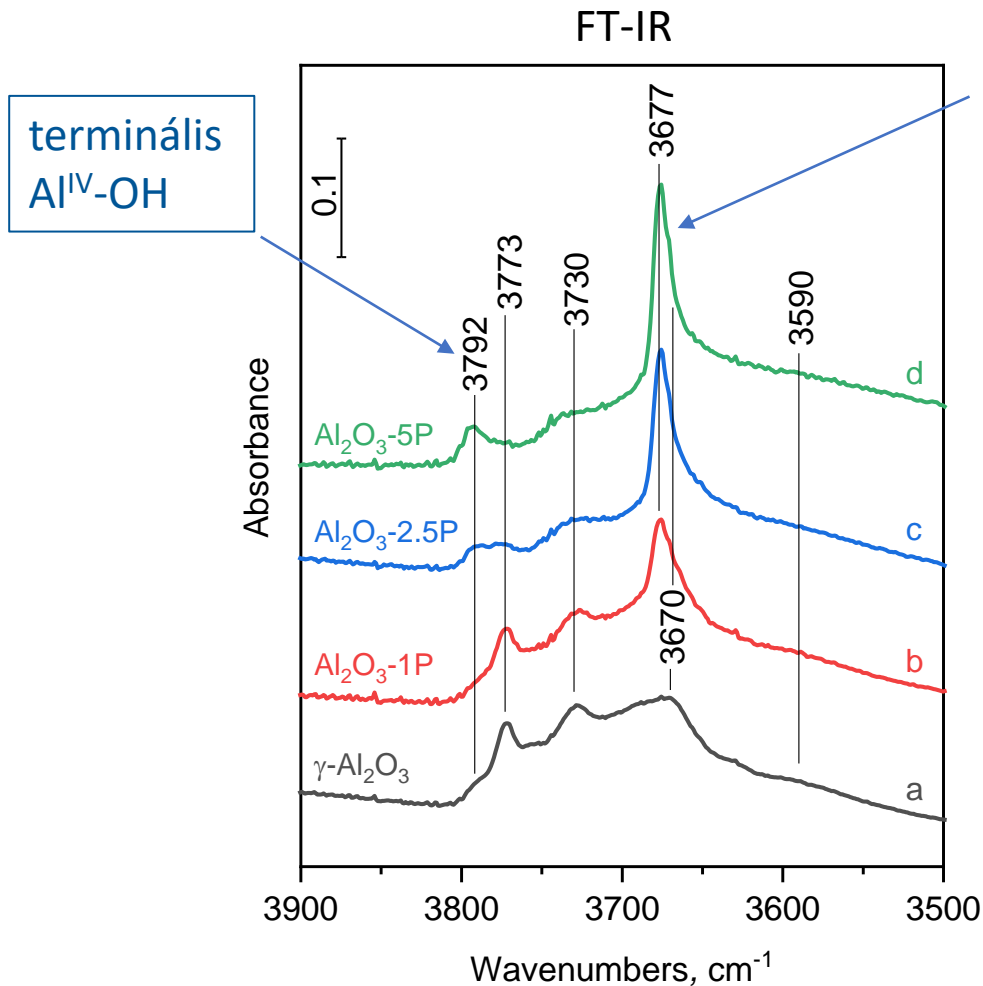
- Új kristályos fázist nem mutattunk ki
- A fajlagos felület a P-tartalom növekedésével csökkent
- A Pd diszperzitása alig változott a P-tartalommal



Pd/Al₂O₃-5P
Pd/Al₂O₃-2.5P
Pd/Al₂O₃-1P
Pd/Al₂O₃
 γ -Al₂O₃

Katalizátor	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/Al ₂ O ₃ -1P	Pd/Al ₂ O ₃ -2.5P	Pd/Al ₂ O ₃ -5P
Fajlagos felület, m ² g ⁻¹	212	183	167	132
Pd diszperzitás, %	86	70	74	74

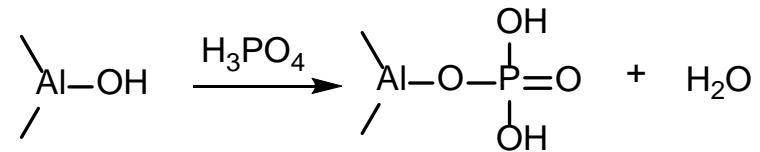
Felületi hidroxilcsoportok



P-OH

terminális
 $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-OH}$

- Az Al-OH sávok intenzitása csökken (kivéve a terminális $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-OH}$), miközben új P-OH sáv jelenik meg: **sav-bázis neutralizációs reakció a foszforsavval.**

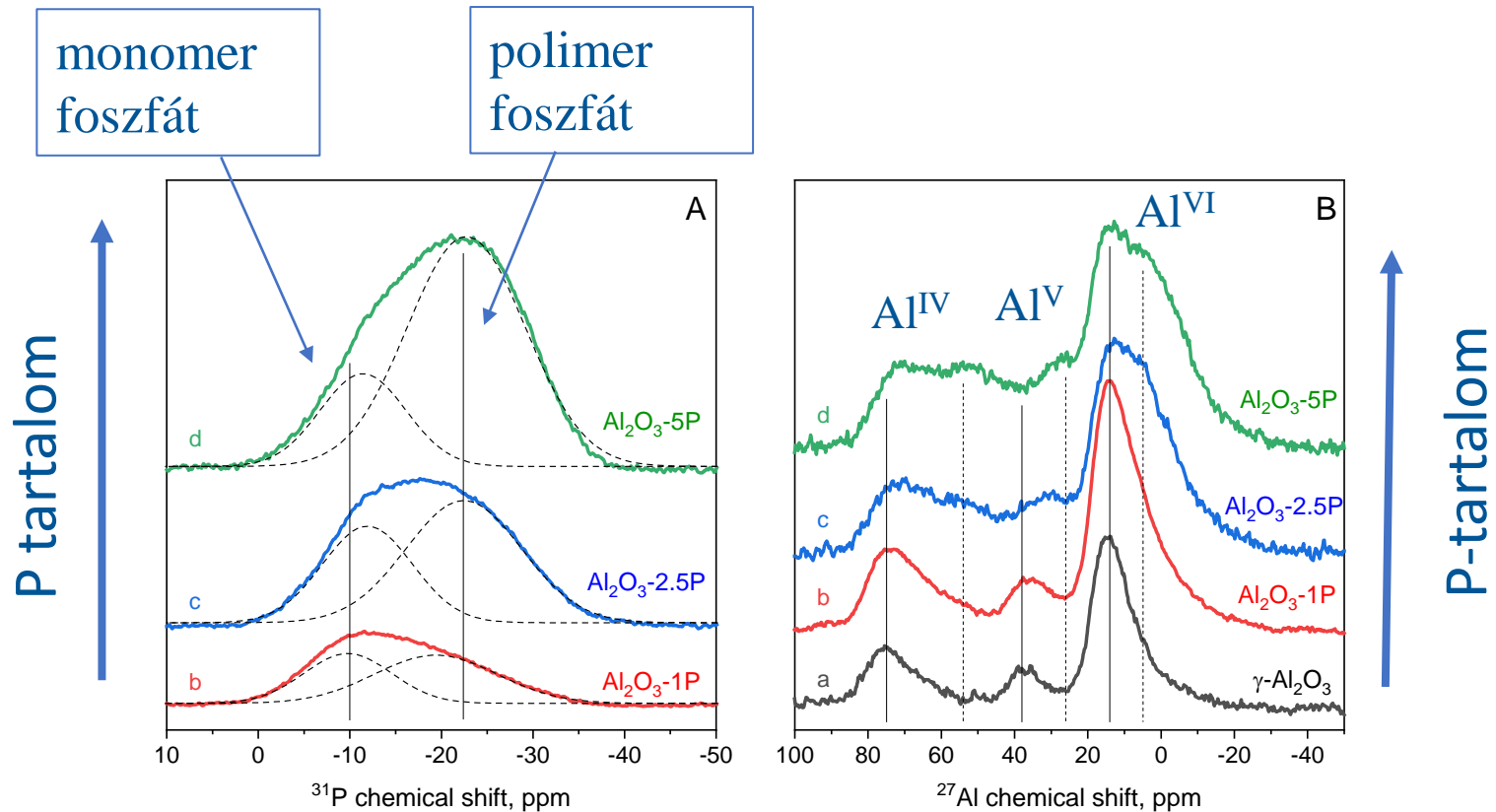


- A terminális $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-OH}$ sáv intenzitása növekszik: **más mechanizmusú reakció is végbemegy a felület és a foszforsav között.**

3700 cm^{-1} felett: terminális OH-csoportok

3700 cm^{-1} felett: hidas szerkezetű OH-csoportok

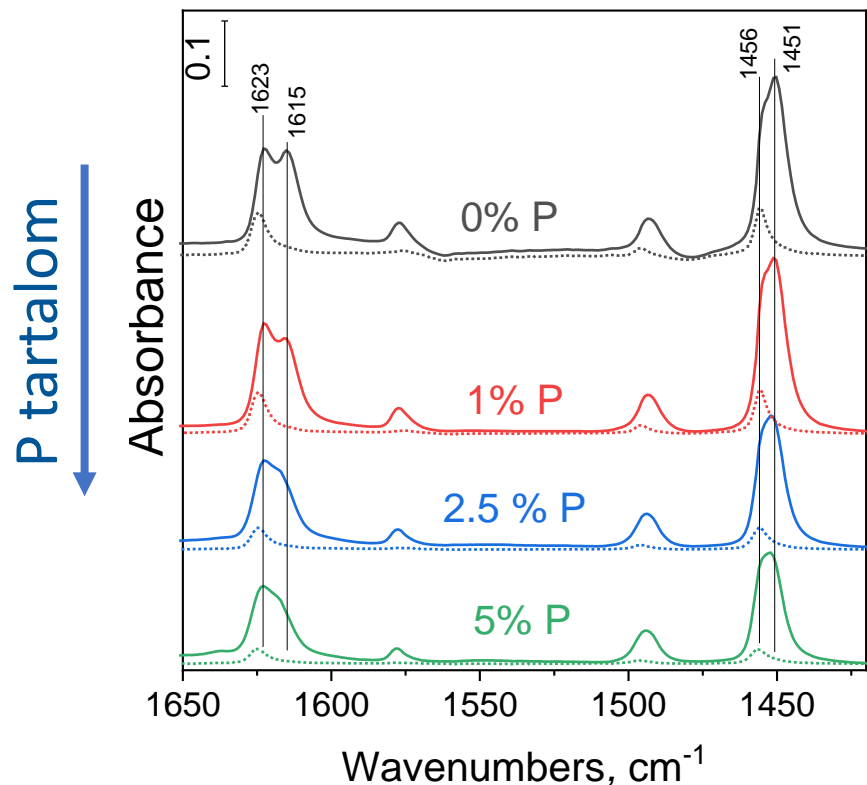
^{31}P MAS NMR és ^1H - ^{27}Al CP/MAS NMR



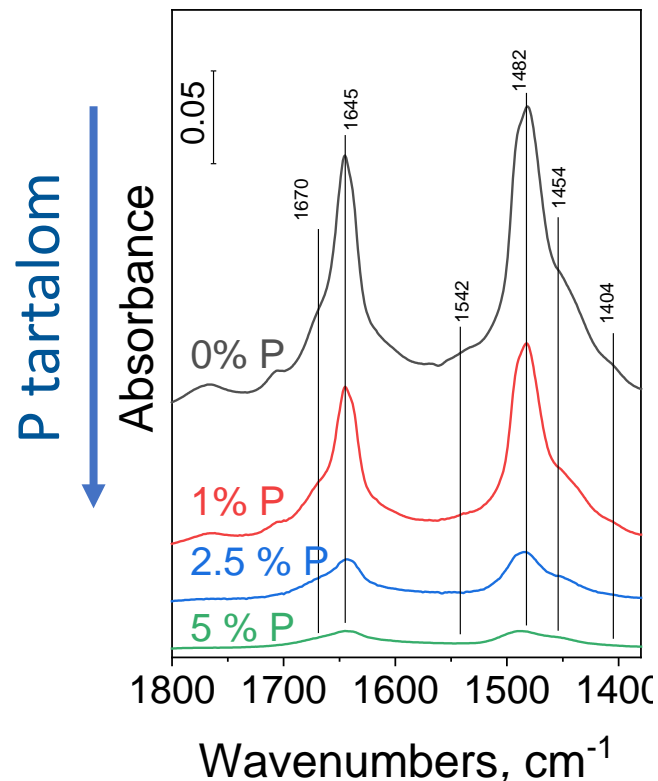
- A hordozó felületén monomer foszfát alakulatok, és a P-OH csoportok kondenzációja révén polimer foszfát alakulatok jönnek létre.
- Az Al-O-P kötések kialakításában mindegyik koordinációs számú felületi Al atom részt vett.

A katalizátor hordozók sav-bázis tulajdonságai

Piridin adszorpció

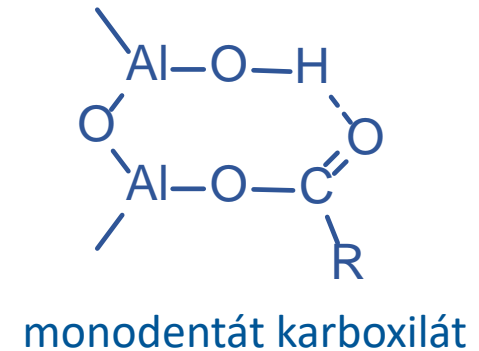
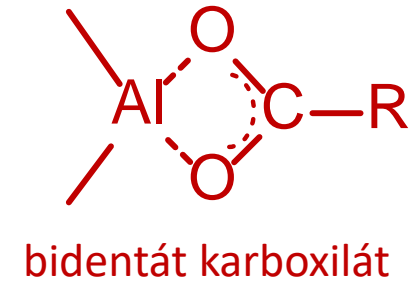
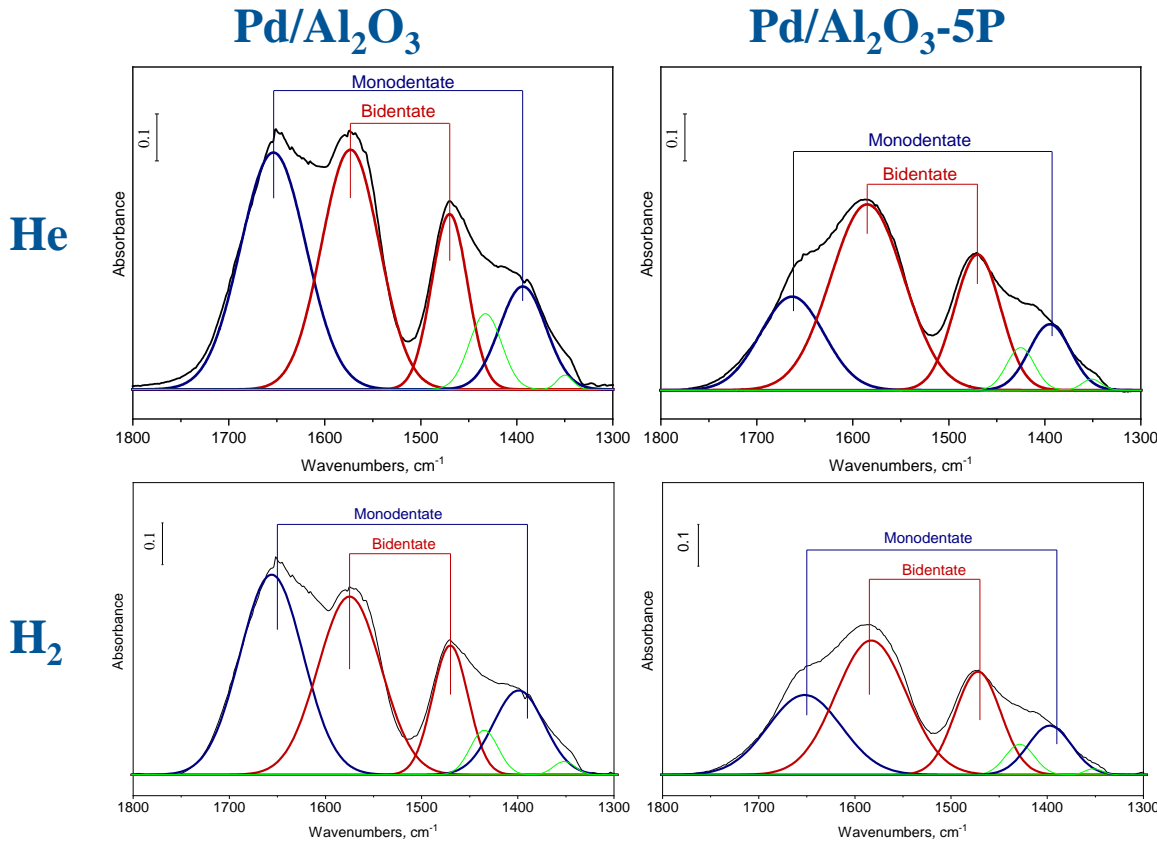


CO₂ adszorpció



- A Lewis-sav centrumokon kötött piridin és a bázikus centrumokon felületi karbonát képződmények formájában kötött CO₂ adszorpciós sávjainak intenzitása **csökken a P-tartalommal**.
- A felületi foszfát alakulatok képződése **csökkentette a Lewis-sav (Al⁺) - Lewis-bázis (O⁻) centrupárok koncentrációját**.

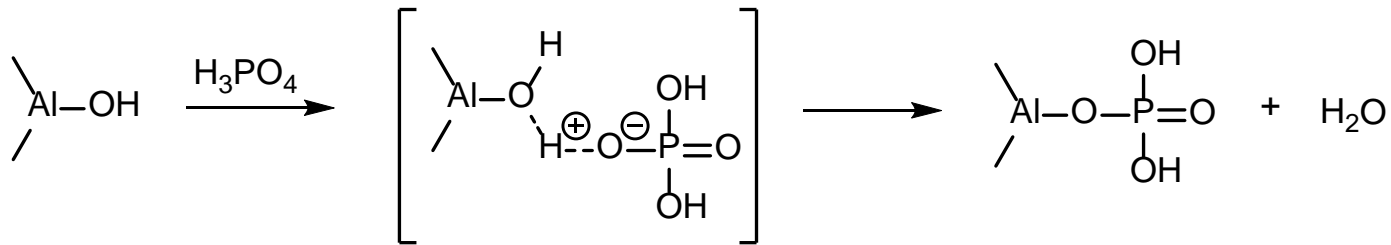
Valeriánsav hidrokonzverziójának kvázi-operando DRIFT spektroszkópai vizsgálata



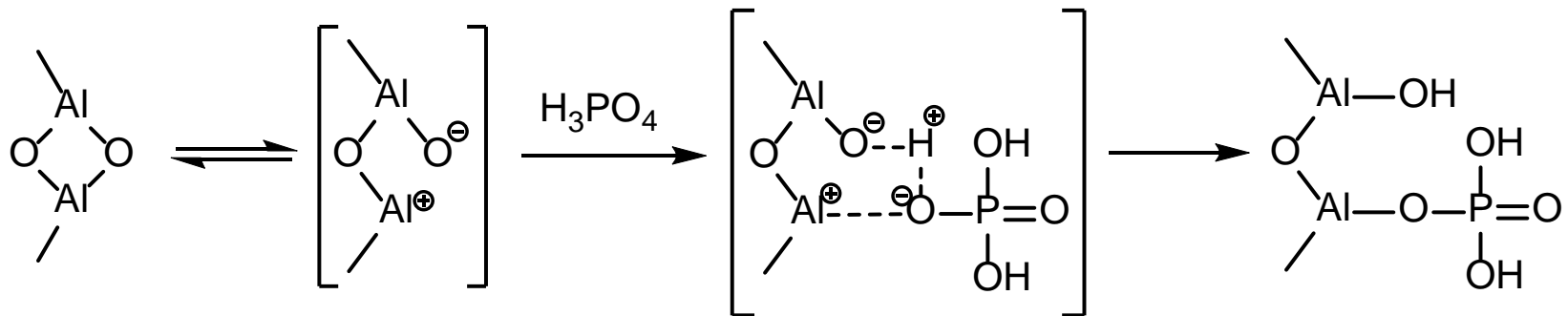
- A foszfátizálás jelentősen csökkenti a **monodentát karboxilát** koncentrációját.
 - A **bidentát karboxilát** könnyebben reagál H₂ -vel, mint a **monodentát karboxilát**.
 - A reakciót az OH-csoportok részleges regenerálódása kíséri.
- A kevésbé bázikus hidroxil csoportokon kialakult **bidentát karboxilát** reaktívabb.

Foszfatizálás hatása

1. Fogyasztja a felületi Al–OH csoportokat

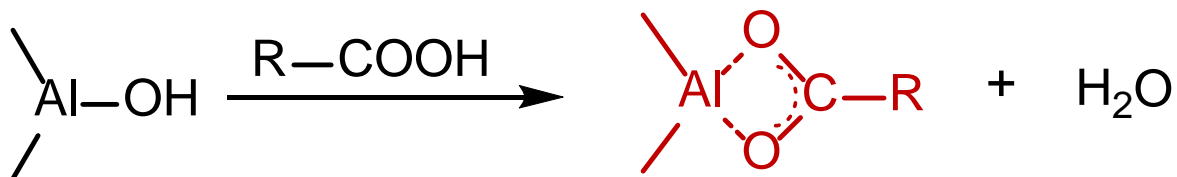


2. Csökkenti a Lewis-sav centrumok koncentrációját és ezáltal a Lewis-sav – Lewis-bázis párok (Al⁺O⁻) koncentrációját (nem-reaktív terminális Al^{IV} – OH csoportok képződése mellett)

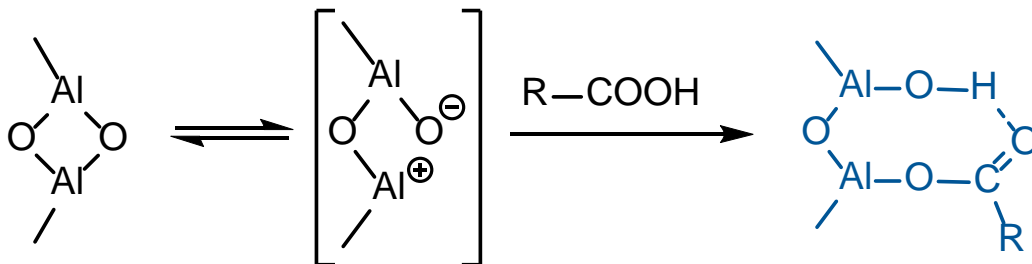


Felületi karboxilát alakulatok képződése

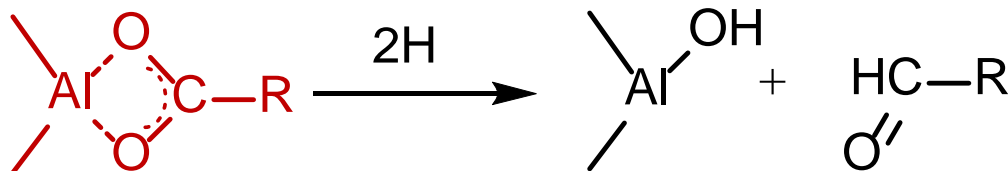
Bidentát karboxilát csoportok a karbonsavak és a felületi hidroxilcsoportok közötti sav-bázis reakcióban keletkeznek.



Monodentát karboxilát csoportok a Lewis-sav – Lewis-bázis párokhoz kötődve keletkeznek.



A bidentát karboxilát csoportok könnyebben reagálnak hidrogénnel, **aldehid intermedieren** keresztül alakulnak parafinokká.



Összefoglalás

- A Pd/ γ -Al₂O₃ katalizátor jó aktivitást mutat az észterkötések hidrogenolízisében, de kevésbé aktív a keletkezett karbonsav konszekutív HDO reakciójában.
- A γ -Al₂O₃ hordozó felületi foszfatizálása jelentősen megnövelte a Pd katalizátor HDO aktivitását.
- A megnövekedett HDO aktivitás oka:
 1. a gyengén bázikus Al–OH csoportok részleges helyettesítése gyengén savas P–OH csoportokkal:

A kevésbé bázikus centrumokon képződött bidentát karboxilátok hajlamosabbak a HDO reakcióra.
 2. a felületi Lewis-sav – Lewis-bázis párok részleges eliminációja:

Kevesebb nem-reaktív monodentát karboxilát kötődik felülethez.

A Lewis-sav – Lewis-bázis párokon reaktív P–OH csoportok képződtek.
- A felületi karboxilát reakcióját hidrogénnel a felületi OH koncentráció növekedése kíséri. Ez arra utal, hogy a felületi karboxilát C–O kötésének hidrogenolízisével az OH-csoportok részleges regenerálódása és aldehid képződése megy végbe, amely a paraffin képződés intermediere lehet.

Köszönetnyilvánítás

Lónyi Ferenc

Valyon József

Solt Hanna

Domján Attila

Rosenbergerné Mihályi Magdolna

Szegedi Ágnes

Novodárszki Gyula

Barthos Róbert

Szabó Blanka

Fekete Miklós

Wellischné Farkas Ágnes

Anyagi támogatás

**Gazdaságfejlesztési és Innovációs Operatív Program, GINOP-2.3.2-15-2016-00053:
„Molekulaszerkezetében nagy hidrogéntartalmú, cseppfolyós üzemanyagok
kifejlesztése (hozzájárulás a fenntartható mobilitáshoz)”**

**Európai Regionális Fejlesztési Alap: „Közös szlovák-magyar kémiai
kutatólaboratórium fejlesztése a határ menti régió biogazdaságának támogatására”
(Interreg, SKHU/1902/4.1/001/Bioeconomy) www.skhu.eu**



Building Partnership