

Doktori (Ph.D) értekezés

**MIKRO- ÉS MEZOPÓRUSOS KATALIZÁTOROK ALKALMAZÁSA  
GLICERIN REAKTÍV DESZTILLÁCIÓJÁBAN**

**Mészáros Szilvia**

okleveles környezetkutató

Témavezetők:

Dr. Halász János

Dr. Pálinkó István

Környezettudományi Doktori Iskola  
Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék  
Szerves Kémiai Tanszék  
Természettudományi és Informatikai Kar  
Szegedi Tudományegyetem

Szeged

---

2013

## Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék .....	1
1. Bevezetés, célkitűzés .....	3
2. Irodalmi előzmények .....	5
2.1. Bio-motorhajtóanyagok .....	5
2.2. A biodízel technológiai, gazdasági és társadalmi kérdései .....	6
2.2.1. Statisztikai adatok .....	6
2.2.2. Érvek, ellenérvek a bioüzemanyagokról .....	7
2.2.3. Növényi olaj és biodízel .....	8
2.2.4. Biodízelgyártás .....	9
2.3. A melléktermék glicerín felhasználási és átalakítási lehetőségei .....	10
2.3.1. Glicerintérek előállítása és felhasználása .....	11
2.3.2. A glicerín észterezése .....	12
2.3.2.1. A glicerín acetilezése .....	13
2.3.3. Szintézisgáz előállítása glicerínből .....	13
2.3.4. Hidrogén előállítása glicerín alapon .....	14
2.3.5. A glicerín karboxilezése .....	14
2.3.6. Glicerín átalakítása klórozással .....	15
2.3.7. Oxidáció .....	15
2.3.8. A glicerín dehidratációs reakciói .....	16
2.3.9. A glicerín hidrogenolízise .....	20
2.4. A reaktív desztilláció .....	24
2.5. Az alkalmazott katalizátorok jellemzése .....	25
2.5.1. Zeolitok .....	25
2.5.1.1. A ZSM-5 szerkezete, tulajdonságai és alkalmazása .....	26
2.5.2. Hagyományos és új típusú Raney-nikkel-katalizátorok .....	30
2.5.2.1. A hagyományos Raney-nikkel, tulajdonságai, előállítása és alkalmazása .....	30
2.5.2.2. Az új típusú Raney-nikkel, tulajdonságai és előállítása .....	31
2.5.3. Hidrotalcit- és keverénoxid-katalizátorok .....	32
2.5.3.1. Réteges szerkezetek csoportosítása, a hidrotalcitok története .....	32
2.5.3.2. A hidrotalcitok szerkezete és tulajdonságai .....	32
2.5.3.3. A hidrotalcitok felhasználása és előállítása .....	35
3. Kísérleti rész .....	36
3.1. Felhasznált anyagok .....	36
3.1.1. Szintézishez használt anyagok .....	36
3.1.1.1. ZSM-5 zeolitok .....	36
3.1.1.2. Új típusú Raney-nikkel-katalizátorok .....	36
3.1.1.3. Réteges kettős hidroxidok .....	36
3.1.2. Katalitikus tesztreakcióban használt anyagok .....	36
3.1.3. Gázkromatográfiás analízisben használt anyagok .....	37
3.2. A katalizátorok előállítása .....	37
3.2.1. ZSM-5 zeolitok .....	37
3.2.1.1. Az alapzeolit előállítása .....	37
3.2.1.2. Ti-ZSM-5 előállítása izomorf szubsztitúcióval .....	38
3.2.1.3. HZSM-5 előállítása .....	38
3.2.1.4. Cr- és NiZSM-5-f előállítása folyadékfázisú ioncserével .....	38
3.2.1.5. Cu- és NiZSM-5-sz előállítása szilárdfázisú ioncserével .....	39
3.2.2. Az új típusú Raney-nikkel-katalizátorok előállítása .....	39
3.2.3. Hidrotalcit- és keverénoxid-katalizátorok előállítása .....	40

3.3.	Vizsgálati módszerek és műszerek .....	40
3.3.1.	Röntgendiffraktometria .....	40
3.3.2.	Nitrogén fiziszorpciós vizsgálatok .....	41
3.3.3.	Termikus analitikai mérések .....	42
3.4.	Katalitikus tesztreakciók .....	43
3.4.1.	Kísérleti berendezés és a mérés körülményei .....	43
3.4.2.	Termékanalízis, gázkromatográf .....	44
4.	Kísérleti eredmények és értékelésük .....	45
4.1.	Röntgendiffrakció .....	45
4.1.1.	ZSM-5 zeolitok .....	45
4.1.2.	Raney-nikkel .....	49
4.1.3.	Az LDH-minták röntgendiffrakciós analízise .....	54
4.2.	Nitrogén-fiziszorpciós vizsgálatok eredményei .....	60
4.2.1.	ZSM-5 zeolitok .....	60
4.2.2.	Raney-nikkel .....	62
4.2.3.	Hidrotalcitok .....	64
4.3.	Termikus stabilitás vizsgálatának eredményei .....	65
4.3.1.	ZSM-5 zeolitok .....	65
4.3.2.	Raney-nikkel .....	66
4.3.3.	Hidrotalcitok .....	68
4.4.	Katalitikus tesztreakciók .....	69
4.4.1.	Anyagmérleg .....	69
4.4.2.	A különböző paraméterek változása a reaktív desztilláció közben .....	69
4.4.3.	Konverzió és szelektivitás .....	71
4.4.3.1.	Katalizátor nélküli reakció .....	71
4.4.3.2.	ZSM-5 zeolitok .....	72
4.4.3.3.	Raney-nikkel .....	73
4.4.3.4.	Hőkezelt réteges kettős hidroxidok .....	75
5.	Összefoglalás .....	78
6.	Summary .....	82
7.	Köszönetnyilvánítás .....	86
8.	Irodalomjegyzék .....	87

## 1. Bevezetés, célkitűzés

Gazdasági és környezetvédelmi megfontolások alapján a biomassza eredetű motorhajtóanyagok gyártása és felhasználása erőteljesen növekszik. Az Európai Unió különböző szabályozásokkal és előírásokkal is ösztönzi ezt az irányvonalat. A bioetanol és biodízel gyártása ma már nagyüzemi méretekben zajlik. Utóbbi a növényi olajok, állati zsírok vagy használt (és tisztított) sűrűolaj metanollal való átszterezésével nyerhető, miközben a biodízel 10 tömeg%-ának megfelelő mennyiségű glicerint is keletkezik.

Arról, hogy mennyire gazdaságos és környezetbarát a bioüzemanyagok termelése és használata, az egymással ellentétben álló szakértőtáborok véleménye a mai napig nem közelít egymáshoz. A dolgozatban felsorakoztatok néhány érvet és ellenérvet, de a téma választásakor abból a nyilvánvaló tényből indultam ki, hogy a termelés nő, ami pedig felveti a melléktermékek felhasználásának, illetve ártalmatlanításának megoldandó problémáját.

A biodízel gyártása bizonyítottan költségesebb, mint a hagyományos, kőolaj alapú motorhajtóanyagok előállítás, így a gazdaságosság növeléséhez a melléktermékek hasznosítása is szükséges. A glicerint felhasználható ugyan – többek között – az élelmiszer- és gyógyszeriparban, de egyrészt annál jóval nagyobb mennyiség keletkezik, mint amit ott alkalmazni tudnának, másrészt a túltermelés miatt az ára is csökken. Ezen kívül a termelőknek előbb-utóbb problémát okoz a glicerint tárolása és ártalmatlanítása. Mindezt látva a cél tehát az, hogy a glicerint értékesebb finomkémiai termékekké alakítsuk át, ami abból a szempontból is előnyös, hogy ezáltal megtakarítható az a nyersanyag (sokszor a kőolaj), amit azok hagyományos eljárással történő előállítása során használtunk volna fel.

Számos glicerint átalakítási lehetőséggel találkozhatunk az irodalomban. Ésterezésel üzemanyag- vagy oldószer-adalékokat, felületaktív anyagokat, kenőanyagokat, valamint kozmetikai és élelmiszeriparban használt adalékokat lehet előállítani. Az észterezésel létrehozott mono-, di- vagy trigliceridek többnyire a kozmetikai, élelmiszer-, detergens- és gyógyszeriparban használatosak mint nemionos felületaktív anyagok, emulzióképzők és stabilizálók. A glicerint propionsav-észtere (tripropionin) ígéretesnek tűnik dízel üzemanyagban adalékként való felhasználásra. A glicerint acetilezésével nyerhető mono-, di- és triacetin a kozmetikai ipartól az üzemanyag-adalékokig sokféle módon alkalmazhatók, beleértve a biológiailag lebomló poliészterek előállítását is. Klórozással epiklórhidrinen keresztül epoxigyanták állíthatók elő, valamint kísérletek folynak a glicerinalapú hidrogén- és szintézisgáz előállítására is. Oxidációval létrehozhatunk gyógyszeripari alapanyagokat, gombaölő szert, vagy akár bőrbarnítót is. A hidrogenolízissel előállítható propándiolok széles körben alkalmazhatók a

gyógyszer-, élelmiszer-, kozmetikai és vegyiparban a fagyálló folyadékoktól a polieszterek gyártásáig.

A glicerín dehidratációjának fő termékei az acetol és az akrolein. Az acetolt alkalmazzák aromaként, textílfestékként, bőrbarnítók gyártásához, valamint kiindulási alapot biztosít a propilén-glikol, akrolein, propionaldehid, és furánszármazékok szintéziséhez. Az akrolein használható akrilsav, akrilgyanta nyersanyagaként, szuperabszorbensek, polimerek és detergensek előállítására, valamint akrilszálak gyártására és kezelésére.

A dehidratációt azonban mellékreakciók is kísérik, ahol többnyire acetaldehid, formaldehid, etilén-glikol, és különböző polikondenzációs, ciklikus komponensek jönnek létre. Célul tűztem ki, hogy ezeket a mellékfolyamatokat elkerülve, az akroleint vagy az acetolt a lehető legjobb glicerinkonverzió mellett minél nagyobb szelektivitással kinyerjük. Mindezt reaktív desztillációs technikával valósítottuk meg. A módszer előnye az, hogy a termékek folyamatos elválasztásával megakadályozhatjuk azok továbbalakulását, ezzel is növelve a szelektivitást.

Ennek elérése érdekében jellegükben eltérő katalizátorokat teszteltünk. A kipróbált minták között voltak a különböző fémekkel módosított (savas) ZSM-5 zeolitok, és fémes karakterű, új típusú – nem piroforos – Raney-nikkel (RNi)-katalizátorok. Előbbi szintézise tanszékünkön történt, utóbbit tesztelés céljából kaptuk a feltalálótól, néhai Petró Józseftől. Kipróbáltam még a bázikus tiszta és módosított MgAl-hidrotalcitokból hőkezeléssel nyert keverékoksidokat, melyek savas és bázis helyeket is szolgáltathatnak a reakció lejátékozására.

A reaktív desztillációt követően a desztillátum és a desztillációs maradék tömegéből és térfogatából anyagmérleget számoltam. A mennyiségi és minőségi termékösszetételt gázkromatográf segítségével határoztam meg, amiből a konverzió és a szelektivitás kiszámítható.

A desztillációs maradéktól centrifugálással elválasztottam a katalizátort, melyet mostam, szárítottam, majd hőkezeléssel regeneráltam, hogy azt újabb reakcióban tesztelhessem.

A használat előtti, és használt, illetve a regenerált, valamint a „nyers” („as-prepared”) mintákat (hidrotalcitok) különböző módszerekkel tanulmányoztam. A kristályszerkezetről, részecskeméretéről, rétegtávolságról röntgendiffraktométerrel, a fajlagos felületről és a pórusokról nitrogén adszorpciós berendezéssel, a termikus stabilitásról és a hőmérséklet hatására bekövetkező változásokról pedig termikus analízissel nyertem információkat.

## 2. Irodalmi előzmények

### 2.1. Bio-motorhajtóanyagok

A kőolajkészletek végesek, áruk növekszik, a világ nagy része pedig energetikailag attól a néhány országtól függ, amelyek fosszilis energiahordozókban gazdagok. Sokat hallani a globális klímaváltozás és egyéb, főképp a kőolaj és kőszén túlzott használatának tulajdonított környezeti problémákról. Ezeknek a mérséklésére irányul az alternatív energiaforrások minél nagyobb arányú használatának ösztönzése.

A bioüzemanyagok előnye, hogy elégetésükkor csak annyi CO<sub>2</sub> keletkezik, mint amennyit a növény, amelyből előállították, az élete során szervezetébe épített.

Az úgynevezett első generációs biohajtóanyagok (bioetanol, biodízel, biogázolaj) gyártása ma már nagyüzemi méretekben történik. A felmerülő környezetvédelmi (és etikai) problémák ösztönözték a második (nem élelmiszeralapú, lignocellulózból, biomassza alapú szintézisgázból és szilárd biomasszák elfolyósításával, algákkal nyert motorhajtóanyagok) és a harmadik generációs (biológiai eredetű alapanyagokból nyert hidrogén elektromos energia termelésére) bioüzemanyagok előállítását, de ezek többnyire még csak kísérleti stádiumban vannak.

Az Európai Unió környezetvédelmi politikája különböző irányelvekkel ösztönzi a bio-motorhajtóanyagok termelésének és használatának növelését [1]. Közülük a legfontosabbak:

A közlekedési ágazatban a bioüzemanyagok, illetve más megújuló üzemanyagok használatának előmozdításáról szóló, 2003. május 8-i 2003/30/EK európai parlamenti és tanácsi irányelv [2];

A benzin és a dízelüzemanyagok minőségéről, valamint a 93/12/EGK tanácsi irányelv módosításáról szóló, 1998. október 13-i 98/70/EK európai parlamenti és tanácsi irányelv (Fuel Quality Directive) [3, 4];

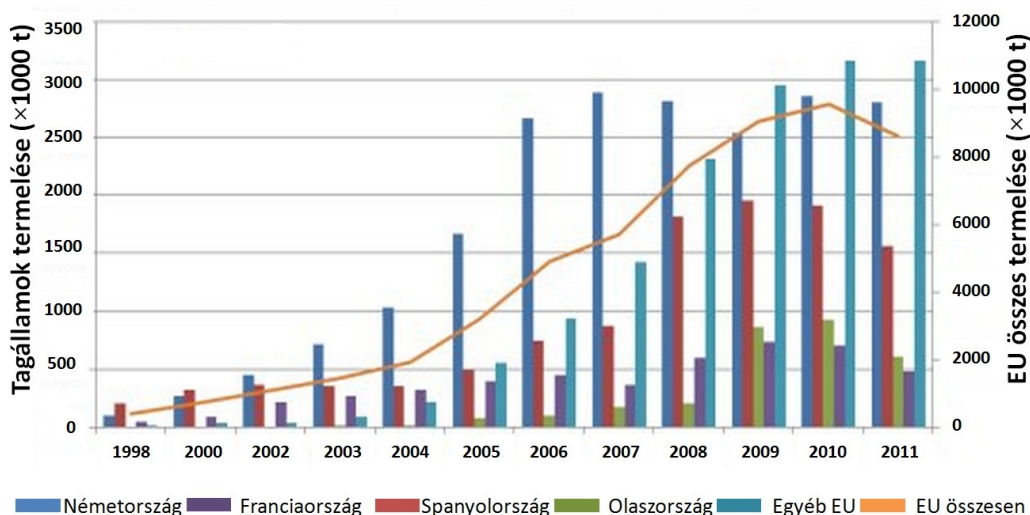
A megújuló energiaforrásból előállított energia támogatásáról, valamint a 2001/77/EK és a 2003/30/EK irányelv módosításáról és azt követő hatályon kívül helyezéséről szóló, 2009. április 23-i 2009/28/EK európai parlamenti és tanácsi irányelv (Renewable Energy Directive) [5];

A benzinre, a dízelolajra és a gázolajra vonatkozó követelmények, illetőleg az üvegházhatású kibocsátott gázok mennyiségének nyomon követését és mérséklését célzó mechanizmus bevezetése tekintetében a 98/70/EK irányelv módosításáról, a belvízi hajókban felhasznált tüzelőanyagokra vonatkozó követelmények tekintetében az 1999/32/EK irányelv módosításáról, valamint a 93/12/EGK irányelv hatályon kívül helyezéséről szóló, 2009. április 23-i 2009/30/EK európai parlamenti és tanácsi irányelv (Climate Change and Energy Package) [6].

## 2.2. A biodízel technológiai, gazdasági és társadalmi kérdései

### 2.2.1. Statisztikai adatok

Az Európai Unió biodízel piacának növekedése lassult a 2009–2010. években, ami feltehetően a vámmentes (legnagyobb mennyiségben Argentínából és Indonéziából származó) import áru nyersanyag árán aluli értékesítése következtében történt. A termelés 2009-ben évi 9 millió tonna volt, ami a következő évben 9,57 millió tonnára nőtt, majd 2011-ben kissé visszaesett (8,6 millió tonna), de még így is jelentős (1. ábra). Tekintve, hogy az európai biodízelgyártás-kapacitás 2012-ben 23,5 millió tonna, lényegesen nagyobb mennyiség termelésére is képes lenne, mellyel elérhetné a 2020-ra tervezett 10 %-os arányt is. Európában a három legnagyobb biodízelgyártó ország Németország, Franciaország és Spanyolország. Hazánk a középmezőnyben található évi 150 ezer tonna termeléssel [1].



1. ábra: Az EU biodízel-gyártásának változása az elmúlt években [1]

A 2009/28/EK [5] irányelv azzal, hogy elfogadta, hogy a közlekedésben használt energiák 10 %-a megújuló energiaforrásból származzon, megteremtette az alapját a bioüzemanyag-ipar fejlesztésének. A vetésforgóval és azzal, hogy újrahasznosított olajokat és állati termékeket is használnának biodízel gyártására, valamint alternatív nyersanyagokkal (pl. alga) az európai biodízelgyártás úgy lenne növelhető, hogy közben nem zsákmányolnánk ki a termőföldet. Az EU 2020-ban mezőgazdasági területeinek csak 4 %-át használná biodízel-alapanyag termelésére [1].

### 2.2.2. Érvek, ellenérvek a bioüzemanyagokról

Számos érv és ellenérv szól a bioüzemanyagok használata mellett és ellen [7–9], melyek főbb aspektusait az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat: Érvek és ellenérvek a bioüzemanyagokkal kapcsolatban

Szempon	Mellette	Ellene
Befektetett és kinyert energia mérlege	a mérleg pozitív, és az adott éghajlaton termelt növény helyes megválasztásával, a technológia javításával és a melléktermékek felhasználásával tovább javítható	előállításukhoz több energia szükséges, mint amit használatukkal ki tudunk nyerni [10]
CO <sub>2</sub> -semlegesség	elégetésükkor csak annyi CO <sub>2</sub> szabadul fel, mint amennyit az élete során megkötött a növény, amiből azt készítették	ha egy adott területen megmaradna az erdő, az több CO <sub>2</sub> -t kötne meg, mint amit azon a földön termelt bioüzemanyagokkal megspórolhatunk; előállítása nagy mennyiségű foszforos energiahordozó felhasználását igényli
Élelmiszer/takarmány ↔ bioenergia-termények	a bioenergia-termények előállítására szükséges területnek nagy részét biztosítaná az a földterület, amit a túlzott termelés elkerülése végett egyébként pihentetni kényszerülnének a gazdák; hozzájárul az agrártútermelés csökkentéséhez; segíti a mezőgazdasági munkahelyek megtartását	gabona ára nő; EU mezőgazdasági területeinek 4–13 %-án kellene bioüzemanyag előállítására alkalmas növényeket termeszteni
Környezeti hatások	erdők, vizes területek és magas biodiverzitási indexű gyepek helyére telepített bioenergia-növények tiltása	nagyobb víz-, műtrágya- és növényvédőszer-igény megterheli a talajt, a vízbázist, a légkört, hozzájárulva az üvegházhatáshoz és savas esők kialakulásához; biológiai sokféleség csökkenése



Ár	adókedvezményekre, -mentességre van szükség, hogy versenyképessé tegye; a második generációs bioüzemanyagok olcsóbbnak ígérkeznek	bioüzemanyagok drágábbak, mint a hagyományos fosszilis tüzelőanyagok a második generációs bioüzemanyagok még fejlesztés alatt állnak
----	--	---

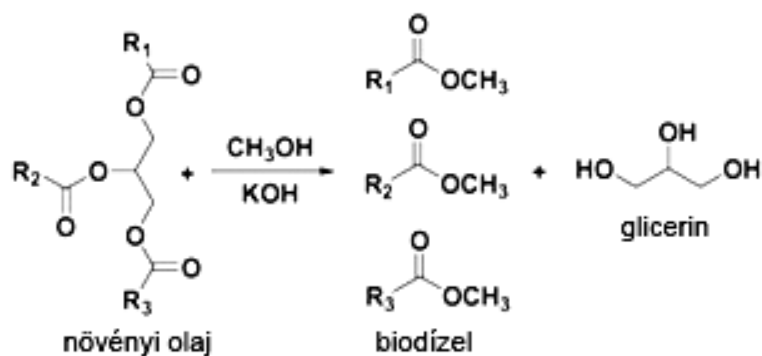
Az összetett problémakör etikai, gazdasági, környezeti és egyéb szempontból történő vitatása azonban túlmutat az értekezés keretein. Az viszont tény, hogy a jelenlegi intézkedések arra irányulnak, hogy a bioüzemanyagok, köztük a biodízel gyártását növeljék. A keletkező melléktermékeket pedig célszerű és szükséges valamilyen módon hasznosítani.

### 2.2.3. Növényi olaj és biodízel

A tiszta növényi olaj közvetlenül is felhasználható motorhajtóanyagként, de ehhez a motort át kell alakítani. Viskozitása nagy, gyenge az üzemanyag atomizálódása, megnő a motor fogyasztása, tökéletlen az égés [11], és kellemetlen szagot bocsát ki. Átészterezéssel azonban ezek a gondok kiküszöbölhetők.

Növényi olajok (leginkább szója, repce, napraforgó és pálma) és állati zsírok bázikus vagy savas katalizátor jelenlétében történő metanollal való átészterezése során C16–C18 zsírsavak metil-észtereinek (FAME) keverékét kapjuk, ami nem más, mint maga a biodízel (2. ábra). A folyamat során minden 3 mol metil-észter előállításakor 1 mol glicerín is keletkezik, más szóval 1 kg nyers glicerín keletkezik minden 9 kg előállított biodízel mellett [12, 13].

Az így kapott motorhajtóanyagról elmondható, hogy aromásmentes, nem mérgező, nem képez robbanóelegyet és könnyen biodegradálható. Használatakor a jó gyulladási hajlam miatt a motorzaj kicsi, és teljesítménye közel azonos a hagyományos dízelével [8, 9].



2. ábra: Növényi olaj átészterezése [13]

A kibocsátott füstgáz  $\text{SO}_x$ -,  $\text{CO}$ -, szénhidrogén- és szilárd részecsketartalma alacsonyabb, mint a hagyományos dízelé [11, 14, 15]. Csak  $\text{NO}_x$ -tartalma nagyobb, de azt jelentősen csökkenteni lehet késleltetett befecskendezéssel és redukciós katalizátorral [8, 9].

Mivel a biodízel tartalmazhat vizet és szabad OH-csoporttal rendelkező vegyületeket is, magas a hidrolízis-érzékenysége, megtámadhatja a gumitömlőket, ezért a vele érintkezésbe kerülő vezetékeket és tömítéseket polietilénre vagy fémre kell kicserélni. Oldószer jellegű viselkedése folytán károsíthatja a lakkozott alkatrészeket is [8, 9, 16].

Gond lehet még a biodízel használatával kapcsolatban, hogy a magasabb CFPP (hidegszűrhetőségi határhőmérséklet) és a nagyobb viszkozitás hidegindítási- és porlasztási nehézségekhez vezet. Dermedéspontja  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ , szemben azzal, hogy a hagyományos dízel  $-15\text{--}-20\text{ }^\circ\text{C}$  -on „áll össze” [8, 9, 15].

Kisebb szerkezeti átalakításokkal – vagy akár a motor változtatása nélkül is – hagyományos dízellel (5 %-os keverési arány) való keveréssel a fenti problémák mind elkerülhetők [8, 9, 16]. A biodízel (37–41 MJ/kg) energiatartalma összevethető a hagyományos dízelével (36–45 MJ/kg), azzal jól keverhető, és ráadásul a kismértékben biodízelt is tartalmazó keverék-üzemanyag jelentős mértékben javítja a dízelolajok kenőképességét [9]. A keverékek közül legismertebb a B20, mely 20 % biodízelt és 80 % dízelt tartalmaz.

#### **2.2.4. Biodízelgyártás**

A szakirodalom számos biodízel-előállítási technológiát említ. A reakció lényegében katalitikus átészterezés.

Homogén katalízissal metanolban jól oldódó erős bázisokkal (KOH, NaOH,  $\text{CH}_3\text{O}-\text{Na}$ ) már környezeti nyomáson és hőmérsékleten is lehet biodízelt előállítani. A kapott terméket tisztítani kell a maradék katalizátortól és a glicerintől, ami vízigényes folyamat [17], ráadásul szappanok is képződhetnek, melyek stabilizálják az emulziót. A technológiai problémák csökkentése érdekében más módszereket is tanulmányoztak, úgymint a homogén savas katalízist [18], szuperkritikus [19], enzimátikus [20], illetve heterogén katalitikus eljárásokat.

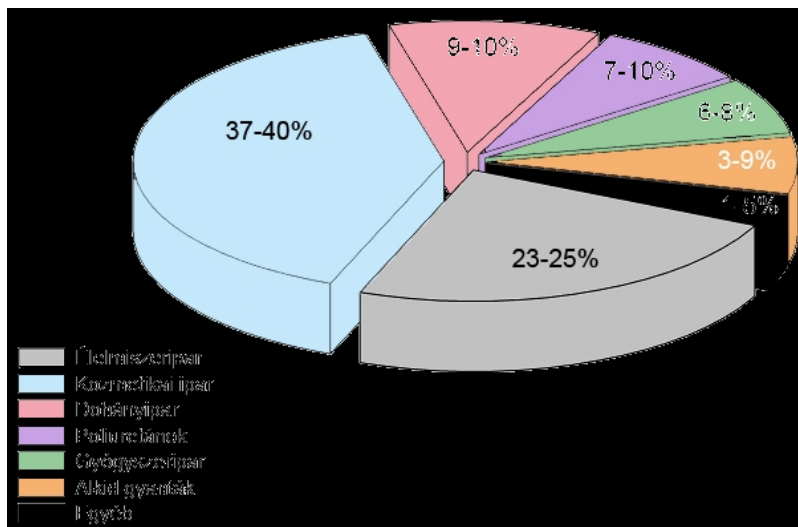
Heterogén savas katalízisben használt legismertebb katalizátorok a szulfatált fém-oxidok [21], heteropolisavak [22], szulfonált amorf szén [23] és a savas ioncserélő gyanták [24]. Ezek hátránya, hogy mivel kisebb az aktivitásuk, magasabb reakcióhőmérsékletet és hosszabb reakcióidőt kell alkalmazni [25]. A nagyobb aktivitású bázisos katalizátorok között említést érdemelnek a fém-oxidok [26], módosított zeolitok [27], hidrotalcitok [28] és az anioncserélő gyanták [29]. Nagy bázikussága, kis oldhatósága, alacsony ára és a KOH-dal összehasonlítva könnyű kezelhetősége miatt a CaO az egyik legjobban kutatott heterogén katalizátor [30].

A biodízelgyártás kiindulási anyaga lehet növényi olaj, állati zsiradék, de használt sütőolaj is. Utóbbi esetben 100 egység használt sütőolajból kiindulva először vákuum alatt elpárologtatják a vizet, majd 40–50 egység metanollal, 0,02–0,6 egység katalizátor jelenlétében átészterezik. Ezután elválasztják a glicerint (21,5–13,8 egység), az át nem alakult olajat, a katalizátort és a metanolt (24–37 egység). Ezt követően vagy forró vizes mosással majd vákuumdesztillációval távolítják el utóbbi anyagok kis mennyiségű maradékát és a felesleges vizet, vagy desztillációval választják el a FAME-t a visszamaradó hulladék olajtól. A keletkező biodízel mennyisége 89–92 egység [25].

Az elválasztott metanolfelesleget újra felhasználják, a szennyvizet kezelik, a hulladék olajat és a glicerint pedig elégetik [25], bár utóbbi tisztítás után értékes anyagokká alakítható. A glicerint tartalmaz vizet, észterező alkohol, illetve zsírsav-észterek maradékait, szappant, elhasználatlan katalizátort, vagy annak semlegesítésével keletkező sókat. A szappanokat savval meg lehet bontani, és ezzel a zsírsavak egy elkülöníthető fázisban jelennek meg. Semlegesítéssel sók válnak ki, melyek szűréssel eltávolíthatók. A víz és az alkohol desztillációval való elválasztása után a nyers glicerint tisztasága 90 tömeg% felettire nő [31].

### 2.3. A melléktermék glicerint felhasználási és átalakítási lehetőségei

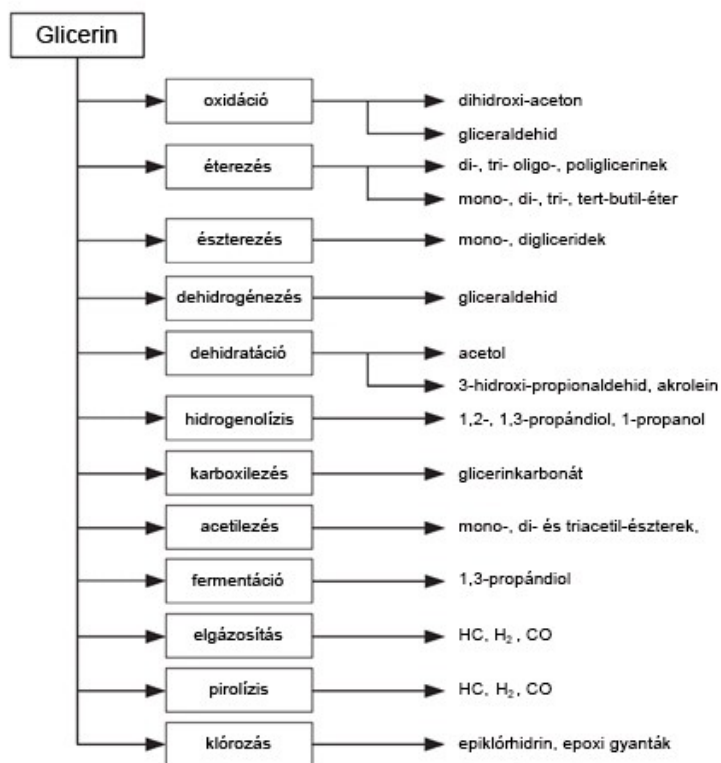
Láthatjuk tehát, hogy a ma alkalmazott gyártási technológiákban a zsírsav-metilészterek mellett jelentős mennyiségű glicerint keletkezik. Ennek hasznosítása mindenképp célszerű és szükséges. A keletkező felesleg ugyanis a közeljövőben nemcsak hulladékproblémát okozhat, de a túltelített piac miatt a glicerint ára csökken, ami gátat szabhat az iparág fejlődésének, és a biodízel alkalmazását is visszavetheti. Ezzel szemben a melléktermékek hasznosításával a biodízel gyártása is gazdaságosabbá tehető.



3. ábra: Glicerint felhasználása a különböző iparágakban [32]

A glicerín egy részét közvetlenül használják fel adalékanyagként, állagjavítóként többek között a gyógyszer-, a kozmetikai és az élelmiszeriparban (3. ábra), másrészt kifejezetten jó kiindulási anyag a finomvegyipari termékek előállításához, ezért az is hasznos lehet, ha valamilyen kémiai vagy biotechnológiai folyamatban értékes termékekké, vagy energiahordozókká alakítanánk át. Ezen túl, ha az adott finomkémiai termékeket megújuló forrásból származó melléktermékből állítanánk elő, akkor a szénsemleges eljárással nemcsak az egyre dráguló és véges mennyiségű kőolajat lehetne kiváltani, hanem a környezetkárosítás is csökkenthető lenne, ami a zöldkémia egyik (hetedik) alapelvének is megfelelne [33].

Nagyszámú átalakításra irányuló kutatásról lehet olvasni az irodalomban. A 4. ábra néhány ilyen lehetőséget mutat be.



4. ábra: A glicerín néhány átalakítási lehetősége

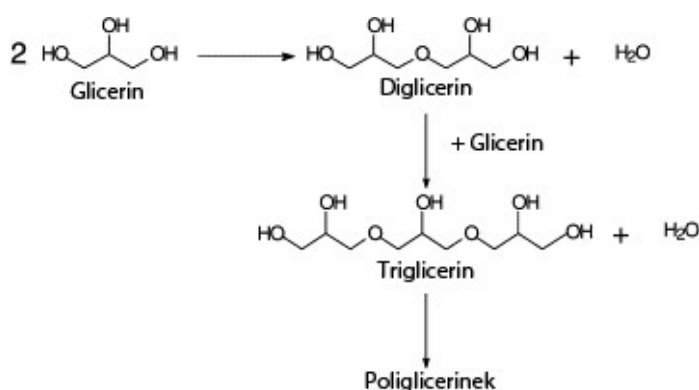
### 2.3.1. Glicerinéterek előállítása és felhasználása

A glicerín alkoholokkal (metanol, etanol) vagy alkénnel (izobutén) történő éterezése lehet az átalakítás egyik alternatívája. Az utóbbi esetben keletkező, elágazó szénláncú, oxigént tartalmazó komponensek kiválóan használhatók üzemanyag- vagy oldószer-adalékként [12].

A glicerínből származó tercier-butil-éterek potenciális lehetőséget jelentenek az olyan oxigéntartalmú benzinkomponensek kiváltására, mint az ETBE (etil-tercier-butil-éter) vagy az MTBE (metil-tercier-butil-éter) [12].

Glicerín izobuténnel történő éterezésében használhatnak nagy pórusméretű zeolitokat [34], savas homogén katalizátorokat vagy erősen savas ioncserélő gyantát [12, 34]. Ez utóbbi (Amberlyst) katalizátor jelenlétében magas glicerinkonverzió mellett kiemelkedő (92 %) di- és tri-éter-szelektivitást értek el [34]. A tercier-butil-alkohol is ismert éterező ágens, mely szintén alkalmazható zeolit [34], vagy Amberlyst savas ioncserélő gyanta katalizátorok [34, 35] jelenlétében.

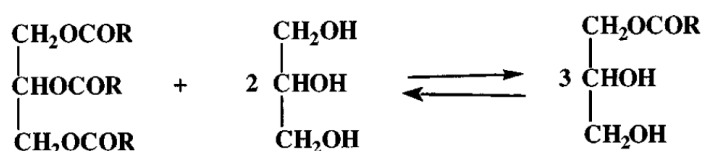
Glicerín szelektív éterezésével poliglicerineket lehet előállítani (5. ábra), például Cs-impregnált MCM-41 [36] vagy bázikus ioncserélt zeolitkatalizátorok [37] jelenlétében. A poliglicerinek és poliglicerín-észterek kiválóan alkalmazhatók, mint felületaktív anyagok, kenőanyagok, valamint adalékok a kozmetikai és élelmiszeriparban [36].



5. ábra: Glicerín poliglicerinné való éterezése [36]

### 2.3.2. A glicerín észterezése

Legfontosabb származékoknak talán az észterek tekinthetők. A mono- és digliceridek ipari előállítására három technológiai módszer terjedt el. A trigliceridek hidrolízise mellett egyrészt a glicerín zsírsavakkal történő észterezése valamilyen savkatalizátor (kénsav [38, 39], nagy pórusú zeolit [40, 41] vagy kationos gyanta [42]) jelenlétében, másrészt a báziskatalizált triglicerid-átészterezés, ami zsírok vagy olajok glicerolízisét (6. ábra) jelenti [38, 39].



6. ábra: Növényi olajok glicerinnel való átészterezése [38]

Corma és munkatársai olyan bázikus katalizátorok jelenlétében vizsgálták a monogliceridek előállítását, mint a szepiolit-Na-Cs, MCM-41-Cs, MgO, és különböző Al/Al+Mg arányú

hidrotalcitok [38]. A MgO bázikusságát – s ezáltal aktivitását –  $\text{Li}^+$  beépítésével sikerült növelni [43]. Mivel ezek a katalizátorok a reakcióelegyből szűréssel könnyedén eltávolíthatók, elkerülhető a melléktermékek képződése, és nem szükséges semlegesre mosni, míg ez a hagyományos eljárásoknál elengedhetetlen [38].

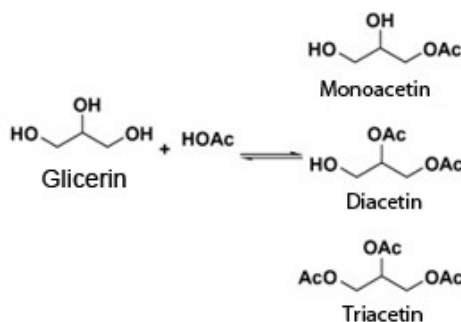
A monogliceridek többnyire a kozmetikai, élelmiszer-, detergens- és gyógyszeriparban használatosak mint nemionos felületaktív anyagok [40], emulzióképzők [44] és stabilizálók [45].

A glicerín propionsav észtere (tripropionin) ígéretesnek tűnik dízel üzemanyag-adalékként való felhasználásra. A glicerín és megfelelő feleslegben alkalmazott propionsavanhidrid reakciójával 100 %-os konverzióval és szelektivitással állítható elő [31].

### 2.3.2.1. A glicerín acetilezése

A glicerín ecetsavval történő acetilezése során mono-, di- és triacetil-észtereket (mono- di- és triacetin) kapunk (7. ábra), melyek a kozmetikai ipartól az üzemanyag-adalékokig sokféle módon alkalmazhatók [46, 47], beleértve a biológiailag lebomló polieszterek előállítását [48].

A reakció megvalósítása során a K-10 montmorillonitot és a HZSM-5 zeolitot összevetve az Amberlyst-15-tel, a legjobb konverziót és szelektivitást a savas ioncserélő gyanta esetében érték el. Feltehetően a katalizátorok felületén lévő erős savas helyek jelenlétével magyarázható, hogy minden esetben detektáltak a glicerín dehidratációjából származó acetolt is [13].



7. ábra: Glicerín acetilezése ecetsavval [13]

### 2.3.3. Szintézisgáz előállítása glicerínből

Pt-tartalmú (C vagy  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  hordozóra vitt Pt) katalizátor jelenlétében a glicerín szintézisgázzá ( $\text{H}_2$  és CO elegye) alakítható 225–350 °C hőmérsékleten. A szintézisgázból különböző üzemanyagok és kemikáliák gyárthatók. Ha ezt az endoterm átalakítást összekapcsoljuk az exoterm Fischer-Tropsch és metanol-szintézissel, akkor a fenti termékek energiahatékony úton állíthatók elő [49].

### 2.3.4. Hidrogén előállítása glicerín alapon

Intenzív kutatások folynak annak érdekében, hogy hidrogén üzemanyagcella segítségével környezetbarát energiát állítsanak elő, hogy úgy tudjanak nagy hatékonyságot elérni, hogy közben melléktermékként egyedül víz keletkezik. Az igazán környezetbarát megoldás az lenne, ha az üzemanyagként használt hidrogént is megújuló forrásból nyernék, és ezáltal a folyamatot CO<sub>2</sub>-semlegesnek lehetne tekinteni.

Gőzreformálással (*steam reforming*) vagy vizes fázisú reformálással (*aqueous-phase reforming, APR*) történő hidrogéngyártásban ideális nyersanyagnak tekinthetők a biomassza-eredetű, oxigéntartalmú szerves vegyületek [50–52]. A folyamat glicerín esetében a következő bruttó egyenlettel írható le [50]:



Előfordul, hogy CO keletkezik, mint köztitermék, ami szénmonoxid-konverziós reakcióban továbbalakul CO<sub>2</sub>-dá:



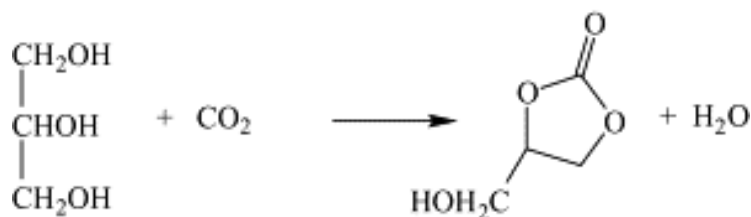
illetve a keletkezett hidrogén reakcióba lépve a szén-monoxiddal, vagy szén-dioxiddal, alkánok vagy alkének képződését eredményezi. A folyamatban ideális katalizátornak tehát meg kell felelnie a következőknek: hasítaniuk kell a C–C, O–H és C–H kötéseket, s elő kell, hogy segítsék a CO-konverziót, hogy ezáltal az adszorbeálódott CO-ot eltávolítsák a felületről, viszont ne szakítsák a C–O kötést és ne hidrogénezzék alkénekké a CO-ot vagy a CO<sub>2</sub>-ot [52].

Glicerín vizes fázisú reformálásában alkalmaztak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hordozóra vitt Pt-t, Ni-t, NiSn-t illetve Raney-Ni (RNi) és Raney-NiSn (RNiSn) katalizátorokat. A RNiSn katalitikus tulajdonságai összemérhetők a sokkal drágább Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ével, viszont 1–5 tömeg%-os híg glicerín vizes oldat esetén is maximum 50–80 % hidrogénképződést sikerült elérni [51, 52].

Ezzel szemben CeO<sub>2</sub> hordozóra vitt irídiumkatalizátor használatával teljes glicerín-konverziót és 85 % H<sub>2</sub>-szelektivitást valósítottak meg 400 °C-on és atmoszférikus nyomáson. Co/CeO<sub>2</sub>- és Ni/CeO<sub>2</sub>-katalizátorok esetén a teljes konverzió csak magasabb hőmérsékleten valósult meg, és a H<sub>2</sub>-szelektivitás is az Ir/CeO<sub>2</sub> jelenlétében tapasztaltak alatt maradt [50].

### 2.3.5. A glicerín karboxilezése

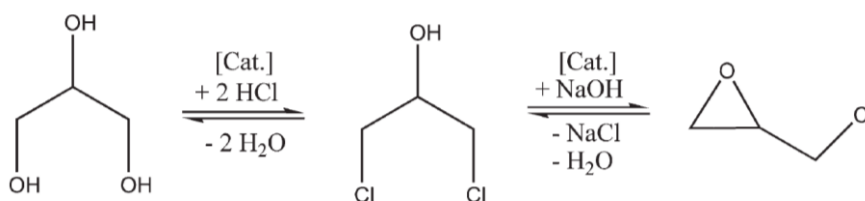
Glicerínből szén-dioxiddal karboxilezve óntartalmú katalizátor jelenlétében közvetlenül, vagy dimetil-karbonát keletkezésén és átészterezésén keresztül glicerínkarbonát (8. ábra) állítható elő [53], melyet új, funkcionáliszt polimerek szintézisére használhatunk [54].



8. ábra: Glicerín közvetlen karboxilezése [53]

### 2.3.6. Glicerín átalakítása klórozással

A múltban a glicerín előállításának egyik alapanyaga az epiklórhidrin volt. Ma erre már nincs szükség, mert így is kezd túltelítetté válni a glicerínpiac. Azonban a reakció ötletet adott arra, hogy a folyamatot megfordítva glicerínből állítsanak elő epiklórhidrint (9. ábra), amit aztán az epoxigyanták gyártásában hasznosíthatnak. A glicerinalapú eljárás összehasonlítva a hagyományos, propénből kiinduló módszerrel, több szempontból is előnyösnek mondható. Egyrészt megújuló alapanyagot használ, másrészt kevesebb a vízigénye, kevesebb klórozott maradék keletkezik, és klórozó ágensként sósavat használ a drágább klór helyett [55].



9. ábra: Glicerín epiklórhidrinné alakítása [56]

### 2.3.7. Oxidáció

Tekintve, hogy a glicerín magasan funkcionáliszt molekula, oxidációja összetett (10. ábra) és számos, a finomkémiai értékes termék keletkezéséhez vezethet [57, 58].

A glicerinsav fontos gyógyszeripari alapvegyület, hiszen az élő szervezet glikolízisének lebontási terméke, és így sokféle funkciós csoport építhető rá, valamint fontos nyersanyaga a különböző optikai izomereknek is [59].

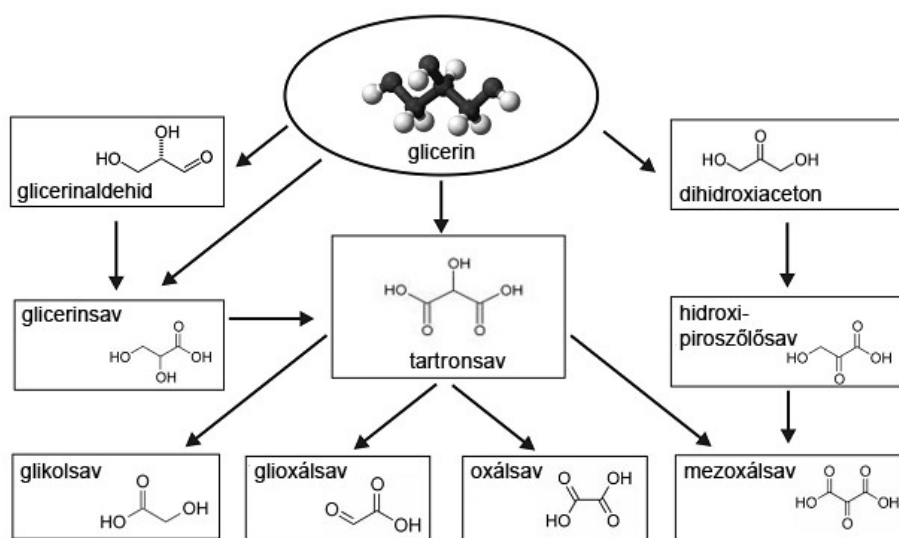
Az 1,3-dihidroxi-aceton, ami elsődleges oxidációs termék, használható bőrbarnítóként a kozmetikai iparban, valamint gombaölő szerek alapanyagaként is [60].

Az oxidáció indulhat primer vagy szekunder hidroxilcsoporton. Ez többek között függ a katalizátortól, annak előállítási és előkezelési körülményeitől is [61].

A glicerín vizes fázisú oxidációjában a Pt(+Au)/C- [61] Au/C- [57] és az Au/TiO<sub>2</sub>-katalizátorok [62] sikeresen alkalmazhatók. Azt is megállapították, hogy a részecskeméret befolyá-



solja a reakcióutat [57], valamint azt is, hogy a platina, mint promotor alkalmazása javította az Au/C-katalizátor aktivitását és dihidroxi-acetonra vonatkoztatott szelektivitását [58].

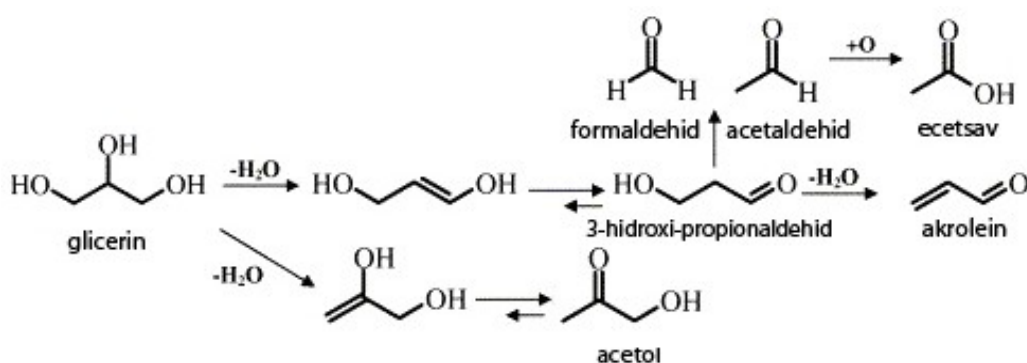


10. ábra: Glicerín oxidációja [57]

Levegővel végrehajtott szelektív oxidációban a Pd/C-katalizátor bázikus környezetben 80 %-os hozammal glicerinsavat eredményezett, míg a dihidroxi-aceton képződésének a savas pH és a Pt-Bi/C jelenléte kedvezett [60].

### 2.3.8. A glicerín dehidratációs reakciói

A glicerín dehidratációjának lehetséges útjait foglalja össze a 11. ábra.



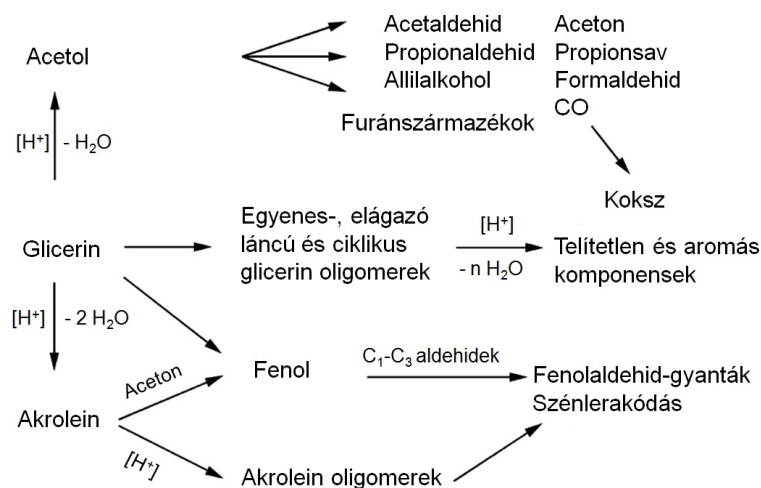
11. ábra: Glicerín dehidratációja [63]

Ha a szekunder OH-csoport protonálódik, akkor az átmeneti termék egy víz és egy  $H^+$  eltávozásával és tautomerizációval instabilis 3-hidroxi-propionaldehiddé (3-HPA) alakul, ami tovább dehidratálódik akroleinné [63, 64], vagy bomlik CO-t, formaldehidet és/vagy acetal-

dehidet eredményezve [63–65].

Ellenben, ha a protonálódás a terminális hidroxilsoporton történik, deprotonálódással, dehidratálódással és tautomerizációval hidroxil-aceton (acetol) lesz a termék [63, 64, 66], ami kevésbé reaktív, de megfelelő körülmények közt továbbalakulhat.

Néhány lehetséges dehidratációs terméket mutat be a 12. ábra.



12. ábra: Glicerín dehidratációjának általános sémája [64]

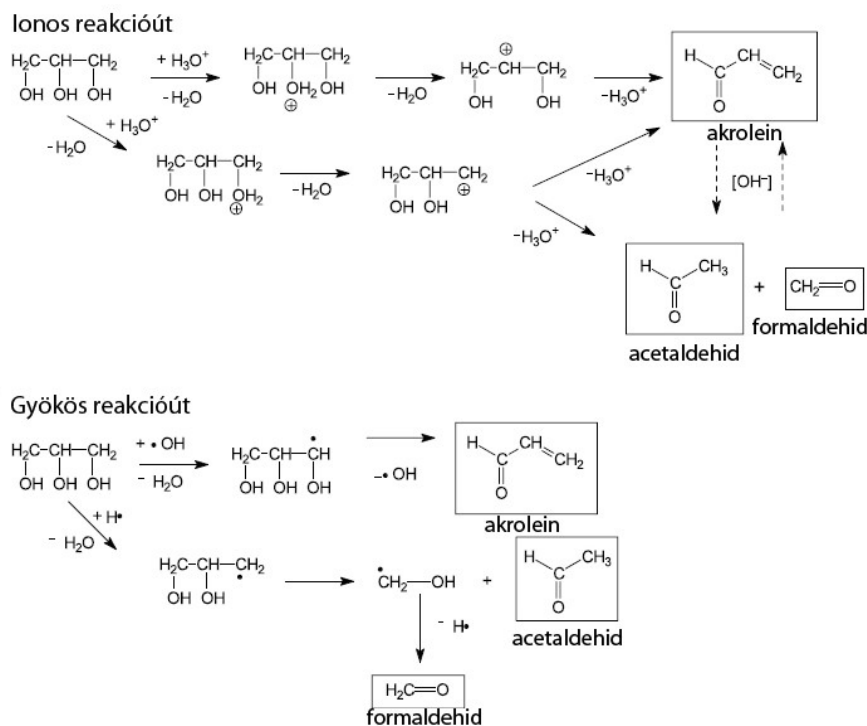
Az akrolein használható akrilsav, akrilgyanta [67] nyersanyagaként, szuperabszorbensek, polimerek és detergensok gyártására [68] a gyógyszeriparban, akrilszálak gyártására, utókezelésére, stb. Mai előállítás a kőolajból származó propilén szelektív oxidációjával történik [63].

Bár a biodízelgyártás során nyert nyers glicerín tisztasága az általában használt eljárásokkal 90 tömeg% fölé emelhető, a kísérletek azt bizonyították, hogy az akrolein glicerínből való előállításának a víz jelenléte még kedvez is. Erre a célra tehát a nyers glicerín víztelenítés nélkül közvetlenül felhasználható, ehhez viszont víznek ellenálló katalizátor szükséges [64, 69, 70].

Az acetolt alkalmazzák aromaként az élelmiszeriparban, textilfestékként, bőrbarnítókhoz a kozmetikai iparban, valamint kiindulási alapot biztosít a propilén-glikol, akrolein, propionaldehid, acetone és furánszármazékok szintéziséhez [71].

Folyadék- vagy – hatékonyabb módon – gőzfázisban [63, 64, 69, 70, 72], vagy nagy nyomású, magas hőmérsékletű vízben (*hot-compressed water*, *HCW*) [73–76] kettős dehidratáció mehet végbe. Bühler és munkatársai szerint adalékok nélkül, szuperkritikus (349–475 °C; 25, 35 és 45 MPa) körülmények közt a glicerín (víz:glicerín = 199:1) átalakulhat – kompetitív módon – gyökös és ionos folyamatokon keresztül is (13. ábra). Ha a hőmérséklet csökken vagy a nyomás nő, akkor ionos dehidratációval akrolein keletkezik, valamint nő az ionosan

keletkező acetaldehid és formaldehid aránya. Az ionos reakcióút legfontosabb lépése a glicerín protonálódása, amely főleg a víz öndisszociációjának következtében valósulhat meg. Ha azonban a hőmérséklet nő, vagy a nyomás csökken, gyökös dehidratációval allilalkohol, kötés-hasadással acetaldehid és formaldehid, valamint metanol és gázok képződnek [75].



13. ábra: Akrolein, acetaldehid és formaldehid ionos és gyökös úton való keletkezése [75]

Egyéb, magas hőmérsékleten és nyomáson (HCW: 300–400 °C, 25–34,5 MPa) végzett kutatások megerősítették azt az elképzelést, hogy a glicerín–akrolein átalakulás ionos formák (pl. protonok) által szabályozott, melyek mennyisége növelhető savak, sók [73, 74, 76] és katalizátor alkalmazásával. Ilyen savak vagy sók lehetnek például a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [73, 74] és a  $\text{ZnSO}_4$  [76]. A főbb melléktermékek 350 °C-on az acetaldehid és hidrox-aceton volt, míg magasabb hőmérsékleten (400 °C) az acetaldehid, formaldehid és allilalkohol [74] váltak meghatározóvá.

A legelterjedtebben használt katalizátorok a természetes és mesterséges eredetű szilícium-tartalmú anyagok: savas zeolitok [70] és savas, szulfáttal, foszfáttal [64, 72], volframáttal [72], molibdenáttal [72], heteropolisavakkal [63] impregnált oxidok ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) [63, 65, 77]. Ezek hátránya, hogy sok melléktermék képződik, és a katalizátor kokszképződés következtében dezaktiválódik [65, 66, 69]. A kokszolódás megszüntetése levegő ( $\text{O}_2$ ) áramban történő hőkezeléssel történhet, ezért a víztolerancia mellett fontos a termikus stabilitás is.

A lejátszódó folyamatok mechanizmusa többek között a hőmérséklettől, nyomástól, víztartalomtól, pórusmérettől és a savasságtól függ.

Glicerín dehidratációjában a mezopórusos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--PO}_4$  és  $\text{TiO}_2\text{--PO}_4$  impregnált fém-oxidok teljes felülete hozzáférhető a reakciók számára, így aktívabbak, de akroleinre kevésbé szelektívek. Ezzel szemben a szűk pórusú és nagy savasságú SAPO (szilícium-alumínium-foszfát) esetén a reakciók a külső felületen mennek végbe, így az kevésbé aktív, de akroleinre szelektívebb. A katalizátor kokszolódik, dezaktiválódik, azonban 450 °C-on levegőáramban regenerálható. A vizsgálatok azt mutatták, hogy savas katalizátor jelenlétében az acetol 240 °C-ig stabilis, míg a 3-HPA már 120 °C-on akroleinné dehidratálódik, vagy ciklikus  $\text{C}_6$ -komponensekké kondenzálódik [64].

Környezeti hőmérsékleten és nyomáson az erősen savas centrumokat tartalmazó, viszonylag nagy ( $d = 10$  nm) pórusmérettel rendelkező és termostabilis  $\text{SiO}_2$  hordozós szilikovolframsav [63], illetve az amorf és víztoleráns  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  jelenlétében is kedvező akroleinszelektivitást (85 % ill. 51 %) értek el híg (10, ill. 36,2 tömeg%) vizes oldat esetén. Utóbbi esetben a dezaktiválódott katalizátor magas hőmérsékletű oxidációval regenerálható volt [69].

A  $\text{FePO}_4$  teljes átalakulás mellett 92 % akroleinszelektivitást eredményezett 40 tömeg%-os glicerínoldat dehidratációjában. A katalizátor a használat során itt is dezaktiválódik, ami a reakcióút, és így a termékeloszlás megváltozásához vezet. Oxigén hozzáadásával a kokszképződés csökkenthető, azonban csökken az acetol és akrolein aránya is az acetaldehid, az ecetsav és a  $\text{CO}_x$  javára. Megfelelően kialakított molibdén/volfrám/vanádium-alapú katalizátor jelenlétében glicerínből közvetlen oxi-dehidratációval akrilsav állítható elő, ami az akrilát típusú műanyagok gyártásának egyik fontos nyersanyaga [72].

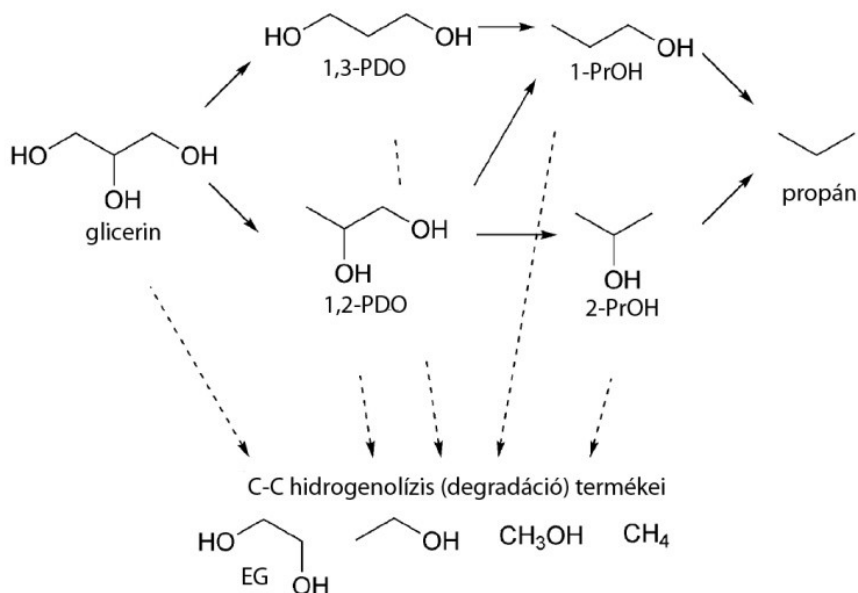
Atmoszférikus nyomáson és 315 °C hőmérsékleten tesztelt zeolitokkal kapcsolatban megállapították, hogy a glicerín átalakulásában a katalizátor savassága meghatározó. Az akrolein képződésében a Brønsted savas helyeknek kitüntetett szerepük van. Egyéb paraméterek, mint a katalizátor hidrofóbicitása, felülete, pórusmérete szintén jelentős befolyásoló tényezők [70, 78]. Erről bővebb leírás a 2.5.1.1. fejezetben olvasható.

Az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozós Cu-katalizátoron 250 °C-on és környezeti nyomáson teljes átalakulás mellett 90 mol% feletti acetolszelektivitást értek el. A sav hatását a már mások [63, 67, 79] által is leírt (lásd ennek a fejezetnek az elején) módon értelmezték, míg a Cu szerepét a következőképp írták le: a glicerín primer OH-csoportjából származó OH-gyök összekapcsolódik a Cu-alkoxidból származó H-gyökkel,  $\text{H}_2\text{O}$ -t alkotva, és acetolt hozva létre. A Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  esetén a Cu és a sav hatása együttesen érvényesül [67].

Az akrolein előállítását célzó kutatásokban sokszor nagyon híg vizes glicerindatot használnak, ami egyszerre viszonylag kevés glicerint átalakulást teszi lehetővé, viszont nagy a víz- és energiaigénye. Ezzel szemben a hidrox-aceton előállításához nem szükséges a nagy víztartalom, sőt nagytisztaságú (99,9 %) glicerint is sikerült 90 %-os szelektivitással acetollá dehidratálni 240 °C-on és 98 kPa nyomáson, réz-kromit-katalizátor jelenlétében. A réz növeli az aktivitást, de könnyen szintereződik, így a szerkezetbe krómot vittek, hogy stabilizálja azt [80]. Ez a tanulmány képezte az egyik kiindulási alapot kísérleteimhez.

### 2.3.9. A glicerint hidrogenolízise

Mivel a glicerintben nagy az O/C arány, ezért vonzó lehetőség a hidrogenolízis, melynek során hidrogén jelenlétében megvalósított reakcióval előállítható termékeket a 14. ábra szemlélteti. Ezek közül a legértékesebbek a propándiolok [81].



14. ábra: Glicerint hidrogenolízise [81]  
1,2-propándiol (propiléneglikol, 1,2-PDO) 1,3-propándiol (1,3-PDO), 1-propanol (1-ProH),  
2-propanol (2-ProH), etiléneglikol (EG)

A propiléneglikolt legelterjedtebben a következő területeken alkalmazzák: telítetlen poliészter gyanták előállítása, nedvesítő szerek, fékfolyadék, folyékony detergens, fagyálló folyadék, jégmentesítőszer és hűtő/hűtő közeg. Használják ezenkívül a gyógyszer-, élelmiszer- és kozmetikai iparban, dohány aromatiszáló szerként, aroma- és illatanyagként, valamint festék és állateledel gyártásában is [82–84].

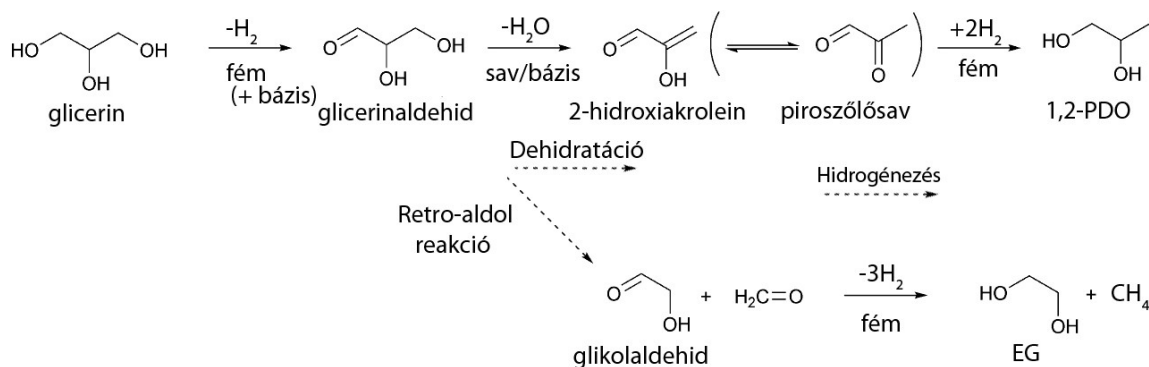
Az 1,3-PDO-t tereftálsavval kopolimerizálva olyan poliésztert lehet előállítani, amely szőnyeg és textilszálak gyártásához használható [85, 86], valamint alkalmazzák poliuretánok

és ciklikus komponensek létrehozásában is [87, 88].

Mai gyártásuk petrokémiai úton történik [83]. Fermentációval ugyan 70 % feletti 1,3-PDO hozamot sikerült elérni, de a folyamat nagyon időigényes [68].

Előállításukra környezetbarát alternatívát jelenthet a glicerín katalitikus hidrogenolízise. A reakciómechanizmust többek között befolyásolja a pH, a katalizátor természete (nemesfém/átmeneti fém), szemcsemérete, az alkalmazott hőmérséklet és nyomás, stb.

Semleges (vagy lúgos) közegben a glicerín glicerinaldehiddé dehidrogeneződik, majd az dehidratálódik 2-hidroxi-akroleinné, mely végül 1,2-PDO-lá hidrogeneződik [89–91]. Nemesfém-katalizátorokon általában ez a háromlépéses reakció (15. ábra) [92] megy végbe, de nagy hatékonyságot értek el például Cu/MgO esetében is NaOH hozzáadásával [93].



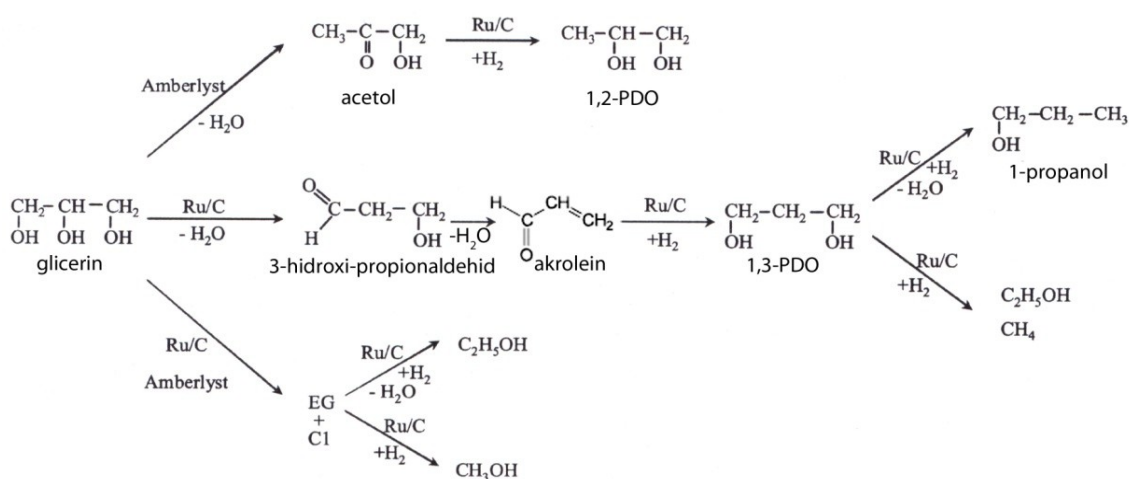
15. ábra: Glicerín háromlépéses hidrogenolízise semleges/lúgos környezetben [81]

Nemcsak bázis hozzáadásával, de olyan bifunkciós katalizátorok használatával is nyerhetünk propilénlikolt, amelyek tartalmaznak fémes és bázikus helyet is, mint például a hidrotalcit-, vagy MgO hordozóra vitt Pt [94]. Ezek azért is említésre méltó katalizátorok, mert környezetbarátak, valamint könnyű őket elválasztani és visszaforgatni [93].

Maris és Davis vizsgálatai szerint semleges pH-n a Ru/C aktívabb ugyan, mint a Pt/C, viszont propilénlikol-szelektivitásban a platina a jobb. Lúg hozzáadásával mindkettő aktivitása növelhető (100 % konverzió), de ezzel együtt a melléktermékként keletkező laktát aránya is nő. A Ru/C 50 % konverzió mellett 46 % 1,2-PDO-szelektivitást eredményezett, míg a Pt/C 40 % átalakulás mellett 71 % propilénlikol-képződést segített elő [90]. Kétfémes PtRu/C és AuRu/C semleges pH-n az etilénlikol keletkezését segítette elő, míg bázis jelenlétében a laktát és a propilénlikol szelektivitása nőtt 40–50 % glicerinkonverzió mellett [91] (reakciókörülmények: 220 °C; 4 MPa  $H_2$ ; 1 tömeg% -os glicerín vizes oldat).

Enyhébb körülmények közt a Rh/SiO<sub>2</sub> sokkal aktívabbnak és szelektívebbnek mutatkozott a Ru/C-nél. A folyamat mechanizmusa azonban eltért az előzőektől [95].

A másik lehetséges reakcióút a dehidratálás–hidrogénezés kombinációja, amely savas környezetben megy végbe. A glicerín dehidratációval a sav jelenlétének köszönhetően acetollá, vagy 3-hidroxi-propionaldehid (3-HPA) át akroleinné alakul [63, 69, 73, 74, 76, 80, 96], melyek hidrogénnyomás alatt a fémes helyeken továbbhidrogénezve 1,2-, ill. 1,3-propándiollá konvertálhatók (16. ábra). Szervetlen savakat, pl.  $\text{H}_2\text{WO}_4$  [83], vagy ioncserélő gyantákat (Amberlyst-15, Amberlyst-70) [97–100] adva a reakcióelegyhez, esetleg savas hordozót (savas heteropolisav sója) alkalmazva [101] a kezdeti dehidratációs lépés előmozdítható.



16. ábra: Glicerín kétlépeses hidrogenolízise savas környezetben [98]

A glicerín és az akrolein (vagy 3-HPA) reakciójából illetve az 1,3-PDO-ból kondenzációval (diolok+aldehidek) ciklikus acetálok képződnek. Ezek az egyik legfőbb melléktermékcsoportja a fémes-savas bifunkciós katalizátoron történő gőzfázisú hidrogenolízisnek [102].

A nemesfém-katalizátorok általában aktívabbak a hidrogenolízisben, mint az átmenetifém-alapúak, de a propándiol-szelektivitásuk – feltehetően a rendkívül nagyarányú C–C kötéshasítás miatt – alacsonyabb [83, 84, 92, 97, 103, 104]. A Cu-tartalmú minták ezzel szemben gyenge aktivitást mutatnak a C–C kötések hasításában, így viszonylag kevés melléktermék képződik, s mivel jó C–O kötés hidro-dehidrogénezők [102, 103], jó szelektivitást lehet velük elérni propándiolokra [105]. Ezek azonban általában nem elég aktívak, ezért nagy katalizátor-glicerín arányt kell alkalmazni. A minták előállítási módjának és a reakció körülményeinek optimalizálásával a felület, az aktív részek diszpergáltsága, és így az aktivitás is növelhető [105].

Vízgőzös reformálással, nagy nyomású autoklávban Pt/NaY-katalizátor jelenlétében sikerült megvalósítani a glicerín *in situ* propilén-glikollá alakítását [82, 106]. A glicerín dehidratációja acetollá valószínűleg Brønsted-savval katalizált folyamat [80, 84]. Impregnált Pt/NaY esetén a nagy Pt részecskék a vázon kívül helyezkednek el, a katalizátor nem savas, viszont a

reformálás során keletkező  $\text{CO}_2$  a vizes reakcióközegben oldódva  $\text{H}_2\text{CO}_3$ -t hoz létre, amely disszociálva szabad protonokat eredményez. Ezek a  $\text{Na}^+$ -ionokkal részben kicserélődnek, savassá téve a zeolitot, és így a glicerín–acetol dehidratáció megvalósulhat. A további hidrogéneződés a rácsba be nem épült platinarészecskéken történik. Ha a Pt-NaY-katalizátort ioncserével készítették, a Pt beépült a rácsba, és az így létrejött savcentrumokat tartalmazó katalizátor több krakktermék és kevesebb propándiol képződését eredményezte [82, 106].

Az átmenetifémek szintén képesek aktiválni a  $\text{H}_2$  molekulákat. Hidrogénező aktivitásuk ugyan kisebb, de olcsóbbak és a mérgeződésnek is jobban ellenállnak [81]. Leggyakrabban a rezet használják, melynek nagy az 1,2-PDO-szelektivitása, de olvashatunk még az irodalomban Ni [88, 107, 108] és Co [109] alkalmazásáról is.

Glicerín gőzfázisú dehidratációját hidrogénáramban végezve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozóra vitt réz jelenlétében az acetol mellett 1,2-PDO megjelenését tapasztalták [67].

Másoknak Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalizátorral 49,6 % konverziót és 96,8 % propándiol-szelektivitást sikerült elérni [105].

CuO/ZnO jelenléte közel 100 % 1,2-PDO-szelektivitást biztosított, de az aktivitás túlzottan alacsony, szakaszos reaktorban 90 óra elteltével is csupán 19 % volt [83].

Ezzel szemben Cu-ZnO használatával enyhébb körülmények közt sokkal kevesebb idő alatt nagyobb konverzió mellett hasonló szelektivitást (200 °C 4,2 MPa) tapasztaltak [110].

Réz-kromit szerepét vizsgálták glicerín propilénглиkollá történő hidrogenolízisében a korábbiaknál jóval alacsonyabb [84], illetve atmoszférikus nyomáson [111]. Utóbbi esetben 240 °C hőmérsékleten He-atmoszférában akrolein képződését tapasztalták. Hidrogén jelenlétében kezdetben 1,2-PDO volt a fő termék, ami a reakcióidő növekedésével folyamatosan csökkent, és ezzel párhuzamosan az acetol hozama nőtt [111]. Suppes és társai a kétlépéses hidrogenolízist enyhe körülmények között (200 °C, 1,4 MPa  $\text{H}_2$ , 24 h) 55 %-os konverzió mellett 85 % propilénглиkol-szelektivitással valósították meg [84].

Megállapítható, hogy a propilénглиkol az acetol réz-kromiton való hidrogénezésével alakul ki. Ehhez az szükséges, hogy a katalizátor felületén aktív hidrogén legyen [84, 111].

Cu- $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Cu-STA)-katalizátorral glicerín vizes oldatából 90 % körüli konverzióval és szelektivitással sikerült 1,2-PDO-t nyerni, úgy hogy a teljesítménye 250 órán át nem csökkent [112]. Az STA-tartalom (szilikovolfamsav,  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ )emelése kezdetben növeli, majd – a túl sok savas hely következtében – csökkenti a konverziót [112]. A savas helyeken végbemenő dehidratációt követően a fémes helyeken történik a hidrogénezés [84, 98, 112].



Gőzfázisú hidrogenolízisben alkalmazva  $\text{SiO}_2$  hordozóra vitt Cu-STA-t acetolon keresztül 1,2-, míg 3-HPA-en át 1,3-PDO vagy akrolein keletkezett. A reakciókörülményeket optimalizálva (210 °C, 0,54 MPa) 83,4 % konverzió mellett 1,3-PDO-ra 32,1 % szelektivitást, míg 1,3- + 1,2-PDO-ra 54,3 % kombinált szelektivitást sikerült elérni [102].

Enyhe körülmények között Raney-Ni-katalizátoron 63 % glicerinkonverzió mellett 20 óra alatt 77 % 1,2-PDO-szelektivitást produkáltak, és 44 óra elteltével az átalakulást 97 %-ra növelték. Ha nem használtak oldószert, a termék könnyen elválasztható volt desztillációval, míg folyékony foszfónium só alkalmazásával a szelektivitás ugyan nőtt, de az elválasztás problémákba ütközött. Melléktermékként kizárólag  $\text{CO}_2$  és etanol képződését tapasztalták [88].

Az eddig bemutatott eljárások vizes közegben zajlottak, és főképp 1,2-PDO keletkezését tűzték ki célul. A kutatások azt mutatják, hogy a hatékony glicerín–1,3-PDO átalakuláshoz általában szükséges valamilyen szilárd sav (pl.  $\text{WO}_4$ ), nemesfém és aprotikus poláris oldószer (pl. szulfolán, 1,3-dimetil-2-imidazolidinon /DMI/) [113].

Szulfolánban homogén Ru-katalizátorral [114] vagy Rh/C és  $\text{H}_2\text{WO}_4$  adalék jelenlétében [83] magas nyomáson (5–8 MPa) sikerült 1,3-PDO-t előállítani, de csak 3–4 %-os hozammal.

Impregnált Pt/ $\text{WO}_3$ /ZrO<sub>2</sub> jelenlétében, autoklávban 8 MPa kezdeti  $\text{H}_2$ -nyomáson, 160 °C-on DMI oldószerben Kurosaka és munkatársai 24,2 % 1,3-PDO-hozamot értek el, ami a propilénlikol hozamának kétszerese volt [113].

## 2.4. A reaktív desztilláció

Hagyományos esetben egymástól elkülönítetten zajlik a reaktorban a reakció, majd ezt követi elválasztási műveletként a desztilláció. A reaktív desztilláció ezzel szemben egy olyan többfunkciós eljárás, ahol a két folyamat egy időben történik, ugyanabban a reakciótérben. Ez számos előnnyel jár. Az egymást erősítő hatások jóvoltából át lehet lépni kémiai reakciók termodinamikai korlátait, s azzal, hogy a terméket gyorsan eltávolítjuk a reakcióelegyből, megakadályozhatjuk annak továbbalakulását, ezáltal növelhetjük a szelektivitást. A reakció exoterm hőjét használva reagáltathatjuk a hagyományos desztillációban jelenlévő azeotrópok, megakadályozva a „*hot spot*”-ok kialakulását. Ezen túl alacsonyabb beruházási és működtetési költséget jelentenek, és környezetkárosító hatásuk is kisebb [115].

Az előzőekben bemutatott propilénlikol előállítására használt eljárások általában nagy nyomást és hőmérsékletet igényelnek, valamint nagyon híg (akár 1–2 tömeg%) glicerinoldat alkalmazásával is sokszor alacsony volt a hatásfok. Két lépésben azonban nagy szelektivitást lehet elérni acetol köztiterméken keresztül. A glicerint reaktív desztillációs technikával 98 kPa nyomáson és 240 °C-on acetollá lehet dehidratálni. Mivel az acetol sokkal illékonyabb a

glicerinnél, így a gőzzel a víz és az acetol eltávozik, ezáltal csökken az acetol degradációjának lehetősége, és a katalizátortól való elválasztás is könnyen megtörténik. Ez az irodalmi előzmény szolgáltatta kísérleteim egyik alapját, ahol 99,9 % tisztaságú glicerint alkalmaztak szakaszos és félfolyamatos rendszerű reaktív desztillációban [80].

Chiu és munkatársai [80] vizsgálataikban folyamatosan kevert üvegreaktorhoz visszafolyós hűtőt csatlakoztattak, és állandó hőmérsékletű olajfürdőbe rakták. A reaktorba tett katalizátort a reakció hőmérsékletére (240 °C) fűtötték, majd beletöltötték a glicerint, illetve a félfolyamatos üzemben a glicerint egy perisztaltikus szivattyú segítségével folyamatosan táplálták be. A ruténium használata esetén a szelektivitás alacsony, a visszamaradó desztillációs maradék aránya magas volt, valamint a polimerizációs-kondenzációs folyamatok további dezaktiválódáshoz vezettek. Nikkel és palládium esetén kevés volt a desztillációs maradék, ugyanis ezek a fémek túl aktívak voltak, így a reakció kis molekulatömegű alkoholokat és gázokat eredményezett. A réztartalmú minták acetolszelektivitásban és a maradékot tekintve is felülmúlták a többi katalizátort. A réz aktív, de szintereződésre hajlamos, amire a króm, mint stabilizátor szerkezetbe vitele jelentett megoldást. A réz-kromittal 90 % feletti konverziót és acetolszelektivitást értek el. Érdekes módon propilénglikol keletkezését is tapasztalták, bár az egyedüli hidrogénforrás egy másik glicerín vagy acetol molekula lehetett.

A reakciót „időben leállítva” a katalizátorról a zagyszerű maradékot metanolos mosással el tudták távolítani, és a katalizátor újra felhasználva az aktivitásából és szelektivitásából alig veszített [80].

## **2.5. Az alkalmazott katalizátorok jellemzése**

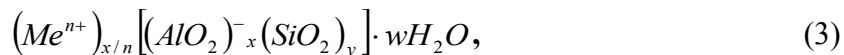
### **2.5.1. Zeolitok**

A zeolitok alkáli- és/vagy alkáliföldfémek (Na, K, Mg és Ca) kristályos alumínium-hidroszilikátjai. Vázuk háromdimenziós, melyet a közös oxigénatomokon keresztül kapcsolódó  $\text{TO}_4$ -tetraéderek alkotják, ahol a tetraéderes koordinációban lévő T-atomok/ionok,  $\text{Si}^{4+}$  vagy az őket izomorf módon helyettesítő  $\text{Al}^{3+}$ . Ezzel a kapcsolódással olyan molekuláris méretű üregek és csatornák alakulnak ki, melyek együttesen szabályos rendben elhelyezkedő elemi cellák sorozatát hozzák létre [116].

Abban az esetben, ha a T-atom/ion  $\text{Al}^{3+}$ , a rács negatív töltését a szomszédságában elhelyezkedő ötértékű tetraéderes atom/ion (például  $\text{P}^{5+}$  az alumínium-foszfátban), vagy valamilyen kation kompenzálja, ezáltal kationcserélő tulajdonságot kölcsönözve a zeolitnak. A kristályos szerkezet (üregek és csatornák) tartalmazhat még vizet vagy szerves molekulákat (vagy

sókat). Ezeket hőkezeléssel eltávolítva pórusos szerkezetet kapunk, ami a zeolitok adszorpciós tulajdonságaiért felelős [117–119].

A zeolitok általános összetétele egy elemi cellára vonatkozóan a következőképpen adható meg:



ahol  $Me$ : a kation;

$n$ : a kation töltése;

$w$ : a vízmolekulák száma;

$x/y$  arány: szerkezettől függően általában 1-5;

$(x+y)$  összeg: az elemi cella tetraédereinek összege [116].

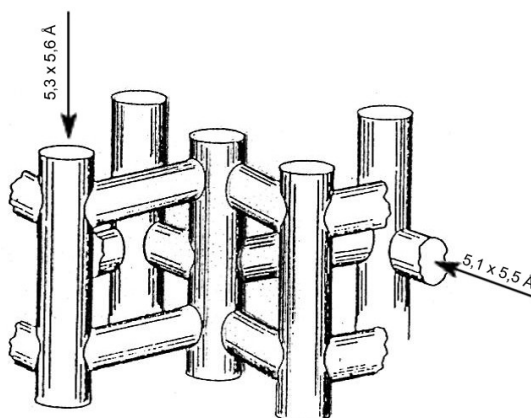
A Si/Al arány (modulus) meghatározó a stabilitás, aktivitás, savasság és pórusméret, ezzel összefüggésben a katalitikus és adszorpciós tulajdonságok szempontjából.

A zeolitok katalitikus tulajdonságai könnyen módosíthatók például úgy, hogy szerkezetükbe jól diszpergált fémrészecskéket lépítenek, amivel hatékonyságuk növelhető. Továbbá említést érdemelnek még sav-bázis tulajdonságaik és alakszelektív mivoltuk.

Hátrányukként róható fel, hogy a hőkezelés során a redukálódott fémkomponensek a zeolit külső felülete felé vándorolhatnak, így csökkenhet az adott reakcióra az alakszelektivitás. Az agglomerált fém pedig kitöltheti a pórusrendszert, ami blokkolhatja a zeolitszerkezetet, és a pórusokban diffúziógátlás léphet fel.

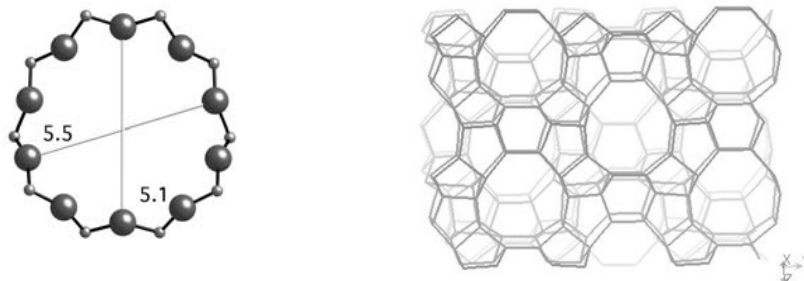
#### 2.5.1.1. A ZSM-5 szerkezete, tulajdonságai és alkalmazása

A ZSM-5 (MFI) szerkezetű, nagy  $SiO_2$ -tartalmú zeolitot először az 1960-as években szintetizálta Argauer és Landolt, majd a Mobil Oil Corporation szabadalmaztatta 1972-ben [120].

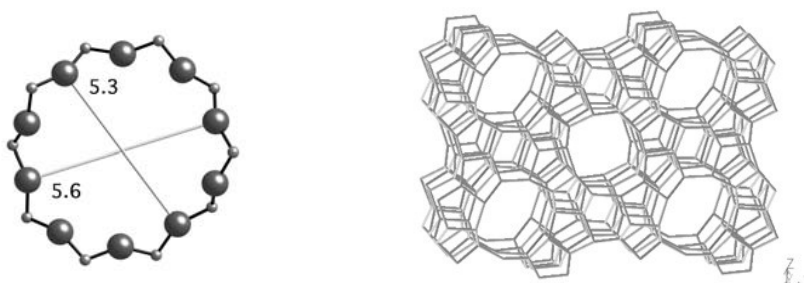


17. ábra: ZSM-5 egyenes és cikk-cakkos csatornái

Közepes pórusméretű zeolit, háromdimenziós csatornarendszerét (17. ábra) 10-tagú gyűrűk alkotják. A közel kör alakú, egymásra merőleges elliptikus csatornák keresztmetszeteinek mérete – (010) irányban –  $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$ , illetve – (100) irányban –  $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$  [121]. Szerkezetét és a csatornák keresztmetszeteit a 18. ábra és a 19. ábra mutatja.



18. ábra: 10-tagú gyűrű az (100) irányból [122, 123]



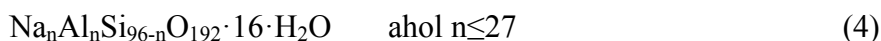
19. ábra: 10-tagú gyűrű a (010) irányból [122, 123]

A ZSM-5 zeolit jól meghatározott szerkezetéből adódóan alakszelektív, és kis alumínium-tartalmának köszönhetően nagy hőstabilitással rendelkezik. A szilikátvázon belüli alumínium Si–(OH)–Al egységeket alkot, melyek erős Brønsted-savasságot eredményeznek [124]. Ezek miatt, valamint ioncserélő tulajdonságának, pórusméretének, és szerkezetének köszönhetően széles körben használják mint alakszelektív adszorbenst és katalizátort a petrokémiában [125–128]. Alkalmazzák szénhidrogén-krakkolásban és -izomerizációban [129], metanol benzinné konvertálásában (MTG), kis molekulatömegű olefinek és alkánok ciklooligomerizációjában és aromásokká történő átalakításában (Cyclar-eljárás) [130].

Leggyakrabban hidrotermális úton állítják elő gélből, amely tartalmaz alumínium- és szilíciumforrást és valamilyen templátot, amely az irányított kristályosodást segíti elő. Ilyen szerves komponens lehet a tetrapropilammónium-bromid, a tetrapropilammónium-hidroxid [117], a tripropilamin vagy a dipropilamin [131]. Költséghatékony megoldást találtak etanol [132], mint templát alkalmazásával, illetve sikerült ZSM-5-öt létrehozni szerves templát használata nélkül is, például a kereskedelmi forgalomban elérhető  $\beta$  és Y zeolitot használva Si- és Al-

forrásként. Utóbbi esetben a zeolitot NaOH-oldattal reagáltatva, majd hidrotermális körülmények közé helyezve kristályosodik ki a ZSM-5 szerkezetű termék [133].

A ZSM-5 elemi cella összetétele Na-forma esetén:



A „nyers” („as-prepared”) mintákat kalcinálják, és legtöbbször ammónium-kloriddal/-nitráttal ioncserélik. Az  $\text{NH}_4^+$ -formát szintén hevítik levegőben, hogy létrejöjjön a proton forma [133, 134].

A zeolitok szerkezetébe különböző technikával (ioncserével, impregnálással, izomorf szubsztitúcióval) juttathatunk be fémeket. Ioncserével csak kationokat, impregnálással ekvivalens mennyiségű anionokat is be lehet építeni. Izomorf szubsztitúcióval a Si-től eltérő vázalkotó elemek, például háromértékű kationok ( $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ) rácsba juttatásával Brønsted-savas helyek, míg négyértékű fémionok ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ , stb.) felhasználásával redoxcentrumok alakíthatók ki. A beépítést minden esetben kalcinálásnak, illetve redukív lépésnek kell követnie, hogy a vízmolekulák eltávozzanak, a fémionok pedig fémmé alakuljanak. Az aktivitást átmenetifém szennyeződések is biztosíthatják, amelyek sokszor csak néhány tizedszázalékban vannak jelen, de a felületen feldúsulva aktív helyként működhetnek [135].

A kis kristályméretű zeolitok nagy külső felülettel rendelkeznek, és a kis diffúziós úthossz jelentős hatással lehet a reakció menetére és a termékeloszlásra. A morfológiát, a kristályméretet/méreteloszlást és a Si/Al-arányt a kiindulási kémiai összetétel [136], a szilícium- és alumíniumforrás mibenléte [137], a pH [138], a kristálygócok jelenléte [139], a hőmérséklet és a rendszer dinamikája [134] befolyásolják.

A zeolit aktív centrumainak elhelyezkedése nem függ szorosan a kristálymérettől. A nagy erősségű Brønsted-savcentrumokat a zeolit csatornáin belüli OH-csoportok alkotják, míg a Lewis-savas helyeket a külső felületen elhelyezkedő, gyengén savas szilanolcsoportok ( $\text{SiOH}$ ) képezik [124]. Katalitikusan aktív helyek nemcsak a csatornákban, a külső felszínen és a pórusok bejáratánál is vannak. Ezek tehetők felelőssé az alakszelektív reakciókban a nemkívánatos mellékreakciók lejátszódásáért [140].

Glicerin gázfázisú dehidratációjában sikeresen alkalmaztak Na-formájú és különböző modulusú HZSM-5 zeolitokat. A vizsgált minták közül a legjobb eredményt  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 150$  arányú HZSM-5 jelenlétében érték el 315 °C-on, atmoszférikus nyomáson folyamatos működésű állóágyas reaktorban [70].

Ugyanezen körülmények közt teszteltek különböző szerkezetű, hidrogénformájú zeolitokat (eltérő modulusú H-ferrieritet, H $\beta$ -t, HZSM-5-öt, HY(FAU)-ot és H-mordenitet) is, és az

eredményeket összehasonlították a  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  és amorf  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  esetén kapottakkal. A konverzió az utóbbi esetben volt a legmagasabb, míg a szelektivitásban a H-ferrierit mutatott ki-magasló teljesítményt. A HZSM-5 „a középmezőnyben végzett” [78].

A glicerín dehidratációjában a katalitikus aktivitást a felületi savasság [65] és az össz savasság [64] határozza meg.

A modulus növelésével (vagyis az alumíniumtartalom csökkenésével) párhuzamosan a savas helyek száma, valamint az adszorbeált víz mennyisége és annak kötése-erőssége csökken. Ennek eredményeképp HZSM-5 esetén csökkent az acetaldehid, acetol és propionsav képződése, és allilalkoholt, acetont, metanolt és etanolt is csak nyomokban tartalmazott a termék-elegy [70, 78]. Megerősítést nyert az is, hogy a Brønsted-savas helyek sokkal inkább felelősek az akrolein kialakulásáért, mint a Lewis-savas helyek [70, 141].

Emellett aktivitást meghatározó szerepe van egyéb paramétereknek, például a víznek, a ka-talizátor hidrofobicitásának [70], a külső felület nagyságának, a pórusméretnek, a reakcióidő-nek és -hőmérsékletnek [78], stb.

A glicerín-víz arány a glicerín konverziójára nem volt jelentős befolyással, amíg azt 2–11 között tartották, viszont a víz arányának ezen túli emelése növelte az akrolein szelektivitását [70, 78].

Jia és Liu vizsgálataiban a nanokristályos szerkezetű HZSM-5 jobb katalitikus aktivitást és stabilitást mutatott, mint a „tömb” szerkezetű HZSM-5 [141].

A pórusméret növelése ugyan elősegíti a glicerín savas helyekhez való hozzáférhetőségét, ezáltal az aktivitás növekedését, de az akroleinszelektivitás jelentősen csökken. Ez a viselke-dés jó egyezést mutat a hordozóra vitt foszfátok estén tapasztaltakkal, miszerint a mikro-pórusos (5–6 Å) katalizátorok bár kevésbé aktívak, de szelektívebbek, mint a mezopórusos, aktív, de akroleinre kevésbé szelektív minták [64].

Yoda és Ootawa glicerín HZSM-5-katalizátoron megvalósuló dehidratációjának mechaniz-musát tanulmányozva megállapították, hogy a viszonylag szűk csatornában a glicerín C2 pozícióban lévő OH-csoportja szelektíven tud kölcsönhatásba lépni a Brønsted-savcentrumok-kal (amit a Si-(OH)-Al egységek OH-hídjai jelentenek), s ezáltal magas akroleinszelektivitás érhető el [142]. Bár többnyire az akrolein a főtermék, 15,7 %-os víztartalom mellett az acetol (9 %) képződése megelőzte az akroleinét (7,2 %) [70]. A dehidratációt általában különböző mellékreakciók kísérik, amelyekben aromás termékek, dehidratált komponensek hidrogéne-zett származékai, glicerín polikondenzációs termékei és ciklikus glicerín-éterek keletkezhet-nek [143].

## 2.5.2. Hagyományos és új típusú Raney-nikkel-katalizátorok

### 2.5.2.1. *A hagyományos Raney-nikkel, tulajdonságai, előállítása és alkalmazása*

A hagyományos Raney-nikkel az úgynevezett vázkatalizátorok csoportjába tartozik, melyeknek alkalmazásával már jóval enyhébb reakciókörülmények (alacsonyabb hőmérséklet, esetleg nyomás) mellett is megfelelő, a nemesfémek hatékonyságával összemérhető aktivitás érhető el, és így elkerülhetők az esetleges nem kívánt mellékreakciók [144].

A Raney típusú katalizátorokat széles körben használják különféle telítetlen komponensek hidrogénezésére mind laboratóriumi méretekben, mind a finomkémiai iparban [145–147]. Alkalmazzák többek között olefinek [148], nitrilek [149], oxo- [150] és nitrovegyületek [151], valamint C–S és C–H kötések [152] telítésére. Erről jó összefoglalást nyújt B.Chen és munkatársainak munkája [153].

Az eredeti recept [154] alapján készített Raney-Ni a katalizátor pórusaiban abszorbeált hidrogén következtében erősen piroforos (öngyulladó). Ez a sajátosság egyrészt előnyös, hiszen a katalizátor ennek köszönheti nagy aktivitását, másrészt hátrányos, ha a reakciórendszer öngyulladásának kockázatát tekintjük. Hogy ezt elkerüljék, a katalizátort víz alatt tartják, és nedves állapotában alkalmazzák a szerves reaktánsok katalízisében. A katalizátor mégis széles körben használatos, hiszen ez a hátrány mellett sok előnyös tulajdonsággal rendelkezik. Viszonylag nagy a sűrűsége, ami megkönnyíti az elválasztását, nagy a hővezető-képessége, magas a termikus és szerkezeti stabilitása, és a legtöbb szerves oldószerben csak kevésbé oldódik. Ugyanakkor a szerves savak roncsolják a vázrendszerét, és a nagy alumínium-tartalom is csökkenti a stabilitását.

A vázkatalizátorok előállítása úgy történik, hogy egy katalitikusan aktív fémeket inaktív fémekkel ötvöztetnek, majd ezt az inaktív komponenssel, leginkább bázisokkal, részben vagy teljesen kioldják. Az így előállított anyagok kristallit mérete 40–80 Å, míg a hasonló, finom eloszlású és kristályos szerkezetű, de sókból, termikus úton előállított katalizátoroké egy nagyságrenddel nagyobb [144].

A Raney-Ni-katalizátor kiindulási anyaga alumínium és nikkel – általában 1:1 arányú – ötvözet, amelyből kb. 20–25 %-os NaOH-dal kioldják az alumíniumot. Az exoterm reakciót heves habzás kíséri. A művelet szigorú szabályozás mellett történik, és akár órákig is eltarthat. Ezután a kapott anyagot semlegesre mossák. A visszamaradó fém 90–95 % nikkelt tartalmazó, szivacsos szerkezetű, finom eloszlású por, mely viszonylag nagy felülettel rendelkezik, és az aránylag nagy mennyiségű adszorbeált/abszorbeált hidrogén miatt piroforos tulajdonságú [155, 156].

### 2.5.2.2. *Az új típusú Raney-nikkel, tulajdonságai és előállítása*

Az említett öngyulladó hajlam elkerülése, de a nagy katalitikus aktivitás megtartása érdekében intenzív kutatások folynak.

Termikus deszorpcióval [157] vagy kémiai/elektrokémiai oxidációval [158, 159] vagy a két módszer ötvözésével [160] sikerült az adszorbeált hidrogén nagyobb részét eltávolítani, amivel ugyan a piroforosság megszűnt, viszont a deszorpció után kapott jól diszpergált Ni-katalizátor aktivitása jóval a kiindulási mintáé alatt maradt [158, 161].

Ezzel szemben Petró Józsefnek 50–50 tömeg% Al-Ni ötvözetporból kiindulva egy új eljárással aktív alumínium-hordozós, nem piroforos és kevésbé ferromágneses Raney-Ni-katalizátort sikerült létrehozni, melynek 25–30 tömeg%-a jól diszpergált Ni. Ez az új típusú katalizátor ugyanolyan aktív vagy még aktívab, mint a hagyományos Raney-Ni [155].

Az új eljárás abban különbözik az előzőektől, hogy enyhébb körülmények (kisebb koncentrációjú lúg) hatására az inaktív ötvöző fém csak részben oldódik, így a Ni-részecskék távolabb kerülnek egymástól, ezáltal a piroforosság megszűnik, ami nagymértékben megkönnyíti felhasználhatóságát, hiszen a katalizátort nem kell speciálisan inert körülmények között tartani [155].

Az újfajta előállítás nemcsak egyszerűbb, olcsóbb és gyorsabb, de kevesebb környezeti problémát is okoz a hagyományos eljárásnál. Azonos mennyiségű, ugyanolyan ötvözetporból  $2000\text{ cm}^3$  (2,2 kg) nedves katalizátor állítható elő 70 perc alatt,  $7\text{ dm}^3$  víz és 0,195 kg NaOH felhasználásával, míg korábban a 0,5 kg ( $350\text{ cm}^3$ ) katalizátor létrehozásához 270 percre,  $8\text{ dm}^3$  vízre és 2,1 kg NaOH-ra volt szükség. Mivel nem tiszta, hanem Al-hidrát, -oxihidrát hordozós AlNi-ről van szó, sűrűsége kisebb, így könnyebb keverni, egyenletesen eloszlatni és szűrni. A fém részecskemérete kisebb, mint a hagyományos eljárással nyert mintáé, enyhén mágneses és nem piroforos [155]. A kiindulási ötvözetben lévő  $\text{NiAl}_3$  és  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  a NaOH-os oldás hatására többnyire átalakult  $\text{NiAl}$  formává, míg az Al nagy része Al-oxihidrátokká (gibbsit, böhmít, nordstrandit, bayerit), amelyek a köbös szerkezetű intermetallikus nikkel-alumínium „hordozóinak” tekinthetők. A minta promotormentes és sem fém Ni, sem NiO nincs benne [162]. Évekig eltartható anélkül, hogy veszítene aktivitásából [155].

Azt már az 1930-as években felismerték, hogy egy bimetallikus ötvözetben, ha a nemesebb komponens aránya elér egy adott szintet, akkor az ötvözet tulajdonságai nagyon hasonlítanak a tiszta nemesebb féméhez. Ez az érték sok esetben a nemesebb fém  $1/8$  atomarányának egész számú többszöröse [163]. Jelen esetben a  $\text{NiAl}_3$  esetén ez  $2/8$ ,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -nál  $3/8$ , míg a  $\text{NiAl}$ -nál  $4/8$ . A  $\text{NiAl}$   $4/8$  atomaránya a katalitikus karaktert tekintve tehát eléri a kritikus értéket [162].



A Petró József nevéhez fűződő új típusú Raney-nikkel mintákat a feltalálótól kapta tanszékünk, hogy a dehidrogénezésben és hidrogénezésben már bizonyítottan [145, 146] jól működő katalizátorokat egyéb reakciókban is teszteljük.

### 2.5.3. Hidrotalcit- és keverénoxid-katalizátorok

#### 2.5.3.1. Réteges szerkezetek csoportosítása, a hidrotalcitok története

A természetes hidrotalcitot (magnézium-alumínium hidroxikarbonát) 1842 körül fedezték fel Svédországban [164], de összetételét csak 1915-ben írták le [165, 166]:



A hidrotalcit nevét a magas víztartalma és a talkhoz való hasonlósága miatt kapta. Bár a természetben nem túl gyakori, iparilag könnyen és viszonylag olcsón elő lehet állítani.

Gyártása az 1940-es évek elején kezdődött. Ekkor a szerkezetét úgy képzeltek, hogy az egyik kation hidroxidos rétege beágyazódik a másik kation hidroxidrétégebe [167]. Ezt a feltevést csak majdnem harminc évvel később cáfolták meg, röntgenfelvételek eredményeire támaszkodva [168, 169].

A réteges szerkezeteket a következőképp csoportosíthatjuk [170, 171]:

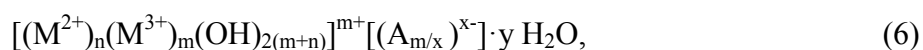
- 1) semleges rétegek, pl. brucit ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ );
- 2) negatív töltésű rétegek kompenzáló kationokkal a rétegek közti térben, pl. a természetben gyakori kationos agyagásványok, mint a montmorillonit;
- 3) pozitív töltésű rétegek, melyek töltését anionok kompenzálják a rétegek közt.

Ebbe a harmadik, anioncserélő agyagásványok csoportjába tartoznak a réteges kettős hidroxidok (*layered double hydroxide, LDH*), melyeket a természetben előforduló képviselőjük után hidrotalcitszerű anyagoknak, vagy egyszerűen hidrotalcitoknak (HT) is neveznek.

#### 2.5.3.2. A hidrotalcitok szerkezete és tulajdonságai

A hidrotalcitok sík lapokból épülnek fel, amelyek brucit ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) szerkezettel rendelkeznek. Míg a brucitlapokban hat hidroxilcsoport vesz körbe egy kétértékű kationt ( $\text{Mg}^{2+}$ ) egy oktaéderes cellát képezve, addig a hidrotalcitban a  $\text{Mg}^{2+}$ -ionok egy részét háromértékű kation ( $\text{Al}^{3+}$ ) helyettesíti, pozitív töltést kölcsönözve a rétegnek. A rétegek között töltéskompenzáló anionok és vízmolekulák helyezkednek el [165, 172, 173].

A hidrotalcitok általános képlete a következőképp adható meg:



ahol  $M^{2+}$  kétértékű kationokat (pl.  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ );

$M^{3+}$  háromértékű kationokat (pl.  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ );

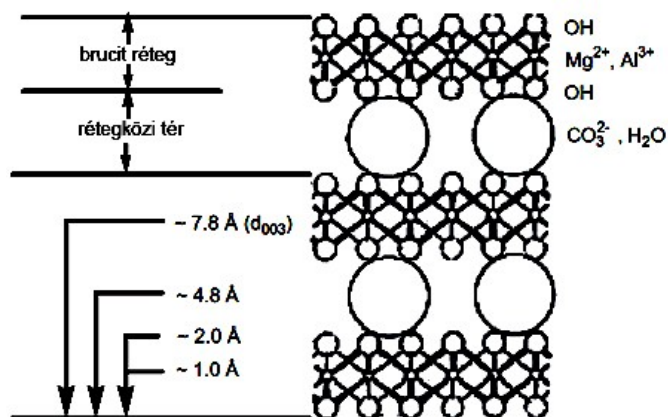
$A^{x-}$   $x$ -értékű kompenzáló anionokat (pl.  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ , heteropolisavak, szerves savak);

$y$  a rétegek közti  $H_2O$  molekulák számát jelenti [171, 174].

Az  $m$  általánosságban elfogadott értéke 0,2-0,33 között van. Ha  $m > 0,33$ , akkor a szomszédos  $Al^{3+}$  ionok egy  $Al(OH)_3$  fázist (gibbsit) hoznak létre, míg ha  $m$  értéke kicsi, nagy sűrűségű oktaéderes magnéziumzónák keletkeznek, melyek a hidromagnezit [ $Mg(OH)_2$ ] gócképződési centrumai [172].

A megadott összegképletű anyagnak két formája létezik: a romboéderes *hidrotalcit* és a hexagonális *manasseit*. Előbbiben elemi cellánként három dupla réteg van jelen, míg utóbbiban kettő [175].

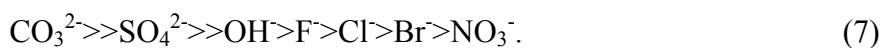
A bázislapok távolságát az anionok mérete befolyásolja. A 20. ábra olyan MgAl-hidrotalcit szerkezetét mutatja, ahol a kompenzáló anion a karbonát [176].



20. ábra: MgAl-LDH- $CO_3$  sematikus képe [176]

Különböző kationok beépítésével, akár egy- és háromértékű, vagy két- és négyértékű kationok kombinálásával változatos összetétel érhető el, de fontos kritérium, hogy a szerkezetbe vitt kation sugara ne térjen el jelentős mértékben a  $Mg^{2+}$ -ionétól. A két- és háromértékű ionok aránya szintén változó lehet, a tiszta MgAl-HT esetén ez általában 2 és 4 közé esik [164].

Mivel a háromértékű kationok beépítése pozitív töltést kölcsönöz a rétegeknek, ezért különösen hatékonyak az anionok felvételében, kicserélésében. Miyata [177] tanulmányai alapján a hidrotalcitok anionokhoz való affinitása a következő sorrend szerint alakul:

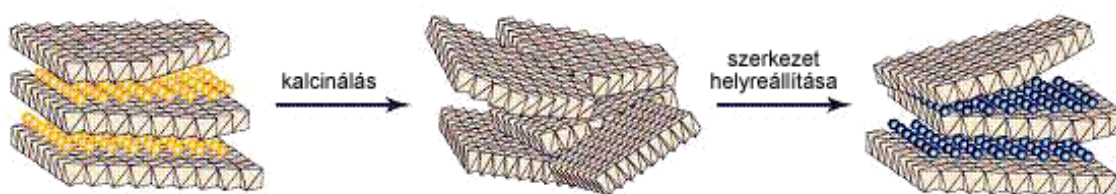


Ebből következően, ha ioncserét szeretnénk végrehajtani, akkor nem célszerű karbonátot

használni az előállításához.

A változatos összetételen túl, a hidrotalcitok lényeges tulajdonsága, a réteges szerkezet, és az, hogy a rétegek közötti tér növelhető azok kitámasztásával.

Fontos sajátosságuk az úgynevezett „emlékező hatás” (*memory effect*) is, melyet először Miyata írt le [178]. Ez azt jelenti, hogy enyhe körülmények közt kalcinálva, a dehidratáció során kialakuló Mg(Al)O keverénoxid vízzel érintkezve (folyadék- vagy gázfázisban) képes helyreállítani az eredeti lamellás szerkezetet (21. ábra).

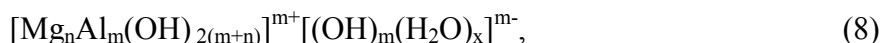


21. ábra: Hidrotalcitok emlékező szerkezete [171]

A kalcináláskor keletkező keverénoxid tartalmaz erős  $O^{2-}$  Lewis bázis helyeket,  $M^{n+}-O^{2-}$  Lewis-sav-bázis párokat,  $OH^-$  Brønsted-bázis és  $M^{n+}$ -savas helyeket [179, 180], míg a rehidráció során a Lewis-centrumok (a váz oxigénjei) Brønsted-báziscentrumokká ( $OH^-$ ) alakulnak [181]. Az így létrejövő Mg/Al/OH típusú réteges kettőshidroxidokat *meixnerit*nek nevezik [171]. A kalcinált forma többnyire bázikus karakterű, különösen ha MgO is van az alkotóelemek között [182].

A visszaalakulásra azért van mód, mert a kationok többé-kevésbé a keverénoxidon belül is megőrzik pozíciójukat. Ez úgy lehetséges, hogy a kalcinálás során „kráterek” (20–40 Å méretű mezopórusok) képződnek, s például a karbonátionokból származó  $CO_2$  [vagy a nitrátból származó NO (és  $NO_2$ )] ezeken keresztül távozik el. Így a rétegek nem omlanak össze az interlamelláris erők miatt. Az átalakulás jelentős felületnövekedéssel jár.

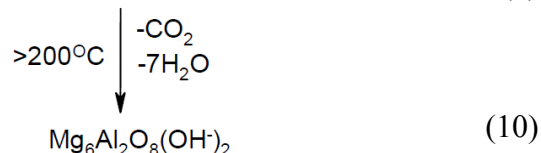
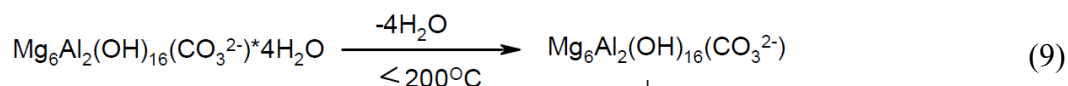
A rehidratálással kapott, részlegesen cserélt vegyület a következő képlettel írható le:



ahol  $0,20 < m < 0,33$  [181].

A dehidratálás-rehidratálás módszerét széles körben használják a hidrotalcitok aktiválására is. Ennek lényege, hogy Brønsted-bázis helyeket ( $OH^-$ ) viszünk a lamellák közti térbe. A folyamat egyéb morfológiai változásokkal is jár [183]. A kalcinálás hőmérséklete tipikusan 450 °C [166, 184–187], ami elég magas hőmérséklet ahhoz, hogy a keverénoxid már biztosan kialakuljon, de elég alacsony ahhoz, hogy a réteges szerkezetet vissza lehessen nyerni.

A visszaalakulás feltétele, hogy a kalcinálás hőmérséklete ne lépje túl azt a határt (450–600 °C) [185, 188], ahol az ún. spinellfázis ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) megjelenik [164, 171]. Ha a hőmérsékletet tovább emeljük, akkor a hidrotalcit réteges szerkezete a  $\text{CO}_2$  és a hidroxidokból eredő víz elvesztésével fokozatosan összeomlik a következő egyenletek [189] szerint:



A 900 °C [181] – 1000 °C -on [190] megjelenő  $\text{MgO}$  és  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (spinell) szerkezet már biztosan nem alakítható vissza. A keletkező homogén, stabilis, katalitikusan aktív fém-oxidok keveréke nagy fajlagos felülettel, illetve kis kristálmérettel rendelkezik [171, 172].

### 2.5.3.3. A hidrotalcitok felhasználása és előállítása

A fentebb említett tulajdonságainak (változatos összetétel, viszonylag nagy fajlagos felület, réteges szerkezet, kitámasztható rétegek, bázikusság és emlékező szerkezet) köszönhetően a hidrotalcitokat, és a belőlük nyert keverékokat egyre szélesebb körben használják. Alkalmazzák őket például a biodízel-gyártásban [191], a PVC-gyártásban hőstabilizátorként [192], és a műanyaggyártásban égésgátló adalékként [193]. A gyógyászatban savlekötőként [194] és gyógyszerhordozóként [195] használatosak. Továbbá sikerrel alkalmazhatók, mint adszorbensek, például a foszfátok és nehézfémek megkötésére a szennyvíztisztításban [196], talajok és üledékek remediációjában [197]. Ezen túl felhasználják őket anioncserélőként [198] vagy mint katalizátorhordozókat [199, 200], katalizátorokat [171, 201–203]. A leggyakrabban fémek kloridjait vagy nitrátjait használják a szintézisben, mert azokat könnyű szerkezetbe vinni, ugyanakkor könnyen ki is cserélhetők. LDH-k előállítására többnyire a következő négy módszer valamelyikét alkalmazzák: együttes lecsapás [204, 205], ioncsere [206], kalcinálás-rehidratálás [207] vagy hidrotermális eljárás [178, 208, 209]. Ezek közül az egyik legelterjedtebb az együttes lecsapás (koprecipitáció), amikor állandó pH-t tartva a fém-sók oldatát összekepegtetik a bázissal, és így a kívánt fémkationok hidroxidjai egyidejűleg válnak ki a rendszerből. A folyamat előnye, hogy változatos összetételt lehet vele elérni [205].

A hidrotalcit környezetbarát és ára sem túl magas, így ha esetleg a katalizátor nem használható újra, akkor egyszerűen eltávolítható a reakcióelegyből, és friss katalizátor használható helyette.

### 3. Kísérleti rész

#### 3.1. Felhasznált anyagok

##### 3.1.1. Szintézishez használt anyagok

###### 3.1.1.1. ZSM-5 zeolitok

Ludox-HS40 (40 m/m% SiO <sub>2</sub> vizes szuszpenzió, Na stabilizátor)	Aldrich
Nátrium-hidroxid (NaOH)	Molar Chemicals
Nátrium-klorid (NaCl)	Molar Chemicals
Tömény kénsav (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Molar Chemicals
Tetrapropilammónium-bromid (TPA-Br, C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> BrN)	Merck
Titán(IV)-klorid (TiCl <sub>4</sub> , 99,9 %)	Aldrich
Alumínium-klorid (AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	Molar Chemicals
Ammónium-klorid (NH <sub>4</sub> Cl)	Molar Chemicals
Réz-klorid (CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, 99,0 %)	Aldrich
Nikkel-klorid (NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 98,0 %)	Molar Chemicals
Króm-klorid (CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 98,0 %)	Aldrich

###### 3.1.1.2. Új típusú Raney-nikkel-katalizátorok

Készen kaptuk tesztelésre, de a szintéziséhez a következő anyagokat használták:

Ni-Al ötvözet por (45 µm részecskeméret, 50–50 % tömegarány)

Ni-Si ötvözet por (50 µm részecskeméret, 50–50 % tömegarány)

NaOH

###### 3.1.1.3. Réteges kettős hidroxidok

Alumínium-nitrát (Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O)	Reanal
Magnézium-nitrát (Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	Reanal
Króm-nitrát (Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O)	Reanal
Réz-nitrát (Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	Reanal
Nikkel-nitrát (Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	Reanal
Nátrium-hidroxid (NaOH)	Reanal
Nátrium-karbonát (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Reanal

##### 3.1.2. Katalitikus tesztreakcióban használt anyagok

Glicerín (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub> , 87 %)	Molar Chemicals
---	-----------------

### 3.1.3. Gázkromatográfiás analízisben használt anyagok

2-Propanol ( $C_3H_8O$ ) (desztillációs maradék hígítására)	Molar Chemicals
Acetol ( $C_3H_6O_2$ , 90 %)	Sigma-Aldrich
Akrolein ( $C_3H_4O$ , 90 %)	Sigma-Aldrich
3-Hidroxi-propionaldehid	Allorachem
DL-glicerinaldehid ( $C_3H_6O_3$ )	Sigma-Aldrich
Glikol-aldehid ( $C_2H_4O_2$ )	Sigma-Aldrich
1,3-Propándiol ( $C_3H_8O_2$ , 98 %)	Sigma-Aldrich
S (+)-1,2-Propándiol ( $C_3H_8O_2$ )	Sigma-Aldrich
Allilalkohol ( $C_3H_6O$ , 98,5 %)	Sigma-Aldrich
Acetaldehid ( $CH_3CHO$ )	Sigma-Aldrich
Formaldehid ( $CH_2O$ )	Sigma-Aldrich
Etilénglikol ( $C_2H_6O_2$ )	Sigma-Aldrich
Metanol ( $CH_3OH$ )	Sigma-Aldrich

### 3.2. A katalizátorok előállítása

#### 3.2.1. ZSM-5 zeolitok

A  $Si/Al = 13,8$  névleges modulussal rendelkező ZSM-5 alapzeolitok szerkezetébe – a templát eltávolítása, és esetenként egyéb kezelések után – a rezet szilárd-, a krómot folyadék-fázisú ioncserével vittem be. A Ni-tartalmú minta előállítására mindkét módszert alkalmaztam, míg a Ti-ZSM-5 szintézise izomorf szubsztitúcióval történt.

##### 3.2.1.1. Az alapzeolit előállítása

A ZSM-5 (MFI) szerkezetű katalizátorok a Fejes Pál és munkatársai által ismertett szol-gél eljárást [210] alapul véve készültek.

Ha a Na-szilikát (vízüveg) alacsony hőmérsékleten híg savval reagál (pH 2), kovasav képződik. Viszonylag sok fémion ( $M^{n+}$ ) képes reakcióba lépni a kovasavval, és fém ortoszilikát szolt ( $-M-O-Si-O$ ) képezni [210].

A szintézis során egyrészt kénsavval megsavanyított desztillált vízhez (pH < 1) folyamatos keverés mellett kis adagokban hozzáadtam az alumínium-kloridot, másrészt a nátrium-szilikát-oldatot vízzel hígítottam, s mindkettőt egy éjszakára hűtőszekrénybe helyeztem. Az  $AlCl_3$ -oldathoz folyamatos keverés mellett cseppenként hozzáadtam a híg szilikátoldatot.

A pH emelésével (pH 4) a szolból szilanolcsoportok kondenzációjával 6–8 óra elteltével

gél képződik, melyből összetörés után desztillált vízzel mosva a vízdoldható nátriumsók eltávolíthatók. Az így kapott anyag használható a zeolitszintézis prekursoraként.

Desztillált vízzel hígított tetrapropilammónium-bromid (TPA-Br) oldathoz hozzáadtam a prekursor gélét és további kovasavat (Ludox), majd 10 órán át tartó intenzív keveréssel homogenizáltam. Ezt követően a kapott anyagot 170 °C-on teflonbélésű autoklávban hidrotermális körülmények között kristályosítottam 24 órán keresztül. A terméket szűrtem, mostam, majd a templát eltávolítása érdekében 2 órán át 600 °C -on levegőáramban kalcináltam [210]. Az így elkészített NaZSM-5 képezte a többi (kivéve a Ti-ZSM-5-öt) zeolitkatalizátor alapját.

#### **3.2.1.2. *Ti-ZSM-5 előállítása izomorf szubsztitúcióval***

A Ti-ZSM-5 előállítása az alapzeolitéhoz hasonló eljárás [210] szerint történt azzal a különbséggel, hogy kiindulási oldat készítésekor az  $\text{AlCl}_3$  helyett Ti(IV)-kloridot használtam.

A titánsó erősen savas ( $\text{pH} < 1,0$ ) vizes oldatához hozzácsepegtetve a nátrium-metaszilikát-oldatot ( $\text{Si/Na} < 1,8$ ) Ti-ortoszilikát szol keletkezett. A gél képződése 40 °C-on és  $\text{pH}$  4–4,3 kémhatás mellett történt. A szintézis után a gélét desztillált vízzel mostam. A tisztítás a Ti-ZSM-5 prekursor gélnél különösen fontos, hiszen a Ti bevitelét megakadályozhatják az akár csak nyomokban is jelenlévő (alkáli) kationok [211, 212]. A gél megfelelő szemcseméretének kialakítása őrléssel történt, amit 170 °C-on való hidrotermális kristályosítás, majd szűrés, mosás, szárítás és 600 °C-on megvalósított kalcinálás követett.

#### **3.2.1.3. *HZSM-5 előállítása***

A kalcinált NaZSM-5 zeolitot 1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -oldatban felfuszpendáltam és 24 órán át kevertettem, majd ezt a folyamatot szűrés után megismételtem, hogy minél teljesebb mértékben megtörténjen az ammóniumion cseréje. Ezzel előállítottam a  $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$  formát. Mosás után ezt 600 °C-on 4 órán át hőkezelttem, így kaptam az  $\text{NH}_3$  eltávozásával a HZSM-5 mintát, amely egyrészt jól alkalmazható katalizátorként, másrészt alkalmas alapot biztosít más fémek szilárdfázisú ioncserével történő bevitelére.

#### **3.2.1.4. *Cr- és NiZSM-5-f előállítása folyadékfázisú ioncserével***

A fent leírtak szerint kiégetett NaZSM-5-öt az előzetesen elkészített 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú króm-, illetve nikkel-klorid oldat fele térfogatával 24 órán át intenzíven érintkeztettem szobahőmérsékleten. Dekantálás után az oldat második felével megismételtem az ioncserét. Ezután a szuszpenziót szűrtem, kloridmentesre mostam, szárítottam és 4 órán át 600 °C-on hevítettem.

### 3.2.1.5. Cu- és NiZSM-5-sz előállítása szilárdfázisú ioncserével

A Cu- és NiZSM-5-sz minták előállítása Karge és Beyer szerint [213] történt.

Egy achát mozsárban – a lehető legnagyobb homogenításra törekedve – összedörzsöltem 5 tömeg% fémtartalomra számított fém-kloridot ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , illetve  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a HZSM-5 zeolittal. A keveréket 4 órán át  $600\text{ }^\circ\text{C}$ -on izzítottam, majd környezeti hőmérsékletre hűlve kloridmentesre mostam és szárítottam.

### 3.2.2. Az új típusú Raney-nikkel-katalizátorok előállítása

Ahogy már korábban említettem, ezeket a katalizátorokat készen kaptuk tesztelésre. Szintézisükkel kapcsolatban a feltalálóktól kapott információk és a már megjelent cikkek álltak rendelkezésemre.

A katalizátorok előállításához 1 kg  $45\text{ }\mu\text{m}$  szemcseméretű 1:1 tömegarányú Ni–Al ötvözetport reakcióedénybe tettek, majd  $6\text{ dm}^3$  1,25 %-os NaOH-t adtak hozzá és  $100\text{ }^\circ\text{C}$ -ra melegítették (5–6 perc), ahol enyhe habzást tapasztaltak. A habzás megszűnte után (kb. 30 perc) újabb adag ( $1\text{ dm}^3$ )  $70\text{ }^\circ\text{C}$ -os, 12 %-os NaOH-ot adtak hozzá, és  $50\text{ }^\circ\text{C}$ -ra hűtötték (kb. 20 perc), majd semlegesre mosták és víz alatt tartották. Az így elkészített katalizátor térfogata 12 óra elteltével  $2000\text{ cm}^3$ , nedves tömege 2200 g, szárítás utáni Ni-tartalma 25–30 mol % [155].

Az általam használt 222A, 222B és 222C kódszámú, Al-oxihidrátkba ágyazott alumínium–nikkel-katalizátorok előállítása a fentebb leírt eljáráshoz hasonlóan történt. Az összes minta  $50\text{ }^\circ\text{C}$ -on lett szárítva, majd a 222B- és 222C-katalizátorok további 120 illetve  $320\text{ }^\circ\text{C}$ -on történő 60 perces hőkezelésen estek át. A kapott katalizátorok Ni-tartalma a hőkezelés mértékétől függően 45–59 tömeg% volt.

Alkalmaztunk még egy 212 jelzésű katalizátort, melyben az Al-ot Si helyettesíti. A kiindulási Ni:Si arány 50–50 % volt, de a kész katalizátor Ni-tartalma 40, Si-tartalma 45 tömeg%, s így az szilíciumba ágyazott Ni-szilicidnek tekinthető. Bár a hőkezelés nem befolyásolta a szerkezetet, a minta készítésekor az  $50\text{ }^\circ\text{C}$ -os szárítást, a könnyebb összehasonlíthatóság érdekében,  $320\text{ }^\circ\text{C}$ -os kalcinálás követte.

Ahogy az ötvözetporból kioldják az Al egy részét, az enyhén lúgos oldatból polimorf trihidrátok  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$  válnak ki. A bayerit és a gibbsit monoklin, míg a nordstrandit triklin rendszerben kristályosodik. A hőmérséklet emelésével a víz jelentős hányada eltávozik, és a trihidrátok egy része ortorombos szerkezetű monohidráttá, böhmitté  $[\text{AlO}(\text{OH})]$  alakul.

A különböző hőmérsékleten megvalósuló átalakulásokról részletesebben a termogravimetriáról szóló 4.3.2. fejezetben lehet olvasni. A röntgenfelvételek alapján azt tapasztaltam, hogy



a böhmít már a 222A és 222B nevű mintákban is szerepel, de a magasabb hőmérsékletű kezelés hatására aránya nő, s ezzel párhuzamosan csökken a trihidrátok mennyisége, illetve egyre hangsúlyosabbá válik az intermetallikus alumínium–nikkel ( $\text{AlNi}$ ,  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ ) jelenléte.

### 3.2.3. Hidrotalcit- és keverénoxid-katalizátorok előállítása

A réteges kettős hidroxidokat együttes lecsapással állítottam elő Dimotakis és Pinnavaia munkáját [214] alapul véve a következőképpen:  $500\text{ cm}^3$  vízben feloldottam  $0,200\text{ mol}$  ( $53,2\text{ g}$ )  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -t és  $0,100\text{ mol}$  ( $38,9\text{ g}$ )  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -t. Így kaptam az *A*-oldatot. A *B*-oldat  $0,050\text{ mol}$  ( $5,50\text{ g}$ )  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  és  $0,620\text{ mol}$  ( $24,9\text{ g}$ )  $\text{NaOH}$ -t tartalmazott  $250\text{ cm}^3$  vízben oldva. A  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$  és  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  oldatokat folyamatos keverés és jeges hűtés mellett, erősen lúgos pH-t biztosítva, kb. 2–3 óra alatt egy főzőpohárba csepegtettem, ami így gélt képzett. Ezt a gél 18 órán át tartottam folyamatos keverés mellett  $65\text{ }^\circ\text{C}$ -os olajfürdőben, ezután mostam, szűrtem és szárítottam. Az így kapott anyagot tekintem „módosítatlan” vagy  $\text{MgAl-LDH}$ -nak, melyet ezután 24 órán keresztül  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500\text{ }^\circ\text{C}$  illetve  $600\text{ }^\circ\text{C}$  -on izzítottam, hogy megfelelő szerkezetet alakítsak ki. A Cr-tartalmú minták az  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  10 %-ának  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ -tal való kicserélése során keletkeztek, míg a Cu-t és a Ni-t a Mg 10 %-ának helyettesítésével vittem a szerkezetbe. A továbbiakban ezeket a mintákat a módosító fém (Me) alapján Me-HT vagy -LDH, illetve  $\text{MeMgAl-HT}$  és -LDH névvel jelölöm.

## 3.3. Vizsgálati módszerek és műszerek

### 3.3.1. Röntgendiffraktometria

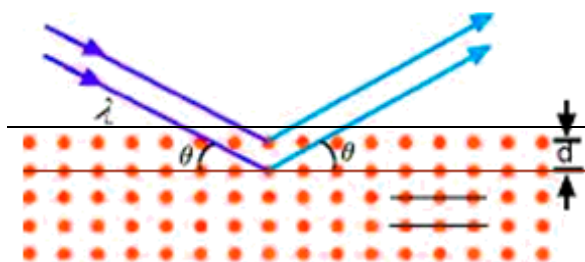
A katalizátorok kristályszerkezetét *Rigaku Miniflex II* típusú röntgendiffraktométerrel vizsgáltam a reakció előtt és után, illetve a regenerálást követően. A  $2\theta = 3\text{--}80^\circ$  szögtartományban  $0,02^\circ$  lépésenként végeztem a mérést, melyhez nikkal monokromátorral fókuszált  $\text{CuK}_\alpha$  sugárzást (hullámhossza  $\lambda = 1,54056\text{ \AA}$ ) és detektorként szcintillációs számlálót alkalmaztam.

A kristályfázisok azonosítása *PCPDFWIN* program (2.3 verzió, JCPDS-ICDD 2002) segítségével történt, ami az JCPDS-ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction International Centre for Diffraction Data*) adatbázisát használja. Így információt kaptam a Miller-indexekről (hkl) is. A megfelelő csúcsok kiválasztása után az *Origin* (8.1 verzió) program segítségével meghatároztam a szükséges paramétereket, úgymint az adott csúcs pontos helyét és félértékszélességét. Ehhez a megfelelő  $2\theta$  szögekhez tartozó intenzitásadatokról megrajoltam a csúcspot, majd alapvonalat és Lorentz-görbét illesztettem, és leolvastam a kapott adatokat.

A vizsgált reflexióhoz tartozó  $\theta$  szög ( $2\theta$  szöget mérjük) és a röntgensugárzás  $\lambda$  hullámhosszának ismeretében a Bragg-egyenlet (*II. egyenlet*) segítségével meghatároztam a rács-

síkok közötti távolságokat ( $d$ ) (22. ábra).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (11)$$



22. ábra: Beeső és visszaverődő sugárnyaláb

A Scherrer-egyenlettel (12. egyenlet) pedig kiszámíthatók az  $a$ ,  $b$ ,  $c$  rácsparaméterek, az adott irányba mutató kristálméret. Ha egy anyag kiterjedése több irányban is hasonló, vehetjük ezeknek a számtani közepét is, az átlagos részecskeátmérőt ( $D$ ).

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (12)$$

ahol  $D$  az átlagos részecskeátmérő,

$k$  a részecskealakra jellemző (Scherrer) állandó (0,9),

$\lambda$  az alkalmazott sugár hullámhossza (1,54056 Å),

$\beta$  a csúcs félértékszélessége radiánban ( $1^\circ = 0,0175$  rad),

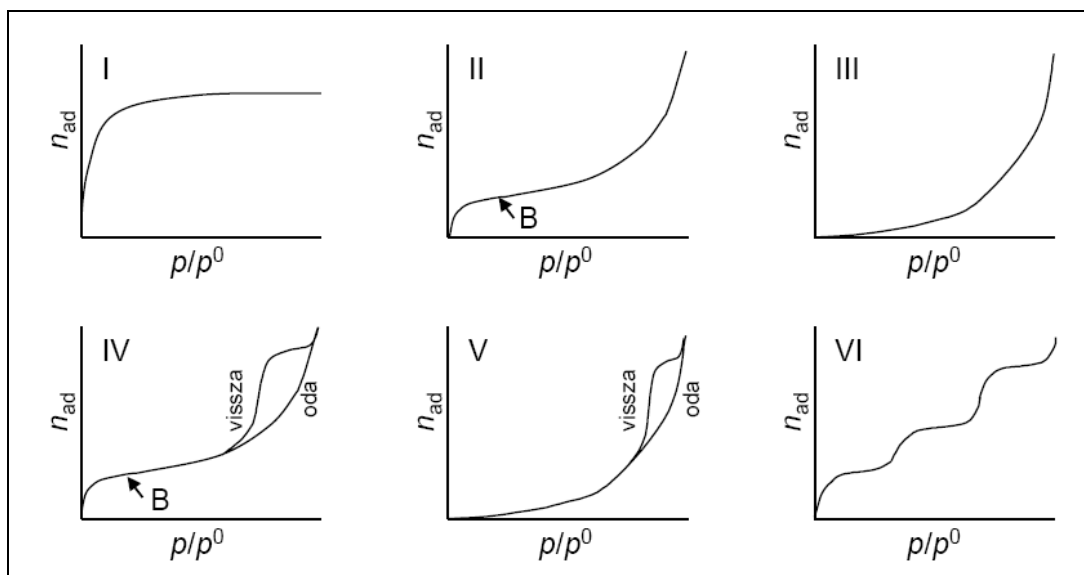
$\theta$  a vizsgált csúcs közéértékéhez tartozó szög (a  $2\theta$  szög fele).

### 3.3.2. Nitrogén fiziszorpciós vizsgálatok

A fiziszorpciós vizsgálatokkal meghatározhatjuk az olyan textúrát és morfológiát jellemző paramétereket, mint a katalizátor fajlagos felülete, a pórusok mérete, alakja, térfogata és a pórusméret-eloszlás. Az önként végbemenő adszorpciós folyamat során a gázmolekulák van der Waals kölcsönhatással megkötődnek a szilárd (előzőleg gáztalanított) felületen, és a nyomás csökkentésekor deszorbeálódnak. Ha a felvett/leadott gáz térfogatát ábrázoljuk a relatív nyomás függvényében, megkapjuk az adszorpciós és deszorpciós izotermákat, melyek alakja függ a szilárd mintától és a gáztól, és a legtöbbjük besorolható a IUPAC szerinti 6 csoport (23. ábra) egyikébe [215].

Az előállított katalizátorok adszorpciós izotermáit és fajlagos felületét *Quantachrome NOVA 2200* típusú gázsorpciós készülékkel határoztam meg. A méréshez minimum  $4 \text{ m}^2$ -nek megfelelő mennyiségű anyagot helyeztem a mintatartó cellába, és vákuumban 180 illetve

300 °C-on történő gáztalanítás után a folyékony nitrogén forráspontjának (−196 °C) hőmérsékletén felvettem a nitrogén-adszorpció és -deszorpció izotermáit. Az adatok kiértékelését a *NovaWin* nevű programmal (1.11 verzió) végeztem. A fajlagos felületet az adszorpció izoterma 0,1–0,3 relatív nyomáshoz tartozó értékeiből a BET módszerrel [216] határoztam meg. A pórusok alakjára az izoterma (és esetlegesen a hiszterézis-hurok) alakja utal.



23. ábra Fizisorpció izotermák IUPAC szerinti osztályozási rendszere

### 3.3.3. Termikus analitikai mérések

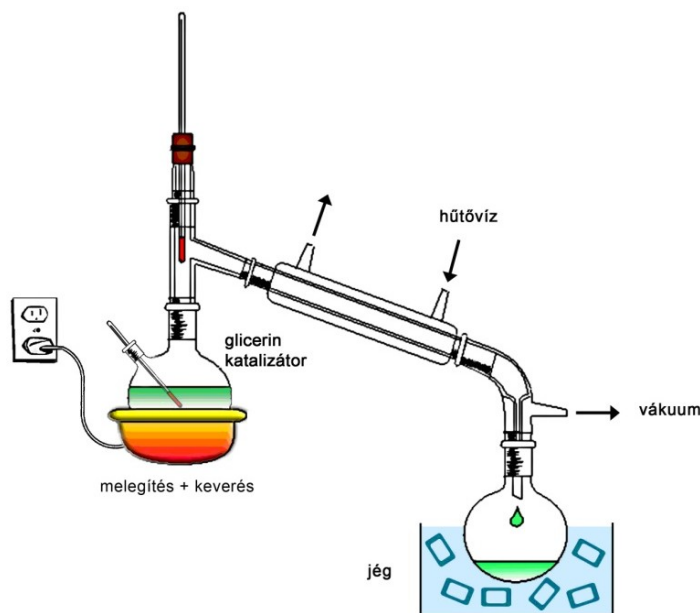
A termogravimetriás analízis (TG) meghatározott atmoszférában megmutatja a hőmérséklet emelésével (vagy az idő függvényében) történő tömegvesztést. Ennek deriváltja (DTG) arról nyújt információt, hogy az adott tömegváltozás mikor indul meg, mikor fejeződik be, és mely hőmérsékletre köthető a tömegvesztés maximuma. Megmutatja a vizsgált anyag hőstabilitását, és hogy a tömegvesztés során egy vagy több reakció játszódik-e le [190]. Ha a hőáramot (*heat flow, HF*) követjük az eltelt idő függvényében, elmondható, hogy ha a HF lefelé változik, akkor endoterm folyamat történik, ha pedig fölfelé, akkor exoterm a reakció.

A TG méréseket *Setaram Labsys* típusú műszerrel végeztem, oxigén-atmoszférában. A mérés során a kis mennyiségű (kb. 25 mg) mintát egy speciális mintatartóba helyeztem, mely egy érzékeny mérlegen helyezkedik el. A műszer programozott mértékben (10 °C/perc) emelte a hőmérsékletet szobahőmérsékletről 600 °C-ra (illetve 700 °C-ra) és rögzítette az ennek során az anyagban fellépő tömegvesztést és a hőáramot. A *SetSoft* programból nyert adatokat az *Origin* program segítségével ábrázoltam és értékeltem.

### 3.4. Katalitikus tesztreakciók

#### 3.4.1. Kísérleti berendezés és a mérés körülményei

A fentebb említett módon elkészített katalizátorokat glicerín reaktív desztillációjában alkalmaztam. Az illékonyabb komponensek (pl. acetol) a gőzben, illetve a gőz kondenzációjával nyert desztillátumban, a kevésbé illékonyak (glicerín és kondenzációs termékek) pedig a folyékony maradékban dúsulnak fel. A kísérleti berendezés sematikus képe a 24. ábrán látható.



24. ábra: A kísérleti berendezés sematikus ábrája

Vizsgálataimk során a 87 %-os tisztaságú glicerín átalakítását egy duplanyakú gömb lombikban valósítottam meg a következő módon. Induláskor  $50\text{ cm}^3$  glicerint töltöttem a reakcióedénybe, melyet folyamatosan melegítettem és kevertettem. A lombikhoz csatlakoztatott hűtőben az elpárolgott komponensek kondenzálódtak (desztillátum), amit az ehhez kapcsolt, jéggel hűtött gyűjtőlombikban fogtunk fel.

A 20–25 kPa nyomást vízsugárszivattyú segítségével biztosítottam. A mérés kezdőpontjának azt tekintettem, mikor a 2 tömeg% -nak megfelelő mennyiségű (1,2 g) katalizátort a glicerínhez adtam, és ezzel egy időben a fűtést és a keverést (100 rpm) bekapcsoltam. A reakcióelegy és a gőzfázis hőmérsékletét folyamatosan regisztráltam. A desztillációs maradék hőmérséklete általában  $240\text{ }^\circ\text{C}$  környékén állandósult, amely hőmérsékletet 120 perc elteltével ért el. Így minden reakciót 2 órán át hagytam futni.

A reaktív desztilláció után a desztillátum és a maradék tömegét és térfogatát lemértem, eb-

ből számoltam anyagmérleget. A desztillációs maradéktól centrifugálással (12 perc, 3200 rpm) választottam el a szilárd katalizátort, melyet ezután többször mostam, hogy a rajta megapadt viszkózus desztillációs maradékot minél tökéletesebb mértékben eltávolítsam. Ezután szárítottam, majd hőkezeléssel kíséreltem meg a regenerálást. Sikeres esetben a használt és regenerált katalizátorok működését további reakciókban teszteltem.

### 3.4.2. Termékanalízis, gázkromatográf

A desztillátum és a maradék gáz- és folyadékfázisának összetételét – utóbbit 10–20-szoros 2-propanollal történő hígítás után – *Shimadzu GC2010* típusú, lángionizációs detektorral és SPB624 (*Supelco*, 20 m x 0.18 mm ID, 1 µm film) kolonnával felszerelt gázkromatográf (GC) határozta meg. A minta bevitele a 250 °C-os hőmérsékletű mintaadagolóba történt, 1:10 splitarány alkalmazásával. A mérés során előbb 4 percen át tartottam a kolonnát 50 °C-on, majd 10 °C/perc mértékben növeltem a hőmérsékletet 150 °C-ra, ahol még további 10 percig tartottam.

A kromatogramokat a *Shimadzu Scientific Instruments GC Solution Postrun Analysis* nevű programjának segítségével értékeltem ki. Az így meghatározott csúcs alatti területekből a konverziót (13. egyenlet) ( $x$ ) és a szelektivitást (14. egyenlet) ( $y$ ) a következő módon számoltam:

$$x = 100 - \left[ \frac{T_g}{T_\sigma} \cdot 100 \right], \quad (13)$$

$$y = \left[ \frac{T_i}{(T_\sigma - T_g)} \right] \cdot 100, \quad (14)$$

ahol  $T_g$  a glicerín csúcs alatti területe (%),

$T_i$  az adott összetevő csúcs alatti területe (%),

$T_\sigma$  az összes detektált komponens csúcs alatti területeinek összege (%).

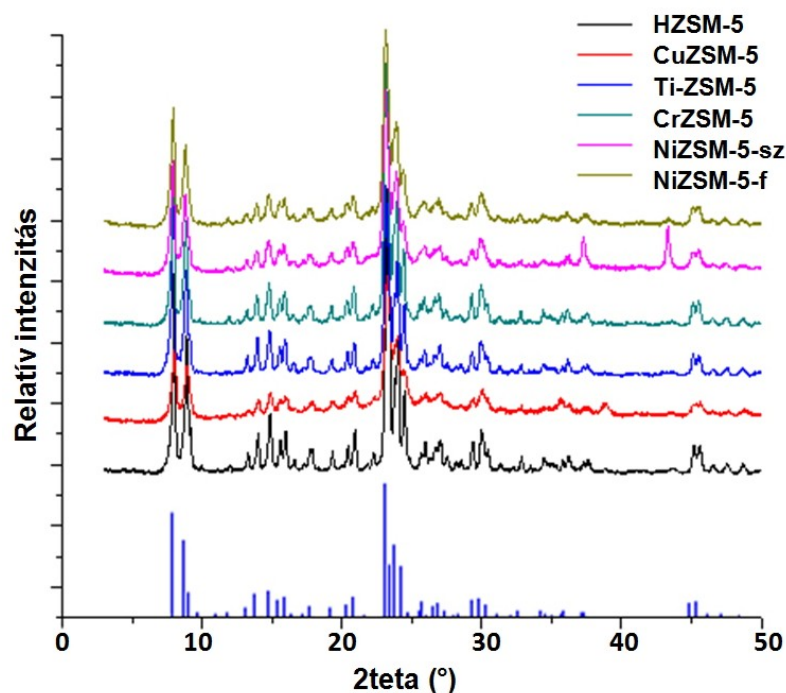
## 4. Kísérleti eredmények és értékelésük

### 4.1. Röntgendiffrakció

A röntgendiffraktogramokból információt nyerhetünk többek között a vizsgált anyag minőségéről, szerkezetéről és kristályosságáról. Ha a reflexiók intenzívek és keskenyek, az jól fejlett, nagy kristályok jelenlétét mutatja. Ezzel szemben a kevésbé intenzív, szélesebb reflexiók kisebb kristályokra, amorf jellegre utalnak.

#### 4.1.1. ZSM-5 zeolitok

A használat előtti ZSM-5-katalizátorok röntgendiffraktogramjait hasonlítja össze a 25. ábra. Néhány, a későbbiekben tárgyalt különbségen túl, kizárólag a ZSM-5 szerkezetet meghatározó (PDF # 37-0359) reflexiók [217] voltak megfigyelhetők.



25. ábra: ZSM-5 katalizátorok röntgendiffraktogramjai a használat előtt

Az átlagos részecskeméretet a három legintenzívebb reflexió  $2\theta = 7,9^\circ$ ;  $8,8^\circ$  és  $23,1^\circ$  ( $d = 11,33 \text{ \AA}$ ;  $10,16 \text{ \AA}$ ;  $3,85 \text{ \AA}$ ) alapján számítottam (2. táblázat).

2. táblázat: ZSM-5-katalizátorok átlagos részecskemérete (nm)

minta	HZSM-5	CuZSM-5	Ti-ZSM-5	CrZSM-5	NiZSM-5-sz	NiZSM-5-f
részecskeméret	32,6	21,3	28,0	26,6	22,6	24,0

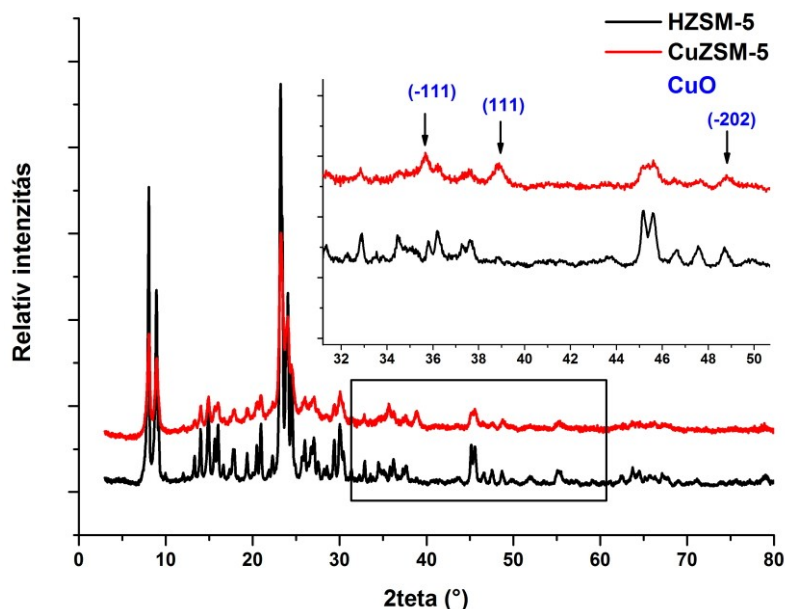
A legnagyobb részecskemérete a HZSM-5-nek volt. Ezt követte az izomorf szubsztitúcióval előállított Ti-ZSM-5, majd a folyadékfázisú ioncserével létrehozott króm- és nikkeltartalmú minta, és végül a legkisebb szemcsemérettel a szilárdfázisú ioncserével szintetizált Ni-, illetve CuZSM-5 rendelkezett.

A HZSM-5-katalizátor a  $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$  hőkezelése során alakult ki, azon további módosítást nem végeztem, viszont kiindulási alapját képezte a további katalizátorszintézisnek. Ezért nevezem olykor „módosítatlan” zeolitnak, megkülönböztetve a többi, egyéb fémionnal módosított mintától.

A Ti- és Cr-tartalmú zeolitok röntgendiffraktogramja nagyon hasonló a HZSM-5-éhez, az MFI szerkezetre jellemző szórásképen túl egyéb, határozott reflexiót nem látunk. Az intenzitás (az anyag kristályossága) a módosítók beépítésével is csak kismértékben csökkent.

Ezzel szemben a többi ion szerkezetbe vitele bizonyos változásokat idézett elő. Általában alacsony szögtartományban a HZSM-5 csúcsainak intenzitása érzékeny a csatornán belül lévő bármely részecskére [218]. A  $2\theta = 10^\circ$  alatt a csúcsok intenzitáscsökkenése a csatornában lévő kationok jelenlétére utal. A fém bevitelének tulajdonítható intenzitáscsökkenést tapasztaltak Yaakob és munkatársai is [219].

A legjelentősebb változások a CuZSM-5 esetén történtek. Ezt a mintát az 3.2.1.5. fejezetben ismertetett módon szilárdfázisú ioncserével állítottam elő HZSM-5-öt használva alapként. Ennek megfelelően, a szórásképét a HZSM-5 diffraktogramjához hasonlítottam (26. ábra).



26. ábra: H- és CuZSM-5 röntgenfelvételeinek összehasonlítása

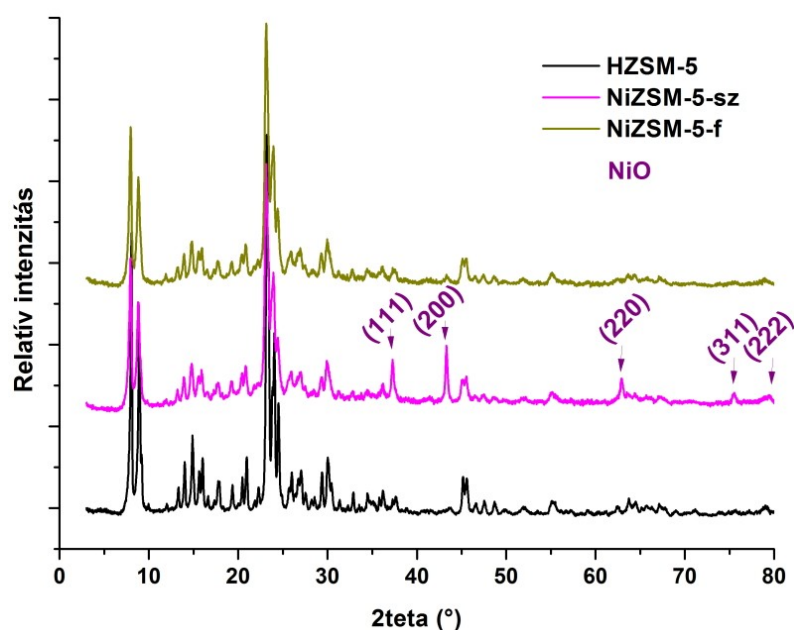
A katalizátorokat összevetve, a módosító bevitelének hatására a CuZSM-5 esetén volt a

legnagyobb fokú intenzitáscsökkenés. A csökkenő és kiszélesedő reflexiók jól látszódnak már a  $10^\circ < 2\theta < 30^\circ$  szakaszon is, de az  $50^\circ$  feletti  $2\theta$  tartományban a diffraktogram szinte teljesen ellaposodik. Ráadásul új reflexiók is megjelentek, melyek pozíciója azt bizonyítja, hogy a réz CuO formájában van jelen. A réz(II)-oxid adott irányba mutató rácssíkok közötti távolságát ( $d$ ), és szemcseméretét ( $D$ ) a 3. táblázat foglalja össze.

3. táblázat: A CuO megjelenése a használat előtti CuZSM-5-katalizátorban

$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d$ (Å)	hkl	$D$ (nm)
<b>35,6</b>	2,52	(-111)	21
<b>38,8</b>	2,31	(111)	16
<b>48,8</b>	1,87	(-202)	15

A hasonló módon előállított NiZSM-5-sz esetén ugyanaz a jelenség (kiszélesedő reflexiók és egy új fázis megjelenése) figyelhető meg (27. ábra), mint a réztartalmú mintáknál.



27. ábra: H- és NiZSM-5 röntgenfelvételeinek összehasonlítása

A  $2\theta = 37,2^\circ$ ;  $43,3^\circ$ ;  $62,9^\circ$ ;  $75,4^\circ$  és  $79,4^\circ$ -nál megjelenő éles reflexiók alapján arra következtethetünk, hogy a nikkal köbös bunzenitként (NiO) jelenik meg. A kristályszerkezettel kapcsolatos paramétereket a 4. táblázat tartalmazza.

A folyadékfázisú ioncserével előállított NiZSM-5 (NiZSM-5-f) szórásképe annyiban különbözik az előzőétől, hogy a NiO reflexiói hiányoznak. A ZSM-5 fázisképét tekintve azonban ugyanazt a karakterisztikát kaptuk, mint a NiZSM-5-sz esetén. Azonos az kristálydegradáció mértéke, a csúcsok kiszélesedése (27. ábra).

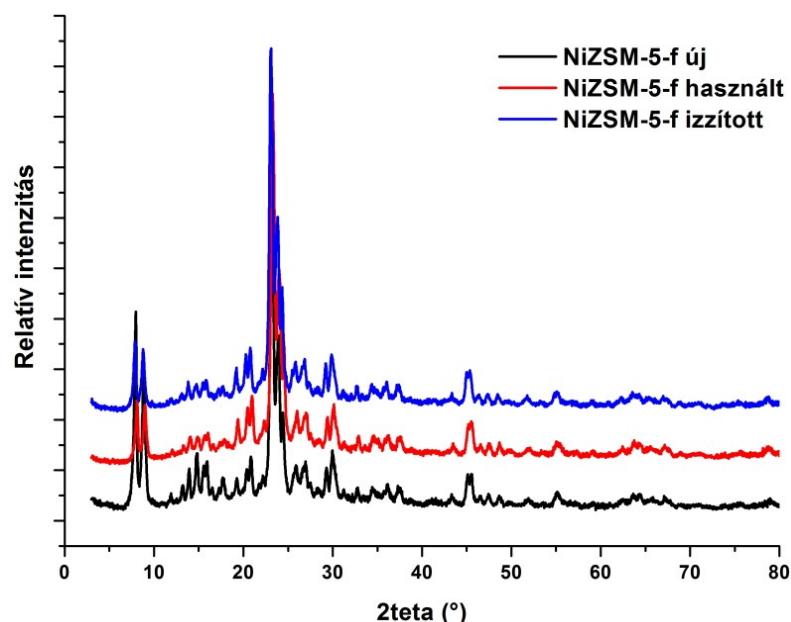


4. táblázat: A NiO kristálytani paraméterei a szilárdfázisú ioncserével létrehozott NiZSM-5 esetén

<b>2θ (°)</b>	<b>d (Å)</b>	<b>hkl</b>	<b>D (nm)</b>
<b>37,3</b>	2,41	(111)	27
<b>43,3</b>	2,09	(200)	31
<b>62,9</b>	1,48	(220)	25
<b>75,4</b>	1,26	(311)	20

A reakció után az elválasztott, mosott és szárított használt katalizátorok röntgendiffrakciós képét is felvettem, és összehasonlítottam a használat előtt készült felvételekkel.

Általánosságban minden mintáról elmondható, hogy a használat során kicsit csökkent a kristályossága. Ez leginkább a  $2\theta = 7\text{--}18^\circ$  közötti csúcsok esetében nyilvánul meg, amit a folyadékfázisú ioncserével létrehozott NiZSM-5 példáján mutatok be (28. ábra).



28. ábra: NiZSM-5 röntgendiffraktogramja a használat előtt, után és a regenerálást követően

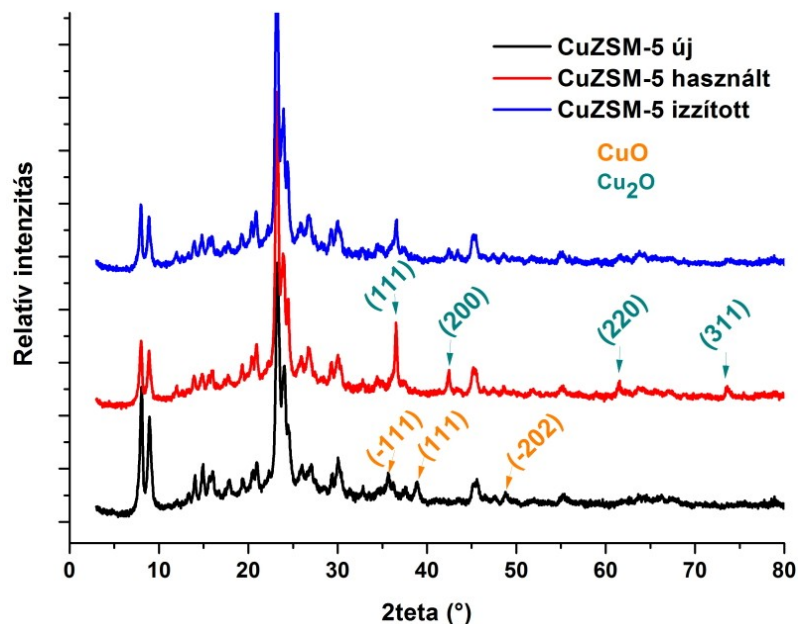
A CuZSM-5 szerkezetében az intenzitáscsökkenésen túl egyéb változások is történtek.

5. táblázat: A Cu<sub>2</sub>O kristálytani paraméterei a használt CuZSM-5 mintában

<b>2θ (°)</b>	<b>d (Å)</b>	<b>hkl</b>	<b>D (nm)</b>
<b>36,5</b>	2,46	(111)	32
<b>42,5</b>	2,13	(200)	26
<b>61,4</b>	1,51	(220)	35
<b>73,6</b>	1,29	(311)	28

Eltűntek a CuO-ra jellemző reflexiók, és helyette újak jelentek meg, melyek jó egyezést mutatnak a Cu<sub>2</sub>O röntgendiffrakciós szórásképével (5. táblázat).

A CuO tehát redukálódott a használat során Cu<sub>2</sub>O-dá. Ezt az átalakulást a színváltozás is alátámasztja: a fekete katalizátorból rózsaszínes-mályvás színű anyag keletkezett.



29. ábra: Réz-oxid átalakulásai a CuZSM-5-ben

A 600 °C-os hőkezelés hatékony regenerálási módszernek mutatkozott. A kristályosság minden esetben kismértékben nőtt, illetve a CuZSM-5-nél a Cu<sub>2</sub>O egy része visszaalakult CuO-dá (29. ábra).

A mosott-hőkezelt minták tehát alkalmasak voltak arra, hogy ismételt tesztnek vessem őket alá a már ismert dehidratációs reakcióban.

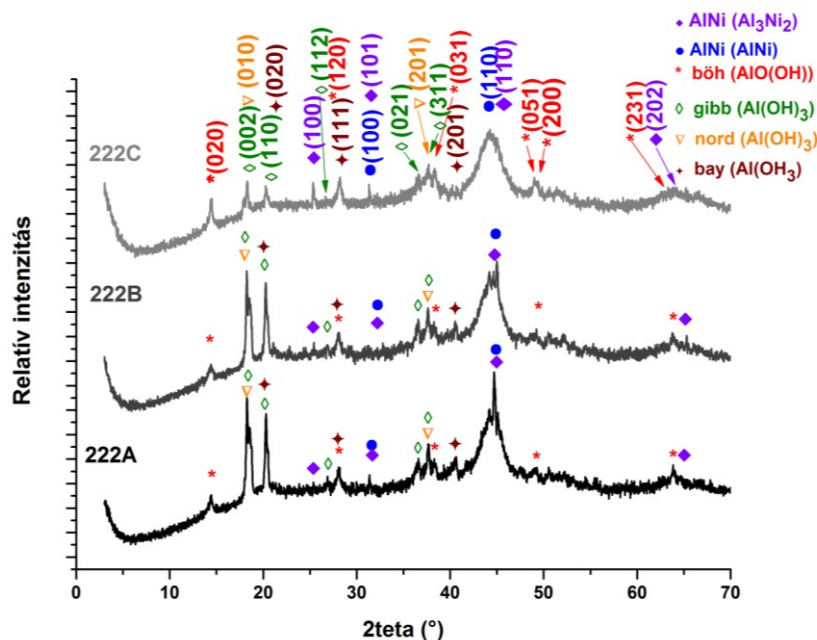
#### 4.1.2. Raney-nikkel

A Raney-Ni minták esetén a szokásos módon felvettem a röntgendiffrakciós szórásképet, majd azonosítottuk a reflexiókat, és számoltam a különböző paramétereket. Mivel a reflexiók azonosítása sokáig magánál a feltalálócsoportnál is nehézségekbe ütközött, így az értékelésben ők nyújtottak némi segítséget.

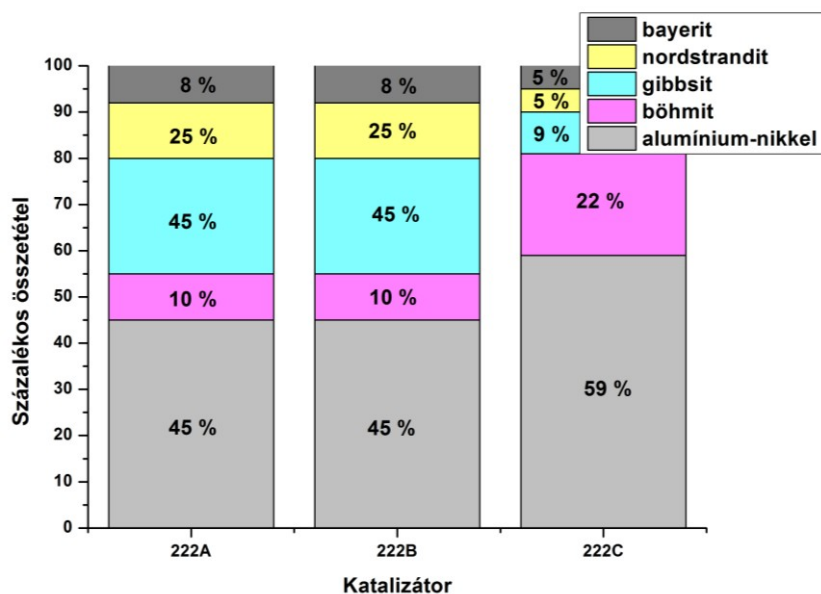
A fázisösszetételt a MTA Kémiai Kutatóközpontjában határozták meg ún. teljes profil-illesztéses módszerrel. A program a polikristályos porminta feltételezett összetételéből kiszámítja az ennek megfelelő diffraktogramot, és összehasonlítja a mintán mért szórásképpel. A mért és számított röntgendiagram különbségeinek minimalizálásával finomítja a modell para-

métereit, míg elfogadható egyezést kap (eltérés < 5 %), és így a több kristályos fázisból álló minta esetén az egyes fázisok mennyiségét is meghatározza.

A használat előtti 222A és 222B szórásképe (30. ábra) és fázisösszetétele (31. ábra) gyakorlatilag megegyezik, míg a 222C minta ezektől eltér.



30. ábra: A RNi-222A, -222B és -222C röntgendiffraktogramjai  
AlNi=alumínium–nikkel ( $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ , AlNi); böh=böhmít; gibb=gibbsit; nord=nordstrandit; bay=bayerit

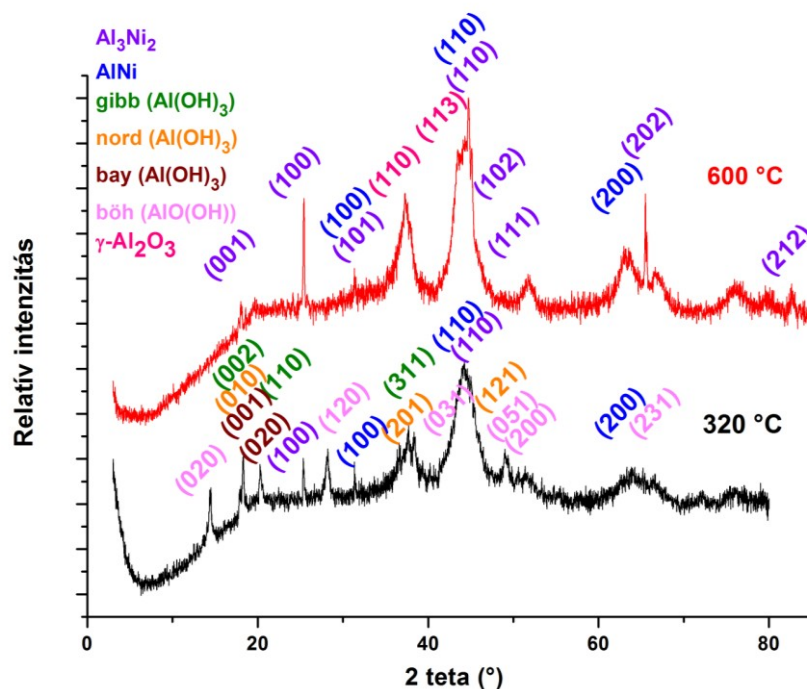


31. ábra: 222A, 222B és 222C fázisösszetétele

Ezt a megállapítást a nitrogén-adszorpció és termogravimetriás (lásd a 4.2.2 illetve 4.3.2

*fejezetben*) vizsgálatok is megerősítették. A 222A és 222B előkezelési hőmérsékletének megfelelő tartományban (50–120 °C) tehát ezekkel a módszerekkel kimutatható változás nem történt, míg a 120–320 °C hőmérsékleten vízvesztéssel a gibbsit, bayerit és nordstrandit egy része böhmitté alakult át, így a 320 °C-on hőkezelt 222C mintában a böhmít a fő nemfémes komponens, ugyanakkor megnőtt az alumínium-nikkel ötvözet aránya is. Számos tanulmány [220–225] bizonyítja, hogy a fenti átalakulások ebben a hőmérséklet-tartományban történnek.

Annak érdekében, hogy a termikus vizsgálatok eredményeit pontosabban értelmezhesük, a katalizátorokat 600 °C-on hőkezeltük, majd az így kapott minták szerkezetét összehasonlítottuk a kiindulási anyagokéval. Tekintve, hogy a 222A, 222B és 222C között csak az előkezelés hőmérsékletében van különbség, így nem meglepő, hogy az ennél jóval magasabb hőfokon történő égetés hatására kapott minták röntgendiffrakciós szórásképe teljesen azonos. Mivel a kezelés hőmérsékletében, és így a diffraktogramban is a 222C áll hozzá a legközelebb, ezért szerkezetét azzal összehasonlítva mutatom be (32. ábra).



32. ábra: Raney-nikkel 320 °C (=RNi-222C) és 600 °C hőkezelés után  
gibb=gibbsit; nord=nordstrandit; bay=bayerit; böh=böhmit

Az irodalomból ismeretes [220, 226, 227], hogy a böhmít 450–520 °C körül átalakul  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dá. A diffraktogramon jól látszik, hogy valóban, az alumínium-trihidrátok és a böhmít eltűntek, viszont megjelentek az alumínium-oxida jellemző reflexiók. Az alumínium-nikkel ötvözetek már a 222C-ben is jelentős arányban voltak jelen, de a hordozó átalakulásával még

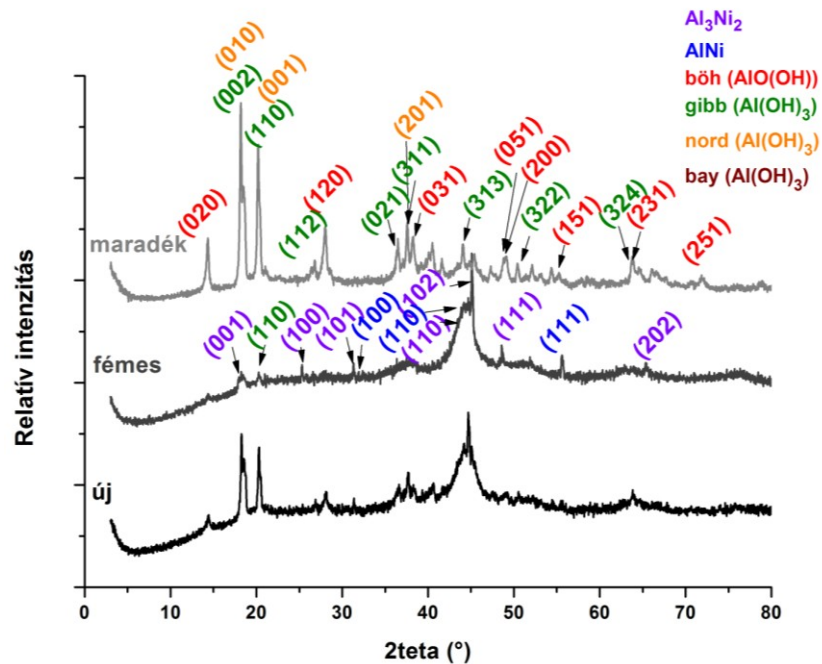
hangsúlyosabbá váltak. A reflexiók keskenyek, ami nagyfokú kristályosságra utal. Az  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$   $2\theta = 25,4^\circ$ -nál lévő (100) reflexiója alapján a kristálméret 48,41-ről 52,96 nm-re nőtt.

A reakció során a 222-es sorozat tagjainál – korábban nem tapasztalt – szétválás volt megfigyelhető. A mosott és ülepített használt katalizátort egy egyszerű mágnes segítségével két részre tudtam szeparálni. A ferromágneses, sötét színű rész elválasztása után egy szürke, megszáradva finom porszerű anyag maradt vissza (33. ábra).



33. ábra: Reakció során szétvált RNi-222

Ezek röntgenfelvételeit összehasonlítottam az eredeti, használatlan katalizátorok diffraktogramjaival (34. ábra), melyekből egyértelműen megállapítható, hogy a szétvált mintában a ferromágneses részt többnyire a fémes, Al-Ni fázisok jelentették, míg a főzőpohárban maradt komponensek a nem mágnesezhető Al-oxihidrátok.



34. ábra: RNi-222A röntgendiffrakciós szórásképe a használat előtt és után  
böh=böhmit; gibbs=gibbsit; nord=nordstrandit; bay=bayerit

Az egyszerűség kedvéért a még használatlan mintákat a továbbiakban *új* néven fogom említeni. Bár a klasszikus értelemben nem beszélhetünk hordozó-hordozott kapcsolatról, helyenként az oxihidrátokra használom a *hordozó* kifejezést. A reakció során szétvált minták mágnesezhető részét *fémes*, míg a főzőpohárban maradó, nem mágnesezhető részét *maradék*nak nevezem. Mivel az elválasztás során a *fémes* fázisba is került az alumínium-nikkel mellé a hordozó szerepét betöltő oxihidrát, így a *maradék*ban nincs jelen a hordozó teljes mennyisége. Ezért volt szükség a több elnevezés használatára, hogy ezek jól elkülöníthetők legyenek.

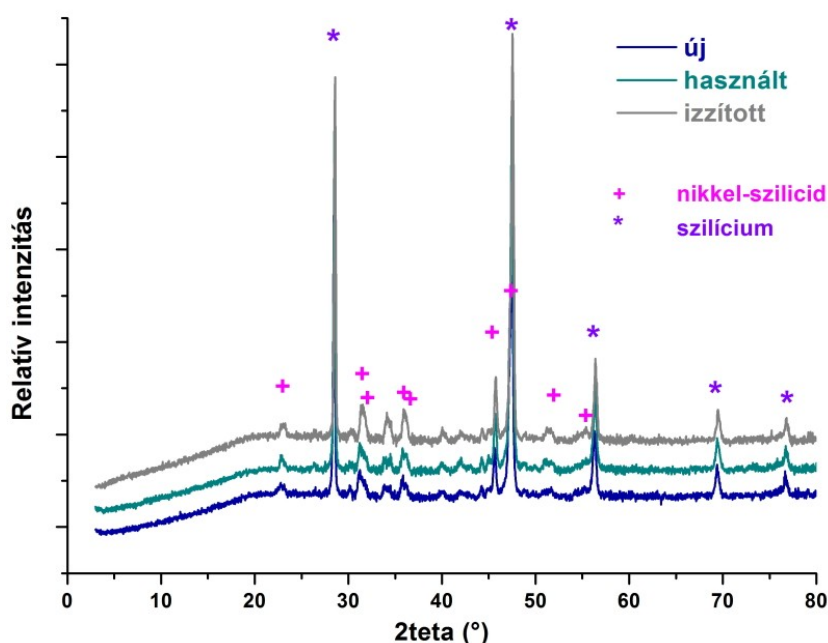
A szétvált minta fázisösszetétel-változását a 222A minta esetén a 6. táblázat foglalja össze. Első közelítésben elmondható, hogy a *maradék*ot kizárólag Al-oxihidrátok alkotják, míg a redukált, nikkeles-intermetallikus rész a *fémes* fázisban dúsult fel.

6. táblázat: Reakció során bekövetkezett fázisösszetétel-változás (%) a RNi-222A esetén

222A	SUM	alu-ni	böh	gibbs	nord	bay
új	100	45	10	25	12	8
maradék	100	0	25	55	20	0
fémes	100	74	10	16	0	0

alu-ni= alumínium-nikkel ( $\text{Al}_3\text{Ni}_2 + \text{AlNi}$ ); böh=böhmit ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ); gibbs=gibbsit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ); nord=nordstrandit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ); bay=bayerit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )

A 212 típusú katalizátor (szilíciumba ágyazott Ni-szilicid) röntgendiffraktogramján jól látszanak a nikkel-szilicidre (+) és a szilíciumra (\*) jellemző reflexiók (35. ábra).



35. ábra: RNi-212 röntgendiffraktogramja használat előtt, után és az izzítást követően

Látható az is, hogy a kiindulási anyag gyakorlatilag azonos a használttal, lényeges fázis-átalakulás, intenzitásváltozás nem történt. A 212-es minta nem vált szét, azért mert abban nincs Al-oxihidrárt „hordozó”, csak fémes-intermetellikus fázisok. A Si (50 %) mellett nikkel-szilicid (30 %) és egy ismert referencia-adatokkal nem azonosítható fázis alkotja a mintákat. A 600 °C-os hőkezelés semmifajta változást nem idézett elő a 212 minta kristályszerkezetében, ami összhangban van azzal, hogy a termogravimetriás mérések sem mutattak tömegcsökkenést az adott hőmérséklet-tartományban. Ebből következően megfelelő módszernek adódott, hogy a használat után ilyen módon regeneráljam a mintákat.

Ezzel szemben a 222-es sorozat elemeinek esetén a szétválás miatt, szóba sem jöhetett a regenerálás, legalábbis olyan módon biztosan nem, hogy a Raney-típusú szerkezetet visszakapjuk.

#### 4.1.3. Az LDH-minták röntgendiffrakciós analízise

Amint az a 2.5.3.1. fejezetben szerepelt, a réteges kettős hidroxidok egy részét összefoglaló néven szokták hidrotalcitoknak is nevezni. Bár az általam katalizátorként használt anyagok az izzítás során elvesztették réteges szerkezetüket és keverénoxidokká váltak, azt később a reakcióban való használat során képesek voltak visszanyerni. Ezért attól függetlenül, hogy az adott anyag éppen lamellás szerkezetben jelenik-e meg vagy sem, használok rá a *hidrotalcit* kifejezést is.

Mivel a hidrotalcitok réteges szerkezetűek, így esetükben néhány dolog módosul a röntgenvizsgálatokról általánosságban leírtakhoz képest.

Tekintve, hogy a tanulmányozott LDH-k romboéderes kristályszerkezetűek, így csak kétféle rácsparaméterről beszélhetünk ( $a$  és  $c$ ), illetve igaz rá, hogy  $(-h+k+l) = 3n$ . A (003), (006), (009), (012), (015) reflexiók általában  $2\theta = 5\text{--}60^\circ$  tartományban, míg a (110) és (113) csúcsok rendszerint  $2\theta = 60^\circ$  után jelennek meg [190].

A diffraktogramon a  $d_{003}$  ( $c_0$ ) reflexió jelenik meg elsőként,  $2\theta = 2^\circ$  és  $12^\circ$  között, az anion fajtájától függően. Ennek a háromszorosa adja a  $c$  rácsparamétert, ami az ismétlődő rétegek távolságát jelenti (*repeat layer distance*), azaz egy brucitszerű réteg és egy „interlayer” együttes vastagságát:  $c = 3d_{003} = 3c_0$  [190, 228].

A rétegek közti távolságot ( $d$ -spacing) szintén származtathatjuk a (003) reflexióból. A két LDH sík közti távolságot nagyban befolyásolja az interkalált anionok mérete. „Galéria-magasságnak” (*gallery height*) nevezik azt a teret, amit a rétegek közti térből az anion elfoglal. Ezt úgy kapjuk meg, hogy rétegek közti térből kivonjuk az átlagos rétegvastagságot [190].

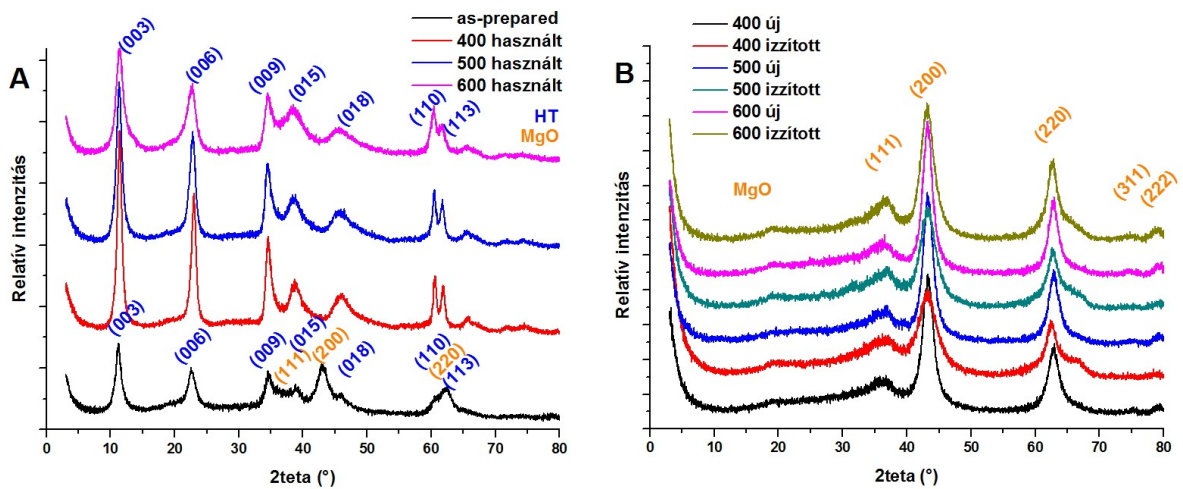
Fontos információ az  $a$  rácsparaméter, mely az LDH kation réteg ugyanazon oldalán lévő



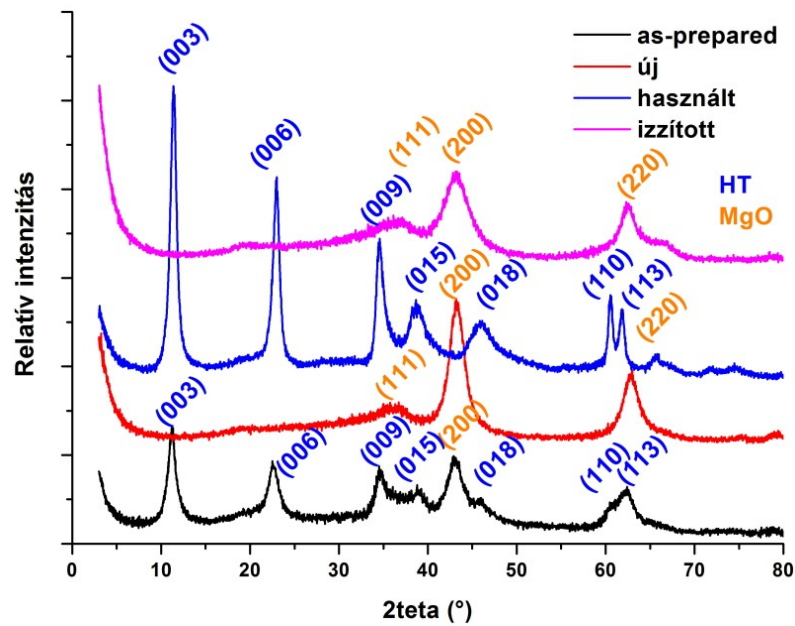
két szomszédos hidroxilcsoport vagy a két legközelebbi fémion közti távolságot (részecskeátmérő) adja meg. Ezt általában  $2\theta = 61\text{--}64^\circ$  körül megjelenő (110) reflexióból nyerhetjük a következőképp:  $a = 2d_{110} [190, 229]$ .

A korábban említett módon pedig a Scherrer-egyenlet segítségével a kristálméret számítható.

Felvettem a hőkezelés előtti, „nyers” („*as-prepared*”) MgAl-hidrotalcit röntgendiffrakciós szórás képét. A kapott reflexiók megfeleltethetők a  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (hidrotalcit, HT) és a MgO (perikláz) (PDF # 71-1176) [230] reflexióinak (36. ábra/A).



36. ábra: MgAl-hidrotalcit hőkezelés előtt és használat után (A), illetve hőkezelés és izzítás után (B)



37. ábra: MgAl-hidrotalcit röntgenfelvétele hőkezelés előtt és után, használat után és az izzítást követően



A mintákat 400, 500, illetve 600 °C-os hőkezelésnek vetettem alá (*új*). A röntgenfelvételek azt mutatták, hogy – a fenti tartományon belül maradva – az alkalmazott hőmérséklettől függetlenül minden esetben kizárólag MgO (perikláz) keletkezett (36. *ábra/B*). Az alumínium-oxid reflexiói nem láthatóak, ami arra utal, hogy az  $\text{Al}^{3+}$  kationok a MgO szerkezetében diszpergáltan helyezkednek el, anélkül, hogy spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) részecskék képződtek volna. Hasonló eredményre jutottak Zeng és munkatársai is [229].

Első látásra meglepőnek tűnhet, hogy a *használt* MgAl-LDH-katalizátorok röntgenfelvételeit összevetve a hőkezelés előtti használatlan („*as-prepared*”) mintáéval nagy hasonlóságot lehet látni (36. *ábra/A* és 37. *ábra*). Figyelembe véve, hogy a glicerín átalakulásakor vízkilépés történik, valójában várható volt, hogy a réteges szerkezet részben helyreálljon. Az azonban meglepő, hogy a szerkezet teljes mértékben helyreállt, ráadásul még a kristályosság is nőtt az „*as-prepared*” mintához képest. Különbséget jelentett még az is, hogy a használt katalizátorból a kis mennyiségű perikláz csúcsai (különösen  $2\theta = 43,0^\circ$ ) eltűntek.

A kapott eredmények megerősítik a mások [185, 187, 188] által is leírtakat, miszerint az emlékező szerkezetnek köszönhetően vízfelvétellel akár az 500–600 °C-on hőkezelt minta is képes visszaállítani réteges szerkezetét, és hogy az együttes lecsapás módszerével előállított hidrotalcit esetén a rehidratálással nő a kristályosság [185].

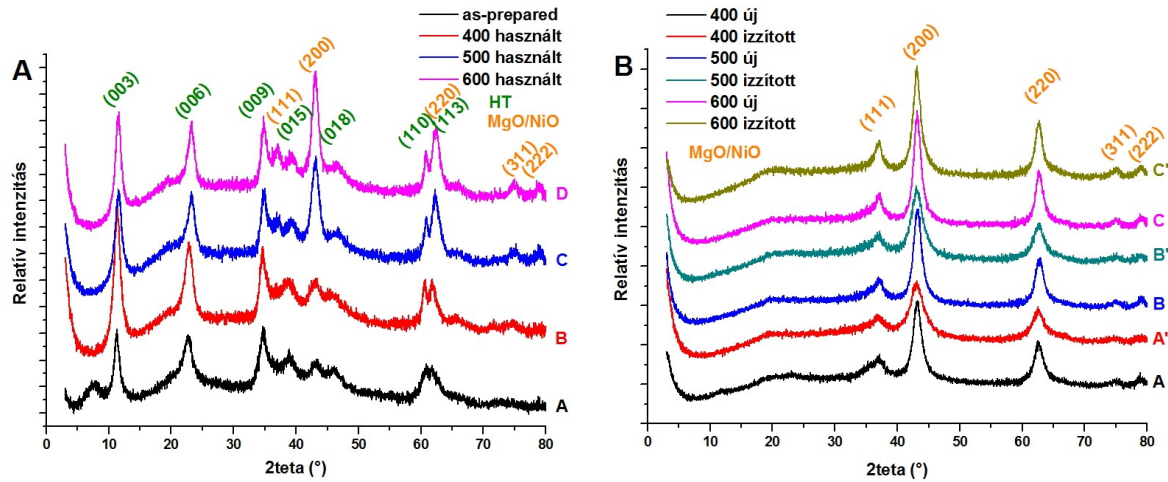
Az előkezeléskor használt hőmérsékleten való izzítással regenerálva a használt MgAl-katalizátorokat (*izzított*) – kis intenzitáscsökkenéssel – visszakaptam a használatlan (*új*) minta szerkezetét (36. *ábra/B* és 37. *ábra*).

A módosított minták szintézisekor minden esetben a Mg- illetve Al-nitrátnak 10 % -át cseréltem ki a megfelelő fém-nitrátra. A módosításra a különböző minták eltérő módon reagáltak.

A Ni-HT őrizte meg leginkább a hidrotalcitszerkezetet. A  $\text{Ni}^{2+}$  ionok többsége – részben helyettesítve a  $\text{Mg}^{2+}$ -ot – beépült a hidrotalcitszerkezetbe, ugyanakkor kisebb arányban megjelentek a magnézium- és a nikkel-oxidra jellemző reflexiók is (38. *ábra/A*), melyek a hőkezelés során a hidrotalcit csúcsainak eltűnésével meghatározóvá váltak (38. *ábra/B*).

Csakúgy, mint a módosítatlan hidrotalcitok esetén, a hőkezelés előtti és a használt katalizátorok hasonlósága szembetűnő, a réteges szerkezet teljes mértékben helyreállt a glicerín átalakulásakor kilépő víznek köszönhetően. A használt Ni-HT-500 és Ni-HT-600 minták képein a NiO csúcsai váltak hangsúlyossá (38. *ábra/A*).

A használt minták megfelelő hőmérsékleten történő izzítása után a hőkezelt, használatlan mintákéval azonos szórás kép rajzolódott ki, vagyis a regenerálás sikeres volt (38. *ábra/B*). A diffraktogramokon MgO és NiO keveréke, valamint jól diszpergált alumínium látható.



38. ábra: NiMgAl-hidrotalcit szórásképe hőkezelés előtt és használat után (A), illetve hőkezelés és izzítás után (B)

Amint azt láthattuk, a MgAl és a nikkellel módosított, hőkezelés előtti, és használat utáni minták a hidrotalcitok szórásképet mutattak. A (003) reflexió alapján kiszámoltam a részecskeméretet és a bázislap-távolságot. A kapott értékek (7. táblázat) hozzávetőlegesen megfelelnek a mások [186, 229, 231, 232] által is tapasztaltaknak. A használat során a rétegszerkezet regenerálódása, illetve a Ni beépítése kismértékű csökkenést okozott a rácssík-távolságokban és esetenként a részecskeméretben.

7. táblázat: MgAl- és NiMgAl-hidrotalcit részecskemérete /D (nm)/ és rácssík-távolsága /d (Å)/

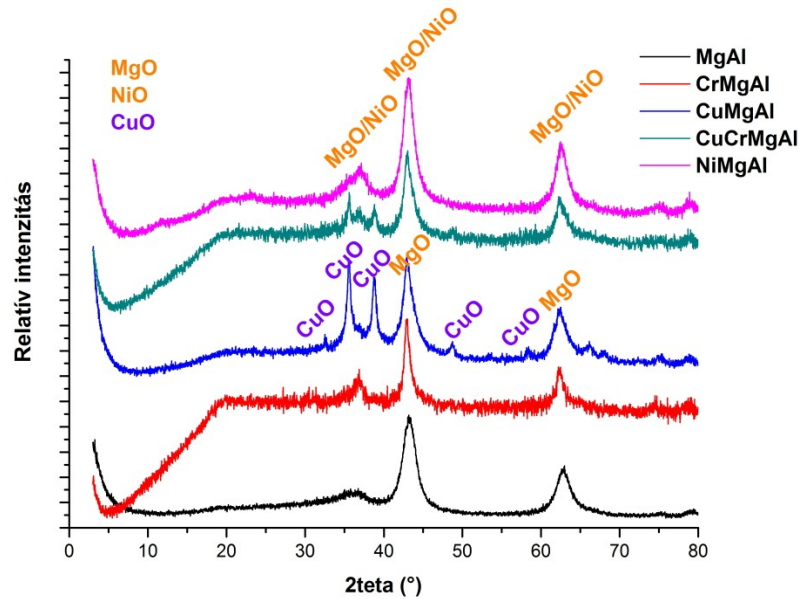
	as-prepared		400-használt		500-használt		600-használt	
HT	D	d <sub>003</sub>	D	d <sub>003</sub>	D	d <sub>003</sub>	D	d <sub>003</sub>
MgAl	7,87	7,86	7,98	7,82	7,69	7,80	7,57	7,76
Ni	7,74	7,84	7,89	7,77	7,70	7,75	7,61	7,72

A többi (Cu-, Cr-, CuCr-HT), hőkezelés előtti minta kevésbé kristályos, a reflexiók kiszélesednek, intenzitásuk csökken, mégis jól felismerhető a hidrotalcit szerkezete. A hőkezelés során a MgO reflexiói mellett a módosító fém jelenléte is látszik (39. ábra). Ez különösen a réztartalmú minták esetén feltűnő, mert a CuO reflexióinak helye jelentősen eltér a MgO-étól.

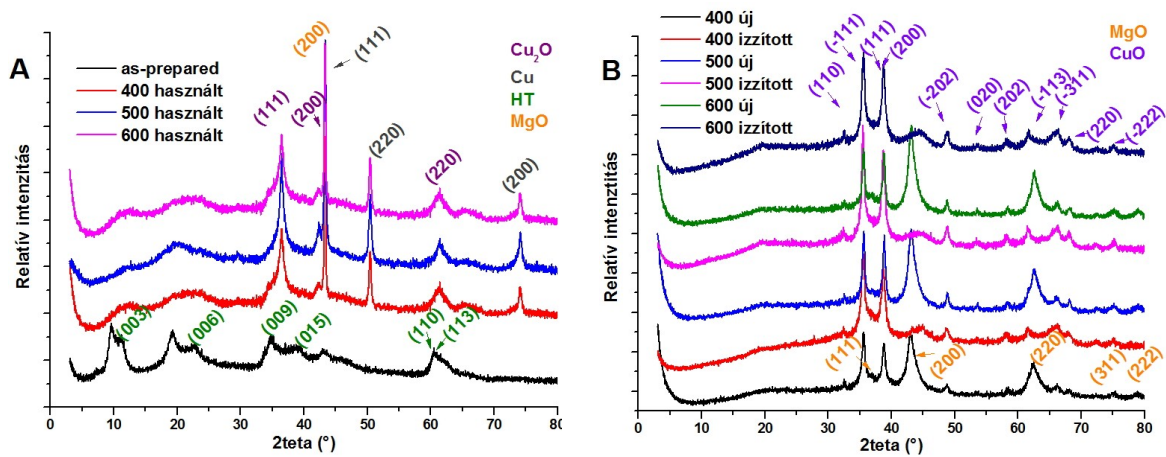
A CuMgAl-HT esetén a hőkezelt, használatlan katalizátorokon kirajzolódnak a MgO és a CuO [233] jellemző reflexiói, viszont a regenerálásként izzított mintán már a CuO csúcsai szinte egyeduralgok (40. ábra/B). Ebben az esetben tehát a regenerálásként alkalmazott izzítással nem kaptam vissza a kiindulási szerkezetet.

A CuMgAl-hidrotalcit a hőkezelés előtt főképp a hidrotalcit röntgendiffrakciós szórásképet mutatta. A fémionokkal nem módosított hidrotalcittal és a nikkeltartalmú mintákkal ellentét-

ben a használat során elsősorban nem a lamellás szerkezet helyreállítását említeném meg, hiszen az arra jellemző csúcsok csak nagyon kevésbé kivehetők a felvételen. A réz különböző oxidációs állapotban ( $\text{Cu}_2\text{O}$ , Cu) való megjelenése azonban hangsúlyos volt (40. ábra/A). Az együttes lecsapással kapott CuMgAl-HT szerkezetének kalcinálás során történő összeomlását, és a CuO nagyobb részecskéken végbemenő szintereződését tapasztalták Yuan és munkatársai is [228].



39. ábra: Hidrotalcitok szórásképe a 400 °C-os hőkezelés után



40. ábra: CuMgAl-hidrotalcit szórásképe hőkezelés előtt és használat után (A), illetve hőkezelés és izzítás után (B)

A Cr-HT nemcsak a használatlan minta röntgenfelvételében, de aktivitásában és szelektivitásában is hasonló volt a módosítatlan MgAl keverénoxidhoz.

A hidrotalcit, melynek szerkezetébe rézet és krómot is vittünk, olyan szórásképet mutat,

mely jól ötvözi a Cu- és Cr-HT diffraktogramjait. A hőkezelésen átesett minták esetén – a kezelés hőmérsékletétől függetlenül – a MgO és CuO csúcsai a meghatározók, de utóbbiak intenzitása lényegesen kisebb, mint a Cu-HT-ban volt. Ebben az esetben is elmondható, hogy a használat során kismértékben visszaáll a réteges szerkezet, illetve az, hogy a regenerálás céljából történt hőkezelés nem elég hatékony ahhoz, hogy visszanyerjük a katalizátorok eredeti formáját.

Az új és regenerált minták kristálytani paramétereit a 8. táblázat foglalja össze. A regenerált, réztartalmú (Cu-, és CuCr-HT) mintákban a MgO reflexiói nem jelennek meg, ezért azt x-szel jelöltem. A d-spacing kevés eltéréssel minden esetben, mind az új, mind a regenerált mintáknál, megfelelt az irodalomból ismert adatoknak, miszerint MgO:  $d_{200} = 2,10 \text{ \AA}$ ;  $d_{220} = 1,49 \text{ \AA}$  [230]. A MgO részecskemérete a módosított mintákban – különösen a Cr-HT esetén – nőtt a MgAl-hidrotalcitban lévőhöz képest, a regenerálás céljából izzított katalizátorok szemcsemérete viszont csökkenést mutatott a használatlan mintákkal összehasonlítva.

8. táblázat: Hidrotalcitok kristálytani paramétereit /d (Å), D (nm)/ használat előtt és regenerálás után

MgO		MgAl		Ni		Cu		Cr		CuCr	
		új	iz	új	iz	új	iz	új	iz	új	iz
400	<b>d<sub>200</sub></b>	2,09	2,09	2,10	2,10	2,10	x	2,10	2,09	2,10	x
	<b>d<sub>220</sub></b>	1,48	1,48	1,48	1,48	1,49	x	1,49	1,48	1,48	x
	<b>D</b>	4,16	3,87	5,11	3,90	5,21	x	8,13	4,91	5,72	x
500	<b>d<sub>200</sub></b>	2,09	2,09	2,09	2,10	2,09	x	2,10	2,09	2,10	x
	<b>d<sub>220</sub></b>	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	x	1,49	1,47	1,48	x
	<b>D</b>	4,57	3,91	5,47	4,00	5,84	x	9,06	4,83	7,45	x
600	<b>d<sub>200</sub></b>	2,09	2,09	2,09	2,10	2,09	x	2,10	2,10	2,10	x
	<b>d<sub>220</sub></b>	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	x	1,49	1,48	1,48	x
	<b>D</b>	4,47	3,87	6,04	5,27	6,53	x	9,94	4,74	8,10	x

A réztartalmú katalizátoroknál az izzított mintákból eltűnt a MgO-ra jellemző reflexió, viszont élesen megjelenik a CuO, melynek részecskeméretét valamint (-111) és (200) irányba mutató réteglap-távolságait a 9. táblázat tartalmazza.

A CuO részecskemérete a regenerált mintákban szintén minden esetben csökkent az újéhoz képest. A réteglap-távolság nem változott és megfelel az irodalmi adatoknak:  $d_{-111} = 2,52 \text{ \AA}$ ;  $d_{200} = 2,31\text{-}2,32 \text{ \AA}$  [233].

9. táblázat: A CuO szemcsemérete /D (nm)/ és réteglaptávolsága /d (Å)/ a réztartalmú keverékok oxidoknál

CuO		Cu		CuCr	
		új	izzított	új	izzított
HT-400	d <sub>111</sub>	2,52	2,53	2,52	2,52
	d <sub>200</sub>	2,32	2,32	2,32	2,32
	D	15,86	12,57	17,37	12,11
HT-500	d <sub>111</sub>	2,52	2,53	2,52	2,53
	d <sub>200</sub>	2,32	2,32	2,32	2,32
	D	17,26	15,02	19,86	14,80
HT-600	d <sub>111</sub>	2,52	2,52	2,52	2,52
	d <sub>200</sub>	2,32	2,32	2,32	2,32
	D	16,89	14,81	18,13	13,95

A MgAl- és a NiMgAl-hidrotalcit tehát a regenerálás során nagymértékben visszanyeri eredeti formáját, míg a Cu- és Cr-tartalmú minták nem. Azaz az előbbi két anyag katalizátornak tekinthető, az utóbbi kettő pedig nem.

## 4.2. Nitrogén-fiziszorpció vizsgálatok eredményei

### 4.2.1. ZSM-5 zeolitok

Az alkalmazott ZSM-5-katalizátorok fajlagos felületeit a 10. táblázat foglalja össze. A mért adatok megfelelnek a mások által közölt eredményeknek. A titánnal, illetve krómmal módosított minták felülete megközelítően azonos az H-formájú zeolitével.

A szilárdfázisú ioncserével előállított Cu- és NiZSM-5-sz katalizátorok felülete az előbbieknél jóval kisebb, ami azzal magyarázható, hogy a CuO, illetve NiO klaszterek részben elzárják a pórusokat.

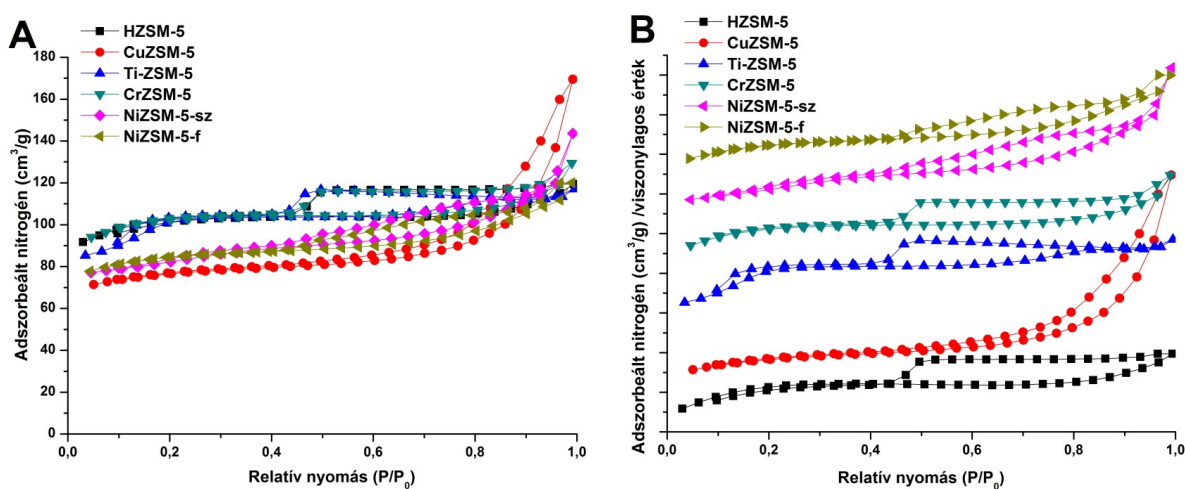
10. táblázat: ZSM-5-katalizátorok fajlagos felülete (m<sup>2</sup>/g)

minta	HZSM-5	CuZSM-5	Ti-ZSM-5	CrZSM-5	NiZSM-5-sz	NiZSM-5-f
új	285	218	278	281	222	253
használt	21	63	20	23	88	89
regenerált	248	186	247	244	198	223

A használat során a fajlagos felület minden esetben jelentősen csökkent, melynek oka az, hogy a glicerín valószínűleg bepólimerizálódott a csatornába kisebb-nagyobb hidrogéntartalmú szénréteg keletkezésével, amelyet sem vizes, sem metanolos mosással nem tudtuk onnan eltávolítani. Az irodalomban említett esetekben is szinte kivétel nélkül a koksizálódás problémájába ütköztek [64, 69], melynek megszüntetésére a leégetés a legelterjedtebb módszer. Ezért fontos, hogy a katalizátor nagy hőstabilitással rendelkezzen.

A regenerálást én is hőkezeléssel valósítottam meg 600 °C hőmérsékleten, levegőáramban ( $w = 15 \text{ dm}^3/\text{h}$ ), 4 órán keresztül, melynek eredményeképp kicsit gyengébb aktivitással ugyan, de a katalizátort újabb kísérletekben is használni tudtam. A regenerálás során a pórusokban lerakódott szerves maradék oxidációja mellett a módosító réz oxidációs állapota is változott. A röntgenfelvételek alapján tudható, hogy a használat során CuO-ból átalakult  $\text{Cu}_2\text{O}$  a hőkezelés hatására részben visszaalakul Cu(II)-oxiddá.

A 41. ábra a használat előtti minták adszorpciós és deszorpciós izotermáit mutatja eredeti skálán (A) ábrázolva, illetve az izoterma alakjának könnyebb értékelésének érdekében egymáshoz képest kicsit elcsúsztatva (B).



41. ábra: ZSM-5 zeolitok nitrogénadszorpciós izotermái eredeti skálán (A) és a skála elcsúsztatásával (B)

A Cr-, Ti- és HZSM-5 zeolitok izotermái a IUPAC osztályozás szerinti IV. kategóriába sorolhatók és H3 típusú hiszterézist mutatnak, vagyis az anyag mezopórusos, és az adszorpció-deszorpció a lapos részecskékből képződött aggregátumok közti résszerű pórusokban történik. A hiszterézis alakja, területe, pozíciója és  $P/P_0 \sim 0,4-0,45$  körül történő záródása alapján megállapítható, hogy a krómtartalmú és a módosítatlan ZSM-5 azonos pórusszerkezettel rendelkezik, míg a Ti-ZSM-5 csak kismértékben tér el ettől: itt enyhén kisebb pórusok vannak.

Mindhárom katalizátor esetében alacsony relatív nyomáson meredek a  $\text{N}_2$  adszorpciós ága, ami azt jelenti, hogy az izotermákban „rejtve” megjelenik az I. típusú izoterma is, azaz ezekben az anyagokban mikropórusok is vannak.

Ellenben a CuZSM-5-ben a IV. típusú izoterma és H1 hiszterézis alapján csak mezopórusok figyelhetők meg. A görbe sokáig szinte vízszintesen halad, amelyet  $P/P_0=0,8$ -nál követ egy meredek ugrás, majd miután a maximumot elérte az adszorpció, a deszorpciós ág szinte

ugyanolyan meredeken csökken. A hiszterézishurok keskeny és  $P/P_0=0,5$  körül záródik.

A nikkeltartalmú minták átmenetet képeznek a fentebb említett kétféle pórusszerkezet között. A NiZSM-5-sz jobban mutatja a rézzel módosított zeolit tulajdonságait, míg a folyadékfázisú ioncserével előállított minta inkább az első részben leírt katalizátorokra hasonlít.

#### 4.2.2. Raney-nikkel

A nitrogén-fiziszorpciós eredmények is megerősítették a röntgenfelvételek és az elemi összetétel vizsgálatakor felvetett elképzelést, miszerint a RNi-222A és RNi-222B közt szinte semmi különbség nincs. Mind az izoterma alakja, mind a BET felület majdnem azonos, meglehetősen alacsony. Ellenben a 320 °C-on történt hőkezelés (RNi-222C) jelentős felületnövekedést eredményezett, ami azzal magyarázható, hogy ezen a hőmérsékleten a gibbsit, a bayerit és a nordstrandit egy része böhmitté alakul, amelynek a szemcsemérete kisebb, következésképp a felülete nagyobb. Ez az előnyös tulajdonság azonban hiábavaló, hiszen a használat során szétváló mintákat regenerálni nem lehet.

Az egyes minták BET felületeit a 11. táblázat, adszorpciós izotermáit pedig a 42. ábra foglalja össze.

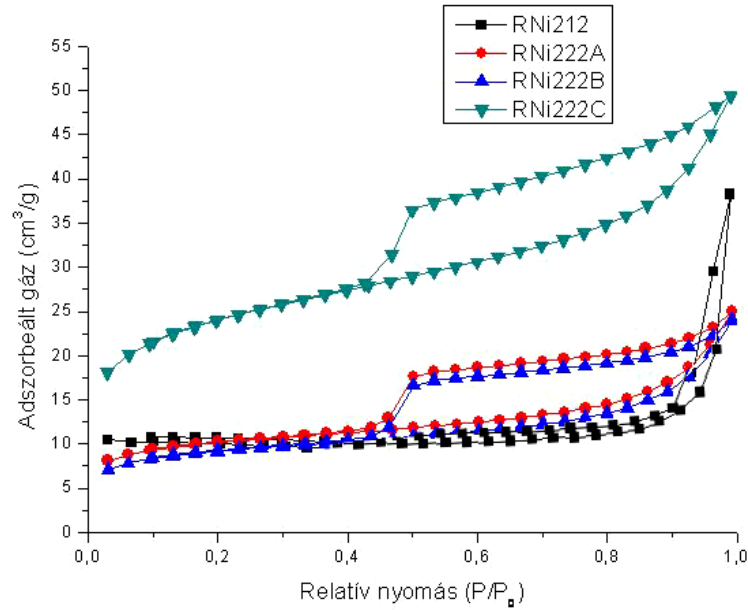
11. táblázat: Raney-nikkelek BET felülete a használat előtt és után ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

minta	RNi-212	RNi-222A	RNi-222B	RNi-222C
új	12	28	28	73
használt/fémes	10	5	7	10
használt/maradék		17	19	26

Bár a RNi-212 fajlagos felülete jelentősen kisebb, mint az alumíniumtartalmú mintáké, a használat során az csak kismértékben csökkent.

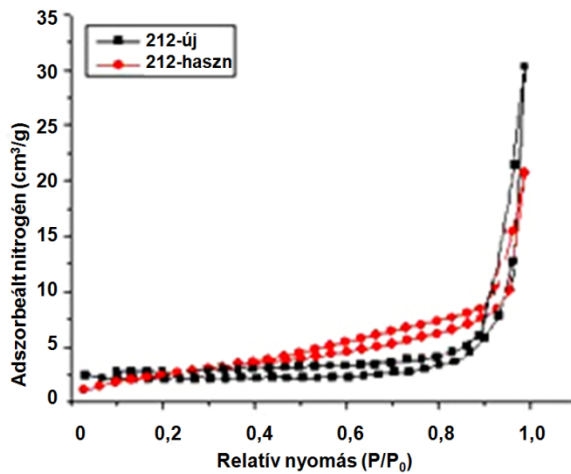
A 222 sorozat használat során szétvált tagjainál megfigyelhető, hogy az – oxihidráiban gazdag – *maradék* felülete hozzávetőlegesen háromszor akkora, mint az intermetallikus (*fém-es*) fázisé. A minden esetben megfigyelhető csökkenés részben a polimerizálódott anyagok, részben a nagyobb szemcseméretű gibbsit részarányának növekedésének tulajdonítható. A legnagyobb felületcsökkenés a 222C anyag esetében történt.

A 222 sorozat tagjainak izotermái a IUPAC osztályozás szerinti IV. típusba tartoznak. A H3 típusú hiszterézis hurok arra utal, hogy a minta lemezes részecskéket és résszerű pórusokat tartalmaz. A porózus szerkezethez mikropórusok jelenléte is hozzájárul, a 222A és 222B esetén nagyobb mértékben, míg a 222C minta szerkezetében a mezopórusok dominálnak.

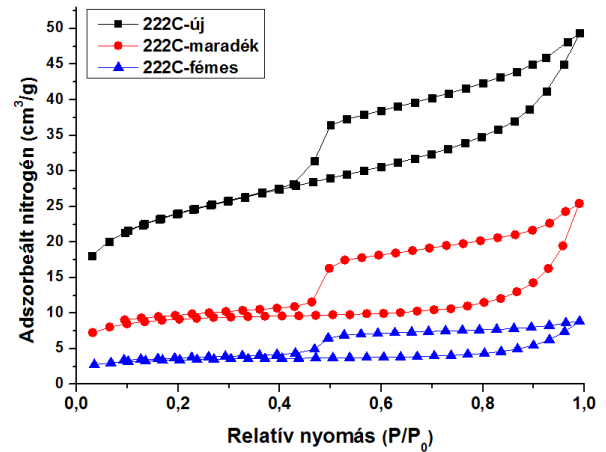


42. ábra: A használat előtti Raney-Ni-katalizátorok adszorpciós és deszorpciós izotermái

A RNi-212 alakja ezzel szemben jelentősen eltér a többitől, itt csak nagy  $P/P_0$  értéknél következik be a telítés, ahol meredek ugrás tapasztalható. A minta kevésbé porózus, mint az alumíniumtartalmú katalizátorok. Feltehetően ennek köszönhető, hogy a lerakódó koksz kevésbé tudta károsítani a pórusrendszert (43. ábra), így felülete kevésbé csökken.



43. ábra: Új és használt RNi-212



44. ábra: Új és használt RNi-222C

A használat során történt változásokat a RNi-222C példáján mutatja be a 44. ábra. A használatlan minta képéhez képest a *maradék* izotermája laposabb, a hiszterézis hurok szélesebb. A fémes AlNi adszorpciós képe szinte vízszintes és a hiszterézis is meglehetősen keskeny.



#### 4.2.3. Hidrotalcitok

A kiindulási LDH és a kalcinált anyag felületének nagysága között – Shumaker kutatócsoportjánál [191] tapasztaltakhoz hasonlóan – nem találtunk szoros összefüggést.

A hőkezeléssel a felület jelentősen növekedett, ami az eltávozó CO<sub>2</sub> és a vízgőz eredményeképp bekövetkező kráterképződéssel valósult meg [234, 235]. A gázok eltávozása a termogravimetriás mérések (4.3.3. *fejezet*) alapján a 220–405 °C hőmérséklet-tartományban történt. A hőkezelésbeli különbség nem volt jelentős befolyással a felület nagyságára, bár az magasabb hőmérsékleten kismértékben csökkent.

Az is látható, hogy a különböző fémek beépítése csökkentette a felületet. Ez összhangban áll azzal, hogy a szemcseméret a módosítással nőtt (8. *táblázat*), valamint hogy az együttes lecsapással előállított és 450 °C-on hőkezelt CuMgAl-hidrotalcitok esetén a Cu<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup>-arány növelésével Yuan és társai szintén a felület csökkenését tapasztalták [228].

A használat során több hatásnak is tulajdoníthatóan szintén jelentős mértékben csökkent a felület nagysága. Egyrészt a részben visszaalakult réteges szerkezet, másrészt a polimerizálódott kokszejlegű lerakódások is ezirányban hatottak.

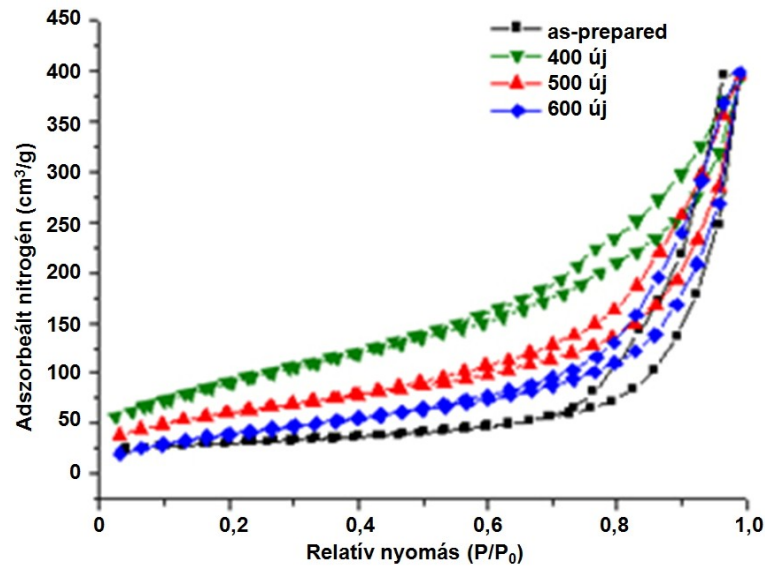
A regeneráláskor alkalmazott hőkezelés következtében a keverénoxid szerkezete a módosíthatatlan és a Ni-LDH esetén nagymértékben helyreállt, ezért itt volt tapasztalható a legjelentősebb felületnövekedés is.

A hidrotalcitok fajlagos felületét a 12. *táblázat* foglalja össze.

12. táblázat A hidrotalcitok fajlagos felülete (m<sup>2</sup>/g)

	as.-prep.		400		500			600		
	új	új	haszn.	iz.	új.	haszn.	iz.	új	haszn.	iz.
<b>MgAl</b>	71	216	102	195	189	98	176	183	89	171
<b>Ni</b>	50	188	65	158	179	82	155	167	77	148
<b>Cu</b>	39	205	99	167	168	79	151	161	62	127
<b>Cr</b>	48	168	70	139	150	70	139	144	72	125
<b>CuCr</b>	43	203	95	158	183	81	149	165	84	148

A minták nitrogén-fiziszorpcióis izotermái szintén a IV. típusba tartoznak (45. *ábra*). A H3 típusú hiszterézis és a mezopórusok magasabb relatív nyomáson megvalósuló telítése arra utal, hogy réses mezopórusok alakultak ki a lemezes rétegek aggregálódásával, illetve kráterképződéssel, ahol a kapilláris kondenzáció lassú. Hasonló izotermákat kapott Spiccia kutatócsoportja [236], valamint Tichit és munkatársai is [185].

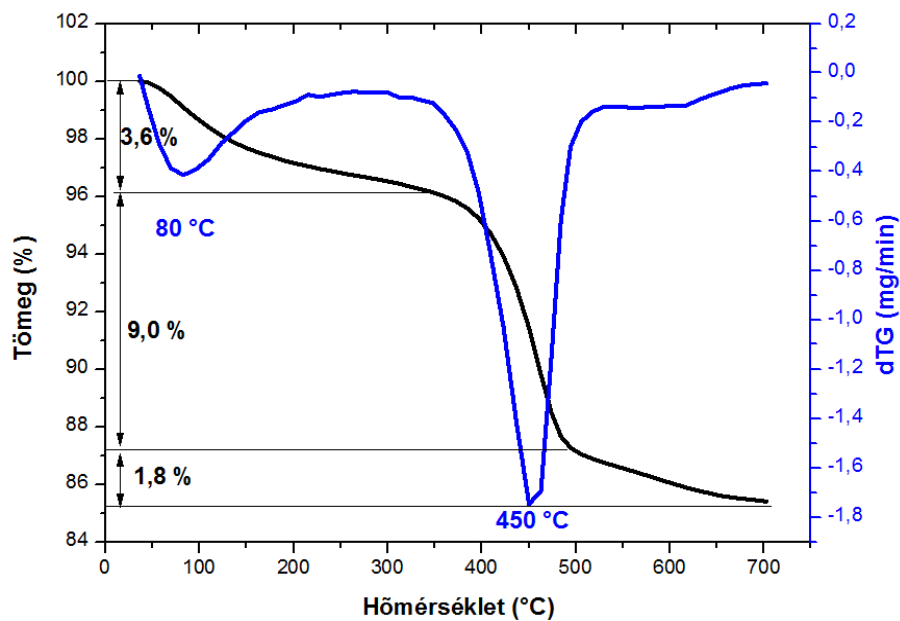


45. ábra: MgAl-hidrotalcit adszorpciós és deszorpciós izotermája

### 4.3. Termikus stabilitás vizsgálatának eredményei

#### 4.3.1. ZSM-5 zeolitok

A Ti-ZSM-5 kivételével a többi minta kiindulási alapja a 600 °C-on kalcinált NaZSM-5, vagy a szintén már hőkezeléssel előállított HZSM-5 volt, ezért a termogravimetriás mérések során számottevő tömegcsökkenésre nem kellett számítanunk. Ellenben a (kalcinálás előtti) TiZSM-5 esetén a templát kiégetésével a NaZSM-5 tömegvesztés és dTG görbéjéhez hasonló eredményt kaptunk. A tömegcsökkenés 2,6 %, majd további 8,7 % volt.



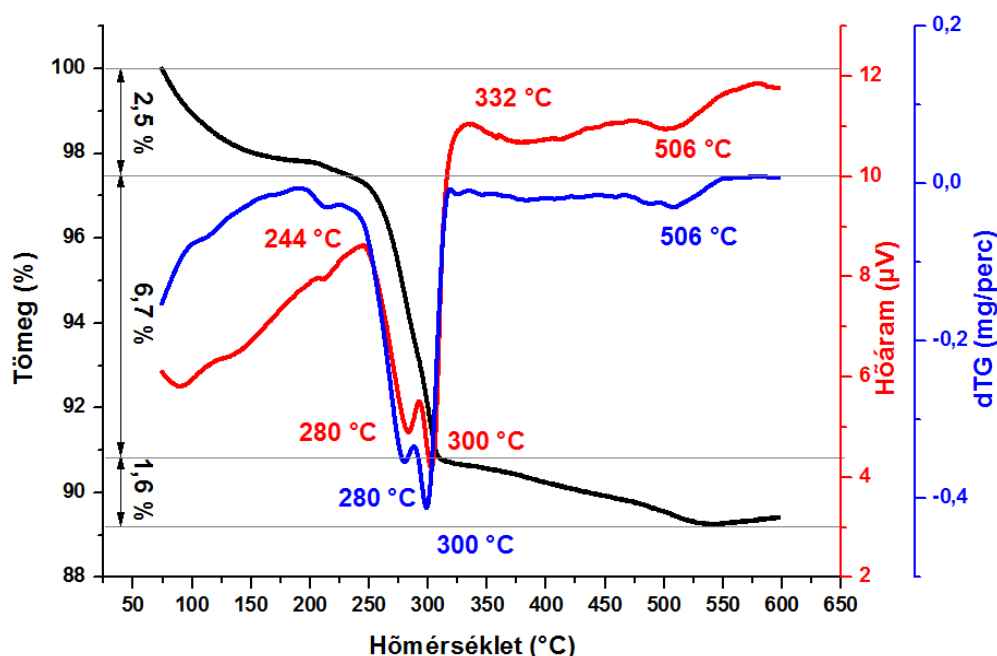
46. ábra: NaZSM-5 tömegvesztése és dTG görbéje

A NaZSM-5 templát kiégetés előtti formájának termogravimetriás vizsgálati eredményeit a 46. ábra mutatja be. Az első kb. 25–360 °C-os tartományban folyamatos, összesen 3,6 % tömegvesztés tapasztalható a felületen és a csatornában kötött víz eltávozásának következtében. Ezután a hőmérséklet emelésével további 9 %-ot veszített a minta a tömegéből, ami a templát kiégetésével magyarázható. Viszonylag erős a kölcsönhatás az anionos szerves zeolitváz és annak különböző részein jelenlévő kationos szerves képződmények között.

A dTG csúcs szerint a tömegvesztés maximális sebessége 450 °C környékén volt.

#### 4.3.2. Raney-nikkel

A 47. ábra a RNi-222A minta tömegcsökkenését, hőáramát és dTG görbét ábrázolja.



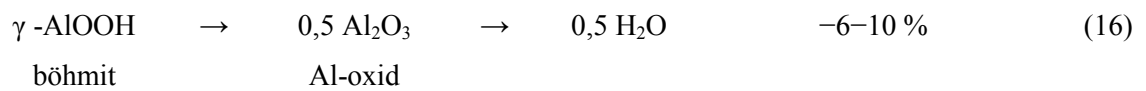
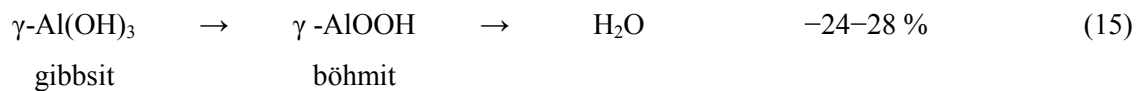
47. ábra: RNi-222A tömegvesztés–hőáram–dTG görbéi

A tömegvesztést vizsgálva elmondhatjuk, hogy 244 °C eléréséig a minta a tömegének 2,5 %-át veszítette el, ami feltehetően a felszínen lazán kötött víz eltávozásának köszönhető. A következő kb. 60 °C hőmérséklet emelkedés hatására az összes tömegvesztés 9,2 %-ra nő, ami a trihidrátok monohidráttá alakulásának tulajdonítható. Ez két lépésben történik meg, ahogy azt a dTG görbén a tömegvesztés maximális sebességét jelző két markáns csúcs mutatja 280, illetve 300 °C hőmérsékleten. A hőmérséklet emelésével 528 °C-ig még további 1,6 % tömegvesztés történt, majd a mérés 600 °C-on történő befejezéséig egyéb tömegváltozással járó esemény nem zajlott le.

A kapott eredmények megfelelnek az irodalomból ismert tapasztalatoknak, miszerint a

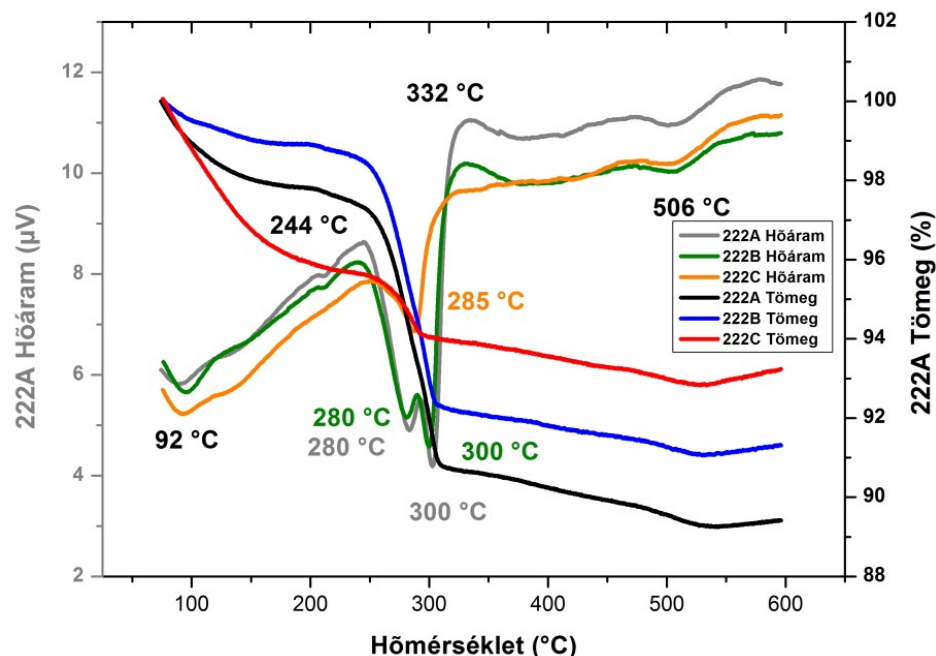
bayerit–böhmit átalakulás 250 °C környékén [220] történik. A gibbsit–böhmit konverzióra vonatkozóan kapott mérési eredmények széles skálán helyezkednek el 205 °C-tól [223] 277 °C-on át [224] 295–320 °C-ig [225, 226, 237]. Többen leírták azt is, hogy az alumínium-hidroxidok hőkezelésekor a böhmitből vagy gibbsitből 450 [227], illetve 520 °C-on [226] további vízvesztéssel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keletkezik.

A gibbsit (és bayerit) alumínium-oxiddá alakulása elméletileg 34,6 % tömegvesztéssel jár [220, 225, 226] a következő egyenleteknek megfelelően:



Az egyes lépcsők százalékos tömegvesztései kísérleti adatok, nem pedig számolt értékek.

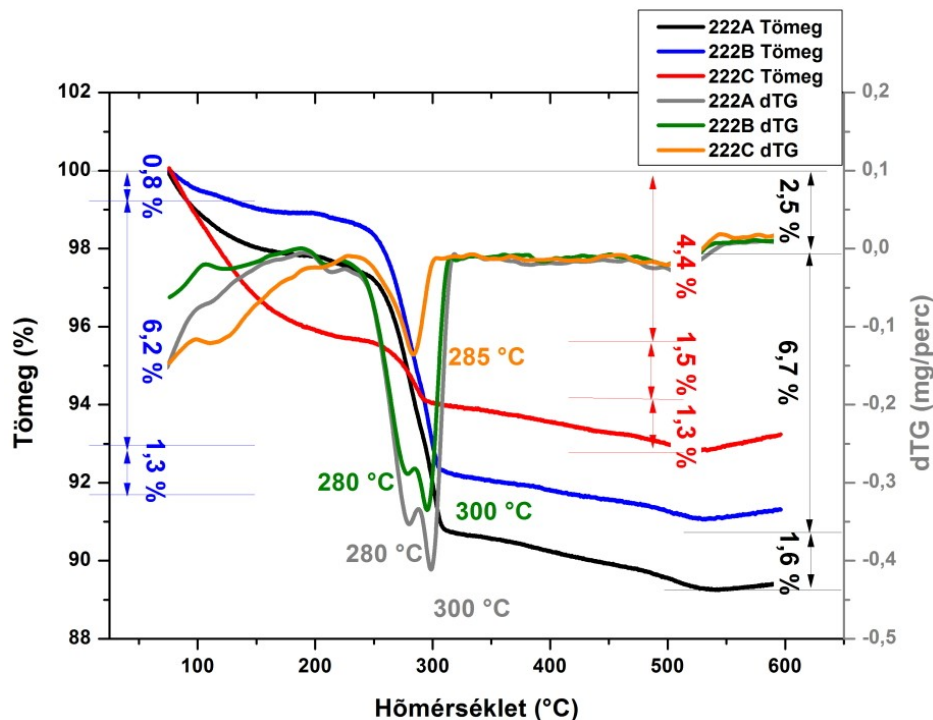
Ennél jóval kisebb tömegcsökkenést tapasztaltunk, de nem szabad elfelejtenünk, hogy a 222A és 222B esetén 45 %-ban, a RNi-222C tekintetében 59 %-ban AlNi-t tartalmaznak a minták, illetve azt, hogy az irodalomban említett tömegvesztés 700–950 °C-on teljesedik ki, valamint, hogy a hordozó tartalmaz böhmitet is, melynek átalakulásakor már csak kevesebb víz távozik.



48. ábra RNi-222A, 222B és 222C tömegvesztése és hőárama

A RNi-222 sorozat tagjait a tömegvesztés, hőáram és dTG szempontjából a 48. ábra,

illetve az 49. ábra hasonlítja össze. Megállapítható, hogy a dTG csúcs hozzávetőlegesen ugyanott helyezkedik el mindhárom minta esetén, de 222C-ben a víz erősebben kötött, hiszen az időegység alatt (percenként) eltávozó tömeg kevesebb, mint az a 222A és 222B esetén. A 222C minta tömegvesztést mutató görbéje viszonylag meredeken csökken, és a tömegének 4,4 %-át elveszti az első kb. 250 °C-on. Ezután még két kisebb lépcsőben további 1,5 + 1,3 %-ot veszít tömegéből. Az összes tömegvesztés a vártak megfelelően a 222A esetén volt a legnagyobb, azt követte sorrendben a 222B és 222C.



49. ábra: RNi-222A, 222B és 222C tömegvesztése és dTG görbéje

A RNi-212 esetén a vizsgált hőmérséklet-tartományban (szobahőmérséklet–600 °C) nem történt jelentős tömegváltozás (egyedül a fizisorbeálódott víz távozott el). Ez az eredmény jó egyezést mutat azzal, hogy a használatlan és a 600 °C-on hőkezelt minták röntgendiffrakto-gramja azonosnak tekinthetők, és ez adta az ötletet, hogy a használt katalizátort hőkezeléssel regeneráljuk.

#### 4.3.3. Hidrotalcitok

A MgAl-hidrotalcitok termikus tulajdonságainak tanulmányozásakor többen [185, 187, 190, 228, 231, 238] kimutatták, hogy a tömegvesztés három lépésben zajlik. A gyengén kötött felszíni víz eltávozása már 100 °C alatt megkezdődik. Magasabb hőmérsékleten (220–250 °C) a rétegek közötti térből is eltávozik, melynek következtében csökken a rétegek közötti távolság [239]. Ezt követően (330–450 °C) még további víz és a kitámasztó ionok bomlásából száma-

zó gázok – CO<sub>2</sub> (karbonátok) vagy NO (nitrátok) – távoznak el. A fenti változások endoterm jellegűek, és általában összesen 35–46 % tömegcsökkenéssel járnak [185].

Kísérleteimben a módosítatlan MgAl-hidrotalcit esetében az összes tömegvesztés 34,2 %-nak adódott. Az adszorbeálódott víz elvesztése 4,8 % csökkenést eredményezett 85 °C-on. Ezután a rétegek közötti víz eltávozása 85 és 220 °C között ment végbe, ami további 10,7 % tömegvesztést jelentett. A rétegek dehidroxileződése és dekarbonizálódása révén történő tömegvesztés maximumát a dTG görbén a 310 °C-nál lévő csúcs jelzi. A tömegvesztés 405 °C-on fejeződik be, és addig további 18,7 %-kal csökken a minta tömege.

A különböző módosító fémek bevitelle kismértékben csökkentette a stabilitást, a minták némiképp hamarabb bomlottak, mint a módosítatlan hidrotalcitok. Hasonló eredményt kaptak Frost és munkatársai is [240].

#### **4.4. Katalitikus tesztreakciók**

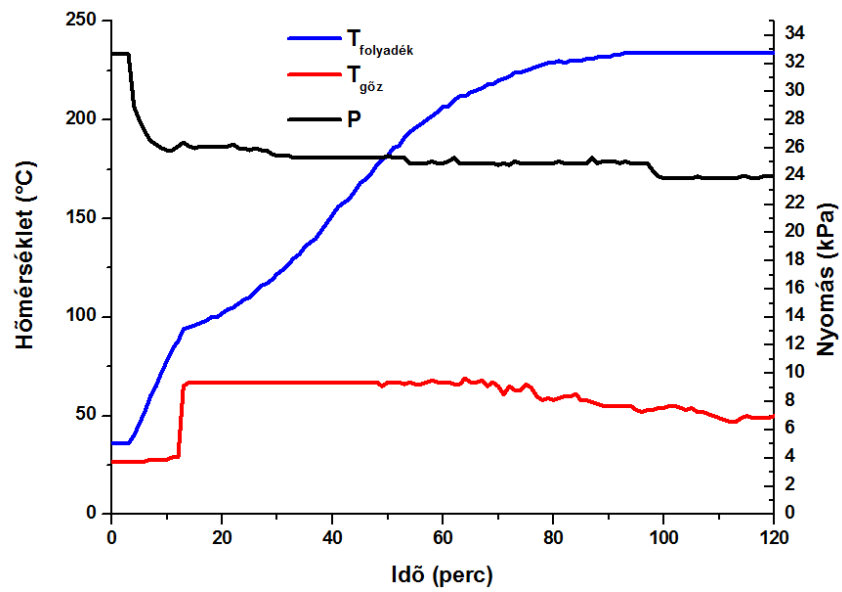
##### **4.4.1. Anyagmérleg**

A reaktív desztillációhoz 50 cm<sup>3</sup> 87 %-os glicerint töltöttem a gömblombikba. Ennek tömegét lemértem és a reakció után összehasonlítottam a desztillátum és a desztillációs maradék tömegével. Kiszámoltam, hogy a kiindulási glicerint tömegének hány százalékát teszik ki a termékek, illetve a maradék, ezeknek összege pedig az anyagmérleget adta, ami minden esetben 98,2 %–99,8 % tartományba esett, ami jónak tekinthető.

##### **4.4.2. A különböző paraméterek változása a reaktív desztilláció közben**

A reaktív desztilláció kivitelezése során a hőmérsékletet egyenletesen emeltem fűtőkosár segítségével, míg a csökkentett nyomást (~25 kPa) vízsugárszivattyúval biztosítottam. Mind a desztillálandó folyadék (kezdetben tisztán a glicerint vizes oldata), mind az eltávozó gőz hőmérsékletének változását folyamatosan nyomon követtem. Az 50. ábra mutatja, hogy az első néhány percben a folyadék hőmérséklete gyorsan emelkedik, mialatt a gőz hőmérséklete szinte nem mutat változást. A 10–12. percben a glicerintoldat forrni kezd. Az ábrán itt meredek ugrás látszik a gőz hőmérsékletét jelző görbén, míg a folyadék hőmérsékletének emelkedése kismértékben visszaesik. A gőz hőmérséklete ezután 60 °C körül szinte végig változatlan, míg a folyadékfázis esetén általában 240 °C környékén állandósul hozzávetőlegesen 120 perc után.

A nyomásprofilt a kezdeti hirtelen csökkenés utáni állandóság jellemezte.



50. ábra: Hőmérséklet- és nyomásprofil



51. ábra: Színváltozás a CuMgAl keverénoxid használata során



Látványos változás volt az, ahogy a reakcióidő előrehaladtával változik a reakcióelegy (51. ábra) és a katalizátor színe. A jelenség egyrészt a dehidratáció során kialakuló konjugált kettős kötések megjelenésével magyarázható. A glicerint tekinthetjük cukornak is, így a polimerizáció a karamell képződéséhez hasonló folyamat. Ha az oligomer cukrot dehidratáljuk, a színe egyre sötétebb lesz, és nő a viszkozitása, ez pedig gátolja a hőtranszferet. Ezért döntöttem úgy, hogy a reakcióidő 120 perc legyen. A színesedés másik oka, például a Cu-HT esetén, hogy a módosító réz oxidációs állapota megváltozott. Ahogy a CuO redukálódott a használat során Cu<sub>2</sub>O-dá, a fekete katalizátorból rózsaszínes-mályvás színű anyag keletkezett

#### 4.4.3. Konverzió és szelektivitás

Annak érdekében, hogy az egyes katalizátorok hatékonyságát jellemezhessem, meg kellett határoznom a glicerín konverzióját és a fő termék vagy az egyes termékek szelektivitását. Ma már úgy tartják, hogy utóbbi fontosabb tényező, mint a konverzió.

A termékanalízis megkezdése előtt felvettem a lehetséges keletkező termékek kromatogramjait. Egy adott anyag retenciós ideje eltérő lehet attól függően, hogy tisztán vagy más anyagokkal együtt fordul-e elő a vizsgált mintában. Ennek megfelelően az irodalomból ismert potenciális termékekből mesterségesen előállított elegyeket képeztem. Miután a tiszta anyagok kromatogramjait felvettem, az ismert összetételű elegy komponenseit azonosítani tudtam. A kromatogramokból a GC kiértékelő programjának segítségével meghatároztam a konverziót és a szelektivitást.

A desztillációs maradékot nagy viszkozitása miatt 2-propanollal hígítva vizsgáltam. Ez minden esetben szinte kizárólag glicerint, kondenzációs és polimerizációs termékeket tartalmazott.

A főbb termékek – a katalizátor jellegétől és a módosító iontól függő arányban – az acetol, az akrolein és az acetaldehid voltak. Ezen kívül előfordulnak még kis molekulatömegű degradációs termékek és ciklikus komponensek (például glicerinéterek), melyeket külön-külön nem azonosítottam.

##### 4.4.3.1. Katalizátor nélküli reakció

Ha nem alkalmaztam katalizátort a fenti reakcióban, akkor az átalakulás mértéke ugyan nem elhanyagolható (~30 %), de általában kisebb, mint a katalizált reakciókban, valamint a termékösszetétel sem kedvező. A főbb termékek az acetaldehid és az acetol, melyek kb. 1/3:1/3 arányban alkották a desztillátumot. A fennmaradó 1/3-ot az akrolein és egyéb, nem azonosított komponensek adták, melyek mennyisége külön-külön nem haladta meg az 3 %-ot.



Hogy az átalakulás hatékonyságát és az értékesebb termékekre (acetol) vonatkoztatott szelektivitást növeljem, különböző, módosítatlan vagy módosított – alapvetően savas karakterű – ZSM-5 zeolitokat, bázikus jellegű hidrotalcitokból képzett keverékokat és fém Raney-nikkel-katalizátorokat alkalmaztam.

#### 4.4.3.2. ZSM-5 zeolitok

ZSM-5 zeolitokkal legfeljebb közepes mértékű átalakulást sikerült elérni. Az új és a regenerált minták használatával kapott konverziót és szelektivitást a 13. táblázat foglalja össze.

13. táblázat: A glicerín konverziója és a termékösszetétel ZSM-5-katalizátorok jelenlétében

	HZSM-5		CuZSM-5		Ti-ZSM-5		CrZSM-5		NiZSM-5-sz		NiZSM-5-f	
	új	iz.	új	iz.	új	iz.	új	iz.	új	iz.	új	iz.
<b>konverzió</b>	24	19	14	10	16	9	30	20	55	48	54	46
<b>AA</b>	7	10	14	20	47	50	7	14	83	85	78	80
<b>AKR</b>	32	26	21	17	8	5	41	35	1	1	2	2
<b>ACE</b>	30	23	58	45	37	25	10	8	8	3	13	8
<b>egyéb</b>	31	41	7	18	8	20	42	43	8	11	7	10

AA=acetaldehid, AKR=akrolein, ACE=acetol

A zeolit savas mivoltából és a keletkezett termékekből arra lehet következtetni, hogy a reakció hasonló úton mehetett végbe, mint a Raney-nikkelek esetén, ahogyan azt a 4.4.3.3. fejezetben részletesebben ismertetem.

A különböző módosító ionok hatását vizsgálva megállapítható, hogy a NiZSM-5 működése alapjaiban eltér a többi tesztelt mintától. A nikkel beépítése ugyan nagymértékben növelte a konverziót (54–55 %), azonban a degradációs folyamatok szerepe vált meghatározóvá. A fémbevitel módjától függetlenül 78–85 % szelektivitással acetaldehid volt a fő alkotó. Ez azonban nem annyira preferált termék, mint az akrolein vagy az acetol lennének. Melléktermékként keletkezik minimális (1–2 %) akrolein, valamint 8–13 % acetol. Ezen kívül sok, kis (< 1 %) azonosítatlan csúcs jelent meg a kromatogramon.

A Cr-ZSM-5 nem befolyásolta jelentősen a glicerín átalakulásának mértékét. A fő termék az akrolein (41 %), de jelentős arányban (7–10 %) vannak jelen az acetol, a ciklikus komponensek és a különböző, kis molekulatömegű degradációs (például acetaldehid) termékek is.

A HZSM-5 használatával 24 % konverzió volt megfigyelhető. Az acetol és az akrolein hozzávetőlegesen azonos arányban keletkezett (~30–32 %), míg a melléktermékeket az acetaldehid és ciklikus vegyületek tették ki.

A CuZSM-5 használatával a 14 % körüli konverzióhoz a többihez képest magas (58 %) acetolszelektivitás párosul. Emellett az eddigiekhez hasonló arányban (14 %, ill. 21 %) keletkezik acetaldehid és akrolein. Az egyéb komponensek aránya elhanyagolható. Sato és munkatársai  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozóra vitt Cu-katalizátoron a Cu és a sav együttes hatásának köszönhetően tapasztaltak nagyarányú acetolképződést glicerín dehidratációjában [67].

A Ti-ZSM-5 aktivitása (16 % konverzió) némileg nagyobb, mint a CuZSM-5 esetén tapasztalt, de a termékösszetétel kedvezőtlenebb. Az acetaldehid a főtermék (47 %), és emellett csak az acetol (37 %) és az akrolein (8 %) jelenléte haladja meg a 3 %-os arányt.

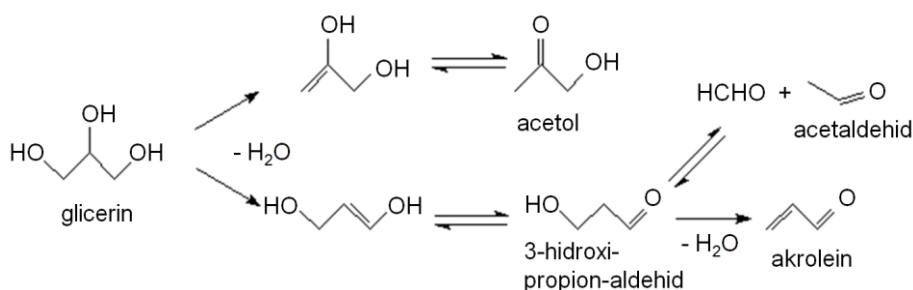
A fentiek alapján arra a megállapításra jutottunk, hogy a ZSM-5 zeolitok nem mutatkoztak kiemelkedően hatékony katalizátornak glicerín reaktív desztillációjában. A konverzió alacsonyabb (Cu-, Ti-ZSM-5) vagy hasonló (H-, CrZSM-5) volt, mint katalizátor jelenléte nélkül, és csak a Ni-tartalmú minták növelték az átalakulást.

A főtermék aránya általában nem sokkal haladta meg a melléktermékekét. Ez alól kivétel a NiZSM-5 a figyelemre méltó, 80 % feletti szelektivitásával, viszont az itt keletkező acetaldehid a potenciális termékek közül a legkevésbé értékes. Bár a CuZSM-5 50 % feletti arányban segítette elő az acetol képződését, a glicerín konverziója ebben az esetben csak 14 %.

A hőkezeléssel történt regenerálás után újrahasználva a mintákat általánosságban elmondható, hogy aktivitásuk némiképp csökkent, és a termékképződés kicsit a degradációs irányba mozdult el.

#### 4.4.3.3. Raney-nikkel

Az új típusú Raney-nikkelek lényegesen nagyobb aktivitást mutattak, és a szelektivitásuk is kedvezőbb volt, mint a ZSM-5-katalizátoroké. Az acetol volt a főtermék minden esetben, melynek arányát egyetlen más termék sem közelítette meg. A reakció feltehetően az 52. ábraán ismertetett módon zajlik le.



52. ábra: Glicerín átalakulásának feltételezett reakcióútja RNi-katalizátorok jelenlétében

A 14. táblázatban foglaltam össze a konverzió- és szelektivitás-eredményeket.

14. táblázat: Konverzió és szelektivitás Raney-nikkel-katalizátorok jelenlétében (%)

<b>RNi</b>	<b>RNi-222A</b>	<b>RNi-222B</b>	<b>RNi-222C</b>	<b>RNi-212</b>
<b>konverzió</b>	72	75	49	82
<b>AA</b>	2	2	0	3
<b>AKR</b>	6	2	10	8
<b>ACE</b>	74	72	87	70
<b>egyéb</b>	18	24	3	19

AA=acetaldehid, AKR=akrolein, ACE=acetol

Az RNi-212 esetén a 80 % feletti konverzióhoz 70 % acetolszelektivitás párosult.

Hasonlóan ígéretes mintának mutatkozott a RNi-222A és RNi-222B is, kisebb konverzióval (72–75 %), de kissé magasabb acetolszelektivitással (72–74 %). Utóbbiak nemcsak szerkezetükben, de működésükben is szinte azonosak. Ezzel szemben a RNi-222C jelenlétében bár az acetolszelektivitásában (87 %) növekedés volt megfigyelhető, a konverzió nagyban elmarad (49 %) a többi minta esetén tapasztaltakhoz képest. A RNi-222C használatával a desztillátum 97 %-át az acetol és az akrolein teszik ki. Ez az arány a többi esetben is 74–80 % felett van. A degradációs termékek aránya elenyésző.

Mivel a RNi-222A, -B és -C a 4.1.2. fejezetben leírt módon szétváltak, regenerálásról nem beszélhetünk, így a klasszikus értelemben véve nem tekinthetők katalizátoroknak sem.

A RNi-212 azonban nemcsak az első használat alkalmával eredményezett nagy konverziót és acetolszelektivitást. A használt katalizátorokat 600 °C hőmérsékleten izzítva regeneráltam. Azért választottam ezt a hőmérséletet, mert a TG- és röntgenfelvételek szerint itt még nem történik szerkezeti változás, azonban a hőmérséklet már elég magas ahhoz, hogy a szerves maradékok nagy valószínűséggel eltűnjenek. A regenerált RNi-212-katalizátort újabb reakciókban teszteltem. A második használatkor a konverzió ugyan kismértékben csökkent (RNi-212-iz(1)) az első reakcióéhoz képest, de amint azt korábban láthattuk, a BET felület is csökkent az első használattal. Figyelemreméltó eredmény azonban, hogy a további három reakció során ((RNi-212-iz(2), (RNi-212-iz(3), (RNi-212-iz(4)) a konverzió és a termékszelektivitás is közel változatlan maradt (15. táblázat).

15. táblázat: Konverzió és szelektivitás az új és a regenerált Raney-nikkel-katalizátorok jelenlétében (%)

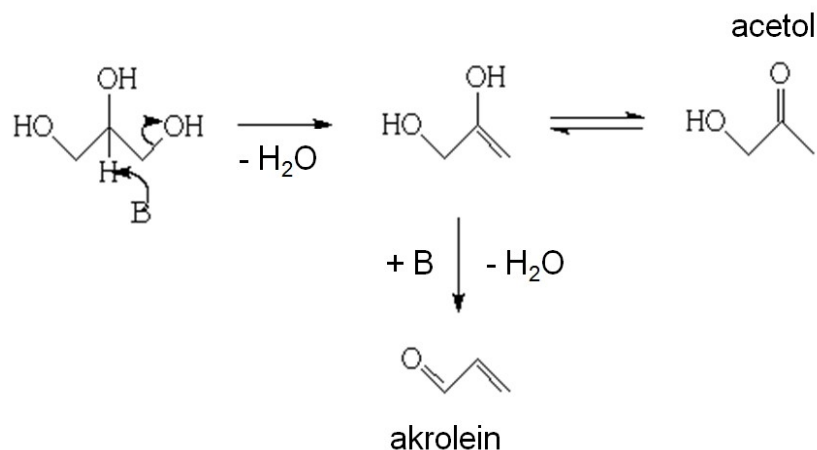
RNi	RNi-212	RNi-212-iz(1)	RNi-212-iz(2)	RNi-212-iz(3)	RNi-212-iz(4)
<b>konverzió</b>	82	75	75	74	75
<b>AA</b>	3	6	4	3	6
<b>AKR</b>	8	10	8	8	9
<b>ACE</b>	70	66	70	70	67
<b>egyéb</b>	19	18	18	19	18

AA=acetaldehid, AKR=akrolein, ACE=acetol

A RNi-212 az aktivitás, a szelektivitás és a regenerálhatóság követelményeinek is eleget tesz, ezzel ígéretes katalizátornak tűnik.

#### 4.4.3.4. *Hőkezelt réteges kettős hidroxidok*

A hőkezelt LDH-k használatával sikerült a konverziót 46-95 %-ra növelni, és eltolni a termékképződést az acetol irányába. A főtermék tehát az acetol, és a legnagyobb arányban jelenlévő melléktermék az akrolein volt. A glicerín átalakulásának feltételezett reakcióútját az 53. ábra foglalja össze.



53. ábra: Glicerín feltételezett átalakulása hőkezelt kettős hidroxidok jelenlétében

A katalizátorok előkezelésének hőmérséklete nem volt jelentős befolyással sem az aktivitásra, sem a szelektivitásra, ahogyan ezt a 16. táblázatban összefoglalt konverzió- és szelektivitáseredmények mutatják.

A hőkezelt MgAl-, valamint a Ni- és Cr-ot tartalmazó LDH-k használata esetén közepes konverzió mellett a desztillátum szinte teljes mennyiségét az acetol (79–82 %), az akrolein (14–16 %), az allilalkohol (1–2 %) és az acetaldehid (1–2 %) adták.

A hőkezelt réztartalmú LDH használata 92 % feletti glicerinkonverziót, ám acetolra nézve csekélyebb (66–75 %) szelektivitást biztosított. Az akrolein (10–12 %) aránya kismértékben csökkent, ellenben az acetaldehid (2–4 %), és allilalkohol (5–6 %) szelektivitása nőtt. Csak itt fordult elő etilénlikol (2–4 %) a termékek között.

A kétfémes hőkezelt CuCr-LDH ötvözi a réz által elősegített magas konverzió, és a króm okozta magas acetolszelektivitás előnyeit: A konverzió szinte azonos a csak rézet tartalmazó hőkezelt LDH alkalmazása esetén tapasztaltakkal (~94 %), míg a króm beépítésével az acetolszelektivitását sikerült 67 %-ról 74 %-ra növelni.

Mindezek alapján a CuCr-LDH-ből hőkezeléssel készített keverénoxid lehet érdemes további vizsgálatokra. Azt azonban meg kell jegyezni, hogy ez az anyag bár egyszer hatékonyan segítette elő a glicerint átalakítását, nem sikerült regenerálnom, így a klasszikus értelemben véve nem tekinthető katalizátornak.

16. táblázat: Glicerinkonverzió és termékösszetétel a keverénoxidok használatával

	T/°C	konv	AA	AKR	ALA	ACE	EG	egyéb
<b>MgAl</b>	400	50	1	14	1	82	0	2
<b>MgAl</b>	500	53	1	15	1	81	0	2
<b>MgAl</b>	600	49	1	14	1	82	0	2
<b>Cu</b>	400	95	3	12	5	67	2	11
<b>Cu</b>	500	95	3	11	6	66	4	10
<b>Cu</b>	600	92	2	11	5	68	3	11
<b>CuCr</b>	400	95	3	11	5	75	2	4
<b>CuCr</b>	500	94	4	12	5	74	3	2
<b>CuCr</b>	600	93	3	10	5	73	3	6
<b>Cr</b>	400	47	1	15	1	81	0	2
<b>Cr</b>	500	46	1	15	2	79	0	3
<b>Cr</b>	600	49	1	16	1	79	0	3
<b>Ni</b>	400	53	1	14	1	81	0	3
<b>Ni</b>	500	54	2	14	1	82	0	1
<b>Ni</b>	600	53	2	14	1	80	0	3

konv= konverzió; AA=acetaldehid, AKR=akrolein, ALA=allilalkohol, ACE=acetol, EG=etilénlikol

A hőkezelt MgAl-LDH és NiMgAl-LDH bár némiképp kisebb (50 %) konverzióval, de hatékonyan vesznek részt a glicerint értékesebb termékekké (acetol > 80 %) való átalakításában. Használatukkor a réteges szerkezet teljes mértékben helyreállt a glicerint átalakulásakor kilépő víznek köszönhetően. A mintákat az előkezelés hőmérsékletén újracalcinálva azonban a használatlan minták fajlagos felületéhez (4.2.3. fejezet) hasonló, és szerkezetével szinte

azonos szerkezetű keverékokidokat kaptam (4.1.3. fejezet), vagyis sikeresen regeneráltam.

Ezeket az újrakalcinált (regenerált) mintákat újabb kísérletben használva azt tapasztaltam, hogy hasonló, kismértékben alacsonyabb konverzió mellett a termékeloszlás csak kismértékben változott az első használattal összehasonlítva (17. táblázat).

17. táblázat: Glicerinkonverzió és termékösszetétel a regenerált keverékokidok használatával

	T/°C	konv	AA	AKR	ALA	ACE	EG	egyéb
<b>MgAl</b>	400	47	2	13	2	77	0	6
<b>MgAl</b>	500	45	3	14	2	75	0	6
<b>MgAl</b>	600	45	2	13	2	75	0	8
<b>Ni</b>	400	49	2	13	2	76	0	7
<b>Ni</b>	500	50	2	13	2	76	0	7
<b>Ni</b>	600	50	2	12	2	75	0	9

konv= konverzió; AA=acetaldehid, AKR=akrolein, ALA=allilalkohol, ACE=acetol, EG=etilénglikol

Mivel regenerálás után a MgAl-LDH és NiMgAl-LDH sikeresen újrahasználhatók, ezeket a mintákat valóban katalizátornak tekinthetjük.

## 5. Összefoglalás

Az Európai Unió kitűzött céljai között szerepel a bio-motorhajtóanyagok arányának növekedése. A biodízel nagyléptékű gyártása napjainkra megvalósult, ám a folyamat során nagy mennyiségű glicerint keletkezik melléktermékként, melyet mind gazdasági, mind környezeti szempontból hasznosítani muszáj és érdemes is. A glicerint alkalmazható ugyan az iparban, de a várható túltermelés szükségessé teszi egyéb hasznosítási lehetőségek felkutatását és kiaknázását.

Feladatul tűzttem ki, hogy megfelelő módszert, katalizátort és körülményeket találjak ahhoz, hogy a felesleges glicerint értékes termékekké alakítsam. A sokféle lehetséges reakció közül a dehidratációt választottam a kutatás témájának, melyet reaktív desztillációs technikával valósítottam meg. A módszer előnye a hagyományos eljárással (reakció+desztilláció) szemben, hogy a keletkező termékek folyamatos elválasztásával megakadályozhatjuk azok továbbalakulását, ezzel is növelve a szelektivitást. A cél a mellékreakciók elkerülésével a dehidratáció főtermékeit, – az acetolt és/vagy akroleint – minél nagyobb arányban kinyerni, melyek maguk is fontos vegyipari alapanyagok, illetve egy következő lépésben továbbhidrogénezve még értékesebb propándiolokká alakíthatók.

Az alkalmazott potenciális katalizátorok között voltak savas karakterű ZSM-5 zeolitok, bázikus hidrotalcitokból hőkezeléssel előállított keverékoksidok, és az új típusú, nem piroforos Raney-nikkel-katalizátorok.

Az alapként használt NaZSM-5 (Si/Al=13,8) zeolitból, a templát kiegészése után egyrészt folyadékfázisú ioncserével kialakítottam a Cr- és NiZSM-5-f mintákat, másrészt  $\text{NH}_4^+$ -ioncserét követően az  $\text{NH}_3$ -eltávolításával megkaptam a HZSM-5-öt, melyből szilárdfázisú ioncserével állítottam elő a Cu- és NiZSM-5-sz mintákat. A Ti-tartalmú zeolit szintézise izomorf szubsztitúcióval történt.

A hidrotalcitokat (Mg/Al=2) az  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  és  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$  vizes oldatainak lúgos körülmények közötti összecszepegtetésével, folyamatos keverés és hűtés mellett, az úgynevezett együttes lecsapás módszerével állítottam elő. A módosító fémionokat ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) az  $\text{Al}^{3+}$  illetve  $\text{Mg}^{2+}$  10 molszázalékának helyettesítésével vittem a szerkezetbe. A mosott, szűrt, szárított mintákból hőkezeléssel (400 °C, 500 °C, 600 °C) alakítottam ki a keverékoksidokat.

Az új típusú Raney-Ni mintákat készen kaptuk tesztelésre. Előállításukkor 1:1 tömegarányú Ni-Al ötvözetporból két lépésben, a szokásosnál enyhébb körülmények között kioldották az alumínium egy részét, ezáltal trihidrátok ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ): bayerit, gibbsit és nordstrandit váltak

ki, melyek a kialakult intermetallikus alumínium-nikkel ( $\text{AlNi}$ ,  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ ) „hordozói”. A nikkel diszpergáltságának növelésével a piroforosságot sikerült kiküszöbölni. A mintákat  $50\text{ }^\circ\text{C}$ -on szárították (222A) és egyes esetekben hőkezelték (222B:  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ; 222C:  $320\text{ }^\circ\text{C}$ ), melynek során a trihidrátok egy része vízvesztéssel részben átalakult böhmitté ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ). Egy mintában az Al-ot Si-mal helyettesítették (RNi-212), ez szilíciumba ágyazott Ni-szilicidnek tekinthető, amely szintén  $50\text{ }^\circ\text{C}$  lett szárítva, majd  $320\text{ }^\circ\text{C}$ -on kalcinálva.

A használat előtt, után és a regenerálást követően, illetve a szintézis közben (hőkezelés előtti, „as-prepared” hidrotalcitok) röntgendiffraktometriával, nitrogén adszorpciós és termogravimetriás mérésekkel vizsgáltam a katalizátorok szerkezetét, felületét, termikus viselkedését és az esetlegesen bekövetkező változásokat.

Az alkalmazott zeolitok röntgendiffrakciós szórásképe jól mutatta a ZSM-5-re jellemző reflexiókat. Az izomorf szubsztitúció (Ti) és a folyadékfázisú ioncsere (Cr, Ni) nem okozott számottevő változást a szerkezetben. Ezzel szemben a szilárdfázisú ioncserével létrehozott CuZSM-5 és NiZSM-5-sz esetén némileg csökkent az intenzitás, és új reflexiók (CuO, illetve NiO (bunzenit)) jelentek meg. Ezek a fém-oxid klaszterek részben elzárták a pórusokat, ami a felület csökkenését eredményezte. A fajlagos felület kezdetben  $218\text{--}285\text{ m}^2/\text{g}$  volt a módosító fémtől és a beépítés módjától függően, de a használat során a csatornába bepolimerizálódott glicerín jelentősen csökkentette azt, illetve a reflexiók intenzitása is kismértékben csökkent, valamint a Cu-ZSM5 esetén a CuO átalakult  $\text{Cu}_2\text{O}$ -dá.

Fontos tényező, hogy a ZSM-5 zeolitok termotabilis anyagok, ezért a kokszt leégetésére alkalmazható a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ -os levegő (vagy oxigén) atmoszférában végbemenő izzítás, melynek során a használatkor CuO-ból átalakult  $\text{Cu}_2\text{O}$  is részben visszaalakul Cu(II)-oxiddá.

Az adszorpciós izotermák és azok hiszterézise alapján tudhatjuk, hogy a szilárdfázisú ioncserével létrehozott mintákban (főképp CuZSM-5) csak mezopórusok vannak, míg a többi zeolitban a pórusszerkezet hasonló. és a résszerű mezopórusok mellett mikropórusok is jelen vannak.

A használat előtti Raney-nikkel 222A és 222B röntgendiffraktogramja, fázisösszetétele és fajlagos felülete, nitrogén-fiziszorpciós izotermája megegyezik, és derivatogramjuk is hasonló, azonban a 222C minta ezektől eltér. Ebből arra következtethetünk, hogy  $50$  és  $120\text{ }^\circ\text{C}$  között ezekkel a módszerekkel kimutatható változás nem történt, míg  $120\text{--}320\text{ }^\circ\text{C}$  hőmérsékleten vízvesztéssel a gibbsit, bayerit és nordstrandit egy része böhmitté alakul át, és megnő az alumínium-nikkel aránya. Mivel a böhmít szemcsemérete kisebb, a 222C fajlagos felülete megnő ( $73\text{ m}^2/\text{g}$ , míg a 222A és -B felülete  $28\text{ m}^2/\text{g}$ ). A használatlan Raney-nikkeleket  $600$



°C-on hőkezelve, a 222-es sorozat tagjainak esetén egymással azonos mintákat kaptam, melyekben a trihidrátok és a böhmít átalakultak  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -dá, s így az alumínium-nikkel jelenléte még hangsúlyosabbá vált.

A reakció során az alumíniumtartalmú mintáknál az intermetallikus  $\text{AlNi}$  és  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  (egy kevés alumínium-oxihidráttal együtt) szétvált „hordozójától” (a továbbiakban: maradék), és mágneses tér segítségével két részre tudtam szeparálni őket. A szétvált részek fajlagos felülete jelentősen csökkent a használatlan formához képest.

A  $\text{RNi-212}$  típusú esetén a kiinduló anyag szórásképéhez képest sem a használat, sem a 600 °C-os hőkezelés nem idézett elő kimutatható mértékű változást. Utóbbi összhangban van azzal, hogy a termogravimetriás mérések sem mutattak tömegcsökkenést az adott hőmérséklet-tartományban, ezért megfelelő módszernek adódott az, hogy a használat után ilyen módon regeneráljam a mintákat.

A röntgendiffrakciós felvételek alapján valamennyi tesztelt hidrotalcitra igaz, hogy a hőkezelésbeli eltérés nem okoz szinte semmilyen különbséget a szerkezetben. A frissen előállított hidrotalcitok felülete a hőkezelés hatására az eltávozó  $\text{CO}_2$  és a  $\text{H}_2\text{O}$  eredményeképp bekövetkező kráterképződés miatt nőtt. Ezt alátámasztják a nitrogénadszorpció és a termogravimetriás mérések is. A hidrotalcitok bomlása három lépésben valósult meg. Kezdetben (< 85 °C) elvesztette az adszorbeálódott, majd (85–220 °C) a rétegek közötti vizet. Végül a rétegek dehidroxileződéséből adódó tömegvesztés 405 °C-on fejeződött be. A különböző módosító fémek bevitele egyrészt a minták termikus stabilitását, másrészt azok fajlagos felületét is csökkentette. A glicerín dehidratálási reakciói során a réteges szerkezet részben vagy teljesen vissza-képződött, és az újra hőkezelt LDH-k hasonló aktivitású keverékok oxidokat eredményeztek, mint amilyenek a frissen szintetizált LDH-kból hőkezeléssel kapott keverékok oxidok voltak.

Amikor a glicerín dehidratálódási reakcióit hozzáadott szilárd anyag nélkül végeztem, akkor a konverzió 30 % körül volt és 1/3:1/3 arányban keletkezett acetaldehid és acetol. A ZSM-5 zeolitok alkalmazásával a konverzió ennél alacsonyabb (Cu-, Ti-ZSM-5) vagy hasonló (H-, CrZSM-5) volt, csak a Ni-tartalmú minták növelték az átalakulást (54–55 %). A főtermék aránya általában nem sokkal haladta meg a melléktermékekét. Ez alól szintén a NiZSM-5 képez kivételt a 80 % feletti szelektivitásával, viszont a keletkező acetaldehid a potenciális termékek közül a legkevésbé értékes. Bár a Cu-ZSM5 58 % szelektivitással segítette elő az acetol képződését, a glicerín konverziója ebben az esetben csak 14 % volt.

Az új típusú Raney-nikkelek lényegesen nagyobb aktivitást mutattak és a szelektivitásuk is kedvezőbb volt, mint a ZSM-5-katalizátoroké. Az acetol a főtermék minden esetben, melynek

arányát egyetlen más termék sem közelítette meg. Az acetol és az akrolein együttes mennyisége 74–80 % volt, olykor azonban a 95 %-ot is meghaladta, míg a degradációs termékek aránya elenyésző volt. A legjobb eredményt a RNi-212 esetén tapasztaltam, ahol a 82 % konverzióhoz 70 % acetolszelektivitás párosult. A 222A és 222B minták is figyelemre méltóak a 72–75 % konverzióval és 72–74 % acetolszelektivitással, de sajnos az Al-tartalmú Raney-nikkel nem regenerálható, így nem is tekinthető valódi katalizátornak. Szerencsére azonban a Si-tartalmú Raney-nikkel egy egyszerű hőkezeléssel könnyen és hatékonyan regenerálható volt, így ez az anyag a glicerín dehidratálásának hatásos katalizátorának bizonyult.

A hidrotalcitokból előállított keverékok esetén az előkezelés hőmérséklete nem volt jelentős befolyással a katalizátorok működésére. A módosítatlan (MgAl), Ni- és Cr-LDH-ből készült keverékok esetén közepes aktivitás (46–54 %) mellett magas (79–82 %) acetolszelektivitást értem el. Ezzel szemben a réz jelentősen növelte a konverziót (90 % <), viszont jelenlétében csökkent az acetol aránya (~67 %) a termékelegyenben. A két fémrel módosított CuCr-LDH egyesíti a réz által elősegített magas konverziót, és a króm okozta magas acetolszelektivitás előnyeit.

A frissen szintetizált LDH-kból hőkezeléssel készített keverékok a dehidratálási reakciók során keletkezett víz hatására részben vagy teljesen visszanyerték réteges szerkezetüket, reményt nyújtva arra, hogy ezt a jelenséget egy újabb hőkezeléssel kombinálva egy hatékony regenerálási módszerhez jutunk. Reményeink teljesültek a MgAl- és a NiMgAl-LDH esetén, míg a CrMgAl- a CuMgAl- és a CuCrMgAl-keverékok esetén a réteges szerkezet csak részben állt vissza, így az újbóli hőkezelés eredményeként más szerkezetű és tulajdonságokkal rendelkező keverékokat kaptunk.

A doktori értekezés témájának környezeti kémiai technológiai jelentősége van, bár eredményei az alap kutatás körébe tartoznak. A vizsgált katalizátorok közül az aktivitást, szelektivitást és a regenerálhatóságot is figyelembe véve a Si-tartalmú Raney-nikkel és a MgAl-, illetve NiMgAl-LDH-kból nyert keverékok bizonyultak ígéretesnek, így érdemesek lehetnek további kutatásokra. Bár egyetlen reakciót tekintve a legkedvezőbb glicerinkonverziót és acetolszelektivitást CuCrMgAl keverékok eredményezte, sajnos az anyag nem regenerálható, így katalizátornak sem tekinthető.

## 6. Summary

The aim of my doctoral research was to find suitable method, catalyst and reaction conditions to make products of high value from glycerol, which is a byproduct inevitably formed during the current technologies of biodiesel production. To increase the commercial viability of biodiesel production, utilization of by-products is necessary. In spite of the fact that large amounts of glycerol are used in industry, the predicted increase in biodiesel production will surely create an oversupply of glycerol market, therefore its price will fall. For this reason and in order to avoid the possible waste problem, converting glycerol to other valuable products is highly desirable.

Among the several conversion methods, dehydration was chosen as the subject of this research. It was carried out by the reactive distillation method, which is beneficial due to the continuous separation of products, thereby the selectivity could be enhanced. High amounts of acetol and/or acrolein could be produced, which can be used in food, pharmaceutical, chemical industry as well as in cosmetics and can be hydrogenated to obtain the even more precious propanediols.

The applied potential catalysts were zeolites ZSM-5, new type of (non-pyrophoric) Raney-nickel samples and mixed oxides obtained with the calcination of hydrotalcites.

NaZSM-5 was used for the preparation of modified zeolites like the Cu- and Ni-containing samples made by solid-state, the Cr- and NiZSM-5-f by conventional ion exchange and Ti-ZSM-5 by isomorphic substitution of  $\text{Al}^{3+}$  to  $\text{Ti}^{4+}$ .

The new type of Raney-nickel catalysts were donated by the inventors in order to test their properties in various reaction types. From the Ni-Al alloy powder the aluminium was partially dissolved by NaOH, and in some cases they were also heat treated. These samples (222A, -B, -C) can be considered as Al-(oxy)hydrate supported nickel-aluminium  $[\text{NiAl-Ni}_2\text{Al}_3/\text{Al}_x\text{OH}_y]$ . When silicon was used instead of aluminium, Si supported nickel-silicide (sample 212) could be produced.

The hydrotalcite samples were synthesized by the co-precipitation of aqueous solutions of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$  under basic conditions. The MgAl hydrotalcite was modified by the partial (10 %) replacement of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  to  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  with the substitution of the appropriate metal nitrate. The washed, filtered and dried samples were calcined at 400 °C, 500 °C or 600 °C in order to obtain the corresponding mixed oxides.

The catalysts were characterized by X-ray diffractometry (XRD), nitrogen physisorption

(BET) and thermogravimetric (TG) methods. The products formed and the distillation residue were analyzed by gas chromatography (GC).

The XRD patterns of all zeolites show the reflexions of ZSM-5 (MFI) structure without considerable changing caused by the modifications. In the case of the samples prepared by solid-state ion exchange (Cu- and NiZSM5-sz) decrease of intensity and the appearance of CuO and NiO (bunsenite) could be observed. These clusters partially blocked the pores, thus decreasing the surface area. BET measurements revealed that the samples synthesized by the solid-state ion exchange method were mesoporous, while in the other samples along with the slit-shaped mesopores micropores could also be observed. The calcined samples are thermostable, therefore can be regenerated by oxidation at high temperature.

In the Raney-Ni catalysts as the aluminium was just partially dissolved, the formed trihydrates (bayerite, gibbsite and nordstrandite) became the support of the intermetallic aluminium-nickel ( $\text{AlNi}$ ,  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ ), this way the Ni-dispersion could be enhanced, thus the pyrophoric character could be avoided.

Data of XRD and TG measurements revealed that the structure of the aluminium-containing Raney-Ni catalyst did not change between 50 °C (222A) and 120 °C (222B). However, in the 120–320 °C temperature range (222C) water loss took place resulting in the partial transformation of gibbsite, bayerite and nordstrandite to boehmite having smaller particle size, thus, higher specific surface area. Further increase in temperature (600 °C) converted the trihydrates and boehmite to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  giving even higher proportion of aluminium-nickel. BET isotherms (type IV with loop H3) verified the presence of plate-like particles and slit-shaped mesopores in all Al-containing Raney-Ni samples, and in catalysts 222A and 222B micropores could be observed as well. The Si-containing RNi-212 was less porous, thus the deactivation was less predominant.

During the reaction the intermetallic aluminium-nickel ( $\text{AlNi}$  and  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ ) spontaneously departed from its support and the two phases could be separated with magnetic field.

The Si-containing Raney-Ni sample did not show structural changes either in the the dehydration reaction of glycerol or after calcination at 600 °C. It is in correspondence with the observation that heat treatment did not result in any mass loss.

The XRD patterns of as-prepared layered double hydroxides revealed the formation of  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (hydrotalcite, HT) and MgO (periclase) and the appropriate metal oxide, respectively.

The unmodified and Ni-containing samples are well-crystallized, while for the other

samples (Cu-, Cr-, CuCr-HT) some losses in crystallinity could be observed. The layered structure collapsed on heat-treatment forming mixed oxides already at 400 °C and further increase in temperature did not alter the structure notably.

The experimental results of nitrogen physisorption and thermogravimetric measurements showed that due to craterization taking place via the elimination of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, the surface area increased in the calcined samples compared to the fresh ones. According to the thermogravimetric analysis decomposition of hydrotalcites occurred in three steps. First the adsorbed water then the interlayer water was eliminated, finally, the dehydroxylation of the layers was completed by 405 °C. The incorporation of modifiers reduced the stability of the hydrotalcite, decomposition of the samples started at lower temperature, the particle size of MgO increased lowering the specific surface area.

The freshly prepared and calcined LDHs partially or fully regained their layered structures during the dehydration reaction due to the water formed, and after recalcination the obtained mixed oxide displayed similar behaviour to the ones obtained via the calcination of the freshly prepared samples.

In the dehydration reactions of glycerol performed without added solid material, the conversion was 30 %, and 33–33 % of acetaldehyde and acetol were formed.

In the presence of ZSM-5 samples the conversion was generally lower (Cu-, Ti-ZSM-5) or similar (H- and CrZSM-5) to the reaction taking place in absence of catalyst. Over CrZSM-5 acrolein became a major product and acetol and the less preferred acetaldehyde, the degradation and cyclic components were by-products. In the presence of zeolite HZSM-5 24 % conversion could be reached and the formation of acetol and acrolein occurred with similar ratio (30–32 %). Acetaldehyde and cyclic components were also formed as by-products. Over NiZSM-5 the conversion could be increased (55 %), but acetaldehyde was mainly (78–83 %) formed. Over CuZSM-5 the selectivity of acetol was enhanced (58 %), however, the conversion was low (14 %). In the presence of Ti-ZSM-5 conversion was similar, but the composition of distillate was less favourable with acetaldehyde (47 %) as the main product.

Over the new type of Raney-nickel catalysts high activity and acetol selectivity could be achieved and the ratio of degradation products was negligible. The best values were 82 % conversion with 70 % of acetol selectivity observed in the presence of RNi-212. RNi-222A and 222B are also worth mentioning with 72–75 % conversion and 72–74 % acetol selectivity. However, the RNi-222C could enhance the selectivity (87 %), the conversion (49 %) was dropped compared with the other samples. Unfortunately, these materials could not be

regenerated, therefore they cannot be regarded as catalysts. The best values were 82 % conversion with 70 % of acetol selectivity observed in the presence of Si-containing Raney-nickel (RNi-212) and it could be regenerated with simple calcination at 600 °C with ease, thus it was a catalyst of the dehydration process, indeed.

The temperature of heat treatment did not influence significantly the catalytic behaviour of the mixed oxides. Over the unmodified, Ni- and Cr-containing samples moderate activity (46–54 %) but high acetol selectivity (79–82 %) could be observed. The presence of Cu increased the conversion significantly (above 90 %), but decreased the proportion of acetol (~67 %) in the distillate. The calcined CuCr-LDH combined both the advantageous effects of Cu (facilitating high conversion) and Cr (promoting remarkable acetol selectivity). Unfortunately, these latter three materials could not be regenerated, since their lamellar structures were only partially restored during the reaction, and thus recalcination produced mixed oxides with structures differing from those obtained after the first calcination. Thus, they cannot be considered as catalysts of glycerol dehydration.

However, the lamellar structure of the unmodified and the Ni-containing catalysts could be fully restored. After recalcination, these samples were used in a repeated reaction, where the activity decrease was slight and the product distribution was similar to that over the freshly prepared samples.

The topic of the theses has an importance in the field of environmental chemistry, however the results may be considered as fundamental research. Regarding the activity, selectivity and the possibility of regeneration, the Si-containing Raney-nickel and the calcined MgAl- and NiMgAl-LDHs are the most promising samples among the investigated materials.

## 7. Köszönetnyilvánítás

Elsősorban köszönöm témavezetőimnek, dr. Halász János címzetes egyetemi tanárnak a munkám minden területén nyújtott segítségét, a kísérletek megtervezésétől kezdve az eredmények értelmezésén át azok publikálásáig. Hálával tartozom dr. Pálinkó István egyetemi docensnek, az MTA doktorának, aki rengeteg szakmai segítséget nyújtott az eredmények értékelésében és publikálásában.

Köszönöm néhai dr. Kiricsi Imre valamint dr. Kónya Zoltán tanszékvezető egyetemi tanároknak, amiért lehetővé tették, hogy az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken végezhessem a doktori disszertáció megírásához szükséges munkát.

Ezúton szeretnék köszönetet mondani a tanszék összes dolgozójának, akik minden tőlük telhető segítséget megadtak, hogy a dolgozat elkészülhessen.

Különösen hálás vagyok Asbóth Csabának a kísérletek során használt üvegeszközök biztosításáért, szükség esetén pótlásáért és a lelkesítő beszélgetésekért.

Köszönettel tartozom néhai Petró József professzornak és Sajó Istvánnak, akikre az alkalmazott katalizátorokkal, azok szerkezeti vizsgálataival kapcsolatosan felmerülő kérdések értelmezésében bármikor számíthattam.

Végül, de nem utolsó sorban szeretnék köszönetet mondani családomnak és barátaimnak, hogy hosszú időn át mindvégig támogattak, mellettem álltak, megértettek és türelemmel elviseltek.

## 8. Irodalomjegyzék

1. European Biodiesel Board; <http://www.ebb-eu.org/>; utolsó letöltés ideje: 2013. 10. 28.
2. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=DD:13:31:32003L0030:HU:PDF>; utolsó letöltés ideje: 2013. 10. 28.
3. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=DD:13:23:31998L0070:HU:PDF>; utolsó letöltés ideje: 2013. 10. 28.
4. <http://www.euractiv.com/transport/review-eu-fuel-quality-directive/article-167990>; utolsó letöltés ideje: 2013. 10. 28.
5. Renewable Energy Directive 2009/28 (RED);  
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0016:0062:HU:PDF>; utolsó letöltés ideje: 2013. 10. 28.
6. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0088:0113:HU:PDF>; utolsó letöltés ideje: 2013. 10. 28.
7. <http://www.euractiv.com/transport/biofuels-transport/article-152282>; utolsó letöltés ideje: 2013. 10. 28.
8. Gyulai I.: A biomassza dilemma – Magyar Természetvédők Szövetsége 2006.
9. Hancsók J., Kovács F.: A Biodízel; BME OMIKK Környezetvédelmi Füzetek, Budapest, 2002. január, 56 oldal
10. D. Pimentel, T. W. Patzek; Natural Resources Research, 14 (2005) 65.
11. University of Strathclyde Engineering, Energy Systems Research Unit;  
[http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web\\_sites/02-03/biofuels/what\\_biodiesel.htm](http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/02-03/biofuels/what_biodiesel.htm); utolsó letöltés ideje: 2013. 10. 28.
12. R. S. Karinen, A. O. I. Krause; Appl. Catal. A: Gen. 306 (2006) 128.
13. V. L. C. Gonçalves, B. P. Pinto, J. C. Silva, C. J. A. Mota; Catal. Today 133-135 (2008) 673.
14. F. Ma, M. A. Hanna; Biores. Technol. 70 (1999) 1.
15. Ghent Bio-energy Valley; [http://www.gbev.org/en/bioenergie.asp?lng=en&id=11&nid=](http://www.gbev.org/en/bioenergie.asp?lng=en&id=11&nid=;); utolsó letöltés ideje: 2008.07.18.
16. Puppán D.: Bioüzemanyagok – A biodízel és a bioetanol mint alternatív motorikus üzemanyag; Magyar Tudomány 2001/11.
17. L. C. Meher, D. V. Sagar, S. N. Naik; Renew. Sustain. Energy Rev. 10 (2006) 248.
18. L. Edgar, Y. Liu, D. E. Lopez, S. Kaewta, D. A. Bruce, J. G. Goodwin; Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 5353.
19. E. Minami, S. Saka; Fuel 85 (2006) 2479.
20. Y. Shimada, Y. Watanabe, A. Sugihara, Y. Tominaga; J. Mol. Catal. B: Enzym. 17 (2002) 133.
21. S. Furuta, H. Matsushashi, K. Arata; Catal. Commun. 5 (2004) 721.
22. K. Narasimharao, D. R. Brown, A. F. Lee, A. D. Newman, P. F. Siril, S. J. Tavener, K. Wilson; J. Catal. 248 ( 2007) 226.
23. M. Toda, A. Takagaki, M. Okamura, J. N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, M. Hara; Nature 438 (2005) 178.
24. A. A. Kiss, A. C. Dimian, G. Rothenberg; Adv. Synth. Catal. 348 (2006) 75.
25. T. Sakai, A. Kawashima, T. Koshikawa; Biores. Technol. 100 (2009) 3268.
26. W. Xie, H. Peng, L. Chen; Appl. Catal. A: Gen. 300 (2006) 67.



27. G. J. Suppes, M. A. Dasari, E. J. Doskocil, P. J. Mankidy, M. J. Goff; Appl. Catal. A: Gen. 257 (2004) 213.
28. D. G. Cantrell, L. J. Gillie, A. F. Lee, K. Wilson; Appl. Catal. A: Gen. 287 (2005) 183.
29. N. Shibasaki-Kitakawa, H. Honda, H. Kuribayashi, T. Toda, T. Fukumura, T. Yonemoto; Biores. Technol. 98 (2007) 416.
30. G. R. Peterson, W. P. Scarrah; J. Am. Oil Chem. Soc. 61 (1984) 1593.
31. Herseczki Zs., Marton Gy.: Preparation of tripropionin from crude glycerol the byproduct of biodiesel production and field of application;  
[http://www.veab.mta.hu/Veabinno/Osszefoglalok/Herseczki\\_Zs.pdf](http://www.veab.mta.hu/Veabinno/Osszefoglalok/Herseczki_Zs.pdf);  
utolsó letöltés ideje: 2013. 10. 28
32. M. Stelmachowski; Ecological Chemistry and Engineering 18 (2011) 9.
33. Twelve Principles of Green Chemistry;  
<http://www.epa.gov/sciencematters/june2011/principles.htm>;  
utolsó letöltés ideje: 2013. 10. 28.
34. K. Klepáčová, D. Mravec, M. Bajus; Appl. Catal. A: Gen. 294 (2005) 141.
35. K. Klepáčová, D. Mravec, A. Kaszonyi, M. Bajus; Appl. Catal. A: Gen. 328 (2007) 1.
36. J.-M. Clacens, Y. Pouilloux, J. Barrault; Appl. Catal. A: Gen. 227 (2002) 181.
37. J.-M. Clacens, Y. Pouilloux, J. Barrault, C. Linares, M. Goldwasser; Stud. Surf. Sci. Catal. 118 (1998) 895.
38. A. Corma, S. Iborra, S. Miquel, J. Primo; J. Catal. 173 (1998) 315.
39. N.O.V. Sonntag; J. Am. Oil Chem. Soc. 59 (1982) 795A.
40. M. da S. Machado, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, D. Cardoso, A.M. de Guereñu; Appl. Catal. A: Gen. 203 (2000) 321.
41. A. Corma, H. García, S. Iborra, J. Primo; J. Catal. 120 (1989) 78.
42. Y. Pouilloux, S. Abro, C. Vanhove, J. Barrault; J. Mol. Catal. A: Chem. 149 (1999) 243.
43. J. Barrault, Y. Pouilloux, J. M. Clacens, C. Vanhove, S. Bancquart; Catal. Today 75 (2002) 177.
44. C. Henry; Cereal Foods World 40 (1995) 734.
45. M. M. Rieger; Cosmetics and Toiletries 105 (1990) 51.
46. H. Nabeshima, K. Ito; JP patent 276787 (1995).
47. S. Nomura, T. Hyoshi; JP patent 203429 (1995).
48. Y. Taguchi, A. Oishi, Y. Ikeda, K. Fujita, T. Masuda; JP patent 298099 (2000).
49. R. R. Soares, D. A. Simonetti, J. A. Dumesic; Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 3982.
50. B. Zhang, X. Tang, Y. Li, Y. Xu, W. Shen; Internat. J. Hydr. Energy 32 (2007) 2367.
51. G. W. Huber, J. W. Shabaker, J. A. Dumesic; Science 300 (2003) 2075.
52. J. W. Shabaker, G. W. Huber, J. A. Dumesic; J. Catal. 222 (2004) 180.
53. M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Nocito, C. Pastore; J. Mol. Catal. A: Chem. 257 (2006) 149.
54. V. Plasman, T. Caulier, N. Boulous; Plast. Addit. Compd. 7 (2005) 30.
55. M. Klumpe; Oleochemicals under Changing Global Conditions, DGF-meeting, Hamburg, Németország (2007).
56. A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner; Green Chem. 10 (2008) 13.
57. S. Demirel-Gülen, M. Lucas, P. Claus; Catal. Today 102-103 (2005) 166.

58. S. Demirel, K. Lehnert, M. Lucas, P. Claus; *Appl. Catal. B: Environ.* 70 (2007) 637.
59. N. Teruyuki, K. Yoshinori; *JP Patent* 01168292 (1989).
60. R. Garcia, M. Besson, P. Gallezot; *Appl. Catal. A: Gen.* 127 (1995) 165.
61. N. Dimitratos, C. Messi, F. Porta, L. Prati, A. Villa; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 256 (2006) 21.
62. N. Dimitratos, A. Villa, C. L. Bianchi, L. Prati, M. Makkee; *Appl. Catal. A: Gen.* 311 (2001) 185.
63. E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa; *Catal. Commun.* 8 (2007) 1349.
64. W. Suprun, M. Lutecki, T. Haber, H. Papp; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 309 (2009) 71.
65. S.-H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang, B.-Q. Xu; *Green Chem.* 9 (2007) 1130.
66. M. J. Antal, W. S. L. Mok, J. C. Roy, A. T. Raissi; *J. Analyt. Appl. Pyrol.* 8 (1985) 291.
67. S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara, K. Inui, M. Yokota; *Appl. Catal. A: Gen.* 347 (2008) 186.
68. M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. D. Pina; *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 4434.
69. S.-H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang, B.-Q. Xu; *J. Catal.* 250 (2007) 342.
70. Y. T. Kim, K. D. Jung, E. D. Park; *Micropor. Mesopor. Mat.* 131 (2010) 28.
71. M. H. Mohamad, R. Awang, W. M. Z. W. Yunus; *Am. J. Applied Sci.* 8 (2011) 1135.
72. J. Deleplanque, J.-L. Dubois, J.-F. Devaux, W. Ueda; *Catal. Today* 157 (2010) 351.
73. S. Ramayya, A. Brittain, C. DeAlmeida, W. Mok, M. J. Antal Jr; *Fuel* 66 (1987) 1364.
74. M. Watanabe, T. Iida, Y. Aizawa, T. M. Aida, H. Inomata; *Biores. Technol.* 98 (2007) 1285.
75. W. Bühler, E. Dinjus, H. J. Ederer, A. Kruse, C. Mas; *J. Supercrit. Fluids* 22 (2002) 37.
76. L. Ott, M. Bicker, H. Vogel; *Green Chem.* 8 (2006) 214.
77. H. Atia, U. Ambruster, A. Martin; *J. Catal.* 258 (2008) 71.
78. Y. T. Kim, K.-D. Jung, E. D. Park; *Appl. Catal. A: Gen.* 393 (2011) 275.
79. M. R. Nimlos, S. J. Blanksby, X. Qian, M. E. Himmel, D. K. Johnson; *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 6145.
80. C.-W. Chiu, M. A. Dasari, G. J. Suppes, W. R. Sutterlin; *AIChE J.* 52 (2006) 3543.
81. Y. Nakagawa, K. Tomichige; *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 179.
82. E. D'Hondt, S. Van de Vyver, B. F. Sels, P. A. Jacobs; *Chem. Commun.* 45 (2008) 6011.
83. J. Chaminand, L. Djakovitch, P. Gallezot, P. Marion, C. Pinel, C. Rosier; *Green Chem.* 6 (2004) 359.
84. M. A. Dasari, P. P. Kiatsimkul, W. R. Sutterlin, G. J. Suppes; *Appl. Catal. A: Gen.* 281 (2005) 225.
85. P. N. Caley, R. C. Everett; *US Patent* 3 350 871 (1967) DuPont.
86. D. Zimmerman, R. B. Isaacson; *US Patent* 3 814 725 (1974) Celanese Corp.
87. M. M. Zhu, P. D. Lawman, D. C. Cameron; *Biotechnol. Prog.* 18 (2002) 694.
88. A. Perosa, P. Tundo; *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 8535.
89. J. Feng, H. Fu, J. Wang, R. Li, H. Chen, X. Li; *Catal. Commun.* 9 (2008) 1458.
90. E. P. Maris, R. J. Davis; *J. Catal.* 249 (2007) 328.
91. E. P. Maris, W. C. Ketchie, M. Murayama, R. J. Davis; *J. Catal.* 251 (2007) 281.
92. C. Montassier, J. C. Ménézo, L. C. Hoang, C. Renaud, J. Barbier; *J. Mol. Catal.* 70 (1991) 99.

93. Z. Yuan, J. Wang, L. Wang, W. Xie, P. Chen, Z. Hou, X. Zheng; *Biores. Technol.* 101 (2010) 7088.
94. Z. Yuan, P. Wu, J. Gao, X. Lu, Z. Hou, X. Zheng; *Catal. Lett.* 130 (2009) 261.
95. I. Furikado, T. Miyazawa, S. Koso, A. Shimao, K. Kunimori, K. Tomishige; *Green Chem.* 9 (2007) 582.
96. V. Lehr, M. Sarlea, L. Ott, H. Vogel; *Catal. Today* 121 (2007) 121.
97. Y. Kusunoki, T. Miyazawa, K. Kunimori, K. Tomishige; *Catal. Commun.* 6 (2005) 645.
98. T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige; *J. Catal.* 240 (2006) 213.
99. T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, K. Tomishige; *Appl. Catal. A: Gen.* 318 (2007) 244.
100. T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, K. Tomishige; *Appl. Catal. A: Gen.* 329 (2007) 30.
101. A. Alhanash, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, *Catal. Lett.* 120 (2007) 307.
102. L. Huang, Y. Zhu, H. Zheng, G. Ding, Y. Li; *Catal. Lett.* 131 (2009) 312.
103. C. Montassier, D. Giraud, J. Barbier; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 41 (1988) 165.
104. D. G. Lahr, B. H. Shanks; *J. Catal.* 232 (2005) 386.
105. L. Guo, J. Zhou, J. Mao, X. Guo, S. Zhang; *Appl. Catal. A: Gen.* 367 (2009) 93.
106. E. D'Hondt, S. Van de Vyver, P. A. Jacobs, B. F. Sels;  
[http://nam.confex.com/data/abstract/nam/2009/Paper\\_2363\\_abstract\\_835\\_0.pdf](http://nam.confex.com/data/abstract/nam/2009/Paper_2363_abstract_835_0.pdf);  
utolsó letöltés ideje: 2013. 10. 28.
107. W. Yu, J. Zhao, H. Ma, H. Miao, Q. Song, J. Xu; *Appl. Catal. A: Gen.* 383 (2010) 73.
108. N. Ueda, Y. Nakagawa, K. Tomishige; *Chem. Lett.* 39 (2010) 506.
109. Q. Liu, X. Guo, Y. Li, W. Shen; *Langmuir* 25 (2009) 6425.
110. S. Wang, H. Liu; *Catal. Lett.* 117 (2007) 62.
111. M. J. Kelly, H. H. Lamb; <http://www.nacatsoc.org/21nam/data/papers/Paper2834.pdf>.
112. S.-L. Hao, W.-C. Peng, N. Zhao, F.-K. Xiao, W. Wei, Y.-H. Suna; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 1499.
113. T. Kurosaka, H. Maruyama, I. Naribayashi, Y. Sasaki; *Catal. Commun.* 9 (2008) 1360.
114. M. Schlaf, P. Ghosh, P. J. Fagan, E. Hauptman, R. M. Bullock; *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 3887.
115. A. K. Kolah, N. S. Asthana, D. T. Vu, C. T. Lira, D. J. Miller; *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 1017.
116. J. B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi; *Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials*, DecaGen Ltd., Szeged (1998).
117. D.W. Breck; *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry, Use*; John Wiley and Sons, New York (1974).
118. D. Barthomeuf; *Information Chimie* 295 (1988) 227.
119. D. M. Ruthven; *Chem. Eng. Prog.* 84 (1988) 42.
120. R. J. Argauer, M. Kensington, G. R. Landolt; *US Patent* 3702886 (1972).
121. W. Ding, G. Meitzner, E. Iglesia; *J. Catal.* 206 (2002) 14.
122. Ch. Baerlocher, L. B. McCusker, D.H. Olson: *Atlas Of Zeolite Framework Types*, 6<sup>th</sup> revised edition (2007).

123. Ch. Baerlocher, L. B. McCusker, Database of Zeolite Structures;  
[http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc\\_fw.xsl?-db=Atlas\\_main&-lay=fw&-max=25&STC=MFI&-find](http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&-lay=fw&-max=25&STC=MFI&-find); utolsó letöltés ideje: 2013. 10. 28.
124. T. Armaroli, L. J. Simon, M. Digne, T. Montanari, M. Bevilacqua, V. Valtchev, J. Patarin, G. Busca; Appl. Catal. A: Gen. 306 (2006) 78.
125. G. Busca; Chem. Rev. 107 (2007) 5366.
126. C. Falamaki, M. Edrissi, M. Sohrabi; Zeolites 19 (1997) 2.
127. J. Hinoto, S. Kanejima; Zeolites, 17 (1996) 321.
128. H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen; Introduction to zeolite science and practice, Elsevier Publ. Co., Amsterdam ( 2001).
129. R. B. Borade, A. Clearfield; Zeolites 14 (1994) 458.
130. A. Tuel, Y. Bentarrity; Ibid. 13 (1993) 357.
131. D. Zhao, S. Qiu, W. Pang, Zeolites 13 (1993) 478.
132. J. A. Gharamaleki, F. Farzaneh, M. Ghandi; J. Sci. I. R. Iran 15 (2004) 39.
133. C. Zenonos, G. Sankar, J. García-Martínez, A. Aliev, A. M. Beale; Catal. Lett. 86 (2003) 279.
134. L. Shirazi, E. Jamshidi, M. R. Ghasemi; Cryst. Res. Technol. 43 (2008) 1300.
135. G. I. Panov, A. K. Uriarte, M. A. Rodkin, V. I. Sobolev; Catal. Today 41 (1998) 365.
136. V. P. Shiralkar, P. N. Joshi, M. J. Eapen, B. S. Rao; Zeolites 11 (1991) 511.
137. H. Kalipcilar, A. Culfaz; Cryst. Res. Technol. 36 (2001) 1197.
138. M. Padovan, G. Leofanti, M. Solari, E. Moretti; Zeolites 4 (1984) 295.
139. J. Warzywoda, R. D. Edelman, R. W. Thompson; Zeolites 11 (1991) 318.
140. G. Paparatto, E. Moretti, G. Leofanti, F. Gatti; J. Catal. 105 (1987) 227.
141. C. J. Jia, Y. Liu, W. Schmidt, A.-H. Lu, F. Schüth; J. Catal. 269 (2010) 71.
142. E. Yoda, A. Ootawa; Appl. Catal. A: Gen. 360 (2009) 66.
143. M. Pagliaro, M. Rossi; The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material; The Royal Society of Chemistry, Cambridge (2008).
144. Szabó Z., Kalló D.: Kontakt Katalízis, Akadémiai Kiadó, Budapest (1976).
145. US Patent 3997478 (1976).
146. US Patent 6153554 (2000).
147. C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, in Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, John Wiley & Sons, Ltd, Ch. 7.3.1, (2011).
148. M.J. Andrews, C. N. Pillai, Indian J. Chem. 16B (1978) 465.
149. B.W. Hoffer, J.A. Moulijn, Appl. Catal. A 352 (2009) 193.
150. N.-S. Chang, S. Aldrett, M.T. Holtzapple, R.R. Davison, Chem. Eng. Sci. 55 (2000) 5721.
151. I. Pogorelić, M. Filipan-Litvić, S. Merkaš, G. Ljubić, I. Cepanec, M. Litvić, J. Mol. Catal. A 274 (2007) 202.
152. K. Nishide, Y. Shigeta, K. Obata, T. Inoue, M. Node, Tetrahedron Lett. 37 (1996) 2271.
153. B. Chen, U. Dingerdissen, J.G.E. Krauter, H.G.J. Lansink Rotgerink, K. Möbus, D.J. Ostgard, P. Pansterc, T.H. Riermeier, S. Seebald, T. Tacke, H. Trauthwein, Appl. Catal. A 280 (2005) 17.
154. M. Raney, US Patent 1,628,190, United States Patent Office, 1927.

155. J. Petró, A. Bóta, K. László, H. Neyer, E. Kálmán, I. Dódonyi; Appl. Catal. A: Gen. 190 (2000) 73.
156. R. J. Farrauto, C.H. Bartholomew; Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, Blackie Academic and Professional Ltd, (1997).
157. P. Russ, 136–321 (1959)-C 1964 Nr. 27. 2275.
158. F. P. Dousek, J. Jansta, J. Riha; Collect. Czech. Chem. Commun. 31 (1966) 457.
159. D.A.S. 1 175 891 (1962).
160. F.P. 1549 546 VARTA.
161. J.I. Macnab, R.B. Anderson, J. Catal. 29 (1973) 338.
162. J. Petró, L. Hegedűs, I. E. Sajó; Appl. Catal. A: Gen. 308 (2006) 50.
163. H. Remy, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, II. Band, Akademische Verlag, Leipzig, (1954), p. 26.
164. F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, Catal. Today 11 (1991) 173.
165. E. Manasse; Att. Soc. Toscana Sci. Nat. 24 (1915) 92.
166. F. Winter: Hydrotalcite-based catalysts for the synthesis of Methyl Isobutyl Ketone - Disszertáció, 2006;  
<http://igitur-archive.library.uu.nl/dissertations/2006-0316-200316/c1.pdf>;  
utolsó letöltés ideje: 2013. 10. 28.
167. W. Feitknecht; Helv. Chim. Acta 25 (1942) 131.
168. R. Allmann; Acta Cryst. B24 (1968) 972.
169. H. F. W. Taylor; Miner. Mag. 37 (1969) 338.
170. G. Centi, S. Perathoner; Micropor. Mesopor. Mat. 107 (2008) 3.
171. D. Tichit, B. Coq; Cattech 7 (2003) 206.
172. A. Vaccari; Catal. Today 41 (1998) 53.
173. D. G. Evans, R. C. T. Slade; Structure and Bonding 119 (2006) 1.
174. D. Tichit, O. Lorrent, B. Coq, F. Prinetto, G. Ghiotti; Micropor. Mesopor. Mat. 80 (2005) 213.
175. I. Pausch, H. Lohse, K. Schurmann, R. Allmann; Clays Clay Min. 34 (1986) 507.
176. Y. You, G. F. Vance, D. L. Sparks, J. Zhuang, Y. Jin; J. Environ. Qual. 32 (2003) 2046.
177. S. Miyata; Clays Clay Miner. 31 (1983) 305.
178. S. Miyata; Clays Clay Miner. 28 (1980) 50.
179. J. I. Di Cosimo, V. K. Díez, C. R. Apesteguía; Appl. Clay Sci. 13 (1998) 433.
180. F. Prinetto, G. Ghiotti, R. Durand, D. Tichit; J. Phys. Chem. B. 104 (2000) 11117.
181. Cwik A.: Szilárd bázis katalizált reakciók vizsgálata Ph.D. értekezés 2005.
182. A. Béres, I. Pálkó, I. Kiricsi; React. Kin. Catal. Lett. 59 (1996) 47.
183. J. C. A. A. Roelofs, D. J. Lensveld, A. J. van Dillen, K. P. de Jong; J. Catal. 203 (2001) 184.
184. M. R. Kang, H. M. Lim, S. C. Lee, S.-H. Lee, K. J. Kim: Layered Double Hydroxide and its Anion Exchange Capacity; <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2997>;  
utolsó letöltés ideje: 2013. 10. 28.
185. F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit; Micropor. Mesopor. Mat. 39 (2000) 229.
186. A. Béres, I. Pálkó, I. Kiricsi, J. B. Nagy, Y. Kiyozimi, F. Mizukami; Appl. Catal. A: Gen. 182 (1999) 237.

187. O. Lebedeva, D. Tichit, B. Coq; Appl. Catal. A: Gen. 183 (1999) 61.
188. F. Kooli, C. Depège, A. Ennaqadi, A. de Roy, J. P. Besse; Clays Clay Miner. 45 (1997) 92.
189. W. T. Reichle; Chemtech. 1 (1986) 58.
190. M. C. Richardson: Layered Double Hydroxid as anion- and cation- exchanging materials, Ph.D értekezés, 2007., University of North Texas,  
[http://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc3623/m2/1/high\\_res\\_d/dissertation.pdf](http://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc3623/m2/1/high_res_d/dissertation.pdf);  
utolsó letöltés ideje: 2013. 10. 28.
191. J. L. Shumaker, C. Crofcheck, S. A. Tackett, E. Santillan-Jimenez, T. Morgan, Y. Ji, M. Crocker, T. J. Toops; Appl. Catal. B: Environ. 82 (2008) 120.
192. L. van der Ven, M. L. M. van Gemert, L. F. Batenburg, J. J. Keern, L. H. Gielgens, T. P. M. Koster, H. R. Fisher; Appl. Clay Sci. 17 (2000) 25.
193. J. Wang, A. G. Kalinichev, R. J. Kirkpatrick, X. Hou; Chem. Mater. 13 (2001) 145.
194. N. Bejoy; Resonance 6 (2001) 57.
195. J. H. Choy, S. Y. Kwak, J. S. Park, Y. J. Jeong; J. Mater. Chem. 11 (2001) 1671.
196. N. K. Lazaridis, T. A. Pandi, K. A. Matis; Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 2209.
197. S. Komarneni, N. Kozai, R. Roy; J. Mater. Chem. 8 (1998) 1329.
198. S. O' Leary, D. O' Hare, G. Seeley; Chem. Commun. 14 (2002) 1506.
199. A. Mastalir, Z. Kiraly; J. Catal. 220 (2003) 372.
200. A. E. Palomares, J. G. Prato, F. Marquez, A. Corma; Appl. Catal. B: Environ. 41 (2003) 3.
201. J. C. A. A. Roelofs, A. J. van Dillen, K. P. de Jong; Catal. Today 60 (2000) 297.
202. D. Tichit, M. H. Lhouty, A. Guida, B. Chiche, F. Figueras, A. Auroux, D. Bartalini, E. Garrone; J. Catal. 151 (1995) 50.
203. M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Veltý; Green Chem. 4 (2002) 474.
204. S. Miyata; Clays Clay Miner. 23 (1975) 369.
205. V.R.L. Constantino, T. J. Pinnavaia; Inorg. Chem. 34 (1995) 883.
206. S. Aisawa, Y. Ohnuma, K. Hirose, S. Takahashi, H. Hirahara, E. Narita; Appl. Clay Sci. 28 (2005) 137.
207. E. Narita, P. Kaviratna, T. J. Pinnavaia; Chem. Lett. 20 (1991) 805.
208. J. T. Klopprogge, L. Hickey, R. L. Frost; J. Solid State Chem. 177 (2004) 4047.
209. F. M. Labajos, V. Rives, M. A. Ulibarri; J. Mater. Sci. 27 (1992) 1546.
210. P. Fejes, J. B. Nagy, K. Kovács, Gy. Vankó; Appl. Catal. A: Gen. 145 (1996) 155.
211. G. Bellussi, A. Carati, M. G. Clerici, A. Esposito, Proc. of the 5<sup>th</sup> Symposium on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Louvain la Neuve, Belgium (1990) 201.
212. G. Bellussi, G. Maddinelli, A. Carati, A. Gevasini, R. Millini, 9<sup>th</sup> Int. Zeolite Conf., Montreal, Canada, 1992, Poster A-8.
213. H. G. Karge, H. K. Beyer; Stud. Surf. Sci. Catal. 69 (1991) 43.
214. E. D. Dimotakis, T. J. Pinnavaia; Inorg. Chem. 29 (1990) 2393.
215. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska; Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603.
216. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller; J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
217. K. Fogar, J. Sanders, D. Seddon; Zeolites 4 (1984) 337., PDF 37-0359, PCPDFWIN Version 2.3 JCPDS-ICDD 2002.

218. B. Li, S. Li, Y. Wang, N. Li, X. Liu, B. Li; *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 1030.
219. Z. Yaakob, M. N. S. Kumar, M.A. Ibrahim, W. R. W. Daud, A. A. H. Kadhum; *Eur. J. Sci. Res.* 28 (2009) 141.
220. X. Du, X. Su, Y. Wang, J. Li; *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 660.
221. G. Ervin, E. F. Osborn; *J. Geol.* 59 (1951) 381.
222. K. K. Kelley; *U.S. Bur. Mines Bull.* (1960) 584.
223. L. Candela, D. D. Perlmutter; *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 694.
224. J. Perić, R. Krstulović, M. Vućak; *J. Therm. Anal.* 46 (1996) 1339.
225. K. J. D. MacKenzie, J. Temuujin, K. Okada; *Thermochim. Acta* 327 (1999) 103.
226. B. Zhu, B. Fang, X. Li; *Ceram. Int.* 36 (2010) 2493.
227. S. Serena, M. A. Raso, M. A. Rodríguez, A. Caballero, T. J. Leo; *Ceram. Int.* 35 (2009) 3081.
228. Z. Yuan, L. Wang, J. Wang, S. Xia, P. Chen, Z. Hou, X. Zheng; *Appl. Catal. B: Environ.* 101 (2011) 431.
229. H.-Y. Zeng, Z. Feng, X. Deng, Y.-Q. Li; *Fuel* 87 (2008) 3071.
230. S. Sasaki, K. Fujino, Y. Takeuchi; *Proc. Jpn. Acad.* 55 (1979) 43.; PDF 71-1176, PCPDFWIN Version 2.3 JCPDS-ICDD 2002.
231. H.-W. Olfs, L. O. Torres-Dorante, R. Eckelt, H. Kosslick; *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 459.
232. M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, F. J. Urbano; *Mater. Lett.* 46 (2000) 309.
233. A. Geyer, W. Eysel; *Mineral. Petrograph. Inst. Univ. Heidelberg, Germany ICDD Grant-in-Aid* (1989); PDF 41-0254, PCPDFWIN Version 2.3 JCPDS-ICDD 2002.
234. W. T. Reichle, S. Y. Kang, D. S. Everhardt; *J. Catal.* 101 (1986) 352.
235. F. Rey, V. Fornes, J. M. Rojo; *Faraday Trans.* 88 (1992) 2233.
236. A. R. Auxilio, P. C. Andrews, P. C. Junk, L. Spiccia, D. Neumann, W. Raverty, N. Vanderhoek; *Polyhedron* 26 (2007) 3479.
237. J. M. R. Mercury, P. Pena, A. H. Aza; *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 3728.
238. K. Parida, J. Das; *J. Mol. Catal. Chem.* 151 (2000) 185.
239. L. Pesic, S. Salipurovic, V. Markovic, D. Vucelic, W. Kagunya, W. Jones; *J. Mater. Chem.* 2 (1992) 1069.
240. R. L. Frost, S. J. Palmer, L.-M. Grand; *J. Therm. Anal. Cal.* 100 (2010) 981.