DOKTORI (PH. D) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

MIKRO- ÉS MEZOPÓRUSOS KATALIZÁTOROK ALKALMAZÁSA GLICERIN REAKTÍV DESZTILLÁCIÓJÁBAN

MÉSZÁROS SZILVIA

TÉMAVEZETŐK:

DR. HALÁSZ JÁNOS

DR. PÁLINKÓ ISTVÁN

KÖRNYEZETTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA

ALKALMAZOTT ÉS KÖRNYEZETI KÉMIAI TANSZÉK

SZERVES KÉMIAI TANSZÉK

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

SZEGED

2013

BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS

Az Európai Unió környezetvédelmi politikájának köszönhetően a bioüzemanyagok, így a biodízel használata is terjed. A jelenleg alkalmazott gyártási technológiák során a biodízel mellett 10 tömeg% glicerin keletkezik melléktermékként, amelynek további ipari felhasználása szükséges annak érdekében, hogy a biodízelgyártás költségeit csökkenteni lehessen. A növekvő biodízelgyártás a glicerinpiac túltelítettségéhez vezethet, melynek következtében a glicerin ára csökkenni fog, ami már a közeljövőben hulladékgazdálkodási problémát okozhat. Ennek elkerülése végett szükséges, hogy a glicerint értékesebb termékekké alakítsuk.

Munkám célja az volt, hogy megfelelő módszert, katalizátort és reakciókörülményeket találjak ahhoz, hogy glicerinből hasznos és piacképes termékeket állítsak elő.

Ehhez a dehidratációt választottam, amit reaktív desztillációs eljárással valósítottam meg. A módszer lehetővé teszi a termékek folyamatos elválasztását, így a köztitermékek szelektivitása növelhető. Ilyen módon nagymennyiségű acetol és akrolein állítható elő, melyek – különösen az utóbbi – napjainkban értékes termékeknek számítanak.

Az alkalmazott katalizátorok között voltak módosított ZSM-5 zeolitok, új típusú, nem piroforos Raney-nikkelek és hidrotalcit típusú réteges kettőshidroxidok (layered double hydroxide (LDH)) hőkezelésével nyert keverékoxidok.

KÍSÉRLETI RÉSZ

A NaZSM-5 tetrapropilammónium-bromid templát használatával készült. A templát kiégetése után folyadékfázisú ioncserével alakítottam ki a Cr- és NiZSM-5-f mintákat. A kalcinált NaZSM-5-ből NH_4^+-ioncserével, majd az NH_3-eltávozásával megkaptam a HZSM-5-öt, melyből szilárdfázisú ioncserével állítottam elő a Cu- és Ni-tartalmú katalizátorokat. A Ti-ZSM-5 szintézise izomorf szubsztitúcióval történt.

Az új típusú Raney-nikkel katalizátorokat készen kaptuk a feltalálóktól azért, hogy különböző reakciókban teszteljük őket. A szintézis során Ni-Al ötvözetporból, a szokásosnál enyhébb körülmények között, NaOH-dal részben kioldották az Al-ot, majd néhány mintát hőkezeltek. Az így kapott anyagok Al-oxihidrát hordozóra vitt nikkel-alumíniumnak [NiAl-Ni_2Al_3/AlxOHy]) (RNi-222A, -222B, -222C), illetve – ha az alumíniumot szilícium helyettesíti (RNi-212) – Si hordozóba ágyazott Ni-szilicidnek tekinthetők.

A hidrotalcitokat együttes lecsapással állítottam elő, ami azt jelenti, hogy lúgos körülmények között összecsepegtettem az $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$+$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ és Na_2CO_3+NaOH vizes oldatait, így megkaptam a MgAl hidrotalcitot. A módosító fémeket (Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}) az Al^{3+}, illetve Mg^{2+} 10 mólszázalékának helyettesítésével vittem a szerkezetbe. A mosott, szűrt, szárított mintákból hőkezeléssel (400 °C, 500 °C, 600 °C) alakítottam ki az egyes keverékoxidokat.

A reaktív desztillációt egy duplanyakú gömblombikban valósítottam meg, melyhez hűtőt csatlakoztattam, és az itt kondenzálódott termékeket jéggel hűtött gyűjtőlombikban fogtam fel. 120 perc reakcióidő elteltével meghatároztam a desztillátum és a desztillációs maradék tömegét és térfogatát. A használt katalizátort elválasztottam, mostam, majd – a katalizátor típusától függően – különböző módon regeneráltam.

A katalizátorként alkalmazott anyagokat röntgendiffraktometriával (XRD), termikus analitikai (TG) és nitrogénadszorpciós módszerekkel (BET) jellemeztem, míg a keletkező termékeket és a desztillációs maradékban lévő vegyületeket gázkromatográfiásan analizáltam.

ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. A röntgendiffrakciós és termikus mérésekkel bizonyítottam, hogy termostabilis és kristályos H-, Ti-, Cr-, Cu- és NiZSM-5 katalizátorokat sikerült előállítani, melyek magas hőmérsékletű oxidációval regenerálhatók voltak.

A BET mérések alapján elmondható, hogy a szilárdfázisú ioncserével előállított minták mezopórusosak, míg a többi mintában a résszerű mezopórusok mellett mikropórusok is azonosíthatók. A szilárdfázisú ioncsere során keletkező CuO és NiO klaszterek részben elzárják a csatornákat, ezzel csökkentik a fajlagos felületet. A használat során a ZSM-5 minták fajlagos felülete jelentősen, kristályossága kismértékben csökkent, valamint a CuZSM-5 mintákban a CuO átalakult Cu_2O-dá, amely a regenerálás folyamán részben visszaalakult CuO-dá.

2. Megállapítottam, hogy az alumíniumtartalmú Raney-nikkel katalizátorminták szerkezete nem változott 50 °C és 120 °C között, míg a 120−320 °C hőmérséklettartományban szerkezetváltozás ment végbe. A reakció során az intermetallikus fázis elvált az Al-oxihidrátok különböző formáitól, így a minták elvesztették a Raney-nikkelre jellemző szerkezetet.

A hőkezelés során a gibbsit, a bayerit és a nordstrandit egy része átalakult böhmitté, melynek kisebb a részecskemérete, s így nagyobb a fajlagos felülete. További hőmérsékletemelés hatására (600 °C) a trihidrátok és a böhmit Al_2O_3-dá alakult, így az alumínium-nikkel aránya nő. A BET izotermák lemezes részecskék, és résszerű mezopórusok jelenlétét mutatták az összes Raney-nikkel mintában. Az alacsonyabb hőmérsékleten kezelt mintákban mikropórusok jelenléte is megfigyelhető volt.

3. Mérési eredményeim azt mutatták, hogy a Si-tartalmú Raney-nikkel a hőkezelés hatására 600 °C-ig nem változott. A dehidratációs reakció során sem történt semmilyen szerkezetváltozás vagy fázisszétválás. Az anyag levegőben történő kalcinálással egyszerűen regenerálhatónak bizonyult.

4. A MgAl- és NiMgAl-LDH-ból hőkezeléssel keverékoxidokat állítottam elő, melyek a dehidratációs reakció során rehidratálódtak, azaz visszanyerték eredeti szerkezetüket. Azt találtam, hogy a minták újrakalcinálásával nyert keverékoxidok glicerin dehidratációban nyújtott aktivitása és szelektivitása hasonló volt, mint a frissen előállított és kalcinált mintáké. Azaz a rehidratálódás utáni újrakalcinálás hatékony regenerálási módnak mutatkozott.

A $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3)\cdot 4H_2O$ röntgendiffrakciós képe hidrotalcit (HT) típusú réteges kettős hidroxidok keletkezését bizonyítja. A módosítatlan, illetve Ni-tartalmú hidrotalcitok jól kristályosodtak, míg a többi (Cu-, Cr-, CuCr-HT) minta vesztett kristályosságából. A réteges szerkezet a hőkezelés hatására összeomlott, és már 400 °C-on keverékoxid alakult ki. A Cu^{2+} and Cr^{3+} módosítók szerkezetbe vitele csökkentette az anyag stabilitását, azok lebomlása már alacsonyabb hőmérsékleten megkezdődött. A MgO részecskemérete nőtt, csökkentve a fajlagos felületet.

5. Megállapítottam, hogy a Si-tartalmú Raney-Ni minta katalizátorként viselkedett. Nagy konverziót és acetolszelektivitást mutatott, és ezt a tulajdonságát megőrizte a regenerálás után is.

6. Méréseimmel bizonyítottam, hogy a ZSM-5 és a MgAl- és NiMgAl minták katalizátorként viselkedtek a glicerin dehidratációs reakcióiban, bár aktivitásuk nem volt túl nagy.

CrZSM-5 jelenlétében akrolein, HZSM-5 esetén akrolein és acetol, NiZSM-5 és Ti-ZSM-5 hatására acetaldehid, míg CuZSM-5 katalizátor használatával acetol volt a fő termék, közepes vagy alacsony konverzió mellett. Regenerálás után az aktivitás kismértékben csökkent, valamint a degradációs-polimerizációs termékek aránya nőtt.

A MgAl és NiMgAl keverékoxid katalizátorok közepesen aktívak, de emellett nagy az acetolszelektivitásuk.

7. Bár a Cu- és Cr-tartalmú keverékoxidok mind a konverziót, mind az acetol-szelektivitást tekintve meglehetősen hatékonyak voltak a glicerin dehidratálásában, az eredeti lamellás szerkezetet nem sikerült teljesen visszaállítani, így ezeket a mintákat regenerálni sem lehetett.

AZ EREDMÉNYEK GYAKORLATI JELENTŐSÉGE

A doktori értekezés témájának környezeti kémiai jelentősége van, bár eredményei az alapkutatás körébe tartoznak. Az aktivitást, szelektivitást és a regenerálhatóságot is figyelembe véve a Si-tartalmú Raney-nikkel és a MgAl, illetve NiMgAl keverékoxidok bizonyultak ígéretes katalizátoroknak. Bár egyes minták egyetlen reakciót tekintve nagy aktivitást és szelektivitást mutattak, de a reakció közben maguk is átalakultak és regenerálhatónak sem bizonyultak, így katalizátornak sem tekinthetők.

AZ ÉRTEKEZÉS ANYAGÁHOZ KAPCSOLÓDÓ KÖZLEMÉNYEK

1. **Sz. Mészáros**, J. Halász, I. Kiricsi
   Reactive distillation of glycerol in the presence of hydrotalcite base catalysts.
   Proc. 14th Zeolite Meeting of the Polish Zeolite Association (2007) pp. 279−285.,
   ISBN: 978-83-60514-05-4

2. **Sz. Mészáros**, J. Halász, I. Kiricsi
   Chemical utilization of glycerol by reactive distillation method (A glicerin kémiai hasznosítása reaktív desztillációs módszerekkel).
   Proc. 14th Symposium on Analytical and Environmental Problems (2007) pp. 330−334.,
   ISBN: 978-963-87720-0-8

3. **Sz. Mészáros**, J. Halász, I. Kiricsi
   Reactive distillation of glycerol in the presence of different porous type catalysts.
   Stud. Surf. Sci. Catal., 174 (2008) 1191−1194.
   IF: 0.865

4. **Sz. Mészáros**, J. Halász, Z. Kónya, P. Sipos, I. Pálinkó
   Reconstruction of calcined MgAl- and NiMgAl-layered double hydroxides during glycerol dehydration and their recycling characteristics.
   Appl. Clay Sci., 80-81 (2013) 245−248.
   IF: 2.345

5. M. Sipiczki, V. Bugris, **Sz. Mészáros**, J. Török, D.F. Srankó, Á. Tasi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, J. Halász, P. Sipos, I. Pálinkó
   Layered double hydroxides - peculiar composite materials that can be easily functionalised further.
   In: M. Melník, P. Segľa, M. Tatarko
   Recent Developments in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry
   Bratislava: Slovak Technical University Press (2013) pp. 324−342.,
   ISBN: 978-80-227-3918-4

6. **Sz. Mészáros**, J. Halász, Z. Kónya, P. Sipos, I. Pálinkó
   Search for a Raney-Ni type catalyst efficient in the transformation of excess glycerol into more valuable products.
   Catal. Commun., 43 (2014) 116–120.
   IF: 2.915

AZ ÉRTEKEZÉS ANYAGÁHOZ KAPCSOLÓDÓ KONFERENCIAMEGJELENÉSEK

1. **Sz. Mészáros**, J. Halász, I. Kiricsi
   Catalytic transformations of glycerol: reactive distillation in the presence of hydrotalcite-based catalysts.
   The 14th Zeolite Forum,
   Kocierz, Poland, 16-21 September 2007 (oral presentation)

2. **Sz. Mészáros**, J. Halász, I. Kiricsi
   Chemical utilization of glycerol by reactive distillation method (A glicerin kémiai hasznosítása reaktív desztillációs módszerekkel).
   The 14th Symposium on Analytical and Environmental Problems,
   Szeged, Hungary, 24 September 2007 (poster presentation)

3. **Sz. Mészáros**
   Glicerin reaktív desztillációja pórusos katalizátorok jelenlétében.
   Katalízis Munkabizottsági Ülés,
   Szeged, Hungary, 21 May 2008 (oral presentation)

4. **Sz. Mészáros,** J. Halász, I. Kiricsi
   Reactive distillation of glycerol in the presence of different porous type catalysts.
   The 4th Federation of European Zeolite Association Conference,
   Book of Abstracts (2008),
   Paris, France, 2-5 September 2008 (poster presentation)

5. **Sz. Mészáros**, J. Halász, A. Janó, I. Kiricsi
   Glycerol transformation by reactive distillation in the presence of impregnated hydrotalcites and mixed oxides.
   The 3th Czech-Italian-Spanish Trilateral Meeting on Catalysis and Micro/Meso-porous Materials joint with 9th National Conference on Science and Technology of Zeolites,
   Book of Abstracts (2009), ISBN: 978-88-86038-58-4,
   Acireale, Italy, 21-25 June 2009 (oral presentation)

6. **Sz. Mészáros**, J. Halász, A. Janó, I. Kiricsi
   Catalytic transformation of glycerol in reactive distillation in the presence of modified hydrotalcites and zeolites.
   The 16th International Zeolite Conference joint with 7th International Meso-structured Materials Symposium,
   Book of Abstracts (2010) p. 242., ISBN: 978-88-89976-29-6,
   Sorrento, Italy, 4-9 July 2010 (poster presentation)

7. Zs. Ferencz, **Sz. Mészáros,** J. Halász
   Catalytic transformation of glycerol in reactive distillation in the presence of modified mesoporous catalysts.
   The 10th Pannonian International Symposium on Catalysis,
   Book of Abstracts (2010) pp. 149–150., ISBN: 978-83-929430-3-7,
   Kraków, Poland, 29 August–2 September 2010 (poster presentation)

8. J. Halász, **Sz. Mészáros,** Zs. Ferencz
Reactive distillation of glycerol in the presence different type of catalysts.
15th Congress on Catalysis,
Book of Abstracts (2012)
Munich, Germany, 1–6 July 2012 (poster presentation)

9. **Sz. Mészáros**, J. Halász, Z. Kónya
Utilization of mixed-oxides in the reactive distillation of glycerol.
11th Pannonian International Symposium on Catalysis,
Proceedings (2012) pp. 83–84., ISBN: 97-8-3-900554-71-2,
Obergurgl, Austria, 3–7 September 2012 (oral presentation)

10. **Sz. Mészáros**, J. Halász, I. Pálinkó, Z. Kónya
Use of zeolite ZSM5 and hydrotalcite based mixed oxides in the dehydtarion of glycerol.
The 17th International Zeolite Conference,
Book of Abstracts (2013) p. 280., ISBN: 978-5-903391-97-4,
Moscow, Russia, 7–12 July 2013 (poster presentation)

EGYÉB KÖZLEMÉNYEK ÉS KONFERENCIAMEGJELENÉSEK

1. M. Mohl, **Sz. Mészáros**, J. Halász
Catalytic treatment of chlorobenzene and chlorobenzene derivatives.
8th International Symposium on Interdisciplinary Regional Research,
CD edition (2005) p. 3., EEP15
Szeged, Hungary, 19-21 April 2005 (poster presentation)

2. J. Halász, **Sz. Mészáros**, I. Hannus
Hydrodechlorination of chlorophenols over Pt- and Co-containing ZSM-5 zeolites,
React. Kinet. Catal. Lett., 87 (2006) 359−365.
IF: 0.408

3. **Sz. Mészáros**, J. Halász, M.F. Casula, S. Marras, I. Hannus
Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols over Pt-containing zeolite catalysts.
Proc. 8th Pannonian International Catalysis Symposium (2006) pp. 293–294.,
ISBN: 963 06 0138 9
Szeged, Hungary, 4-7 July 2006 (poster presentation)

4. **Sz. Mészáros**, H. Katona, J. Halász, I. Hannus
Hydrodechlorination of chlorophenols over Pt-containing zeolites: characterization of the fresh and used catalyst samples.
Proc. 13th Zeolite Meeting of the Polish Zeolite Association (2006),
ISBN: 83-921505-7-0
Polańczyk, Poland, 10-15 September 2006 (oral presentation)

5. **Sz. Mészáros**, J. Halász, M.F. Casula, S. Marras, I. Hannus
Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols over Pt-containing zeolite catalysts.
Proc. 13th Symposium on Analytical and Environmental Problems (2006) pp.156−161., ISBN: 963-06-1205-4,
Szeged, Hungary, 25 September 2006 (poster presentation)

6. Sz. Harnos, **Sz. Mészáros**, J. Halász
Application of new-type Raney-Ni catalysts to detoxification of chlorine containing compounds (Új-típusú Raney-Ni katalizátor alkalmazása klórtartalmú szerves vegyületek ártalmatlanítására).
Proc. 15th Symposium on Analytical and Environmental Problems (2008) pp. 447−451., ISBN: 978-963-482-903-4,
Szeged, Hungary, 22 September 2008 (poster presentation)

7. I. Hannus, **Sz. Mészáros**, M. Búza and J. Halász
IR spectroscopic study of the hydrodechlorination of 2- chlorophenol over noble metal containing zeolites.
The 29th European Congress on Molecular Spectroscopy
Book of Abstracts (2008)
Opatija, Croatia, 1–5 September 2008 (poster presentation)

8. I. Hannus, **Sz. Mészáros**, M. Búza, J. Halász
IR spectroscopic study of the hydrodechlorination of 2- chlorophenol over noble metal containing zeolites.
Reac. Kinet. Catal. Lett., 96 (2009) 405−411.
IF:0.516

Közleményszám:

összes: 11 **az értekezéshez kapcsolódó: 6**

Hatástényező:

összes: 7,049 **az értekezéshez kapcsolódó: 6,125**