

Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar



A levulinsav és származékainak értéknövelő heterogén katalitikus átalakítása

Novodárszki Gyula Tibor

Doktori értekezés tézisei

Környezettudományi Doktori Iskola
Környezetkémia Doktori Program

A doktori iskola vezetője: Dr. Jánosi Imre, egyetemi tanár

Programvezető: Dr. Turányi Tamás, egyetemi tanár

Témavezető: Dr. Rosenbergné Mihályi Magdolna, tudományos főmunkatárs

Dr. Dibó Gábor, egyetemi docens

MTA Természettudományi Kutatóközpont
Anyag- és Környezetkémiai Intézet

Budapest, 2019

Bevezetés és célok

Napjainkban a fosszilis eredetű széntartalmú anyagok (kőszén, kőolaj, földgáz) az energia és a vegyi anyagok előállításának elsődleges energia- és szénforrásai. A fosszilis eredetű szerves anyagok kémiai energiájának átalakítását más energiaformába, hővé, mechanikai- vagy elektromos energiává, környezetre káros hatások kísérik. Környezetünk állapotromlását csak úgy tudjuk lassítani, ha a fosszilis energiaforrások hasznosítását növekvő mértékben a kimeríthetetlen és megújuló energiaforrások, mint biomassa, víz-, szél-, nap- és geotermikus energia, használatával helyettesítjük. Az is fontos, hogy a vegyipar is minél inkább megújuló szénforrásokat, biomasszát vagy szén-dioxidot alkalmazzon nyersanyagként. Európai Uniósi irányelv, hogy 2030-ra a felhasznált energia 32 %-a megújuló energia kell, hogy legyen. A közlekedésben használt üzemanyagok megújuló energiatartalmát 14 %-ra kell növelni.

A lignocellulóz típusú biomassa a legnagyobb mennyiségben elérhető megújuló szerves anyag, melynek közvetlenül táplálékként vagy takarmányként nem hasznosítható része elegendő a vegyipar szénforrás szükségletének kielégítésére. Fő összetevői a szénhidrát-polimerek (cellulóz és hemicellulóz), amelyek kémiai/biokémiai eljárással először egyszerű cukrokká, majd pedig alkoholokká, furfurol származékokká és karbonsavakká, ún. platform vegyületekké alakíthatók. A kutatás-fejlesztés időszerű és fontos feladata a lignocellulóz vegyipari hasznosításának tudományos és technológiai megalapozása.

A levulinsav (LA, 4-oxopentánsav) keto- és karboxilcsoportot tartalmazó, kis molekulatömegű szerves sav, mely ígéretes platform molekula. Az LA előállítása gazdaságosan megvalósítható növényi biomassa savkatalizált hidrolízisével. Napjainkban már kereskedelmi mennyiségben állítják elő, az ún. „Biofine” eljárással. Reaktív funkciós csoportjainak köszönhetően viszonylag egyszerűen továbbalakítható, oxigéntartalma pedig hidroxidoxigénező (HDO) katalizátorok alkalmazásával csökkenthető. A katalitikus hidrogénezés, hidrogenolízis és dehidratálás kulcsfontosságú reakciók a platformvegyületek értéknövelő átalakításában. Az LA konszekutív katalitikus hidrogénezési és dehidratálódási lépéseken keresztül akár ipari léptékben is értékesebb vegyi anyagokká alakítható át. Gamma-valerolakton (GVL) közti-terméken keresztül ipari alapanyagok, például polimer komponensként hasznosítható pentán-1,4-diol (1,4-PD), valamint üzemanyagként és oldószerként is használható 2-metil-tetrahidrofurán (2-MTHF), pentánsav-észterek, alkoholok és alkánok állíthatók elő. A katalizátor és a reakcióparaméterek megfelelő megválasztásával az LA katalitikus hidrokonzverziója megállítható a GVL képződésénél. A GVL megújuló, környezetbarát

oldószer, élelmiszer- és üzemanyag adalékként használható, valamint alapanyaga lehet illatszerek és kozmetikumok gyártásának.

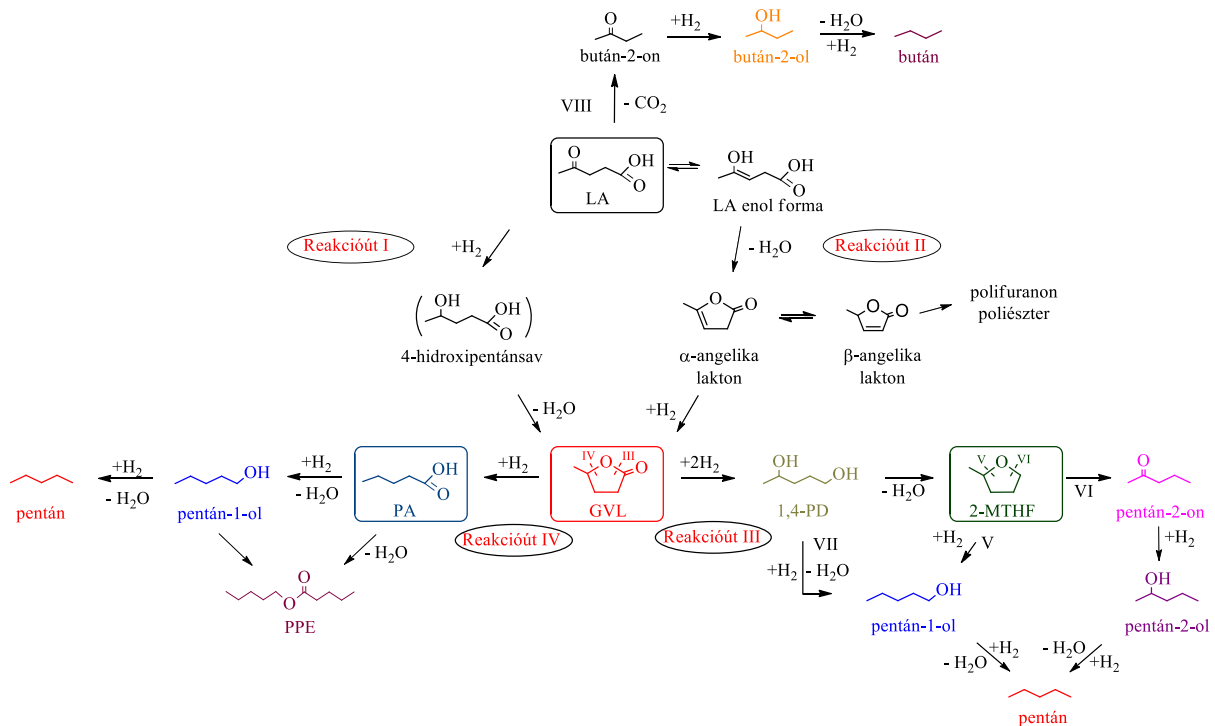
Az LA hidrokonzverzióját oxidhordozós, nemesfémeket nem tartalmazó heterogén katalizátorokon vizsgáltam, gáz- és folyadékfázisú reakciókban. Redukálószerként hidrogén gázt használtam. A hidrogén előnyös reaktáns, mivel megújuló energia, pl. napenergia alkalmazásával is elő lehet állítani, és könnyen el lehet választani a reakciók folyékony termékeitől. Céлом az volt, hogy az LA hidrokonzverzió reakcióhálóját megismerjem, összefüggéseket tárjak fel a bifunkciós katalizátorok savassága, a hordozott fém tulajdonsága és katalitikus viselkedése között, és végeredményben, a katalitikus mechanizmust mélyrehatóbban megismerjem és megértsem.

Módszerek

A heterogén katalitikus hidrokonzverzió vizsgálatához állóágyas, átáramlásos csőreaktort alkalmaztam. A reakció-hőmérsékletet 200–300 °C, a nyomást 1–30 bar, a térsébséget 0,1–1 ($\frac{g_{\text{katalizátor}}}{g_{\text{reaktáns}}}$) óra tartományból választottam meg. A H₂/reaktáns mólarány rendre 12 volt. Impregnálással Co- és Ni-sók vizes oldatát használva hordozós Co- és Ni-katalizátorokat készítettem. Hordozóként SiO₂, γ -Al₂O₃ és H-Beta zeolitot alkalmaztam. Az impregnált hordozót kalcináltam, majd a reaktorban a katalitikus mérések előtt *in situ* redukáltam. A redukció folyamatát hőmérséklet-programozott redukciós (H₂-TPR) módszerrel vizsgáltam. A katalizátorok fajlagos felületét nitrogénadszorpciós izotermájukból számítottam ki a BET módszer alkalmazásával. A katalizátorok fémtartalmát atomabszorpciós spektroszkópiával (AAS) határoztam meg. A hordozók felületén kialakult kristályos fém-oxid és fém fázisokat röntgen pordiffraktométerrel azonosítottam (XRD). A részecskék átlagos méretét a pordiffraktogramból a Scherrer-egyenlettel számítottam ki valamint a fém diszperzitásból. A fémdiszperzitás meghatározására a hidrogén-adszorpciós kapacitást használtam. A hidrogén-adszorpciós kapacitást hőmérséklet-programozott H₂ deszorpcióval (H₂-TPD) mértem. A katalizátorok savasságát az adszorbeált piridin infravörös spektrumával jellemeztem (FT-IR).

Kutatási eredmények

A tézisekben összegzett kutatási eredmények jobb megértését szolgálja az LA és GVL átalakulások itt bemutatott, valószínűsített reakcióhálóját.



Tézisek

1. Kimutattam, hogy a redukált katalizátorok fém (Co_n^0 , Ni_n^0) centrumok mellett Lewis-sav centrumokat is tartalmaznak. A Lewis-sav centrumok a redukálatlan kobalt- és nikkell-oxid alakulatok és a szilícium-dioxid hordozó kölcsönhatásában keletkeznek. Ezek a centrumok dehidratálási reakciókat katalizálnak.

(Az értekezés alapjául szolgáló 1. és 3. közleményben publikálva.)

2. Igazoltam, hogy az LA-ból dehidratáló (sav) és hidrogénező (fém) tulajdonságú katalizátoron angelika-lakton köztiterméken keresztül képződik a γ -valerolakton (GVL). A levulinsav karbonil csoportjának hidrogénezésekor képződő 4-hidroxi-pentánsav köztiterméken át lejátszódó GVL képződés lehetőségét kizártam.

(Az értekezés alapjául szolgáló 1. és 3. közleményben publikálva.)

3. Elsőként mutattam ki az LA kemisorpciójában képződő felületi karboxilát anionokat Co/SiO₂ katalizátoron. A katalizátoron adszorbeált LA FT-IR spektrumában az 1576 és az 1442 cm⁻¹ hullámszámú sávokat a karboxilát csoport aszimmetrikus (ν_{as}(COO⁻)) és szimmetrikus (ν_s(COO⁻)) vegyértékrezgéséhez rendeltem. Az adszorpciós helyek a hordozóval kölcsönhatásban álló kobalt/kobalt-oxid képződmények lehetnek, mivel karboxilát anionok nem képződnek az LA és az SiO₂ hordozó kölcsönhatásában.

(Az értekezés alapjául szolgáló 1. közleményben publikálva.)

4. Rámutattam arra, hogy a kobalt-oxid Lewis-sav/Lewis-bázis (Co-kation/oxid anion) centrumain az LA heterolitikus disszociációja játszódik le és felületi levulinát anion, és proton képződik. Valószínűsítettem, hogy a levulinát enol formája, a 4-hidroxi-3-pentenoát a GVL képződésre vezető aktivált alakulat. A 4-hidroxi-3-pentenoátból egy vízmolekula kilépését követő intramolekuláris gyűrűzáródással α-angelika-lakton képződik. Az angelika-lakton gyűrű szén-szén kettős kötésének fém Co_n⁰ centrumokon lejátszódó hidrogénezésével GVL keletkezik.

(Az értekezés alapjául szolgáló 1. közleményben publikálva.)

5. Kimutattam, hogy Co/SiO₂ és Co/Al₂O₃ katalizátorokon a reakciókörülmények megfelelő megválasztásával az LA hidrokonzverziója a GVL képződésénél megállítható. A frissen redukált katalizátor fém centrumain nemcsak az angelika-lakton hidrogéneződése, hanem a képződő GVL észterkötés (O-(C=O)) hidrogenolízise is lejátszódik. Pentán-1,4-diol (1,4-PD) képződik, amely dehidratálást követő gyűrűzáródással 2-metil-tetrahidrofuránná (2-MTHF) alakul. A katalitikus reakcióban kialakuló felületi karboxilát alakulatok csökkentik a katalizátor hidrogénező aktivitását, gátolják a GVL továbbalakulását.

(Az értekezés alapjául szolgáló 1. közleményben publikálva.)

6. Bizonyítottam, hogy az LA hidrokonzverziójában állandósult állapotban SiO₂- és Al₂O₃-hordozós kobalt katalizátorokon a fémes állapotú kobalt koncentrációjával nő a GVL képződés kezdeti sebessége. Ez arra utal, hogy a GVL képződés sebesség meghatározó lépése az angelika-lakton hidrogéneződése.

(Az értekezés alapjául szolgáló 1. közleményben publikálva.)

7. Rámutattam arra, hogy Co/SiO₂ katalizátoron a reakció-hőmérséklet emelésével az LA HDO reakciója a GVL képződéstől a 2-MTHF képződés irányába tolódik el. A hőmérséklet

emelésével csökken az aktív kobalt centrumok karboxilát borítottsága és ezáltal nő a katalizátor hidrogénező és GVL észterkötés hidrogenizáló aktivitása.

(Az értekezés alapjául szolgáló 1. közleményben publikálva.)

8. Kimutattam, hogy Co/Al₂O₃ katalizátoron az LA hidrokonzverziójában viszonylag széles hőmérséklet tartományban (200-300 °C) GVL a végtermék. A GVL gyűrűnyitása gátolt, mert a kobalt-oxid és a Lewis-savas γ -Al₂O₃ hordozó közötti erős kölcsönhatás miatt kicsi a katalizátor hidrogénező aktivitása.

9. Igazoltam, hogy nagy diszperzitású Ni/SiO₂ katalizátoron LA-ból a GVL képződés az elsődleges reakció. Továbbá kimutattam, hogy a tartózkodási idő és a nyomás változtatásával a GVL gyűrűnyitása irányítható. Nagy téridőnél, atmoszférikus nyomáson a GVL pentánsavvá (PA) alakul. Kimutattam, hogy Brönsted-sav centrumokat nem tartalmazó katalizátoron a pentánsav hidrogenolízis reakcióban képződik. Ugyanakkor nagyobb nyomáson (10-30 bar), az aktív fémcentrumok nagyobb hidrogén borítottságánál a GVL észterkötése (O-(C=O)) hasad, azaz két hidrogénmolekula felvételével pentán-1,4-diollá (1,4-PD) alakul. Az 1,4-PD a Lewis-sav helyeken dehidratálódik és 2-MTHF lesz a főtermék.

(Az értekezés alapjául szolgáló 3. közleményben publikálva.)

10. Igazoltam, hogy erős Brönsted-sav Co/H-Beta zeolit katalizátoron LA-ból, vagy GVL-ből pentánsav köztiterméken keresztül pentánsav keletkezik protonálódás/átrendeződés/deprotonálódás/hidrogéneződés mechanizmus szerint. Magasabb hőmérsékleten a pentánsav további redukálódásából pentán-1-ol, majd pent-1-én köztiterméken keresztül pentán képződik. A pentánsav és a pentán-1-ol reakciójában pentánsav-pentil-észter (PPE) keletkezik. Kimutattam, hogy a kisebb Co-diszperzitású SiO₂- és Al₂O₃-hordozós katalizátorok nem aktívak a pentánsavra vezető GVL átalakításban.

(Az értekezés alapjául szolgáló 1. közleményben publikálva.)

11. Igazoltam, hogy Co/SiO₂ katalizátoron pentán-2-ol termék főleg a 2-MTHF C-O kötés hasításával képződő pentán-2-on köztitermék hidrogénezésével nyerhető. Pentán-1-ol elsősorban 1,4-PD dehidratációját követő hidrogénezéssel képződik. Bizonyítottam, hogy a GVL átalakulásának elsődleges terméke a 2-MTHF, míg a pentán-1-ol másodlagos reakcióban keletkezik.

(Az értekezés alapjául szolgáló 1. közleményben publikálva.)

12. Igazoltam, hogy GVL hidrokonzverzió során első lépésben a GVL karbonilcsoportja hidrogéneződik és 2-hidroxi-5-metil-tetrahidrofuran intermedier képződik. Ezt követően a furán gyűrűben a hidroxilcsoport melletti C-O kötés hasad és egy második hidrogénmolekula felvételével az intermedier pentán-1,4-diollá alakul. A furán gyűrű metilcsoportja melletti C-O kötés hidrogenolízisét kizártuk, mert kevésbé stabilis geminális diol képződne. A Lewis-sav centrumokon az 1,4-PD vízkilépést követő gyűrűzáródással 2-MTHF-é alakul. Valószínűsítettem, hogy a szilícium-dioxid hordozó OH-csoportjaival H-hidas kölcsönhatásban álló GVL az aktivált alakulat.

(Az értekezés alapjául szolgáló 1. közleményben publikálva.)

Következtetések

A levulinsav és származékainak heterogén katalitikus hidrokonzverzióját tanulmányoztam. A reakció mechanizmusának megismerése elősegítheti a folyamat méretnövelését. Az általam készített Co- és Ni-katalizátorok alkalmazhatók nagyobb hozzáadott értékű vegyületek folyamatos előállítására.

Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

1. **Novodárszki Gy.,** Solt E. H., Valyon J., Lónyi F., Hancsók J., Deka D., Tuba R., Mihályi R. M., *Selective hydroconversion of levulinic acid to γ -valerolactone or 2-methyltetrahydrofuran over silica-supported cobalt catalysts*, **Catal. Sci. Technol.** 9 (2019) 2291-2304. DOI:10.1039/C9CY00168A. *IF*₂₀₁₉: 5,726
2. **Novodárszki Gy.,** Solt E. H., Lendvay Gy., Mihályi R. M., Vikár A., Lónyi F., Hancsók J., Valyon J., *Hydroconversion mechanism of biomass-derived γ -valerolactone*, **Catalysis Today** 336 (2019) 50-62. DOI:10.1016/j.cattod.2019.02.020. *IF*₂₀₁₉: 4,888
3. **Novodárszki Gy.,** Valyon J., Illés Á., Dóbé S., Deka D., Hancsók J., Mihályi R. M., *Heterogeneous hydroconversion of levulinic acid over silica-supported Ni catalyst*, **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis** 126 (2019) 795-810. DOI:10.1007/s11144-018-1507-9. *IF*₂₀₁₉: 1,428

Az értekezéshez kapcsolódó előadások és poszterek

1. 14th Pannonian International Symposium on Catalysis, High Tatras, Slovak Republic, 3-7 September 2018
Heterogeneous catalytic hydroconversion of gamma-valerolactone
Novodárszki Gy., Mihályi R.M., Hancsók J., Deka D., Valyon J.
2. Változatok Négy Intézetre Doktori Konferencia, Budapest, Magyarország, 2016. November 24.
Levulinsav hidrokonzverziója hordozós átmenetifém katalizátorokon
Novodárszki Gy., Mihályi R.M., Valyon J.
3. XXII. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Temesvár, Románia, 2016. November 3-6.
Biomasszából nyerhető platformvegyületek heterogén katalitikus átalakítása
Novodárszki Gy., Mihályi R.M., Onyestyák Gy., Valyon J.
4. 13th Pannonian Symposium on Catalysis, Siófok, Magyarország, 19-23 September 2016
Heterogeneous catalytic hydrogenolysis of γ -valerolactone
Novodárszki Gy., Mihályi R.M., Illés Á., Dóbbé S. Valyon J.
5. 2nd Training School, University of Leipzig, Leipzig, Germany, 29-30 August 2016
Heterogeneous hydroconversion of biomass derived platform molecules
Novodárszki Gy., Mihályi R.M., Onyestyák Gy., Valyon J.
6. Summer School on „Green Chemistry”, La Rochelle, France, 5-7 May 2015
Heterogeneous hydroconversion of levulinic acid over silica-supported Co catalyst
Novodárszki Gy., Mihályi R.M., Valyon J.
7. XXI. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Csíksomlyó, Románia, 2015. Szeptember 23-27.
Biomasszából nyerhető oxigén és nitrogén tartalmú szerves vegyületek heterogén katalitikus átalakítása
Novodárszki Gy., Mihályi R.M., Valyon J.
8. XX. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár, Románia, 2014. November 6-9.
A γ -valerolakton előállítása és átalakítása hasznos anyagokká
Novodárszki Gy., Mihályi R.M., Valyon J.
9. 12th Pannonian Symposium on Catalysis, Trest, Czech Republic, 16-20 September 2014
Heterogeneous catalytic production and hydroconversion of γ -valerolactone
Novodárszki Gy., Mihályi R.M., Valyon J.

További közlemények

1. Illés Á., Nagy M., **Novodárszki Gy.**, Mihályi R.M., Dóbé S., *Temperature dependent rate coefficient for the reaction of OH radicals with 2-methyltetrahydrofuran in gas phase*, **Oxidation Communications** 41 (2018) 183-194. *IF*₂₀₁₈: 0,33
2. **Novodárszki Gy.**, Valyon J., Illés Á., Dóbé S., Mihályi R.M., *Synthesis and characterization of Al-magadiite and its catalytic behavior in 1,4-pentanediol dehydration*, **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis** 121 (2017) 275-292. *IF*₂₀₁₇: 1,515
3. Barthos R., **Novodárszki Gy.**, Valyon J., *Heterogeneous catalytic Wacker oxidation of ethylene over oxide-supported Pd/VO_x catalysts: the support effect*, **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis** 121 (2017) 17-29. *IF*₂₀₁₇: 1,515
4. Barthos R., Hegyessy A., **Novodárszki Gy.**, Pászti Z., Valyon J., *Structure and activity of Pd/V₂O₅/TiO₂ catalysts in Wacker oxidation of ethylene*, **Applied Catalysis A: General** 531 (2017) 96-105. *IF*₂₀₁₇: 4,521
5. **Novodárszki Gy.**, Onyestyák Gy., Barthos R., Wellisch Á.F., Thakur A.J., Deka D., Valyon J., *Guerbet alkylation of acetone by ethanol and reduction of product alkylate to alkane over tandem nickel/Mg,Al-hydrotalcite and nickel molybdate/ γ -alumina catalyst systems*, **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis** 121 (2017) 69-81. *IF*₂₀₁₇: 1,515
6. Onyestyák Gy., **Novodárszki Gy.**, Wellisch F.Á., Kalló D., Thakur A.J., Deka D., *Co and Ni catalysts loaded on typical well-ordered micro- and mesoporous supports for acetic acid reduction*, **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis** 121 (2017) 109-119. *IF*₂₀₁₇: 1,515
7. Onyestyák Gy., **Novodárszki Gy.**, Wellisch F.Á., Kalló D., Thakur A.J., Deka D., *Guerbet self-coupling for ethanol valorization over activated carbon supported catalysts*, **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis** 121 (2017) 31-41. *IF*₂₀₁₇: 1,515
8. Onyestyák Gy., **Novodárszki Gy.**, Wellisch F.Á., Pilbáth A., *Upgraded biofuel from alcohol-aceton feedstocks over a two-stage flow-through catalytic system*, **Catal. Sci. Technol.** 6 (2016) 4516-4524. *IF*₂₀₁₇: 5,773
9. Illés Á., Farkas M., Zügner G.L., **Novodárszki Gy.**, Mihályi R.M., Dóbé S., *Direct and relative rate coefficients for the gas-phase reaction of OH radicals with 2-methyltetrahydrofuran at room temperature*, **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis** 119 (2016) 5-18. *IF*₂₀₁₇: 1,264

10. **Novodárszki Gy.**, Onyestyák Gy., Wellisch F.A., Pilbáth A., *Catalytic alkylation of acetone with ethanol over Pd/carbon catalysts in flow-through system via borrowing hydrogen route*, **Acta Chimica Slovenica** 63 (2016) 251-257. *IF*₂₀₁₆: 0,983
11. Onyestyák Gy., **Novodárszki Gy.**, Barthos R., Klébert Sz., Wellisch A. F., Pilbáth A., *Acetone alkylation with ethanol over multifunctional catalysts by a borrowing hydrogen strategy*, **RSC Advances** 5 (2015) 99502-99509. *IF*₂₀₁₅: 3,289
12. Valyon J., Lónyi F., **Novodárszki Gy.**, Someus E., *Valorization of pyro-oil obtained from animal by-products*, **Proceedings of the 10th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems**, Zágráb, Horvátország (2015) 1-10.
13. Illés Á., Fakras M., Gombos E., Zügner G.L., **Novodárszki Gy.**, Dóbe S., *Kinetics of the reaction of OH radicals with the biofuel molecule 2-methyltetrahydrofuran*, **Proceedings of the European Combustion Meeting** (2015) 1-10.
14. **Novodárszki Gy.**, Rétfalvi N., Dibó G., Mizsey P., Cséfalvay E., Mika L.T., *Production of platform molecules from sweet sorghum*; **RSC Advances** 4 (2014) 2081-2088. *IF*₂₀₁₄: 3,840
15. Tukacs J.M., Király D., Strádi A., **Novodárszki Gy.**, Eke Zs., Dibó G., Kégl T., Mika L.T., *Efficient catalytic hydrogenation of levulinic acid: A key step in biomass conversion*; **Green Chemistry** 14 (2012) 2057-2065. *IF*₂₀₁₇: 6,828

További előadások és poszterek

1. XXIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Temesvár, Románia, 2017. Október 25-28.
Al-Magadiit előállítás, jellemzése és katalitikus aktivitásának vizsgálata a biomassza eredetű 1,4-pentándiol dehidratálásában
Novodárszki Gy., Valyon J., Deka D., Mihályi R.M.
2. 7th FEZA Conference "The Zeolites: Materials with Engineered Properties", Sofia, Bulgaria, 3-7 July 2017
Synthesis and Characterization of Al-Magadiite and its Catalytic Behavior in Dehydration of Biomass-derived 1,4-Pentanediol
Novodárszki Gy., Valyon J., Deka D., Mihályi R.M.