

Ioncserelő gyanta alkalmazása katalizátorhordozó céljából

Prekob Ádám¹, Vanyorek László¹

¹Kémiai Intézet, Műszaki Anyagtudományi Kar, Miskolci Egyetem, Magyarország

*Kapcsolattartó szerző: prekob.a@gmail.com

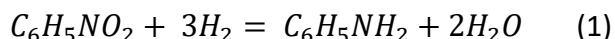
Absztrakt

Kutatómunkánk célja Pd tartalmú karbonizált ioncserelőgyanta előállítása, jellemzése és tesztelése, amely alkalmazásával anilin előállítását tűztük ki célul nitrobenzol katalitikus hidrogénezése során. A karbonizálási folyamatot termogravimetriás analízissel követtük. Infravörös spektroszkópia segítségével megállapítottuk, hogy a hordozó felülete nagy mennyiségben tartalmaz hidroxil csoportokat, amelyek elősegítik a hordozó-fém közti erős kölcsönhatás kialakítását. A hordozóra Pd nanorészecskéket vittünk fel, amelyeket hidrogén atmoszférában katalitikusan aktív formába redukáltunk. A katalizátort nitrobenzol hidrogénezésében teszteltük le, ahol 4 órát követően 54%-os nitrobenzolkonverziót és 32%-os anilinhozámot tapasztaltunk. Az oldat a mérést követően nagy mennyiségű köztiterméket tartalmazott, tehát hosszabb idő alatt várhatóan magasabb nitrobenzolkonverzió és anilinhozám is elérhető.

Kulcsszavak: nitrobenzol; anilin; hidrogénezés; katalizátorfejlesztés; ioncserelő gyanta;

1. Irodalmi áttekintés

A nitrobenzol katalitikus hidrogénezése a legelterjedtebb megoldás anilin előállítására ipari körülmények között (1. egyenlet).



Megvalósítására jellemzően fém-oxid vagy szén hordozós katalizátorokat alkalmaznak. Kutatások szerint a szén alapú katalizátorok azonban nagyobb nitrobenzolkonverziót és anilinszelektivitást érnek el [1–6]. A szén alapú hordozók előállítása történhet szervesvegyületek bontásával (pl.: szén nanocsövek előállítása katalitikus gőzfázisú bontása során), vagy cellulóz alapú anyagok karbonizálásával inert atmoszférában (pl.:

aktív szén előállítása). Gyakran alkalmazott kiindulási anyagok pl.: a fa, barackmaghéj, kókuszdió héj, bambusz, vagy éppen a gabonaszár [7–9].

Potenciális kiindulási anyag lehet azonban karbonizáláshoz az ioncserelő gyanta (anion- vagy kationcserelő). Különböző ioncserelő gyanták termikus bomlását vizsgálta Singare és kutatócsoportja [10]. A kísérleteket nitrogén atmoszférában végezték el termogravimetriás analízissel. Az így előállított nanopórusos szénformákat széles körben alkalmazzák szeparációs folyamatok, energia- és gáz tárolás, továbbá energia átalakítás és katalitikus folyamatok során is [11].

Az ioncserelő gyantákat számos reakcióban alkalmazták már katalizátorként széneseítés nélküli

formában. Ilyen reakció például a biomasszák átalakítása bioüzemanyagokká (pl.: furfurool előállítása xilózból). Ennek megvalósítására számos esetben alkalmaztak ioncserélő gyantákat katalizátorként [12].

Amberlit 15 típusú kationcserélő gyanta segítségével sikeresen végezték el a fruktóz dehidratációját 5-hidrometilfurfurool előállítására céljából [13]. A katalizátor használatával 50%-os hozamot értek el 3 óra elteltével. A reakcióközeg megfelelő megválasztásával ez az érték egészen 80%-ig volt növelhető.

Egy spanyol kutatócsoport sikeresen állított elő furfuroolt xilózból [14]. A reakció 65%-os konverziót mutatott, közel 100%-os szelektivitással a termékre. A reakcióban Amberlit 70 típusú kationcserélő gyantát alkalmaztak katalizátorként. Francesco Severini et al. savbázisú katalizátorokat tesztelt észterezési reakcióban [15]. A számos katalizátor közül az egyik legjobban teljesítő az Amberlit 15 típusú kationcserélő gyanta volt. Karbonizálás segítségével továbbá elősegíthetjük a hordozó felületének megnövekedését, amely tovább növelheti a hatékonyságát katalitikus reakciókban történő alkalmazása során.

Az említett publikációk ismeretében kézenfekvő megoldásnak tűnt az ioncserélő gyanták karbonizálásával előállítani formázott szén alapú hordozót. Az irodalomkutatás során azonban nem találtunk példát arra, hogy karbonizált ioncserélő gyantát katalizátorhordozóként alkalmaztak volna.

Kutatómunkánk célja Pd tartalmú karbonizált ioncserélőgyanta előállítása, jellemzése és tesztelése, amely alkalmazásával anilin előállítását tűztük ki célul nitrobenzol katalitikus hidrogénezése során.

2. Kísérleti rész

2.1. Felhasznált anyagok

- SDAM-4 kationcserélő gyanta gyöngyök (1 mm) (Varion Vegyipari Zrt.)
- Nitrobenzol 99% ($C_6H_5NO_2$), *Acros Organics*
- Metanol technikai (CH_3OH), *VWR*
- Hidrogén 4.5, *Linde*
- Nitrogén 4.5, *Messer*

- Palládium-nitrát ($Pd(NO_3)_2 \times 2H_2O$), *Merck*

2.2. Alkalmazott vizsgálati módszerek

Az ioncserélő gyanta karbonizálási folyamatának vizsgálatára termogravimetriás módszert alkalmaztunk annak érdekében, hogy meghatározzuk a visszamaradó széntartalmat. A méréshez Tarsus TG 209 típusú készüléket használtunk. A mérés során a mintát $35^\circ C$ -ról $900^\circ C$ -ra fűtöttük $10^\circ C$ /perc sebességgel, nitrogén atmoszférában (20 ml/perc). A kiértékeléshez a Protheus Analysis nevű szoftvert használtunk.

A hordozó további jellemzésére Fourier transzformációs infravörös spektroszkópot (FTIR) alkalmaztunk a felületi funkciócsoportok meghatározása érdekében. A méréshez Bruker Vertex 70 típusú készüléket használtunk. A kiértékelő szoftver az OPUS 8.0. volt. A méréshez a karbonizált hordozót elporítottuk, majd KBr-dal keverve (250 mg KBr, 5 mg minta) pasztillát készítettünk. A mérés során $16 s^{-1}$ szkennelési sebességet és $4 cm^{-1}$ felbontást használtunk.

A hidrogénezési reakciót követően a minták elemzéséhez Agilent 7890A típusú gázkromatográfot használtunk, Agilent 5975C Mass Selective detektorral felszerelve. Az injektált mintákat $100^\circ C$ -ról $250^\circ C$ -ra melegítette fel a berendezés $10^\circ C$ /perc sebességgel.

2.3. A katalizátor előállítása

Első lépésben az ioncserélő gyanta karbonizálását végeztük el. A gyöngyöket nitrogénatmoszférában (20 ml/perc) $900^\circ C$ -on karbonizáltuk 30 percen keresztül. Az előállított karbonizált gyöngyök felületére 5 m/m%-ban Pd-ot vittünk fel. Az előállítás során 10 g katalizátor elkészítéséhez 1,2519 g $Pd(NO_3)_2 \times 2 H_2O$ -ot feloldottunk 100 ml desztillált vízben, majd hozzáadtunk 9,5 g karbonizált gyöngyöt. Az impregnálást követően vákuumbepárlással eltávolítottuk a vizet, ezáltal a sót a hordozó felületére szárítottuk. A bepárlást egy $105^\circ C$ -on történő szárítás követte szárí-

tószekrényben tömegállandóságig. A katalizátort a következő lépésben 400°C-on kalcináltuk inert atmoszférában 30 percen keresztül, majd ugyanezen a hőmérsékleten 30 percen át hidrogénatmoszférában redukáltuk. A redukciót követően a Pd elemi állapotban jött létre a felületen.

A katalizátort nitrobenzol katalitikus hidrogénezésében teszteltük. A kísérletek Büchi Pikokláv típusú reaktorban történtek. Egy méréshez 0,2 g katalizátort használtunk, amelyet 150 ml 0,25 mol/dm³ koncentrációjú metanolos nitrobenzol oldatban kevertettünk 1000 fordulat/perc sebességgel. A mérések 20 bar nyomáson történtek 30°C, illetve 50°C-on 240 percen keresztül. Kísérlet közben mintákat vettünk 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80, 120, 180, 240 percnél. A mintákat gázkromatográfiás módszerrel vizsgáltuk meg, amely segítségével meghatároztuk a nitrobenzol konverzióját, illetve a képződő anilin mennyiségét.

A konverzió kiszámítására az alábbi összefüggést alkalmaztuk:

$$X_{NB} (\%) = \frac{n_{NB} - n_{NB0}}{n_{NB0}} \times 100 \quad (2)$$

ahol X_{NB} a nitrobenzolkonverzió %-ban megadva, n_{NB} a nitrobenzol anyagmennyisége az adott minta esetében, illetve n_{NB0} a kiindulási nitrobenzol anyagmennyisége.

Az anilinhozam számítására a következő összefüggést alkalmaztuk:

$$Y_{AN} (\%) = \frac{n_{AN}}{n_{elméleti AN}} \times 100 \quad (3)$$

ahol S_{AN} az anilinhozam %-ban megadva, n_{AN} az anilin anyagmennyisége mol-ban, $n_{elméletiNB}$ a nitrobenzol anyagmennyisége mol-ban az adott minta esetében.

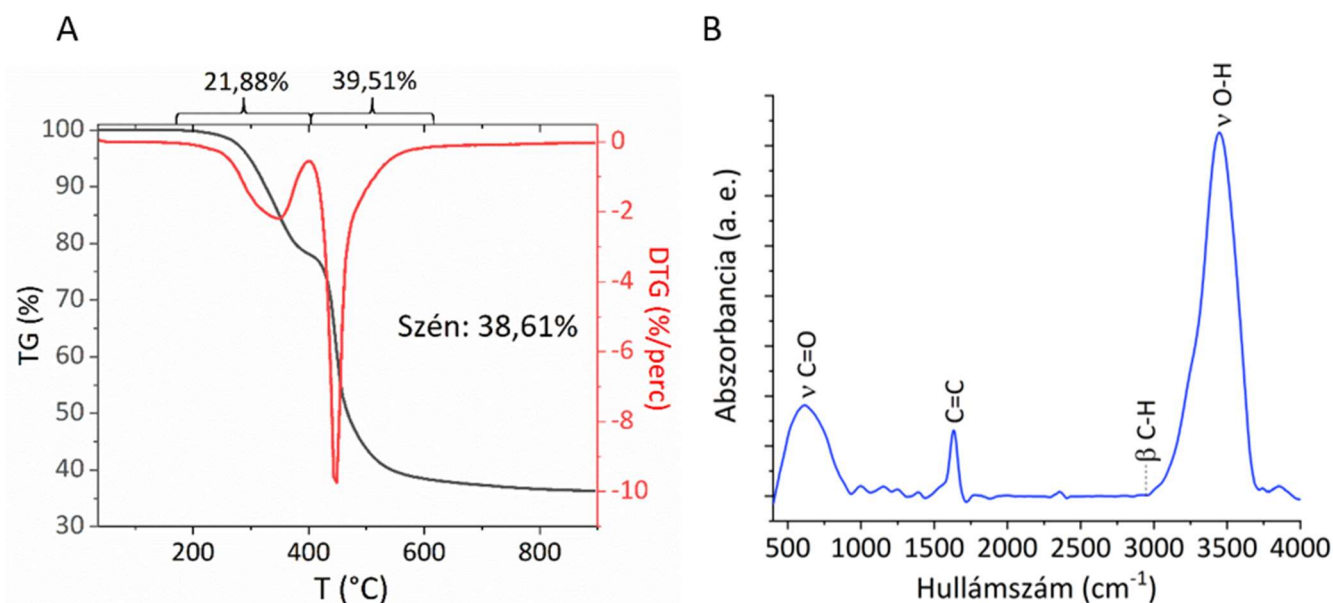
3. Eredmények

3.1. Az ioncserélő gyanta jellemzése

Az ioncserélő gyanták karbonizálásának vizsgálatához termogravimetriás analízist (TG) alkalmaztunk annak érdekében, hogy meghatározzuk a keletkező szén mennyiségét (1. A ábra).

A mérés eredményeként megállapítható, hogy a gyanta 900°C-ra történő hevítése során két nagyobb mértékű tömegvesztést tapasztaltunk, melyek után a bemért tömeg 38,61%-át kapjuk vissza elszenesedett gyöngyök formájában. A mérés során a minta nedvességtartalma, illetve szerves és szervesetlen vegyületek távoznak a mintából.

A felületi funkciócsoportok azonosítására infravörös spektroszkópiás módszert (FTIR) alkalmaztunk. Az FTIR felvételen az O-H funkciócsoport, a β C-H kötés és a C=C kettőskötés rezgése látható. (1. B ábra). Az O-H csoport ebben az esetben csak kis mértékben mutathatja ki a nedvességtartalmat, hiszen a karbonizálási folyamat során a víz eltávozott a mintából. A hordozó tehát felületi O-H funkciócsoportokat tartalmaz, amely rendkívül előnyös lehet a katalitikusan aktív fémek megkötésekor.

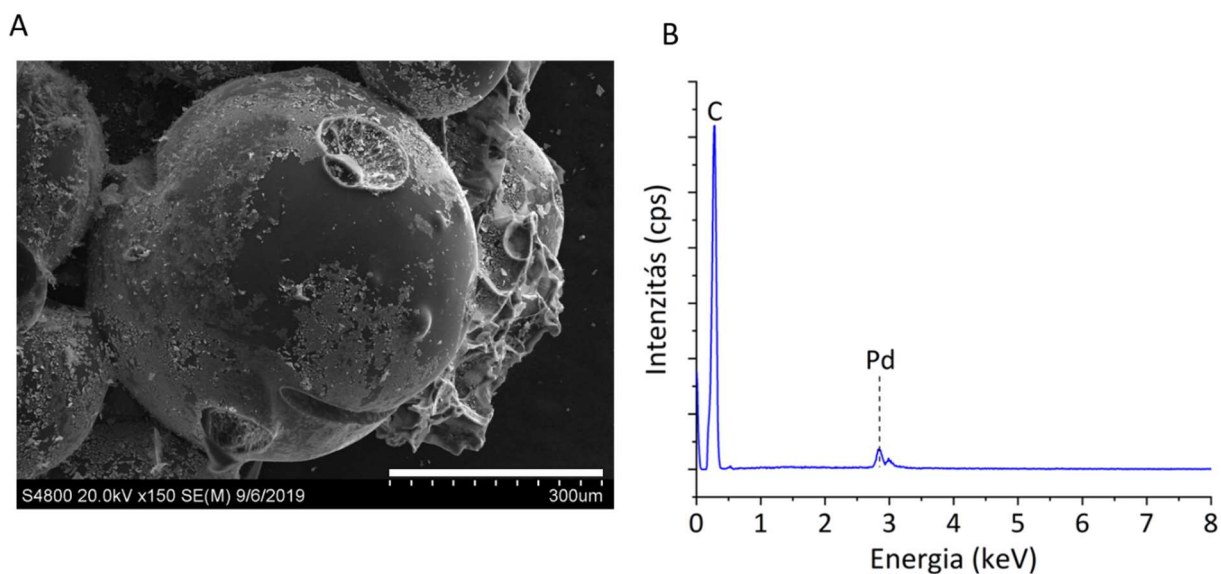


1. ábra: Az ioncserélő gyanta TG (A) és FTIR (B) méréseinek eredményei

3.2. A Pd tartalmú katalizátor jellemzése

A katalizátorról pásztázó elektronmikroszkópiás (SEM) felvételt készítettünk, hogy megfigyelhessük a Pd eloszlását a hordozó felületén (2. A ábra). Az ábrán látható, hogy a felületet gazdagon borítják az aggregálódott Pd részecskék.

Megfigyelhető a katalizátorszemcsén repedés is, ami a hőbontás során keletkezhetett. A mikroszkóp segítségével elemanalízist (EDS) is végeztünk, amely kimutatta, hogy a katalizátor (kimutatási határ feletti mennyiségben) csak palládiumot és szenet tartalmaz.

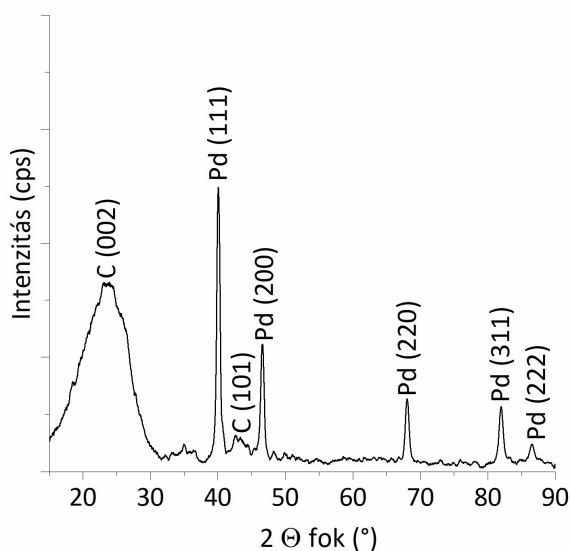


2. ábra: A katalizátor SEM (A) és EDS (B) felvételei

3.3. A katalizátor XRD vizsgálata

A katalizátor előállítása során a Pd-t hidrogénáramban elemi állapotba redukáltuk. Ennek ellenőrzése céljából röntgendiffrakciós mérést végeztünk, ahol azonosítottuk a Pd reflexióit (3. ábra). Az ábrán megfigyelhető, hogy a Pd 5 különböző reflexióját is sikerült azonosítanunk, ezek a: Pd (111) 40,2°, Pd (200) 46,3°, a Pd (220) 67,7°, Pd (311) 83°, és a Pd (222) 87,1° 2 θ szögénél.

A diffraktogramon megjelenő reflexiók alátámasztják, hogy a Pd elemi fém formájában van jelen, amely katalitikus aktivitással rendelkezik.

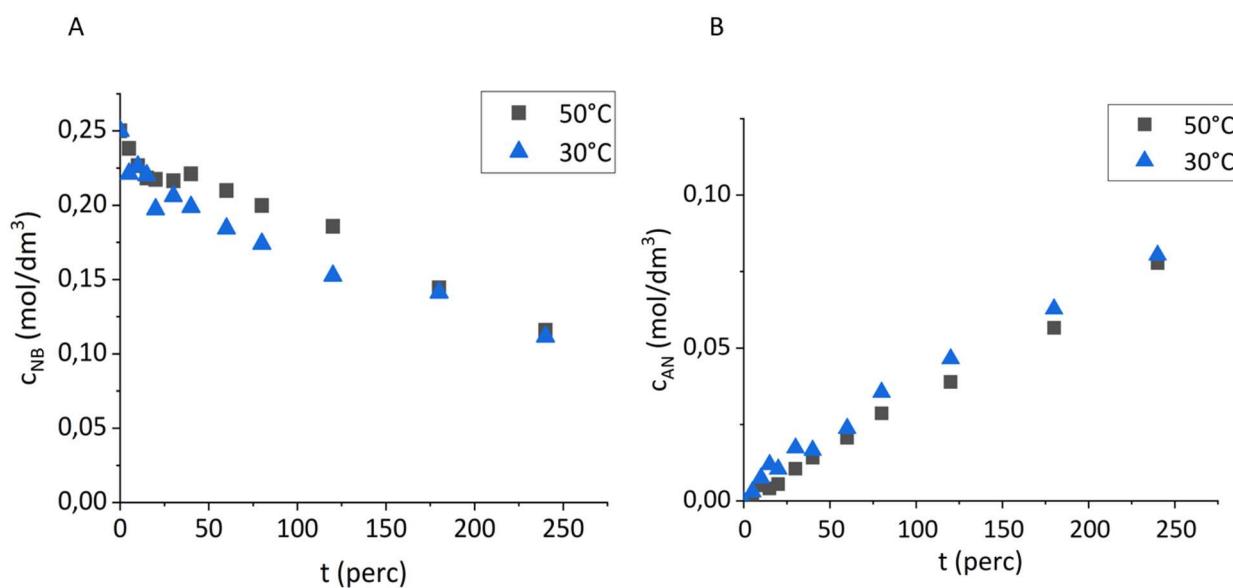


3. ábra: A katalizátor XRD felvétele

3.4. A katalízis eredményei

Az eredményekből megállapítható, hogy 4 óra elteltével 50°C-on a katalizátor segítségével 54%-os nitrobenzolkonverziót sikerült elérni (4. A ábra). A 30°C-os mérés esetében egy kis sebességkülönbség figyelhető meg, azonban szintén 54%-os konverziót láthatunk.

Az átalakult nitrobenzol mennyiségének (54%) azonban nem a teljes egésze alakult anilinné (4. B ábra), az anilin koncentrációja az utolsó mintában mindkét esetben ~ 0,08 mol/dm³ volt, amely 32%-os hozamot jelent a termékre nézve (4. B ábra). A fennmaradó mennyiség a köztitermékeket foglalja magában, tehát nitrozobenzol, azoxibenzol, azobenzol, illetve hidrazobenzol oldata.



4. ábra: A nitrobenzol (A) és az anilin (B) koncentrációjának változása a reakció előrehaladtával

4. Összefoglalás

Kutatómunkánk során sikeresen állítottunk elő szén alapú hordozót ioncserélő gyanta karbonizálásával. A hordozó felületére 5 m/m% palládiumot vittünk fel, majd nitrobenzol katalitikus hidrogénezésében teszteltük 30°C és 50°C-on. Mindkét esetben körülbelül azonos, 54%-os nitrobenzolkonverziót ért el, míg az anilinhozamot 32%-os volt. A diagramokon megfigyelhető, hogy sem a nitrobenzol, sem az anilin koncentrációja nem állandósult, a reakció valószínűleg további idő elteltével magasabb nitrobenzolkonverziót és anilinhozamot eredményezne. Bár a formázott szerkezet megoldja a szűrési problémákat, a viszonylag magas fémtartalom ellenére a katalizátor számára a 4 órás reakció nem volt elegendő a maximális konverzió eléréséhez, így további módosítások, illetve más típusú gyanták tesztelése szükséges. A kutatást abba az irányba visszük tovább, hogy a maximális konverzió elérése érdekében fémek kombinációját alkalmazzuk. Kézenfekvő megoldás a két legnagyobb hatékonysággal bíró katalitikusan aktív fém, a Pd és Pt közös alkalmazása.

Köszönetnyilvánítás

A cikkben ismertetett kutató munka az EFOP-3.6.1-16-2016-00011 jelű „Fiatalodó és Megújuló Egyetem – Innovatív Tudásváros – a Miskolci Egyetem intelligens szakosodást szolgáló intézményi fejlesztése” projekt részeként – a Széchenyi 2020 keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Irodalomjegyzék

- [1] Qu, R.; M. Macino; S. Iqbal; X. Gao; Q. He; G. J. Hutchings; M. Sankar. *Nanomaterials* **2018**, *8*, 690.
- [2] Ma, Y.; L. Zhang; W. Shi; Y. Niu; B. Zhang; D. Su. *Chinese Chem. Lett.* **2019**, *30*, 183.
- [3] Turáková, M.; T. Salmi; K. Eränen; J. Wärnå; D. Y. Murzin; M. Králik. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *499*, 66.
- [4] Li, C.-H.; Z.-X. Yu; K.-F. Yao; S. Ji; J. Liang. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, *226*, 101.
- [5] Zhao, Y.; C. H. Li; Z. X. Yu; K. F. Yao; S. F. Ji; J. Liang. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *103*, 225.
- [6] Matus, E. V.; A. N. Suboch; A. S. Lisitsyn; D. A. Svinsitskiy; E. Modin; A. Chuvilin; Z. R. Ismagilov; O. Y. Podyacheva. *Diam. Relat. Mater.* **2019**, *98*.
- [7] Su, W.; L. Zhou; Y. Zhou. *Chinese J. Chem. Eng.* **2006**, *14*, 266.
- [8] Zhang, F.; H. Ma; J. Chen; G.-D. Li; Y. Zhang; J.-S. Chen. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 4803.
- [9] Tangjuank, S.; N. Insuk; J. Tontrakoon; V. Udeye. **2009**.
- [10] Singare, P. U.; R. S. Lokhande; R. S. Madyal. *Open J. Phys. Chem.* **2011**, *01*, 45.
- [11] Prasetyo, I.; R. Rochmadi; T. Ariyanto; R. Yunanto. *Indones. J. Chem.* **2013**, *13*, 95.
- [12] Ramírez, E.; R. Bringué; C. Fité; M. Iborra; J. Tejero; F. Cunill. *Role of ion-exchange resins as catalyst in the reaction-network of transformation of biomass into biofuels*, Vol. 92, John Wiley and Sons Ltd, **2017**, pp. 2775–2786.
- [13] Lansalot-Matras, C.; C. Moreau. *Catal. Commun.* **2003**, *4*, 517.
- [14] Agirrezabal-Telleria, I.; A. Larreategui; J. Requies; M. B. Güemez; P. L. Arias. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 7478.
- [15] Severini, F.; T. Flannelly; D. O. Nolan; J. J. Leahy; W. Kwapinski. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2016**, *91*, 2076.