

POVZETEK

Eden izmed alternativnih virov za proizvodnjo bioosnovanih kemikalij se kot obetavna izkazuje lignocelulozna biomasa, ki bi lahko nadomestila uporabo nafte. Valorizacija lignina predstavlja ključni faktor v iskanju kompetitivne in trajnostne bio-rafinerije. Kot vhodna surovina za proizvodnjo kemikalij z aromatsko strukturo, ima lignin več prednosti že zaradi lastne aromatske strukture, same količine in dostopnosti, nevtralnega ogljičnega odtisa, poleg tega pa se ne uporablja v prehrabne namene. Veliko dela je bilo opravljenega na področju njegove karakterizacije, izolacije od preostalih lignoceluloznih komponent (celuloze in hemiceluloze), depolimerizacije in nadgradnje pridobljenih osnovnih kemikalij. Precej manj dela pa je bilo namenjenega področju razvoja kinetike, poleg tega večina kinetičnih študij temelji na poenostavljenih kinetičnih modelih. V tem pogledu je predstavljena teza namenjena razvoju mikrokinetičnega modela, ki bi opisal katalitsko hidroleoksidacijo (HDO) komponent, pridobljenih iz lignina na temeljni ravni, ki se neposredno nanaša na eksperimentalne podatke in karakteristike katalizatorja.

Disertacija je sestavljena iz dveh glavnih delov: 1) katalitska HDO modelne komponente monomerne enote lignina in 2) katalitske HDO modelnih komponent dimernih enot lignina. HDO evgenola je bil študiran v treh korakih (podpodročjih): 1) HDO evgenola preko Ru/C pri različnih obratovalnih pogojih (temperature, začetneg tlaka vodika, deleža katalizatorja, hitrosti mešanja), razvoj mikrokinetičnega modela in določanje kinetičnih parametrov, 2) HDO evgenola preko žlahtnih (Pt, Pd, Rh) in nežlahtnih kovin (Ni in Cu) nanešenih na ogljiku z določanjem kinetičnih parametrov, 3) HDO evgenola preko žlahtnih in ne-žlahtnih kovin nanešenih na kisljih suportih (Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, HZSM-5 in TiO_2), nadgradnja modela z vključitvijo kisljih aktivnih mest poleg predhodno upoštevanih kovinskih mest in ponovno določanje kinetičnih parametrov. Namen drugega dela disertacije, ki se nanaša na HDO dimernih modelnih komponent, je kinetična raziskava cepitve tipičnih vezi v ligninu ob uporabi katalizatorjev z, v predhodnem delu določenimi, najboljšimi lastnostmi. Raziskava je bila usmerjena v HDO dimernih modelnih komponent, bifenila, 2,2'-bifenola, 3-metoksi-bifenila in 2-fenoksi-1-feniletanola, ki predstavljajo tipične povezave med dvema monomernima enotama z ligninskima mostovoma, eter $\beta\text{-O-4}$ vez in direktna C-C vez.

Namen modela je opis trifaznega sistema ob upoštevanju termodinamike raztapljanja vodika v topilu, transportnih pojavov, reakcij (homogenih) v glavni masi tekoče faze, adsorpcije in desorpcije ter reakcije na površini katalizatorja. Za razliko od večine objavljenih modelov, je v tezi razvit model, ki ne predvideva nobenega hitrostno omejujočega reakcijskega koraka ter ne zanemari korakov reakcij, ki niso zelo izraziti pri preskušanih pogojih. Kinetični parametri, določeni v okviru disertacije, so bili: adsorpcijske in desorpcijske konstante, konstante reakcijskih hitrosti, aktivacijske energije za omenjene kovine in suportne.

Ključne besede: mikro-kinetični model, valorizacija lignina, hidroleoksidacija, bioosnovane kemikalije, heterogena kataliza.