



Nagy nitrogéntartalmú bio-olajokra jellemző modellvegyületek katalitikus hidrogenitrogénezése



Badari Andrea Cecília

MTA Természettudományi Kutatóközpont,
Anyag- és Környezetkémiai Intézet,
Környezetkémiai és Katalízis Osztály



Tartalom

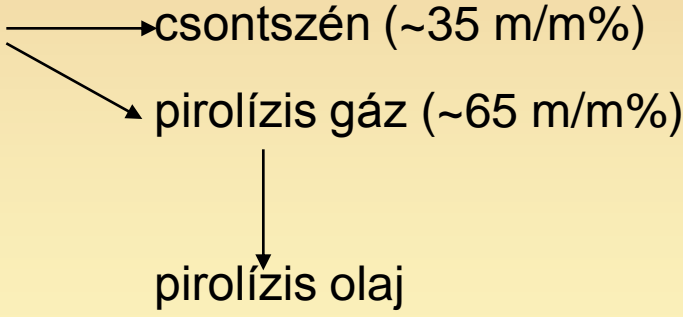
- Állati eredetű biomassza energetikai célú átalakítása
- Pirolízis olaj jellemzői
- Finomítás hidrogénező heteroatom-mentesítéssel
 - katalizátorok előállítása és fizikai-kémiai jellemzése
 - katalitikus kísérletek modellvegyületekkel
- Összefoglalás
- További tervek



Állati eredetű biomassza energetikai célú átalakítása

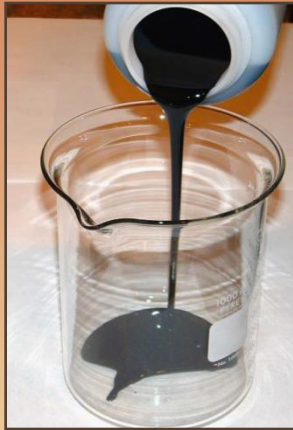


- Kb. 20 millió t/év állati melléktermék (hús- és csontliszt) az EU 27 tagállamában
- Kb. 300 ezer t/év Magyarországon
- Takarmányként 2001 óta már nem hasznosítható (BSE kór), veszélyes hulladéknak minősül (kezelés utáni deponálás vagy égetés)
- Hasznosítás pirolízissel (400-550 C)



A pirolízis olaj jellemzői

A pirolízis olaj:



- Poláros, viszkózus, korrozív folyadék
- Szénhidrogénekkal rosszul elegyedik
- Nagy nitrogéntartalma miatt (8-12 m/m%) égésekor nitrogén-oxidok keletkeznek
- Finomítása elengedhetetlen



Hidrogénező nitrogénmentesítéssel (HDN) szénhidrogén és ammónia keletkezik

Olyan katalizátor szükséges, ami kén távollétében is aktív a nitrogén heteroatom eltávolítására



Ilyenek az átmeneti fém-foszfidok: **Ni₂P**, CoP, MoP, WP

Jellemző modellvegyületeink:

- **Propil-amin**
- Propil-nitril
- Propán-amid

Összetétele:

C: 70-75%

H: 10-12%

O: 4-5%

N: 8-12%

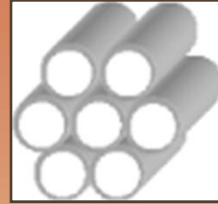
Zömmel alifás nitrilek, amidok és aminok



Hordozós nikkel-foszfid katalizátorok szintézise

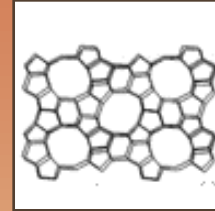
▪ Hordozók

- Szilikagél
(nagy felületű, amorf SiO_2)
- SBA-15
- Szilikalit-1



SBA-15

Mezopórusos SiO_2
Pórusméret: 5-6 nm



Szilikalit-1

MFI szerkezetű, kristályos,
mikropórusos
Pórusméret: 0,5 nm

Hordozó	BET felület [m ² /g]
Szilikagél	563
SBA-15	800
Szilikalit-1	297

▪ Katalizátor előállítása

• Impregnálás

($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ savanyított vizes oldatával, $\text{Ni/P}=1/2$)

• Kalcinálás

(prekursor bontása 400 C-on)

• Redukció

(TPR eredmények alapján)

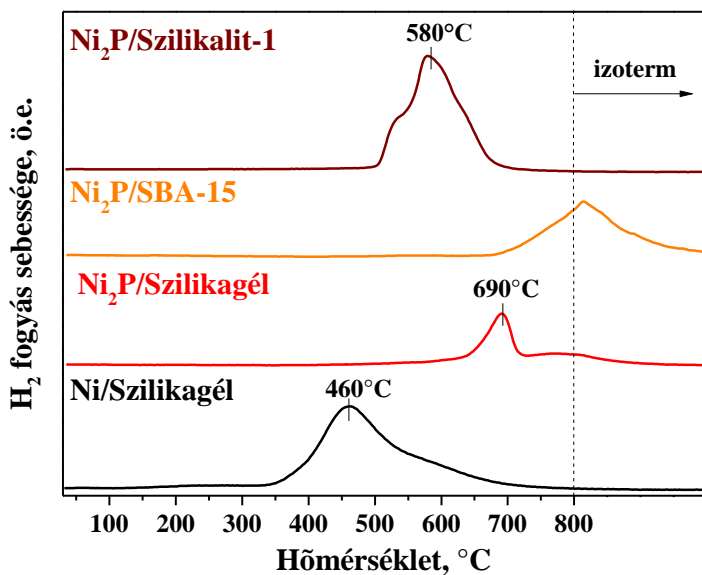


Ni_2P fázis kialakítása

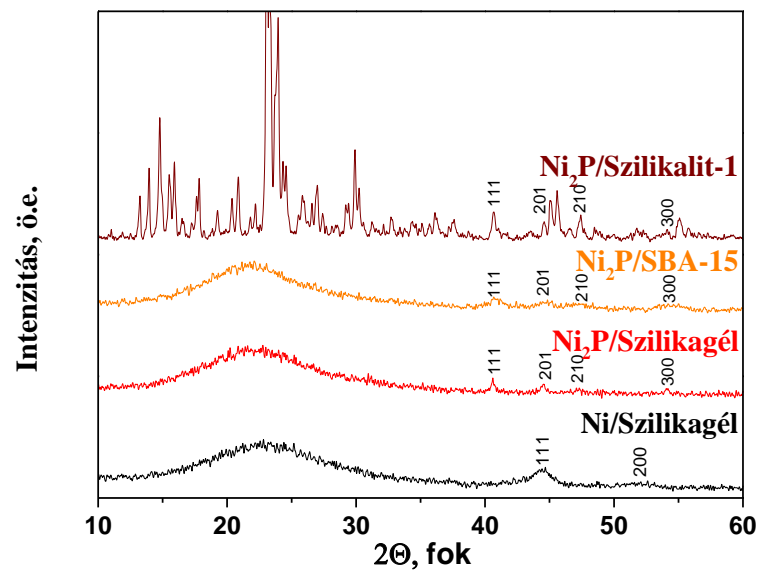


Hőmérséklet programozott redukció (TPR) és röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatok

H₂-TPR

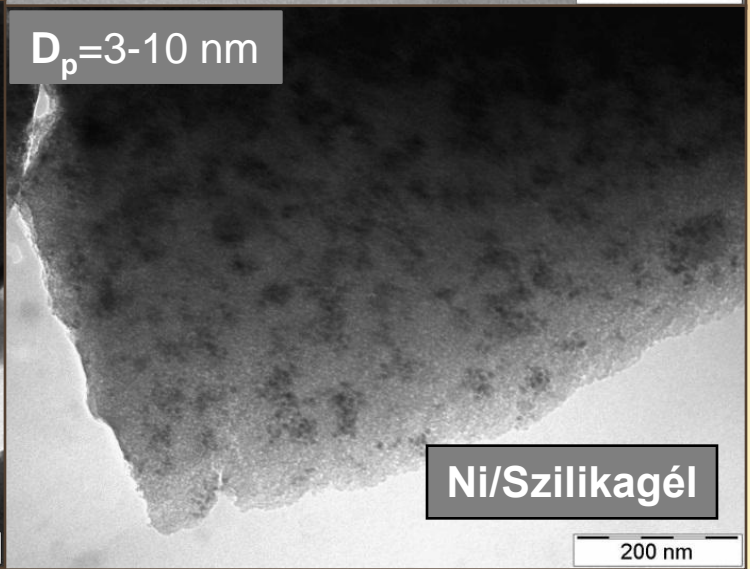
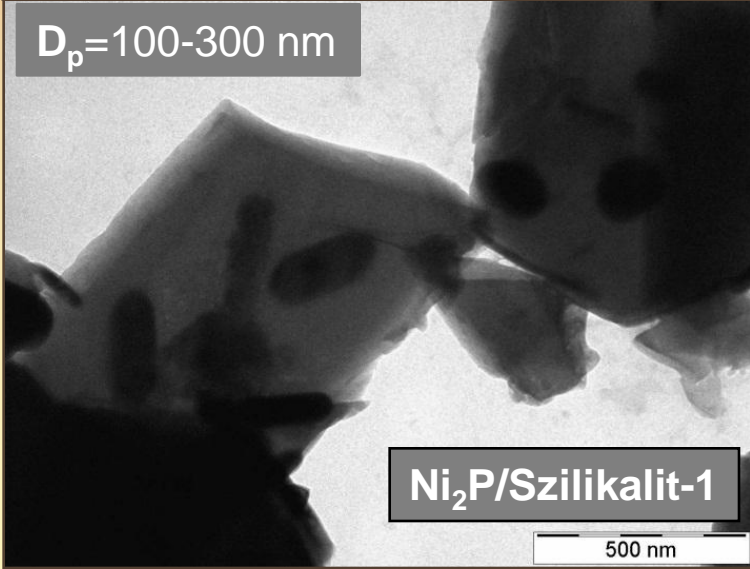
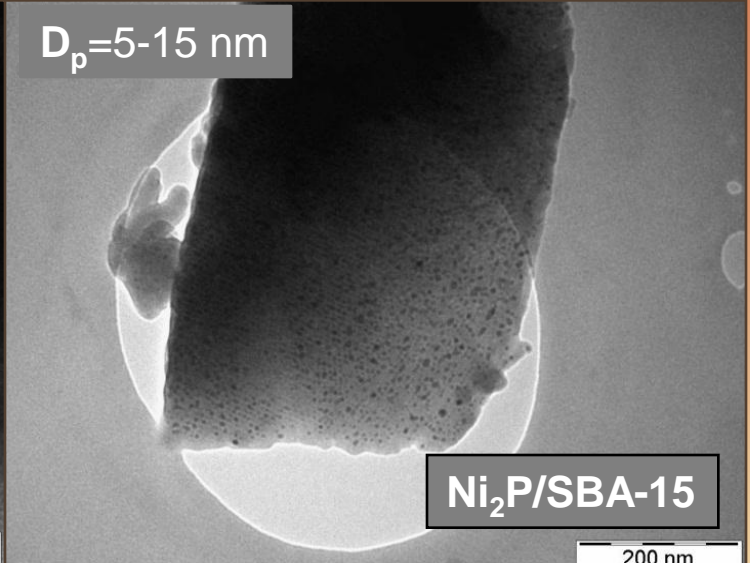
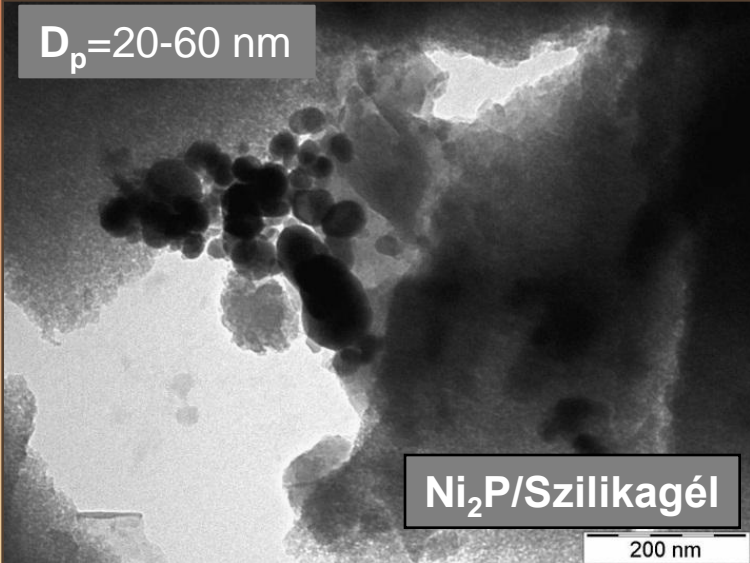


XRD



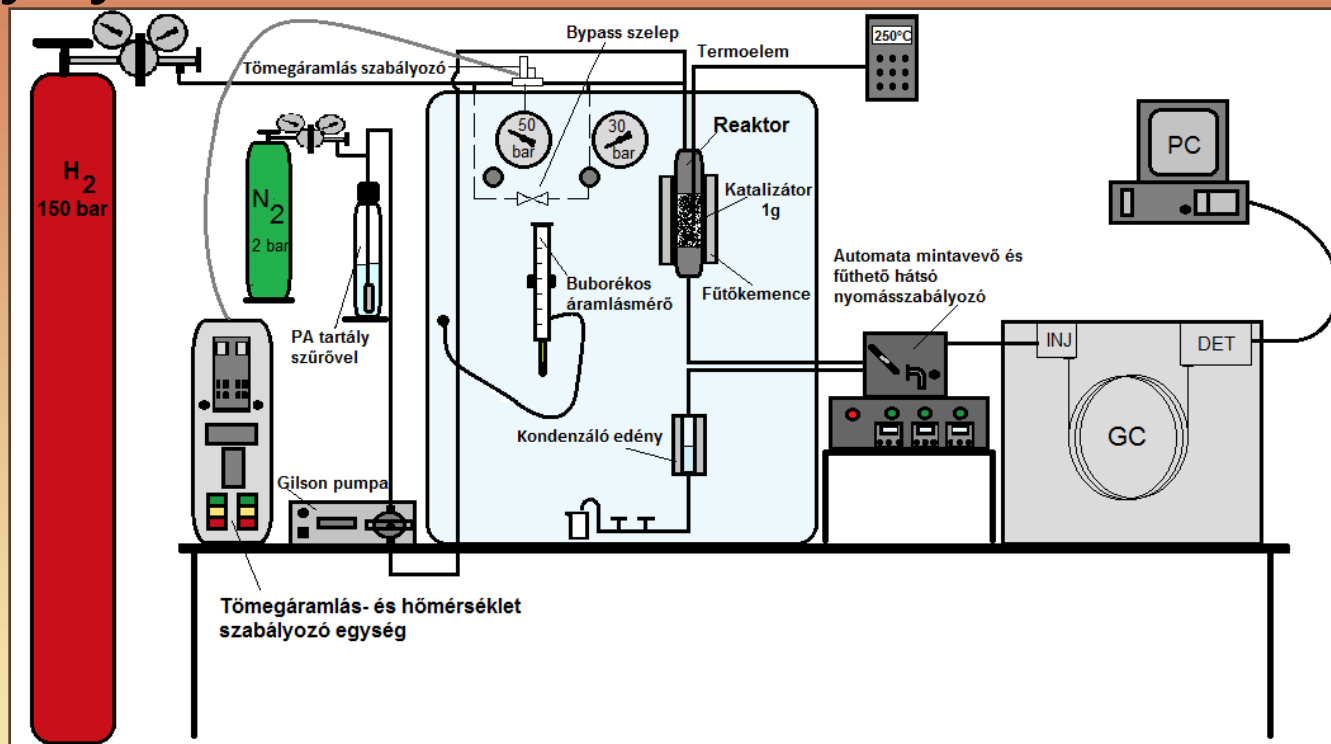


TEM felvételek



Katalitikus kísérletek

- Nagynyomású mikroreaktor rendszer



Reakció körülményei

$p = 30 \text{ bar}$,

$T = 200\text{-}400 \text{ C}$,

$H_2/\text{reaktáns molarány} = 10$,

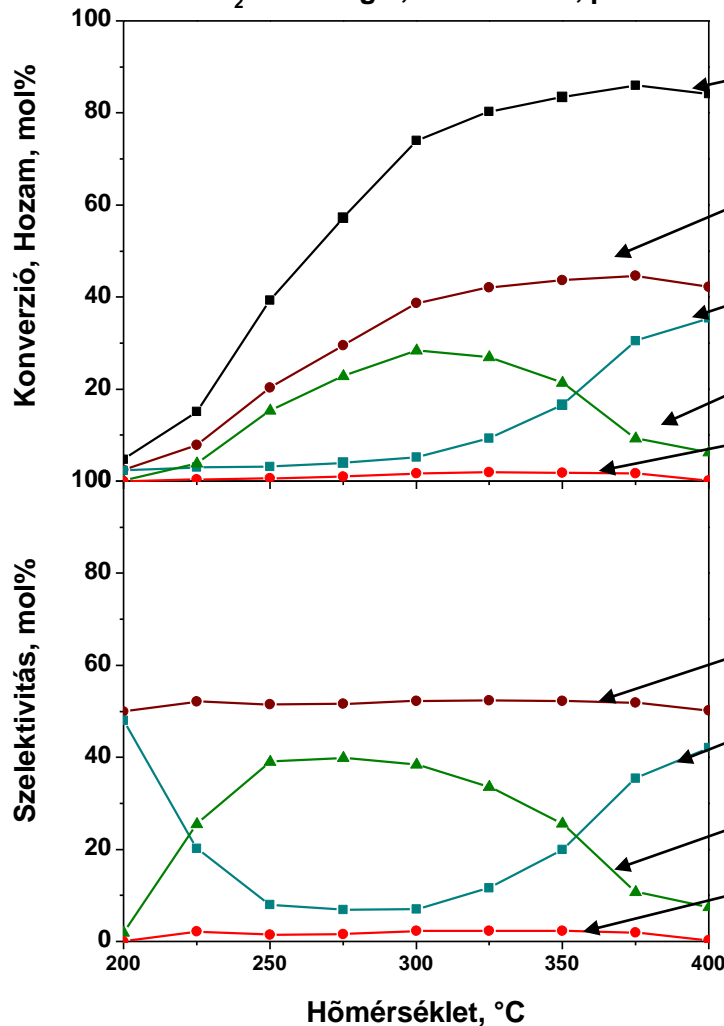
$WHSV = 0,5\text{-}3 \text{ h}^{-1}$

Modellvegyület

Propil-amin

Katalitikus kísérletek

$\text{Ni}_2\text{P}/\text{Szilikagél}$, $\text{WHSV} = 1\text{h}^{-1}$, $p = 30\text{ bar}$



Reakciók:



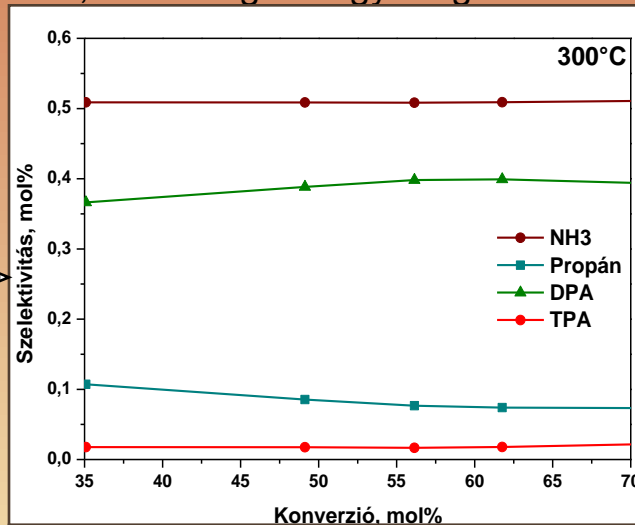
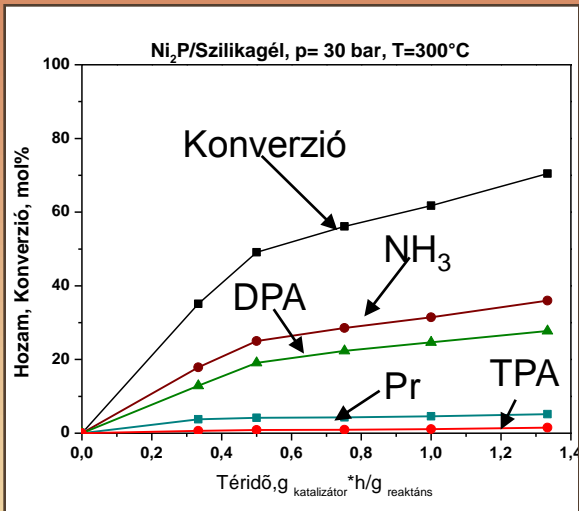
Ennek igazolására használható az ún. **DEL PLOT** módszer

Katalitikus kísérletek

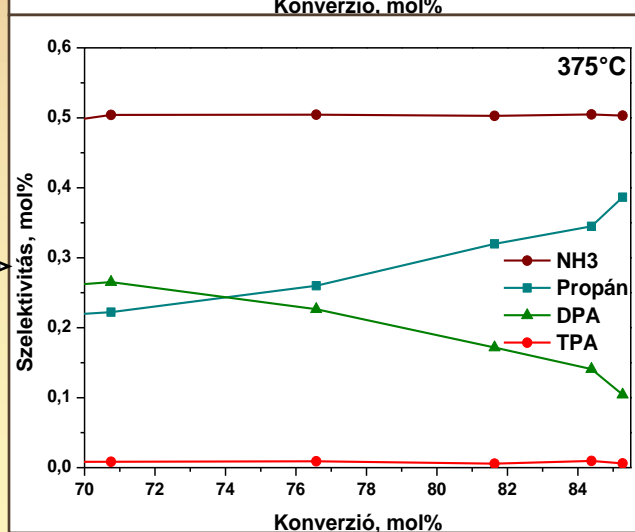
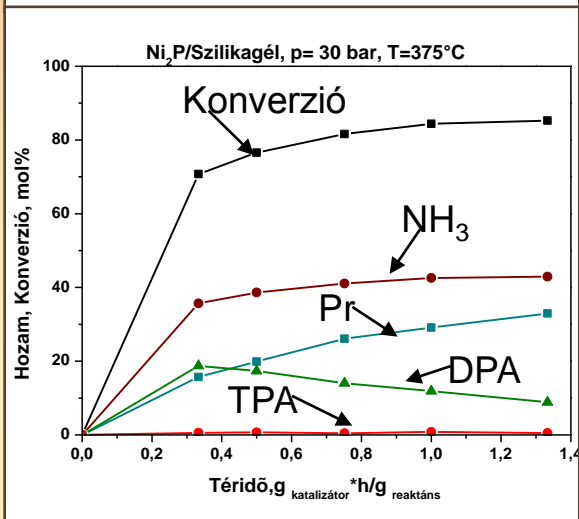
DELPLOT módszer

Hozam vs. **Konverzió** összefüggés ábrázolásakor:

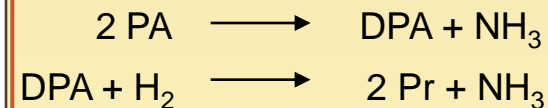
- ha az adott termék görbéje nem a 0 pontba tart, elsődleges termék
- ha 0 pontba tart, másodlagos vagy magasabb rendű termék



300 C-on :
Látszólag a Pr és a DPA is elsődleges termék.



375 C-on :
A DPA elsődleges, a Pr másodlagos termék.





Összefoglalás

- A nagy aktivitású Ni_2P nanoszemcsék kialakulásában meghatározó a katalizátor redukciós hőmérséklete, valamint az oxidhordozó fajlagos felülete és pórusméret eloszlása.
- A reakció hőmérsékletének növelésével a DPA képződés nagyobb mértékben gyorsul, mint a PA közvetlen hidrogenitrogénezési reakciója, ezért a reakció elsődleges terméke a DPA. A Pr a DPA hidrogéneződéséből képződő másodlagos termék.



További tervek

- Az előadás elején bemutatott katalizátorok ($\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Szilikalit-1}$, $\text{Ni}/\text{Szilikagél}$) katalitikus aktivitásának összehasonlítása a propil-amin HDN reakciójában.
- Propil-nitril, dipropil-amin és propán-amid modellvegyületek HDN reakciójának tanulmányozása.
- Pillérezett laponit hordozós Ni_2P katalizátor szintézise és vizsgálata HDN reakciókban.



Köszönetnyilvánítás

- Dr. Valyon József
- Dr. Lónyi Ferenc
- Dr. Kollár Márton
- Dr. Barthos Róbert
- Dr. Klébert Szilvia - BET felületmérés
- Drotár Eszter - TEM felvételek

Köszönöm a megtisztelő figyelmet!