

**SZERVES NITROGÉNVEGYÜLETEK KATALITIKUS
HIDRODENITROGÉNEZÉSE (HDN) HORDOZÓS NIKKEL-FOSZFID
KATALIZÁTOROKON**

Badari Andrea Cecília

Témavezető: Dr. Lónyi Ferenc
tudományos főmunkatárs



MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
TERMÉSZETTUDOMÁNYI KUTATÓKÖZPONT
ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET
KÖRNYEZETKÉMIAI KUTATÓCSOPORT



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS INFORMATIKAI KAR
KÖRNYEZETTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA

ELŐZMÉNYEK ÉS CÉLKITŰZÉSEK

A fosszilis szén- és energiaforrások rohamosan csökkenő készletei, nehezedő és egyre bizonytalanabbá váló elérhetősége miatt, olyan technológiák kifejlesztésére van szükség, amelyekkel a megújuló szénforrás (biomassza) értékes vegyi anyagokká, cseppfolyós vagy gázállapotú energiahordozóvá alakítható. Az élelmiszeripari és mezőgazdasági szerves hulladékok és melléktermékek a második generációs bio-üzemanyagok szénforrásai. A biomassza átalakításának egyik hatékony és előnyös módja a pirolízis. Az állati eredetű melléktermékekből pirolízissel csontszén, éghető gáztermék és pirolízisolaj állítható elő. A pirolízisolaj viszkózus, korrozív és kémiaileg instabilis folyadék, ezért finomítás nélkül nem hasznosítható üzemanyagként vagy üzemanyag adalékként. Nagy nitrogén tartalma miatt égetésekor környezetre veszélyes nitrogén-oxidok keletkeznek. A nitrogén heteroatom-tartalom eltávolítása elengedhetetlen ahhoz, hogy az olajból környezetbarát energiahordozót, elfogadható bio-üzemanyagot állítsunk elő.

A petrokémiai iparban létező, különböző nyersanyagok heteroatom-tartalmának eltávolítására fejlesztett, katalitikus eljárások nem feltétlenül alkalmasak a pirolízisolajok hidrogénező finomítására. Ennek oka, hogy az ásványi olajfrakciókban általában nitrogén és kén tartalmú aromás heterociklusos vegyületek fordulnak elő, s így a hidrogénezés célja a kén és a nitrogén heteroatom egyidejű eltávolítása hidrogénező kén- és nitrogénmentesítéssel (HDS/HDN). Ezzel szemben a pirolízisolajok a magas nitrogén- (8-12%) és a viszonylag alacsony oxigéntartalom (~5%) mellett kén atomot elhanyagolható mennyiségben tartalmaznak. Ezért a hidrogenitrogénezést hidrogénező oxigénmentesítés (HDO) mellett kell végezni. A hidrogénezési folyamatban a C-S, C-N és C-O kötések felszakadnak és a telített szénhidrogének mellett H_2S , NH_3 és H_2O termékek keletkeznek. A nagy nitrogéntartalmú pirolízisolajok katalitikus hidrogenitrogénezése gazdaságos lehet, mert a folyamat során szénhidrogén és ammónia termékek keletkeznek, amelyek az üzemanyag-, illetve műtrágyagyártásnak lehetnek értékes alapanyagai.

A kőolajipari eljárásokban általában átmenetifém-szulfid hidrogénező katalizátorokat használnak, melyek aktivitásának megőrzésében fontos szerepe van az olaj kéntartalmának. Az átmenetifém-foszfidok nagy, vagy nagyobb aktivitást mutatnak az egyidejű HDS és HDN reakciókban, mint az átmenetifém-szulfidok. E foszfid katalizátorok kén jelenléte nélkül is képesek megőrizni aktivitásukat, ezért a pirolízisolaj katalitikus hidrogénező finomítására alkalmasabbak, mint az átmenetifém-szulfidok.

A cseppfolyós szénhidrogén-üzemanyagok vagy más kémiai alapanyagok előállítására gazdaságos módon, biomasszából kiindulva igazi kihívást jelent a kutatás, a fejlesztés és a mérnöki tudományok számára. A bemutatásra kerülő kutatómunka hús- és csontliszt pirolízisekor kapott pirolízisolajok átalakítására alkalmas technológia tudományos megalapozására irányul. A piro-olajra leginkább jellemző nitrogéntartalmú vegyületek az alifás aminok és nitrilek. Az ilyen olajok HDN reakcióját propil-amin (PA) és propionitril (PN) katalitikus hidrogenitrogénezéssel modelleztük oxidhordozós nikkelfoszfid (Ni_2P) katalizátorokon. Összefüggéseket tártunk fel a katalizátorok előállításának körülményei, az oxidhordozó sajátosságai és a hordozón kialakult Ni_2P fázis szerkezete és aktivitása között. Célunk a katalitikus mechanizmus megértése és a pirolízisolaj HDN reakciójában hatékonyabb katalizátor kifejlesztésének tudományos megalapozása volt.

ALKALMAZOTT MÓDSZEREK

Vizsgálatainkhoz szilikagél, szilikalit-1, SBA-15, laponit és szilícium-dioxiddal pillérezett laponit anyagokból kiindulva oxidhordozós nikkelfoszfid katalizátorokat állítottunk elő. A hordozó nedves impregnálását a kapott nikkelfoszfid prekursor vegyületeinek kalcinálása és kontrollált redukálása követte. A redukcióhoz szükséges, legalacsonyabb hőmérsékletet, amelyen már a Ni_2P fázis kialakul, hőmérséklet-programozott redukciós (H_2 -TPR) és *in situ* magas hőmérsékletű röntgendiffrakciós (XRD) kísérletek eredményei alapján választottuk ki. Az egyes katalizátorok Ni és P tartalmát induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometriával (ICP-OES) határoztuk meg. A hordozón kialakuló, aktív Ni_2P fázis azonosítására és a katalizátorszerkezet változásainak nyomon követésére XRD vizsgálatokat végeztünk. A szemcsék átlagos méretét a transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) felvételei alapján határoztuk meg, valamint a röntgen pordiffraktogramokból a Scherrer-egyenlettel számítottuk. A katalizátorok fajlagos felületét a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén felvett, nitrogén adszorpciós izotermából, a BET módszerrel határoztuk meg. A hőmérséklet-programozott, hidrogén deszorpciós (H_2 -TPD) módszer a részecskék diszperzítésére adott információt. A katalizátorban kialakult, különböző állapotú fémcentrumokat a szén-monoxid adszorpcióból kapott karbonil sávok infravörös spektroszkópiával jellemeztük. A katalitikus kísérleteket áramlásos mikroreaktorban, 200-400°C hőmérséklet-tartományban, 30 bar nyomáson, és 10-es hidrogén/reaktáns molarány mellett végeztük. A működő katalizátor felületén a vizsgált reakciók körülményei között kialakult képződményeket *operando* diffúz reflexiós

Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával (DRIFTS) vizsgáltuk. Ezekhez a kísérletekhez magas hőmérsékleten és nagy nyomáson is alkalmazható DRIFT spektroszkópiai reaktorcellát használtunk.

KUTATÁSI EREDMÉNYEK

1. Oxidhordozós Ni₂P katalizátorok fizikai-kémiai tulajdonságai

1.1. Kimutattuk, hogy a korábbi elképzelésekkel ellentétben a hordozós Ni₂P katalizátorokon visszamaradt foszfát-szerű képződmények által generált Brønsted-savas helyek túlnyomó részt a hordozón és nem az aktív Ni₂P fázis felületén alakultak ki.

(Az értekezés témakörében megjelent 1. közleményben publikálva.)

1.2. A katalizátoron adszorbeált szén-monoxid infravörös spektruma alapján azonosítottuk a különböző oxidációs és/vagy koordinációs állapotú Ni atomokat az aktív Ni₂P fázisban. Megállapítottuk, hogy:

- a 2195 cm⁻¹-nél jelentkező karbonil sáv nem a felületi foszfát foszforatomja és a CO kölcsönhatásában kialakuló P=C=O képződményhez, hanem Ni²⁺(CO) képződményhez rendelhető;
- a 2055 cm⁻¹-nél megjelenő karbonil sáv a szakirodalomban közöltekkel ellentétben nem a hordozó felületén adszorbeálva visszamaradó nikkeltetrakarbonilhez (Ni(CO)₄), hanem olyan nikkelszubkarbonil képződményekhez (Ni(CO)_x, x≤3) rendelhető, amelyek a gázfázisú CO eltávolításával monokarbonil vegyületekké alakulnak;
- a 2096 cm⁻¹-nél és 2035 cm⁻¹-nél jelentkező karbonil sávot a szabályos kristálylapok teraszatomjain, illetve a nagy energiájú hibahelyeken (éleken, sarkokon, atomi lépcsőkön) kötött CO-hoz rendeltük.

(Az értekezés témakörében megjelent 1. közleményben publikálva.)

1.3. Rámutattunk arra, hogy a hibahelyek koncentrációja nem csak a Ni₂P fázis szemcseméretétől, hanem a hordozó felületének tulajdonságaitól is függ. Valószínűsítettük, hogy a felületi hidroxilcsoportok stabilizálják a hibahelyes szerkezetű Ni₂P kristallitokat.

(Az értekezés témakörében megjelent 1. közleményben publikálva.)

1.4. Rámutattunk arra, hogy a szilícium-dioxid alapú, hordozós Ni₂P katalizátorokon a katalitikusan aktív felületi alakulatok a propil-amin reaktáns és a katalizátor közötti adszorpciós kölcsönhatás során alakulnak ki. Az aktivált katalizátorok kezdetben hibahelyes szerkezetű Ni₂P szemcséi a katalitikus reakcióban lényegesen szabályosabb kristályszerkezetű Ni₂P szemcsékké alakultak.

(Az értekezés témakörében megjelent 1. közleményben publikálva.)

2. Oxidhordozós nikkelfoszfidok katalitikus tulajdonságai

2.1. Igazoltuk, hogy a propil-amin és propionitril HDN reakciója főleg szekunder amin köztiterméken keresztül játszódik le. Alacsonyabb reakció-hőmérsékleteken a Ni₂P katalizátorok nagy aktivitást mutattak a propil-amin diszproporcionálódási reakciójában, míg magasabb hőmérsékleteken a különböző rendű aminok C-N kötésének hidrogenolízise vált uralkodó reakcióvá.

(Az értekezés témakörében megjelent 1-3. közleményben publikálva.)

2.2. Rámutattunk arra, hogy a propil-amin hidrokonzverziójában a propán kétféle reakcióúton keletkezhet. Alacsony hőmérsékleten (<300°C) a propán a propil-amin C-N kötésének hidrogenolíziséből keletkező, elsődleges termék, míg magas hőmérsékleten (>300°C) főleg a dipropil-amin köztitermék HDN reakciójából származó másodlagos terméké válik.

(Az értekezés témakörében megjelent 1. közleményben publikálva.)

2.3. Valószínűsítettük, hogy a propil-amin HDN reakciójában a dipropil-amin köztitermék hozama elsősorban a Ni₂P fázis szemcseméretével hozható összefüggésbe, és nem a hordozó Brønsted-savasságával. A dipropil-amin képződésnek a kis szemcseméret kedvez.

2.4. Igazoltuk, hogy a dipropil-amin keletkezése imin köztitermékeken keresztül játszódik le. Valószínűsítettük, hogy a propil-amin dehidrogéneződésével először 1-propán-imin, majd annak aminnal lejátszódó reakciójában propilidén-propil-amin köztitermék keletkezik, ami végül dipropil-aminná hidrogéneződik. A reakció lejátszódásához hidrogénező/dehidrogénező aktivitású katalizátor és hidrogén jelenléte szükséges.

(Az értekezés témakörében megjelent 1. közleményben publikálva.)

2.5. Rámutattunk arra, hogy a nitril gyors aminná hidrogéneződése következtében a propionitril HDN reakciója hasonló reakcióúton megy végbe, mint amikor propil-amin reaktánsból indulunk ki. A magasabb rendű aminokhoz vezető reakciók 1-propán-imin köztiterméke a propil-amin részleges dehidrogénezésével és a propionitril részleges hidrogénezésével keletkezhet. A dehidrogénezési reakciónak termodinamikailag a magasabb, míg a hidrogénezési reakciónak az alacsonyabb reakcióhőmérsékletek kedveznek. Ennek következtében a magasabb rendű aminok propionitril reaktáns esetén alacsonyabb hőmérsékleteken, míg propil-amin reaktáns esetén magasabb hőmérsékleteken jelennek meg.

(Az értekezés témakörében megjelent 3. közleményben publikálva.)

2.6. Megállapítottuk, hogy az irodalomban ismertett mechanizmustól eltérően az 1-propán-imin és a propil-amin addíciós reakciója, mely a dipropil-amin keletkezésének egyik lépése, Brønsted-savas centrumokat nem igényel. Kimutattuk, hogy a katalizátor Brønsted-savas helyein protonálódott és erősen kötött dipropil-amin és propil-amin alakulatok inaktív felületi képződmények, melyek nem vesznek részt a reakcióban.

(Az értekezés témakörében megjelent 1. és 3. közleményben publikálva.)

2.7. Rámutattunk arra, hogy a SiO₂ hordozós Ni katalizátor az aminok és nitrilek hidrokrakk reakcióját is katalizálja, ami a reaktánsnál kisebb szénatomszámú alkánok keletkezéséhez vezet. Ezzel szemben a hordozós Ni₂P katalizátorok aktívak és szelektívek a heteroatom részleges vagy teljes eltávolításában anélkül, hogy a C-C kötést felhasítanák a hidrokonzverziós folyamatban.

(Az értekezés témakörében megjelent 1-3. közleményben publikálva.)

AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBEN MEGJELENT KÖZLEMÉNYEK

Folyóirat cikkek:

1. Applied Catalysis B: Environmental 164 (2015) 48–60.

A study of the hydrodenitrogenation of propylamine over supported nickel-phosphide catalysts using amorphous and nanostructured silica supports

Cecília A. Badari, Ferenc Lónyi, Eszter Drotár, Alexander Kaszonyi, József Valyon

IF₂₀₁₃: 6,007

2. Catalysis Communications 58 (2015) 1–5.

A study of the selective catalytic hydroconversion of biomass-derived pyrolysis or fermentation liquids using propylamine and acetic acid as model reactants

A.C. Badari, Sz. Harnos, F. Lónyi, Gy. Onyestyák, M. Štolcová, A. Kaszonyi, J. Valyon

IF₂₀₁₃: 3,320

3. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis xxx(2015)xxxx,

DOI: 10.1007/s11144-015-0842-3.

Catalytic hydrodenitrogenation of propionitrile over supported nickel phosphide catalysts as model reaction for transformation of pyrolysis oil obtained from animal by-products

Cecília A. Badari, Ferenc Lónyi, Sándor Dóbbé, Jenő Hancsók, József Valyon

IF₂₀₁₃: 0,983

Az értekezés anyagának bemutatása előadások és poszterek formájában:

1. Környezettudományi Doktori Iskolák I. Konferenciája, ELTE Természettudományi Kar, 2012. augusztus 30-31., Budapest

Nagy nitrogéntartalmú bio-olajokra jellemző modellvegyületek katalitikus hidrogenitrogénezése

Badari Andrea Cecília, Ferenc Lónyi, József Valyon

2. Kálmán Erika Doktori Konferencia, MTA Üdülési Központ, Mátraházi Akadémiai Üdülő, 2012. szeptember 18-20., Mátraháza, ISBN: 978-963-508-624-5, 122. o.

Hordozós Ni₂P katalizátorok előállítás, jellemzése és vizsgálata n-propil-amin hidrokonzverziós reakciójában

Badari Andrea Cecília, Lónyi Ferenc, Valyon József

3. 2nd International Conference on Materials for Energy EnMat II, 12-16 May 2013, Karlsruhe, Germany

Catalytic hydrodenitrogenation of propylamine as model reaction of hydrorefining pyrolysis oil obtained from animal by-products

Cecília A. Badari, Ferenc Lónyi, József Valyon

4. Anyag- és Környezetkémiai Intézet szemináriuma, MTA Természettudományi Kutatóközpont, 2014. június 10., Budapest

Szerves nitrogénvegyületek katalitikus hidrogenitrogénezése (HDN) hordozós nikkel-foszfid katalizátorokon

Badari Andrea Cecília, Lónyi Ferenc, Valyon József

5. Closing Meeting on Chemical Processes of Biomass Utilization in the Slovak-Hungarian Frontier Region, HAS, Research Centre for Natural Sciences, 3 July 2014, Budapest

A study of the hydrodenitrogenation of propylamine and propionitrile over silica-supported nickel phosphide catalysts

Badari Andrea Cecília, Ferenc Lónyi, József Valyon

6. 12th Pannonian Symposium on Catalysis, 16-20 September 2014, Trest, Czech Republic

Catalytic hydrodenitrogenation of propylamine and propionitrile as model reaction of hydrorefining pyrolysis oil obtained from animal by-products

Cecília A. Badari, Ferenc Lónyi, József Valyon

7. Kálmán Erika Doktori Konferencia, MTA Természettudományi Kutatóközpont, 2014. december 10-12., Budapest, ISBN: 978-963-7067-29-7, 48. o.

Szerves nitrogénvegyületek katalitikus hidrogenitrogénezése (HDN) hordozós nikkel-foszfid katalizátorokon

Badari Andrea Cecília, Lónyi Ferenc, Valyon József

A közlemények összesített hatástényezője (Σ_{IF}): 10,310

AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉHEZ NEM KAPCSOLÓDÓ KÖZLEMÉNYEK

Folyóirat cikkek:

1. Catalysis Communications 28 (2012) 100–104.

Operando DRIFT spectroscopy on unprecedented influence of Cu²⁺ over NiAl LDHs for isomerization of eugenol

C.M. Jinesh, C.A. Badari, F. Lónyi, S. Kannan

IF₂₀₁₃: 3,320

2. Open Chemistry 13 (2015) 517-527.

Acetic acid hydroconversion over mono- and bimetallic indium doped catalysts supported on alumina or silicas of various textures

György Onyestyák, Szabolcs Harnos, Andrea Cecília Badari, Eszter Drotár, Szilvia Klébert, Magdalena Štolcová, Alexander Kaszonyi and Dénes Kalló

IF₂₀₁₃: 1,329

3. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis xxx(2015)xxxx,

DOI: 10.1007/s11144-014-0825-9.

Hydroconversion of acetic acid over indium- and phosphorus-modified nickel/laponite catalysts

Gy. Onyestyák, Sz. Harnos, C.A. Badari, Sz. Klébert, A. Kaszonyi, J. Valyon

IF₂₀₁₃: 0,983

Konferencia kiadványban megjelent közlemények:

1. 46th International Conference of Petroleum Processing, 7 June 2013, Bratislava, Slovak Republic, ISBN: 978-80-969792-4-0.

Novel Cu-Fe-P-O catalysts for selective oxidation of methane to formaldehyde

Veronika Hergelová, György Onyestyák, Szabolcs Harnos, Ferenc Lónyi, Andrea Cecília Badari, József Valyon, Alexander Kaszonyi and Magdaléna Štolcová

2. 5th International Symposium on Advanced Micro- and Mesoporous Materials, 6-9 September 2011, Golden Sands, Bulgaria, ISSN: 1314–0795

Conversion of Acetic Acid to Ethanol over Novel InNi/faujasite and InNi/SBA-15 Catalysts: Comparison of Micro- and Mesoporous Supports

Gy. Onyestyák, Sz. Harnos, C.A. Badari, Sz. Klébert, E. Drotár, J. Valyon

Egyéb előadások és poszterek:

1. 11th Pannonian International Symposium on Catalysis, 3-7 September 2012, Obergurgl, Austria

Steam reforming of bio-oil from pyrolysis of MBM over particulate and monolith supported Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts

Andrea C. Badari, Ferenc Lónyi, József Valyon

Összes közlemény összesített hatástényezője (Σ_{IF}): 15,942