

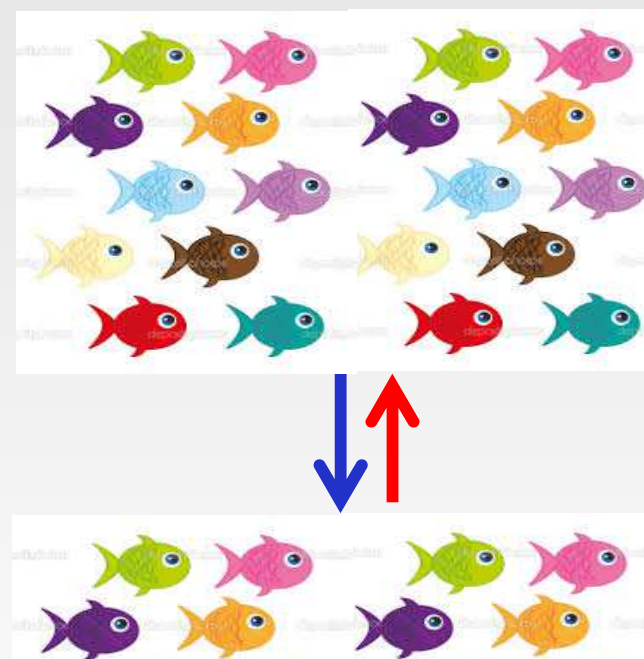
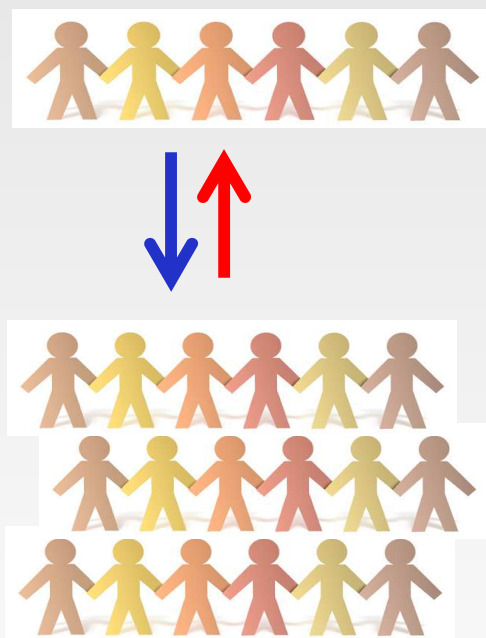
A csontolaj nitrogéntartalmának kinyerése és hasznosítása

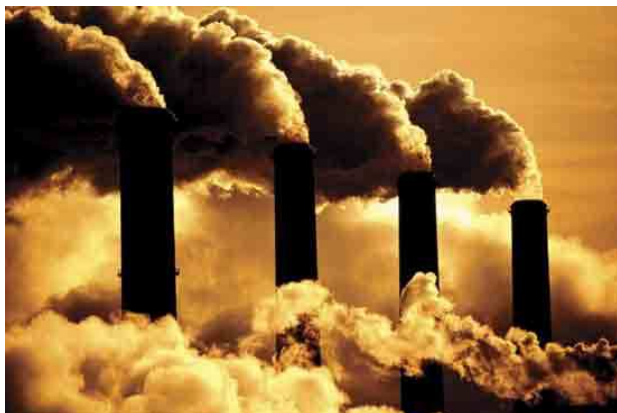
A csontszén és csontolaj hasznosítását megalapozó
laboratóriumi vizsgálatok

Valyon József

MTA TTK AKI, Környezetkémiai Kutatócsoport

A fenntarthatósági dilemma





Fenntartható fejlődés
Megújuló nyersanyagforrások
Üvegház-hatású gázok
Klímaváltozás
Energiahatékonyság
Újrahasznosítás
Tiszta technológiák
Ózonlyuk
Biodiverzitás
Stb.



Megújuló (kifogyhatatlan) energiaforrások és energiaszükséglet



A világ teljesítmény szüksége:	18 TW
A napsugárzás energiájának átalakítása 10 %-os hatásfokkal elektromos energiává a sivatag felszín 1 %-án:	105 TW
Biomassza:	5-7 TW
Geotermikus:	3-6 TW
Hasznosítható szélenergia:	2-4 TW
Árapály:	2-3 TW

Környezetbarát, megújuló szénforrások



Szén-dioxid

Ipari CO₂ kibocsátók

Légkör

Hasznosítható kémiai energiája nincs



Biomassza

Mezőgazdasági és

Élelmiszeripari hulladék

Hasznosítható kémiai energia

Biomassza

- diverzitás
- szezonális és szétszóró megjelenés

Átalakítás

- a biomassza keletkezési helyének közelében
- a legjobb átalakítási technológiával (gazdaságosság és kívánt termék)

Termék

- helyben felhasználható energia (hő vagy elektromos)
- szállítható energia

Termények/termékek

- növényolaj
- alga, algaolaj
- energianövény

Hulladékok

- **növényi eredetű** (keményítő, **lignocellulóz**)
- **állati eredetű**
- kommunális
- ipari

Mechanikai

- aprítás, őrlés
- pelletizálás

Biológiai, kémiai

- Aerob lebontás
- fermentáció
- **hidrolízis**

Termikus

- égetés,
- karbonizálás
- elgázosítás
- **pirolízis**

Kémiai (katalitikus)

- Olajok átészterezése
- Elsődleges termékek feldolgozása, pl.
- **--vízgőzös reformálás**
- **--hidrokonverzió**
- **--C-C kötések kialakítása**

Folyékony üzemanyag

- biodízel, "zöld" dízel
- benzin
- FT üzemanyag
- alkoholok

Vezetékes gáz

- biometán

Elektromos energia

- üzemanyag cella
- gázturbina/generátor
- gázmotor/generátor

Ásványi- és bioolajok heteroatom tartalma és égéshője



Tulaj- donság	Ásvány- olaj	Növény- olaj	Bio-olaj				Állati mellék- termék Pirolízis
			Fa		Mikroalga		
			Pirolízis	Cseppfo- lyósítás	Pirolízis	Cseppfo- lyósítás	
O, wt%	0-1,5	10	37	22	25-54	10	4-5
S, wt%	0.2-0.4 max. 7	<0.002	0	0	0.2-0.8	0.9	<0.05
N, wt%	0.1-0.5 max. 2	0.04	<0.1	<0.1	7-11	7	8-12
Sűrűség, kg/l	0.87-1.0	0,89	1,21	1.12	1.2	1.1	0.97
Égéshő, MJ/kg	42-44	39-48	17-20	-	20-25	35	36.5

Az átalakítás célja megnövelt égéshőjű, környezetbarát energiahordozó előállítása:
A heteroatom tartalom csökkentése.

Csontliszt

20 millió tonna állati eredetű melléktermék az EU 27-ben  2011.

Állati melléktermék feldolgozás: 133 °C, 20 min, 3 bar MBM.

Veszélyek

Az MBM mikrobiológiai újra- vagy átfertőződése

Prion, BSE fertőzés (kergemarhakór)

Anthrax (*Bacillus anthracis*),

Salmonella (*Motile enterobacter*)

Száj és körömfájás (*Aphtae epizooticae*)

2001 óta az MBM használata állati takarmányként tilos.

Biztonságos állati hulladék/melléktermék kezelés:

(i) Égetés (pl. cementipar),

Környezeti károk: pernye, furánok, dioxin, és NO_x emisszió

(ii) A szerves anyag magas hőmérsékletű bontása/karbonizálása

pirolízis (flash pirolízis, 450-500 °C, ~1000–10 000 °C/s)

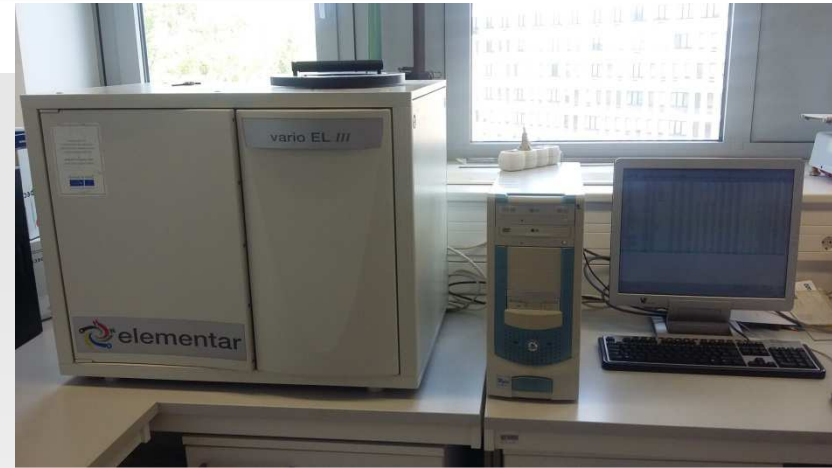
-csontszén, ~35 tömeg%

-pirolízis gáz, ~15 tömeg%

-pirolízis olaj (az ördög olaja), ~ 55 tömeg%

Csontliszt és csontszén

Elemanalízis (C,H,N tartalom meghatározás: Elementar Vario EL III, 950°C)



	N (tömeg %)	Szerves C (tömeg %)	H (tömeg %)	C/N
Csontliszt	4.713	16.834	3.401	3.567
Csontszén (Terra)	1.146	8.266	0.830	7.148

Nyomelem tartalom (ppm)

Elemek	Csontliszt	Csontszén
Al	17,9	5,2
As	< k.h.	< k.h.
B	< k.h.	< k.h.
Ba	4,2	4,2
Cd	< k.h.	< k.h.
Co	< k.h.	< k.h.
Cr	5,8	3,2
Cu	< k.h.	< k.h.
Fe	62	36
K	1553	2515
Li	0,3	0,2
Mg	4176	5841
Mn	6,2	0,3
Mo	< k.h.	< k.h.
Na	4347	6730
Ni	4,2	0,9
Pb	< k.h.	< k.h.
S	1114	366
Si	272,3	< k.h.
Sn	< k.h.	< k.h.
Sr	69	96
Ti	0,8	< k.h.
Zn	81	125
Zr	1,0	0,5

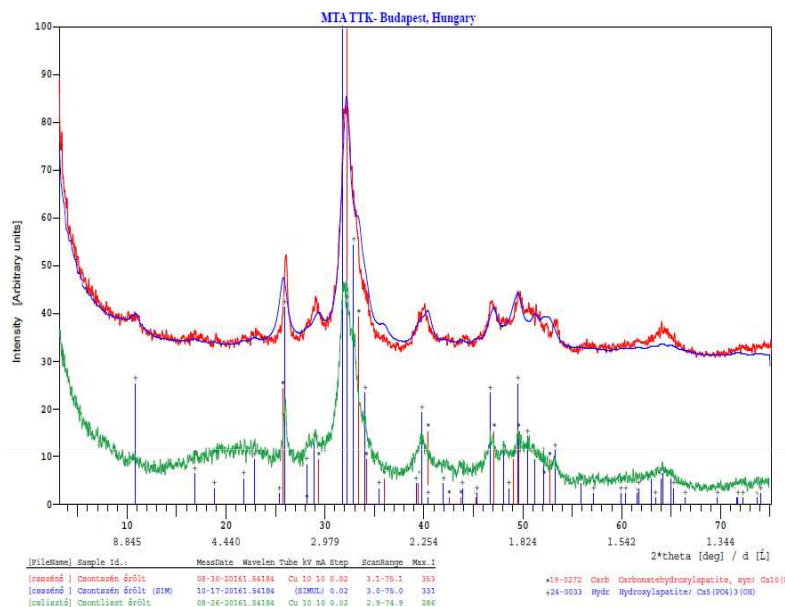


Mikrohullámú feltárás-HNO₃

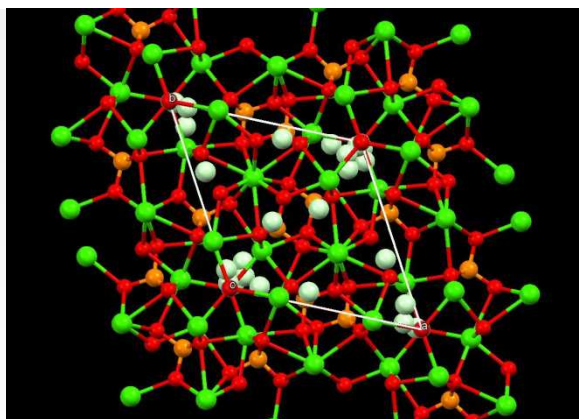
ICP-OES



Röntgen pordiffrakciós fáziselemzés

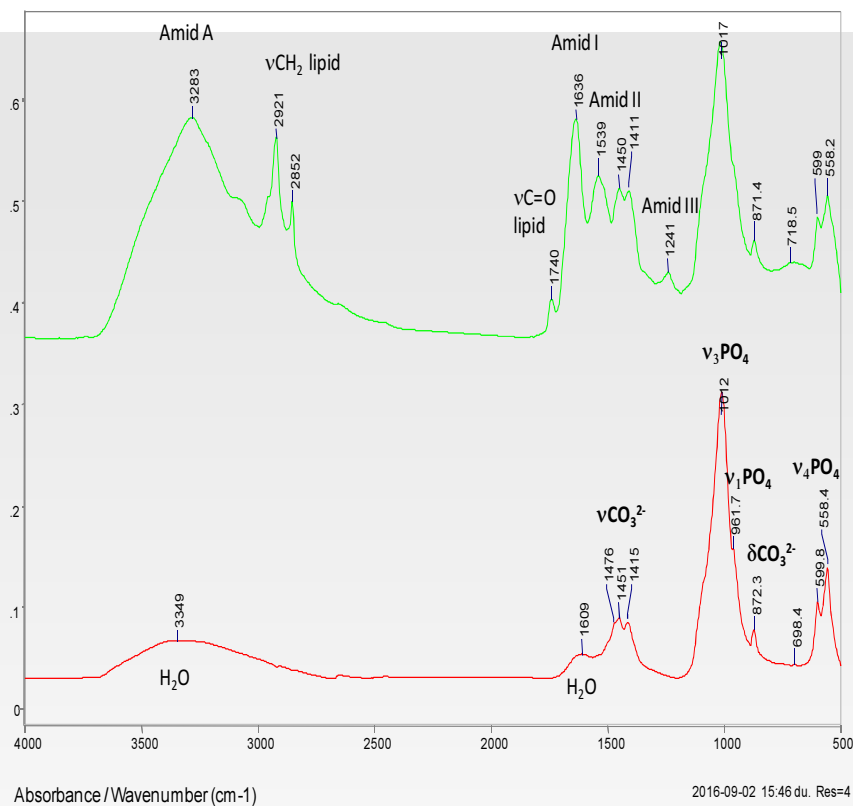


Philips PW 1810/3710 röntgen pordiffraktométer



	Karbonátos hidroxilapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-2x}$	Hidroxilapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$
Csontliszt	70%	30%
Csontszén (Terra)	70%	30%

Infravörös spektroszkópia



Varian ATR-FTIR spektrofotométer

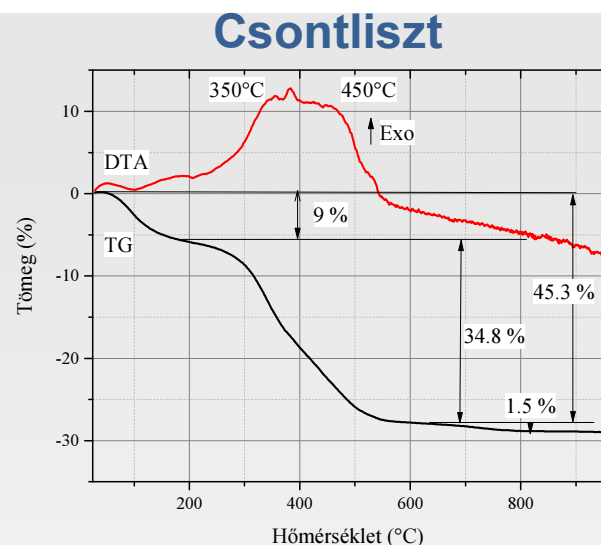
Csontliszt

- Fehérjék (Amid A, Amid I-II sávok),
- Lipidek (C-H vegyértékrezgések, karbonil sávok),
- Hidroxilapatit (foszfát és karbonát sávok)

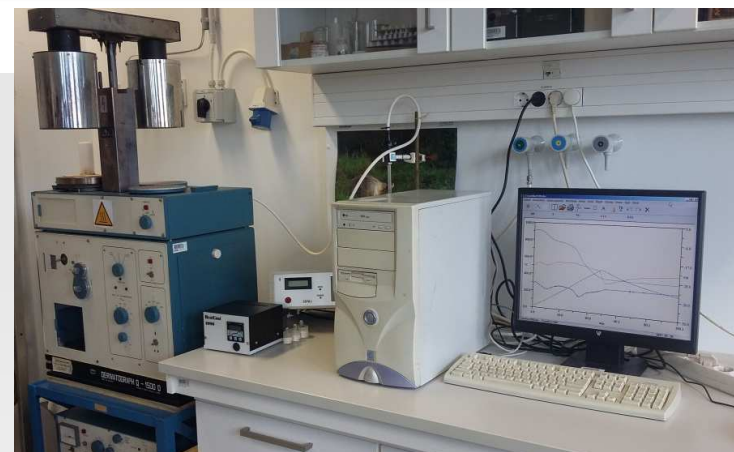
Csontszén (Terra)

- Víz
- Hidroxilapatit (foszfát és karbonát sávok)

Termoanalitikai vizsgálatok

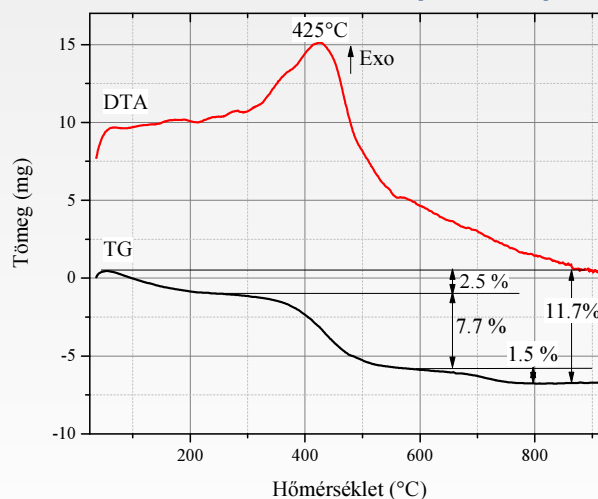


Víztartalom: 9 tömeg %
Szerves fázis: 34.8 tömeg %
Karbonát bomlása: 1.5 tömeg %



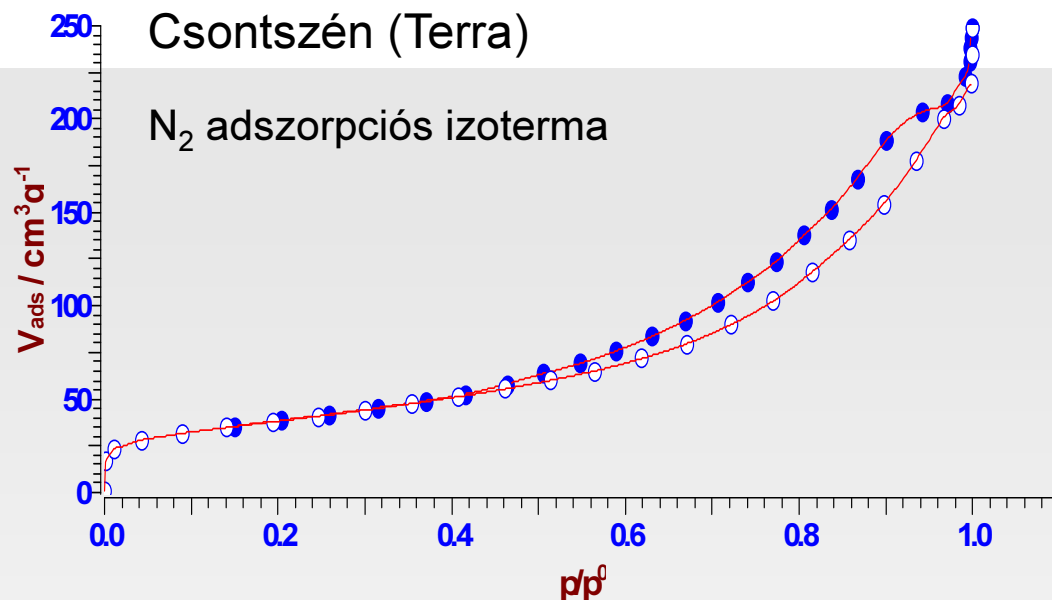
MOM termomérleg, 10°C/min, 1000°C

Csontszén (Terra)



Víztartalom: 2,5 %
Szén: 7.7 %
Karbonát bomlása: 1.5 %

Fajlagos felület és pórusszerkezet



	Fajl. felület (BET) (m^2/g)	Pórus térfogat (cm^3/g)	Pórusátmérő (nm)
Csontliszt	~1	-	-
Csontszén	135	0,329	3,8



Thermo-Fisher Scientific,
„Surfer” automatikus
volumetrikus adszorpció
készülék

Inert gazban (N_2) 500 és 800°C-on kezelt csontliszt minták (csontszenek) fizikai-kémiai jellemzése

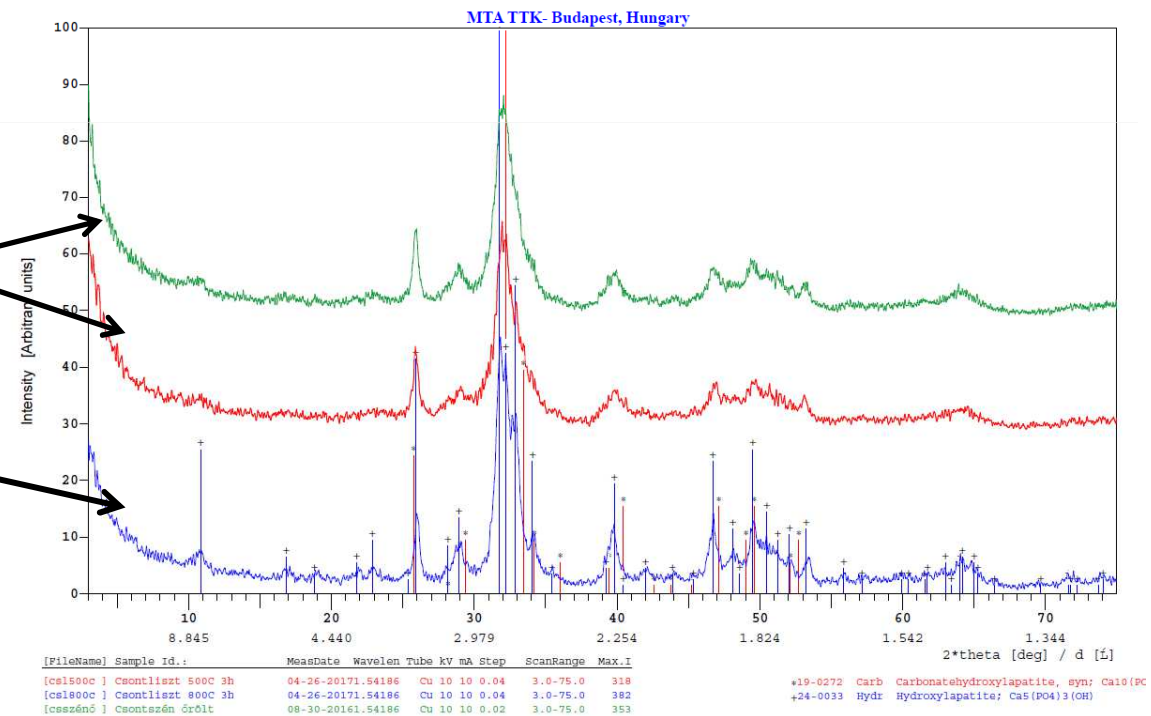
	N tartalom (%)	C tartalom (%)	H tartalom (%)	C/N
Csontliszt 500°C/ N_2	0,79	4,55	0,98	5,8
Csontliszt 800°C/ N_2	1.06	5,24	0,70	4,9

Csontszén minták Csontliszt 500°C/ N_2

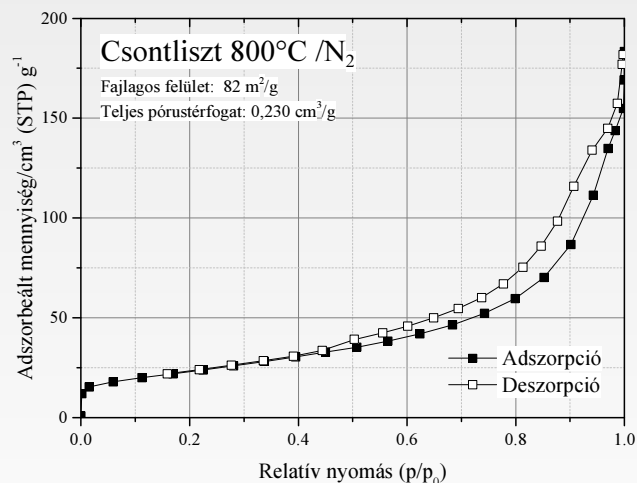
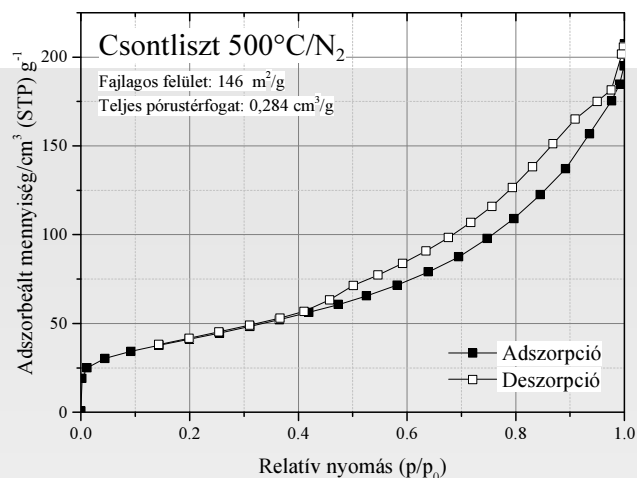
- Karbonátos hidroxilapatit + hidroxilapatit

Csontliszt 800°C/ N_2

- Hidroxilapatit



Inert gázban (N₂) 500 és 800°C-on kezelt csontliszt minták (csontszemek) fizikai-kémiai jellemzése

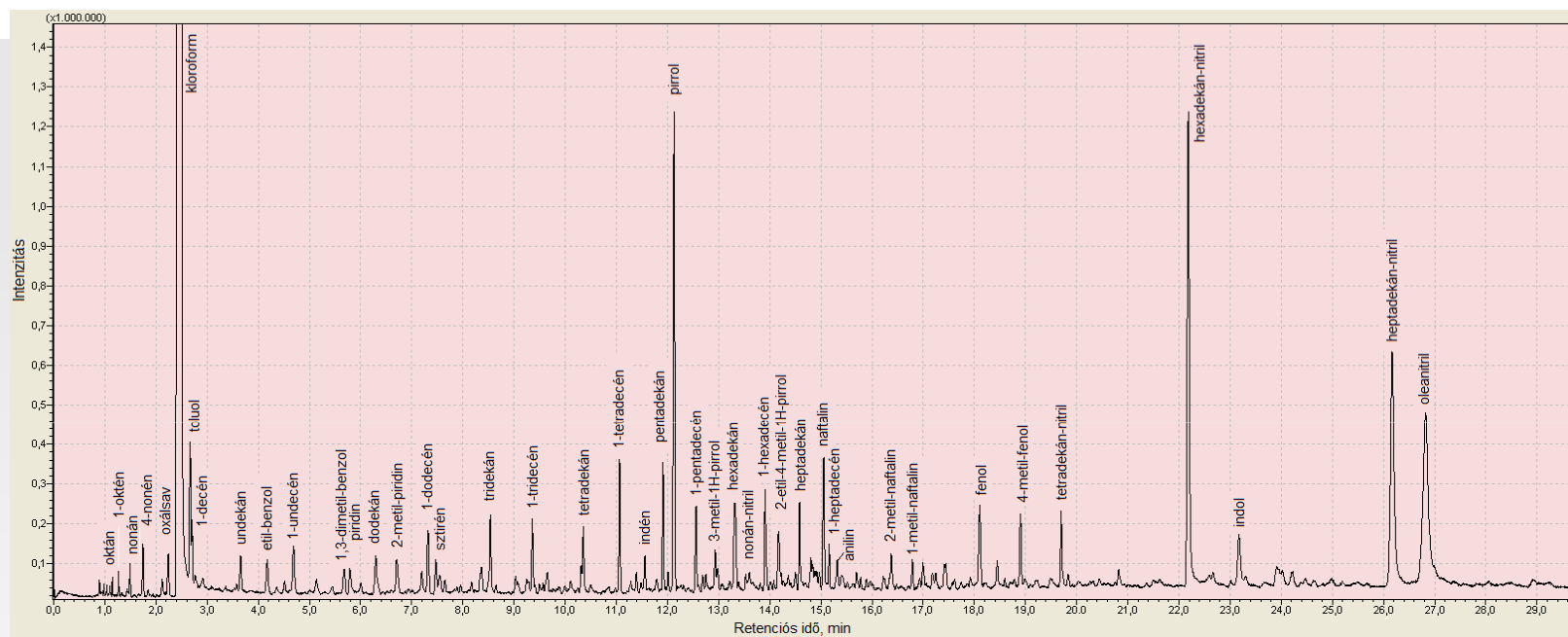


Metilén-kék szám (MB_N) meghatározása UV-Vis spektrofotométerrel 291 nm hullámhossznál

	Fajl. felület (m ² /g)	Pórustérfogat (cm ³ /g)	Pórusátmérő BJH (nm)	MB _N	Fajl. felület * (m ² /g)
Csontszén (Terra)	136	0,328	3,8	14	38
Csontliszt 500°C/N ₂	146	0,284	3,8	13,6	37
Csontliszt 800°C/N ₂	82	0,230	3,8	8,6	23

* MB_N × 2,72 (0,87 nm² MB molekula felület)

Csontliszt pirolízisolaj gázkromatogramja



Oldószer: Kloroform,

GC-MS (Shimadzu GCMS-QP 2010). 30 m hosszú Rxi®-5Sil MS kolonna
(RESTEK Corp.)

Injektor hőmérséklet 200 °C. Hőmérséklet program max. 325 °C-ig.

MBM eredetű pirolízis olaj GC-MS analízise

Nitrogen-containing compounds	TIC area, %	Alkanes	TIC area, %	Alkenes and others	TIC area, %
pyrrol	7.62	heptane	0.11	1-heptene	0.16
octanenitrile	0.44	octane	0.19	1-octene	0.22
nonanenitrile	0.33	nonane	0.31	1-decene	0.83
decanenitrile	0.37	decane	0.94	1-undecene	1.42
Benzenepropanenitrile	0.38	undecane	0.61	1-dodecene	1.00
quinoline	0.34	dodecane	0.63	1-tridecene	1.19
undecanenitrile	0.10	tetradecane	0.9	1-tetradecene	2.12
dodecanenitrile	0.17	pentadecane	1.37	1-pentadecene	0.70
tridecanenitrile	1.47	hexadecane	0.33	1-hexadecene	1.10
tetradecanenitrile	0.42	heptadecane	0.73	8-heptadecene	0.30
hexadecanitrile	10.94	cyclododecane	0.12	9-nonadecene	0.37
pentadecanitrile	0.22			toluene	1.61
heptadecanitrile	0.26			ethylbenzene	1.10
octadecanitrile	0.66			o-xylene	0.18
nonadecanitrile	0.23			styrene	0.52
oleanitrile	11.94			propylbenzene	0.15
eicosanitrile	10.45			1,7-octadiene	0.32
isoquinoline	0.34			PAHs	0.25
other N-organics	16.05	other alkanes	0.35	other species	17.14
Total:	62.73	Total:	6.59	Total:	30.68

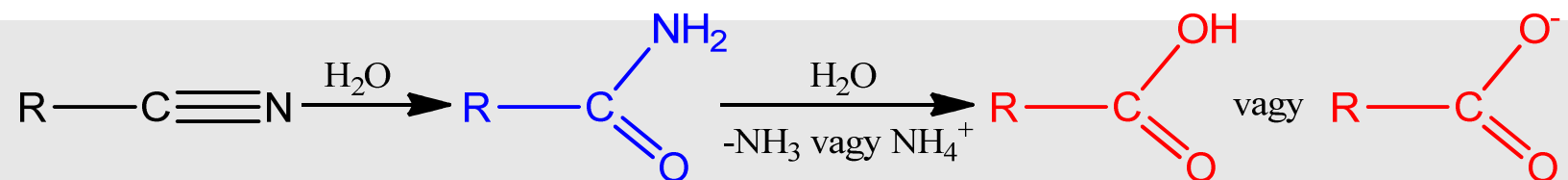


Shimadzu QP-2010 GC-MS

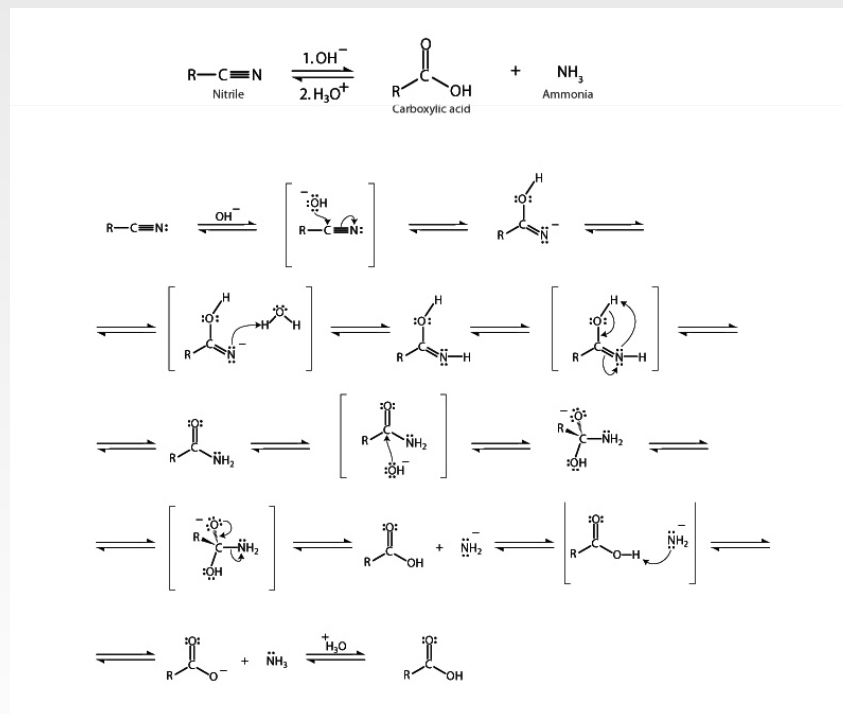
Az olaj tömegének durván 60 tömeg %-a áll nitrogén tartalmú vegyületekből – mintegy 40 tömeg %-a hidrolizálható savnitrilekből.

Savnitrilek hidrolízise

Reakció



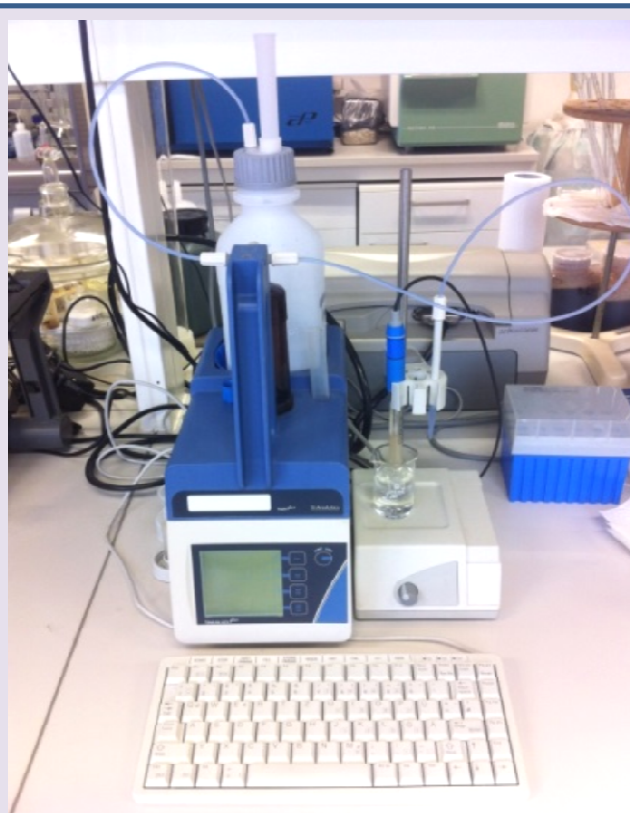
Reakciómechanizmus



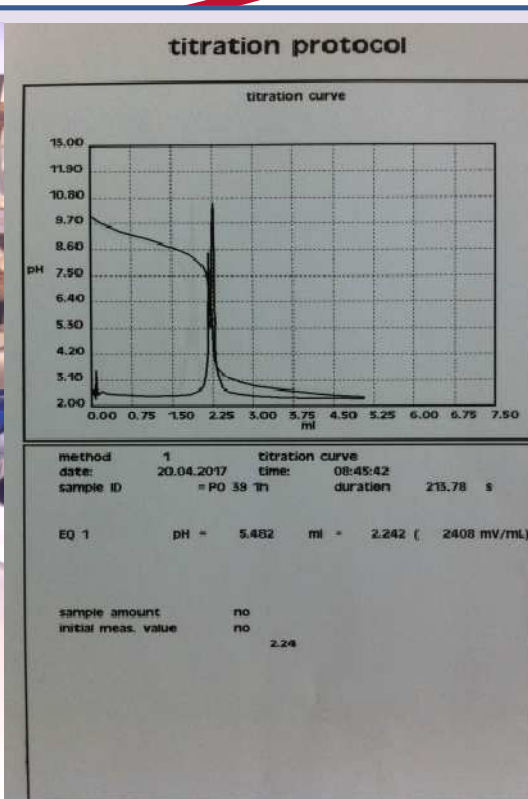
Készülékek és módszerek



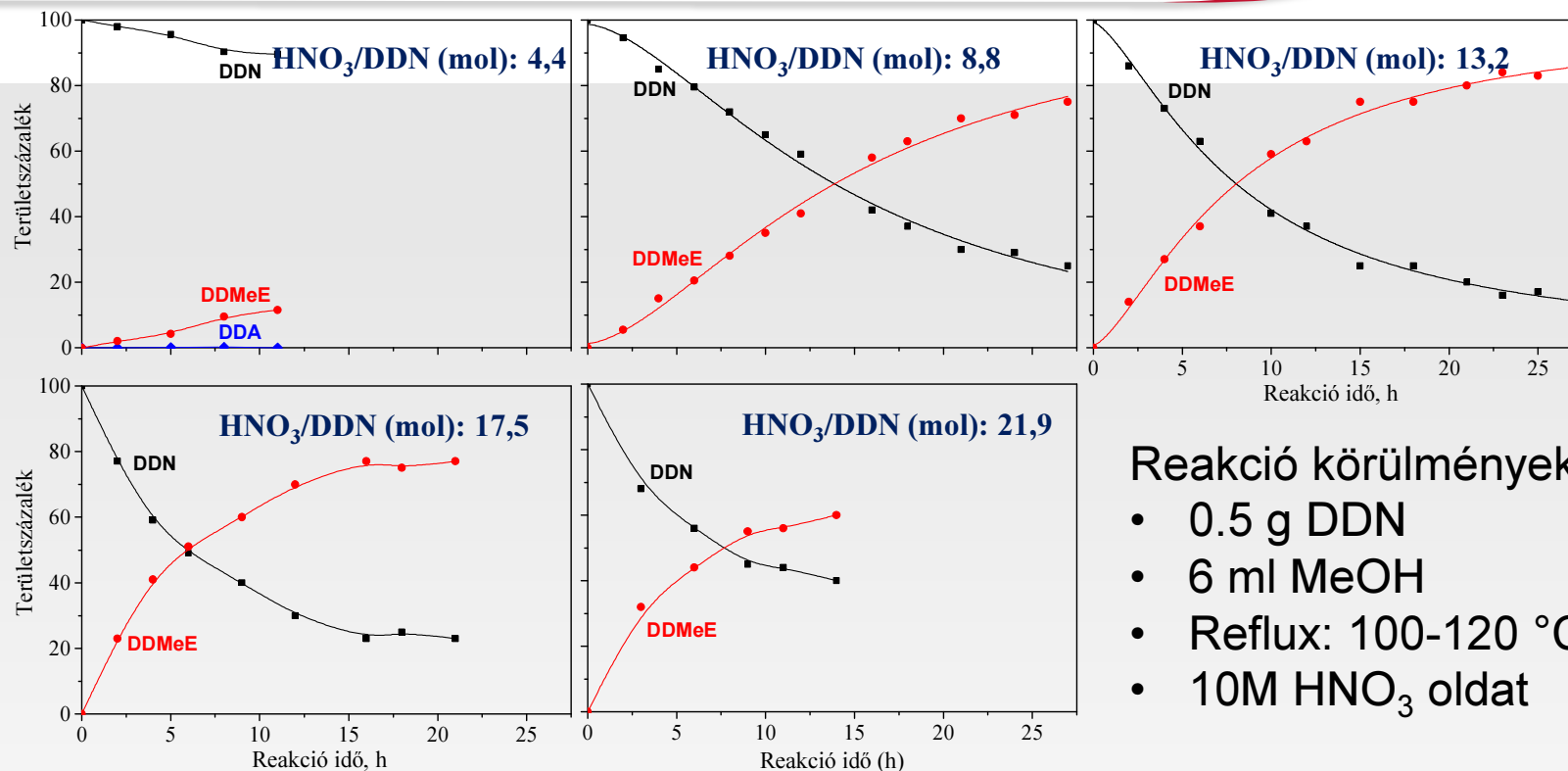
Gömbloblik visszafolyó hűtővel,
fűthető mágneses keverőn



Automata titráló (SI Analytics, TitroLine alpha plus)
és titrálási görbe



Dodekanitril savkatalizált hidrolízise

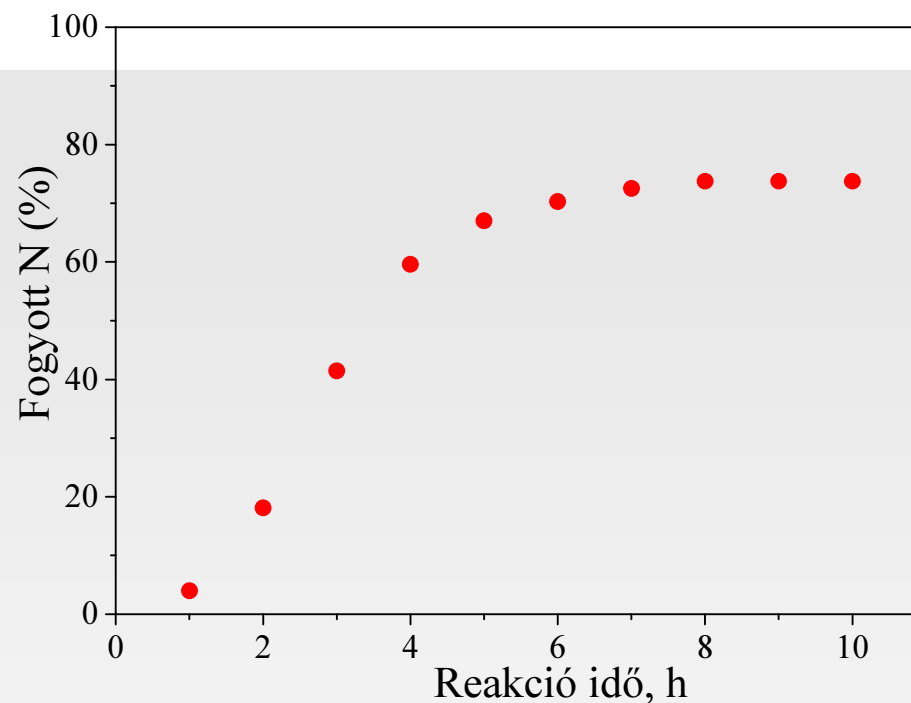
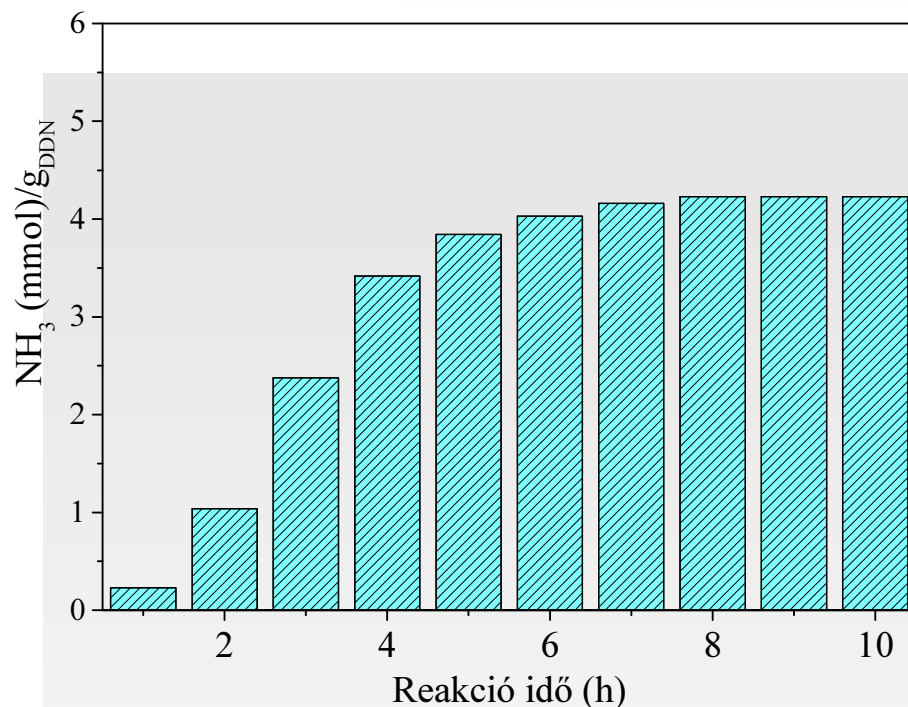


Reakció körülmények:

- 0.5 g DDN
- 6 ml MeOH
- Reflux: 100-120 °C
- 10M HNO₃ oldat

DDN: Dodekanitril, DDMeE: Dodekánsav metilészter

Dodekanitril báziskatalizált hidrolízise

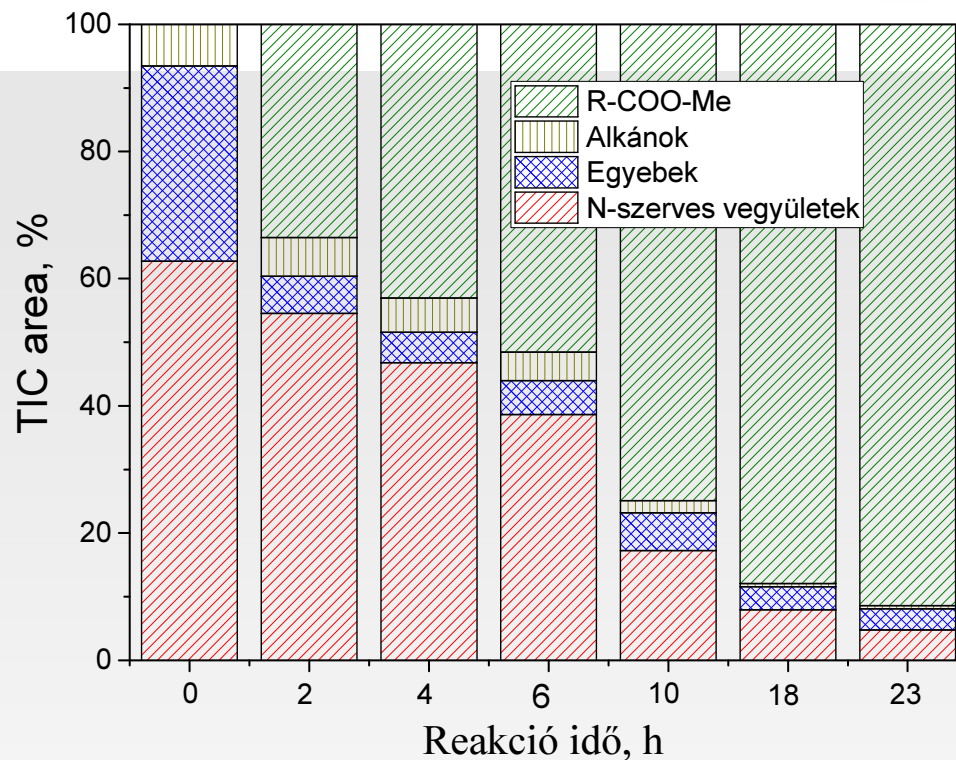


Reakció körülmények:

- 0.5 g DDN
- 6 ml MeOH
- Reflux: 100-120 °C
- 4 ml 10M NaOH

A maximálisan kinyerhető ammónia
74 %-át kaptuk meg NH₃ formában.

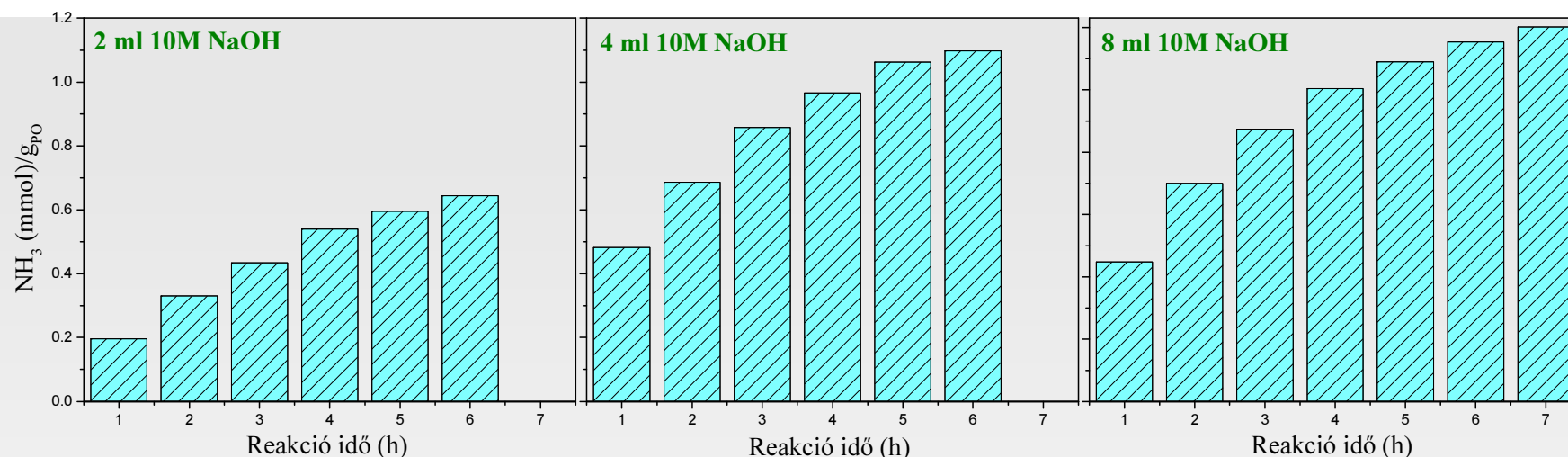
Pirolízis olaj savkatalizált hidrolízise



Reakció körülmények:

- 0.5 g PO
- 6 ml MeOH
- Reflux: 100-120 °C
- 3 ml 10M HNO₃

Pirolízis olaj báziskatalizált hidrolízise



Reakció körülmények:

- 0.5 g PO
- Nincs hozzáadott MeOH
- Reflux: 100-120 °C
- 10M NaOH

A PO-ból tonnánként ~20 kg ammóniát lehet kinyerni (ez az elméletileg kinyerhető ammónia durván 70 %-a) és HNO_3 oldatban elnyelelni.
Egy tonna PO-ból ~100 kg NH_4NO_3 -at kapunk.

A mezőgazdasági, élelmiszeripari, erdészeti és egyéb szerves anyag tartalmú melléktermék nem hulladék hanem megújuló szén- és nyersanyagforrás

A melléktermékek hasznosítása

- javítja a vállalkozások versenyképességét
- csökkenti a környezetszennyezést és a humán- ill. állategészségi kockázatokat
- elősegíti a decentralizált hulladékkezelést, csökkenti a szállítási költségeket
- csökkenti a fosszilis szénforrások felhasználását
- enyhíti a függést fosszilis és nukleáris energia ellátástól, növeli az energiaellátás biztonságát
- lévén CO₂ semleges vagy negatív technológia csökkenti az üvegház hatású gázok kibocsátását
- elősegíti egyes körzetek és a vidék fejlődését
- erősen KKV orientált szektor, mely új munkahelyeket hozhat létre

Köszönöm

,
Novodárszki Gyulának,
Fekete Miklósnak,
Rosenbergerné Mihályi Magdolnának,
Szegedi Ágnesnek és Wellischné Farkas Ágnesnek
az eredményeket,

és

a hallgatóság figyelmét!