

Katalytisk transformation av fettsyraerivat till livsmedel, oljekemikalier och bränslekomponenter – användning av platinagruppens metaller på kolbärare

Irina Simakova

Doktorsavhandling, Laboratoriet för teknisk kemi och reaktionsteknik, Processkemiska centret, Institutionen för kemiteknik, Åbo Akademi, 2010

Nyckelord: platinametaller, metalldispersion, Pd/C, Sibunit, katalysatorpreparering, hydrering, isomerisering, syreavspjälkning, fettsyror, metyloleat, grön diesel, kinetik, uppskalning

Växtoljor som utgör en förnybar naturresurs används som sådana eller i modifierade former i många industriella processer, som är av stor betydelse för vårt vardagliga liv. Växtoljor används i livsmedel, i kemiska och farmaceutiska produkter, i textilindustrin, för framställning av färgämnen och belägningsmaterial samt som miljövänliga bränslekomponenter.

Fetter och oljor hör till de äldsta kemiska komponenterna som utnyttjas av människan. De består huvudsakligen av glycerolestrar och fettsyror. Fetter och oljor har typiskt en kolkedja med kol-koldubbelbindningar samt karboxyl- och estergrupper, som kan genom hydrering eller dekarboxylering konverteras till nyttiga och miljövänliga produkter med hjälp av ädelmetallkatalysatorer. Aktivt kol (C) används som bärare på katalysatorerna.

Väteaddition, d.v.s. hydrering av växtoljor har varit föremål för omfattande forskning i över hundra års tid. Hydreringen är en viktig process, för den tillämpas på produktion av fetter och margarin. Omättade fettsyror hydreras traditionellt på nickelbaserade heterogena katalysatorer. Samtidigt med en partiell hydrering av fettsyror och fettsyraestrarna som har två dubbelbindningar pågår också isomeringsreaktioner, vilka ger cis- och transisomerer av reaktantmolekylerna. Den största nackdelen med nickelkatalysatorerna är deras giftighet samt bildning av ohälsosamma transisomerer i reaktionsprodukterna. Dessutom deaktiveras nickelkatalysatorn snabbt p.g.a. att nickeltvålar bildas i reaktionsblandningen. Platinabaserade katalysatorer lider däremot inte av dessa begränsningar.

Metaller i platinagrupperna i det periodiska systemet studerades i detalj för att avslöja kinetiska effekter i hydreringen av cis-metyloleat. Palladium, rutenium, rhodium, platina och iridium användes som katalytiska metaller. Metallhalten på aktivkolbärare var 1 vikt-%. De olika platinametallerna undersöktes för att kartlägga konkurrerande hydrerings- och isomeringsrutter på metallerna. Det visade sig att metallerna i andra raden av det periodiska systemet (Ru, Rh, Pd) är aktivare i isomeringsprocesserna, medan metallerna i tredje raden (Ir, Pt) har en lägre aktivitet. Pd/C valdes bland platinametallerna, för att den är attraktiv ur ekonomisk synvinkel och den är mycket aktiv och selektiv, speciellt jämfört med nickel.

Tyngdpunkten i arbetet var utvecklingen av en alternativ, palladiumbaserad hydreringsteknologi som skulle ersätta den traditionella teknologin som är baserad på användningen av nickelkatalysatorer. Palladiumbaserade katalysatorer kan återcirkuleras, de är aktivare och mera resistent mot syror och de bildar mindre mängder av skadliga transisomerer. För att denna teknologi skall bli ekonomiskt hållbar och konkurrenskraftig, måste den basera sig på de bästa möjliga katalysatorerna, vilket innebär att en optimal kombination av hög aktivitet och selektivitet samt en lång livstid för katalysatorn krävs. Därför inkluderades teknologiska aspekter kraftigt i forskningen. Mycket arbete satsades på design av palladium på en mesoporös kolbärare och undersökning av korrelationerna mellan katalysatorns egenskaper och dess aktivitet i isomeriseringsreaktionerna och i hydreringen av kol-koldubbelbindningarna i reaktantmolekylen.

Katalysatorerna karakteriserades med många fysikaliska och kemiska metoder (transmissionselektronmikroskopi (TEM), röntgendiffraktion (XRD), röntgenfotoelektron-spektroskopi (XPS), temperaturprogrammerad reduktion (TPR), temperaturprogrammerad desorption (TPD) av kolmonoxid, kemisorption av kolmonoxid, fysisorption av kväve). Temperaturen, vätetrycket och katalysatorkoncentrationens inverkan på fettsyra- och isomersammansättningen hos de hydrerade oljorna bestämdes under kinetiska betingelser, i frånvaro av massöverföringseffekter.

Syreavspjälkning genom fullständig dekarboxylering av karboxylgruppen i fettsyramolekylen är det hittills bästa sättet att framställa miljövänlig dieselolja, eftersom linjära paraffiner fås som reaktionsprodukter och en tillsats av dyr vätgas undviks. Deoxygeneringen undersöktes systematiskt på en Pd/C-katalysator (Sibunit) genom att använda mättade fettsyror C16-C20 och C22 som råvara. Produktmolekylen blev en dieselliknande kolvätemolekyl, med en kolatom färre än i utgångsmolekylen. Lika stora dekarboxyleringshastigheter observerades för rena, mättade fettsyror.

En jämförelse av deoxygeneringshastigheterna för stearin-, olein- och linolsyra som råvara vid 300°C i närvaro av 1-volympcent väte på mesoporös Pd/C (Sibunit) avslöjade att katalysatorns aktivitet och selektivitet ökade med en ökande mättningsgrad av reaktantmolekylen. Då stearinsyra användes som utgångsmolekyl, bestod huvudprodukterna av önskade C17-kolväten, medan mängden av aromatiska C17-komponenter ökade, då olein- och linolsyra användes som utgångsmolekyler. Katalysatordeaktiveringen var relativt påfallande vid deoxygeneringen av linolsyra så att endast 3% av fettsyrorna omsattes till produkter i 330 min. Deaktiveringen orsakades av aromatiska C17-komponenter samt av fettsyradimerer, som bildades via en Diels-Alderreaktion. Hydreringen av omättade fettsyror kan därför rekommenderas som ett primärt kemiskt steg i framställningen av miljövänliga dieselprodukter.

Målet var också att öka förståelsen av palladiummetallernas roll i nanoskala, speciellt effekten av metallpartiklarna i katalytisk hydrering och deoxygenering. Pd/C-katalysatorer med lika stora halter av Pd syntetiserades och metallens dispersion på bärramaterialet varierades systematiskt genom en kontrollerad uppväxt av palladiumnanopartiklar på aktiv kolbärare. Metalldispersionens effekt på hydreringshastigheten och cis-transförhållandet undersöktes i detalj. En optimal metalldispersion som gav den högsta dekarboxyleringshastigheten hittades. Massöverföringens inverkan på reaktionens hastighet studerades experimentellt och temperaturprogrammerad desorption av kolmonoxid från katalysatorytan undersöktes ingående.

Hydrering av växtoljor genomfördes under satsvisa och kontinuerliga betingelser. Både finfördelat Pd/C och katalysatorgranulat användes i experimenten. Ett av målen med arbetet var uppskalningen av hydreringsprocesserna. Med tanke på stora produktionsvolymerna var det logiskt att undersöka kontinuerliga hydrerings- och dekarboxyleringsteknologier. En kontinuerlig packad bäddreaktor studerades i laboratorieskala, vilket gav viktig information om katalysatorns långtidsstabilitet och deaktivering. Effekten av rena fettsyror och triglycerider som råvara samt metallpartikelstorleken och palladiumhalten studerades med hjälp av den kontinuerliga reaktorn. Produktionskapaciteten som erhöles med satsvis och kontinuerlig drift jämfördes. Dekarboxyleringen av stearinsyra undersöktes också i en kontinuerlig packad bädd. Omsättningsgraden blev 15% för en stabil katalysator.