

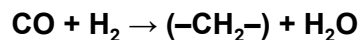


Synteetikaasun katalyyttinen konvertointi liikenteen polttoaineiksi

Taustaa

Biosynteetikaasua saadaan kaasutusprosessissa eli käsittelemällä biomassaa termisesti korkeassa lämpötilassa (n. 1000 °C:ssa) pyrolyysin, kaasutuksen ja hapetuksen/polton avulla. Kaasu sisältää epäpuhtauksia kuten tervaa, partikkeleita, halogeeneja, typpi- ja rikkiyhdisteitä. Nämä epäpuhtaudet poistetaan kaasusta, jolloin saadaan biosynteetikaasua, joka sisältää vetyä ja hiilimonoksidia (n.40-50%), sekä yleensä lisäksi typpeä, hiilidioksidia ja metaania. Biosynteetikaasua voidaan käyttää Fischer-Tropsch synteesissä nestemäisten liikennepolttoaineiden tuotantoon ja se on ympäristöystävällisempi vaihtoehto fossiilisten polttoaineiden tilalle.

Fischer-Tropsch synteesissä (FTS) synteetikaasu konvertoidaan katalyytin avulla ja tuotetaan eripituisia hiilivetyketjuja (alkaanit):



FTS-tuotejakauma

FTS on heterogeeninen katalyyttinen reaktio, jossa reagoivana faasina on kaasufaasi (H₂, CO), joka adsorboituu kiinteän metallikatalyytin pintaan muodostaen hiilivetyketjuja. Reaktion jälkeen tuotteet desorptoituvat katalyytin pinnalta liikkuvan faasin mukana.

Tuotejakauma eli hiilivetyketjun pituus vaihtelee yhden hiilen pituisesta C1:stä yli 60 hiilen mittaiseksi (C60). Lyhyet hiilivetyketjut ovat kaasumaisia huoneenlämpötilassa, keskiraskaat C5-C20 ovat nestemäisiä ja yli C21 hiilivedyt ovat vahamaisia (kuva 1). Nestemäisiä hiilivetyjä C5-C20 voidaan käyttää liikennepolttoaineina (benssiini ja diesel). Raskaat vahamaiset hiilivedyt voidaan krakata, eli pilkkoa kuumentamalla pienempi molekyylisiksi, kunnes saadaan kooltaan haluttuja hiilivetyjä.

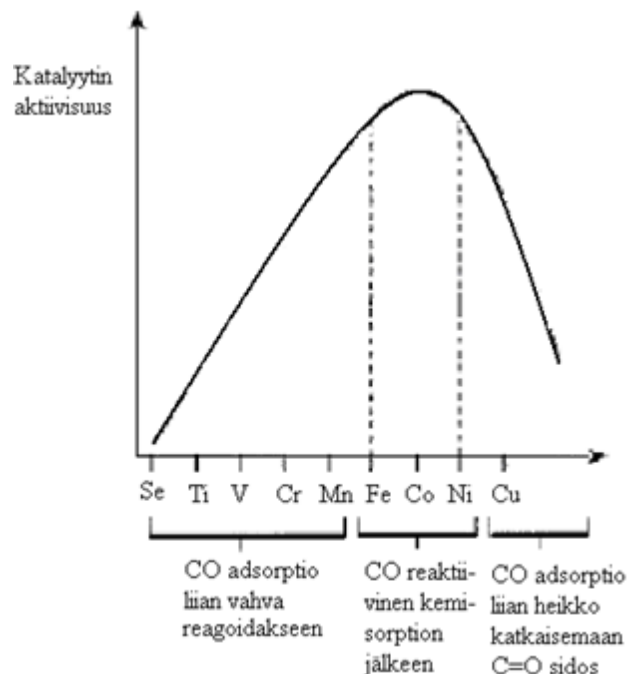
Reaktion tuotejakauma riippuu käytetyistä olosuhteista, kuten katalyytistä, synteetikaasun H₂/CO-suhteesta, paineesta ja lämpötilasta.

Hiililuku	Nimitys
C1-C2	SNG
C3-C4	LPG
C5-C10	Petroli
C5-C7	kevyt
C8-C10	raskas
C11-C20	Välitisle
C11-C12	kerosiini
C13-C20	diesel
C21-C30	Pehmytvaha
C31-C60	Kovavaha

Kuva 1. FT-synteesituotteet, (C-luku=alkaanishiilivetyketjun pituus)

FT-katalyytit

Kaupallisen FT-katalyytin valmistamisessa on otettava huomioon aktiivisuus, tuottavuus, korkea C_{5+} -selektiivisyys, alhainen CH_4 -tuotto ja käyttöikä. Riittävän aktiivisuuden omaavia FT-katalyyttejä teollisuusmittakaavaan ovat Ni, Co, Fe ja Ru (kuva 2). Nikkeli tuottaa lähinnä metaania ja ruteeni on kallista. Tämä jättää raudan ja kobolttin käytännössä ainoiksi kaupallisiksi FT-katalyytti vaihtoehdoiksi. Näistä koboltilla on korkeampi aktiivisuus ja synteesisikaasun konversio kuin rautakatalyytillä.



Kuva 2. Eri metallien katalyyttinen aktiivisuus (CO-sitoutuminen metalliin).
Lähde: McCash, E., *Surface Chemistry*, Oxford University Press, New York, 2001, s.131

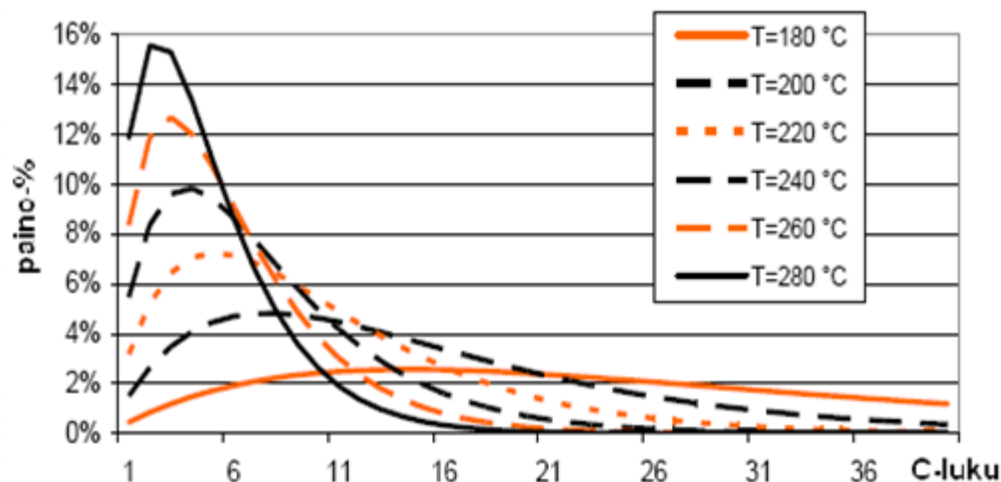
Kobolttin kalliin hinnan takia katalyytin valmistuksessa pyritään käyttämään mahdollisimman pientä kobolttimäärää ja maksimoimaan pinta-ala käyttämällä huokoista, suuripinta-alaista tukiainetta, jonka pinnalle metallikatalyytti lisätään. Jalometallien käyttö promoottorina parantaa katalyytin aktiivisuutta, selektiivisyyttä ja käyttöikää.

Tuotejakaumaan vaikuttavia seikkoja

Tuotejakaumaan eli hiilivetyketjun pituuteen vaikuttaa olennaisesti käytetyn katalyytin lisäksi myös **reaktiolämpötila**. Korkeassa lämpötilassa syntyy ei-toivottuja kevyitä kaasumaisia hiilivetyjä. Raskaampia nestemäisiä ja vahamaisia hiilivetyjä, jotka soveltuvat dieseltuotantoon, saadaan alhaisemmassa lämpötilassa (kuva 3).

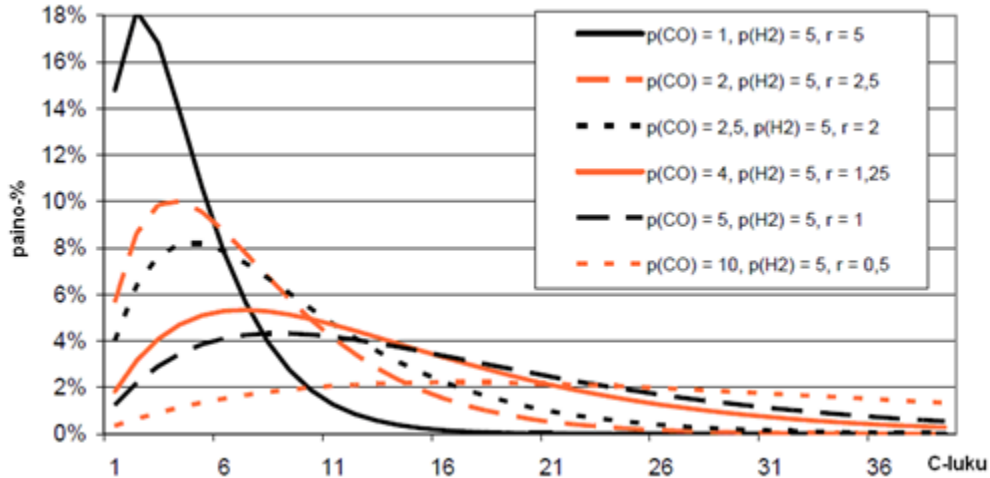
Kobolttipohjaisia katalyyttejä käytetään matalan lämpötilan synteessissä (LTFT), jolloin tuotteina saadaan lineaarisia nestemäisiä hiilivetyjä ja vahoja (C1-C60), joista saadaan tuotettua korkealaatuista rikkivapaata dieselpolttoainetta. Myös kevyitä olefiineja muodostuu. Suurin osa viimeaikaisista FT-teknologioista perustuu LTFT-prosessiin ja pitkien hiilivetyketjujen tuotantoon kobolttipohjaisella katalyytillä.

HTFT-prosessissa (korkean lämpötilan synteessissä) käytetään rautapohjaisia katalyyttejä ja tuottamaan pääasiassa bensiiniä (C1-15 hiilivetyjä), olefiineja sekä hapettimia. Rautapohjaisia katalyyttejä voidaan käyttää myös LTFT-prosessissa.



Kuva 3. Lämpötilan vaikutus hiilivetyketjun pituuteen (H₂/CO-suhde 2). Lähde: Vessia, Ø., *Biofuels from lignocellulose material*, project report, Norwegian University of Science technology, 2005.

Synteesikaasun koostumus eli vedyn ja hiilimonoksidin suhde synteesikaasussa vaikuttaa myös tuotejakaumaan. FT-synteesissä käytetään pääsääntöisesti H_2/CO -suhdetta, joka on alle 2. Suhdetta alentamalla saadaan tuotettua vähemmän epätoivottuja kevyitä hiilivetyjä ja enemmän raskaampia hiilivetyjä (kuva 4). Biomassasta kaasutetun biosynteesikaasun H_2/CO -suhde on yleensä noin 1.



Kuva 4. H_2/CO -suhteen vaikutus hiilivetyketjun pituuteen (H_2 -kaasunpaine vakio 5 ja $T=300^\circ C$). Lähde: Vessia, Ø., *Biofuels from lignocellulose material, project report, Norwegian University of Science technology, 2005.*

Korkea reaktiopaine synteesissä kasvattaa selektiivisyyttä raskaampiin hiilivetyihin ja kevyiden hiilivetyjen tuotto vähenee. Reaktion tehokkuus riippuu kuitenkin enemmän H_2/CO kaasujen määrän suhteesta kuin paineesta. Myös **pieni katalyytin partikkelikoko** parantaa katalyytin aktiivisuutta ja selektiivisyyttä C_{5+} hiilivetyihin.

Lähde: Riikka Lahti, Biomassan kaasutus ja synteesikaasun katalyyttinen konvertointi Fischer-Tropsch synteesin avulla, pro gradu tutkielma, 2010

Soveltava katalyytti, FT-synteesi ja tuotteet

Tutkielman kokeellisessa osuudessa tavoitteena oli optimoida katalyytti Fischer-Tropsch synteesiin, jolla saadaan tuotettua keskiraskaita ja raskaita hiilivetyjä (biodieseliä) metsäbiomassan kaasutuksessa syntyneestä biosynteesikaasusta, jonka H_2/CO -suhde on noin 1. Katalyytti valmistettiin käyttäen laajapinta-alaista tukiaiemateriaalia, jonka pintaan katalyyttifaasi kiinnitettiin käyttäen impregnointi-menettelmää ja aktivoimalla katalyytti kalsinoinnin ja pelkistykseen avulla.

Katalyytti:

- tukiaine $\gamma-Al_2O_3$ ja metallikatalyyttifaasi koboltti-ruteeni

Fischer-Tropsch synteesin olosuhteet:

- paine 9 bar
- matala reaktiolämpötila
- alhainen synteesikaasun H_2/CO -suhde



Kuva 5. Co/Ru-katalyytti

Näissä olosuhteissa saatiin aktiivinen katalyytti, joka tuotti paljon nestemäisiä ja vahamaisia hiilivetyjä. Syntyneet reaktiotuotteet analysoitiin (GC-FID ja GC-MS) ja tuotejakaumaksi saatiin C7-C34.



Kuva 6. Fischer-Tropsch synteesin tuotetta, nestemäistä liikennepolttoainetta.