

Biomassan kaasutuksessa muodostuvan synteisi- kaasun katalyyttinen konvertointi kevyiksi olefiineiksi (C₂–C₄)

Tero Tuuttila, Kokkolan yliopistokeskus Chydenius

2010



Sisällysluettelo

1. Johdanto	2
2. Biomassan kaasutus.....	4
1.1. Synteesikaasu.....	4
3. Fischer-Tropsch-synteesi	5
1.2. Toimintaperiaate	5
1.3. Reaktiot.....	7
1.4. Katalyytit	8
4. Olefiinien valmistaminen synteesikaasusta.....	11
1.5. Suora konvertointi FT-menetelmällä	12
1.6. Metanolista olefiineiksi (MTO)	13
1.7. Krakkaamalla FT-hiilivedyistä	14
5. Yhteenveto	14
6. Kirjallisuusviitteet	15

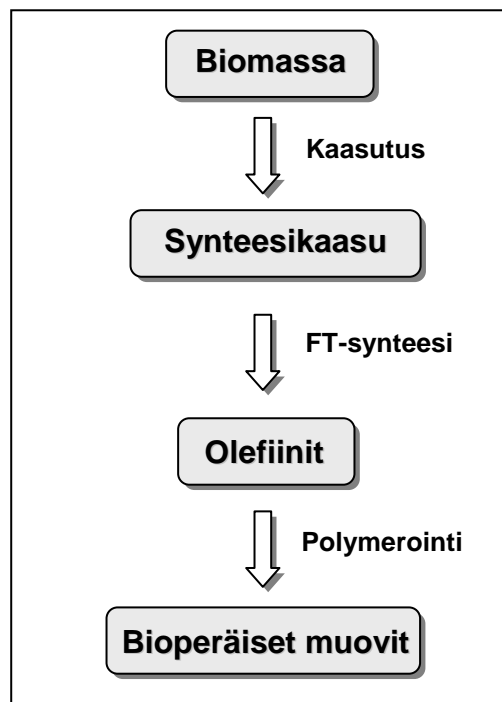
1. Johdanto

Energian ja useiden teollisuuskemikaalien valmistaminen perustuu pitkälti fossiilisten eli uusiutumattomien luonnonvarojen hyödyntämiseen. Kysynnän kasvaminen, uusiutumattomien luonnonvarojen ehtyminen tulevaisuudessa sekä jatkuvasti kohoavat raaka-aineiden hinnat ohjaavat kehittämään uusia keinoja energian ja tärkeiden teollisuuskemikaalien saatavuuden turvaamiseksi. Lisäksi fossiilisten raaka-aineiden poltosta peräisin olevia hiilidioksidipäästöjä pyritään vähentämään ilmaston lämpenemistä rajoittavana tekijänä. Siksi hiiltä sisältävien uusiutuvien luonnonvarojen käyttöön perustuvia menetelmiä tutkitaan yhä kiivaammin ja uusiutuvien energialähteiden käyttöä pyritään jatkuvasti lisäämään muun muassa kansainvälisten sopimusten kautta. Fossiilisten luonnonvarojen käyttöön perustuville prosesseille ollaan etsimässä vaihtoehtoisia menetelmiä. Varsinkin toisen sukupolven liikennepolttoaineiden ja teollisuuskemikaalien tuotannossa biomassa on tärkeässä roolissa, koska se on ainoa uusiutuva hiiltä sisältävä raaka-aine korvaamaan fossiilisia luonnonvaroja.

Biomassa on hyvin monimuotoinen uusiutuva luonnonvara. Siihen voidaan lukea metsä- ja peltobiomassa (puuhake, oksat, juuret, oljet, ym), yhteiskuntajätteet, teollisuuden sivuvirrat (esim. mustalipeä) sekä maatalouden orgaaniset jätteet (lanta, liete ym). Suomen kannalta merkittävin biomassan lähde on metsäbiomassa. Ainoana uusiutuvana hiiltä sisältävänä vaihtoehtona biomassan käyttö energiantuotannossa tulee kasvamaan entistä voimakkaammin. Biomassaa voidaan lämmön- ja sähköntuotannon lisäksi käyttää raaka-aineena jalostettaessa nestemäisiä polttoaineita liikenteen tarpeisiin sekä erilaisia kemikaaleja. Suomessa biomassan kokonaiskasvu on selvästi suurempi kuin käytetty biomassan määrä. On arvioitu, että nykykäytön voisi jopa kaksinkertaistaa.¹

Muoviteollisuus on tällä hetkellä riippuvainen öljystä, sillä se on ylivoimaisesti tärkein muovien raaka-aine. Öljynjalostamoilla valmistetaan valtaosa muovien valmistamiseen tarvittavista orgaanisista lähtöaineista. Noin neljä prosenttia raakaöljyn määrästä käytetään kemikaalien valmistukseen. Suurin osa raakaöljystä menee kuitenkin energian tuotantoon ja liikenteen polttoaineiksi. On arvioitu, että öljyhuippu (öljyntuotannon maksimi) saavutetaan lähivuosina, minkä jälkeen öljyntuotanto kääntyy laskuun. Riippuvuutta öljystä voidaan vähentämään esimerkiksi kehittämällä uusia menetelmiä tuottaa biomassasta muoviteollisuuden tarvitsemia kemikaaleja.

Biomassan kaasutus on terminen prosessi, jossa biomassan orgaaniset yhdisteet muutetaan synteetikaasuksi, jonka pääkomponentit ovat hiilimonoksidi (CO) ja vetykaasu (H₂). Synteetikaasun jatkojalostaminen avaa uusia mahdollisuuksia konvertoida biomassaperäinen raaka-aine moniin eri käyttötarkoituksiin. Synteetikaasua voidaan käyttää polttamalla suoraan energiantuotantoon (esim. CHP-laitokset) tai se voidaan konvertoida erilaisiksi kemikaaleiksi (mm. ammoniakki, metanoli, DME). Kuvassa 1 on esitetty eräs reitti biomassasta polymeereiksi. Biomassan kaasutuksesta saatava synteetikaasu konvertoidaan katalyyttisen Fischer-Tropsch-synteesin (FT-synteesi) avulla polymeerien raaka-aineiksi, C₂–C₄-olefiineiksi, ja edelleen polymeroinnin kautta muoveiksi. Olefiinit ovat tärkeitä muovien lähtöaineita, joista valmistetaan polyolefiineja, erityisesti polyeteeniä (PE) ja polypropeenaa (PP). PE ja PP ovat erittäin monipuolisia muoveja ja niitä käytetään esimerkiksi kalvoissa, pakkauksissa, rakennusmateriaaleissa, autoissa, elektroniikassa sekä lukuisissa muissa käyttökohteissa.



Kuva 1. Yksinkertaistettu biomuovien valmistusreitti.

2. Biomassan kaasutus

Biomassan kaasutuksella tarkoitetaan hiiltä sisältävän raaka-aineen termistä käsittelyä. Kaasutuksen aikana kiinteä materiaali hajotetaan pyrolyysin avulla, jonka jälkeen sitä käsitellään vesihöyryn tai hapen avulla. Tätä energiarikasta kaasua voidaan sen jälkeen käyttää polttoaineena energiantuotannossa tai raaka-aineena erilaisille kemikaaleille. Kaasutusprosessista saatavaa kaasua kutsutaan joko tuotekaasuksi tai synteetikaasuksi riippuen kaasutuslämpötilasta. Alhaisessa kaasutuslämpötilassa (< 1000 °C) saadaan tuotekaasua ja korkeammassa lämpötilassa (> 1200 °C) synteetikaasua. Synteetikaasua voidaan myös valmistaa alle 1200 °C lämpötilassa katalyyttisen tai termisen krakkauksen avulla. Tuotekaasu on kaasuseos, joka koostuu mm. hiilimonoksidista, vedystä, metaanista, hiilidioksidista, typpikaasusta sekä hiilivedyistä. Sitä voidaan käyttää suoraan energiantuotantoon esimerkiksi yhdistetyssä lämmön- ja sähköntuotantolaitoksessa (CHP). Korkeammassa lämpötilassa saatu synteetikaasu koostuu pääasiassa hiilimonoksidista ja vetykaasusta ja soveltuu käytettäväksi esimerkiksi Fischer-Tropsch-synteetissä.²

1.1. Synteetikaasu

Synteetikaasun tärkeimmät komponentit ovat hiilimonoksidi (CO) ja vety (H₂). Lisäksi se sisältää tavallisesti pieniä pitoisuuksia erilaisia epäpuhtauksista kuten tervaa, partikkeleita tai typpi- ja rikkiyhdisteitä. Biomassan suuresta happipitoisuudesta johtuen suuri osa biomassassa olevasta hiilestä konvertoituu hiilidioksidiksi, minkä takia biomassaperäinen synteetikaasun H₂/CO-suhde jää tavallisesti pieneksi (1 tai alle).³ Toistaiseksi synteetikaasun puhdistaminen on suuri haaste. Fisher-Tropsch-reaktiossa käytettävän synteetikaasun tulee olla erittäin puhdasta, mikä vielä toistaiseksi rajoittaa laajamuotoista synteetikaasun käyttöä. FT-menetelmän kannalta on erittäin tärkeää poistaa kaasusta katalyyttejä myrkyttävät epäorgaaniset epäpuhtaudet esim. Na, K, P, S ja Cl.² Puhdistetun synteetikaasun tuottaminen muodostaa tyypillisesti 60 – 70 % FT-laitoksen kuluista.⁴

Vielä tällä hetkellä synteetikaasu tuotetaan pääasiassa uusiutumattomista raaka-aineista kuten maakaasusta ja kivihiiilestä. Synteetikaasua käytetään monissa sovelluksissa, esimerkiksi

ammoniakin, vedyn, metanolin, Fischer-Tropsch-tuotteiden ja sähkön tuotannossa. Yhä enemmän kiinnostusta herättää bioperäisistä raaka-aineista saatavan synteetikaasun konvertoiminen liikennepolttoaineiksi ja arvokkaiksi kemikaaleiksi.²

3. Fischer-Tropsch-synteesi

Fischer-Tropsch-menetelmä (FT) kehitettiin Saksassa jo 1920-luvulla. Sitä käytetään kaupallisesti synteetikaasun konvertoimiseen nestemäisiksi polttoaineiksi, mutta suurten investointikustannusten ja edullisen öljyn hinnan takia sen kaupallistaminen on ollut haasteellista. Kaupallisesti toimivat FT-laitokset, kuten Sasol Etelä-Afrikassa, käyttävät hiiltä ja maakaasua raaka-aineena. Öljyvarojen vähenemisen ja öljyn hinnan nousun myötä FT-menetelmä voi nousta tärkeäksi polttoainetuotannon kannalta.

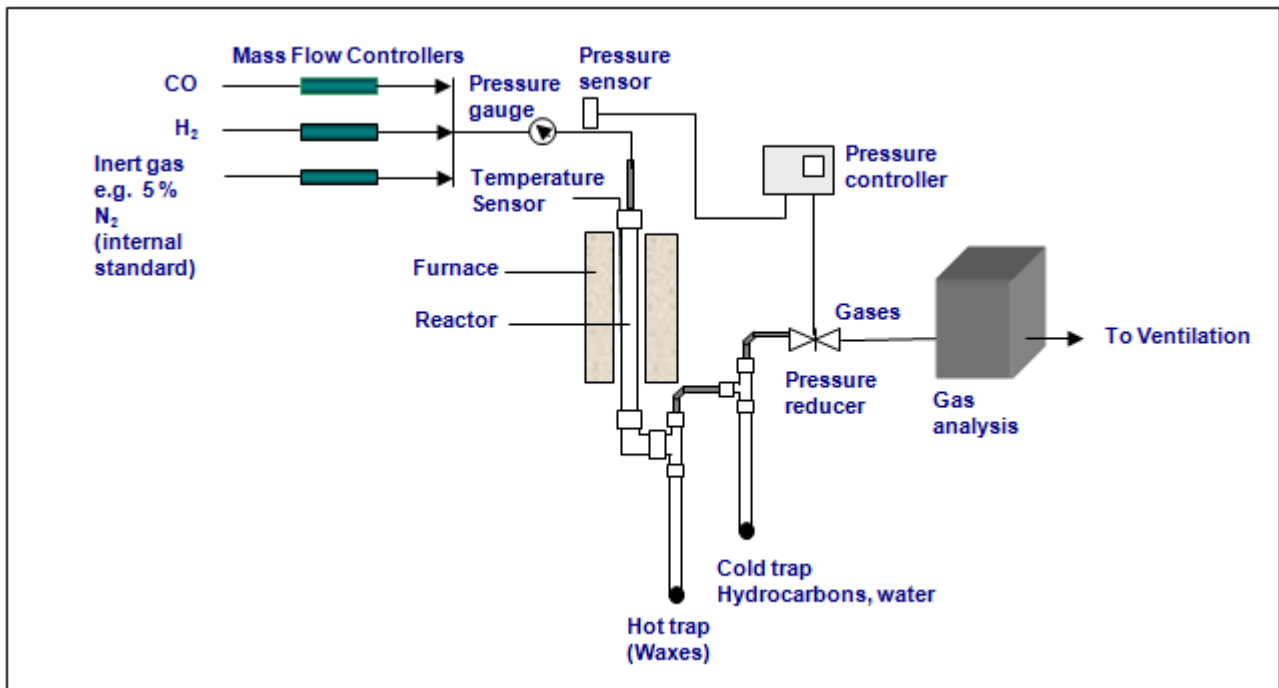
1.2. Toimintaperiaate

Fischer-Tropsch-synteesi (FTS) on heterogeeninen pintakatalyyttinen polymerointiprosessi, missä reagoivana faasina toimii kaasufaasi (CO, H₂). Fischer-Tropsch-reaktorissa kaasufaasi adsorboituu kiinteään katalyytin pintaan, missä hiilimonoksidin hydrogenaatio muodostaa CH₂-monomeereja, jotka reagoivat edelleen muodostaen eripituisia ja funktionaalisia hiilivetyjä. Menetelmällä saadaan hiilivetyjä metaanista aina pitkäketjuisiin vahoihin. Lopputuotteet voivat olla *n*-paraffiineja eli lineaarisia hiilivetyjä, joita voidaan käyttää liikennepolttoaineina (bio-diesel), tai lineaarisia olefiineja eli tyydyttymättömiä hiilivetyjä. Näiden lisäksi reaktioissa muodostuu muun muassa alkoholeja, aldehydejä, ketoneja sekä karboksyylihappoja.⁵

FT-reaktiot voidaan jakaa lämpötilojen perusteella kahteen ryhmään: matalan lämpötilan (200 – 250 °C) ja korkean lämpötilan (300 – 350 °C) prosessit. Yleisesti voidaan sanoa, että korkeassa lämpötilassa Fe-katalyytin kanssa muodostuu molekyylipainoltaan pienempiä yhdisteitä ja matalammassa lämpötilassa Fe- tai Co-katalyytin kanssa enemmän vahamaisia hiilivetyjä.

Muodostuneiden hiilivetyjen tuotejakauma riippuu oleellisesti myös käytettävistä katalyyteistä ja reaktio-olosuhteista (esim. synteesikaasun H_2/CO -suhde ja paine).⁴

Kuvassa 2 on esitetty Kokkolan yliopistokeskus Chydeniuksessa olevan laboratoriomittakaavan FT-laitteiston kaaviokuva. Reaktiot tapahtuvat putkimaisessa ns. kiintopatjareaktorissa (fixed-bed reactor). Se on lämmitettävä ja paineistettava reaktori, joka on sijoitettu uunin sisälle. Reaktoriin johdetaan synteesikaasua, joka reagoi katalyytin avustuksella muodostaen erilaisia hiilivetyjä. Reaktiotuotteet kulkeutuvat kaasuvirran mukana reaktorista ulos, josta ne voidaan kerätä talteen. Pitkäketjuiset vahamaiset hiilivedyt kerääntyvät kuimaloukkuun ja vastaavasti kylmaloukkuun kerääntyvät lyhyempiketjuiset helposti haihtuvat hiilivedyt. Kaasumaiset tuotteet (mm. kevyet olefiinit) kulkeutuvat kaasukromatografiin, jossa kaasun koostumus analysoidaan.



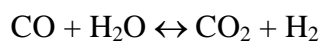
Kuva 2. Kaaviokuva Kokkolan yliopistokeskus Chydeniuksen Fischer-Tropsch-laitteistosta.

1.3. Reaktiot

Fischer-Tropsch-reaktio tapahtuu seuraavan yhtälön mukaan:

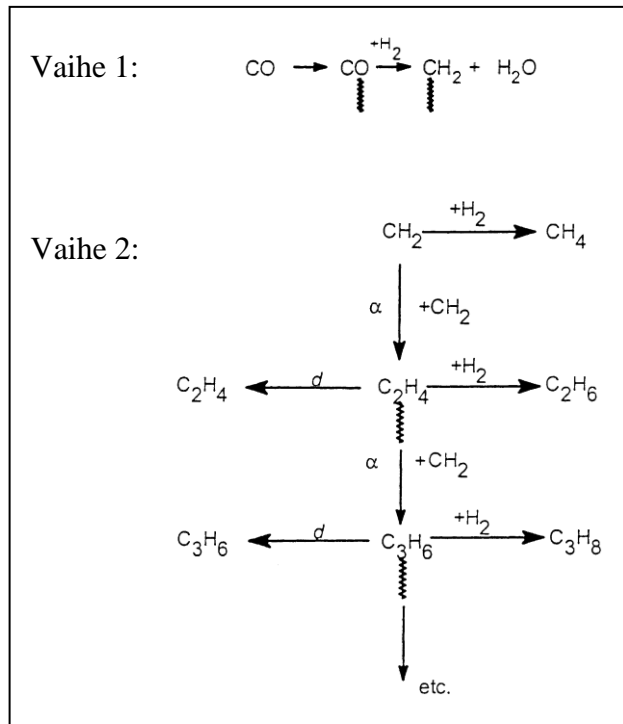


Käytettäessä katalyyttinä kobolttia on H_2/CO -suhde hieman yli 2. Co-pohjaista katalyyttiä käytetään pääasiassa konvertoimaan maakaasusta peräisin olevaa synteetikaasua. Fe-katalyytin läsnä ollessa tapahtuu samanaikaisesti yllä olevan reaktion kanssa myös vesikaasun siirtoreaktio (WGS):



Reaktiossa muodostuu vetykaasua, mikä muuttaa H_2/CO -suhdetta reaktorissa, joten Fe-katalyyttiä käytettäessä synteetikaasun H_2/CO -suhde voi olla pienempi kuin 2. Synteetikaasun H_2/CO -suhde Fe-katalyytin kanssa vaihtelee tyypillisesti välillä 0,6 – 1,7.⁶ Koska biomassan kaasutuksesta saatavan synteetikaasun H_2/CO -suhde on noin 1,⁷ Fe-katalyytti soveltuu erinomaisesti käytettäväksi FT-synteetissä WGS:n aiheuttaman vetykaasun lisäyksen takia.

FT-synteetissä tapahtuu polymeroitumisreaktio, jossa hiiliketjun kasvaminen tapahtuu vaiheittain monomeerin ($-\text{CH}_2-$) liittyessä ketjuun, jolloin lopputuotteet muodostuvat aina eripituisista hiilivedyistä. Yksinkertaistettu reaktiomekanismi on esitetty kuvassa 3. Reaktio käynnistyy hiilimonoksidin (CO) adsorboituessa katalyytin pintaan, jossa se reagoi vedyn kanssa muodostaen CH_2 -monomeerin (Kuva 3, Vaihe 1). Seuraavaksi reaktiosarjassa tapahtuu jatkuvasti erilaisia reaktioita. Jokaisessa vaiheessa adsorboitunut hiilivety joko desorboituu tai hydrogenoituu muodostaen FT-tuotteita (olefiini tai parafiini) tai reagoi edelleen CH_2 -monomeerin kanssa muodostaen pidempiketjuisen hiilivedyn (Kuva 3, Vaihe 2).⁴



Kuva 3. Fischer-Tropsch-synteesissä tapahtuva vaiheittainen ketjunmuodostuminen. Vaihe 1: reaktion aloitus, Vaihe 2: ketjunkasvu ja päätyminen.⁴

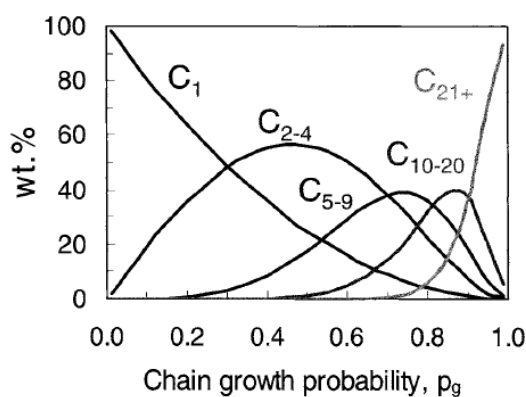
FT-reaktion polymerisointiluonteesta johtuen yhdisteiden selektiivinen valmistaminen 100 % saannolla ei onnistu. Reaktiotuotteiden muodostuminen noudattaa ns. Anderson-Schulz-Flory-jakaumaa (ASF), jossa C₂–C₄-hiilivetyjen maksimisaanto on 50 – 60 % hiilivetyjen kokonaissaannosta (Kuva 4). Lisäksi muodostuu parafiineja, alkoholeja, ketoneja, happoja ym. hiilivetyjä. Reaktioiden selektiivisyyttä haluttuja yhdisteitä kohtaan voidaan parantaa valmistamalla selektiivisiä katalyyttejä tai muokkaamalla reaktio-olosuhteita. Esimerkiksi rautapohjaiset katalyytit ovat osoittautuneet selektiivisiksi olefiineja kohtaan. Lisäksi reaktorin lämpötilaa nostamalla saadaan molekyylipainoltaan pienempiä yhdisteitä, kun taas paineen lisääminen kasvattaa yhdisteiden molekyylipainoa.⁸

1.4. Katalyytit

Katalyytin avulla alennetaan reaktion aktivoitumisenergiaa, jolloin haluttu reaktio voi tapahtua nopeammin ja matalammissa lämpötiloissa käyttäen eri reaktiopolkuja. Katalyytti osallistuu

reaktioihin kulumatta kuitenkaan itse reaktiossa. Hyvän katalyytin on oltava riittävän aktiivinen ja selektiivinen haluttuja tuotteita kohtaan ja lisäksi sen käyttöiän tulee olla korkea.

Haluttujen FT-reaktiotuotteiden kannalta katalyytin tärkein ominaisuus on selektiivisyys. FT-reaktio on polymerisointireaktio, jossa lopputuotteina saadaan eripituisia ja erilailla funktionalisoituja hiilivetyjä. Riippumatta olosuhteista FT-synteesi tuottaa aina suuren joukon lineaarisia orgaanisia yhdisteitä: olefiineja, parafiineja sekä erilaisia happea sisältäviä yhdisteitä (aldehydit, alkoholit, hapot, ketonit).⁴ Selektiivisellä katalyytillä voidaan kuitenkin ohjata reaktion kulkua haluttujen tuotteiden suuntaan. FT-reaktion lopputuotetjakauma noudattaa ns. Anderson-Schulz-Flory-yhtälöä (ASF). Kuvasta 4 nähdään, että ketjun kasvun todennäköisyyden kasvaessa, metaanin (ei-toivottu sivutuote) muodostuminen reaktiossa vähenee ja pidempiketjuisten hiilivetyjen osuus kasvaa.



Kuva 4. ASF-jakauma, joka esittää ideaalisen lopputuotteiden jakauman (wt %) ketjuskasvun todennäköisyyden, p_g , (merkitään usein myös α) funktiona.⁹

Heterogeeniset katalyytit ovat käytetyimpiä teollisuuden katalyyttisissä prosesseissa kuten esimerkiksi kemikaalien tuotannossa. Heterogeenisessä katalyyssissä katalyytti on kiinteässä muodossa ja reagoivat yhdisteet kaasumaisina tai nestemäisinä. Heterogeeninen katalyytti koostuu tyypillisesti 1) aktiivisesta metallista, 2) tukiaineesta ja 3) promoottorista.¹⁰

Aktiiviset metallit

Riittävän aktiiviset metallit FT-synteesiin ovat rauta, koboltti, nikkeli ja rutenium. Rutenium on edellä mainituista aktiivisin, mutta korkea hinta ja heikko saatavuus rajoittavat sen laajempaa käyttöä. Nikkeli sen sijaan muodostaa reaktiossa liikaa metaania. Käytännön kannalta vain rauta- ja kobolttipohjaiset katalyytit soveltuvat FT-synteesiin.[11] Fe-pohjaiset katalyytit soveltuvat konvertoimaan biomassaperäistä synteesikaasua, jonka vetypitoisuus on matala (H_2/CO -suhde noin 1), koska reaktiossa tapahtuu varsinaisen reaktion kanssa samanaikaisesti vesikaasunsiirtoreaktio (WGS), mikä lisää vedyn määrää reaktiossa. Co-pohjaisten katalyyttien kanssa WGS-reaktio ei tapahdu, jolloin ideaalinen H_2/CO -suhde hieman yli 2. Co-katalyyttiä käytetään tavallisesti parafiinien valmistuksessa. Olefiinien valmistamisen kannalta Fe-pohjaisten katalyyttien etuna on matala hydrogenointiaktiivisuus, joten ne muodostavat paremmin tyydyttymättömiä hiilivetyjä.¹²

Tukiaine

Katalyyteissä käytettävät tukiaineet eli kantajat ovat huokoisia materiaaleja, joiden tärkeimpinä ominaisuuksina on tarjota katalyytille korkea ominaispinta-ala sekä mahdollistaa aktiivisen metallin tasainen jakautuminen. Lisäksi tukiaineiden on oltava mekaanisesti kestäviä ja stabiileja reaktio-olosuhteissa. Tukiaineina käytettävät materiaalit ovat tavallisesti jauhemaisia, rakeisia tai pellettejä. Yleisimmin käytetyt tukiaineet ovat metallioksidit, kuten alumiinioksidi (Al_2O_3), piioksidi (SiO_2) tai titaanioksidi (TiO_2), aktiivihiili sekä erilaiset zeoliitit.¹⁰ Viimeaikoina on saatu lupaavia tuloksia käytettäessä hiilinanoputkia tukiaineena.^{13,14}

Promoottori

Promoottorit voivat olla joko rakenteellisia tai kemiallisia. Rakenteelliset promoottorit vaikuttavat katalyytin aktiivisuuteen joko suoraan tai tukiaineen kautta. Tällaisia promoottoreita ovat huokoiset, inertit materiaalit, joita käytetään lisäaineina parantamaan katalyyttisen faasin dispergoitumista eli aktiivisen faasin jakautumista tasaisesti tai säilyttämään dispergoitunutta faasia reaktio-olosuhteissa. Rakenteelliset promoottorit voivat olla esimerkiksi edellä mainittuja tukiaineina käytettäviä materiaaleja. Kemialliset promoottorit lisäävät katalyytin aktiivisuutta tai selektiivisyyttä. Ne ovat tavallisesti alkali- tai maa-alkalimetalleja tai niiden oksideja. Esimerkiksi kaliumoksidia (K_2O) käytetään promoottorina FT-synteesissä Fe-pohjaisen katalyytin kanssa parantamaan hiilimonoksidin dissosiaatiota eli hajoamista korkeassa lämpötilassa.¹⁰

Valmistaminen

Katalyyttejä voidaan valmistaa eri tavoilla. Tärkein valmistusmenetelmä koostuu seuraavista vaiheista: aktiivisen komponentin kiinnittäminen kantajaan joko impregnoimalla eli kyllästämällä, adsorboimalla, ioninvaihtomenetelmällä tai saostamalla, jonka jälkeen seuraa huuhtelu, kuivaus, kalsinointi ja aktivointi pelkistämällä. Näistä yksinkertaisin ja tavallisin menetelmä on impregnoinnin kautta tapahtuva katalyytin valmistus. Aktiiviset metallit saadaan tavallisesti prekursorisuolasta (esim. nitraatit), joka liuotetaan sopivaan liuottimeen. Liuottimen määrä vastaa tukiaineen huokostilavuutta, jolloin kantajan huokokset saadaan kyllästettyä prekursoriliuoksella lisäämällä liuosta hitaasti (pisaroittain) kunnes tukiaine on kyllästetty. Kalsinoinnin tarkoitus on poistaa katalyytistä siihen kuulumattomia yhdisteitä, esimerkiksi hydroksideja, nitraatteja ja karbonaatteja. Kalsinointi suoritetaan 300–500 °C:een lämpötilassa. Viimeinen vaihe on metallin pelkistäminen. FT-katalyytin pelkistäminen suoritetaan *in situ* reaktorissa vetykaasuvirtauksella.¹⁰

4. Olefiinien valmistaminen synteetikaasusta

Olefiinit (alkeenit) ovat tyydyttymättömiä hiilivetyjä, joilla on vähintään yksi hiilten välinen kaksoissidos. Lyhytketjuiset olefiinit ovat tärkeitä muoviteollisuuden raaka-aineita. Kevyitä olefiinejä (C₂–C₄) voidaan valmistaa muun muassa naftasta termisen krakkaamisen avulla, muuntamalla metanolista (MTO: methanol-to-olefins) tai Fischer-Tropsch-menetelmällä synteetikaasusta. Vaikka synteetikaasun konvertointi olefiineiksi FT-menetelmällä tunnetaan, on käytetty synteetikaasu yleensä peräisin uusiutumattomista raaka-aineista kuten kivihiilestä tai maakaasusta. Tutkimus biomassaperäisen synteetikaasun konvertoinnista käyttökelpoisiksi kemikaaleiksi on vasta alussa. Seuraavissa kappaleissa käsitellään tarkemmin FT-menetelmää olefiinien valmistamiseen synteetikaasusta.

1.5. Suora konvertointi FT-menetelmällä

C₂–C₄-olefiinejä voidaan valmistaa suoraan synteetikaasusta FT-menetelmällä. Olefiinien syntetisoimisessa FT-menetelmällä käytetään yleisesti rauta- tai koboltti-pohjaista katalyyttiä sekä korkeaa lämpötilaa (300–350 °C) ja noin 10 bar painetta. Lisäksi reaktiossa syntyy myös pidempiketjuisia hiilivetyjä, joita voidaan käyttää esimerkiksi liikennepolttoaineina. Fe-katalyyttisissä reaktioissa tapahtuu varsinaisen reaktion ohella myös ns. vesihöyryn siirtoreaktio, jossa hiilimonoksidi reagoi veden kanssa muodostaen hiilidioksidia ja vetykaasua, jolloin synteetikaasun H₂/CO-suhde voi olla tavanomaista pienempi. Tavallisesti H₂/CO-suhde vaihtelee Fe-katalyytillä 0,6 – 1,7 välillä.

Olefiinien valmistuksessa FT-menetelmällä käytetään useimmiten Fe-pohjaisia katalyyttejä, jotka valmistetaan tavallisesti kerasaostumis- tai impregnoititeknikalla rautanitraatista.^{15,16} Myös rautasulfaattia voidaan käyttää katalyyttien valmistuksessa.¹⁷ Katalyyttien aktiivisuutta voidaan edelleen parantaa lisäämällä niihin metalleja kuten alumiinia, kuparia tai kobolttia. Useissa tutkimuksissa kaliumin (K) lisäämisen promoottoriksi on havaittu parantavan CO:n adsorptiota ja konversiota sekä katalyytin selektiivisyyttä olefiineja kohtaan. Toisaalta liian suuren kaliumkonsentraation on havaittu aiheuttavan katalyytin deaktivoitumista.^{12,18,19}

Rauta-koboltti –oksidoista koostuvat katalyytit soveltuvat hyvin konvertoimaan synteetikaasua C₂–C₄-olefiineksi.²⁰ Katalyyttien selektiivisyyteen voitiin vaikuttaa Fe/Co-moolisuhteen lisäksi modifioimalla katalyyttejä eri tukiaineilla sekä promoottoreilla. Aktiivisimman ja selektiivisimmän katalyytin koostumus oli 40 % Fe/60 % Co /15 p-% SiO₂/1,5 p-% K.¹⁹

Katalyyttien selektiivisyyttä olefiineja kohtaan voidaan parantaa modifioimalla katalyyttejä myös muilla metallioksidoilla, esimerkiksi mangaani-, sinkki-, kalium-, molybdeeni- tai vanadiini-oksidoilla.²¹ Kalium on hyvä promoottori Fe-pohjaiselle katalyytille FT-synteesissä. On havaittu, että kalium parantaa hiilen (CO) adsorptiota katalyytin pinnalle sekä lisää reaktion selektiivisyyttä olefiinejä kohtaan. Toisaalta liian suuri K-konsentraatio vähentää katalyytin aktiivisuutta.¹⁹ Myös mangaanin (Mn) lisääminen promoottoriksi parantaa Fe-katalyytin aktiivisuutta ja selektiivisyyttä olefiinejä kohtaan. Fe/Mn/K-katalyytin selektiivisyys on jopa 85 – 90 %. Sen sijaan, vaikka mangaanin lisääminen paransi Co-katalyytin aktiivisuutta (hiilimonoksidin konversiota), se ei parantanut Co-katalyytin selektiivisyyttä.¹⁶ Mangaani onkin yksi tärkeimmistä promoottoreista

rauta-katalyytille valmistettaessa olefiineja FT-menetelmällä. Tuoreessa tutkimuksessa Fe-Mn-katalyyttien selektiivisyys olefiineja kohtaan havaittiin olevan korkein käytettäessä synteetikaasua, jonka H_2/CO -suhde oli 1, vastaten biosynteetikaasun koostumusta. Tällöin myös metaanin tuotanto oli pienempää kuin suuremmilla H_2/CO -suhteilla.²²

Viime aikoina on raportoitu uusista FT-katalyyteistä, joissa on käytetty hiilinanoputkia (CNT) tukiaineena.^{23,24} CNT-pohjaisen Fe-katalyytin käyttö paransi CO:n konversiota ja reaktio oli selektiivisempi olefiinien muodostumista kohtaan verrattuna Fe-katalyytteihin, joiden kantajina toimivat silika tai hiilimusta. Tutkimuksessa havaittiin myös, että alhainen H_2/CO -suhde (= 1) lisäsi olefiinien muodostumista. Kevyet olefiinit voivat hydrogenoitua helpommin FT-reaktiossa parafiineiksi, kun H_2/CO -suhde on suuri ja katalyytin pinnalla on ylimäärin vetyä käytettävissä.²⁵ Myös zeoliittipohjaisella kantajalla olevia FT-katalyyttejä voidaan käyttää olefiinien valmistettaessa.

Koska FT-synteesin tuotejakauma noudattaa Anderson-Schulz-Flory (ASF) -yhtälöä, C_2 - C_4 -hiilivetyjen maksimisaatio on noin 56 % kokonaissaannosta.²¹ Reaktion selektiivisyyttä C_2 - C_4 -olefiinien suuntaan voidaan parantaa katalyyttejä modifioimalla tai reaktio-olosuhteita muuttamalla. Olefiinien saantoja voidaan esimerkiksi parantaa huomattavasti lisäämällä FT-reaktorin jälkeen toinen reaktori, jossa muodostuneet pidempiketjuiset hiilivedyt (C_{5+}) voidaan krakata edelleen C_2 - C_4 -olefiineiksi.¹²

Katalyytin läpi menevän kaasun nopeus (vaihtumanopeus) yhdessä H_2/CO -suhteen kanssa vaikuttaa myös C_2 - C_4 -olefiinien muodostumiseen. Olefiinit voivat reaktion jälkeen adsorboitua helposti uudelleen katalyytin pinnalle, jossa ne hydrogenoituvat edelleen tyydyttyneiksi hiilivedyiksi. Kaasuvirtauksen lisääminen estää olefiinien uudelleen adsorboitumista eli lisää olefiinien muodostumista, mutta toisaalta vähentää CO:n konversiota tuotteiksi.²⁵

1.6. Metanolista olefiineiksi (MTO)

Metanoli on tärkeä välituote valmistettaessa erilaisia kemikaaleja kuten formaldehydiä, dimetyylieetteriä, etikkahappoa tai olefiinejä. Reitti metanolista olefiineiksi (MTO = methanol-to-olefins) käsittää synteetikaasun katalyyttisen konvertoinnin metanoliksi ja edelleen olefiineiksi.

MTO-reaktion ensimmäisessä vaiheessa metanoli dehydrataan dimetyylieetteriksi (DME). Reaktiossa muodostuu metanolista, dimetyylieetteristä ja vedestä koostuva tasapainoseos, joka toisessa vaiheessa reagoi katalyytin läsnä ollessa muodostaen olefiineja.²⁶ MTO-menetelmän kaltainen DME:n konvertointi olefiineiksi on raportoitu. Siinä synteesikaasusta valmistetaan ensin DME:tä, joka sen jälkeen katalyyttisesti konvertoidaan olefiineiksi.²⁷

1.7. Krakkaamalla FT-hiilivedyistä

Käytetyin menetelmä olefiinien valmistamiseksi on öljynjalostuksessa muodostuvan naftan terminen krakkaus. Nafta on alhaisessa lämpötilassa (30 – 200 °C) haihtuvien hiilivetyjen seos. Eräs vaihtoehto öljyperäisen naftan käytölle on FTS:stä saatavan biomassaperäisen naftan käyttäminen olefiinien raaka-aineena. FT-synteesistä saatava kevyt nafta ei sisällä aromaattisia hiilivetyjä, joten sen höyrykrakkaaminen tuottaa eteeniä paremmalla saannolla verrattuna raakaöljystä saatavan naftan jatkokäsittely.⁵

5. Yhteenveto

Fischer-Tropsch-synteesi on potentiaalinen menetelmä valmistaa olefiineja biomassasta peräisin olevasta raaka-aineesta. FT-synteesi on polymerointireaktio, jonka tuotejakauma noudattaa Anderson-Schulz-Flory-yhtälöä, mikä tarkoittaa, että haluttujen tuotteiden selektiivinen valmistaminen on mahdotonta. Olefiinien tapauksessa maksimissaan 60 % reaktiotuotteiden kokonaismäärästä on C₂–C₄-hiilivetyjä. Käytännössä FT-menetelmän selektiivisyyden parantaminen olefiinejä kohtaan vaatii reaktio-olosuhteiden huolellista optimointia. Selektiivisellä katalyytillä voidaan olefiinien osuutta lisätä, mutta saantojen huomattava parantaminen vaatisi mahdollisesti sivutuotteina syntyvien pidempiketjuisten hiilivetyjen krakkaamista. Selektiivisimmät katalyytit olefiinien valmistamiseksi FT-menetelmällä ovat rautapohjaisia. Katalyyttien aktiivisuutta ja selektiivisyyttä voidaan parantaa lisäämällä promoottoriksi esimerkiksi mangaania tai kaliumia. Yleisesti voidaan sanoa, että edullisesti olefiinien muodostumiseen vaikuttavat alhainen paine,

korkea lämpötila, suuri kaasuvirtaus ja alhainen H₂/CO-suhde. Siten biomassasta saatava synteetikaasu (H₂/CO = 1) soveltuisi olefiinien valmistamiseksi FT-menetelmällä.

6. Kirjallisuusviitteet

1. Rintala J., Alen R., Lahti-Nuutila T., Lund P., Nyrönen T., Pietola K., Sipilä K., Turpeinen H., *Arvio biomassan pitkän aikavälin hyödyntämismahdollisuuksista Suomessa: asiantuntijatyöryhmän loppuraportti 12.2.2007*, Kauppa- ja teollisuusministeriö, 2007.
2. Knoef H.A.M. (Ed.), *Handbook Biomass Gasification*, BTG biomass technology group BV, Enschede, 2005.
3. Davis B.H. Fischer-Tropsch Synthesis: Comparison of Performances of Iron and Cobalt Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, s. 8938-8945, 2007
4. Dry M.E., The Fischer–Tropsch process: 1950–2000, *Cat. Today* **71**, s. 227-241, 2002.
5. Dry M.E., Present and future applications of the Fischer–Tropsch process, *Appl. Cat. A: Gen.* **276**, 1-3, 2004.
6. Anonymous, *Review of Technologies for Gasification of Biomass and Wastes*, NNFCC project 09/008, 2009.
7. Lögdberg S., *Development of Fischer-Tropsch Catalysts for Gasified Biomass*, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Lic. Thesis, 2007.
8. Murchison C.B., Weiss R.L., Stowe R.A., The production and recovery of C₂-C₄ olefins from syngas. *J. Chem. Educ.* **63**, s. 213-215, 1986.
9. Dry M.E., *Chemical concepts used for engineering purposes*, in: Steynberg A. and Dry M.E. (Ed.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2004, pp. 196-257.
10. Bartholomew C.H., Farrauto R.J., *Fundamentals of Industrial catalytic processes*, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2006.
11. Dry M.E., *FT catalysts*, in: Steynberg A. and Dry M.E. (Ed.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2004, pp. 533-600.
12. Park J., Lee Y., Jun K., Bae J.W., Viswanadham N., Kim Y.H., Direct conversion of synthesis gas to light olefins using dual bed reactor, *J. Ind. Eng. Chem.* **15**, s. 847-853, 2009.
13. Bahome M.C., Jewell L.L., Hildebrandt D., Glasser D., Coville N.J., Fischer–Tropsch synthesis over iron catalysts supported on carbon nanotubes, *App. Cat. A: Gen.* **287**, s. 60-67, 2005.
14. Tavasoli A., Sadagiani K., Khorashe F., Seifkordi A.A., Rohani A.A., Nakhaeipour A., Cobalt supported on carbon nanotubes — A promising novel Fischer–Tropsch synthesis catalyst, *Fuel Process. Technol.* **89**, s. 491-498, 2008.
15. Kang S., Bae J.W., Sai Prasad P.S., Park S., Woo K., Jun K., Effect of Preparation Method of Fe-based Fischer-Tropsch Catalyst on their Light Olefin Production. *Catal. Lett.* **130**, s. 630-636, 2009.
16. Das D., Ravichandran G., Chakrabarty D.K., Conversion of syngas to light olefins over silicalite-1 supported iron and cobalt catalysts: Effect of manganese addition, *Cat. Today* **36**, s. 285-293, 1997.

17. Li T., Yang Y., Zhang C., An X., Wan H., Tao Z., Xiang H., Li Y., Yi F., Xu B., Effect of manganese on an iron-based Fischer–Tropsch synthesis catalyst prepared from ferrous sulfate, *Fuel* **86**, s. 921-928, 2007.
18. Jun K., Roh H., Kim K., Ryu J., Lee K., Catalytic investigation for Fischer–Tropsch synthesis from bio-mass derived syngas, *Appl. Cat. A: Gen.* **259**, s.221-226, 2004.
19. Mirzaei A.A., Habibpour R., Kashi E., Preparation and optimization of mixed iron cobalt oxide catalysts for conversion of synthesis gas to light olefins, *App. Cat. A: Gen.* **296**, s. 222-231, 2005.
20. Tihay F., Roger A.C., Kiennemann A., Pourroy G., Fe–Co based metal/spinel to produce light olefins from syngas, *Cat. Today* **58**, s. 263-269, 2000.
21. Janardanarao M., Direct catalytic conversion of synthesis gas to lower olefins, *Ind. Eng. Chem. Res.* **29**, s. 1735-1753, 1990.
22. Mirzaei A.A., Vahid S., Feyzi M., Fischer-Tropsch synthesis over iron manganese catalysts: effect of preparation and operating conditions on catalyst performance. *Adv. Phys. Chem.* 12 pages. <http://www.hindawi.com/journals/apc/2009/151489.html>, 2009
23. van Steen E., Prinsloo F.F., Comparison of preparation methods for carbon nanotubes supported iron Fischer–Tropsch catalysts, *Cat. Today* **71**, s. 327-334, 2002.
24. Bahome M.C., Jewell L.L., Hildebrandt D., Glasser D., Coville N.J., Fischer–Tropsch synthesis over iron catalysts supported on carbon nanotubes, *Appl. Cat. A: Gen.* **287**, s. 60-67, 2005.
25. Wang C.F., Pan X.L., Bao X.H., Direct production of light olefins from syngas over a carbon nanotube confined iron catalyst. *Chin. Sci. Bull.* **55**, s. 1117-1119, 2010.
26. Stöcker M., Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior, *Microporous Mesoporous Mater.* **29**, s. 3-48, 1999.
27. Liu Z., Sun C., Wang G., Wang Q., Cai G., New progress in R&D of lower olefin synthesis, *Fuel Process. Technol.* **62**, s. 161-172, 2000.