

University of Groningen

Pyrolysis oil upgrading to transportation fuels by catalytic hydrotreatment

Wildschut, Jelle

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2009

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Wildschut, J. (2009). *Pyrolysis oil upgrading to transportation fuels by catalytic hydrotreatment*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Nadelige gevolgen voor het milieu en mogelijke toekomstige tekorten hebben het onderzoek naar alternatieven voor fossiel afgeleide vloeibare transport brandstoffen een sterke stimulans gegeven. Biomassa wordt beschouwd als een veelbelovend alternatief. Het is in overvloed beschikbaar en hernieuwbaar. Diverse producten uit verschillende biomassa bronnen zijn voorgesteld. Bekende voorbeelden zijn biodiesel uit plantaardige oliën en bioethanol uit zetmeel.

Een potentieel zeer interessante tweede generatie transport brandstof is pyrolyse olie, die door flash pyrolyse wordt verkregen uit lignocellulose gebaseerde biomassa. In dit proces wordt de biomassa verhit tot 400-600 °C in een zuurstof arme atmosfeer. Olie opbrengsten van 70 %-wt. zijn gerapporteerd. De olie is in ruwe vorm niet geschikt voor toepassingen in interne verbrandingsmotoren. Dit is toe te schrijven aan zijn hoge zuurstof gehalte (ca. 40 %-wt.) en lage pH (ca. 2.5).

Opwaarderen van de olie is vereist om pyrolyse olie te gaan toepassen als biobrandstof. Het is niet waarschijnlijk dat fysische scheiding in fracties, als gebeurd in de praktijk met ruwe olie, techno-economisch haalbaar is. Distillatie (zelfs vacuüm) bij verhoogde temperatuur leidt tot ongewenste chemische veranderingen en de vorming van grote hoeveelheden vaste stof.

Chemische omzettingen hebben een grotere potentie. Een interessant concept is reductie van het zuurstof gehalte door deoxygenatie. Dit deoxygenatie proces zou bij voorkeur gelijktijdig moeten worden uitgevoerd met depolymerisatie van hoog moleculaire componenten in de pyrolyse olie (d.w.z. kraken). Een aantrekkelijke optie is hydrotreaten (HDO), een proces bij hoge druk (100-200 bar) en hoge temperaturen (300-400 °C) om met waterstof zuurstof te verwijderen in de vorm van water met behulp van een katalysator (vgl. 1)



HDO van pyrolyse olie is uitgebreid bestudeerd in het verleden. Meestal zijn klassieke zwavelverwijdering (HDS) katalysatoren voor fossiele voedingen toegepast zoals NiMoS/Al₂O₃ en CoMoS/Al₂O₃. Diverse reactorconcepten zijn onderzocht en een

reactorconfiguratie met twee reactoren die op verschillende temperaturen geopereerd worden blijkt het meest efficiënt te zijn. In de eerste reactor wordt de pyrolyse olie gehydrodeoxygeneert beneden de 280 °C om de meest reactieve componenten te verwijderen en om overmatige vaste stof vorming te vermijden. In de tweede reactor vinden de daadwerkelijke deoxygenatie reacties bij hogere temperaturen (350-450 °C) plaats.

Dit proefschrift gaat over de conversie van pyrolyse olie naar transport brandstoffen door middel van katalytische HDO. **Hoofdstuk 1** geeft een algemene introductie en een uitgebreid literatuuroverzicht.

Experimentele studies met als doel om verbeterde katalysatoren voor de HDO van pyrolyse olie te vinden worden beschreven in **Hoofdstuk 2**. Diverse heterogene katalysatoren zijn getest, voorbeelden zijn edel metaal katalysatoren zoals Ru/C, Ru/TiO₂, Ru/Al₂O₃, Pt/C en Pd/C en de klassieke HDS katalysatoren zoals ingezwavelde NiMo/Al₂O₃ en CoMo/Al₂O₃. De reacties zijn uitgevoerd bij temperaturen van 250-350 °C en drukken van 100-200 bar. De Ru/C katalysator is superieur ten opzichte van de klassieke HDS katalysatoren met betrekking tot de olie opbrengst (tot 60 %-wt.) en deoxygenatie graad (tot 90 %). Het opgewaardeerde product was minder zuur en bevatte minder water dan de originele olie. De energetische waarde van het product is 40 MJ/kg en dit is tweemaal zo hoog als die van de pyrolyse olie. Analyse van het product door middel van NMR en 2D-GC toonde aan dat de opgewaardeerde olie minder organische zuren, aldehydes, ketonen en ethers bevatte en dat de hoeveelheid phenolen en koolwaterstoffen was toegenomen.

Verder onderzoek met Ru/C met als doel om het effect te bepalen van de reactie tijd op de olie opbrengst en de elementaire samenstelling van de geproduceerde fasen wordt beschreven in **Hoofdstuk 3**. De reacties zijn uitgevoerd bij 350 °C en 200 bar druk in een batch reactor. De hoogste olie opbrengst (65 %-wt.) is behaald bij een reactie tijd van 4 uur met een belading van 5 %-wt. katalysator ten opzichte van de pyrolyse olie. Langere reactie tijden leiden tot een verlaging van de olie opbrengst door de vorming van gas fase componenten (methaan, ethaan, propaan, CO/CO₂). Inzichten in de moleculaire processen die spelen gedurende de HDO van pyrolyse olie is verkregen door de product

olie en de pyrolyse op te delen in een aantal fracties met behulp van vloeistof-vloeistof extractie. Het blijkt dat de suiker fractie zeer reactief is gedurende dit proces.

Hoofdstuk 4 betreft een experimentele studie in een batch reactor opstelling met als doel om inzicht te krijgen in de katalysator stabiliteit van de Ru/C katalysator tijdens de HDO van pyrolyse olie. Hergebruik van de katalysator leidt tot verlaagde olie opbrengsten, meer vaste stof vorming, een reductie van de H/C ratio van de product olie en een verlaging van het methaan gehalte in de gas fase. Karakterisatie van de katalysator met TEM, chemie-en physisorptie voor en na de reactie laat een significante kool vorming zien op katalysator en een verlaging van de metaal dispersie en het poriën volume. HDO reacties met zelf gemaakte Ru/C katalysatoren waarbij verschillende Ru-precusoren ((RuCl₃, Ru(NO₃)(NO)₃ en Ru(acac)₃) gebruikt zijn lieten duidelijke verschillen zien voor zowel de HDO van phenol als pyrolyse olie met betrekking tot de olie opbrengst en de elementaire samenstelling van. De katalysator bereid met de RuCl₃ precursor met een ruthenium belading van 5 %-wt. geeft de grootste hydrogenering activiteit en laat de minste verlaging in BET oppervlak en metaal dispersie zien na reactie.

Om meer inzicht te krijgen in de processen op moleculair niveau en trends te verklaren die zijn waargenomen tijdens de HDO van pyrolyse olie zijn model component studies uitgevoerd. Het betreft hier componenten die representatief zijn voor de suiker fractie van pyrolyse olie. De studie naar deze fractie wordt gerapporteerd in **Hoofdstuk 5**. Pyrolyse olie bevat een groot aantal suiker verbindingen (20 tot 40 %). De studie is uitgevoerd met D-glucose en D-cellobiose bij een temperatuur van 250 °C en 100 bar gebruikmakend van Ru en Pd katalysatoren in water. Twee parallelle reactie wegen zijn waargenomen, een thermische, niet katalytische, route welke leidt naar onoplosbare humines (kool) en een hydrogenering route leidend naar kleinere polyolen en gasachtige koolwaterstoffen zoals methaan en ethaan. Deze resultaten laten zien dat de suikerfractie een grootte rol spelen tijdens HDO van pyrolyse olie en de vast stof vorming tijdens dit proces.

Kilogram schaal synthese van gehydrateerde oliën en testen in een diesel motor worden gerapporteerd in **Hoofdstuk 6**. Er zijn twee gehydrateerde oliën gemaakt met Ru/C als katalysator, namelijk een milde HDO olie (320-340 °C en 200-250 bar) en een 2^e stadium olie (340 °C en 200 bar). De producten zijn succesvol getest als een diesel vervanger in een kleine stationaire diesel motor met een vermogen van 5 kW. De diesel motor heeft

enige uren succesvol gedraaid op onverdunde gehydroteerde olie (milde en tweede stadium olie). De uitlaat gassen lieten een hogere concentratie zien van CO maar een lagere NO_x concentratie dan diesel. Na een test periode van 1.5 uur is de injector visueel en met een elektronen microscoop geïnspecteerd. Kool depositie en corrosie/erosie was niet zichtbaar bij gebruik van de behandelde olie onder optimale motor instellingen.