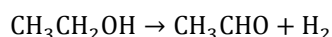


HET VERLAGEN VAN HET ENERGIEVERBRUIK IN DE ZOEKTOCHT NAAR ALTERNATIEVE GRONDSTOFFEN: VAN ETHANOL NAAR ACETALDEHYDE

Bram De Maesschalck

INLEIDING

Stijgende energieconsumptie en de klimaatgevolgen die gepaard gaan met de ontginning en het gebruik van fossiele grondstoffen hebben van de zoektocht naar alternatieve brandstof- en chemicaliënbronnen een belangrijk onderwerp gemaakt binnen de chemische industrie. Een van de prominente alternatieven voor brandstoffen van fossiele herkomst is bio-ethanol met productievolumes van 1,6 miljoen vaten per jaar. Het gebruik van bio-ethanol als chemische bouwsteen is tot op de dag van vandaag eerder beperkt tot marketingstunts zoals de productie van ‘groene’ ethyleen in Brazilië, bekend als bouwstof van de PlantBottle® van The Coca-Cola Company. Een volledige inschakeling van bio-ethanol als bouwsteen voor verschillende chemische producten biedt immers verschillende knelpunten. Enerzijds is er een gebrek aan efficiënte conversietechnologie van onzuiver ethanol terwijl de aanwezigheid van water anderzijds onvermijdbaar is. Dit laatste maakt de productie van zuiver ethanol zeer moeilijk aangezien de verwijdering van water via energie-intensieve scheidingstechnieken zoals azeotrope destillatie allesbehalve economisch rendabel is. Om deze reden zou de omzetting van ethanol naar acetaldehyde in de aanwezigheid van water een alternatief zijn, waarbij een energie-intensieve scheiding vermeden wordt:



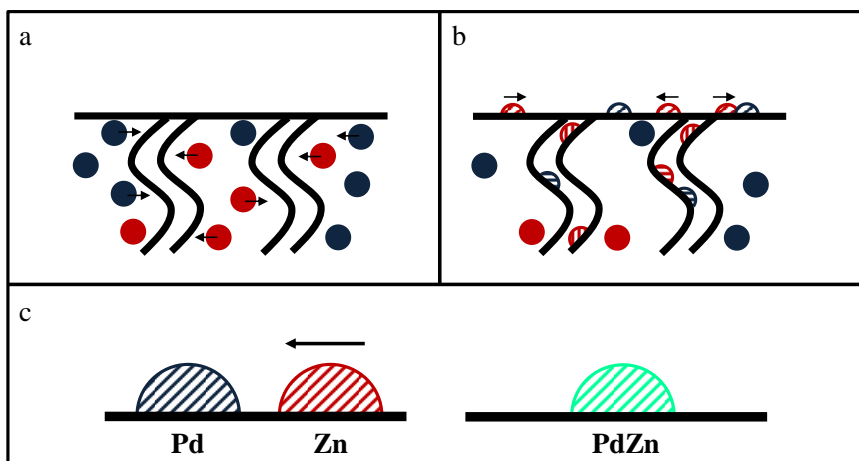
Mede dankzij de hoge reactiviteit wordt acetaldehyde gebruikt als belangrijk intermediair in de productie van azijnzuur, butanol, pyridines, etc. Zeker pyridines, belangrijke componenten in de productie van gewasbeschermingsmiddelen, zijn hier van belang met de alsmear groeiende wereldbevolking en de stijgende gewassenteelt die hiermee gepaard gaat.

Hedendaagse technologieën maken vooral gebruik van koperkatalysatoren¹ voor ethanol-dehydrogenering naar acetaldehyde. Deze katalysatoren verliezen echter snel hun activiteit ten gevolge van sintering, nl. het vergroeien van verschillende koperdeeltjes met elkaar tot grotere clusters. Daarom wordt een alternatieve legering van Pd en Zn ingezet. Zink zal hierbij de elektronische structuur van palladium wijzigen waardoor het deze van koper benadert en zal tegelijkertijd het optreden van sinteren uitsluiten. Als drager van de actieve metaalbinding wordt een gemengd oxide van Mg en Al ingezet.

RESULTATEN

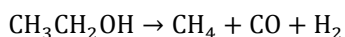
Verschillende synthesesmethodes en reductieprocedures zijn aangewend om de beoogde katalysatoren te produceren. De reductie, in het bijzonder, verzekerde de vorming van de actieve PdZn-legering voor de ethanol-dehydrogenering naar acetaldehyde. Activiteitsanalyses tonen hierbij aan dat de coprecipitatie-, eerder dan de impregniatiemethode, de meest effectieve is. Bij coprecipitatie worden de Pd- en Zn-metaalionen geïncorporeerd in de katalysatorstructuur. Bij reductie worden deze ionen omgezet naar hun metallische vorm en bewegen ze als het ware naar elkaar toe om de actieve legering te vormen. Het is hierbij van essentieel belang om tijdens de reductie te alterneren tussen waterstof- en zuurstofstromen. Op deze manier kan de omvang van de PdZn-deeltjes zo effectief mogelijk klein gehouden worden. Op gewichtsbasis bevatten grotere deeltjes immers minder sites voor reactie.

¹ Katalysatoren zijn materialen die een chemische reactie sneller laten verlopen zonder zelf verbruikt te worden

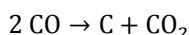
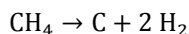


Figuur 1: Gedurende de reductie met waterstof zullen de Pd- en Zn-ionen diffunderen naar de poriën van de drager en vervolgens naar het oppervlak (a). In de poriën en op het oppervlak zijn ze bereikbaar voor waterstof en worden ze bijgevolg gereduceerd (b). Gereduceerd Zn zal vervolgens diffunderen in de Pd-kern met vorming van de PdZn-legering tot gevolg (c). (Pd: blauw, Zn: rood, PdZn: cyaan, metallische vorm wordt gestreept weergegeven)

Indien de PdZn-legering niet volledig gevormd zou worden, zou er naast PdZn ook metallisch Pd aanwezig zijn op het katalysatoroppervlak. Omdat dit metaal actief is voor ongewenste nevenreacties zou, indien Pd aanwezig zou zijn, de selectiviteit naar acetaldehyde dalen. Dit wordt opgemerkt door een verhoging in de vorming van methaan, de zogenaamde decompositie van ethanol:

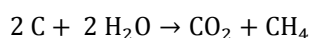
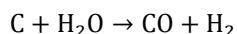


Bij de start van experimentele waarnemingen op een ‘verse’ katalysator worden steeds verhoogde hoeveelheden methaan geproduceerd die geleidelijk aan dalen. Tegelijkertijd daalt ook de globale katalysatoractiviteit lichtjes. Dit kan toegeschreven worden aan de verdere omzetting van het gevormde methaan en koolstofmonoxide tot zogenaamde ‘cokes’ of koolstofafzettingen op het oppervlak:



Deze zwarte stof zet zich af op de Pd-sites van de katalysator waardoor de nevenreactie verhinderd wordt en de selectiviteit naar het gewenste product, nl. acetaldehyde, verhoogt. De meest actieve katalysator geeft aanleiding tot de minste cokesvorming, erop wijzend dat de PdZn-legering het meest optimaal gevormd wordt op deze katalysator.

Wanneer water wordt toegevoegd aan de voeding voor de reactie, wordt een daling in de selectiviteit naar acetaldehyde waargenomen terwijl de vorming van methaan toeneemt. Een van de mogelijke oorzaken voor deze waarneming zou de reactie van stoom met de cokes op het oppervlak kunnen zijn:



Door deze reacties zouden de Pd-sites die eerst bedekt worden door de cokes terug vrijkomen en ook verder de selectiviteit naar methaan bevorderen. Tot nu toe is er echter nog geen zekerheid over het mechanisme dat verantwoordelijk is voor de hoge vorming van methaan. Daarom is een meer

diepgaande analyse van de lagere concentraties van nevenproducten aanwezig in de effluentstroom vereist om de mogelijke reacties te identificeren. Aangezien de vorming van acetaldehyde zoveel mogelijk bevorderd moet worden, kan op basis van voorgaande identificatie dan een methode worden gezocht om de vorming van methaan tegen te gaan.

ALGEMENE CONCLUSIE EN VERDER ONDERZOEK

Ethanol-dehydrogenering tot acetaldehyde is uitgevoerd over PdZn, gelegeerd op een gemengd oxide. De katalysator waarbij Pd en Zn geïncorporeerd worden in de drager via coprecipitatie en geactiveerd worden via alternerende reductie- en oxidatiecycli toont hierbij het hoogste potentieel voor verder onderzoek naar industriële toepassingen. Daarnaast heeft deze procedure ook de minste neiging tot cokesvorming en wordt de meest stabiele legering gevormd. De aanwezigheid van water bij ethanol leidt tot een verhoogde omzetting van ethanol naar methaan, waarschijnlijk door cokesverwijdering van het oppervlak. Een meer diepgaande analyse is echter nodig om het effect van water op het oppervlak, zowel op selectiviteit als op de structuur, te identificeren.