KATALYZÁTORY NA BÁZI NIKLU PRO HYDROGENAČNÍ ZPRACOVÁNÍ TRIGLYCERIDŮ VYŠŠÍCH MASTNÝCH KYSELIN

Veronika Váchová, Petr Straka, Daria Kochetkova

Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, vachovav@vscht.cz

Hydrogenační zpracování triglyceridů je v současné době jedním z možných způsobů produkce obnovitelné složky motorové nafty. Pro tento účel se jako perspektivní jeví katalyzátory na bázi kovového niklu v kombinaci s řadou vhodných nosičů především pro svou nízkou cenu a vysokou aktivitu. Problémem tohoto typu katalyzátoru je však jeho nízká stabilita spojená s podporou methanizačních a štěpných reakcí vedoucích k tvorbě koksových úsad na povrchu katalyzátoru. Tento problém lze částečně řešit volbou správného nosiče, optimalizací množství naneseného niklu a použitím vhodného kalcinačního procesu při jeho výrobě. Dalšími možnostmi pro zvýšení stability niklových katalyzátorů je například přídavek druhého kovu potlačujícího tvorbu koksu, popřípadě využití redukovaných forem Ni-Mo a Ni-W katalyzátorů s přídavkem lanthanu a v neposlední řadě použití fosfidů, karbidů nebo nitridů niklu.

Klíčová slova: katalyzátory, nikl, hydrogenační zpracování, rostlinné oleje

Došlo 30. 5. 2019, přijato 19. 6. 2019

1. Úvod

V současné době je jednou z možností produkce obnovitelné složky motorových paliv hydrogenační zpracování triglyceridů vyšších mastných kyselin. V závislosti na použitých reakčních podmínkách a katalyzátoru tento proces poskytuje bezkyslíkaté uhlovodíkové biopalivo s rozmezím teplot varu podobným rozmezí teplot varu především motorové nafty. Zdrojem triglyceridů mohou být rostlinné oleje, živočišné tuky, a to jak v čisté formě, tak po jejich použití v potravinářském průmyslu (např. upotřebené fritovací oleje). Běžně užívanými surovinami jsou řepkový olej v Evropě a olej ze sójových bobů v USA. Výzkum se dále zaměřuje i na využití oleje z mikrořas. Výsledný produkt hydrogenačního zpracování se obvykle obecně označuje zkratkou HVO (hydrotreated vegetable oil). Dále je možné se setkat s obchodními názvy jako „NExBTL“ (Next generation Biomass-to-Liquid) od firmy Neste Oil a „Green diesel“ od firmy UOP. Vzhledem k tomu, že v produktech převažují nerozvětvené dlouhé n-alkany (např. C_{17} a C_{18} v případě řepkového oleje), má HVO vysoké cetanové číslo, velmi dobrou oxidační stabilitu, ale současně horší nízkoteplotní vlastnosti. Tyto vlastnosti HVO lze vylepšit použitím katalyzátoru podporujícího izomeraci, popřípadě zařazením samostatného procesu hydroizomerace. Izomerovaný HVO lze do motorové nafty přimíchávat ve značném poměru, což vede ke zvyšování možnosti využití obnovitelných paliv.

2. Hydrogenační zpracování rostlinných olejů

Při procesu hydrogenačního zpracování triglyceridů vyšších mastných kyselin dochází v přítomnosti vodíku při dostatečné reakční teplotě a tlaku vodíku a v přítomnosti vhodného katalyzátoru především k odstraňování atomů kyslíku (deoxygenaci). Nejčastěji se využívají sulfidické katalyzátory na bázi Co-Mo; Ni-Mo; Ni-W, dále katalyzátory na bázi vzácných kovů (především Pt nebo Pd) nebo katalyzátory na bázi niklu v redukované (kovové) formě. Jako nosiče se obvykle používají Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, aktivní uhlí anebo zeolity [1-4]. Při procesu deoxygenace je kyslík z molekuly triglyceridu odstraňován kombinací reakcí, jejichž obecné schéma je uvedeno na obrázku 1 [5, 6]. Nejprve dochází k hydrogenaci dvojných vazeb uhlík-uhlík v nenasycených řetězcích acylů v molekule triglyceridu. Následně dochází k odštěpení nasycených mastných kyselin z molekuly triglyceridu za vzniku propanu jako vedlejšího produktu. Finálním krokem deoxygenace je odstranění kyslíku z mastných kyselin kombinací hydrodeoxygenace (HDO), hydrodekarbonylace (HDCn) a dekarboxylace (HDCx) [5-10]. Uvedené reakční schéma však není stejné pro všechny typy katalyzátorů. Dalo by se říci, že platí pro sulfidické katalyzátory na bázi přechodových kovů. V případě katalyzátorů na bázi kovového niklu například vznikající n-alkany podléhají hydrogenolýze, při které je postupně odštěpován koncový uhlíkový atom za vzniku kratších řetězců n-alkanů a methanu. Stejnému procesu na niklových katalyzátorech podléhá i propan a vzniká tak směs methanu a ethanu [11].

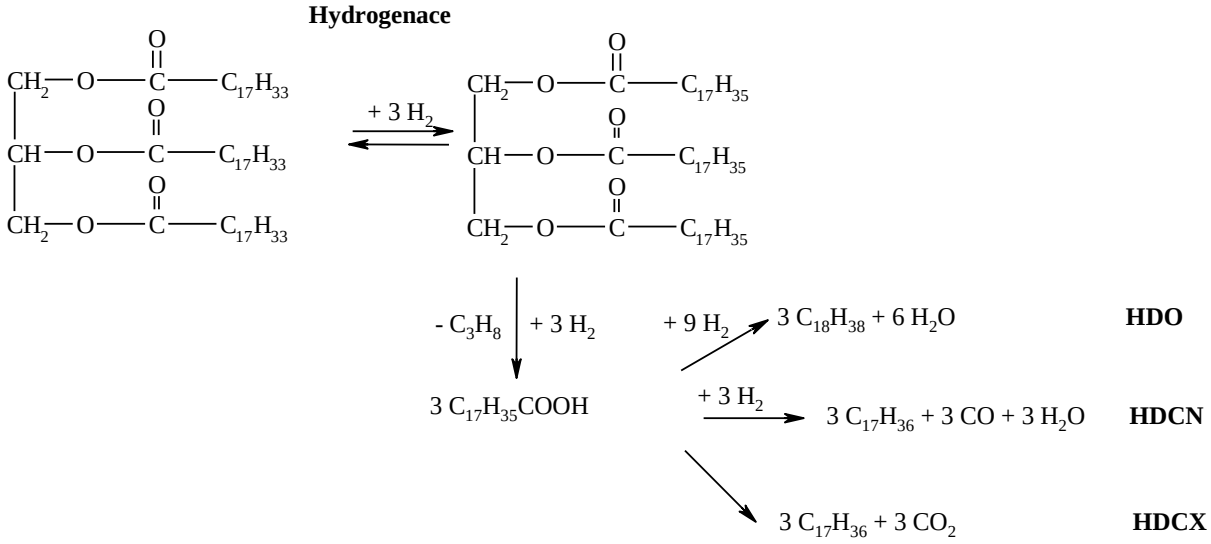
Dalšími vedlejšími reakcemi probíhajícími v nejvyšší míře opět na niklových katalyzátorech je série reakcí methanizace CO a CO_2 (viz reakce 1 – 4) [12, 13].

$$CO + 3\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O \quad (1)$$

$$2\,CO + 2\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + CO_2 \quad (2)$$

$$CO_2 + 4\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2\,H_2O \quad (3)$$

$$CO_2 + 2\,H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \quad (4)$$



Obr. 1 Obecné reakční schéma hydrogenačního zpracování triglyceridů vyšších mastných kyselin
Fig. 1 General reaction scheme fatty acids triglycerides hydrotreating

Mezi další možné vedlejší reakce probíhající ve větší či menší míře na všech hydrogenačních katalyzátorech patří především hydroizomerace, štěpení, cyklizace, popřípadě i polymerační a polykondenzační reakce [14,15].

V průmyslu lze triglyceridy hydrogenačně zpracovávat samostatně nebo je možné volit jejich společné zpracování s vhodnou ropnou frakcí (co-processing). Klasickým příkladem společného zpracování je přimíchávání triglyceridů do nástřiku hydrodesulfurace plynového oleje [16]. Při tomto způsobu zpracování se vzhledem k sirné povaze ropné frakce používají sulfidické katalyzátory například Co-Mo/γ-Al_2O_3, Ni-Mo/γ-Al_2O_3 a Ni-W/γ-Al_2O_3, reakční teploty v rozmezí 250 – 360 °C a reakční tlaky 0,7 – 15 MPa. Tento přístup je z ekonomického hlediska velice atraktivní, jelikož umožňuje využití již existující rafinérské technologie a zařízení, nicméně je nutné akceptovat, že dochází ke zvýšené produkci CO_2, který je potřeba separovat z cirkulačních plynů. Nedostatkem tohoto způsobu je současný průběh deoxygenačních a hydrodesulfuračních reakcí a jejich vzájemné ovlivňování [1].

Při samostatném hydrogenačním zpracování triglyceridů je možné opět použít konvenční hydrodesulfurační sulfidické katalyzátory. Tento typ katalyzátorů však pro udržení jejich aktivity vyžaduje přítomnost síry v surovině [17]. Vzhledem k tomu, že síra se v rostlinných olejích a živočišných tucích téměř nevyskytuje, je nutné síru do nástřiku přidávat ve formě sirné organické sloučeniny (např. dimethyldisulfidu – DMDS) [18]. Díky nesirné povaze rostlinných olejů a živočišných tuků lze ale využít i katalyzátory citlivé na přítomnost síry v nástřiku. Jedná se především o katalyzátory na bázi přechodových kovů (Ni, Mo, Co, W) v redukované (kovové) formě nebo dokonce katalyzátory na bázi vzácných kovů (Pd nebo Pt), které vykazují vynikající aktivitu. Jako nosiče se v těchto případech obvykle také používají Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, aktivní uhlí anebo zeolity [1-4].

Z katalyzátorů na bázi vzácných kovů je nutné vzhledem k vysoké dekarboxylační/hydrodekarbonylační aktivitě zmínit například Pd nanesené na aktivním uhlí [19, 20]. Při jeho použití je tudíž relativně nízká spotřeba vodíku, protože většina kyslíku je z molekuly triglyceridu odstraněna ve formě CO nebo CO_2 [20]. Pokud porovnáme chování jednotlivých vzácných kovů při modelových reakcích podobných hydrogenačnímu zpracování triglyceridů, pak se při použití Pd/C upřednostňují dekarboxylační reakce, zatímco Pt/C katalyzuje především dekarbonylační cestu [21]. Katalyzátory na bázi vzácných kovů jsou ovšem velmi citlivé na přítomnost kontaminantů (síra, voda) v surovině; také jejich vysoká cena je značnou překážkou pro jejich průmyslové využití.

V posledních letech se pozornost obrací na katalyzátory na bázi niklu v redukované formě, které jsou v porovnání se vzácnými kovy mnohem levnější a v souvislosti se zpracováním triglyceridů již byly v minulosti používány při ztužování tuků [20]. Tento proces známý také jako „hydrogenace olejů“ byl založen na částečné nebo úplné katalytické hydrogenaci dvojných vazeb přítomných v rostlinných olejích. Tento proces probíhal v přítomnosti vodíku, ale reakční podmínky byly výrazně mírnější v porovnání s hydrogenačním zpracováním na složku motorových paliv. Reakční teploty a tlaky se obvykle pohybovaly v rozmezí 150 - 200 °C a 0,1 - 0,4 MPa. Katalyzátor, většinou kovový nikl nanesený na silice nebo alumině, byl používán v suspenzi se ztužovaným olejem a po reakci byl z finálního produktu odfiltrován [22-24].

Ačkoli redukované katalyzátory na bázi niklu jsou velmi slibné pro hydrogenační zpracování triglyceridů za účelem produkce obnovitelné složky do motorových paliv, je potřeba překonat řadu problémů před jejich využitím v průmyslovém měřítku. Vzhledem k tomu, že tyto katalyzátory mají vysokou štěpnou a methanizační aktivitu, dochází na nich k produkci kapalných uhlovodíků

s kratším řetězcem, methanu a koksových úsad. To vede především k jeho relativně rychlé deaktivaci a navíc se zvyšuje spotřeba vodíku [25]. Za tvorbu koksových úsad jsou primárně zodpovědné polymerační a polykondenzační reakce kyslíkatých meziproduktů a/nebo produktů, které probíhají na povrchu katalyzátoru. Na rozsah koksování má tudíž rozhodující vliv struktura povrchu katalyzátoru. Studie zkoumající odolnost katalyzátoru Ni/ZrO_2 vůči tvorbě koksových úsad při hydrogenačním zpracování guajakolu ukázala, že stabilita a aktivita katalyzátoru závisí na disperzi částic niklu. Vyšší deoxygenační aktivita a nižší tvorba koksu byla pozorována u malých částic niklu (do 9 nm) ve srovnání s většími částicemi (nad 18 nm). Vyšší aktivita katalyzátoru s menšími částicemi aktivního kovu byla připsána vyššímu podílu míst s narušenou povrchovou strukturou mřížky kovu, které jsou pro deoxygenační reakce rozhodující. Menší velikost částic aktivního kovu zároveň zabraňuje tvorbě koksových úsad, jelikož je k dispozici menší povrch nosiče, na kterém by se mohly ukládat [14].

Reakční parametry, kterými jsou parciální tlak vodíku a reakční teplota, mají zásadní vliv na tvorbu a ukládání koksových úsad na povrchu katalyzátoru. Vodík hraje důležitou roli při stabilizaci prekurzorů koksu před jejich přeměnou na koks. Tendence k tvorbě koksu se proto snižuje s rostoucím parciálním tlakem vodíku. Na druhou stranu, tvorbu koksu podporuje zvyšující se reakční teplota [26]. Aktivitu a stabilitu katalyzátorů na bázi kovového niklu lze kromě použitých reakčních podmínek ovlivnit také volbou použitého nosiče.

2.1. Vliv nosiče katalyzátoru

Zeolity, Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2, CeO_2, SiO_2, SAPO, SBA-15, Al-SBA-15 jsou typicky používanými nosiči pro kovové niklové katalyzátory při hydrogenačním zpracování triglyceridů nebo modelových sloučenin. Nosič významně ovlivňuje aktivitu a selektivitu celého katalyzátoru svou kyselostí. Peng a spol. [27] systematicky porovnávali hydrogenační zpracování kyseliny stearové a oleje z mikrořas na zeolitových nosičích HZSM-5 a HBeta. V případě zeolitových katalyzátorů lze koncentraci kyselých míst na katalytickém povrchu snížit vyšším poměrem Si/Al nebo vyšším obsahem niklu. Bylo zjištěno, že kyselejší katalyzátor HZSM-5 vede k vyšší konverzi na žádané alkany, ale současně dochází k jejich silnému štěpení. Při použití nosiče HBeta bylo pozorováno, že při zvyšujícím se obsahu niklu v katalyzátoru se snižuje jeho selektivita k izomeraci a zároveň při zvyšování poměru Si/Al se v případě hydrogenačního zpracování kyseliny stearové kvantitativně zvyšuje selektivita na n-alkan C_{18}. Autoři předpokládají, že vyšší náchylnost nosiče HZSM-5 ke štěpení byla způsobena vyšší účinnou dobou zdržení danou vyšší koncentrací Brönstedových kyselých center a užšími póry. Jejich další práce [20] byla zaměřena na sledování vlivu typu nosiče a obsahu niklu na aktivitu katalyzátorů při hydrogenačním zpracování kyseliny palmitové. Aktivita porovnávaných katalyzátorů klesala v řadě: 5%Ni/HBEA[d](Si/Al = 180) > $10\%Ni/ZrO_2 > 5\%Ni/ZrO_2 > 5\%Pd/ZrO_2 > 5\%Pt/ZrO_2 > 3\%Ni/ZrO_2 > 5\%Ni/Al_2O_3 > 5\%Ni/SiO_2 > 5\%Pt/C > 5\%Pd/C$. Obecně lze z této práce odvodit, že katalyzátory nanesené na ZrO_2, TiO_2 a CeO_2 vykazovaly lepší aktivitu, než při použití aluminy a SiO_2 jako nosiče. Nicméně relativně malá aktivita aluminy použité v této práci byla pravděpodobně zapříčiněna jejím malým měrným povrchem (80 $m^2 \cdot g^{-1}$). Běžně se totiž používá alumina s měrným povrchem 200 – 400 $m^2 \cdot g^{-1}$. Oxid křemičitý obecně vykazuje velmi nízkou kyselost a tím i malou podporu pro reakce deoxygenace triglyceridů. Zuo a spol. [28] popisovali vliv nosičů HY, SiO_2, γ-Al_2O_3 a SAPO-11 s obsahem niklu 7 hm. % na výslednou aktivitu při hydrogenačním zpracování methylpalmitátu. Nejlepší výsledky byly získány s nosiči SAPO 11 a γ-Al_2O_3 z důvodu jejich průměrné kyselosti v porovnání s ostatními testovanými nosiči, což zajišťuje dostatečnou aktivitu, ale zároveň nedochází ve velké míře k podporování štěpení. Obecně lze dosavadní poznatky shrnout tak, že zeolity podporují převážně hydrodeoxygenační reakce. Naopak pokud jsou použity méně kyselé nosiče včetně oxidu zirkoničitého, oxidu titaničitého, uhlíku, aluminy a oxidu křemičitého, tak jsou preferovány spíše dekarboxylační a hydrodekarbonylační reakce [29].

Především díky velmi dobrým vlastnostem, snadné výrobě a příznivé ceně je alumina jedním z nejpoužívanějších nosičů katalyzátorů pro hydrogenační zpracování triglyceridů. Nicméně použití aluminy s sebou nese obtíže, které pramení především z tvorby špatně redukovatelných sloučenin při kalcinaci připraveného niklového katalyzátoru, které mohou silně ovlivnit redukovatelnost a tím i aktivitu výsledného katalyzátoru. Při vyšších teplotách kalcinace prekursoru niklu naneseného na alumině (>730 °C) vzniká kromě oxidu nikelnatého také aluminát nikelnatý ($NiAl_2O_4$), běžně označovaný jako „spinel“. Nikl v tomto aluminátu je následně velmi obtížně redukovatelný při teplotách do 700 °C [30] a vysoké teploty při kalcinaci a redukci navíc způsobují sintraci částic niklu. Rynkowski a spol. studovali vliv kalcinační teploty v rozsahu 400 – 900 °C na katalyzátor $5\%NiO/\gamma$-Al_2O_3 s použitím teplotně programovatelné redukce a XRD (rentgenové difrakce) a zjistili, že tendence k tvorbě spinelu se zvyšuje s rostoucí kalcinační teplotou [31]. Srifa a spol. [32] studovali aktivitu a stabilitu niklového katalyzátoru založeného na aluminátu nikelnatém pro deoxygenaci palmového oleje. Zcela překvapivě bylo prokázáno, že impregnovaný katalyzátor kalcinovaný při teplotě 1000 °C s následnou redukcí při teplotě 800 °C měl vyšší stabilitu během 24 hodinového testu deoxygenace palmového oleje ve srovnání s katalyzátorem kalcinovaným a redukovaným při teplotách 500 °C a 650 °C.

Aktivitu a stabilitu katalyzátorů na bázi kovového niklu lze kromě teploty kalcinace ovlivnit samotným způsobem přípravy katalyzátoru, obsahem aktivního kovu a přídavkem dalšího kovu pro potlačení tvorby koksu.

2.2. Vliv metody přípravy katalyzátoru

Obvykle užívanými metodami pro přípravu Ni/Al_2O_3 katalyzátorů jsou impregnace, ko-precipitace

a metoda sol-gel. Vlastnosti katalyzátorů připravených různými metodami mohou být velice rozdílné. Li a spol. [33] porovnávali disperzi niklu a jeho redukovatelnost v rozmezí 10 – 13 hm. % Ni na γ-Al_2O_3. Porovnávány byly katalyzátory připravené ko-precipitací, impregnací a metodou sol-gel. Impregnovaný katalyzátor byl dle výsledků teplotně programované redukce (TPR) nejsnáze redukovatelný, zároveň však vykazoval nejnižší adsorpci vodíku v průběhu 100 h redukčního experimentu. Důvodem byly větší částice niklu (20 – 40 nm) a jejich nižší disperze v porovnání s ostatními katalyzátory získanými různými způsoby přípravy. Dalším příkladem vlivu metody přípravy katalyzátorů na jejich aktivitu a stabilitu je studie založená na použití 5% Ni/HBEA, které byly připraveny čtyřmi různými metodami nanášení niklu (impregnací, depozicí srážením (DP), očkováním syntetizovanými nanočásticemi Ni (Ni-NP) a iontovou výměnou/srážením). Z nich vykazovaly nejvyšší konverzi suroviny katalyzátory připravené metodami DP a Ni-NP. To bylo zapříčiněno širší distribucí velikostí nanesených částic niklu. Optimální distribuce velikostí tak zajišťuje vysokou stabilitu katalyzátoru pro delší využití. Zároveň lze říci, že u tohoto typu katalyzátoru nemá způsob přípravy vliv na poměr n-C_{18}/n-C_{17} alkanů v produktech hydrogenačního zpracování triglyceridů, který byl přibližně 2,0 u všech použitých katalyzátorů [34]. Je samozřejmé, že metoda přípravy katalyzátoru se odvíjí i od požadovaného obsahu niklu v použitých katalyzátorech.

2.3. Vliv obsahu niklu

Dalším parametrem, který významně ovlivňuje redukovatelnost, a s tím spojenou aktivitu katalyzátorů na bázi niklu, je obsah samotného niklu. Bylo prokázáno, že při obsahu niklu nižším než 10 hm. % při použití aluminy jako nosiče je jeho redukce značně obtížná. Při postupném zvyšování obsahu niklu totiž nejprve dochází k naplnění povrchových míst aluminy a tvorbě „povrchového spinelu“ ($NiAl_2O_4$). Po dalším zvyšování obsahu niklu se již na povrchu toho spinelu začíná vytvářet vrstva žádaného a snadno redukovatelného oxidu nikelnatého [35]. Bartholomew a spol. [36] potvrdili, že redukovatelnost na kovový nikl narůstá z 29 na 97 % s rostoucím obsahem niklu z 0,5 na 23 hm. %. Vliv obsahu niklu na výslednou aktivitu katalyzátoru lze zmírnit použitím jiného nosiče, např. oxidu zirkoničitého [21]. S tímto nosičem bylo provedeno hydrogenační zpracování kyseliny stearové jako modelové suroviny a testovány byly obsahy niklu 3, 5, 10 a 15 hm. %. Bylo zjištěno, že obsah niklu od 3 do 10 hm. % zvyšuje selektivitu reakcí na heptadekan z 51 na 96 %. Další nárůst obsahu niklu na 15 hm. % nemá vliv na katalytickou účinnost. Ze získaných dat lze shrnout, že obsah niklu v katalyzátoru je kritickým faktorem pro výslednou aktivitu katalyzátoru. Ukazuje se však, že při jakémkoli obsahu niklu mají niklové katalyzátory tendenci k rychlé ztrátě katalytické aktivity. Proto jsou zkoumány další možnosti modifikací niklových katalyzátorů, kterými mohou být například přídavek jednoho či více kovů, které mohou pomoci zvýšit stabilitu těchto katalyzátorů.

2.4. Polymetalické niklové katalyzátory

Hlavním důvodem rychlé deaktivace katalyzátorů na bázi kovového niklu je jejich zvýšená štěpná aktivita spojená s tvorbou koksových úsad na povrchu katalyzátoru. Jednou z možností pro zvýšení stability niklových katalyzátorů je použití jejich bimetalických forem. Přídavek vhodného kovového promotoru může vést k potlačení reakcí vedoucích právě k tvorbě koksu. Použití mědi jako promotoru niklu bylo studováno v procesu parního reformování methanu [37] a parního reformování ethanolu [38]. Bylo zjištěno, že přídavek mědi zvyšuje aktivitu, selektivitu a stabilitu niklových katalyzátorů [39]. Především bylo prokázáno, že měď brání právě usazování uhlíku na povrchu katalyzátoru a zvyšuje tak jeho životnost [40].

Ardiyanti a spol. [41] testovali použití bimetalického Ni-Cu katalyzátoru naneseného na δ-Al_2O_3 pro deoxygenaci anisolu a oleje z rychlé pyrolýzy lignocelulózové biomasy. Zjistili, že bimetalické katalyzátory mají vyšší aktivitu než monometalický niklový katalyzátor a konstatovali, že je to pravděpodobně způsobeno méně intenzivním vymýváním aktivního kovu a stejně tak i zvýšenou redukovatelností bimetalických katalyzátorů. Santillan-Jimenez a spol. [25] testovali použití bimetalických katalyzátorů Ni-Cu/γ-Al_2O_3 pro hydrogenační zpracování modelových triglyceridů, mastných kyselin, konopného oleje, odpadních tuků a oleje z mikrořas na uhlovodíková paliva. Bylo zjištěno, že měď je účinným promotorem, protože konverze tristearinu vzrostla z 27 % při použití monometalického Ni katalyzátoru na 97 % na bimetalickém při teplotě 260 °C. Podobný účinek byl pozorován i pro konverzi kyseliny stearové. Dále byla zjištěna výrazně vyšší selektivita na C_{17} a C_{10} – C_{17} uhlovodíky při vyšších reakčních teplotách za použití bimetalického katalyzátoru. To ukazuje, že promotor Cu výrazně potlačuje štěpné reakce. U komplexnějších surovin bylo získáno větší množství uhlovodíků, které měly o dva až tři uhlíky v molekule méně než výchozí acylové řetězce v triglyceridech. Bylo tedy předpokládáno, že docházelo k odštěpování koncových uhlíků hydrogenolýzou spíše než ke štěpení uhlíkového řetězce. Ve studiích Santillan-Jimeneze a Ardiyantiho [25, 41] bylo uvedeno, že hydrodekarbonylační resp. dekarboxylační reakce jsou dominantními reakčními cestami při použití bimetalických katalyzátorů na bázi niklu. Mimo jiné byl v práci Santillan-Jimeneze a spol. také zahrnut výzkum rozsahu ukládání koksu na katalyzátorech termogravimetrickou analýzou (TGA). Při použití bimetalického Ni-Cu s 20 hm. % Ni a 5 hm. % Cu byla pozorována mnohem nižší tendence k ukládání koksových úsad a tvorbě methanu než při použití monometalického niklového katalyzátoru. Tento jev by mohl být vysvětlen snížením rozsahu štěpení, omezením rozsahu methanizačních reakcí díky tvorbě Ni-Cu slitin, které omezují metanizační aktivitu [25].

Zajímavou možností by mohlo být i použití stříbra jako promotoru pro potlačení reakcí vedoucích k tvorbě koksu, nicméně prozatím jsou dostupné pouze studie, kdy Ni-Ag/γ-Al_2O_3 katalyzátory byly testovány při parním reformování zemního plynu například Parizottem

a spol. [42]. Tyto katalyzátory vykazovaly značnou odolnost vůči ukládání koksových úsad na povrchu, což by mohlo znamenat zajímavou perspektivu pro jejich použití i při hydrogenačním zpracování triglyceridů.

Pro deoxygenaci triglyceridů lze také s výhodou využít redukované katalyzátory na bázi Ni-Mo a Ni-W, které se běžně ve své sulfidické formě užívají při hydrodesulfuračních procesech při zpracování ropných frakcí. Liu a spol. například studovali aktivitu nesulfidických redukovaných Ni-Mo katalyzátorů s přídavkem lanthanu na alumině při hydrogenačním zpracování jatropového oleje. Bylo dokázáno, že přídavek 5 hm. % lanthanu je zcela klíčový a umožňuje dosáhnout srovnatelné aktivity výsledného redukovaného katalyzátoru, jako má sulfidický Ni-Mo katalyzátor. Příznivý účinek dobře dispergovaného oxidu lanthanitého na povrchu katalyzátoru byl připsán jeho schopnosti podporovat redukci Ni^{2+} na kovový nikl, oxidaci Mo^{4+} na Mo^{6+} a schopnosti usnadňovat adsorpci vodíku na povrchu katalyzátoru. Kromě toho lanthan zvyšoval zásaditost katalyzátorů, což vedlo k potlačení štěpných reakcí [43]. Podobné chování bylo zjištěno v další práci stejného kolektivu autorů při použití kombinace Ce-Ni-Mo na alumině opět při hydrogenačním zpracování jatropového oleje [44]. Nejlepších výsledků bylo také dosaženo s variantou katalyzátoru s přídavkem 5 hm. % Ce. Do skupiny polymetalických redukovaných niklových katalyzátorů lze zahrnout i katalyzátory na bázi Ni-HPW/Al_2O_3 (HPW – kyselina fosfowolframová). Jejich aktivita při hydrogenačním zpracování jatropového oleje na produkt vroucí v rozmezí středních destilátů je srovnatelná se sulfidickými Ni-W katalyzátory [45, 46]. Při dalším výzkumu tohoto typu katalyzátorů při použití jiných nosičů bylo zjištěno, že velice perspektivním je nosič hydroxyapatit (nHA), který je dokonce aktivnější při hydrogenačním zpracování jatropového oleje než stejný typ nanesený na alumině. Při zvyšování obsahu kovové složky v katalyzátoru Ni-HPW/nHA až do 30 hm. %, kde byla zaznamenána nejvyšší konverze jatropového oleje, se zvyšoval i podíl isoalkanů v kapalném produktu, což vedlo ke značnému zlepšení jeho nízkoteplotních vlastností [47, 48].

2.5. Niklové katalyzátory na bázi fosfidů, karbidů a nitridů

Nevýhody niklových katalyzátorů v redukované formě při deoxygenaci triglyceridů, především jejich nízkou stabilitu, lze do jisté míry zmírnit použitím niklu ve formě fosfidu, nitridu nebo karbidu. Tyto typy katalyzátorů jsou v současné době testovány pouze na výzkumné úrovni. Jejich průmyslovému nasazení brání především komplikovaný způsob jejich výroby. Bylo prokázáno, že konverze triglyceridů a výtěžek uhlovodíků s body varů v rozmezí motorové nafty při použití těchto katalyzátorů byly podobné jako při použití odpovídajících kovových niklových katalyzátorů [49]. Mimoto karbidové a fosfidové katalyzátory vykazovaly nízkou methanizační a štěpnou aktivitu oproti katalyzátorům nitridovým [50]. Katalyzátory na bázi fosfidů a karbidů niklu jsou proto odolnější vůči deaktivaci vylučováním uhlíku na jejich povrchu [51]. Vysoká aktivita této skupiny katalyzátorů je způsobena zavedením dusíku, uhlíku nebo fosforu do mřížky kovu, což má za následek zvýšení hustoty d-elektronů a také zvětšení parametru mřížky [52]. Při porovnání nosičů fosfidů niklu na výslednou aktivitu katalyzátoru při hydrogenačním zpracování metyl esteru kyseliny laurové při reakční teplotě 340 °C bylo zjištěno následující pořadí: Ni_2P/SiO_2 > Ni_3P–$Ni_{12}P_5/Al_2O_3$ > Ni_2P/TiO_2 > Ni_2P/SAPO-11 > Ni_2P–$Ni_{12}P_5$/HY > Ni_2P/CeO_2 [53]. Karbidy a nitridy Ni-Mo nanesené na kyselém zeolitu ZSM-5 silně podporují štěpení při hydrogenačním zpracování triglyceridů. Pro karbidové katalyzátory je navíc kritický molární poměr Ni/Mo. Při jeho snižování dochází k podpoře polymeračních reakcí, a tím potlačování reakcí vedoucích k tvorbě uhlovodíků vroucích v rozmezí motorové nafty [54].

3. Závěr

Použití katalyzátorů na bázi niklu v redukované (kovové) formě se ukazuje jako perspektivní směr pro samostatné hydrogenační zpracování triglyceridů za účelem produkce obnovitelné složky motorových paliv. Vzhledem k nesirné povaze vstupní suroviny je tato forma katalyzátoru vhodnější v porovnání s běžně v rafinérském průmyslu používanými sulfidickými katalyzátory, které pro udržení své katalytické aktivity vyžadují přítomnost síry v surovině. Další nezanedbatelnou předností redukovaných niklových katalyzátorů je jejich cena především v porovnání s velice aktivními katalyzátory na bázi vzácných kovů (Pt, Pd) a to při zachování velmi dobré aktivity. Na druhou stranu existuje stále řada problémů spojených s redukovanými niklovými katalyzátory, které jsou předmětem výzkumu mnoha výzkumných skupin. Redukované niklové katalyzátory se vyznačují silnou štěpnou a methanizační aktivitou. Zároveň ovšem dochází k jejich rychlé deaktivaci díky tvorbě koksových úsad na jejich povrchu. Tyto aspekty lze do jisté míry potlačit použitými postupy přípravy, obsahem niklu a typem použitého nosiče. Dále je možné použít polymetalické niklové katalyzátory, které jsou stále cenově dostupné, ale v porovnání s monometalickými niklovými katalyzátory mohou vynikat významně vyšší stabilitou. Využití niklových katalyzátorů na bázi fosfidů, nitridů nebo karbidů je dalším možným perspektivním směrem pro zvýšení aktivity niklových katalyzátorů, nicméně problémem těchto katalyzátorů je jejich komplikovaná, a tudíž drahá příprava.

Poděkování

Práce byla realizována s podporou operačního programu Praha - Konkurenceschopnost (CZ.2.16/3.1.00/24 501) a národního programu udržitelnosti (NPU I LO1613) MSMT-43760/2015) a podporou MŠMT ČR z institucionální podpory na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace IČ 60461373.

4. Literatura

1. Kordulis Ch., Bourikas K., Gousi M., Kordouli E., Lycourgiotis A.: Development of nickel based catalysts for the transformation of natural triglycerides and related compounds into green diesel: a critical review. Applied Catalysis B: Environmental 181, 2016, 156
2. Snåre M., Kubičková I., Mäki-Arvela P., Eränen K., Murzin D. Y.: Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel, Industrial & engineering chemistry research 16, 2006, 45
3. Do P. T., Chiappero M., Lobban L. L., Resasco D. E.: Catalytic Deoxygenation of Methyl-Octanoate and Methyl-Stearate on Pt/Al_2O_3, Catalysis Letters 130, 2009, 9
4. Triantafyllidis K. S., Lappas A., The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and biochemicals; 1st ed. Boston: Elsevier, 2013, 566
5. Crocker M., Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals; Cambridge: RSC Publishing, 2010, 384
6. Frety R., Djéga-Mariadassou G., Gusmao J., Brodzki D., Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: Hydrocracking on reduced Ni/SiO_2 and sulphided Ni–Mo/γ-Al_2O_3; Catalysis Today 5, 1989, 533
7. Satyarthi J. K., Chiranjeevi T., Gokak D. T., Viswanathan P. S., An overview of catalytic conversion of vegetable oils/fats into middle distillates; Catalysis Science 3, 2012, 1
8. Bart J. C. J., Palmeri N., Cavallaro S., Biodiesel science and technology: From soil to oil; Oxford: Woodhead, 2010, 158,
9. Khanal, S. K., Surampalli R. Y., Zhang T. C., Lamsal B. P., Tyagi R. D., Kao C. M., Bioenergy and biofuel from biowastes and biomass; Reston, Va.: American Society of Civil Engineers, 2010, 427
10. Kubička D., Kaluža L., Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts; Applied Catalysis A: General 372 (2), 2010, 199
11. Leclercq G., Pietrzyk S., Peyrovi M., Karroua M., Hydrogenolysis of saturated hydrocarbons: V. Influence of hydrocarbon structures on the activity and selectivity of Ni on silica; Journal of Catalysis 99 (1), 1986, 1
12. Papayannakos N., Apostolopoulos V., Matsoukas A., Sebos I., Catalytic hydroprocessing of cotton seed oil in petroleum diesel mixtures; Fuel 88, 2009, 145
13. Vonortas A., Templis Ch., Papayannakos N.: Effect of palm oil content on deep hydrodesulfurization of gas oil–palm oil mixtures; Energy 26 (6); 2012, 3856
14. Mortensen P. M., Gardini D., de Carvalho H. W., Damsgaard C. D., Grunwaldt J.-D., Jensen P. A., Wagner J. B., Jensen A. D.: Stability and resistance of nickel catalysts for hydrodeoxygenation: carbon deposition and effects of sulfur, potassium, and chlorine in the feed; Catalysis Science & Technology 4, 2014, 3672
15. Halford N. G., Karp A., Energy crops; Cambridge: Royal Society of Chemistry 426, 2011, 117
16. Boonyasuwat S., Tscheikuna J., Green diesel production through simultaneous deoxygenation of palmitic acid and desulfurization of 4,6-Dimethyl-dibenzothiophene over commercial CoMo/Al_2O_3; Biofuel Research Journal 5, 2018, 821
17. Mortensen P. M., Grunwaldt J. D., Jensen P. A., Knudsen K. G., Jensen A. D., A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels; Applied Catalysis A: General 407, 2011, 1
18. Ryymin E. M., Honkela M. L., Viljava T.-R., Krause A. O. I., Insight to sulfur species in the hydrodeoxygenation of aliphatic esters over sulfided NiMo/γ-Al_2O_3 catalyst; Applied Catalysis A: General 358, 2009, 42
19. Kubičková I., Kubička D., Utilization of triglycerides and related feedstocks for production of clean hydrocarbon fuels and petrochemicals: a review; Waste and Biomass Valorization 1, 2010, 293
20. Simakova I., Simakova O., Mäki-Arvela P., Simakov A., Estrada M., Murzin D. Y., Deoxygenation of palmitic and stearic acid over supported Pd catalysts: effect of metal dispersion; Applied Catalysis A: General 355, 2009, 100
21. Peng B., Zhao C., Kasakov S., Foraita S., Lercher J. A., Manipulating catalytic pathways: deoxygenation of palmitic acid on multifunctional catalysts; Chemistry–A European Journal 19 (15), 2013, 4732
22. Davídek J., Janíček G., Pokorný J., Chemie potravin; SNTL 1.vyd., 1983, 632
23. Hrabě J., Buňka F., Hoza I., Technologie výroby potravin rostlinného původu; Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2007, 190
24. Hernandez E. M., Kamal-Eldin A., 5.3.7 Hydrogenation; Processing and Nutrition of Fats and Oils 2013, John Wiley & Sons, 100
25. Santillan-Jimenez E., Loe R., Garrett M., Morgan T., Crocker M., Effect of Cu promotion on cracking and methanation during the Ni-catalyzed deoxygenation of waste lipids and hemp seed oil to fuel-like hydrocarbons; Catalysis Today 302, 2018, 261
26. Furimsky E., Massoth F. E., Deactivation of hydroprocessing catalysts; Catalysis Today 52, 1999, 381
27. Peng B., Yao Y., Zhao C., Lercher J. A., Towards quantitative conversion of microalgae oil to diesel-range alkanes with bifunctional catalysts; Angewandte Chemie 124(9), 2012, 2114
28. Zuo H., Liu Q., Wang T., Shi N., Liu J., Ma L., Catalytic hydrodeoxygenation of vegetable oil over Ni catalysts to produce second-generation biodiesel; Journal of Fuel Chemistry and Technology 40(9), 2012 1067
29. Peng B., Yuan X., Zhao C., Lercher J. A., Stabilizing Catalytic Pathways via Redundancy: Selective

Reduction of Microalgae Oil to Alkanes; Journal of the American Chemical Society 134, 2012, 9400
30. Li C., Chen Y.-W., Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method; Thermochemica Acta 256(2), 1995, 457
31. Rynkowski J., Paryjczak T., Lenik M., On the nature of oxidic nickel phases in NiO/γ-Al_2O_3 catalysts; Applied Catalysis A: General 106(1), 1993, 73
32. Srifa A., Kaewmeesri R., Fang C., Itthibenchapong V., Faungnawakij K., $NiAl_2O_4$ spinel-type catalysts for deoxygenation of palm oil to green diesel. Chemical Engineering Journal 345, 2018, 107
33. Li G., Hu L., Hill J. M., Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation; Applied Catalysis A: General 301(1), 2006, 16
34. Song W., Zhao C., Lercher J.A., Importance of Size and Distribution of Ni Nanoparticles for the Hydrodeoxygenation of Microalgae Oil; Chemistry: A European Journal 19, 2013, 9833
35. Narayanan S., Uma K., Studies of the effect of calcination on the dispersion and reduction of nickel supported on alumina by X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction, chemisorption and catalytic activity; Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases 81(11), 1985, 2733
36. Bartholomew C. H., Pannell R. B., Butler J. L., Mustard D. G., Nickel-support interactions: their effects on particle morphology, adsorption, and activity selectivity properties; Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development 20(2), 1981, 296
37. Huang T.-J., Jhao S.-Y., Ni-Cu/samaria-doped ceria catalysts for steam reforming of methane in the presence of carbon dioxide; Applied Catalysis A: General 302, 2006, 325
38. Carrero A., Calles J., Vizcaíno A., Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni/SBA-15 supported catalysts prepared by direct synthesis and impregnation; Applied Catalysis A: General 327, 2007, 82
39. De Rogatis L., Montini T., Cognigni A., Olivi L., Fornasiero P., Methane partial oxidation on NiCu-based catalysts; Catalysis Today 145, 2009, 176
40. Lee J.-H., Lee E.-G., Joo O.-S., Jung K.-D., Stabilization of Ni/Al_2O_3 catalyst by Cu addition for CO_2 reforming of methane; Applied Catalysis A: General 269, 2004, 1
41. Ardiyanti A. R., Khromova S. A., Venderbosch R. H., Yakovlev V. A., Heeres H. J., Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a δ-Al_2O_3 support; Applied Catalysis B: Environmental 117-118, 2012, 105
42. Parizotto N. V., Rocha K. O., Damyanova S., Passos F. B., Zanchet D., Marques C. M. P., Bueno J. M. C., Alumina-supported Ni catalysts modified with silver for the steam reforming of methane: effect of Ag on the control of coke formation; Applied Catalysis A: General 330, 2007, 12
43. Liu J., Liu C., Zhou G., Shen S., Rong L., Hydrotreatment of Jatropha oil over NiMoLa/Al_2O_3 catalyst; Green Chemistry 14, 2012, 2499
44. Liu J., Fan K., Tian W., Liu C., Rong L., Hydroprocessing of Jatropha oil over NiMoCe/Al_2O_3 catalyst; International Journal of Hydrogen Energy 37, 2012, 17731
45. Liu C., Liu J., Zhou G., Tian W., Rong L., A cleaner process for hydrocracking of jatropha oil into green diesel; Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 44, 2013, 221
46. Liu C., Liu J., Zhou G., Tian W., Rong L., Transformation of Jatropha oil into green diesel over a new heteropolyacid catalyst; Environmental Progress; Sustainable Energy 32, 2013, 1240
47. G. Zhou, Y. Hou, L. Liu, H. Liu, C. Liu, J. Liu, H. Qiao, W. Liu, Y. Fan, S. Shen, L.Rong, Nanoscale 4 (2012) 7698–7703.
48. Fan K., Liu J., Yang X., Rong L., Hydrocracking of Jatropha oil over Ni-$H_3PW_{12}O_{40}$/nano-hydroxyapatite catalyst; International Journal of Hydrogen Energy 39, 2014, 3690
49. Yang Y., Ochoa-Hernández C., de la Peña O'Shea V. A., Coronado J. M., Serrano D. P., Ni2P/SBA-15 As a Hydrodeoxygenation Catalyst with Enhanced Selectivity for the Conversion of Methyl Oleate Into n-Octadecane; ACS Catalysis 2, 2012, 592
50. Chen J., Shi H., Li L., Li K., Deoxygenation of methyl laurate as a model compound to hydrocarbons on transition metal phosphide catalysts; Applied Catalysis B: Environmental 144, 2014, 870
51. Rabaev M., Landau M. V., Vidruk-Nehemya R., Koukouliev V., Zarchin R., Herskowitz M., Conversion of vegetable oils on Pt/Al2O3/SAPO-11 to diesel and jet fuels containing aromatics; Fuel 161, 2015 287
52. Furimsky E., Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing; Applied Catalysis A: General 240, 2003, 1
53. Shi H., Chen J., Yang Y., Tian S., Catalytic deoxygenation of methyl laurate as a model compound to hydrocarbons on nickel phosphide catalysts: Remarkable support effect; Fuel Processing Technology 118, 2014, 161
54. Wang H., Yan S., Salley S.O., Ng K. Y. S., Hydrocarbon fuels production from hydrocracking of soybean oil using transition metal carbides and nitrides supported on ZSM-5; Industrial & Engineering Chem. Res. 51, 2012, 10066

Summary

Veronika Váchová, Petr Straka, Daria Kochetkova
Department of Petroleum Technology and Alternative Fuels, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague 6, vachovav@vscht.cz

Nickel-based catalysts for hydrotreating of fatty acids triglycerides

Using of nickel-based catalysts in a reduced (metallic) form for hydrotreating of fatty acids triglycerides seems to be a promising way to produce a renewable component of fuels. This form of the catalyst is more suitable for low sulphur feedstock in comparison with sulphided catalysts commonly used for the processing of petroleum fractions. Another significant advantage of reduced nickel catalysts is their price, especially if compared to the very active noble metal catalysts. Noble metal catalysts have strong cracking and methanization activity. But there are still some problems, for example their rapid deactivation due to the formation of coke deposits on their surface. However, these aspects can be suppressed to some extent by the optimization of preparation process and nickel loading and by using of suitable type of the support. Furthermore, the use of polymetallic nickel catalysts, which are still affordable but can exhibit significantly higher stability compared to monometallic nickel catalysts, is possible also. The development of nickel catalysts in the form of phosphides, nitrides or carbides is the last modern perspective for increasing the stability and activity of nickel-based catalysts, however, these types of catalysts are complicated and so on expensive to prepare, which is the considerable problem for their common using.