

ΥΒΡΙΔΙΚΗ ΒΙΟΧΗΜΙΚΗ/ΘΕΡΜΟΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΕ ΒΙΟΠΛΑΣΤΙΚΑ

Ε. Παχατουρίδου¹, Ε. Ηρακλέους^{1,2,*}, Α.Α. Λάππας¹

¹Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων & Υδρογονανθράκων, Ινστιτούτο Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ), Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

²Σχολή Επιστημών και Τεχνολογίας, Διεθνές Πανεπιστήμιο Ελλάδος, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

(*eheracl@cperi.certh.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η μετατροπή υπολειμματικής βιομάζας χαμηλής ποιότητας σε βιοπολυμερή υψηλής προστιθέμενης αξίας θα βελτιώνει σημαντικά την βιωσιμότητα της χημικής και πετροχημικής βιομηχανίας. Στο πλαίσιο του Ευρωπαϊκού έργου Horizon2020 “BioCatPolymers” που συντονίζεται από το ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ μελετάται μια καινοτόμος ολοκληρωμένη υβριδική βιο/θερμοχημική διεργασία με στόχο την παραγωγή δύο βιομονομερών, του ισοπρενίου και της 3-μεθυλο-1,5-πεντανοδιόλης (3MPD). Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στην παραγωγή της 3MPD μέσω της αντίδρασης υδρογονόλυσης σε συνθήκες υψηλής πίεσης, παρουσία χαμηλού κόστους καταλυτών βασισμένων σε χαλκό.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παραγωγή βιοπλαστικών μέσω της μετατροπής υπολειμματικής βιομάζας χαμηλής ποιότητας σε βιοπολυμερή υψηλής προστιθέμενης αξίας, θα μπορούσε να βελτιώσει σημαντικά τη βιωσιμότητα και το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της χημικής και πετροχημικής βιομηχανίας. Η καινοτόμος ολοκληρωμένη υβριδική βιο/θερμοχημική διεργασία παραγωγής βιομονομερών που μελετάται στο πλαίσιο του Ευρωπαϊκού έργου Horizon2020 “BioCatPolymers” που συντονίζεται από το ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, ξεπερνά τα προβλήματα των συμβατικών βιοχημικών ή θερμοχημικών διεργασιών και οδηγεί στην αποδοτική παραγωγή βιοπλαστικών ευρείας κατανάλωσης σε σημαντικά χαμηλότερες τιμές. Η υβριδική βιο/θερμοχημική διεργασία συνδυάζει αποδοτικά την υδρόλυση λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας προς σάκχαρα και τη βιοχημική μετατροπή τους σε μεβαλονολακτόνη (MVL) με την εκλεκτική θερμοχημική καταλυτική μετατροπή της σε δύο στοχευμένα βιομονομερή, το ισοπρένιο και την 3-μεθυλο-1,5-πεντανοδιόλη (3MPD). Τα δύο αυτά μονομερή, με περαιτέρω επεξεργασία σε συμβατικές διεργασίες πολυμερισμού, μετατρέπονται σε πληθώρα προϊόντων ευρείας εφαρμογής, όπως συνθετικό καουτσούκ για ελαστικά, πολυουρεθάνες και πολυεστέρες για μονωτικά υλικά, κλπ. Σημαντικό πλεονέκτημα των πλαστικών αυτών έναντι των συμβατικών είναι η χρήση βιομάζας ως πρώτη ύλη για την παραγωγή τους, κάτι που τα καθιστά ανανεώσιμα.

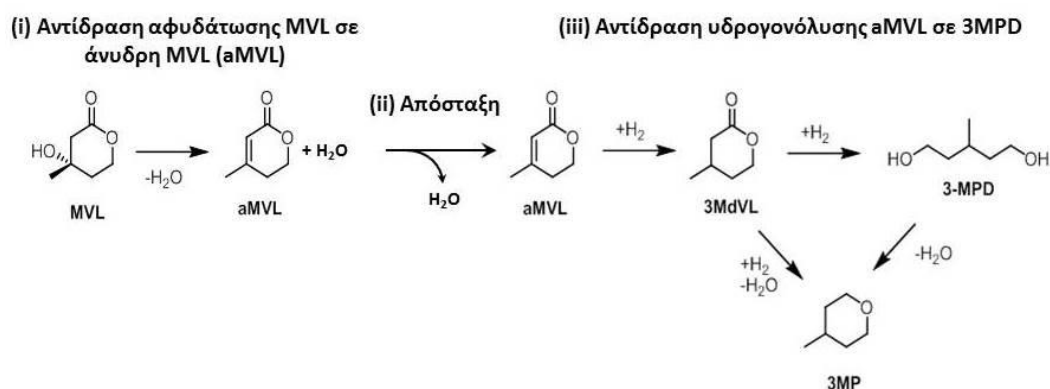
Η θερμοχημική μετατροπή της MVL σε 3MPD επιτυγχάνεται μέσω υδρογονόλυσης με υδρογόνο σε συνθήκες υψηλής πίεσης, παρουσία καταλυτών βασισμένων σε ευγενή μέταλλα. Βιομηχανικά, για την αντίδραση υδρογονόλυσης έχουν χρησιμοποιηθεί καταλύτες Ru/C ενισχυμένοι με Re, καθώς και Pd/C ενισχυμένοι με Re/Ag^[1]. Σε βιομηχανική κλίμακα έχουν αναπτυχθεί δύο διεργασίες υδρογονόλυσης; η διεργασία Geminox της BP, κατά την οποία χρησιμοποιούνται προωθημένοι καταλύτες πολύτιμων μετάλλων, οι οποίοι παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στα οξέα και το νερό για την μετατροπή του μηλεϊνικού οξέος σε βουτανοδιόλη και η διεργασία Davy, κατά την οποία μετατρέπεται το σουκινικό οξύ σε βουτανοδιόλη με καταλύτες Cr/Cu, οι οποίοι είναι ευαίσθητοι στο νερό και τα οξέα.

Με στόχο την μείωση του κόστους, μελετήσαμε την αντίδραση υδρογονόλυσης σε καταλύτη βασισμένο σε μικτό οξειδίο χαλκού-χρωμίου (Cu-Cr) χρησιμοποιώντας ως τροφοδοσία μεβαλονολακτόνη παραγόμενη βιοχημικά από σάκχαρα μέσω κατάλληλα γενετικά τροποποιημένων ενζύμων. Καθώς όπως προαναφέρθηκε οι καταλύτες χαλκού είναι ευαίσθητοι

στο νερό, η διεργασία απαιτεί δύο στάδια: την αρχική αφυδάτωση της MVL σε άνυδρη MVL (aMVL) και την μετ' έπειτα απομάκρυνση του παραγόμενου νερού, και στη συνέχεια την υδρογονόλυση της aMVL σε 3MPD. Στο πλαίσιο αυτό, στην παρούσα εργασία μελετήσαμε και τα δύο αυτά στάδια έτσι ώστε να προσδιοριστεί η πιο αποδοτική μέθοδος παραγωγής 3MPD από πραγματικές τροφοδοσίες προερχόμενες από ζύμωση σακχάρων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται αναλυτικά όλα τα στάδια που μελετηθήκαν στην παρούσα εργασία για την παραγωγή της 3MPD. Αρχικά, έλαβε χώρα το στάδιο της αφυδάτωσης της MVL σε άνυδρη aMVL (Στάδιο i: καταλυτικά και μη καταλυτικά), καθώς και η απομάκρυνση του νερού μέσω της απόσταξης (Στάδιο ii), λόγω της ευαισθησίας που παρουσιάζει ο καταλύτης Cu-Cr στο H₂O. Το στάδιο της αφυδάτωσης μελετήθηκε καταλυτικά σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης συνεχούς λειτουργίας, χρησιμοποιώντας μια ιονταλλακτική ρητίνη (Amberlyst), στους 115 °C υπό ατμόσφαιρα N₂. Η μη-καταλυτική αφυδάτωση μελετήθηκε σε στήλη απόσταξης σε δύο διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (1^η: T = 210 °C και κενό 600 Torr; 2^η: T = 125 °C και κενό 10 Torr). Η τροφοδοσία που χρησιμοποιήθηκε περιείχε 70% κ.β. MVL και 30% κ.β. aMVL και θα αναφέρεται ως mix-MVL. Το στάδιο της απομάκρυνσης του νερού πραγματοποιήθηκε σε περιστροφικό εξατμιστή στους 130 °C υπό κενό (47 Torr).



Σχήμα 1. Στάδια θερμοχημικής μετατροπής της MVL σε 3MPD.

Οι τροφοδοσίες mix-MVL και aMVL χαρακτηρίστηκαν με την μέθοδο Karl-Fischer για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε H₂O, ενώ η σύστασή τους προσδιορίστηκε με αέρια χρωματογραφία. Η αντίδραση υδρογονόλυσης της aMVL σε 3MPD (Στάδιο iii) μελετήθηκε σε εργαστηριακή μονάδα υψηλής πίεσης συνεχούς λειτουργίας, εφοδιασμένη με αντιδραστήρα σταθερής κλίνης από ανοξείδωτο χάλυβα. Τα πειράματα υδρογονόλυσης της άνυδρης aMVL πραγματοποιήθηκαν με εμπορικό καταλύτη Cu-Cr, υπό ροή H₂ σε αναλογία H₂:aMVL ~ 14, στους 180 °C, πίεση 70 bar και ωριαία ταχύτητα χώρου βάρους (WHSV) 0.8 h⁻¹. Πριν την αντίδραση, ο καταλύτης υποβλήθηκε σε in situ αναγωγή στους 200 °C υπό ροή υδρογόνου. Τα υγρά προϊόντα της αντίδρασης αναλύονταν ως προς την περιεκτικότητα σε H₂O, ενώ η σύσταση τόσο των υγρών όσο και των αέριων προϊόντων πραγματοποιούνταν με αέρια χρωματογραφία, χρησιμοποιώντας GC εφοδιασμένο με ανιχνευτή FID.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

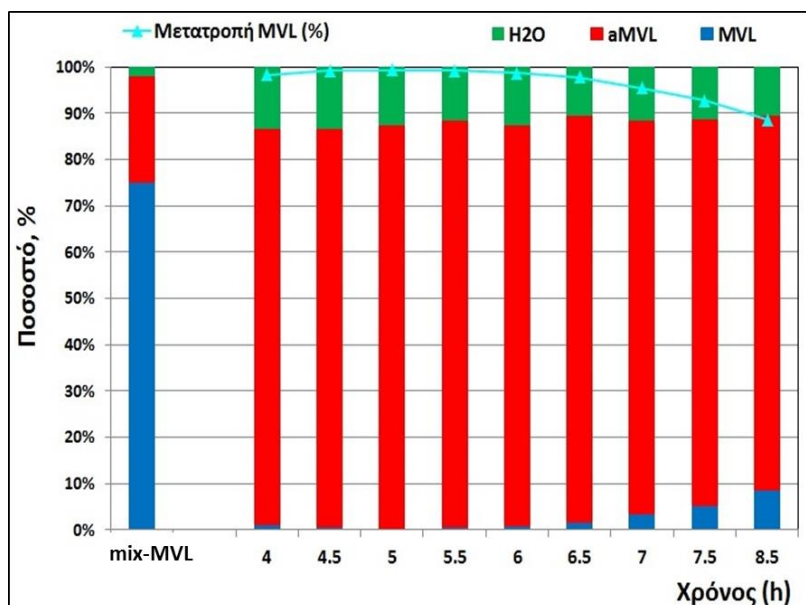
(i) Αντίδραση Αφυδάτωσης (Καταλυτική και μη-καταλυτική)

Κατά την καταλυτική και μη-καταλυτική αφυδάτωση χρησιμοποιήθηκε η τροφοδοσία mix-MVL, η οποία σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1, αποτελείται από ~23% κ.β. aMVL, ~75% κ.β. MVL και ~2% κ.β. H₂O.

Πίνακας 1. Ιδιότητες τροφοδοσιών mix-MVL και aMVL.

| Τροφοδοσία | H ₂ O (κ.β. %) | GC-FID (κ.β. %) | |
|------------|---------------------------|-----------------|------|
| | | aMVL | MVL |
| mix-MVL | 1.9 | 22.9 | 75.1 |
| aMVL | 0.2 | 96.4 | 0 |

Η καταλυτική αφυδάτωση πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης χρησιμοποιώντας ρητίνη Amberlyst ως καταλύτη και η διάρκεια της αντίδρασης ήταν ~ 9 h. Η μετατροπή της MVL, καθώς και η εκλεκτικότητα σε aMVL παρουσιάζεται στο Σχήμα 2. Να σημειωθεί, ότι εκτός από την ανάλυση των υγρών προϊόντων πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις και στα αέρια προϊόντα τα οποία περιείχαν 100% N₂. Επιτεύχθηκε μέγιστη μετατροπή MVL ίση με ~ 99.5% κ.β. και εκλεκτικότητα σε aMVL έως και 88% κ.β. Η αντίδραση ήταν σταθερή για 7 h συνεχούς λειτουργίας, με την μετατροπή και την εκλεκτικότητα σε aMVL να παραμένει σε υψηλές τιμές. Στη συνέχεια, παρατηρείται μείωση της μετατροπής εξαιτίας του σταδιακού κορεσμού της ιονταλλακτικής ρητίνης Amberlyst. Τα επίπεδα του H₂O στα δείγματα κυμάνθηκαν στο 10-13% κ.β.



Σχήμα 2. Αποτελέσματα καταλυτικής αφυδάτωσης της τροφοδοσίας mix-MVL.

Η μη-καταλυτική αφυδάτωση έλαβε χώρα σε στήλη απόσταξης, σε δύο διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και κενού. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων, καθώς και οι συνθήκες των αποστάξεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Τα αποτελέσματα είναι πολύ ικανοποιητικά και στην αντίδραση αφυδάτωσης απουσία καταλύτη, επιτυγχάνοντας μετατροπή της MVL ~ 92-100% κ.β.. Σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας (125 °C) και υψηλού κενού (10 Torr), επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή της μεβαλονολακτόνης.

Πίνακας 2. Αποτελέσματα μη-καταλυτικής αφυδάτωσης της *mix-MVL* σε στήλη απόσταξης.

| Δείγμα | H ₂ O (κ.β.%) | GC-FID (κ.β. %) | | Μετατροπή MVL (%) |
|----------------------------------|--------------------------|-----------------|-----|-------------------|
| | | aMVL | MVL | |
| T: 210°C & P: 600Torr | | | | |
| Απόσταγμα_1 | 0.15 | 90.0 | 6.3 | 91.6 |
| T: 125°C & P: 10Torr | | | | |
| Απόσταγμα_2 | 0.06 | 91.8 | 0 | 100 |

(ii) Απόσταξη (Απομάκρυνση H₂O)

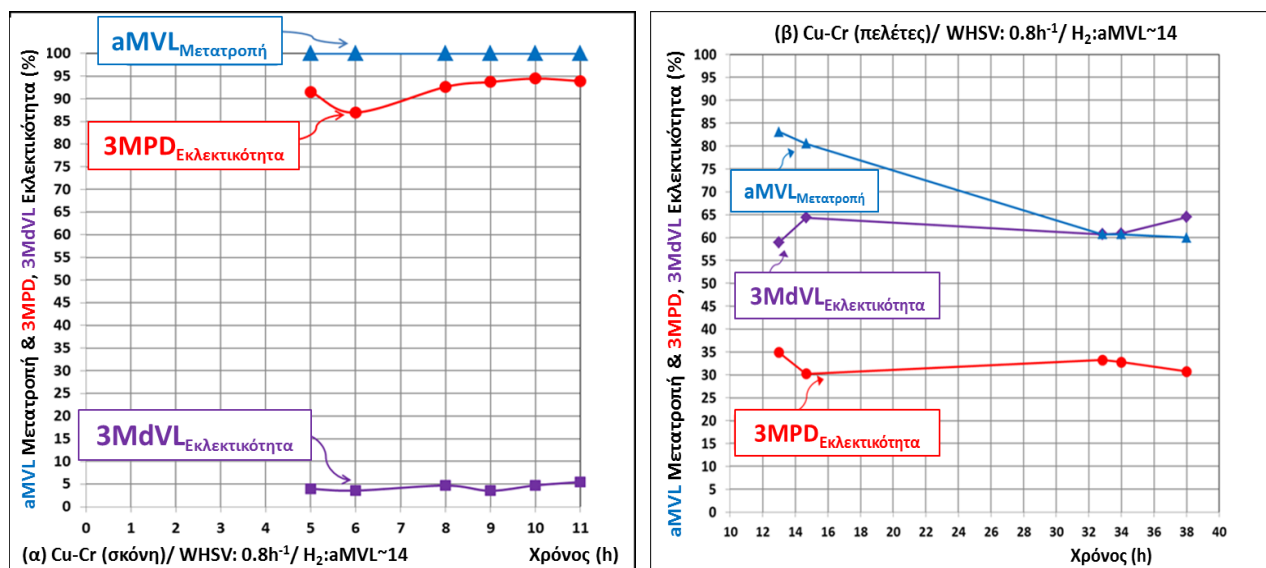
Η απομάκρυνση του H₂O από την τροφοδοσία *mix-MVL* μελετήθηκε σε περιστροφικό εξατμιστή με προσθήκη επιπλέον 10% κ.β. νερό στην τροφοδοσία. Οι ιδιότητες της τροφοδοσίας και του αποστάγματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 3. Βέλτιστη απομάκρυνση του H₂O επιτεύχθηκε στους 130 °C υπό κενό 47 Torr μετά από 2 h λειτουργίας, όπου το ποσοστό του νερού μειώθηκε από 11% κ.β. σε 0.5% κ.β.

Πίνακας 3. Αποτελέσματα απομάκρυνσης H₂O από την τροφοδοσία *mix-MVL*+10 %κ.β. H₂O σε περιστροφικό εξατμιστή.

| Δείγμα | H ₂ O (κ.β.%) | GC-FID (κ.β. %) | |
|--|--------------------------|-----------------|------|
| | | aMVL | MVL |
| <i>mix-MVL</i> + 10% κ.β. H ₂ O | 11.4 | 20.8 | 69.3 |
| T: 130°C & P: 47Torr | | | |
| Dehydrated- <i>mix-MVL</i> | 0.53 | 22.9 | 75.7 |

(iii) Αντίδραση Υδρογονόλυσης aMVL σε 3MPD

Η αντίδραση υδρογονόλυσης της aMVL (αποτελέσματα αναλύσεων της aMVL παρουσιάζονται στον Πίνακα 1) σε 3MPD μελετήθηκε σε σταθερές συνθήκες αντίδρασης (T: 180°C, P: 70 bar, WHSV: 0.8 h⁻¹, H₂:aMVL: 14) με καταλύτη Cu-Cr σε μορφή σκόνης (Σχήμα 3α) και σε μορφή πελέτας (Σχήμα 3β). Η συλλογή και ανάλυση τόσο των υγρών όσο και των αέριων προϊόντων της αντίδρασης επέτρεψε τον υπολογισμό της μετατροπής της τροφοδοσίας και της εκλεκτικότητας στα διάφορα προϊόντα. Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η μετατροπή της aMVL και η εκλεκτικότητα σε 3MPD συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης. Όπως φαίνεται, ο καταλύτης Cu-Cr σε μορφή σκόνης (Σχ. 3α) είναι εξαιρετικά ενεργός, καθώς η μετατροπή της μεβαλονολακτόνης είναι πλήρης και ίση με 100% κ.β. καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Παράλληλα, η εκλεκτικότητα προς το επιθυμητό προϊόν, την 3-μεθυλο-1,5-πεντανοδιόλη (3MPD), κυμαίνεται σε ιδιαίτερα υψηλά επίπεδα (88-92% κ.β.). Ως παραπροϊόντα, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός 3-μεθυλοπεντανόλης (3MPOH) και 4-μεθυλοτετραϋδρο-2H-πυραν-2-όνης (3MdVL), η συγκέντρωση των οποίων διατηρείται όμως σε χαμηλά επίπεδα. Εκτός από την ανάλυση των υγρών προϊόντων, ελήφθησαν και αναλύθηκαν δείγματα αερίων, τα οποία περιείχαν μόνο 100% H₂. Είναι σημαντικό επίσης να αναφερθεί ότι τόσο η μετατροπή όσο και η εκλεκτικότητα δεν μεταβάλλονται σημαντικά κατά τη διάρκεια του πειράματος, κάτι που υποδηλώνει ότι ο καταλύτης παρουσιάζει κατ' αρχήν ικανοποιητική σταθερότητα και δεν υφίσταται ταχεία απενεργοποίηση στις συνθήκες της αντίδρασης.



Σχήμα 3. Μετατροπή και εκλεκτικότητα στα βασικά προϊόντα κατά την αντίδραση υδρογονόλυσης της aMVL παρουσία καταλύτη Cu-Cr σε μορφή (α) σκόνης και (β) πελέτες.

Από την άλλη, όταν ο καταλύτης είναι σε πελέτες η εκλεκτικότητα σε 3MPD εμφανίζεται σημαντικά μειωμένη (μεταξύ 30-35% κ.β.), όπως και η μετατροπή η οποία εμφανίζει αρχική τιμή 80% κ.β. Παρατηρήθηκαν επίσης υψηλά ποσοστά της ενδιάμεσης ένωσης 3MdVL (4-μεθυλτετραϋδρο-2H-πυραν-2-όνης) με εκλεκτικότητα 60-65% κ.β., καθώς και 3-μεθυλο-1-πεντανόλη (3MPOH), 3-μεθυλο-1-πεντανοϊκό οξύ (3MPA) με εκλεκτικότητα κάτω από 4% κ.β. Συνολικά, μετά από 38 h αντίδρασης, η μετατροπή της aMVL μειώνεται στο 60% κ.β. και η εκλεκτικότητα σε 3MPD στο 30% κ.β. Η χαμηλότερη δραστηριότητα του καταλύτη όταν είναι μορφοποιημένος σε πελέτες σε σχέση με σκόνη οφείλεται πιθανώς σε φαινόμενα διάχυσης.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν όλα τα στάδια μετατροπής της μεβαλονολακτόνης σε άνυδρη μεβαλονολακτόνη και την καταλυτική θερμοχημική μετατροπή της σε 3-μεθυλο-1,5-πεντανοδιόλη, το οποίο αποτελεί προϊόν υψηλής προστιθέμενης αξίας. Τα στάδια της αφυδάτωσης και απομάκρυνσης του νερού έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Επιπλέον, η αντίδραση υδρογονόλυσης παρουσία καταλύτη χαμηλού κόστους Cu-Cr (σε σκόνη και πελέτες) σε ήπιες σχετικά συνθήκες αντίδρασης οδήγησε σε ικανοποιητικές αποδόσεις. Στις πειραματικές συνθήκες που μελετήθηκαν και με τον καταλύτη σε μορφή σκόνης, παρατηρήθηκε πλήρης μετατροπή της τροφοδοσίας, ενώ η εκλεκτικότητα σε 3MPD κυμάνθηκε σε ιδιαίτερα υψηλά επίπεδα (88-92% κ.β.). Η δραστηριότητα παρουσιάζει μείωση στην περίπτωση του μορφοποιημένου καταλύτη, λόγω φαινομένων διάχυσης. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε για αρκετές ώρες συνεχούς λειτουργίας και τόσο η μετατροπή όσο και η εκλεκτικότητα δεν μεταβλήθηκαν σημαντικά καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι ο καταλύτης παρουσιάζει ικανοποιητική σταθερότητα και δεν υφίσταται ταχεία απενεργοποίηση στις συνθήκες της αντίδρασης.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε με χρηματοδότηση από την ΕΕ Horizon 2020 στο πλαίσιο του έργου "Sustainable and efficient bio-chemical catalytic cascade conversion of residual biomass to high quality biopolymers-BIOCATPOLYMERS" (Grant agreement no.: 760802).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] S.E. Pedersen, J.G. Frye, T.G. Attig, J.R. Budge. US patent 5698749, to Standard Oil Company (1997).