

## ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΟΜΑΔΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΚΙΝΗΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ (LUMPED KINETIC MODEL) ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ: ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΜΕ ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΠΡΟΣΘΕΤΑ ZSM-5

Α. Α. Γκούσεβ<sup>1,2,\*</sup>, Δ.Κ. Ιψάκης<sup>1</sup>, Α.Χ. Ψαρράς<sup>1</sup>, Κ.Σ. Τριανταφυλλίδης<sup>2</sup>, Α.Α. Λάππας<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ), Εθνικό Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ), Θέρμη-Θεσσαλονίκη

<sup>2</sup>Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ), Θεσσαλονίκη

(\*[agusev@cperi.certh.gr](mailto:agusev@cperi.certh.gr))

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα καταλυτικά πρόσθετα ZSM-5 αξιοποιούνται στη διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης (Fluidized Catalytic Cracking, FCC) βαρέων κλασμάτων πετρελαίου με στόχο την αύξηση της απόδοσης σε προπυλένιο αλλά και σε βουτυλένιο. Καθότι η παραγωγή των προϊόντων της καταλυτικής πυρόλυσης κυμαίνεται από ελαφριά (H<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>...) έως και βαριά (light/heavy cycle oil) κλάσματα, απαιτείται η ανάπτυξη ενός κατάλληλου κινητικού μοντέλου που θα δύναται α) να προβλέπει τον ρυθμό παραγωγής τους αλλά συγχρόνως β) να περιγράφει τον μηχανισμό των τελούμενων καταλυτικών αντιδράσεων. Σκοπός επομένως της παρούσης μελέτης, αποτελεί η ανάπτυξη ενός ομαδοποιημένου κινητικού μοντέλου (lumped kinetic model) που θα λαμβάνει υπόψιν την καταλυτική δράση (μάζα καταλύτη) και τις συνθήκες διεργασίας (θερμοκρασία, ροή τροφοδοσίας και χρόνος παραμονής) και θα στοχεύει στις ανωτέρω ερευνητικές προκλήσεις. Στα πλαίσια της μελέτης, χρησιμοποιήθηκε εμπορικό καταλυτικό πρόσθετο ZSM-5 το οποίο και απενεργοποιήθηκε με υδροθερμική κατεργασία υπό ροή 100% υδρατμού στους 804°C για 20 ώρες. Ο καταλύτης ισορροπίας (Ecat) αναμείχθηκε με το απενεργοποιημένο καταλυτικό πρόσθετο ZSM-5 (5%κ.β) και μελετήθηκε η καταλυτική του δράση σε μονάδα εκτίμησης μικροενεργότητας (Micro-Activity Test Unit, MAT). Σε όλα τα πειράματα ως τροφοδοσία αποτέλεσε ένα τυπικό αερίελλαιο απόσταξης κενού (Vacuum Gas Oil, VGO). Στην πρώτη φάση των πειραμάτων, οι συνθήκες διεργασίας ήταν σταθερές: θερμοκρασία του αντιδραστήρα (560°C), χρόνος έγχυσης της τροφοδοσίας (12s), και μάζα της τροφοδοσίας (1.8g). Συνοπτικά, τα αποτελέσματα απέδειξαν πως αύξηση της καταλυτικής μάζας (λόγος καταλύτη/τροφοδοσία 2-4) προκαλεί α) αναμενόμενη αύξηση του βαθμού μετατροπής της τροφοδοσίας, β) μέγιστο στην περίπτωση παραγωγής βενζίνης που υποδηλώνει περαιτέρω αντιδράσεις διάσπασης προς ελαφρότερα προϊόντα, γ) παραγωγή ολεφινών στο εύρος του LPG που αυξάνεται γραμμικά με την μετατροπή της τροφοδοσίας και δ) εκθετική αύξηση του κωκ με την μετατροπή της τροφοδοσίας που υποδηλώνει σχηματισμό του τόσο από την τροφοδοσία όσο και από δευτερεύων προϊόντα (κυρίως ολεφινικής φύσεως και αρωματικά). Στόχος της πρώτης φάσης των πειραμάτων αποτέλεσε η συγκέντρωση δεδομένων για την πρώιμη ανάπτυξη του κινητικού μοντέλου και την συγκριτική μελέτη διαφόρων μηχανισμών καταλυτικής πυρόλυσης (ομαδοποίηση αποδόσεων σε 4-9 υποκατηγορίες) με βάση την τρέχουσα βιβλιογραφία. Το πλέον αξιόπιστο κινητικό μοντέλο (πλήρης ή κατά το δυνατόν αποδεκτή ταύτιση με τα πειραματικά δεδομένα) αξιολογήθηκε στην συνέχεια μέσω σύγκρισης περαιτέρω πειραματικών δεδομένων που ελήφθησαν α) σε εύρος θερμοκρασιών 520-560 °C (εκτίμηση ενέργειας ενεργοποίησης) και β) χρόνου έγχυσης 12-36s (εκτίμηση απενεργοποίησης καταλύτη μέσω εμπειρικών συσχετίσεων). Όπως έχει μάλιστα διαπιστωθεί πειραματικά, ο σχηματισμός του κωκ στον καταλύτη πραγματοποιείται πάνω στα όξινα του κέντρα μειώνοντας έτσι την ενεργότητά του και το φαινόμενο αυτό δύναται να ποσοτικοποιηθεί με βάση τον χρόνο έγχυσης της τροφοδοσίας. Το τελικό κινητικό μοντέλο που θα παρουσιασθεί στην παρούσα μελέτη, αναμένεται να αποτελέσει την βάση για την σύγκριση νέων καταλυτών (catalyst screening) που θα διαφέρουν τόσο ως προς την υδροθερμική απενεργοποίηση τους όσο και ως προς το ποσοστό (%κ.β.) του καταλυτικού πρόσθετου ZSM-5.

### ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ - ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνεΚ) (κωδικός έργου:Τ1ΕΔΚ-03057).