

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΙΕΡΑΡΧΙΚΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ**Σ. Καρακούλια, Μ. Παπαπέτρου, Α. Λάμπας, Ε. Ηλιοπούλου***

Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων,
Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα
(*eh@cperi.certh.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Λόγω των περιορισμένων πετρελαϊκών αποθεμάτων, βαρύτερα κλάσματα και υπολειμματικές τροφοδοσίες αποτελούν πλέον εναλλακτικές πηγές τροφοδοσίας για την παραγωγή καυσίμων μεταφοράς, ενέργειας και πετροχημικών προϊόντων μέσω συμβατικών διυλιστηριακών διεργασιών. Πέραν των συνεχώς αυξημένων αναγκών σε ενέργεια και χημικά προϊόντα, λόγω ραγδαίας αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού, έχει αποδειχθεί ότι τα διαθέσιμα αποθέματα αυτών των βαρύτερων τροφοδοσιών ξεπερνούν κατά πολύ αυτά του συμβατικού αργού πετρελαίου. Έτσι το ερευνητικό ενδιαφέρον επιστημόνων και μηχανικών για νέες ή βελτιστοποιημένες τεχνολογίες αναβάθμισης βαρύτερων πετρελαϊκών κλασμάτων αυξάνει συνεχώς, ενώ οι διεργασίες θερμικής και καταλυτικής πυρόλυσης αποτελούν υποσχόμενες τεχνικές επεξεργασίας και αξιοποίησης αυτών των κλασμάτων ^[1, 2]. Οι ερευνητικές προσπάθειες των τελευταίων περίπου 10 χρόνων έχουν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη υβριδικών μικρο/μεσοπορώδων υλικών, τα οποία συνδυάζουν τις επιθυμητές ιδιότητες των ζεολιθών (κρυσταλλικότητα, οξύτητα, σταθερότητα) και εκείνες των μεσοπορώδων αργιλοπυριτικών υλικών (μεγάλη ειδική επιφάνεια, μεγαλύτερο μέγεθος πόρων και μειωμένους περιορισμούς στη διάχυση).

Η παρούσα μελέτη εστιάζει στην ανάπτυξη τέτοιων ιεραρχικών ζεολιθών, οι οποίοι και συνδυάζοντας την κλασσική κρυσταλλική μικροπορώδη ζεολιθική δομή με την ταυτόχρονη δευτερεύουσα δημιουργία ομοιόμορφου ενδο-κρυσταλλικού μεσοπορώδους, καθώς και μακροπορώδους μεταξύ των σωματιδίων ^[3], θα διευκολύνουν τη μεγαλύτερη προσβασιμότητα των μεγάλων μορίων στα ζεολιθικά ενεργά κέντρα, κατά την καταλυτική πυρόλυση βαρέων κλασμάτων. Εφαρμόστηκε έτσι η τεχνική της αποπυριτίωσης (desilication) με χρήση NaOH για τη δημιουργία δευτερεύουσας μεσοπορώδους δομής σε δύο εμπορικούς ZSM-5 ζεολίθους με διαφορετικό αρχικό λόγο Si/Al (ZSM-5/23 και ZSM-5/80 αντίστοιχα), ενώ τα προκύπτοντα υλικά χαρακτηρίστηκαν εκτενώς με χρήση διάφορων τεχνικών: XRD για τον έλεγχο διατήρησης της κρυσταλλικότητας, φυσιορόφηση N₂ (μέθοδος BET) για τη διερεύνηση αλλαγών στην πορώδη δομή, FTIR-ρόφηση πυριδίνης για μελέτη αλλαγών στα επίπεδα και το είδος/ισχύ των όξινων θέσεων. Ο λόγος Si/Al αποδεικνύεται κρίσιμος για την εκλεκτική απομάκρυνση πυριτίου έναντι του αργιλίου από το αρχικό ζεολιθικό κρυσταλλικό πλέγμα. Ταυτόχρονα μελετήθηκε και η χρήση επιφανειοδραστικού μορίου (cetyl-trimethylammonium bromide: CTAB) κατά τη διεργασία τροποποίησης και των δύο ζεολιθών, η οποία και ελαχιστοποιεί την απώλεια μικροπορώδους, περιορίζοντας την καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος λόγω επανα-εναπόθεσης του αφαιρούμενου πυριτίου γύρω από μικκύλια του χρησιμοποιούμενου επιφανειοδραστικού στην ζεολιθική επιφάνεια.

Απώτερος στόχος της μελέτης είναι η συγκριτική αξιολόγηση συμβατικών και τροποποιημένων ζεολιθών σε εργαστηριακής κλίμακας, πλήρως αυτοματοποιημένη μονάδα μικροενεργότητας (MAT). Αρχικά πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τη διερεύνηση των βέλτιστων συνθηκών πυρόλυσης εμπορικής βαριάς τροφοδοσίας, αλλά και του αποδοτικότερου καταλύτη μεταξύ εμπορικά διαθέσιμων δειγμάτων. Ακολούθησαν πειράματα πυρόλυσης παρουσία συμβατικών και τροποποιημένων ζεολιθών ZSM-5, σε ποικίλα επίπεδα μετατροπής, διαφοροποιώντας τον λόγο καταλύτη ελαίου (C/O), αποσκοπώντας στη συσχέτιση των διαφορετικών ιδιοτήτων πορώδους και οξύτητας των καταλυτών με την διαφορετική απόδοση και εκλεκτικότητα τους κατά την καταλυτική πυρόλυση βαρύτερων πετρελαϊκών κλασμάτων.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Alotaibi FM, González-Cortés S, Alotibi MF, Xiao T, Al-Megren H, Yang G, Edwards PP. (2018) *Cat.Today*, 317: 86–98
- [2] Demirbas A, Bafail A, Nizami A-S. (2016) *Petrol. Sci. Tech.*, 34(4): 303-308.
- [3] Feliczak-Guzik A. (2018) *Micropor. Mesopor. Mat.* 259: 33-45.