

**ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΝΑΦΘΑΣ ΠΡΟΣ ΟΛΕΦΙΝΕΣ ΣΕ ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΚΛΙΜΑΚΑ****Α. Βουτετάκη<sup>1</sup>, Ε. Ηρακλέους<sup>1,2</sup>, Κ. Δρακάκη<sup>1</sup>, Α.Α. Λάμπας<sup>1\*</sup>,**<sup>1</sup> Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων και Υδρογονανθράκων (ΕΠΚΥ), Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ), Θεσσαλονίκη, Ελλάδα<sup>2</sup> Σχολή Επιστημών Τεχνολογίας, Διεθνές Πανεπιστήμιο Ελλάδος, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα(\*[angel@cperi.certh.gr](mailto:angel@cperi.certh.gr))**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Η καταλυτική πυρόλυση νάφθας σε τεχνολογία σταθερής κλίνης αποτελεί μια υποσχόμενη διεργασία για την αξιοποίηση ενός πετρελαϊκού ρεύματος χαμηλής αξίας σε ολεφίνες. Στην εργασία αυτή, μελετήθηκε η διεργασία αυτή χρησιμοποιώντας εξάνιο ως πρότυπη ένωση, σε πιλοτική μονάδα. Τα πειράματα έδειξαν ότι η αντίδραση διάσπασης ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες (> 600 °C) και υψηλές ταχύτητες χώρου (WHSV > 6 h<sup>-1</sup>). Σύγκριση μεταξύ εμπορικών ζεόλιθων USY και ZSM-5 έδειξε ότι ο ZSM-5 είναι σημαντικά ενεργότερος και αποδοτικότερος στην παραγωγή προπυλενίου. Πειράματα σταθερότητας για 60 ώρες συνεχούς λειτουργίας έδειξαν ότι ο καταλύτης απενεργοποιείται. Η ενεργότητά του ανακτάται μετά από αναγέννηση με αέρα, κάτι που αποδείχθηκε με τρεις κύκλους αντίδρασης-αναγέννησης, με μικρή απώλεια στην εκλεκτικότητα προς προπυλένιο και άλλες ολεφίνες. Τα αποτελέσματα έδειξαν μέγιστη απόδοση προπυλενίου 16.6 %κ.β. και μετατροπή 67 %κ.β. σε ήπιες συνθήκες λειτουργίας.

**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Το μεγαλύτερο ποσοστό του προπυλενίου (60%) παράγεται ως παραπροϊόν της ατμοπυρόλυσης, όμως η τεχνολογία αυτή περιορίζεται λόγω της υψηλής απαιτούμενης ενέργειας και τη μεγάλη εναπόθεση κωκ<sup>[1]</sup>. Η καταλυτική πυρόλυση βαρέων υδρογονανθράκων (FCC) αποτελεί τη δεύτερη βιομηχανική διεργασία παραγωγής προπυλενίου, σε ποσοστό 30%, όμως έχει ως μειονεκτήματα την υψηλή απαιτούμενη ενέργεια, και τη χαμηλή αναλογία προπυλενίου/αιθυλενίου<sup>[2]</sup>.

Η καταλυτική πυρόλυση ελαφριάς νάφθας αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη λύση για την εναλλακτική παραγωγή προπυλενίου, ενός προϊόντος υψηλής προστιθέμενης αξίας. Ειδικότερα, η διεργασία καταλυτικής πυρόλυσης σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, σε αντίθεση με τη χρήση ρευστοστερεάς κλίνης όπως στη διεργασία FCC, έχει χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις και απλούστερη λειτουργία. Η διεργασία αυτή δεν έχει βιομηχανική εφαρμογή μέχρι στιγμής, καθώς η αναγέννηση του καταλύτη είναι μια δύσκολη διαδικασία σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, με αποτέλεσμα τη μικρή διάρκεια ζωής του<sup>[2]</sup>.

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για τη διάσπαση υδρογονανθράκων είναι συνήθως ζεόλιθοι, καθώς οι όξινες θέσεις των υλικών αυτών καταλύουν την αντίδραση διάσπασης. Συγκεκριμένα, το αλκάνιο πρωτονιώνεται στις όξινες θέσεις του ζεολίθου προς καρβοκατιόν, το οποίο στη συνέχεια διασπάται σε ένα μικρότερο αλκένιο και αλκάνιο<sup>[1]</sup>. Ο ζεόλιθος που έχει μελετηθεί εκτενέστερα είναι ο ZSM-5, λόγω της υψηλής θερμικής του σταθερότητας, της δραστηρότητάς του, της εκλεκτικότητας σχήματος, της ιονανταλλακτικής του ικανότητας, και της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς του<sup>[3]</sup>.

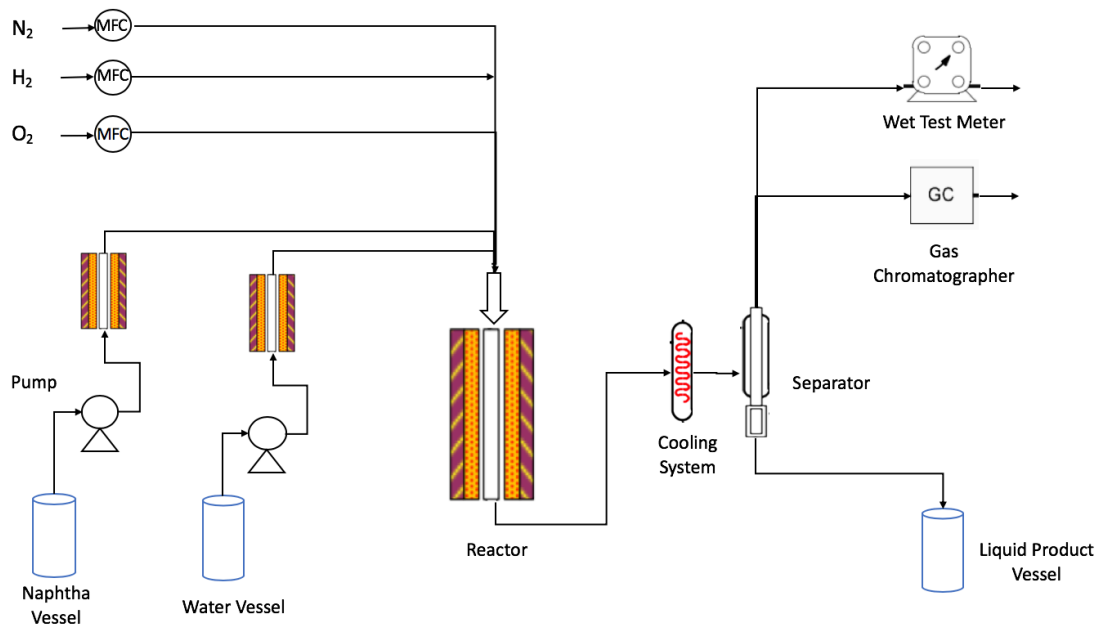
Στην εργασία αυτή, μελετήθηκε η καταλυτική διάσπαση ελαφριάς νάφθας σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης σε πιλοτική κλίμακα, χρησιμοποιώντας εξάνιο ως πρότυπη ένωση. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση του τύπου του ζεολίθου (ZSM-5 και USY) και η

επίδραση των λειτουργικών συνθηκών στην απόδοση σε προπυλένιο, ενώ μελετήθηκε και η σταθερότητα του καταλύτη συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη για να προσδιοριστεί η δυνατότητα αναγέννησης στην διεργασία.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### Περιγραφή πιλοτικής μονάδας

Η πιλοτική μονάδα με αντιδραστήρα σταθερής κλίνης στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα καταλυτικής πυρόλυσης περιλαμβάνει σύστημα εισαγωγής των αντιδρώντων (υγρών και αερίων), σύστημα αντίδρασης και σύστημα διαχωρισμού και συλλογής των προϊόντων. Η εισαγωγή των αερίων (άζωτο, υδρογόνο και οξυγόνο) ρυθμίζεται από κατάλληλους ρυθμιστές μαζικής ροής. Η υγρή τροφοδοσία εισάγεται μέσω διπλής αντλίας συνεχούς ροής τύπου εμβόλου και μετά από κατάλληλη προθέρμανση, εισάγεται στον αντιδραστήρα. Είναι επίσης δυνατή η παροχή ατμού. Ο ατμός παρέχεται μέσω ατμοποίησης νερού το οποίο τροφοδοτείται με μονή αντλία συνεχούς ροής τύπου εμβόλου αρχικά σε φούρνο ατμοποίησης και στη συνέχεια στον αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας είναι σταθερής κλίνης και έχει όγκο 0.5 L. Το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα οδηγείται σε σπειροειδή εναλλάκτη για την συμπύκνωση των υγρών προϊόντων και στη συνέχεια σε διαχωριστή υγρών-αερίων. Τα υγρά προϊόντα καταλήγουν σε δοχείο συλλογής, το οποίο είναι τοποθετημένο πάνω σε ζυγό. Τα αέρια προϊόντα πηγαίνουν σε μετρητή ογκομετρικής παροχής (wet test meter) και λαμβάνεται δείγμα για ανάλυση σε αέριο χρωματογράφο. Στο Σχήμα 1 δίνεται το διάγραμμα ροής της πιλοτικής μονάδας καταλυτικής πυρόλυσης.



**Σχήμα 1.** Διάγραμμα ροής πιλοτικής μονάδας καταλυτικής πυρόλυσης

### Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με εμπορικό καταλύτη ισορροπίας (E-Cat) της καταλυτικής πυρόλυσης (FCC) που περιείχε ζεόλιθο τύπου Y και εμπορικό ζεόλιθο ZSM-5 σε θερμοκρασιακή περιοχή 550 – 675 °C και WHSV 2– 8 h<sup>-1</sup>. Σε όλα τα πειράματα, η πίεση ήταν σταθερή και ίση με 2 bar. Τα πειράματα έγιναν με βάρος καταλύτη 50 g, ενώ προηγήθηκε ανάμιξη του καταλύτη με SiC με αναλογία 1/2 κατά βάρος για αποφυγή δημιουργίας θερμών

σημείων (hot spots). Ως τροφοδοσία, χρησιμοποιήθηκε κανονικό εξάνιο και αέριο άζωτο. Τα αέρια προϊόντα της αντίδρασης οδηγούνταν σε αέριο χρωματογράφο και αναλύονταν ανά 4 ώρες. Για την αναγέννηση του καταλύτη, η ροή εναλλασσόταν σε αέρα για 10-15 ώρες με ταυτόχρονη ανάλυση των αερίων και διακοπτόταν όταν τα αέρια δεν περιείχαν διοξείδιο του άνθρακα και άρα είχε επιτευχθεί πλήρης καύση του κωκ στον καταλύτη.

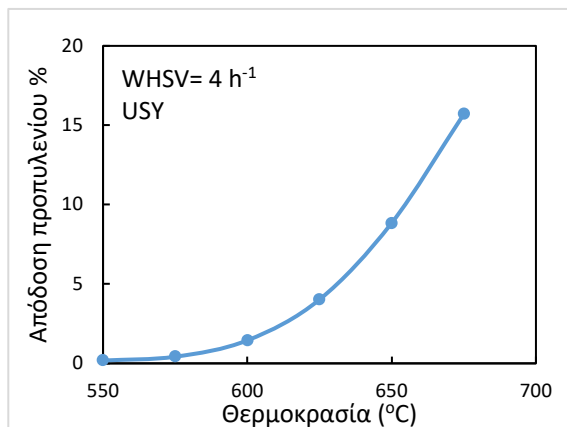
## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### Μελέτη επίδρασης λειτουργικών συνθηκών

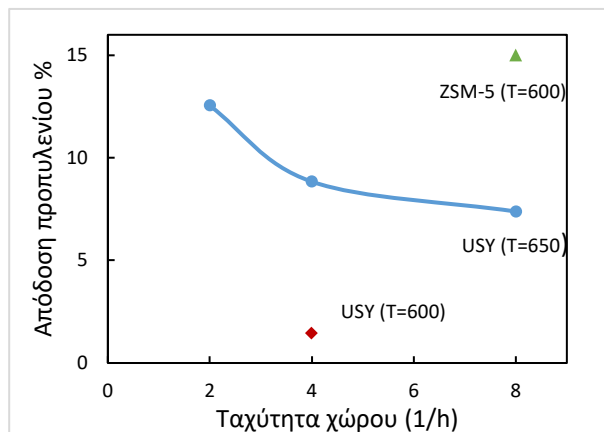
Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα μελέτης επίδρασης της θερμοκρασίας σε εμπορικό καταλύτη ισορροπίας FCC (E-Cat) τύπου Υ. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες 550-675 °C με σταθερό WHSV ίσο με 4 h<sup>-1</sup> και έδειξαν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την απόδοση του προπυλενίου (Σχήμα 2Α). Η αντίδραση σύμφωνα με το διάγραμμα ξεκινά περίπου στους 600 °C, και επειδή σημαντικό για την τεχνολογία μετατροπής νάφθας σε προπυλένιο είναι η εξοικονόμηση ενέργειας, η θερμοκρασία αυτή επιλέχθηκε για τη μελέτη σταθερότητας που παρουσιάζεται στη συνέχεια. Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση της ταχύτητας χώρου από 2– 8 h<sup>-1</sup> στους 650 °C. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2Β, η αύξηση της ροής της τροφοδοσίας (δηλ. αύξηση του WHSV) οδηγεί ως αναμενόμενο σε μείωση της απόδοσης σε προπυλένιο, με τάσεις σταθεροποίησης σε υψηλές ταχύτητες χώρου.

### Μελέτη επίδρασης τύπου καταλύτη

Για μια προκαταρκτική σύγκριση μεταξύ των δύο τύπων εμπορικών καταλυτών, USY και ZSM-5, πραγματοποιήθηκαν πειράματα πυρόλυσης σε διαφορετική θερμοκρασία και WHSV και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 2Β. Συγκρίνοντας τους δύο τύπους ζεόλιθων σε θερμοκρασία 600 °C, γίνεται αντιληπτό ότι ο ZSM-5 παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερη ενεργότητα και απόδοση σε προπυλένιο, καθώς εμφανίζει απόδοση της τάξης του 15 %κ.β. σε WHSV 8 h<sup>-1</sup> σε σχέση με απόδοση < 2 %κ.β. για τον USY σε ακόμα χαμηλότερο WHSV (4 h<sup>-1</sup>). Ακόμα και σε υψηλότερη θερμοκρασία (650 °C), ο USY δεν μπορεί να πλησιάσει την απόδοση του ζεόλιθου ZSM-5. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά, ο ζεόλιθος ZSM-5 επιλέχθηκε ως ο βέλτιστος και χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη σταθερότητας και αναγέννησης.



**A**



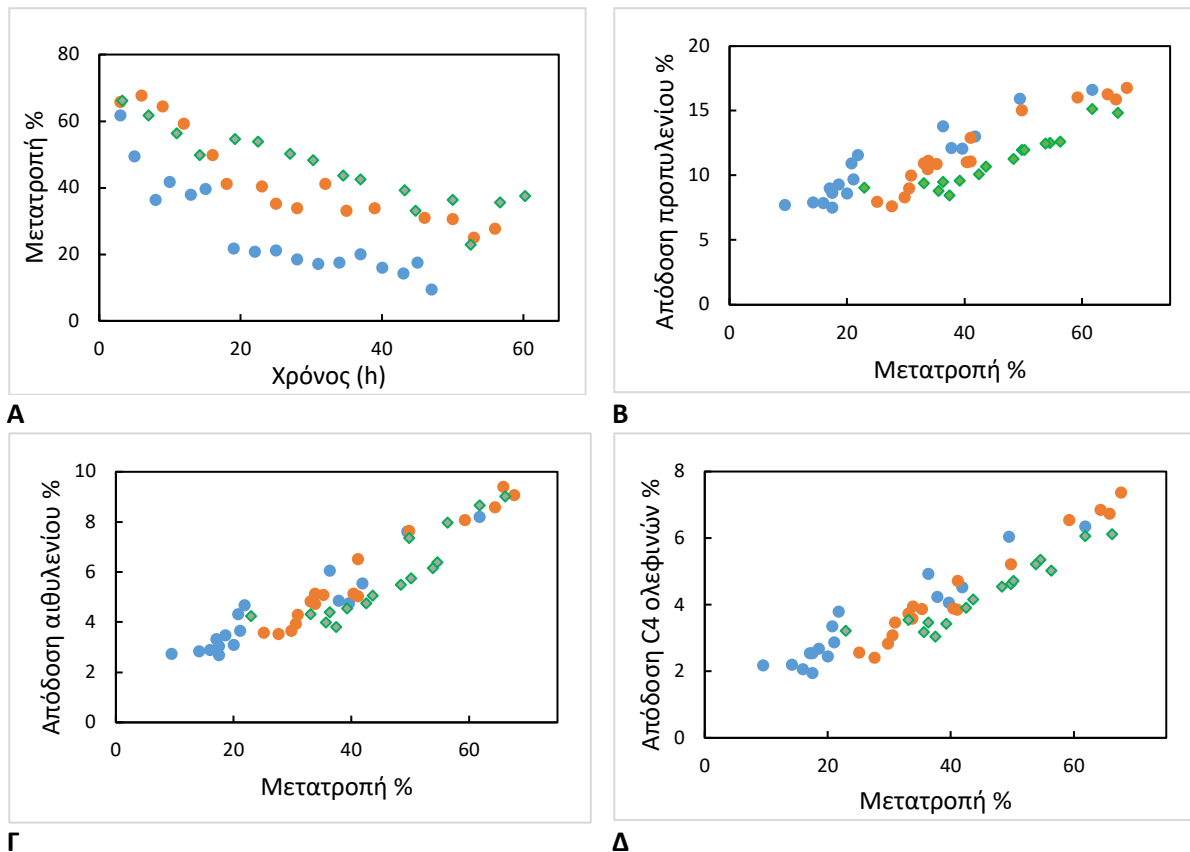
**B**

**Σχήμα 2.** Επίδραση θερμοκρασίας στην απόδοση προπυλενίου στον USY (A), επίδραση WHSV στην απόδοση προπυλενίου στον USY και ZSM-5 (B).

### Μελέτη σταθερότητας και αναγέννησης

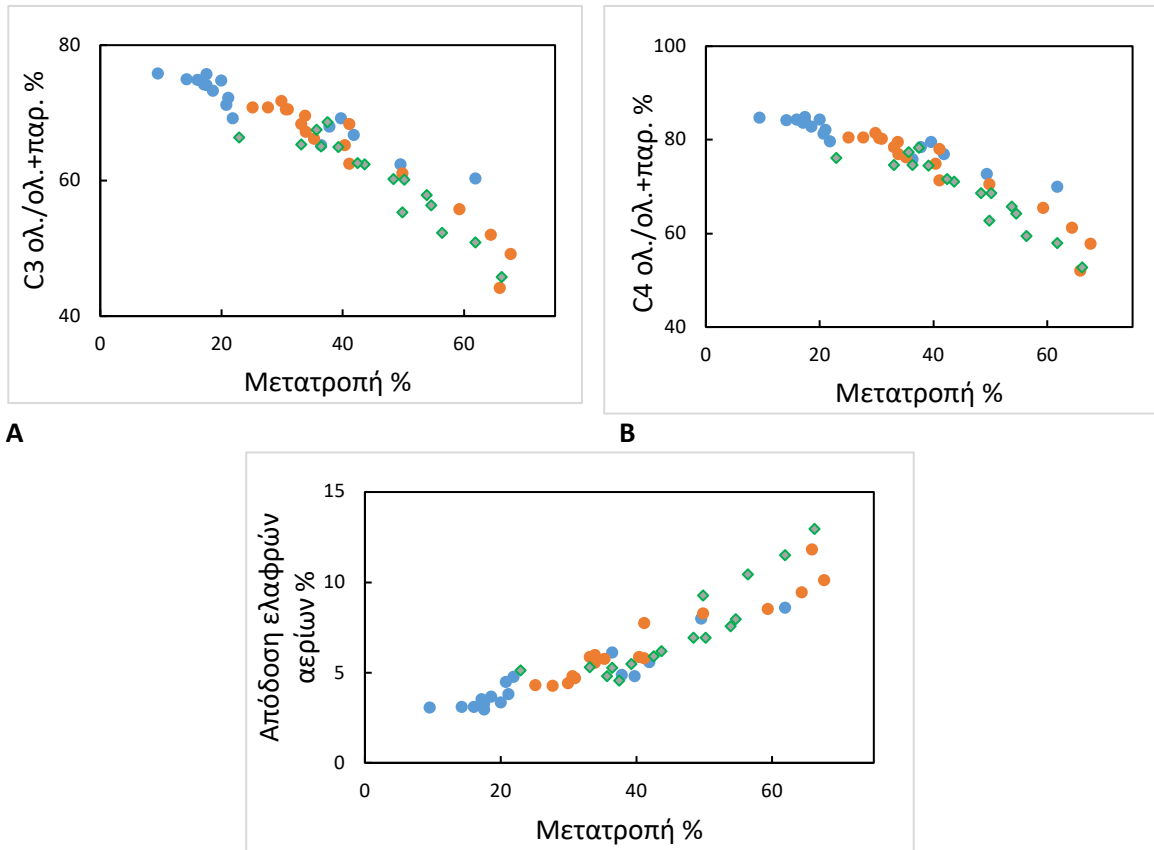
Τα πειράματα σταθερότητας και η μελέτη αναγέννησης έγιναν με καταλύτη ZSM-5, σε θερμοκρασία 600 °C, και WHSV 8 h<sup>-1</sup> για 60 ώρες συνεχούς λειτουργίας. Μελετήθηκε η μετατροπή σε σχέση με το χρόνο και η απόδοση προπυλενίου, αιθυλενίου και C<sub>4</sub> ολεφινών σε σχέση με τη μετατροπή. Από το Σχήμα 3Α παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος του πειράματος, η μετατροπή σε αέρια προϊόντα μειώνεται εξαιτίας της εναπόθεσης κωκ στην επιφάνεια του καταλύτη που οδηγεί σε σταδιακή απενεργοποίηση. Στον φρέσκο καταλύτη (πρώτος κύκλος), παρατηρείται μια μείωση της μετατροπής από 62 %κ.β. σε 10 %κ.β. στις 50 ώρες λειτουργίας. Στο σημείο αυτό, η ροή εξανίου διακόπηκε και ο καταλύτης αναγεννήθηκε σε αέρα για 10–15 ώρες μέχρι την πλήρη καύση του εναποτιθέμενου κωκ. Μετά την αναγέννηση, ο καταλύτης όχι μόνο ανακάτην αρχική του ενεργότητα, αλλά και βελτιώνεται, καθώς η μετατροπή είναι μεγαλύτερη από αυτή του προηγούμενου κύκλου.

Παρόλα αυτά, σύμφωνα με το Σχήμα 3Β, η απόδοση σε προπυλένιο μειώνεται μετά από κάθε αναγέννηση, κάτι που είναι πιο εμφανές στον τρίτο κύκλο πειραμάτων. Η μείωση αυτή υποδηλώνει ότι παρόλο που η ενεργότητα του καταλύτη βελτιώνεται με την αναγέννηση, η εκλεκτικότητα σε προπυλένιο, το επιθυμητό προϊόν, παρουσιάζει μειούμενη τάση. Παράλληλα, μειώνονται ελαφρώς και οι αποδόσεις σε αιθυλένιο και C<sub>4</sub>-ολεφίνες (Σχήμα 3Γ, 3Δ). Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι ενώ μετά από δύο αναγεννήσεις του καταλύτη υπάρχει μεγαλύτερη παραγωγή αερίων προϊόντων σε σχέση με τον φρέσκο καταλύτη, η εκλεκτικότητα σε ολεφίνες μειώνεται.



**Σχήμα 3.** Μετατροπή συναρτήσει του χρόνου (Α), απόδοση προπυλενίου συναρτήσει της μετατροπής (Β), απόδοση αιθυλενίου συναρτήσει της μετατροπής (Γ), απόδοση των C<sub>4</sub> ολεφινών συναρτήσει της μετατροπής (1-Βουτένιο, ισο-Βουτένιο, trans-2 βουτένιο, cis-2 βουτένιο) (Δ). ●πρώτος κύκλος, ●δεύτερος κύκλος, ◆τρίτος κύκλος.

Στο Σχήμα 4Α φαίνεται η μείωση της αναλογίας C<sub>3</sub> ολεφινών (προπυλένιο) προς τις ενώσεις με C<sub>3</sub> άνθρακες (προπυλένιο και προπάνιο), σε συνάρτηση με τη μετατροπή. Παρατηρούμε μια σχετική μείωση με το χρόνο αντίδρασης και ανά κύκλο λειτουργίας, κάτι που υποδηλώνει αύξηση στην παραγωγή προπανίου και δηλαδή μείωση στην εκλεκτικότητα σε προπυλένιο. Στο Σχήμα 4B παρουσιάζεται η ελαφριά μείωση της αναλογίας των C<sub>4</sub> ολεφινών (ισοβουτένιο, trans-2 βουτένιο, cis-2 βουτένιο, και 1-βουτένιο) προς το άθροισμα των ολεφινών και των C<sub>4</sub> παραφινών (N-βουτάνιο και ισοβουτάνιο). Αντίστοιχα, στο Σχήμα 4Γ παρουσιάζεται η αύξηση των ελαφρών αερίων συναρτήσει της μετατροπής (αιθάνιο, υδρογόνο και μεθάνιο).



**Σχήμα 4.** Αναλογία ολεφινών/ολεφινών +παραφινών στους άνθρακες με C<sub>3</sub> σε σχέση με τη μετατροπή (A), Αναλογία ολεφινών/ολεφινών +παραφινών στους άνθρακες με C<sub>4</sub> σε σχέση με τη μετατροπή (B), Απόδοση ελαφρών αερίων σε σχέση με τη μετατροπή (Γ).

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία αυτή, μελετήθηκε η καταλυτική πυρόλυση νάφθας προς προπυλένιο σε πιλοτική μονάδα με αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, χρησιμοποιώντας εξάνιο ως πρότυπη ένωση. Η αντίδραση διάσπασης ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες (> 600 °C) και υψηλές ροές (WHSV > 6 h<sup>-1</sup>). Σύγκριση μεταξύ των εμπορικών ζεόλιθων USY και ZSM-5 έδειξε ότι ο ZSM-5 είναι σημαντικά ενεργότερος και αποδοτικότερος στην παραγωγή προπυλενίου, εξαιτίας της ισχυρής οξύτητας που παρουσιάζει. Πειράματα σταθερότητας για 60 ώρες συνεχούς λειτουργίας έδειξαν ότι ο καταλύτης απενεργοποιείται. Η ενεργότητά του ανακάθεται μετά από αναγέννηση με αέρα, κάτι που αποδείχθηκε με τρεις κύκλους

αντίδρασης– αναγέννησης, με μικρή απώλεια στην εκλεκτικότητα προς προπυλένιο και άλλες ολεφίνες.

### 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).



### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] S. Jolly, J. Saussey, M. M. Bettahar, J.C. Lavalley, E. Benazzi, Appl. Catal. A-Gen. 156 (1997) 71-96.
- [2] S. Hodoshima, A. Motomiya, S. Wakamatsu, Kanai R., Yagi F., Res. Chem. Intermed. 41 (2015) 9615-9626.
- [3] E. Mohiuddin, M. M. Mdleleni, Key D., Aool. Petrochem. Res. 2 (2018) 119-129.