

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΙΣΟΜΕΡΙΩΣΗ ΔΕΚΑΕΞΑΝΙΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Ni/WO/ZrO₂**Σ. Σαρρής^{1,*}, Κ. Τριανταφυλλίδης^{2,3}, Ν. Παπαγιαννάκος¹**

1 Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 15780 Ζωγράφου, Αθήνα, Ελλάδα

2 Τμήμα Χημείας, ΑΠΘ, Πανεπιστημιούπολη 116, 54124, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

3 Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, ΕΚΕΤΑ, Θέρμη, 57001 Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

(*stamatisasarris@gmail.com)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Η ισομερίωση και σχάση υδρογονανθράκων παρουσία υδρογόνου αποτελεί μία από τις εναλλακτικές λύσεις αντικατάστασης και αναβάθμισης των παραδοσιακών ορυκτών καυσίμων, όντας μία από τις πιο βιομηχανικά εφαρμόσιμες διεργασίες, καθώς δεν απαιτεί νέες και ακριβές μεταβολές στις υπάρχουσες διυλιστηριακές εγκαταστάσεις για την εφαρμογή της. Επιπλέον, με μικρή μεταβολή στις λειτουργικές της συνθήκες μπορεί να επιφέρει μεγάλη προσαρμοστικότητα στις τρέχουσες ανάγκες της ζήτησης της αγοράς.

Σε αυτήν την εργασία παρουσιάζονται αποτελέσματα πειραμάτων ισομερίωσης κανονικού δεκαεξανίου σε μίνι κλίμακας αυλωτό αντιδραστήρα με καταλύτη Ni/WO/ZrO₂, σε ένα εύρος συνθηκών βιομηχανικού ενδιαφέροντος. Η ανάλυση των προϊόντων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αέριου χρωματογράφου. Τα πειραματικά αποτελέσματα καλύπτουν εύρος μετατροπής από 3 έως 100 %, αναδεικνύοντας πάνω από 70 προϊόντα στην έξοδο του αντιδραστήρα. Τα αποτελέσματα δείχνουν αύξηση της εκλεκτικότητας σε ισομερή με αύξηση του WHSV και αύξηση της εκλεκτικότητας στα προϊόντα πυρόλυσης σε θερμοκρασίες πάνω από τους 300 °C.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το μέλλον της χρήσης και παροχής ενέργειας καλείται ολοένα και περισσότερο να προσαρμοστεί σε ένα πιο βιώσιμο μοντέλο οικονομικά, περιβαλλοντικά και κοινωνικά ¹. Οι εκπομπές που έχουν να κάνουν με το φαινόμενο του θερμοκηπίου (GHG) αναμένονται να είναι παραπάνω από τις διπλάσιες από ότι σήμερα έως το 2050. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως αυτή των βιοκαυσίμων ², αποτελούν μία πιο βιώσιμη εξέλιξη στον τομέα της καθαρής ενέργειας. Ειδικότερα στον τομέα των μεταφορών ³ μέχρι και το 2050 είναι αναγκαία η αντικατάσταση των παραδοσιακών καυσίμων από βιοκαύσιμα σε ποσοστά από 30 % έως και 100 %, ανάλογα με την κατηγορία και χώρα. Οι εκπομπές ρύπων από τις μεταφορές και την παραγωγή ενέργειας αποτελούν περίπου το 70 % της συνολικής εκπομπής CO₂ προερχόμενης από ανθρώπινες δραστηριότητες ⁴. Ο τομέας καυσίμων αερίων μεταφορών (aviation fuels) συνεισφέρει σήμερα μόνο κατά το 2% στους ρύπους, ενώ οι προεκβολές δείχνουν ότι το νούμερο αυτό τουλάχιστον θα διπλασιαστεί στα ερχόμενα 20 χρόνια ^{3,5}.

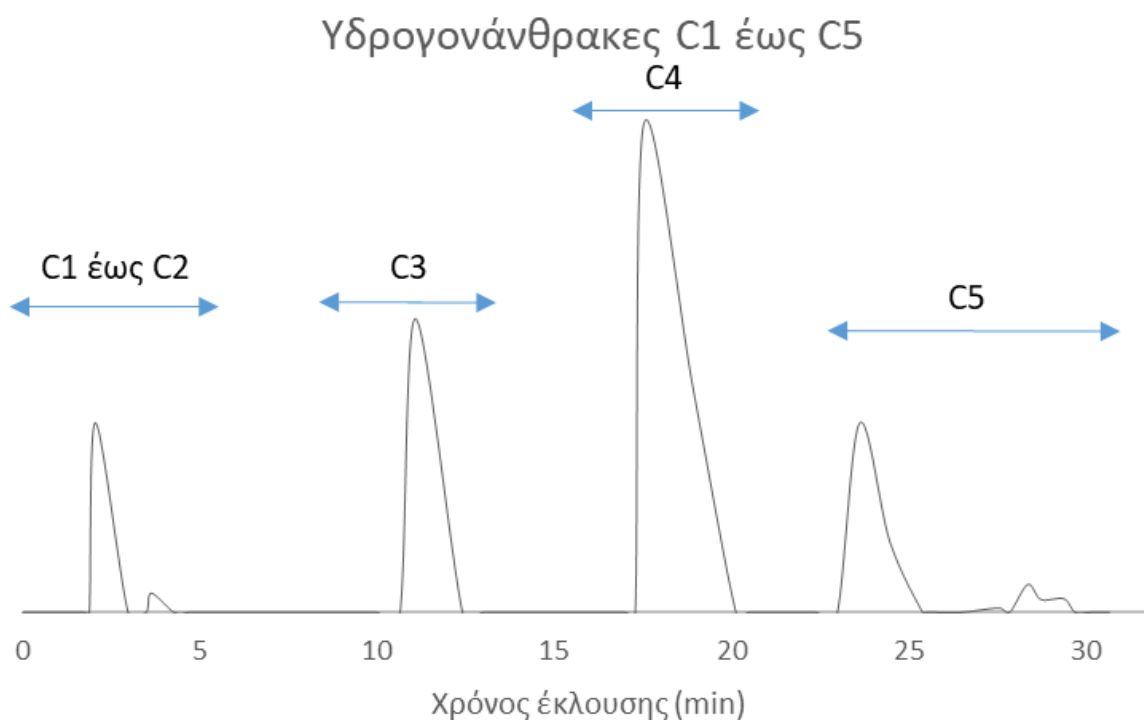
Τα καύσιμα προϊόντα της υδρογονοεπεξεργασίας φυτικών ελαίων είναι το βιοντίζελ (biodiesel), το πράσινο ντίζελ (green diesel) και το αεροπορικό βιοκαύσιμο (bio jet fuel). Παρόλο που η χρήση του βιοντίζελ είναι ευρύτατη παγκοσμίως, ιδιαίτερα στις μεταφορές, έχει αναδειχθεί πρόσφατα η ανάγκη αντικατάστασής του από άλλο παράγωγο βιοκαύσιμο των φυτικών ελαίων, λόγω κυρίως της υψηλής υγροσκοπικότητας του και των μιγμάτων του με το πετρελαϊκό ντίζελ καθώς και της χαμηλής σταθερότητάς του κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής του ⁶. Τα μειονεκτήματα αυτά προέρχονται από την ύπαρξη των ατόμων του οξυγόνου στα μόρια του βιοντίζελ και αίρονται με την παραγωγή του πράσινου ντίζελ η οποία επιτυγχάνεται με υδρογονοεπεξεργασία των φυτικών ελαίων με χρήση υποστηριγμένων μεταλλικών καταλυτών. Όμως, το μειονέκτημα του πράσινου ντίζελ είναι το γεγονός ότι αποτελείται από κορεσμένους υδρογονάνθρακες ευθείας αλυσίδας οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για το υψηλό σημείο θολότητας (cloud point) του πράσινου ντίζελ και των μιγμάτων του με το πετρελαϊκό ντίζελ. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος ακολουθεί μια δεύτερη υδρογονοεπεξεργασία με όξινους καταλύτες για την ισομερίωση των υδρογονανθρακικών αλυσίδων και την παραγωγή του τελικού βιοκαυσίμου. Οι συνθήκες της

διεργασίας αποξυγόνωσης αλλά και υδρογονοισομερίωσης φυτικών ελαίων ποικίλουν με θερμοκρασίες έως 400 °C και πιέσεις έως 150 bar ⁷. Για τη χρήση του βιοντίζελ στις μεταφορές υπάρχει ανάγκη για λειτουργικές μετατροπές στους καυστήρες ή κινητήρες όταν τα ποσοστά ανάμιξης με τα ορυκτά καύσιμα ξεπερνούν το 20 %.. Επιπλέον, ενώ το ορυκτό αεροπορικό καύσιμο, που αποτελείται περίπου από 20% παραφίνες, 40 % ισο-παραφίνες, 20% ναφθένια και 20 % αρωματικά χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένες ιδιότητες, όπως το σημείο πήξης κάτω από τους - 43 °C και μία θερμότητα καύσης της τάξεως των 43 MJ/kg ⁸, οι ιδιότητες αυτές είναι δύσκολα επιτεύξιμες για το βιοκαύσιμο που προορίζεται για χρήση στην αεροπορία, που περιέχει κυρίως κορεσμένους γραμμικούς υδρογονάνθρακες.

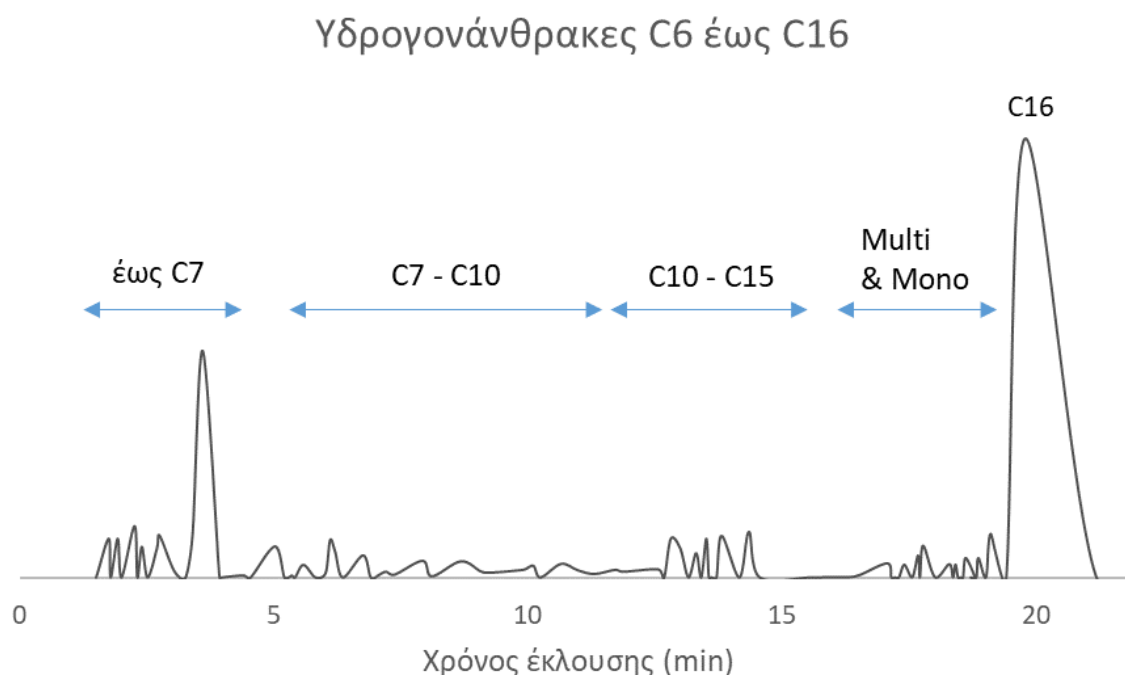
Η αναβάθμιση των ιδιοτήτων των βιοκαυσίμων σε λίγα στάδια και με εντατικοποιημένες διεργασίες αποτελεί και θα αποτελέσει για τα ερχόμενα χρόνια, σημείο κλειδί στην βιωσιμότητα των βιοκαυσίμων ως «γοητευτική» εναλλακτική πηγή ενέργειας. Η συνήθης πρακτική για την επίτευξη αυτής της αναβάθμισης είναι η χρήση ετερογενών καταλυτών με ικανή οξύτητα ώστε να επέρχεται ισομερισμός σε ήδη αποξυγονωμένες τροφοδοσίες ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας ⁹ με ταυτόχρονη μερική σχάση τους. Στην εργασία αυτή ένας καταλύτης συχνά επιλεγμένος για πιο ελαφριές τροφοδοσίες ¹⁰, δοκιμάζεται σε μία βαρύτερη πιο ενδιαφέρουσα για τα βιοκαύσιμα τροφοδοσία (κανονικό δεκαεξάνιο) σε ένα ευρύτατο φάσμα συνθηκών λειτουργίας.

ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Για τα πειράματα της υδρογονοισομερίωσης κανονικού δεκαεξανίου χρησιμοποιήθηκε η μίνικλίμακας μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας του εργαστηρίου Τεχνικών Διεργασιών του ΕΜΠ, όπου με τη βοήθεια αέριας χρωματογραφίας (ποιοτικά βαθμονομημένης με φασματομετρία μάζας) μετρήθηκαν ποσοτικά η ολική μετατροπή της τροφοδοσίας καθώς και η εκλεκτικότητα σε προϊόντα ισομερίωσης και σχάσης της καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας. Στα Διάγραμμα 1 και Διάγραμμα 2 φαίνονται σχηματικά οι τυπικές μετρήσεις και περιοχές αερίων (C1 έως C5) και υγρών προϊόντων (C6 έως C16) που λαμβάνονται από την ανάλυση της αέριας χρωματογραφίας. Ο καταλύτης αναλύθηκε ως προς την μορφολογία και οξύτητά του με χρήση των απαραίτητων φυσικών μεθόδων ανάλυσης (π.χ. ICP-AES, XRD, BET) ώστε μελλοντικά να μπορεί να γίνει συσχέτιση των ιδιοτήτων του με άλλους υποσχόμενους καταλύτες λαμβάνοντας υπόψη τη δραστικότητα και την εκλεκτικότητά τους. Ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε ο Ni/WO/ZrO₂, σε ένα εύρος συνθηκών βιομηχανικού ενδιαφέροντος (ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα WHSV = 10 έως 40 h⁻¹) και θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε εύρος μετατροπής από 3 έως 100 % (T = 280 έως 340 °C).



Διάγραμμα 1. Τυπικό χρωματογράφημα αερίων προϊόντων ισομερίωσης δεκαεξανίου

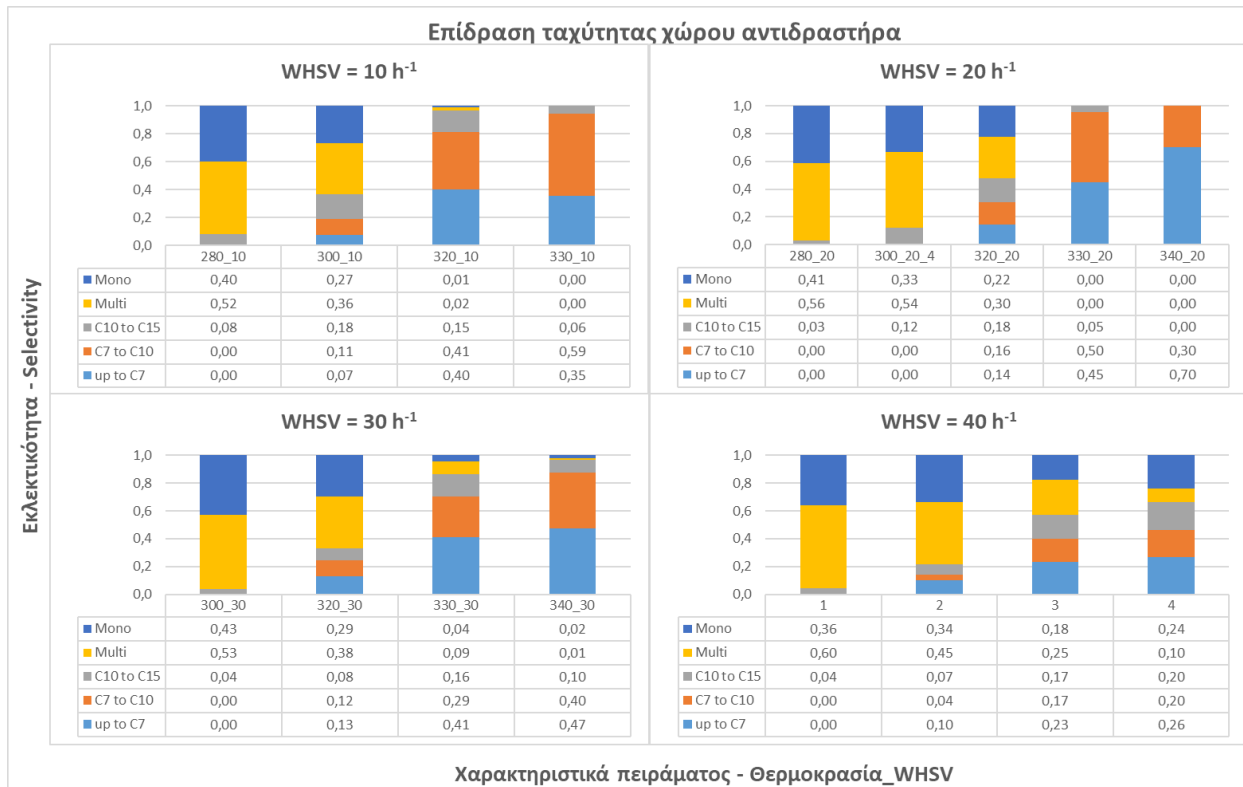


Διάγραμμα 2. Τυπικό χρωματογράφημα υγρών προϊόντων ισομερίωσης δεκαεξανίου

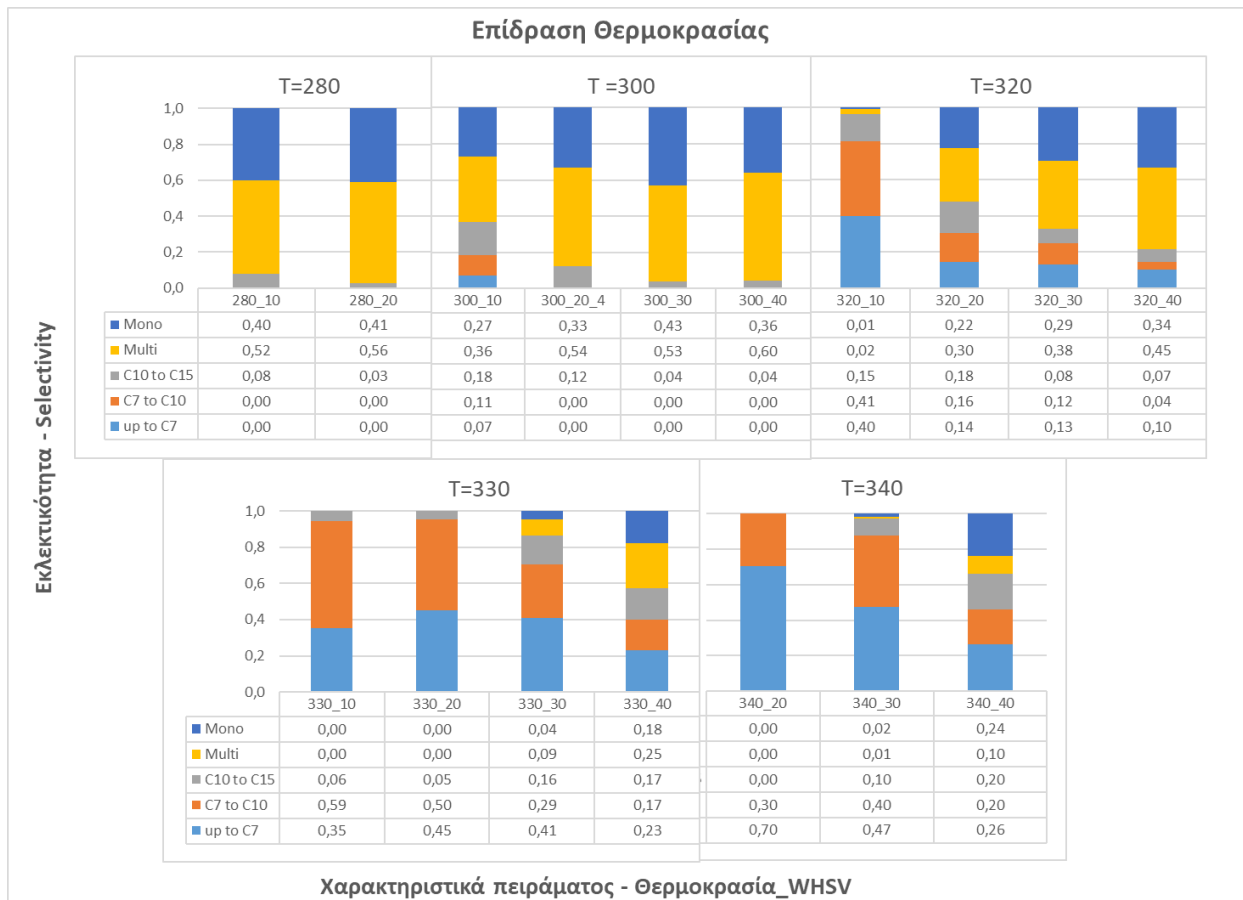
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ως σημείο αναφοράς και σύγκρισης της δραστηριότητας του καταλύτη χρησιμοποιήθηκε το πείραμα στους 300 °C και WHSV ίσο με 20 h⁻¹, που πραγματοποιήθηκε σε διαφορετικές στιγμές ανάμεσα στα υπόλοιπα πειράματα. Στα Διάγραμμα 3 και Διάγραμμα 4 συνοψίζονται τα αποτελέσματα των προϊόντων ισομερίωσης σε διαφορετικές συνθήκες πειραματικές συνθήκες. Όπως είναι αναμενόμενο, αυξάνοντας τη θερμοκρασία η μετατροπή αυξάνεται. Οι πιο ιδανικές και ενδιαφέρουσες συνθήκες βιομηχανικά είναι αυτές σε θερμοκρασία 320 °C και WHSV ίσο με 30 h⁻¹, που αντιστοιχούν σε μετατροπή περίπου ίση με 50%. Για τα δύο θερμοκρασιακά άκρα (280 και 340

°C) το εύρος μετατροπής που καλύφθηκε είναι περιορισμένο. Για σταθερή θερμοκρασία, αύξηση το WHSV οδηγεί σε αύξηση της εκλεκτικότητας στα ισομερή.



Διάγραμμα 3. Επίδραση ταχύτητας χώρου αντιδραστήρα στην εκλεκτικότητα των προϊόντων σε διαφορετικές θερμοκρασίες



Διάγραμμα 4. Επίδραση θερμοκρασίας αντιδραστήρα στην εκλεκτικότητα των προϊόντων σε διαφορετικές ταχύτητες χώρου αντιδραστήρα.

Στον Πίνακα 1, συνοψίζονται ιδιότητες χημικής σύστασης, οξύτητας και χαρακτηριστικών πόρων του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε. Η επιφάνεια είναι εντός του εύρους που παρατηρείται σε παρόμοιους καταλύτες στη βιβλιογραφία, όπως και το μέγεθος των πόρων, ενώ οριακά χαμηλότερος παρουσιάζεται συνολικός όγκος πόρων που μετρήθηκε.^{10a, 11} Η οξύτητα του καταλύτη κυμαίνεται, όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία, στη περιοχή του ισχυρά όξινου καταλύτη δικαιολογώντας την αυξημένη εκλεκτικότητα του σε ισομερή ακόμα και σε υψηλότερες μετατροπές.

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά χρησιμοποιούμενου καταλύτη

Καταλύτης	Χαρακτηριστικά Πόρων			Βασικές	Ιδιότητες οξύτητας	
	Επιφάνεια (m ² /g) ^(b)	Συνολικός όγκος πόρων (cc/g) ^(c)	Μέγεθος πόρων (nm) ^(d)	ιδιότητες Συνολικά ενεργά κέντρα ^(e) (μμοles CO ₂ /g cat)	Συνολικά κέντρα οξύτητας ^(f) (μμοles NH ₃ /g cat.)	Brønsted/ Lewis αναλογία κέντρων οξύτητας ratio ^(g)
10%Ni/15%WO ₃ /ZrO ₂ ^(a)	85	0.195	7.3	1	57	0

^(a)Αναγμένος καταλύτης; ^(b) από πολλαπλών σημείων μέθοδο BET; ^(c) μετρημένη σε P/Po=0.99; ^(d) μέση διάμετρος πόρων από BJH ανάλυση χρησιμοποιώντας δεδομένα προσρόφησης; ^(e) από πειράματα TPD-CO₂; ^(f) από πειράματα TPD-NH₃; ^(g) από μετρήσεις πυριδίνης FTIR.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε κρίθηκε ιδιαιτέρως επαρκής για τις ανάγκες της υδρογονοίσομερίωσης κανονικού δεκαεξανίου. Ένα ιδιαίτερα μεγάλο εύρος μετατροπής αλλά και εκλεκτικότητας καλύφθηκε, δείχνοντας ότι είναι ένας καταλύτης κατάλληλος για την τροφοδοσία αυτή. Μελλοντικές πειραματικές και κινητικές αναλύσεις θα επιτρέψουν την εκτενέστερη κατανόηση της διεργασίας και της επίδρασης των διαφόρων χαρακτηριστικών του καταλύτη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Agency, I. E., *World Energy Outlook 2018*. 2018.
- Zhao, C.; Lv, P. M.; Yang, L. M.; Xing, S. Y.; Luo, W.; Wang, Z. M., Biodiesel synthesis over biochar-based catalyst from biomass waste pomelo peel. *Energy Conversion and Management* **2018**, *160*, 477-485.
- Arnold, M.; Tainter, J. A.; Strumsky, D., Productivity of innovation in biofuel technologies. *Energy Policy* **2019**, *124*, 54-62.
- Agency, I. E., Indicators for CO₂ emissions (Edition 2017/1). 2018.
- Agency, I. E. IEA: <https://webstore.iea.org/technology-roadmap-biofuels-for-transport>, 2011.
- Bondioli, P., The Biodiesel Handbook. By Gerhard Knothe, Jon Van Gerpen and Jürgen Krahl (Eds.). *Biotechnology Journal* **2007**, *2* (12), 1571-1572.
- (a) Šimáček, P.; Kubička, D.; Kubičková, I.; Homola, F.; Pospíšil, M.; Chudoba, J., Premium quality renewable diesel fuel by hydroprocessing of sunflower oil. *Fuel* **2011**, *90* (7), 2473-2479; (b) Sonthalia, A.; Kumar, N., Hydroprocessed vegetable oil as a fuel for transportation sector: A review. *Journal of the Energy Institute* **2019**, *92* (1), 1-17; (c) Sinha, A. K.; Anand, M.; Farooqui, S. A., Chapter 5 - Aviation Biofuels Through Lipid Hydroprocessing. In *Biofuels for Aviation*, Chuck, C. J., Ed. Academic Press: 2016; pp 85-108; (d) Liu, S.; Zhu, Q.; Guan, Q.; He, L.; Li, W., Bio-aviation fuel production from hydroprocessing castor oil promoted by the nickel-based bifunctional catalysts. *Bioresource Technology* **2015**, *183*, 93-100.
- Bernabei, M.; Reda, R.; Galiero, R.; Bocchinfuso, G., Determination of total and polycyclic aromatic hydrocarbons in aviation jet fuel. *J Chromatogr A* **2003**, *985* (1-2), 197-203.

9. (a) Harnos, S.; Onyestyák, G.; Kalló, D., Hydrocarbons from sunflower oil over partly reduced catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **2012**, *106* (1), 99-111; (b) Ha, L.; Mao, J.; Zhou, J.; Zhang, Z. C.; Zhang, S., Skeletal isomerization of unsaturated fatty acids on Beta zeolites: Effects of calcination temperature and additives. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *356* (1), 52-56; (c) Tanabe, K., Catalytic application of niobium compounds. *Catalysis Today* **2003**, *78* (1), 65-77.
10. (a) Shkurenok, V. A.; Smolikov, M. D.; Yablokova, S. S.; Kiryanov, D. I.; Belyi, A. S.; Paukshtis, E. A.; Leonteva, N. N.; Gulyaeva, T. I.; Shilova, A. V.; Drozdov, V. A., Pt/WO₃/ZrO₂ Catalysts for n-Heptane Isomerization. *Procedia Engineering* **2015**, *113*, 62-67; (b) Li, W.; Chi, K.; Liu, H.; Ma, H.; Qu, W.; Wang, C.; Lv, G.; Tian, Z., Skeletal isomerization of n-pentane: A comparative study on catalytic properties of Pt/WO_x-ZrO₂ and Pt/ZSM-22. *Applied Catalysis A: General* **2017**, *537*, 59-65.
11. (a) Viswanadham, N.; Dixit, L.; Gupta, J. K.; Garg, M. O., Effect of acidity and porosity changes of dealuminated mordenites on n-hexane isomerization. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *258* (1), 15-21; (b) Parsafard, N.; Peyrovi, M. H.; Parsafard, N., Effect of WO_x promoter on Pt/ZrO₂-HMS catalysts for n-heptane isomerization: Catalytic performance and kinetics study. *Chinese Chemical Letters* **2017**, *28* (3), 546-552.

[1]