

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^{1,2,*}, Δ.Κ. Ιψάκης¹, Α.Χ. Ψαρράς¹, Ε. Κοπαλίδου¹, Δ. Ιατρίδης¹,
Κ.Σ. Τριανταφυλλίδης², Α.Α. Λάππας¹**

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

²Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ), Θεσσαλονίκη
(*agusev@cperi.certh.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία, αναπτύχθηκε και αξιολογήθηκε ένα ομαδοποιημένο κινητικό μοντέλο (lumped kinetic model) για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων των αντιδράσεων της διεργασίας καταλυτικής πυρόλυσης αερίελαιου απόσταξης κενού (Vacuum Gas Oil, VGO) παρουσία καταλυτικού προσθέτου ZSM-5 στον βασικό καταλύτη (Ecat) της διεργασίας. Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε μονάδα μικροενεργότητας (Micro-Activity Test Unit, MAT) με τη χρήση τόσο καταλύτη ισορροπίας (Ecat) όσο και καταλύτη Ecat αναμιγμένο (5%κ.β.) με απενεργοποιημένο καταλυτικό πρόσθετο ZSM-5 (Ecat/ZSM-5). Τα συγκεκριμένα πειράματα στόχευσαν στην μελέτη της επίδρασης της ωριαίας ταχύτητας χώρου-χρόνου (WHSV, h⁻¹) ή ισοδύναμα του λόγου καταλύτη/τροφοδοσίας αεριοελαίου (C/O Ratio). Συνοπτικά, τα αποτελέσματα απέδειξαν πως αύξηση της καταλυτικής μάζας προκαλεί α) αναμενόμενη αύξηση του βαθμού μετατροπής της τροφοδοσίας, β) τάση προς μέγιστο στην περίπτωση παραγωγής βενζίνης που υποδηλώνει περαιτέρω αντιδράσεις διάσπασης προς ελαφρότερα προϊόντα, γ) παραγωγή ολεφινών στο εύρος του LPG που αυξάνεται με την μετατροπή της τροφοδοσίας σε συνδυασμό με σταθερή παραγωγή ελαφρών αερίων και δ) αύξηση του κωκ που υποδηλώνει σχηματισμό κυρίως από την αρχική διάσπαση της τροφοδοσίας προς δευτερεύων προϊόντα (κυρίως ολεφινικής φύσεως και αρωματικά). Τα ανωτέρω επιβεβαιώθηκαν πλήρως από την κινητική μελέτη, καθώς προσδιορίστηκε ένα προκαταρκτικό σχήμα ομαδοποιημένων αντιδράσεων και για τους δύο καταλύτες. Το κινητικό μοντέλο εμφάνισε εξάρτηση 2^{ns} τάξης ως προς την συγκέντρωση τροφοδοσίας και 1^{ns} ως προς την συγκέντρωση του κλάσματος της βενζίνης και απέδειξε μαθηματικά πως η παρουσία του καταλυτικού προσθέτου ZSM-5, όντως ευνοεί περαιτέρω αντιδράσεις διάσπασης της βενζίνης προς ολεφίνες στο εύρος του LPG.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

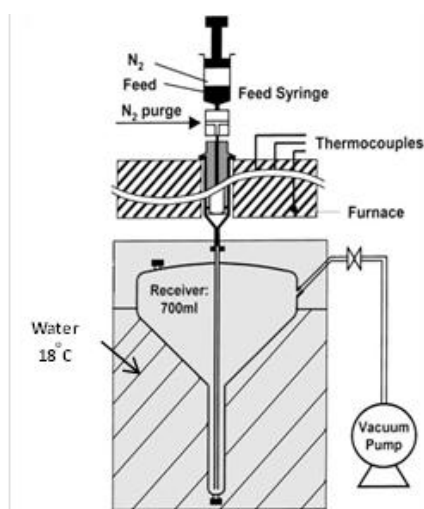
Μία από τις πλέον σημαντικές διεργασίες που συναντώνται στα διυλιστήρια, είναι αυτή της καταλυτικής πυρόλυσης (Fluid Catalytic Cracking, FCC). Σκοπός της συγκεκριμένης διεργασίας είναι να αναβαθμίσει τα βαριά κλάσματα του αργού πετρελαίου σε προϊόντα υψηλότερης αξίας όπως είναι το diesel, η βενζίνη, και τα αέρια στο εύρος του LPG. Ειδικότερα, οι διεργασίες FCC έχουν την δυνατότητα να συνεισφέρουν έως και 50% στην παγκοσμίως παραγόμενη βενζίνη^[1]. Πέρα από την χρήση του βασικού καταλύτη που αποσκοπεί στην παραγωγή προϊόντων στο εύρος της βενζίνης, τα καταλυτικά πρόσθετα με κύριο ενεργό συστατικό το ζεόλιθο ZSM-5 χρησιμοποιούνται για την μεγιστοποίηση κυρίως των ολεφινών C3s-C4s, ενώ δύναται να αυξηθεί και η παραγωγή ελαφρύτερων αερίων, όπως το αιθυλένιο^{[2]-[4]}. Το τίμημα για την μεγιστοποίηση των συγκεκριμένων αλκενίων είναι η μείωση της τελικής απόδοσης της διεργασίας σε βενζίνη. Όπως γίνεται αντιληπτό, καθότι η παραγωγή των προϊόντων της καταλυτικής πυρόλυσης κυμαίνεται από ελαφριά (H₂, C1-C2, C3s, C4s...) έως και βαριά (light/heavy cycle oil) κλάσματα, απαιτείται η ανάπτυξη ενός κατάλληλου κινητικού μοντέλου που θα δύναται α) να προβλέπει την έκταση τους αλλά συγχρόνως, β) να περιγράφει και τον ομαδοποιημένο μηχανισμό των

τελούμενων καταλυτικών αντιδράσεων. Το πρόβλημα αυτό είναι αρκετά διαδεδομένο στην βιβλιογραφία και ανήκει στην λεγόμενη μεθοδολογία των ομαδοποιημένων αντιδράσεων (lumped reactions). Οι Hollander et al.^[5] και Siau Ng et al.^[6] παρουσίασαν αποτελέσματα για 4 “lumps” (Dry Gas and LPG, Gasoline, Coke και Unconverted Gas Oil) που προσεγγίσθηκαν με κινητική 2^{ης} τάξης ως προς την μετατροπή της τροφοδοσίας (Gas Oil). Αντίστοιχα, στις μελέτες^{[7], [8]} αξιολογήθηκαν κινητικά σχήματα με περισσότερες ομάδες προϊόντων, όπου και πάλι η προσέγγιση πραγματοποιήθηκε με κινητικές εξισώσεις η-τάξεως. Σε μία ιδιαίτερα λεπτομερή μελέτη όπου έλαβε χώρα η αξιολόγηση διαφόρων τροφοδοσιών, καταλυτών και λειτουργικών συνθηκών, οι Bollas et al.^[9] κατέληξαν σε ένα μοντέλο 5 “lumps” (διαχωρισμός μεταξύ ελαφρών αερίων και αερίων στο εύρος του LPG) το οποίο και επιβεβαιώθηκε πλήρως από πειραματικά δεδομένα της πιλοτικής μονάδας καταλυτικής πυρόλυσης στο ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ. Σε πιο πρόσφατες μελέτες στο συγκεκριμένο ερευνητικό πεδίο, έχει παρατηρηθεί η ίδια μεθοδολογία όπου πλέον δίνεται βάση στην εισαγωγή πρόσθετων αντιδράσεων (π.χ. παραγωγή ολεφινών C3-C4s από την διάσπαση της βενζίνης)^[10].

Λαμβάνοντας υπόψη την συνολική πρόοδο της βιβλιογραφίας, διαπιστώνεται πως ενώ υπάρχει μία γενικευμένη μεθοδολογία, βάση δίνεται κυρίως στην παρουσία καταλυτών ισορροπίας Ecat χωρίς την παρουσία πρόσθετων ZSM-5. Έτσι, στόχος της παρούσης εργασίας είναι η ανάπτυξη ενός ομαδοποιημένου κινητικού μοντέλου που θα δύναται να ποσοτικοποιεί την επίδραση του, στην καταλυτική πυρόλυση βαρέων κλασμάτων αεριελαίου. Με τον τρόπο αυτό, θα επιτυγχάνεται η συγκριτική και ταχεία αξιολόγηση καταλυτών και τροφοδοσιών, ενώ ένα πλήρως επιβεβαιωμένο κινητικό μοντέλο θα δύναται να οδηγήσει στην επιλογή ενός εύρους βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας σε υψηλότερη κλίμακα.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Για την συγκέντρωση των απαραίτητων δεδομένων που θα αξιοποιηθούν στην κινητική μελέτη, πραγματοποιήθηκαν πειράματα καταλυτικής πυρόλυσης αεριελαίου κενού στον καταλύτη ισορροπίας (Ecat) και σε μίγματα του βασικού αυτού καταλύτη με 5% κ.β. καταλυτικού προσθέτου ZSM-5 (Ecat/ZSM-5). Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε πρότυπη διάταξη ελέγχου μικροενεργότητας (Micro-Activity Test, MAT) η οποία λειτουργεί με αντιδραστήρα σταθερής κλίνης και διακρίνεται στο Σχήμα 1. Καθόλη την διάρκεια των πειραμάτων, η μάζα της τροφοδοσίας (1.8g), ο χρόνος έγχυσης (12s) και η θερμοκρασία (560°C) παρέμειναν σταθερά, ενώ η καταλυτική μάζα μεταβαλλόταν (2.7-4g). Περισσότερες πληροφορίες για την σύνθεση, χαρακτηρισμό και αξιολόγηση καταλυτών όσον αφορά την τεχνική απενεργοποίησής τους, αναλύονται από τους Gusev et. al σε πρόσφατα δημοσιευμένη μελέτη^[11].

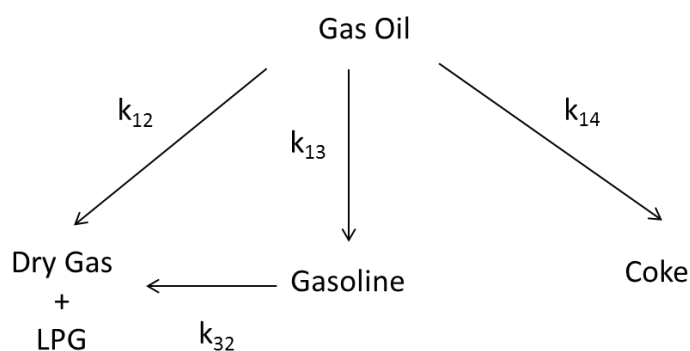


Σχήμα 1. Πειραματική διάταξη ελέγχου μικροενεργότητας (Micro-Activity Test, MAT)

Τα προϊόντα της αντίδρασης στην μονάδα MAT χωρίζονται σε τρεις κύριες κατηγορίες: α) αέρια, β) υγρά και γ) στερεά με την μορφή του εναποθεθειμένου άνθρακα στον καταλύτη (coke/κωκ). Η ανάλυση των αερίων πραγματοποιήθηκε σε χρωματογράφο αερίων Refinery Gas Analyzer HP-5890. Το ποσοστό των συστατικών στην υγρή φάση (HCO, diesel/LCO και βενζίνη) προσδιορίστηκε σε χρωματογράφο προσομοίωσης απόσταξης Simulation Distillation (SIMDIS) Agilent 7890A. Επιπλέον για κάθε πείραμα, προσδιορίστηκε η ποιοτική και ποσοτική σύσταση των προϊόντων στο εύρος της βενζίνης με τον χρωματογράφο Detail Hydrocarbon Analyzer (DHA) Agilent 6890. Τέλος, η ποσότητα του εναποθεθειμένου άνθρακα στον καταλύτη μετρήθηκε με στοιχειακή ανάλυση χρησιμοποιώντας την συσκευή Elemental Analyzer (LECOCS-400 model). Το σύνολο των πειραματικών αυτών αποτελεσμάτων αποτέλεσε την βάση της επιβεβαίωσης του κινητικού μοντέλου που ακολουθεί στην περιγραφή του.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, το κινητικό μοντέλο αναπτύσσεται με την μεθοδολογία των ομαδοποιημένων αντιδράσεων. Στο σχήμα 2 παρουσιάζεται η προτεινόμενη ομαδοποίηση με αρχική τροφοδοσία αεριέλαιο απόσταξης κενού. Βάση της μεθοδολογίας, υπάρχουν τέσσερις (4) διαφορετικές ομαδοποιήσεις προϊόντων: α) Gas Oil (αρχική τροφοδοσία/βαριά κλάσματα καυσίμων), β) Dry Gas+LPG (σύνολο αερίων και υγροποιημένων αερίων, H₂, C₁-C₄), γ) Gasoline (βενζίνη) και δ) coke (κωκ). Όπως διακρίνεται, το αεριέλαιο πυρολύεται πρωτογενώς στο σύνολο των αερίων (k₁₂), σε βενζίνη (k₁₃) και σε coke (k₁₄). Δευτερογενώς δύναται να λάβουν χώρα οι αντιδράσεις διάσπασης της βενζίνης προς ελαφρά αέρια και υγροποιημένα αέρια (k₃₂). Τονίζεται, ότι στα πλαίσια της κινητικής μελέτης η τροφοδοσία του αεριελαίου (Gas Oil) δεν μετατρέπεται πλήρως αλλά τροποποιείται η σύσταση της βάσει των αντιδράσεων διάσπασης. Για τον λόγο αυτό, μερικές φορές αναφέρεται και ως μία ενιαία ομάδα που καλύπτει στην πράξη τα κλάσματα HCO/LCO που ουσιαστικά αποτελούν το βαρύ κλάσμα της τροφοδοσίας που εξέρχεται (Unconverted Oil).



Σχήμα 2. Ομαδοποιημένο μοντέλο αντιδράσεων καταλυτικής πυρόλυσης

Η μαθηματική περιγραφή του ανωτέρω μοντέλου αντιδράσεων περιλαμβάνει την ανάπτυξη κανονικών διαφορικών εξισώσεων 2^{ης} τάξης ως προς Gas Oil και 1^{ης} τάξης ως προς Gasoline και έχει την εξής μορφή:

$$\frac{dy_{(\text{Gas Oil})}}{d\tau} = \frac{dy_1}{d\tau} = -(k_{12} + k_{13} + k_{14}) \cdot y_1^2 \quad (1)$$

$$\frac{dy_{(\text{Dry Gas + LPG})}}{d\tau} = \frac{dy_2}{d\tau} = k_{12} \cdot y_1^2 + k_{32} \cdot y_3 \quad (2)$$

$$\frac{dy_{(Gasoline)}}{d\tau} = \frac{dy_3}{d\tau} = k_{13} \cdot y_1^2 - k_{32} \cdot y_3 \quad (3)$$

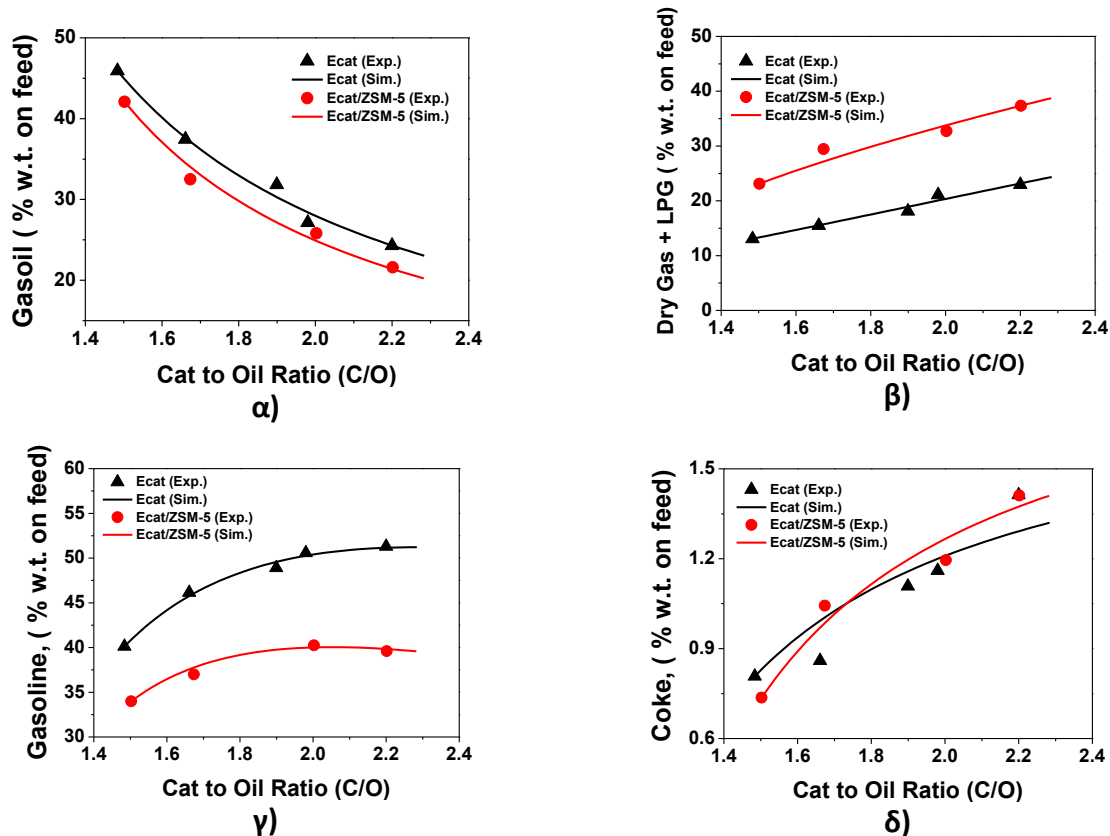
$$\frac{dy_{(Coke)}}{d\tau} = \frac{dy_4}{d\tau} = k_{14} \cdot y_1^2 \quad (4)$$

όπου y_i δηλώνεται το κλάσμα μάζας της ομάδας (lump) i^{th} σε %w.t. on feed, τ ο χρόνος χώρου (space time) που προσδιορίζεται πρακτικά από την αντίστροφη ωριαία ταχύτητα χώρου-χρόνου σε min, k_{ij} η κινητική σταθερά που υποδηλώνει την κατεύθυνση της εκάστοτε ομαδοποιημένης αντίδρασης σε %w.t. on feed⁻¹ min⁻¹.

Η εύρεση των τελικών κινητικών παραμέτρων προχώρησε μέσω της γραμμικής παλινδρόμησης (για ελαχιστοποίηση του τετραγώνου του σφάλματος μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών τιμών). Η επίλυση των διαφορικών εξισώσεων 1^{ης} τάξης πραγματοποιήθηκε μέσω της Runge-Kutta (4^{ης} τάξης) με χρήση του λογισμικού MATLAB.

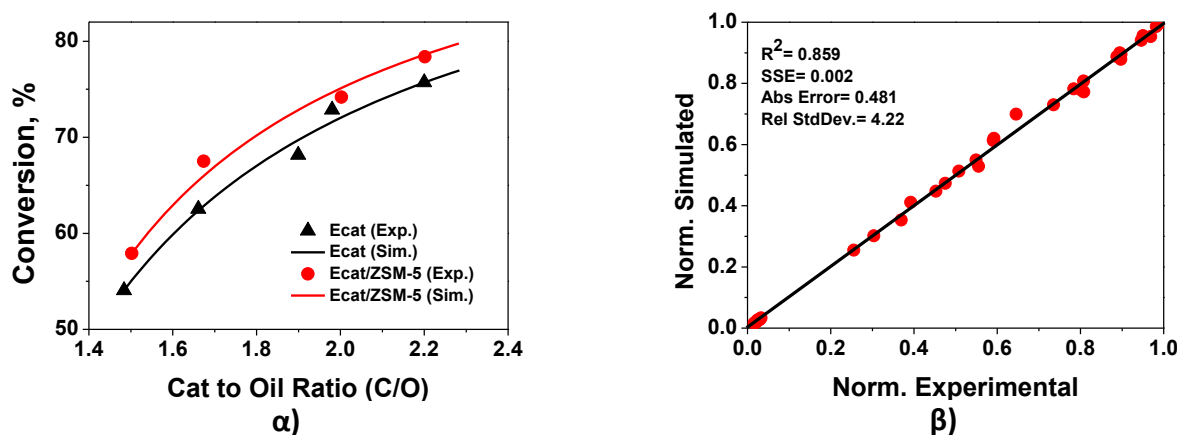
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Για την επιβεβαίωση του κινητικού μοντέλου (1)-(4) αξιοποιήθηκαν τα αποτελέσματα των πειραμάτων μεταβολής της μάζας του καταλύτη, διατηρώντας σταθερή την μάζα της τροφοδοσίας (1.8g), τον χρόνο έγχυσης (12s) και την θερμοκρασία (560°C). Στα πλαίσια της κινητικής μελέτης, συγκρίθηκαν δύο καταλύτες, ο καταλύτης ισορροπίας (Ecat) και μίγμα του βασικού καταλύτη με 5% κ.β. καταλυτικού προσθέτου ZSM-5 (Ecat/ZSM-5). Όπως παρατηρείται στο σχήμα 3, το κινητικό μοντέλο προσομοιώνει με μεγάλη ακρίβεια το προτεινόμενο σχήμα αντιδράσεων (σχήμα 2) με ελάχιστες αποκλίσεις.



Σχήμα 3. Αποτελέσματα κινητικής μελέτης με βάση το ομαδοποιημένο μοντέλο α) Gasoil (Unconverted Oil/HCO+LCO), β) Dry Gas + LPG, γ) Gasoline και δ) Coke.

Όπως παρατηρείται συνολικά, ο καταλύτης Ecat/ZSM-5 ευνοεί αντιδράσεις διάσπασης της βενζίνης (σχήμα 3γ) προς ελαφρύτερα αέρια και αέρια στο εύρος του LPG (Σχήμα 3β) με την τιμή της παραμέτρου k_{32} να είναι σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με τον Ecat (Πίνακας 1). Παράλληλα, παρατηρείται πως ο σχηματισμός του κωκ (σχήμα 3δ) δεν επηρεάζεται σημαντικά μεταξύ των δύο καταλυτών (λίγο υψηλότερη τιμή της k_{14} στον Ecat/ZSM-5). Ένα ιδιαίτερο αποτέλεσμα παρατηρείται στο σχήμα 3α, καθώς παρατηρείται πως στην περίπτωση του Ecat/ZSM-5 η αρχική τροφοδοσία εμφανίζει μία υψηλότερη μετατροπή κατά ~3% (βλ. επίσης σχήμα 4α). Το συμπέρασμα αυτό εξηγείται από την συνολική τιμή των k_{12}/k_{13} που είναι υψηλότερη στον Ecat/ZSM-5. Πρακτικά αυτό που συμβαίνει είναι πως λαμβάνει χώρα η εξής αλληλουχία αντιδράσεων Gas Oil \rightarrow Gasoline \rightarrow Dry Gas + LPG που συνοψίζεται ("lumping kinetic parameter") στην αθροιστική τιμή των k_{12} και k_{13} , που σαφώς είναι μεγαλύτερη στον Ecat/ZSM-5. Τέλος, στο σχήμα 4β παρατηρείται η άριστη συμφωνία μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών κανονικοποιημένων τιμών (όλων των πειραματικών σημείων για όλες τις ομάδες προϊόντων και για τους δύο καταλύτες) όπου εντός του σχήματος διακρίνονται και ορισμένες στατιστικές παράμετροι προς περαιτέρω επιβεβαίωση.



Σχήμα 4. α) Μετατροπή τροφοδοσίας και β) στατιστική ακρίβεια αποτελεσμάτων κινητικού μοντέλου (parity plots)

Πίνακας 1. Αποτελέσματα κινητικών παραμέτρων.

	Ecat	Ecat/ZSM-5
$k_{12}, \%w.t.^{-1} min^{-1}$	0.0081	0.0125
$k_{13}, \%w.t.^{-1} min^{-1}$	0.1242	0.1475
$k_{14}, \%w.t.^{-1} min^{-1}$	0.0030	0.0050
$k_{32}, \%w.t.^{-1} min^{-1}$	1.2855	2.3779

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκε και επιβεβαιώθηκε ένα κινητικό μοντέλο που προβλέπει ένα σύνολο ομαδοποιημένων αντιδράσεων στην διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης αερίλαιου απόσταξης κενού. Όπως διαπιστώθηκε βάσει πειραμάτων σε μονάδα μικροενεργότητας (Micro-Activity Test Unit, MAT) με χρήση καταλύτη ισορροπίας (Ecat) και αναμιγμένο με απενεργοποιημένο καταλυτικό πρόσθετο ZSM-5 (5%κ.β), το κινητικό μοντέλο προβλέπει με μεγάλη ακρίβεια το προτεινόμενο κινητικό σχήμα και αποτελεί την βάση για την αναβάθμιση του σε μελλοντικά βήματα. Ειδικότερα, σε επόμενο στάδιο το κινητικό μοντέλο θα εμπλουτισθεί α) με την εκτίμηση της ενέργειας ενεργοποίησης (τέλεση πειραμάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες) και β) με την εμπειρική συνάρτηση της απενεργοποίησης του καταλύτη (τέλεση πειραμάτων σε διαφορετικούς χρόνους έγχυσης/παραμονής). Με τον τρόπο αυτό, θα επιτυγχάνεται η συγκριτική

και ταχεία αξιολόγηση καταλυτών και τροφοδοσιών, ενώ ένα πλήρως επιβεβαιωμένο κινητικό μοντέλο θα δύναται να οδηγήσει στην επιλογή ενός εύρους βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας σε υψηλότερη κλίμακα.

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] A. A. Lappas, D. K. Iatridis, and I. A. Vasalos. *Catal. Today* 50 (1999) 73–85.
- [2] J. S. Buchanan and Y. G. Adewuyi. *Appl. Catal. A Gen.* 134 (1996) 247–262.
- [3] D. Wallenstein and R. H. Harding. *Appl. Catal. A Gen.* 214. (2001) 11–29.
- [4] A. Corma, J. Mengual, and P. J. Miguel. *Appl. Catal. A Gen.* 421–422 (2012) 121–134.
- [5] M. A. Den Hollander, M. Makkee, and J. A. Moulijn. *Appl. Catal. A Gen.* 187 (1999) 3–12.
- [6] S. Ng, J. Wang, Y. Zhu, L. Zheng, F. Ding, L. Yang, and S. Yui. *Energy and Fuels* 16 (2002) 593–600.
- [7] J. Ancheyta-Juárez and R. Sotelo-Boyás. *Energy and Fuels* 14 (2000) 1226–1231.
- [8] P. Hagelberg, I. Eilos, J. Hiltunen, K. Lipiäinen, V. M. Niemi, J. Aittamaa, and A. O. I. Krause. *Appl. Catal. A Gen.* 223 (2002) 73–84.
- [9] G. M. Bollas, A. A. Lappas, D. K. Iatridis, and I. A. Vasalos. *Catal. Today* 127 (2007) 31–43.
- [10] A. Usman, M. A. B. Siddiqui, A. Hussain, A. Aitani, and S. Al-Khattaf. *Chem. Eng. Res. Des.* 120 (2017) 121–137.
- [11] A. A. Gusev, A. C. Psarras, K. S. Triantafyllidis, A. A. Lappas, and P. A. Diddams. *Molecules* 22 (2017) 1-20.