

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

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

**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Η παρούσα μελέτη εστιάζει στην ανάπτυξη ιεραρχικών ζεόλιθων, οι οποίοι συνδυάζουν την κλασική κρυσταλλική μικροπορώδη ζεολιθική δομή με την ταυτόχρονη δευτερεύουσα δημιουργία ομοιόμορφου ενδο-κρυσταλλικού μεσοπορώδους, καθώς και μακροπορώδους μεταξύ των σωματιδίων και την αξιολογή τους στην καταλυτική πυρόλυση (FCC) βαρέων κλασμάτων. Η σύνθεση αυτών πραγματοποιήθηκε εφαρμόζοντας μεθοδολογίες “top-down” μέσω ελεγχόμενου αποπολυμερισμού ζεολιθικών δομών/σκελετών (αποπυριτίωση) και επαναδόμησης τους (απαργιλίωση) σε δύο εμπορικούς ζεόλιθους τύπου ZSM-5 με διαφορετικό αρχικό λόγο SiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (23 και 80). Μελετήθηκε η επίδραση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των καταλυτών πριν και μετά την τροποποίησή τους για τη δημιουργία μεσο-μακροπορώδους παρουσία ή μη επιφανειοδραστικού μορίου αλλά και η επίδραση της αρχικής σύστασης του ζεόλιθους στα τελικά πορώδη, όξινα και δομικά χαρακτηριστικά των ιεραρχικών ζεολιθικών δομών. Τα καταλυτικά πειράματα σε πλήρως αυτοματοποιημένη μονάδα μικροενεργότητας εργαστηριακής κλίμακας (SCT-MAT) έδειξαν ότι η εισαγωγή μεσοπορώδους διευκολύνει την προσβασιμότητα στα ενεργά ζεολιθικά κέντρα, βελτιώνοντας την καταλυτική απόδοση των τροποποιημένων υλικών στην διεργασία καταλυτικής πυρόλυσης.

**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

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 δυλιστηριακών 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<sup>[1, 2]</sup>. Οι ερευνητικές προσπάθειες των τελευταίων περίπου 10 χρόνων έχουν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη υβριδικών μικρο/μεσοπορωδών υλικών, τα οποία συνδυάζουν τις επιθυμητές ιδιότητες των ζεόλιθων (κρυσταλλικότητα, οξύτητα, σταθερότητα) και εκείνες των μεσοπορωδών αργιλοπυριτικών υλικών (μεγάλη ειδική επιφάνεια, μεγαλύτερο μέγεθος πόρων και μειωμένους περιορισμούς στη διάχυση). Η εισαγωγή πρόσθετης μεσοπορώδους φάσης ενδο-δικτυωμένης με την μικροπορώδη δομή των ζεόλιθων οδηγεί στο σχηματισμό των λεγόμενων ιεραρχικών πορωδών συστημάτων που διευκολύνει φαινόμενα μεταφοράς μάζας διατηρώντας τις αρχικές καταλυτικές ιδιότητες των ζεολιθικών υλικών. Έτσι αυτά τα υλικά εμφανίζονται ως πολλά υποσχόμενα για ένα μεγάλο εύρος καταλυτικών εφαρμογών, όπως φαίνεται από την πληθώρα των ερευνητικών μελετών ιδιαίτερα την τελευταία δεκαετία, ενώ τρεις είναι οι κύριες στρατηγικές σύνθεσης τους: η εξαρχής σύνθεση με χρήση ζεολιθικών πρόδρομων ενώσεων, η ανακρυστάλλωση ζεολιθικών δομών και η δημιουργία ζεολιθικής δομής σε προσχηματισμένα μεσοπορώδη υλικά. Ως γνωστόν οι ζεόλιθοι και ιδιαίτερα οι τύπου Y και ZSM-5 χρησιμοποιούνται ευρέως ως βιομηχανικοί καταλύτες στη διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης (fluid catalytic cracking: FCC). Παρά την εξαιρετική τους

εφαρμογή στη διεργασία FCC, οι περιορισμοί διάχυσης αποτελεί σημαντικό πρόβλημα που απαιτεί άμεση λύση, ειδικά κατά την επεξεργασία χαμηλής ποιότητας τροφοδοσιών, όπως οι υπολειμματικές ή βαρύτερες τροφοδοσίες. Σε αυτήν την περίπτωση οι ιεραρχικοί ζεόλιθοι αναμένεται όχι μόνο να μετριάσουν τους περιορισμούς διάχυσης και να αυξήσουν την προσβασιμότητα στα ενεργά, όξινα κέντρα, αλλά να βοηθήσουν και στην προ-διάσπαση των μεγαλομορίων προς ενδιάμεσες ενώσεις, οι οποίες και θα εισέλθουν ευκολότερα στους ζεολιθικούς πόρους προς αντίδραση με τα ισχυρά όξινα κέντρα<sup>[3]</sup>.

Έτσι στόχος της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της μεθοδολογίας σύνθεσης ιεραρχικών ζεολιθικών δομών. Μελετάται συγκεκριμένα η επίδραση της αρχικής σύστασης του αρχικού μη τροποποιημένου ζεόλιθου ZSM-5, αλλά και της παρουσίας ή απουσίας ενός επιφανειοδραστικού μορίου κατά το στάδιο της αποπυριτίωσης στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των τελικών ιεραρχικών ζεόλιθων. Τέλος επιχειρείται η συγκριτική μελέτη των αρχικών συμβατικών ζεόλιθων και των αντίστοιχων τροποποιημένων ιεραρχικών ομολόγων τους στην καταλυτική πυρόλυση βαρέων κλασμάτων πετρελαίου.

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Οι ζεόλιθοι που χρησιμοποιήθηκαν για τη διαδικασία της αποπυριτίωσης/ απαργιλίωσης ήταν εμπορικοί τύπου ZSM-5 (CBV 2314 και CBV 8014), με λόγους  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  23 (στο εξής ZSM-5-23) και 80 (στο εξής ZSM-5-80) που προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Zeolyst International inc. Όλοι οι ζεόλιθοι που μελετήθηκαν μετατράπηκαν στην Η μορφή τους με θερμική τους επεξεργασία στους 500°C για 3 ώρες υπό ροή αέρα και ρυθμό θέρμανσης 5°C/min πριν αυτοί υποστούν την αλκαλική επεξεργασία. Αρχικά πραγματοποιήθηκε το στάδιο της αποπυριτίωσης του ζεόλιθου χρησιμοποιώντας 30mL/g υδατικού διαλύματος 0.2 M NaOH στους 65°C για 30 λεπτά. Το στάδιο της από-πυριτίωσης τερματίζεται με στιγμιαία ψύξη και ακολουθεί διήθηση και έκπλυση με απεσταγμένο νερό έως ότου το pH να γίνει περίπου 8. Ακολούθησε ολονύκτια ξήρανση στους 100°C. Στην περίπτωση χρήσης επιφανειοδραστικού μορίου, τα παραπάνω στάδιο είναι όμοια μόνο που συγκεκριμένη ποσότητα υδατικού διαλύματος 0,05M cetyl-trimethylammonium bromide (CTAB) (37ml/g αρχικού ζεόλιθου ) προστίθενται αρχικά στο αλκαλικό διάλυμα του NaOH.

Για το δεύτερο στάδιο της επεξεργασίας των υλικών, την απαργιλίωση, το ανακτημένο μετά την αποπυριτίωση στερεό αναδεύεται με διάλυμα νιτρικού οξέος (50 mL/g υδατικού διαλύματος 3M  $\text{HNO}_3$ ) στους 65°C για 60 λεπτά ώστε να απομακρυνθούν τα εξωσκελετικά υπολείμματα αργιλίου που δημιουργήθηκαν με τον αποπολυμερισμό του πυριτικού σκελετού κατά το πρώτο στάδιο. Ακολούθησε διήθηση και έκπλυση με απεσταγμένο νερό έως ότου το pH να γίνει περίπου 6. Για την ενεργοποίηση των όξινων θέσεων ακολούθησε ιονανταλλαγή με υδατικό διάλυμα 2M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  στους 80°C για 2 ώρες. Οι τελικοί τροποποιημένοι ζεόλιθοι ιεραρχικής δομής προέκυψαν έπειτα από έψηση του ανακτημένου στερεού στους 550°C για 3 ώρες υπό ροή αέρα και ρυθμό θέρμανσης 5°C/min. Η ονομασία των καταλυτών θα είναι στο εξής Z-x-D για αυτούς που τροποποιήθηκαν απουσία CTAB και Z-x-DT για αυτούς που το στάδιο της αποπυριτίωσης έγινε παρουσία CTAB με x τον μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  του αρχικού εμπορικού ζεόλιθου.

Η ανάλυση της χημικής σύστασης των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με την τεχνική ICP-AES ενώ τα πορώδη χαρακτηριστικά των καταλυτών μετρήθηκαν με πειράματα φυσικής προσρόφησης/εκρόφησης  $\text{N}_2$  με απαέρωση στους 250°C για 18 ώρες υπό κενό  $1.33 \times 10^{-1}$  Pa. Η μελέτη της κρυσταλλογραφικής δομής των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο περίθλασης ακτίνων-X (μετρήσεις XRD) στην περιοχή 5-85° (2θ), με βήμα 0.017°/sec και χρήση μονοχρωματικής ακτινοβολίας Cu Kα1 (με μήκος κύματος 1.5406 Å) στα 40 kV και 30 mA.

Ο αριθμός, το είδος και η ισχύς των όξινων θέσεων μελετήθηκε με πειράματα ρόφησης πυριδίνης και in-situ ανάλυσης FT-IR. Τα φάσματα IR ελήφθησαν χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο τύπου Nicolet 5700 FTIR (ανάλυση 4  $\text{cm}^{-1}$ ) με την βοήθεια του λογισμικού OMNIC. Η επεξεργασία

των δεδομένων έγινε με το λογισμικό GRAMS. Όλα τα δείγματα έγιναν σκόνη και στην συνέχεια με την βοήθεια πρέσας μορφοποιήθηκαν σε πολύ λεπτά δισκία ( $\sim 15 \text{ mg/cm}^2$ ). Πριν την ανάλυση έλαβε χώρα προκατεργασία όλων των δειγμάτων στους  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  υπό υψηλό κενό ( $10^{-6} \text{ mbar}$ ) για 1 h με σκοπό να εκροφηθούν πιθανά φυσιοροφημένα σωματίδια (στάδιο ενεργοποίησης). Όλα τα φάσματα συλλέγονται στους  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  έτσι ώστε να αποφύγουμε πιθανή συμπίκνωση της πυριδίνης. Αρχικά συλλέγουμε το φάσμα αναφοράς του ενεργοποιημένου δείγματος. Ακολουθεί το στάδιο της προσρόφησης της πυριδίνης, η οποία εισάγεται σε δόσεις σε χρονική διάρκεια 1 h στους  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Το δείγμα παραμένει στην ίδια θερμοκρασία υπό κενό για άλλα 30 min με σκοπό την εκρόφηση της φυσιοροφημένης πυριδίνης. Στη συνέχεια λαμβάνεται το φάσμα που αντιστοιχεί στους  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ακολουθεί αύξηση της θερμοκρασίας στους  $250$ ,  $350$  και  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  με 30λέπτη επεξεργασία του δείγματος υπό κενό σε κάθε θερμοκρασία με σκοπό την μελέτη της ισχύος των όξινων θέσεων μέσω σταδιακής εκρόφησης της πυριδίνης σε κάθε θερμοκρασία (η λήψη του φάσματος γίνεται κάθε φορά με ψύξη στους  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , έτσι ώστε να είναι συγκρίσιμα όλα τα φάσματα μεταξύ τους).

Τα πειράματα της καταλυτικής πυρόλυσης πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακή μονάδα Σύντομου Χρόνου Επαφής – Αξιολόγησης Μικροενεργότητας (Short Contact Time – Microactivity Test Unit (SCT-MAT) του ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, με χρήση συμβατικής FCC VGO τροφοδοσίας προμηθευμένη από συνεργαζόμενο διυλιστήριο. Η μονάδα SCT-MAT είναι πλήρως αυτοματοποιημένη και εφοδιασμένη με εμβολικής ροής αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Τα πειράματα καταλυτικής πυρόλυσης πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικά επίπεδα μετατροπής μεταβάλλοντας το λόγο καταλύτη/ελαίου (C/O) σε εύρος 2-2.5. Η διαφοροποίηση του λόγου (C/O) επιτυγχάνεται διατηρώντας σταθερή (1.5g) την ποσότητα της εισαγόμενης τροφοδοσίας VGO και μεταβάλλοντας τη χρησιμοποιούμενη μάζα καταλύτη (δύο εμπορικών δειγμάτων ZSM-5 ζεολίθου ως έχουν ή των τροποποιημένων ομολόγων τους) Η θερμοκρασία ήταν  $538^\circ\text{C}$ , ενώ ο χρόνος αντίδρασης (διάρκεια έγχυσης τροφοδοσίας με ρυθμό  $7.5 \text{ g/min}$ ) ήταν 12 s. Μετά την έγχυση της τροφοδοσίας ροή  $\text{N}_2$  ( $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) χρησιμοποιήθηκε για τον καθαρισμό της καταλυτικής κλίνης και την απομάκρυνση πιθανώς ροφημένων υδρογονανθράκων. Το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα οδηγείται σε υάλινο υποδοχέα, εμβαπτισμένο σε λουτρό  $0^\circ\text{C}$  για τη συμπίκνωση των υγρών προϊόντων, ενώ τα μη συμπυκνώσιμα αέρια συλλέγονται με τη μέθοδο εκτόπισης νερού. Τόσο τα αέρια όσο και τα υγρά προϊόντα αναλύονται με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας (GC). Για λόγους επαναληψιμότητας κάθε πείραμα πραγματοποιείται τουλάχιστον δύο φορές. Οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν περιλαμβάνουν: SIMDIS για την ανάλυση των υγρών προϊόντων και PIONA για την ανάλυση της σύστασης της βενζίνης.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

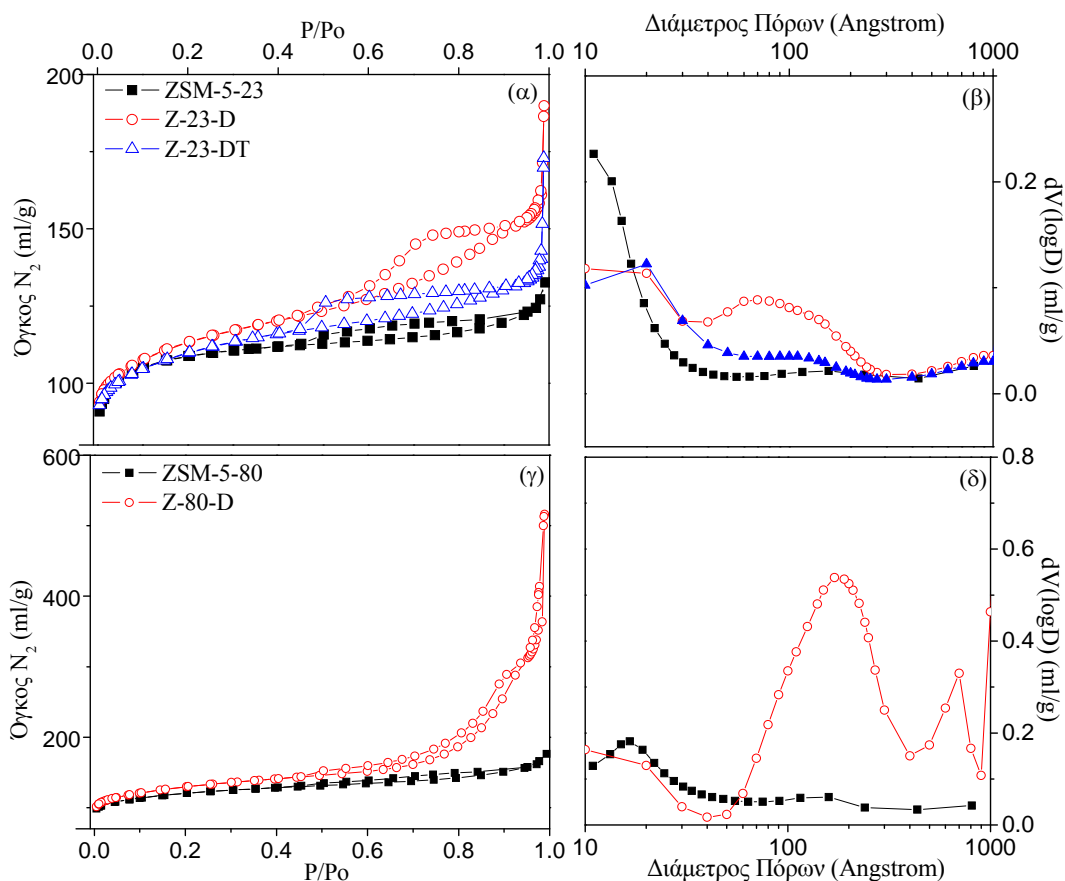
Τα πορώδη χαρακτηριστικά των δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 ενώ στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου καθώς και η αντίστοιχη κατανομή μεγέθους πόρων έπειτα από ανάλυση BJH των δεδομένων προσρόφησης (Σχήμα 1α και 1β αντίστοιχα). Σε όλες τις περιπτώσεις οι τελικοί ζεόλιθοι εμφάνισαν ισόθερμη τύπου I (Σχήμα 1α,γ) που είναι τυπική της δομής ενός μικροπορώδους υλικού και όμοια με αυτή των αντίστοιχων αρχικών εμπορικών ζεόλιθων ZSM-5-23 και ZSM-5-80 με τη διαφορά ότι παρουσίασαν και μία απότομη αύξηση του όγκου του αζώτου σε υψηλές πιέσεις P/Po γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία διασωματιδιακού πορώδους λόγω κενών μεταξύ των σωματιδίων (Σχήμα 1, Πίνακας 1). Το φαινόμενο αυτό ήταν ιδιαίτερα έντονο κατά την τροποποίηση του ζεόλιθου με λόγο SAR=80 υποδηλώνοντας τη δημιουργία μικρότερων κρυστάλλων συγκριτικά με τον ζεόλιθο με μεγαλύτερο ποσοστό Al (SAR=23) (Σχ. 1γ,δ). Γενικά, έχει διαπιστωθεί πως η υψηλή περιεκτικότητα του Al (SAR<50) στην δομή του αρχικού μη τροποποιημένου ζεόλιθου αποτρέπει σε μεγάλο βαθμό την απομάκρυνση του πυριτίου ενώ αντίθετα η πολύ χαμηλή περιεκτικότητα Al (SAR>100) ευνοεί κυρίως τη δημιουργία μακροπόρων λόγω δημιουργίας μικρών κρυστάλλων<sup>[4]</sup>.

Πέρα από το μικροπορώδες και το πορώδες μεταξύ των σωματιδίων, παρατηρήθηκε άνοδος του όγκου του αζώτου σε μερικές πιέσεις 0.4-0.6 γεγονός που οφείλεται στη δημιουργία μεσοπορώδους. Το φαινόμενο αυτό ήταν περισσότερο έντονο στην περίπτωση αποπυριτίωσης/απαργιλίωσης του ZSM-5-23 όπου με παράλληλη χρήση του επιφανειοδραστικού CTAB στο στάδιο της αποπυριτίωσης υπήρξε μετατόπιση σε μικρότερες μερικές πιέσεις φανερώνοντας έτσι και τη δημιουργία μικρότερων μεσοπόρων. Γενικά με όλες τις μεθόδους επετεύχθη η επιθυμητή άνοδος μεσο-μακροπορώδους αλλά και του συνολικού όγκου πόρων φτάνοντας έως και 0.8 ml/g.

**Πίνακας 1.** Πορώδη χαρακτηριστικά των καταλυτών

Καταλύτες	Ειδική Επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g) <sup>1</sup>	Μικρο-πορώδες (m <sup>2</sup> /g)	Μεσο-πορώδες (m <sup>2</sup> /g)	Όγκος πόρων (ml/g) <sup>2</sup>	Όγκος μεσο-πόρων (ml/g) <sup>3</sup>	Όγκος μικρο-πόρων (ml/g) <sup>4</sup>	Όγκος πόρων λόγω υφής (ml/g) <sup>5</sup>
ZSM-5-23	418	362	56	0.205	0.042	0.143	0.020
Z-23-D	429	301	128	0.294	0.111	0.119	0.064
Z-23-DT	419	303	116	0.268	0.083	0.119	0.066
ZSM-5-80	451	330	120	0.273	0.101	0.133	0.039
Z-80-D	478	285	193	0.799	0.278	0.116	0.406

<sup>1</sup>Από μετρήσεις BET πολλαπλών σημείων, <sup>2</sup>υπολογίστηκε σε P/Po=0.99 από ανάλυση V-t plot, <sup>3</sup>όγκος πόρων σε P/Po=0.90-όγκος μικροπόρων, <sup>4</sup> όγκος πόρων σε P/Po=0.1 από ανάλυση V-t plot, <sup>5</sup> όγκος πόρων λόγω υφής = Συνολικός όγκος πόρων-όγκος πόρων σε P/Po=0.90.



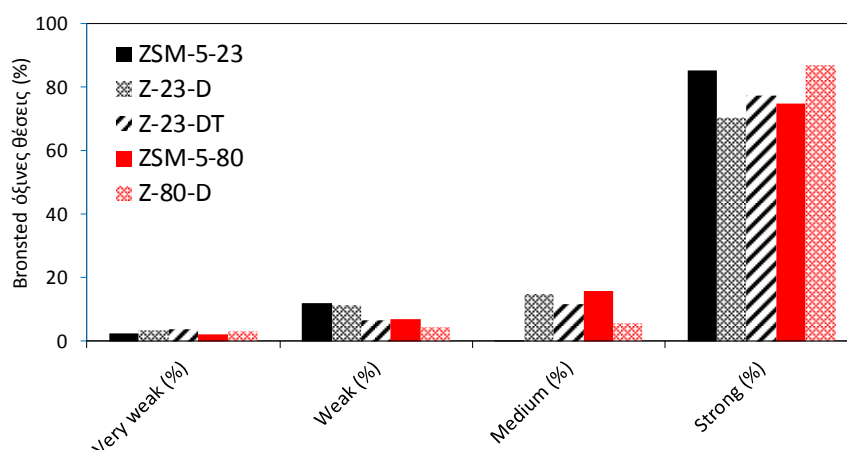
**Σχήμα 1.** Ισοθερμες προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου των τροποποιημένων ζεόλιθων με λόγο SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 23 (α) και 80 (γ) καθώς και η αντίστοιχη κατανομή μεγέθους πόρων τους έπειτα από ανάλυση BJH των δεδομένων προσρόφησης (β,δ).

Μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες των ζεόλιθων στην κατάλυση είναι η οξύτητα. Αυτή μελετήθηκε με πειράματα ρόφησης πυριδίνης και in-situ ανάλυσης FT-IR (Πίνακας 2). Στην

περίπτωση τροποποίησης του ZSM-5-23 παρατηρήθηκε μικρή μείωση στην οξύτητα παρόλο που το ποσοστό του αργιλίου διατηρήθηκε σε παρόμοια επίπεδα, ενώ η χρήση επιφανειοδραστικού μορίου κατά την αποπυριτίωση φαίνεται να ευνοεί τη διατήρηση της οξύτητας σε υψηλότερα επίπεδα. Κατά την αποπυριτίωση του ζεόλιθου μικρότερης περιεκτικότητας σε Al (ZSM-23-80) υπήρξε μικρή αύξηση στο ποσοστό του αργιλίου, η οποία υποδηλώνει και το μεγάλο βαθμό αποπυριτίωσης που υπέστη ο ζεόλιθος. Η μικρή αύξηση στην οξύτητα που παρατηρείται στην περίπτωση αυτή οφείλεται στην αύξηση των Lewis όξινων θέσεων λόγω αύξησης του εξωσκελετικού αργιλίου κατά την τροποποίησή του υλικού. Πέρα από μικρή μείωση και την διαφοροποίηση της αναλογίας των Brønsted/Lewis θέσεων στην περίπτωση των τροποποιημένων ιεραρχικών ζεόλιθων παρατηρήθηκε και μικρή μείωση στην ισχύ τους μετριάζοντας έτσι περαιτέρω την τελική οξύτητα. Εξάιρεση αποτελεί η τροποποίηση του ZSM-5-80 όπου η ισχύς έμεινε στα ίδια επίπεδα με αυτή του αρχικού.

**Πίνακας 2.** Οξύτητα και σύσταση των καταλυτών

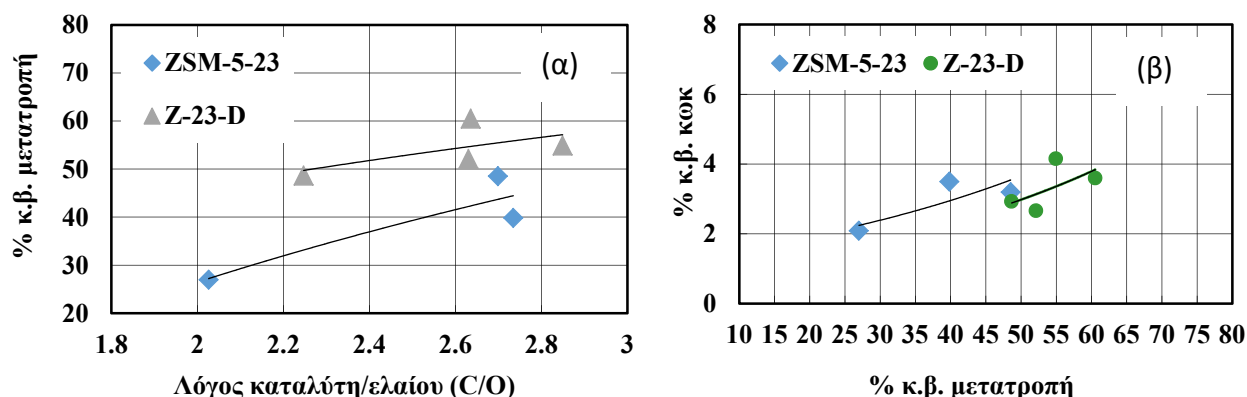
Καταλύτες	ICP-AES		FTIR pyridine (μmol/g)		Λόγος B/L
	Al (%.κ.β.)	Σύνολο	Bronsted	Lewis	
ZSM-5-23	2.81	553.2	429.8	123.4	3.48
Z-23-D	2.69	410.4	332.5	77.9	4.27
Z-23-DT	2.88	499.2	389.9	109.2	3.57
ZSM-5-80	0.85	194.9	171.2	23.7	7.24
Z-80-DT	1.01	228.2	174.3	54.0	3.23



**Σχήμα 2.** Κατανομή ισχύς των Brønsted όξινων θέσεων των αρχικών και των τροποποιημένων ζεόλιθων.

Τα πειράματα αξιολόγησης έδειξαν την άμεση συσχέτιση των τροποποιημένων ιδιοτήτων των ζεολιθικών υλικών με την καταλυτική τους ενεργότητα. Στην περίπτωση του ZSM-5-23 και όπως φαίνεται στο Σχήμα 3 η τροποποίηση του υλικού οδηγεί σε βελτίωση της μετατροπής κατά την καταλυτική πυρόλυση, παρά την ελαφρώς μειωμένη οξύτητα, γεγονός που σχετίζεται με τη δημιουργία μεσοπορώδους που διευκολύνει την προσβασιμότητα στα διαθέσιμα ενεργά κέντρα. Η βελτιωμένη απόδοση του υλικού αποδεικνύεται και με την αντίστοιχη τάση προς μείωση του σχηματιζόμενου κωκ (Σχήμα 4) που αποδίδεται και πάλι σε διευκόλυνση των φαινομένων μεταφοράς των προϊόντων από τους ζεολιθικούς πόρους. Η αυξημένη μετατροπή δεν οφείλεται σε αύξηση της παραγωγής βενζίνης ή ντίζελ, τα επίπεδα των οποίων διατηρούνται σταθερά, ενώ διακρίνεται μια αύξηση στα παραγόμενα LPG (δεν εμφανίζεται εδώ). Στην περίπτωση του ZSM-5-80 παρατηρήθηκε παρόμοια μεταβολή στην απόδοση του υλικού μετά την τροποποίηση του: αύξηση της μετατροπής χωρίς επίδραση στα επίπεδα βενζίνης και ντίζελ και χαμηλότερα επίπεδα

κωκ. Σε κάθε περίπτωση φαίνεται πως η τροποποίηση των υλικών δρα ευεργετικά στην αξιοποίηση μεγαλύτερου ποσοστού της βαρύτερης τροφοδοσίας διατηρώντας την παραγωγή βενζίνη και ντίζελ και χρήζει περαιτέρω μελέτης.



**Σχήμα 3.** Επίδραση της τροποποίησης του εμπορικού ζεολίθου ZSM-5-23 (α) στα επίπεδα % κ.β. μετατροπής συναρτήσει του λόγου C/O και (β) στα επίπεδα % κωκ συναρτήσει της % κ.β. μετατροπής

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η τροποποίηση της αρχικής δομής των εμπορικών ζεολίθων πραγματοποιήθηκε με επιτυχία καθώς σε όλες τις περιπτώσεις επιτεύχθηκε η επιθυμητή δημιουργία μέσο- και μάκρο-πορώδους, διατηρώντας ταυτόχρονα τις όξινες ιδιότητες των αρχικών υλικών σε ικανοποιητικά επίπεδα. Η εισαγωγή μεσοπορώδους δομής ενισχύει την απόδοση των υλικών στην διεργασία καταλυτικής πυρόλυσης μέσω αύξησης της μετατροπής αλλά και μείωσης της απόδοσης σε κωκ, κάτι που σχετίζεται με την αυξημένη προσβασιμότητα στα ενεργά όξινα ζεολιθικά κέντρα.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «Καινοτόμες Καταλυτικές Διεργασίες Αξιοποίησης Κλασμάτων Πετρελαίου Χαμηλής Αξίας για Παραγωγή Αναβαθμισμένων Καυσίμων και Πετροχημικών Πρώτων Υλών-[PROOFF]», και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ 2014-2020), Δράση ΕΡΕΥΝΩ-ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ-ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ (κωδικός έργου: Τ1ΕΔΚ-03057).



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] F.M. Alotaibi, S. González-Cortés, M.F. Alotibi, T. Xiao, H. Al-Megren, G. Yang, P.P. Edwards *Cat.Today* 317 (2018) 86–98.
- [2] A. Demirbas, A. Bafail, A-S. Nizami *Petrol. Sci. Tech.* 34(4) (2016) 303-308.
- [3] X. Hoan Vu, U. Armbruster, A. Martin, *Catalysts* 6 (2016) 183.
- [4] Feliczak-Guzik A. (2018) *Micropor. Mesopor. Mat.* 259: 33-45.