

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΕΝΑΠΟΤΙΘΕΜΕΝΩΝ ΔΗΛΗΤΗΡΙΩΔΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ (Ni, V) ΣΤΗΝ ΟΞΥΤΗΤΑ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ

Α.Χ. Ψαρράς^{1,2}, Ε.Φ. Ηλιοπούλου², Α.Α. Λάππας²

¹*Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης*

²*Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών (Ι.Τ.ΧΗ.Δ.)/Ε.Κ.Ε.Τ.Α.,*

6ο χλμ. Οδού Χαριλάου-Θέρμης, Τ.Θ. 361-Θέρμη, Τ.Κ. 57001 Θεσσαλονίκη,

Τηλ. 2310 498351, Fax: 2310 498380, e-mail: psarras@cperi.certh.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Δείγματα εμπορικού καταλύτη FCC απενεργοποιήθηκαν εργαστηριακά εφαρμόζοντας τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού για την εναπόθεση των μετάλλων (Ni, V) ακολουθούμενη από οξειδαναγωγικούς κύκλους (ReDox) για τη γήρανση των μετάλλων παρουσία ατμού. Σαν μεταβλητές παράμετροι επιλέχθηκαν αφενός το επίπεδο των μετάλλων και αφετέρου η αναλογία του χρόνου αναγωγής προς το χρόνο οξειδωσης των επιμέρους ReDox κύκλων. Η οξύτητα των καταλυτικών δειγμάτων φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από την εναπόθεση των μετάλλων μέσω υγρού εμποτισμού. Επίσης, η παρουσία των μετάλλων κατά τη διάρκεια της διεργασίας απενεργοποίησης σε συνδυασμό με την οξειδωτική τους βαθμίδα φαίνεται καθοριστικής σημασίας για την τελική οξύτητα των εργαστηριακά απενεργοποιημένων δειγμάτων.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παγκόσμια ενεργειακή κρίση απαιτεί στις μέρες μας μια πιο ορθή διαχείριση των υπαρχόντων ενεργειακών πόρων. Η συγκεκριμένη πολιτική εξοικονόμησης ενέργειας επηρεάζει σημαντικά την πετρελαϊκή βιομηχανία απαιτώντας τόσο τη βελτιστοποίηση των υπαρχουσών όσο και την ανάπτυξη νέων εναλλακτικών διυλιστηριακών διεργασιών. Η αναβάθμιση βαριών υπολειμματικών υδρογονανθρακικών κλασμάτων προς ελαφρύτερα κλάσματα υψηλότερης αξίας μέσω της διεργασίας καταλυτικής πυρόλυσης (FCC: Fluid Catalytic Cracking) μπορεί να θεωρηθεί μια πιθανή λύση. Ωστόσο η επεξεργασία τέτοιων τροφοδοσιών δημιουργεί λειτουργικά προβλήματα τόσο στη μονάδα όσο και στον χρησιμοποιούμενο καταλύτη FCC λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης ετεροατόμων και δηλητηριωδών μετάλλων (Ni, V) σε αυτά τα υψηλού σημείου ζέσεως, βαρύτερα κλάσματα.

Το Ni και το V υπάρχουν σε διάφορες συγκεντρώσεις σε όλα τα είδη αργού πετρελαίου, κυρίως με την μορφή πορφυρινικών συμπλόκων. Η κύρια επίδραση του Ni εντοπίζεται στην σημαντική αφυδρογόνωτική του δράση, οδηγώντας στην παραγωγή περισσότερου υδρογόνου και κωκ. Αξίζει να σημειωθεί πως το φρέσκο Ni εμφανίζεται πολύ πιο ενεργό σε σχέση με το «γηρασμένο» (aged) Ni. Το V δρα επίσης σαν καταλύτης αφυδρογόνωσης, αν και είναι γνωστό ότι η αφυδρογόνωτική του δράση είναι τέσσερις φορές μικρότερη από την αντίστοιχη δράση του Ni. Η σημαντικότερη επίδραση του V εντοπίζεται στο ζεολιθικό τμήμα του καταλύτη FCC προκαλώντας την καταστροφή της κρυσταλλικότητας του. Έτσι απαιτούνται νέοι FCC καταλύτες, ανθεκτικότεροι στην καταστροφική δράση των μετάλλων της τροφοδοσίας FCC, καθώς και βελτιωμένες εργαστηριακές διεργασίες για την ορθή αξιολόγηση της απόδοσης των νέων καταλυτών.

Λόγω της πολυπλοκότητας των μηχανισμών απενεργοποίησης, η πρόβλεψη της απόδοσης ενός καταλυτικού συστήματος αποτελεί σήμερα πρόκληση για την πετρελαϊκή βιομηχανία. Συγκεκριμένα απαιτείται προσομοίωση της απενεργοποίησης που συντελείται σε μια βιομηχανική μονάδα καθώς και συνακόλουθη εργαστηριακή αξιολόγηση της καταλυτικής απόδοσης. Έτσι, υπάρχει σήμερα η ανάγκη για ανάπτυξη μιας ρεαλιστικής τεχνικής απενεργοποίησης που θα προσομοιώνει στο εργαστήριο την απενεργοποίηση που πραγματοποιείται στο διυλιστήριο υπό τη συνδυασμένη δράση των μετάλλων, του ατμού, της θερμοκρασίας κτλ. Οι μέθοδοι που εφαρμόζονται σήμερα δεν επιτυγχάνουν ικανοποιητική

προσομοίωση της απενεργοποίησης από τη στιγμή που υπερεκτιμούν την ενεργότητα τόσο του καταλύτη όσο και των δηλητηριωδών μετάλλων [1]. Η διερεύνηση της επίδρασης των εναποτιθέμενων μετάλλων και της οξειδωτικής τους κατάστασης στην οξύτητα των καταλυτών FCC αποτελεί τον κύριο σκοπό της παρούσας μελέτης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε βιομηχανικός καταλύτης FCC (ισορροπίας) υψηλής προσβασιμότητας (HA-Cat). Η προσβασιμότητα (accessibility) είναι μια πολύ σημαντική δομική ιδιότητα, η οποία σχετίζεται με την ευκολία διάχυσης αντιδρώντων και προϊόντων προς και από τα ενεργά κέντρα του καταλύτη αντίστοιχα. Μελετήθηκαν επίσης δείγματα και του αντίστοιχου φρέσκου αφού απενεργοποιήθηκαν εργαστηριακά με εφαρμογή του καθορισμένου πρωτοκόλλου κυκλικής απενεργοποίησης με προπυλένιο (Cyclic Propylene Steaming: CPS), καθώς και σχετικού προηγμένου πρωτοκόλλου (Advanced CPS). Η κυκλική απενεργοποίηση με προπυλένιο προϋποθέτει αρχικά τον υγρό εμποτισμό του καταλύτη με διάλυμα ναφθενικού νικελίου και ναφθενικού βαναδίου σε τολουόλιο. Στη συνέχεια εκτελούνται κύκλοι οξείδωσης και αναγωγής χρησιμοποιώντας μίγμα 50% κ.ο. 4000 ppm SO₂/αέρα- 50% ατμού (οξειδωτική ατμόσφαιρα) και μίγμα 50% κ.ο. 5% C₃H₆ σε N₂ - 50% ατμού (αναγωγική ατμόσφαιρα) αντίστοιχα, ανάμεσα στους οποίους μεσολαβεί στάδιο απογύμνωσης με χρήση μίγματος 50% κ.ο N₂ - 50% ατμού. Η ακολουθία των κύκλων είναι :απογύμνωση-οξείδωση-απογύμνωση-αναγωγή. Στο προηγμένο πρωτόκολλο διαφοροποιείται η ακολουθία των κύκλων και κυρίως η διάρκειά τους δίνοντας έμφαση στο αναγωγικό μέρος [2]. Ο καταλύτης ισορροπίας θα αναφέρεται στο εξής ως E-Cat. Ο απενεργοποιημένος από CPS θα ονομάζεται CPS-HA και ο απενεργοποιημένος από το προηγμένο πρωτόκολλο θα ονομάζεται ADV-CPS-HA. Επιπλέον εφαρμόστηκαν και χρονικά εκτεταμένα πρωτόκολλα εφαρμόζοντας 45 και 60 ReDox κύκλους αντί των 30 που πραγματοποιούνται στα καθιερωμένα αρχικά πρωτόκολλα. Τέλος, και τα δύο πρωτόκολλα (συμβατικό και προηγμένο CPS) εφαρμόστηκαν και απουσία μετάλλων.

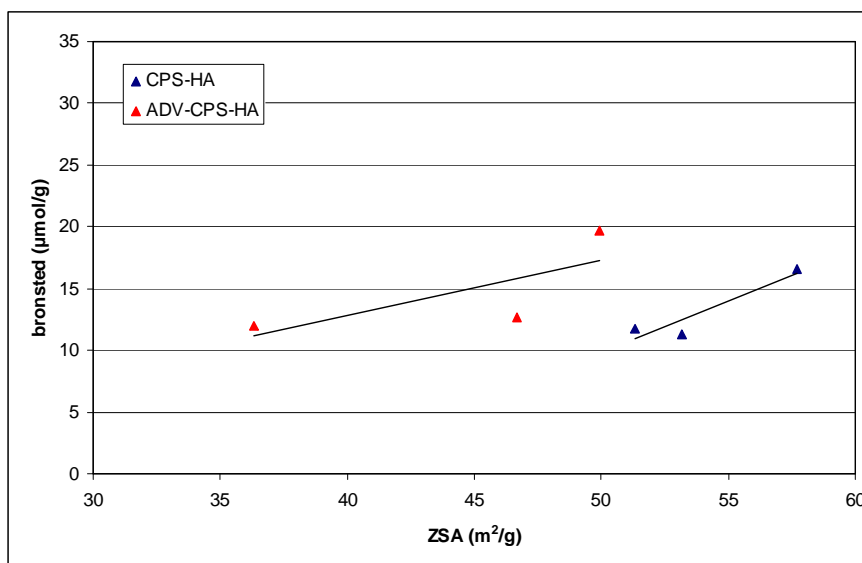
Όλα τα καταλυτικά δείγματα FCC (φρέσκα, βιομηχανικά, αλλά και εργαστηριακά απενεργοποιημένα) χαρακτηρίστηκαν εκτενώς εφαρμόζοντας σειρά μεθόδων χαρακτηρισμού. Συγκεκριμένα μετρήθηκαν η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων (μέγεθος μοναδιαίας κυψελίδας: Unit Cell Size) με τη μέθοδο Περίθλασης Ακτίνων X (XRD,) οι ειδικές επιφάνειες (Total Surface Area, Zeolite Surface Area, Matrix Surface Area) με τη μέθοδο φυσιορόφησης αζώτου (εφαρμογή BET method), η συγκέντρωση των δηλητηριωδών μετάλλων (Ni, V) με τη μέθοδο της στοιχειακής ανάλυσης (ICP-AES). Τέλος, μελετήθηκε και η πολύ κρίσιμη για καταλύτες FCC οξύτητα με εφαρμογή της μεθόδου Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (FTIR) σε συνδυασμό με ρόφησης πυριδίνης. Λεπτομέρειες της πειραματικής διαδικασίας μέτρησης της οξύτητας παρατίθενται σε προηγούμενη εργασία [2].

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

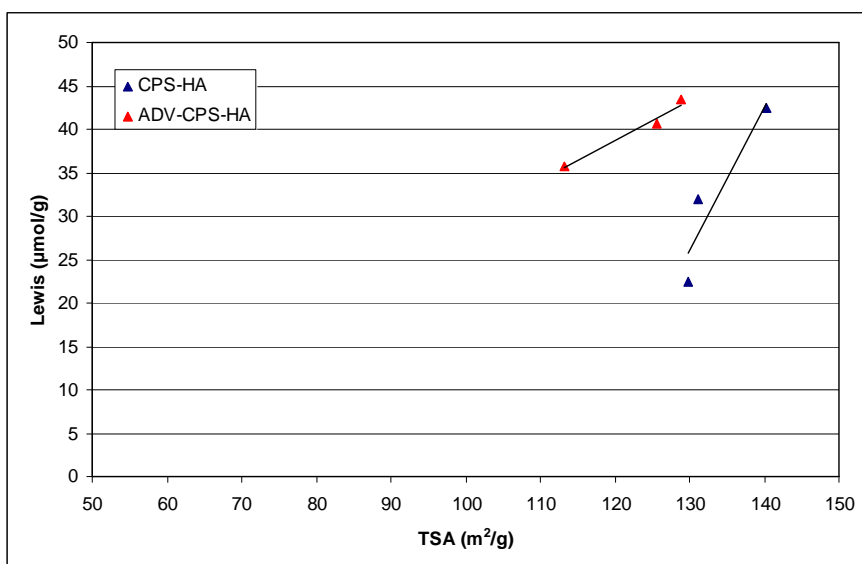
Αρχικά διερευνήθηκε η επίδραση της εναπόθεσης των μετάλλων μέσω της μεθόδου του υγρού εμποτισμού στην οξύτητα του καταλυτικού δείγματος. Για αυτόν ακριβώς το λόγο χαρακτηρίστηκαν καταλυτικά δείγματα αμέσως μετά τον εμποτισμό των μετάλλων και πριν την έναρξη των οξειδαναγωγικών κύκλων. Διαπιστώθηκε έτσι ότι ο εμποτισμός των μετάλλων προκαλεί σημαντική μείωση (της τάξης του 50%) της Brønsted οξύτητας, ενώ παρατηρείται αύξηση της Lewis οξύτητας που πιθανότατα αποδίδεται στη μετατροπή κάποιων Brønsted όξινων θέσεων σε Lewis κατά την έψηση του δείγματος με σκοπό την απομάκρυνση των οργανικών φορέων των μετάλλων. Έτσι, αν και η συνολική απώλεια οξύτητας κυμαίνεται στο 17%, η σπουδαιότητα των σημαντικά μειούμενων Brønsted όξινων κέντρων στη διεργασία καταλυτικής πυρόλυσης καθιστά την μείωση αυτή ακόμα πιο σημαντική.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν δοκιμές των δύο πρωτοκόλλων απενεργοποίησης με το πρωτόκολλο ADV-CPS να περιλαμβάνει μεγαλύτερη διάρκεια του αναγωγικού βήματος έναντι του οξειδωτικού. Επιπλέον, εφαρμόστηκαν και χρονικά εκτεταμένα πρωτόκολλα των δύο μεθόδων ώστε να διερευνηθεί σε μεγαλύτερο βάθος η επίδραση της οξειδωτικής κατάστασης των μετάλλων κατά τη διάρκεια της εργαστηριακής απενεργοποίησης.

Διαπιστώθηκε ότι η διατήρηση για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα των μετάλλων σε ανηγμένη κατάσταση (κατά την εφαρμογή του ADV-CPS πρωτοκόλλου) περιορίζει την απώλεια οξύτητας παρά την ισχυρότερη υδροθερμική απενεργοποίηση που συντελείται. Έτσι, τα ADV-CPS καταλυτικά δείγματα εμφανίζονται με μειωμένες ειδικές επιφάνειες σε σχέση με τα αντίστοιχα CPS, αλλά με υψηλότερες οξύτητες. Παρατηρείται λοιπόν (Σχήματα 1 και 2) μια μεταβολή των ιδιοτήτων των καταλυτικών δειγμάτων προς την επιθυμητή κατεύθυνση, καθώς τα δείγματα ισορροπίας (στόχος προσομοίωσης) εμφανίζουν σημαντική οξύτητα σε σημαντικά περιορισμένη ειδική επιφάνεια. Στη συνέχεια εφαρμόστηκαν και τα δύο πρωτόκολλα (CPS και ADV-CPS) απουσία των μετάλλων, ώστε να διαπιστωθεί η επίδρασή τους στη διαδικασία της απενεργοποίησης. Οι μετρούμενες διαφορές στην οξύτητα παρατίθενται στον πίνακα 1.



Σχήμα 1. Συσχέτιση οξύτητας Brønsted με ειδική επιφάνεια ζεολίθου των δειγμάτων από όλες τις δοκιμές CPS και ADV-CPS.



Σχήμα 2. Συσχέτιση οξύτητας Lewis με ολική ειδική επιφάνεια των δειγμάτων από όλες τις δοκιμές CPS και ADV-CPS.

Πίνακας 1. Διαφορές στην οξύτητα μεταξύ των δύο πρωτοκόλλων (CPS και ADV-CPS) παρουσία και απουσία μετάλλων

Διαφορά μετρούμενης οξύτητας Συνθήκες	ADV-CPS - CPS	
	Παρουσία Μετάλλων	Απουσία Μετάλλων
Brønsted (μmol/g)	3.02	-1.11
Lewis (μmol/g)	1.09	-5.27

Παρατηρήθηκε ότι απουσία μετάλλων οι οξύτητες που προκύπτουν από την εφαρμογή του πρωτοκόλλου ADV-CPS είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες κατά την εφαρμογή του πρωτοκόλλου CPS (Πίνακας 1). Διαφαίνεται λοιπόν ότι χωρίς την παρουσία μετάλλων, όπου ο μηχανισμός της υδροθερμικής απενεργοποίησης είναι αποκλειστικά υπεύθυνος για την μείωση των ειδικών επιφανειών και της οξύτητας, το καταλυτικό δείγμα από την εφαρμογή του πρωτοκόλλου ADV-CPS εμφανίζει χαμηλότερες οξύτητες από το αντίστοιχο του πρωτοκόλλου CPS. Αυτό ήταν μάλλον αναμενόμενο λόγω των ισχυρότερων συνθηκών υδροθερμικής απενεργοποίησης που εφαρμόζονται κατά το πρωτόκολλο ADV-CPS. Η ισχυρότερη υδροθερμική απενεργοποίηση αντικατοπτρίζεται και στη μεγαλύτερη μείωση των ειδικών επιφανειών. Απεναντίας, στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν παρουσία των δηλητηριωδών μετάλλων οι διαφορές στις οξύτητες είναι θετικές. Καθώς λοιπόν ο μηχανισμός της υδροθερμικής απενεργοποίησης δεν ευθύνεται για αυτό, το γεγονός αποδίδεται στη δράση των δηλητηριωδών μετάλλων και ειδικότερα του βαναδίου. Η ενισχυμένη διάρκεια του αναγωγικού μέρους του πρωτοκόλλου ADV-CPS ευθύνεται πιθανότατα για την διαφοροποίηση αυτή, καθώς περιορίζεται η καταστροφική δράση του βαναδίου σε σχέση με το συμβατικό πρωτόκολλο CPS. Συνεπώς η διατήρηση των μετάλλων σε ανηγμένη οξειδωτική κατάσταση κατά τη μεγαλύτερη διάρκεια της εργαστηριακής απενεργοποίησης φαίνεται να ενισχύει τη διατήρηση της οξύτητας του δείγματος. Έτσι συντελείται ένα ακόμα βήμα προς την ορθότερη προσομοίωση της πραγματικής απενεργοποίησης που συντελείται σε μια βιομηχανική μονάδα.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνοψίζοντας συμπεραίνουμε ότι και μόνο η εναπόθεση των δηλητηριωδών μετάλλων φαίνεται να επιδρά σημαντικά στην οξύτητα του καταλυτικού δείγματος, καθώς χάνεται περίπου το 50% της οξύτητας Brønsted από την απευθείας δηλητηρίαση των όξινων θέσεων πιθανότατα από ενώσεις του βαναδίου. Επίσης κατά την εφαρμογή των πρωτοκόλλων εργαστηριακής απενεργοποίησης η διατήρηση των μετάλλων σε ανηγμένη κατάσταση κατά το μεγαλύτερο τμήμα της διεργασίας ADV-CPS συντελεί στη μεγαλύτερη διατήρηση της οξύτητας του δείγματος σε σχέση με το αντίστοιχο δείγμα από τη συμβατική μέθοδο CPS. Το γεγονός αυτό παρατηρείται παρά τις ισχυρότερες συνθήκες υδροθερμικής απενεργοποίησης της μεθόδου ADV-CPS που οδηγούν αναπόφευκτα σε μικρότερες ειδικές επιφάνειες. Αυτό συμβαίνει λόγω του περιορισμού της καταστροφικής δράσης κυρίως του V, καθώς αυτό είναι εξαιρετικά πιο κινητικό, αλλά και πιο καταστροφικό στην πλήρως οξειδωμένη του κατάσταση (V+5). Το συμπέρασμα ενισχύεται από τη συμπεριφορά των δειγμάτων κατά την εφαρμογή των πρωτοκόλλων εργαστηριακής απενεργοποίησης απουσία μετάλλων, όπου η υδροθερμική απενεργοποίηση ως αποκλειστικός μηχανισμός απενεργοποίησης οδηγεί σε μικρότερες οξύτητες κατά την εφαρμογή του πρωτοκόλλου ADV-CPS. Διαφαίνεται λοιπόν η σπουδαιότητα της χρονικής διάρκειας του αναγωγικού τμήματος των ReDox κύκλων στην προσπάθεια προσομοίωσης στο εργαστήριο της πραγματικής απενεργοποίησης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A.C. Psarras, E.F. Pliopoulou, L. Nalbandian, A.A. Lappas and C. Pouwels, *Cat. Today* 127(1-4) (2007) 44-53.
- [2] A.C. Psarras, E.F. Pliopoulou, K. Kostaras, A.A. Lappas and C. Pouwels, *Micropor. Mesopor. Mater.* 120 (2009) 141-146