

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΝΑΒΑΘΜΙΣΗΣ ΕΛΑΙΟΥ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ

**Σ. Ανδριανός<sup>1</sup>, Α. Λεμονίδου\*<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

([alemonidou@cheng.auth.gr](mailto:alemonidou@cheng.auth.gr))

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας έρευνας είναι η αναβάθμιση των προϊόντων πυρόλυσης, μέσω της εκλεκτικής διάσπασης του βαριού κλάσματος του ελαίου πυρόλυσης σε ένα μείγμα υδρογονανθράκων στην περιοχή της νάφθας C5-C12, το οποίο δύναται να εισέλθει εκ νέου στην αλυσίδα παραγωγής των πλαστικών. Για την προκαταρκτική μελέτη, η προσομοίωση της σύστασης των προϊόντων πυρόλυσης γίνεται με την χρήση πρότυπων ενώσεων. Ως πρότυπη ένωση, αντιπροσωπευτική των βαριών συστατικών του ελαίου που προέρχεται από την πυρόλυση πολυπροπυλενίου, θεωρήθηκε το κανονικό δεκαεξάνιο. Τα πειράματα αναβάθμισης έλαβαν χώρα σε έναν αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας, με φέρον αέριο είτε το άζωτο είτε το υδρογόνο (P=20 bar), σε θερμοκρασία 300 °C, καθώς και σε έναν αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, σε ένα εύρος θερμοκρασιών και ροών τροφοδοσίας (15% wt κανονικό δεκαεξάνιο σε κανονικό οκτάνιο) (250-350)°C και  $W/F=(0.39-0.8) \frac{g_{καταλ}}{(mol_{τροφοδ}/hr)}$  αντιστοίχως. Αναφορικά με τον αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας, μελετήθηκαν οι επιδράσεις δύο διαφορετικών καταλυτών και διαφορετικού είδους φέροντος αερίου στην συνολική μετατροπή της τροφοδοσίας σε προϊόντα, στην εκλεκτικότητα σε αέρια και υγρά προϊόντα και στην επιμέρους κατανομή των τελικών προϊόντων και των παραφινών, ολεφινών και αρωματικών. Ως καταλύτης βάσης χρησιμοποιήθηκε ο ZSM5 (Si/Al=25), ενώ παρασκευάστηκε επίσης με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού και καταλύτης με ενεργό συστατικό RuO<sub>2</sub> σε ποσοστό 2.15 wt%. Διαπιστώθηκε ότι οι εν λόγω παράμετροι επηρεάζουν σχεδόν γραμμικά την συνολική μετατροπή του δεκαεξανίου, δεν μεταβάλλουν την εκλεκτικότητα σε αέρια και υγρά προϊόντα, προκαλούν μια μετατόπιση της κατανομής των προϊόντων, χωρίς, ωστόσο, να αλλάζει η μορφή της, και αλλάζουν την κατανομή σε παραφίνες, ολεφίνες και αρωματικά. Τέλος, τα πειράματα στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης έλαβαν χώρα παρουσία των καταλυτών Ru/ZSM5 ή ZSM5 και αφορούσαν την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής στην συνολική μετατροπή του δεκαεξανίου, αλλά και στην εκλεκτικότητα σε αέρια και υγρά προϊόντα. Παρατηρήθηκε ότι η μεταβολή της θερμοκρασίας επιδρά σχεδόν με γραμμικό τρόπο στην συνολική μετατροπή του δεκαεξανίου και αλλάζει την εκλεκτικότητα σε αέρια και υγρά προϊόντα, ενώ ο χρόνος παραμονής επιδρά κυρίως στην συνολική μετατροπή του δεκαεξανίου.

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** ZSM5 ζεόλιθος, Ru/ZSM5, καταλυτική πυρόλυση, πολυπροπυλένιο, νάφθα

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μόλυνση του περιβάλλοντος, που προέρχεται από την εκρηκτική αύξηση της παραγωγής των πλαστικών, προκειμένου να ικανοποιηθούν οι όλο και αυξανόμενες ανάγκες της σημερινής κοινωνίας, συνιστά ένα σημαντικό ζήτημα. Σύμφωνα με μια μελέτη του 2022, μόνο το 9% των πλαστικών αποβλήτων υφίστανται ανακύκλωση<sup>[3]</sup>. Επομένως, κρίνεται επιτακτική η ανάγκη εύρεσης λύσεων για την αντιμετώπιση της εν λόγω κατάστασης. Τα πλαστικά που λαμβάνονται από μηχανικές μεθόδους ανακύκλωσης είναι κατώτερης ποιότητας και χαρακτηρίζονται από υψηλότερο μοναδιαίο κόστος παραγωγής συγκριτικά με τα πρωτογενή πλαστικά<sup>[2]</sup>. Ένας εναλλακτικός τρόπος διαχείρισης των πλαστικών αποβλήτων είναι η χημική ανακύκλωσή τους, με την διεργασία της πυρόλυσης να διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο. Η πυρόλυση ορίζεται ως η θερμική αποσύνθεση των πλαστικών, απουσία οξυγόνου και λαμβάνει χώρα σε ένα εύρος θερμοκρασιών,

το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 300-600 °C. Ωστόσο, η ποιότητα του προκύπτοντος ελαίου είναι ακατάλληλη, ώστε αυτό να χρησιμοποιηθεί απευθείας ως καύσιμο<sup>[4]</sup>. Ως εκ τούτου, είναι αναγκαία η αναβάθμιση του ελαίου, ώστε αυτό να αποτελέσει ένα εναλλακτικό καύσιμο ή τροφοδοσία για τις ήδη υπάρχουσες μονάδες ατμοαναμόρφωσης των διυλιστηρίων προς περαιτέρω μετατροπή σε μονομερή πλαστικών. Η θερμική αναβάθμιση παρεμποδίζει την μετατροπή των βαριών υδρογονανθράκων, εξαιτίας του τυχαίου μηχανισμού διάσπασης και συνεπώς συνιστάται η χρήση καταλυτών<sup>[5]</sup>. Παράλληλα, με την χρήση καταλυτών μειώνεται και η θερμοκρασία της παραπάνω διάσπασης και ταυτόχρονα επιτυγχάνεται περισσότερη ευελιξία στην διαμόρφωση της κατανομής των προϊόντων, που μπορεί να αποδοθεί στην οξύτητα και στην εκλεκτικότητα του καταλύτη για παραγωγή συγκεκριμένων προϊόντων<sup>[8]</sup>. Στην περίπτωση της καταλυτικής αναβάθμισης, οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι καταλύτες είναι ζεόλιθοι, άμορφοι αργιλίου-πυριτίου, φρέσκοι FCC καταλύτες, MCM-41 και άλλοι<sup>[7]</sup>. Μεταξύ αυτών, οι ζεόλιθοι είναι αυτοί που έχουν μελετηθεί περισσότερο, εξαιτίας της οξύτητάς τους, που είναι κρίσιμη για τις αντιδράσεις διάσπασης, της κρυσταλλικότητάς και της μικροπορώδους δομής τους.

Στις σχετικές μελέτες, που βρέθηκαν από την βιβλιογραφία, η καταλυτική πυρόλυση αναβάθμισης του ελαίου των πλαστικών πραγματοποιούνταν είτε σε ατμόσφαιρα αζώτου, είτε σε ατμόσφαιρα υδρογόνου. Παρόλα αυτά, στην πρώτη περίπτωση παρατηρείται ο σχηματισμός περισσότερων ανεπιθύμητων ελαφριών υδρογονανθράκων, μακριά από την περιοχή της νάφθας (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>), η οποία είναι πολύτιμη, μιας και αυτή συμβάλλει στην εκπλήρωση του τελικού στόχου της χημικής ανακύκλωσης. Επιπροσθέτως, παρουσία υδρογόνου, μειώνονται οι ενεργειακές απαιτήσεις της πυρόλυσης, αφού αυτή δύναται να πραγματοποιηθεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία<sup>[1]</sup>. Από την άλλη, στην πρώτη περίπτωση, το κόστος της πρώτης ύλης που χρησιμοποιείται είναι αρκετά χαμηλότερο συγκριτικά με αυτό της δεύτερης περίπτωσης. Στην πυρόλυση παρουσία υδρογόνου, εκτός από τους καταλύτες, που προαναφέρθηκαν, έχουν χρησιμοποιηθεί καταλύτες, οι οποίοι προέκυψαν από την προσθήκη πολύτιμων μετάλλων, όπως Pt και Ru σε όξινα υποστρώματα. Μάλιστα, η πυρόλυση, παρουσία υδρογόνου, με χρήση καταλυτών ρουθηνίου, έχει εφαρμοστεί επιτυχώς για την εκλεκτική αναβάθμιση του ελαίου των πλαστικών, περιορίζοντας αντιδράσεις ισομερείωσης και τον σχηματισμό ακόρεστων ενώσεων<sup>[6]</sup>.

Στόχος της παρούσας μελέτης είναι η καταλυτική αναβάθμιση των προϊόντων πυρόλυσης μέσω της εκλεκτικής διάσπασης του βαριού κλάσματος του ελαίου πυρόλυσης σε ένα μίγμα υδρογονανθράκων στην περιοχή της νάφθας. Η προσομοίωση του ελαίου πυρόλυσης έλαβε χώρα, χρησιμοποιώντας πρότυπες ενώσεις, οι οποίες απαντώνται, ως επί το πλείστον, στο έλαιο πυρόλυσης του πολυπροπυλενίου. Ως πρότυπη ένωση θεωρήθηκε το κανονικό δεκαεξάνιο. Οι αντιδράσεις αναβάθμισης γίνονται σε αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας και σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, σε αδρανή (N<sub>2</sub>) ή αναγωγική ατμόσφαιρα (H<sub>2</sub>). Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι ο ζεόλιθος ZSM5 (Si/Al=25) και ο δι-λειτουργικός καταλύτης Ru/ZSM5 (Si/Al=25) περιεκτικότητας 2.15 wt% σε ενεργό μέταλλο.

## ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει: α) σύνθεση του καταλύτη Ru/ZSM5 (Si/Al=25), β) αντίδραση αναβάθμισης δεκαεξανίου σε αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας και σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης και γ) ανάλυση αερίων και υγρών προϊόντων.

### Σύνθεση καταλύτη Ru/ZSM5 (Si/Al=25)

Η σύνθεση του καταλύτη πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού 2.15 % wt ενεργού μετάλλου Ru στο όξινο υπόστρωμα ZSM5 (Si/Al=25, Zeolyst 5524-G). Για τον σκοπό αυτό, ένα υδατικό διάλυμα που περιείχε την πρόδρομη ένωση του ρουθηνίου Ruthenium(III) nitrosyl nitrate (N<sub>4</sub> O<sub>10</sub> Ru) και το υπόστρωμα ZSM5 (Si/Al=25), τοποθετήθηκε σε περιστροφικό

εξατμιστήρα υπό κενό, όπου θερμάνθηκε στους 85°C για μία ώρα περίπου. Εν συνεχεία, το δείγμα ξηράνθηκε για 18 ώρες στους 120°C. Ακολούθησε η πύρωση που πραγματοποιήθηκε στους 500°C για 3 ώρες υπό συνεχή ροή αέρα.

#### Αντίδραση καταλυτικής διάσπασης δεκαεξανίου

Σε αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας, συνολικού όγκου 474 mL, εισάγονται 100 mL κανονικού δεκαεξανίου καθαρότητας 99.9 % και 3 g καταλύτη, ο οποίος με την σειρά του έχει προηγουμένως υποστεί ξήρανση για μία ώρα στους 120°C και μετέπειτα λειοτρίβηση. Μετά την πλήρωση του αντιδραστήρα, πραγματοποιείται εκπλυση με ροή αζώτου ή υδρογόνου, προκειμένου να απομακρυνθεί το περιεχόμενο οξυγόνο και ακολουθεί ο έλεγχος των διαρροών. Στην συνέχεια, ο αντιδραστήρας πληρώνεται εκ νέου με άζωτο ή υδρογόνο έως η πίεση να είναι ίση με 20 bar. Στο σημείο αυτό ενεργοποιούνται ο θερμομαντικός μανδύας, ο αναδευτήρας και το σύστημα ψύξης του αντιδραστήρα και παράλληλα καταγράφεται η θερμοκρασία του περιβάλλοντος χώρου. Η θερμοκρασία του μανδύα ορίζεται στους 300°C. Το πείραμα διαρκεί 2 ώρες και κάθε μία ώρα καταγράφεται η ένδειξη του μανομέτρου. Μετά το πέρας των 2 ωρών, απενεργοποιούνται τα συστήματα θέρμανσης, ανάδευσης και ψύξης και ακολουθεί η ψύξη του αντιδραστήρα, σε λουτρό πάγου, μέχρι την αρχική θερμοκρασία περιβάλλοντος, και συλλέγονται τα παραγόμενα αέρια. Τέλος, συλλέγονται τα υγρά προϊόντα και διαχωρίζεται μετά από κατάλληλη διαδικασία ο χρησιμοποιημένος καταλύτης.

Σχετικά με τον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, αυτός πληρώνεται με 0.4 g quartz και με ένα μείγμα καταλύτη και quartz ( $m_{cat}/m_{quartz} = 0.1$ ), το οποίο προηγουμένως έχει υποστεί ξήρανση στους 120 °C. Μετά τον έλεγχο των διαρροών, ρυθμίζεται η ροή του αζώτου (29-58)  $cc/min$  και της τροφοδοσίας (0.09-0.185)  $cc/min$ , η οποία περιέχει 15 % wt κανονικό δεκαεξάνιο σε κανονικό οκτάνιο. Ακολουθως, ορίζονται οι θερμοκρασίες προθέρμανσης τροφοδοσίας και του αντιδραστήρα και μόλις αυτές σταθεροποιηθούν ξεκινά το πείραμα. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα στην αέρια φάση σε θερμοκρασίες (250-350) °C. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα γίνεται online ανάλυση των αερίων, ενώ τα υγρά προϊόντα, τα οποία βρίσκονται σε γυάλινο υποδοχέα, ο οποίος με την σειρά του είναι εμβαπτισμένος σε λουτρό ψύξης στους -1°C, συλλέγονται στον τέλος του πειράματος και ζυγίζονται. Τέλος, απομακρύνεται και κοσκινίζεται το μείγμα καταλύτη-quartz. Ο χρησιμοποιημένος καταλύτης, που ανακτήθηκε, ζυγίζεται και αποθηκεύεται.

#### Ανάλυση αερίων και υγρών προϊόντων

Η ανάλυση των αερίων προϊόντων έλαβε χώρα τόσο σε αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) Agilent 7890 B με στήλες Porapak Q, MS-5A/TCD, όσο και σε αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) Agilent 7890A με στήλη Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl. Στην πρώτη περίπτωση ανιχνεύονται το άζωτο ή το υδρογόνο και οι υδρογονάνθρακες μέχρι 3 άτομα άνθρακα. Στην δεύτερη περίπτωση ανιχνεύονται οι υδρογονάνθρακες μέχρι 8 άτομα άνθρακα.

Η ανάλυση των υγρών προϊόντων επίσης έλαβε χώρα σε αέριο χρωματογράφο ιονισμού φλόγας με στήλη HP5. Διαχωρίζονται όλοι οι υδρογονάνθρακες που περιέχουν από 5 έως και 20 άτομα άνθρακα. Τα υγρά προϊόντα, πριν εισαχθούν στον χρωματογράφο αραιώνονται έως 2% wt σε διαλύτη CS<sub>2</sub>. Σε επιλεγμένα πειράματα πραγματοποιήθηκε χρωματογραφική ανάλυση PIONA για την εύρεση της κατανομής των παραφινών, ισοπαραφινών, ολεφινών, κυκλοπαραφινών και αρωματικών στα υγρά προϊόντα.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### Αντιδραστήρας ασυνεχούς λειτουργίας

Στον αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας, όπου οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν υπό πίεση 20bar σε υγρή φάση, μελετήθηκαν οι επιδράσεις του είδους του φέροντος αερίου και του είδους του καταλύτη στην συνολική μετατροπή κατά βάρος του κανονικού δεκαεξανίου, στην εκλεκτικότητα κατά βάρος σε υγρά και αέρια προϊόντα και στην κατανομή των προϊόντων και των παραφινών, ολεφινών και αρωματικών.

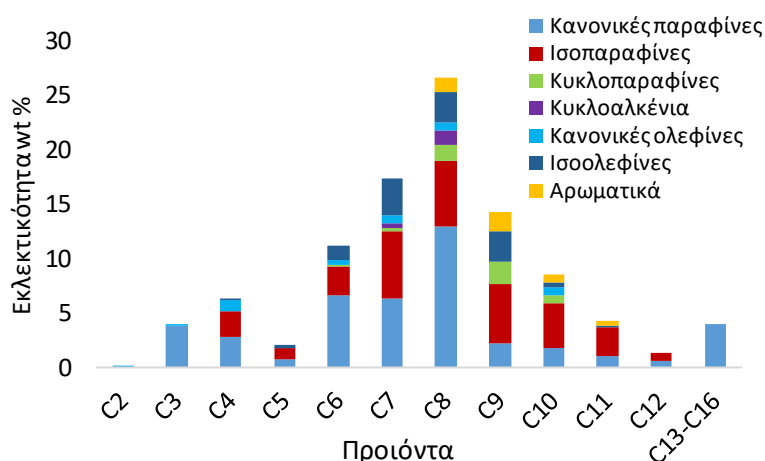
Αναφορικά με την επίδραση των εν λόγω παραμέτρων στην συνολική μετατροπή του κανονικού δεκαεξανίου, αυτή παρουσιάζεται στον Πίνακα 1. Όπως φαίνεται, η παρουσία τόσο του ρουθηνίου, όσο και του υδρογόνου, προκαλούν μια σχεδόν γραμμική αύξηση στην συνολική μετατροπή του δεκαεξανίου. Πιο συγκεκριμένα, η παρουσία υδρογόνου, με καταλύτη ZSM5, οδηγεί σε διπλασιασμό της συνολικής μετατροπής, συγκριτικά με την περίπτωση, κατά την οποία χρησιμοποιείται το άζωτο. Η ίδια τάση διαπιστώνεται και με την χρήση του καταλύτη Ru/ZSM5 έναντι του ZSM5. Εν τέλει, η μεγαλύτερη μετατροπή, που επιτεύχθηκε, είναι ίση με 61.9 % wt, παρουσία του καταλύτη Ru/ZSM5 και σε ατμόσφαιρα υδρογόνου.

Σχετικά με την εκλεκτικότητα, οι παράμετροι, που μελετήθηκαν, φαίνεται ότι δεν επηρεάζουν σημαντικά την εκλεκτικότητα κατά βάρος σε υγρά και αέρια προϊόντα. Μάλιστα, η εκλεκτικότητα σε αέρια προϊόντα είναι περίπου ίση με 10 % wt, ενώ η εκλεκτικότητα σε υγρά προϊόντα ανέρχεται σε 90 % wt, γεγονός που συνάδει απόλυτα με τον στόχο της μελέτης. Στο σημείο αυτό επισημαίνεται ότι ως αέρια προϊόντα λογίζονται οι υδρογονάνθρακες των οποίων ο αριθμός ατόμων άνθρακα κυμαίνεται μεταξύ 1 και 4.

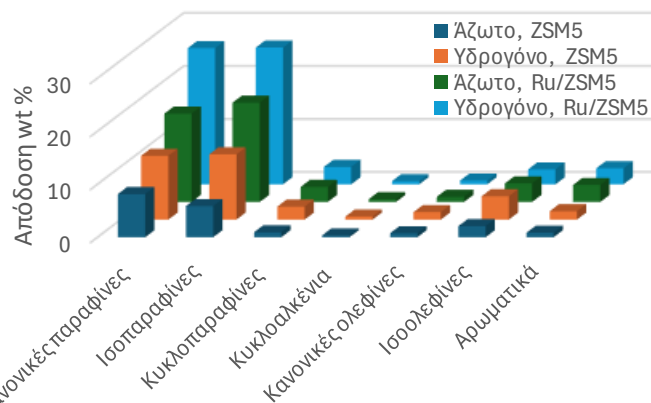
Τέλος, παρουσιάζονται η ανάλυση PIONA για το πείραμα το οποίο πραγματοποιείται παρουσία καταλύτη ZSM5 σε ατμόσφαιρα αζώτου (Σχήμα 1) και οι κατανομές των παραφινών, ισοπαραφινών, ολεφινών, κυκλοπαραφινών και αρωματικών για όλους εν λόγω συνδυασμούς καταλύτη και φέροντος αερίου (Σχήμα 2). Από το Σχήμα 1 είναι φανερό πως η πλειοψηφία των προϊόντων είναι κανονικές παραφίνες και ισοπαραφίνες με αριθμό ατόμων άνθρακα από 6 έως και 11, ενώ οι ολεφίνες κατέχουν ένα μικρό ποσοστό. Παρόμοιες τάσεις έχουν προκύψει και για τις υπόλοιπες περιπτώσεις, με την διαφορά ότι η παρουσία του υδρογόνου προκαλεί μια μετατόπιση

Πίνακας 1. Επίδραση του συνδυασμού καταλύτη και φέροντος αερίου στην συνολική μετατροπή

Συνδυασμός καταλύτη και φέροντος αερίου	Συνολική μετατροπή wt % του δεκαεξανίου
Ατμόσφαιρα H <sub>2</sub> και καταλύτης Ru/ZSM5	61.9
Ατμόσφαιρα N <sub>2</sub> και καταλύτης Ru/ZSM5	46.4
Ατμόσφαιρα H <sub>2</sub> και καταλύτης ZSM5	34.8
Ατμόσφαιρα N <sub>2</sub> και καταλύτης ZSM5	19



Σχήμα 1. Κατανομή ατόμων άνθρακα προϊόντων για ατμόσφαιρα αζώτου και καταλύτη ZSM5



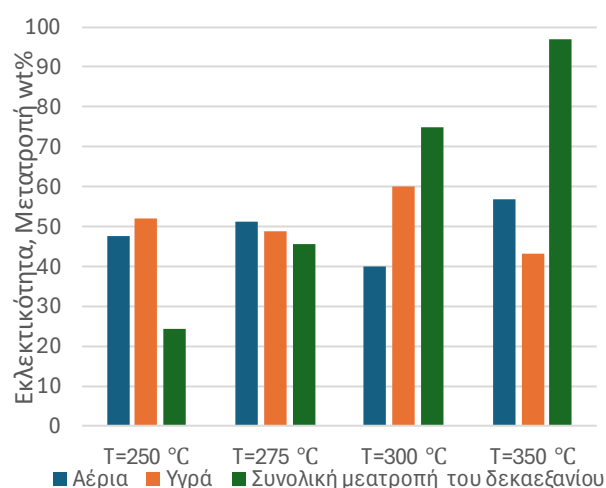
Σχήμα 2. Κατανομή σε παραφίνες, ολεφίνες και αρωματικά

της κατανομής σε πιο ελαφρούς υδρογονάνθρακες και η παρουσία του ρουθηνίου εμφανίζει υψηλή εκλεκτικότητα σε μεθάνιο. Η κυριαρχία των παραφινών έναντι των ολεφινών αποδεικνύεται και στο Σχήμα 2. Ενδεικτικά, η παρουσία του υδρογόνου και του ρουθηνίου προκαλούν μια γραμμική αύξηση της απόδοσης wt % σε κανονικές παραφίνες, ισοπαραφίνες, κυκλοπαραφίνες και σε αρωματικά και δεν επηρεάζουν τις αποδόσεις wt % σε κυκλοαλκένια, κανονικές ολεφίνες και σε ισοολεφίνες, οι οποίες σε όλες τις περιπτώσεις είναι ίσες με 0.5 wt %, 1 wt %, 3.2 wt % και 4.7 wt % αντιστοίχως.

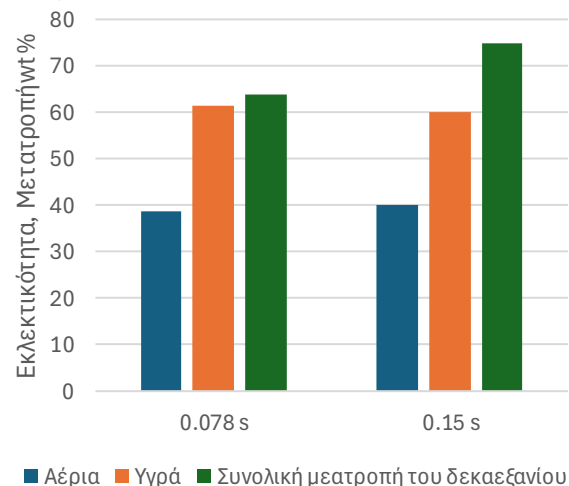
Η μεγάλη διαφορά μεταξύ των αποδόσεων wt % σε παραφίνες και ολεφίνες οφείλεται στο γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας ασυνεχούς λειτουργίας, ο οποίος χαρακτηρίζεται από υψηλό χρόνο παραμονής των αντιδρώντων, ικανό για την υδρογόνωση των ολεφινών και ότι εφαρμόστηκε ένας δι-λειτουργικός καταλύτης, ο οποίος ευνοεί τον σχηματισμό κορεσμένων ενώσεων, εξαιτίας της προσθήκης του ενεργού μετάλλου, και ταυτοχρόνως συμβάλλει στην καταστολή πρόδρομων ενώσεων του κωκ, όπως οι πολυαρωματικές ενώσεις<sup>[6]</sup>.

### Αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας

Στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης μελετήθηκε, σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, η επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής στην συνολική μετατροπή του κανονικού δεκαεξανίου, αλλά και στην εκλεκτικότητα σε αέρια και υγρά προϊόντα. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε σε ένα εύρος θερμοκρασιών και ροών αζώτου και τροφοδοσίας μεταξύ (250-350)°C, (29-58)  $CC/min$  και (0.09-0.185)  $CC/min$  αντιστοίχως, με προσθήκη 25 mg καταλύτη ZSM5 ή Ru/ZSM5. Από τα πειράματα αυτά προέκυψαν δύο διαγράμματα (Σχήμα 3, Σχήμα 4). Από την χρήση και των δύο καταλυτών διαπιστώνεται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνεται η συνολική μετατροπή κατά βάρος του δεκαεξανίου. Ταυτοχρόνως, η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση της κατά βάρος εκλεκτικότητας σε αέρια προϊόντα και μείωση της εκλεκτικότητας σε υγρά προϊόντα. Αναφορικά με τον χρόνο παραμονής, με την χρήση και των δύο καταλυτών, η αύξησή του επιφέρει γραμμική αύξηση της συνολικής μετατροπής wt % του δεκαεξανίου και ως εκ τούτου είναι αναμενόμενο να παρατηρηθεί μεγαλύτερη παραγωγή αερίων, όπως και έγινε, αλλά σε αρκετά περιορισμένο βαθμό. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην μηδαμινή επίδραση του χρόνου παραμονής, σε χρόνους μικρότερους από 0.15 s, στην κατανομή υγρής και αέριας φάσης. Η συνεισφορά του ρουθηνίου διαπιστώθηκε κυρίως στις χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης, μιας και παρατηρήθηκε υψηλότερη συνολική μετατροπή wt % του δεκαεξανίου, γεγονός που συνεπάγεται και υψηλότερη εκλεκτικότητα σε αέρια προϊόντα.



Σχήμα 3. Επίδραση της θερμοκρασίας στην συνολική μετατροπή του δεκαεξανίου και στην κατανομή αέριας και υγρής φάσης με καταλύτη Ru/ZSM5



Σχήμα 4. Επίδραση του χρόνου παραμονής στην συνολική μετατροπή του δεκαεξανίου και στην κατανομή αέριας και υγρής φάσης με καταλύτη Ru/ZSM5

## Συμπεράσματα

Από τα προαναφερθέντα, συμπεραίνεται ότι η εκλεκτική διάσπαση του δεκαεξανίου, πρότυπη ένωση του ελαίου πυρόλυσης του πολυπροπυλενίου, είναι εφικτή τόσο σε αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας, όσο και σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας. Παρόλα αυτά, οι παραπάνω τύποι αντιδραστήρων εμφανίζουν αρκετές διαφορές. Χαρακτηριστικά, στον αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας η εκλεκτικότητα σε παραφίνες και ισοπαραφίνες είναι υψηλότερη συγκριτικά με τον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης και συνεχούς λειτουργίας. Επίσης, αναφορικά με την κατανομή των προϊόντων, αυτή είναι μετατοπισμένη προς πιο ελαφριούς υδρογονάνθρακες στην περιοχή C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, στην περίπτωση του αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας. Αυτό δεν συμβαίνει στον αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας, στον οποίο η πλειοψηφία των υδρογονανθράκων ανήκει στην περιοχή της νάφθας. Επιπλέον, σημαντική είναι και η διαφορά των κατανομών της αέριας και της υγρής φάσης μεταξύ των δύο αντιδραστήρων. Μάλιστα, στον αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας η εκλεκτικότητα σε υγρά προϊόντα είναι ίση με 90 % wt ενώ στον αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας ανέρχεται σε 55 % wt. Ακόμα, επισημαίνεται ότι στον αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας η αντίδραση λαμβάνει χώρα στην υγρή φάση, ενώ στον αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας η αντίδραση τελείται στην αέρια φάση. Αξίζει τέλος να σημειωθεί ότι στον αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας επιτυγχάνονται υψηλότερη μετατροπή wt % του δεκαεξανίου και μεγαλύτερες τιμές παραγωγικότητας συγκριτικά με τον αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας. Πιο συγκεκριμένα, για τον αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας, οι τιμές των παραγωγικότητων, χρησιμοποιώντας καταλύτη ZSM5 και Ru/ZSM5 είναι  $2.04 \frac{gr_{\text{προϊόντων}}}{gr_{\text{καταλ}} \times \omega\text{ρά}}$  και

5.33  $\frac{gr_{\text{προϊόντων}}}{gr_{\text{καταλ}} \times \omega\text{ρά}}$  αντιστοίχως. Για τον αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας οι ανάλογες τιμές είναι: 19.31  $\frac{gr_{\text{προϊόντων}}}{gr_{\text{καταλ}} \times \omega\text{ρά}}$  και 28.11  $\frac{gr_{\text{προϊόντων}}}{gr_{\text{καταλ}} \times \omega\text{ρά}}$ .

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την περάτωση της έρευνας αποδίδονται ιδιαίτερες ευχαριστίες σε όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Καυσίμων και Υδρογονανθράκων (ΕΠΚΥ) του Ινστιτούτου Τεχνικής των Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ) για τις χρωματογραφικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Du, J. et al. (2023), Nature Nanotechnology, 18(7), pp. 772–779.
- [2] GarcíA, J.M. (2016), Chem, 1(6), pp. 813–815.
- [3] Global Plastics Outlook (2024). [https://www.oecd-ilibrary.org/environment/data/global-plastic-outlook\\_c0821f81-en](https://www.oecd-ilibrary.org/environment/data/global-plastic-outlook_c0821f81-en) (Accessed: April 20, 2024).
- [4] Lee, K.-H. (2009), Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 85(1–2), pp. 372–379.
- [5] Lee, K.-H. (2012), Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 94, pp. 209–214.
- [6] Lee, W. et al. (2022), Nature Communications, 13(1).
- [7] Miskolczi, N., Bartha, L. and Déak, Gy. (2006), Polymer Degradation and Stability, 91(3), pp. 517–526.
- [8] Rodríguez, E.C. et al. (2019, Waste Management, 93, pp. 162–172.