

# ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΟΞΥΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Pt ΣΤΗΝ ΥΔΡΟΓΟΝΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ κ-ΔΕΚΑΕΞΑΝΙΟΥ

Ε.Φ. Ηλιοπούλου<sup>1,\*</sup>, Ε. Ηρακλέους<sup>1</sup>, Α.Α. Λάππας<sup>1</sup>,  
N. Linares<sup>1</sup>, J. Garcia Martinez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων & Υδρογονανθράκων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ  
<sup>2</sup>Molecular Nanotechnology Lab., Department of Inorganic Chemistry, University of Alicante  
\*e-mail: eh@cperi.certh.gr

Λέξεις κλειδιά: κ-δεκαεξάνιο, υδρογονοκατεργασία, καταλύτες Pt, οξύτητα, μεσοπορώδες

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μεγάλο είναι τελευταία το ερευνητικό ενδιαφέρον για τη διεργασία αεριοποίησης βιομάζας και τη συνακόλουθη Fischer–Tropsch (FT) αντίδραση ως μιας πολλά υποσχόμενη εναλλακτική μέθοδο για την παραγωγή καυσίμων από ανανεώσιμες πηγές. Η διεργασία F-T οδηγεί στην παραγωγή F-T κηρών (waxes), τα οποία και αναβαθμίζονται στη συνέχεια μέσω υδρογονοκατεργασίας. Η υδρογονοκατεργασία πραγματοποιείται πάνω σε δι-λειτουργικούς καταλύτες που περιλαμβάνουν ένα συστατικό υπεύθυνο για αντιδράσεις υδρογόνωσης-αφυδρογόνωσης (συνήθως ένα ευγενές μέταλλο σε υψηλή διασπορά), στηριζόμενο πάνω σε ένα όξινο υπόστρωμα, υπεύθυνο για τις αντιδράσεις πυρόλυσης/ισομερίωσης. Σε έναν ιδανικό καταλύτη, ο ισορροπημένος σχεδιασμός των δύο λειτουργιών είναι απαραίτητος για την τελική παραγωγή καυσίμου με υψηλό αριθμό κετανίου (γραμμικά αλκάνια) και ταυτόχρονα ικανοποιητικές ιδιότητες ψυχρής ροής (διακλαδισμένα αλκάνια) [1-3]. Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η διερεύνηση της επίδρασης των ιδιοτήτων οξύτητας και μεσοπορώδους μιας σειράς καταλυτών Pt, στηριζόμενων σε συμβατικό ή τροποποιημένο (μεσοπορώδη) ζεόλιθο ZSM-5 ή και μια εμπορική, μεσοπορώδη αλουμινο-πυριτία στην αντίδραση υδρογονοπυρόλυσης F-T κηρών, χρησιμοποιώντας κ-δεκαεξάνιο ως πρότυπη ένωση.

Εμπορικός ZSM-5 (με λόγο SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 30) υποβλήθηκε σε (α) πύρωση στους 400°C, για 3h, υπό ροή αέρα για τη μετατροπή από την αρχική αμμωνιακή στην πρωτονιωμένη μορφή του (H-ZSM-5) και (β) αλκαλική κατεργασία του H-ZSM-5 με υδατικό διάλυμα NaOH, στοχεύοντας στην απομάκρυνση πυριτίου (desilication) από το ζεολιθικό πλέγμα και το σχηματισμό μεσοπορώδους. Κατόπιν το προκύπτον (desilicated) δείγμα υπέστη όξινη κατεργασία με διάλυμα HCl για την απομάκρυνση του εκτός πλέγματος Al (extra-framework Al debris) και την ανάκτηση του αρχικού λόγου Si/Al. Στη συνέχεια το δείγμα ξηράνθηκε και πυρώθηκε (400°C/3h/air) για την μετατροπή του τελικού υλικού στην H-μορφή του (στο εξής θα αναφέρεται ως ZSM-5(meso) δείγμα). Εμπορική αλουμινο-πυριτία χρησιμοποιήθηκε επίσης ως μεσοπορώδες καταλυτικό υπόστρωμα μέτριας οξύτητας. Ακολούθησε εμποτισμός Pt σε όλα τα παραπάνω υποστρώματα, υποβάλλοντας όλα τα δείγματα σε πύρωση στους 400°C, για 3hr, υπό ροή αέρα. Όλα τα υποστρώματα και οι καταλύτες Pt χαρακτηρίστηκαν εκτενώς με τις μεθόδους: BET, XRD, ICP καθώς και FTIR-ρόφηση πυριδίνης για μέτρηση των ιδιοτήτων οξύτητας. Τα καταλυτικά πειράματα υδρογονοκατεργασίας έλαβαν χώρα σε εργαστηριακή μονάδα υψηλής πίεσης, εφοδιασμένη με αντιδραστήρα σταθερής κλίνης και χρησιμοποιώντας κ-δεκαεξάνιο ως πρότυπη ένωση τροφοδοσίας. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε στους 275°C, 30 bar, με χωρική ταχύτητα (WHSV) 4h<sup>-1</sup> και μοριακό λόγο H<sub>2</sub>/HC ίσο με 7.5. Η ανάλυση των υγρών προϊόντων έγινε με εφαρμογή της μεθόδου PIANO, ενώ η σύσταση των παραγόμενων απαερίων αναλύθηκε με αέρια χρωματογραφία GC.

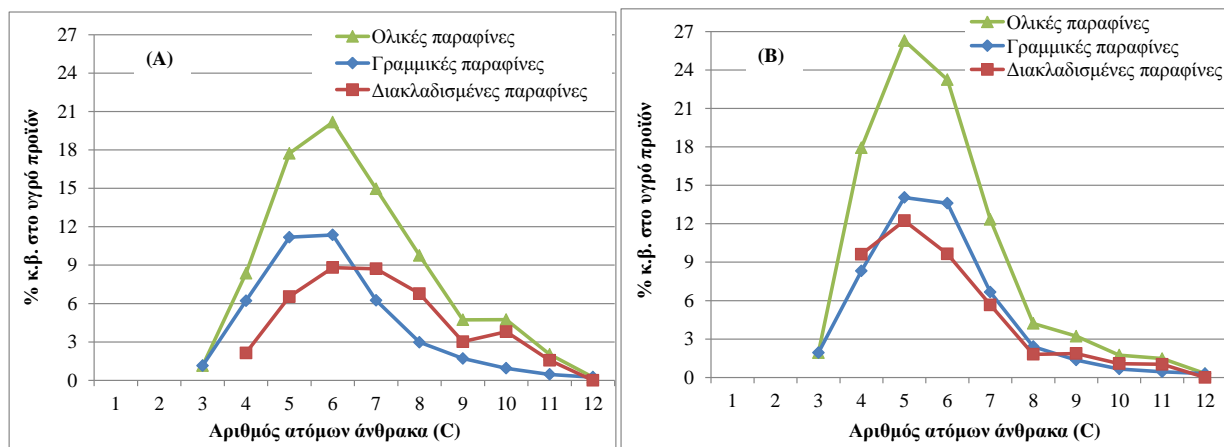
Τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των ζεολιθικών φορέων παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 1. Φαίνεται πως η αλκαλική κατεργασία οδηγεί σε μια μικρή μείωση στην ειδική επιφάνεια του υλικού (δεν παρουσιάζεται εδώ), η οποία ωστόσο αυξάνεται σημαντικά μετά την όξινη κατεργασία. Η κατανομή μεγέθους πόρων επιβεβαιώνει τον σχηματισμό μεσοπορώδους λόγω της αλκαλικής (δεν παρουσιάζεται εδώ), αλλά και της όξινης κατεργασίας, από τη στιγμή που το αρχικό υλικό εμφανίζει κυρίως μικροπορώδες. Η οξύτητα αποτελεί πολύ σημαντική ιδιότητα των ζεολιθικών καταλυτών από τη στιγμή που τόσο η υδρογονοισομερείωση όσο και η πιο ανεπιθύμητη υδρογονοπυρόλυση λαμβάνουν χώρα πάνω στα όξινα καταλυτικά κέντρα. Η αλκαλική κατεργασία μειώνει την Brønsted

και αυξάνει την Lewis οξύτητα (δεν παρουσιάζεται εδώ), ταυτόχρονα ελαττώνοντας την ολική οξύτητα, πιθανώς λόγω σχηματισμού των εκτός πλέγματος Al ειδών (extraframework Al) λόγω της στοχευόμενης απομάκρυνσης Si, η οποία εξηγεί τόσο τον σχηματισμό Lewis όξινων κέντρων, όσο και τη μείωση της ολικής οξύτητας. Αντιθέτως, η περαιτέρω όξινη κατεργασία οδηγεί σε μερική ανάκτηση της ολικής οξύτητας, κυρίως λόγω αύξησης της Brønsted οξύτητας, λόγω απαργιλίωσης του ζεολιθικού πλέγματος.

**Πίνακας 1.** Ιδιότητες πορώδους και οξύτητας ζεολιθικών φορέων.

Καταλύτης	Χαρακτηριστικά πορώδους			Χαρακτηριστικά οξύτητας	
	Ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	Μικρο-πορώδες	Μεσο-πορώδες	Brønsted κέντρα (μmol/g)	Lewis κέντρα (μmol/g)
		(cm <sup>3</sup> /g)			
H-ZSM-5	357	0.136	0.104	265.564	54.926
ZSM-5(meso)	600	0.141	1.149	156.071	115.507

Όσον αφορά την καταλυτική απόδοση, ο καταλύτης Pt/ZSM-5(meso) εμφάνισε σημαντικά χαμηλότερη ενεργότητα σε σχέση με τον Pt/H-ZSM-5 (33.1% και 64.5% μετατροπή αντίστοιχα), η οποία πιθανώς σχετίζεται με την αρκετά χαμηλότερη Brønsted οξύτητα του. Επίσης, ο καταλύτης Pt/ZSM-5 (meso) φαίνεται να προωθεί την παραγωγή ισομερών χαμηλότερου αριθμού ατόμων C (C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>). Οι μεγαλύτεροι μεγέθους πόροι, λόγω σχηματισμού μεσοπορώδους, σε συνδυασμό με την επαρκώς διατηρημένη οξύτητα, φαίνεται να ενισχύει τις ανεπιθύμητες δευτερεύουσες αντιδράσεις πυρόλυσης, όπως φαίνεται από τα σημαντικά χαμηλότερα ποσοστά συστατικά C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> στο τελικό υγρό προϊόν (Σχήμα 1).



Σχήμα 1. Κατανομή προϊόντων πυρόλυσης στους καταλύτες: (Α) Pt/H-ZSM-5; (Β) Pt/ZSM-5 (meso)

Συμπερασματικά, παρασκευάστηκε σειρά δι-λειτουργικών καταλυτών Pt σε άμορφη αλουμινο-πυριτία και ζεολιθικούς (ZSM-5) φορείς για την υδρογονο-πυρόλυση κ-δεκαεξανίου (n-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>). Ο σχηματισμός μεσοπορώδους στον ZSM-5 ζεόλιθο οδήγησε σε διαφοροποίηση της κατανομής Brønsted και Lewis όξινων θέσεων. Η αξιολόγηση της καταλυτικής απόδοσης των καταλυτών Pt/ZSM-5 έδειξε σημαντικές διαφοροποιήσεις στην ενεργότητα τους. Η χαμηλότερη οξύτητα οδήγησε στη μείωση της ενεργότητας του υλικού, ενώ η παρουσία μεσοπορώδους ταυτόχρονα επηρέασε και την εκλεκτικότητα, ενισχύοντας ελαφρώς τα επίπεδα σχηματισμού συστατικών με χαμηλότερο αριθμό ατόμων άνθρακα (C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>) στο τελικό υγρό προϊόν.

[1] F. Regali, M. Boutonnet, S. Järås, *Cat. Today* 214 (2013) 12-18.

[2] E.F. Plioroulou, E. Heracleous, A. Delimitis, A.A. Lappas, *Appl. Catal. B* 145 (2014) 177-186.

[3] E. Heracleous, E.F. Plioroulou, A.A. Lappas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 14567-14573.