

Χημική Ανακύκλωση Ελαστικών ΤΚΖ με Καταλυτική Πυρόλυση: Επίδραση Καταλύτη και Συνθηκών στην Παραγωγή Αρωματικών Ενώσεων

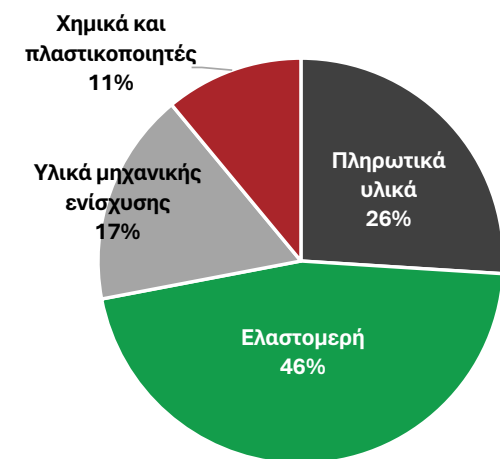
Σ.Δ. Στεφανίδης, Δ. Ιατρίδης, Δ. Νικολής, Σ. Χαριστίδου,
Α. Παραδείσου, Α.Α. Λάμπας

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων-Βιοκαυσίμων & Υδρογονανθράκων,
ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη



Εισαγωγή – Ελαστικά Τέλους Κύκλου Ζωής (ΕΤΚΖ)

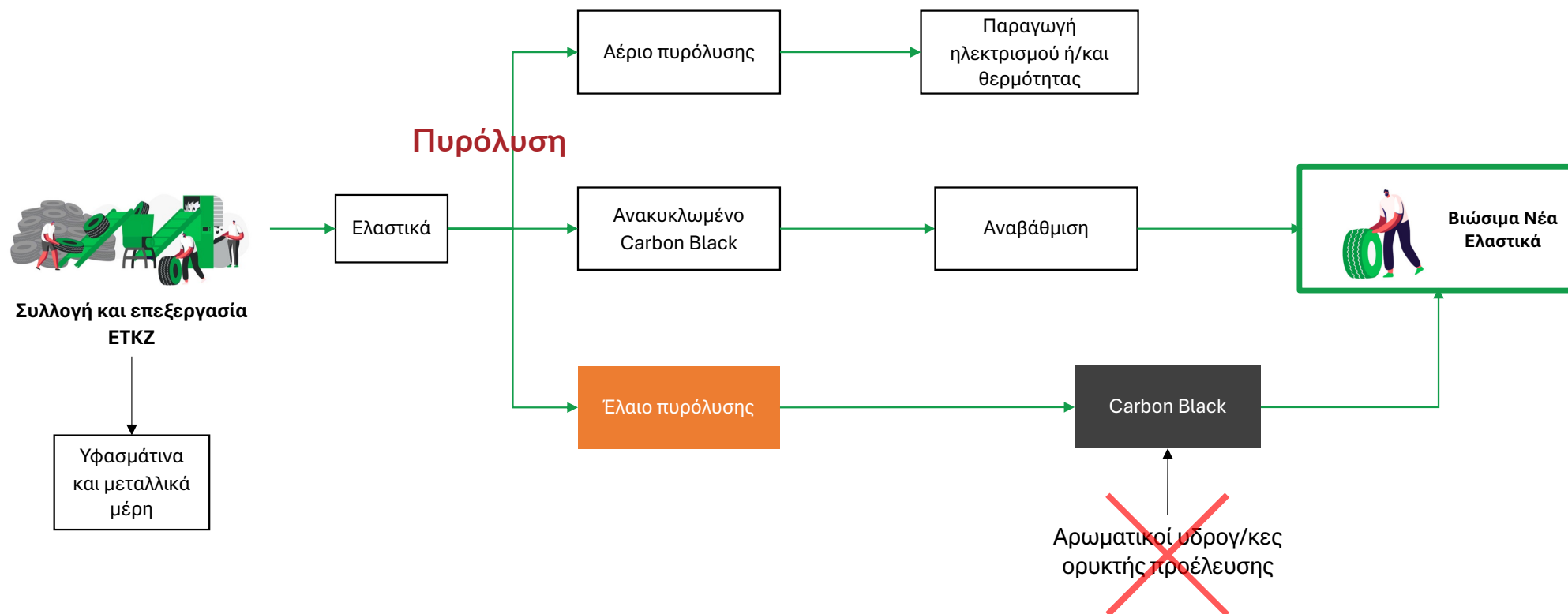
- Τα ελαστικά οχημάτων αποτελούνται κυρίως από μη-ανανεώσιμες και μη-ανακυκλωμένες πρώτες ύλες
 - <30% βιώσιμες πρώτες ύλες
- ~ 1.6 δις εκ. πωλήσεις ελαστικών οχημάτων κάθε χρόνο
 - Ετήσια αύξηση ~3%
- Μεγάλη προσφορά ΕΤΚΖ, 50% δεν οδηγούνται προς ανακύκλωση
- Η ανακύκλωση των ΕΤΚΖ δεν είναι κυκλική: δεν παράγει πρώτες ύλες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή νέων ελαστικών
- Μεγάλο μέρος των ΕΤΚΖ εξάγονται προς χώρες εκτός ΕΕ: Τα ΕΤΚΖ αποτελούν μία μεγάλη αναξιοποίητη πηγή για την ανάκτηση πρώτων υλών



Ενδεικτική κατανομή πρώτων υλών
σε ελαστικά οχημάτων

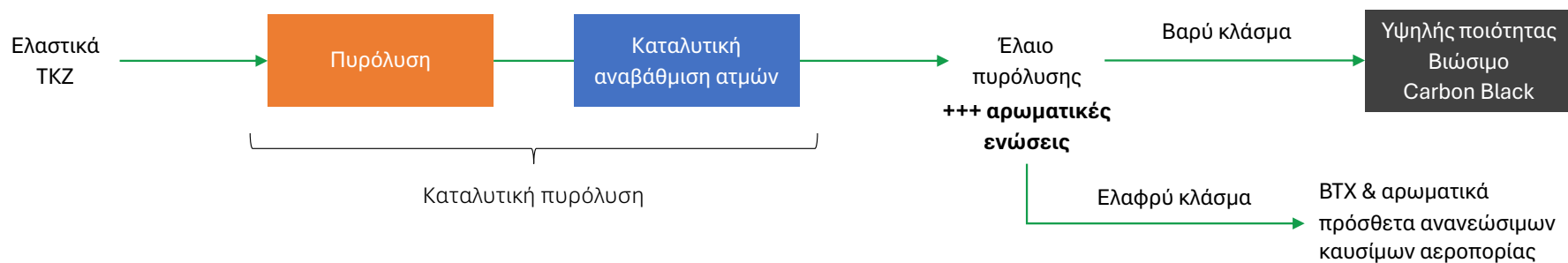


Εισαγωγή – Ανακύκλωση ΕΤΚΖ για την ανάκτηση πρώτων υλών



Στόχος αυτής της εργασίας

Συνδυασμός **πυρόλυσης** και **καταλυτικής αναβάθμισης** για την παραγωγή ελαίων πυρόλυσης με υψηλό περιεχόμενο σε αρωματικές ενώσεις.



Επιμέρους στόχοι

1. Διαλογή (rapid screening) καταλυτών σε εργαστηριακή κλίμακα
 - Μελέτη επίδρασης διαφόρων καταλυτών στην απόδοση και την αρωματικότητα του ελαίου πυρόλυσης
2. Κλιμάκωση και μελέτη επίδρασης του λόγου καταλύτη/τροφοδοσία (catalyst-to-feed, C/F)
 - Επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων των εργαστηριακών δοκιμών

Τροφοδοσία

Ονομασία:	ETKZ
Προμηθευτής	
Περιγραφή	Κόκκοι ETKZ διαφόρων κατασκευαστών
Μέγεθος σωματιδίων, μm	200-800
Υγρασία, % κ.β.	0.5
Τέφρα, % κ.β.	6.1
C, % κ.β.	81.2
H, % κ.β.	7.7
S, % κ.β.	1.2
O, % κ.β.	3.8
GHV, MJ/kg	38.3

Καταλύτες

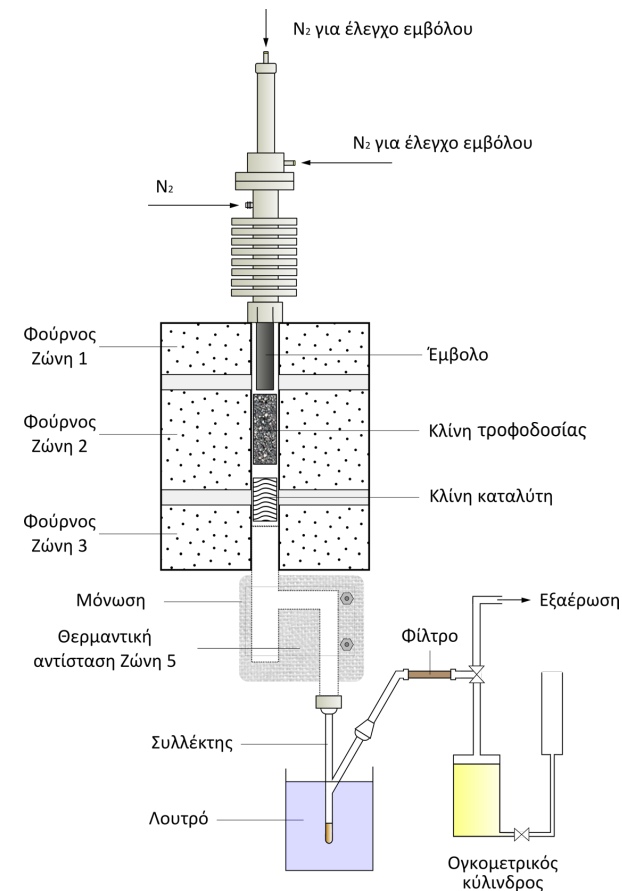
Ονομασία:	USY	Ni/USY	ZSM-5	Co/ZSM-5	MgO
Ειδ. επιφάνεια, m^2/g	188	149	162	159	20
Ειδ. επιφάνεια μικροπόρων, m^2/g	129	114	97	118	0
Ειδ. όγκος πόρων, cm^3/g	0.235	0.179	0.135	0.156	0.179
Ειδ. όγκος μικροπόρων, cm^3/g	0.051	0.044	0.039	0.047	0
Όξινες θέσεις Brønsted, $\mu\text{mol/g}$	8.8	n.d.	36.5	17.3	-
Όξινες θέσεις Lewis, $\mu\text{mol/g}$	14.4	n.d.	18.1	45.9	-
Βασικές θέσεις, $\mu\text{mol/g}$	-	-	-	-	85.9
Ni, wt%	<0.01	1.6	-	-	-
Co, wt. %	-	-	-	5.5	-

Πειραματική διάταξη Rapid Screening

- Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης, εργαστηριακής κλίμακας
- Τροφοδοσία: **ETKZ**
 - 2.8 g ανά πείραμα
- Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C
- Θερμοκρασία καταλυτικής αναβάθμισης ατμών: 500 °C
- Καταλύτες:
 - **USY, Ni/USY, ZSM-5, Co/ZSM-5, MgO**
 - 2.8 g ανά πείραμα
- Λόγος καταλύτη/τροφοδοσίας (catalyst-to-feed, C/F) = 2

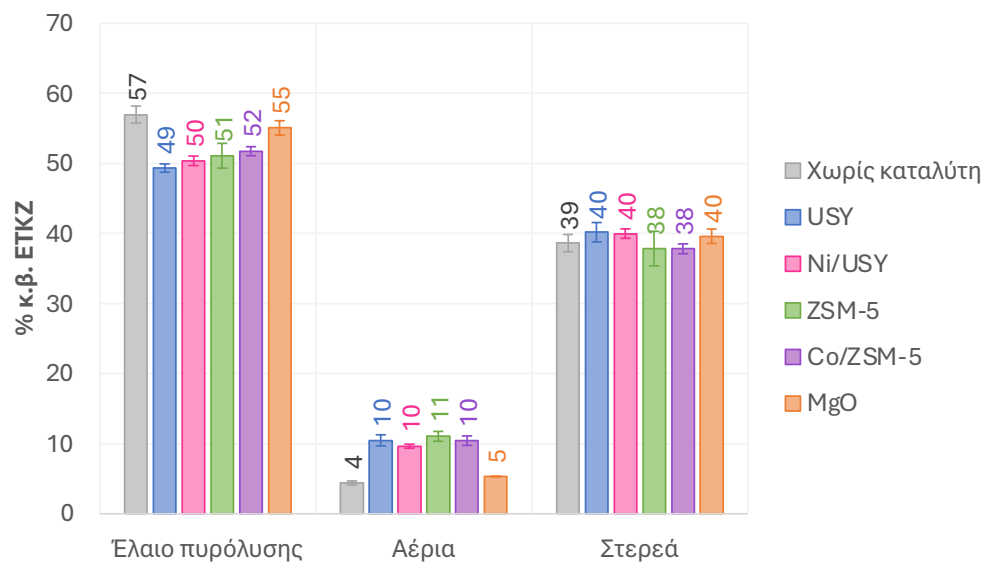
Χαρακτηρισμός ελαίων πυρόλυσης

- Simulated distillation
- Αρωματικοί υδρο/κες με GC και HPLC

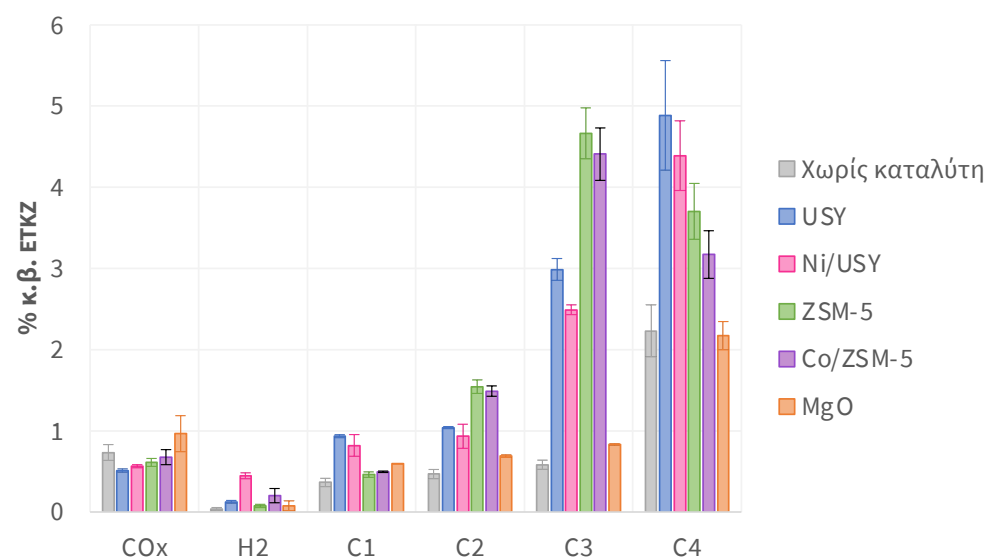


Διαλογή καταλυτών - Αποδόσεις προϊόντων πυρόλυσης

Αποδόσεις προϊόντων πυρόλυσης



Αποδόσεις αέριων προϊόντων

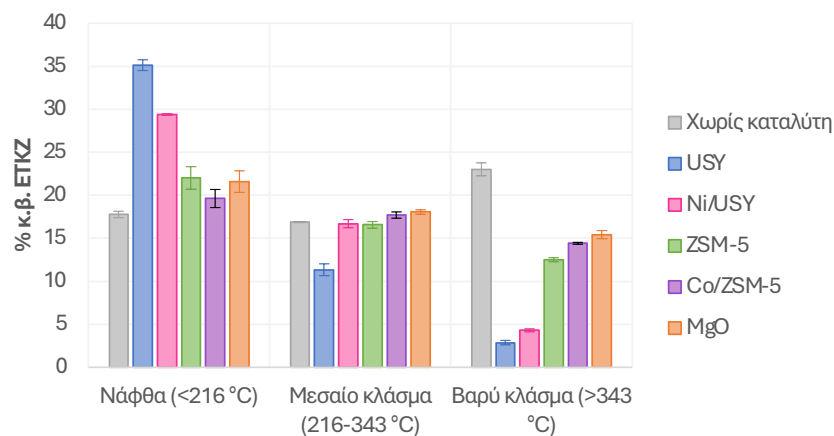


- Μέγιστη απόδοση ελαίου πυρόλυσης: 57% χωρίς καταλύτη
 - Μείωση απόδοσης με καταλυτική πυρόλυση μέχρι 49%
 - Αύξηση σχηματισμού κυρίως αέριων προϊόντων

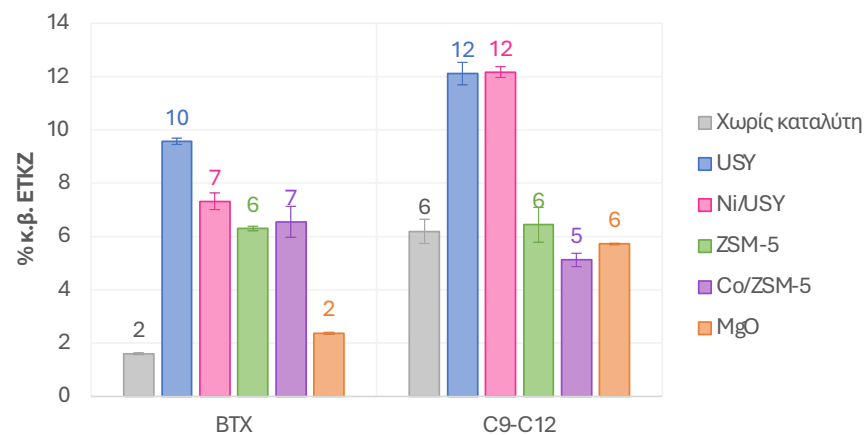
- Αυξημένη παραγωγή H₂ με **Ni/USY** και **Co/ZSM-5** → ένδειξη αντιδράσεων αφυδρογόνωσης

Διαλογή καταλυτών - Αποδόσεις αρωματικών υδρογ/κων

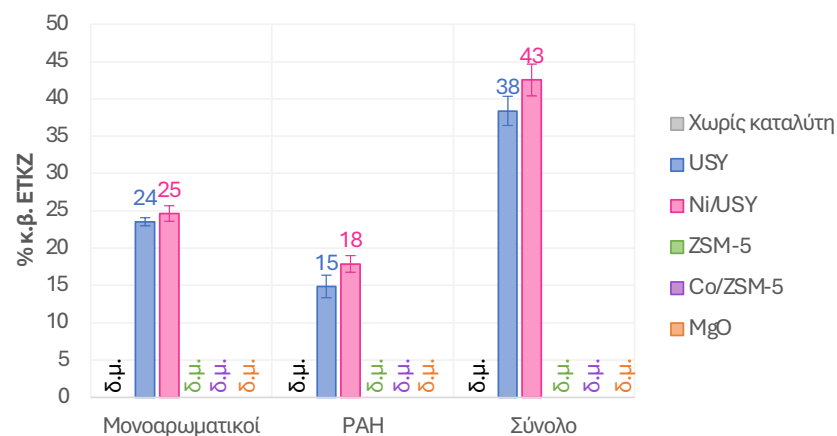
Απόδοση επιμέρους κλασμάτων ελαίου πυρόλυσης



Αποδόσεις αρωματικών υδρογ/κων C₆-C₁₂



Αποδόσεις αρωματικών υδρογ/κων (HPLC)

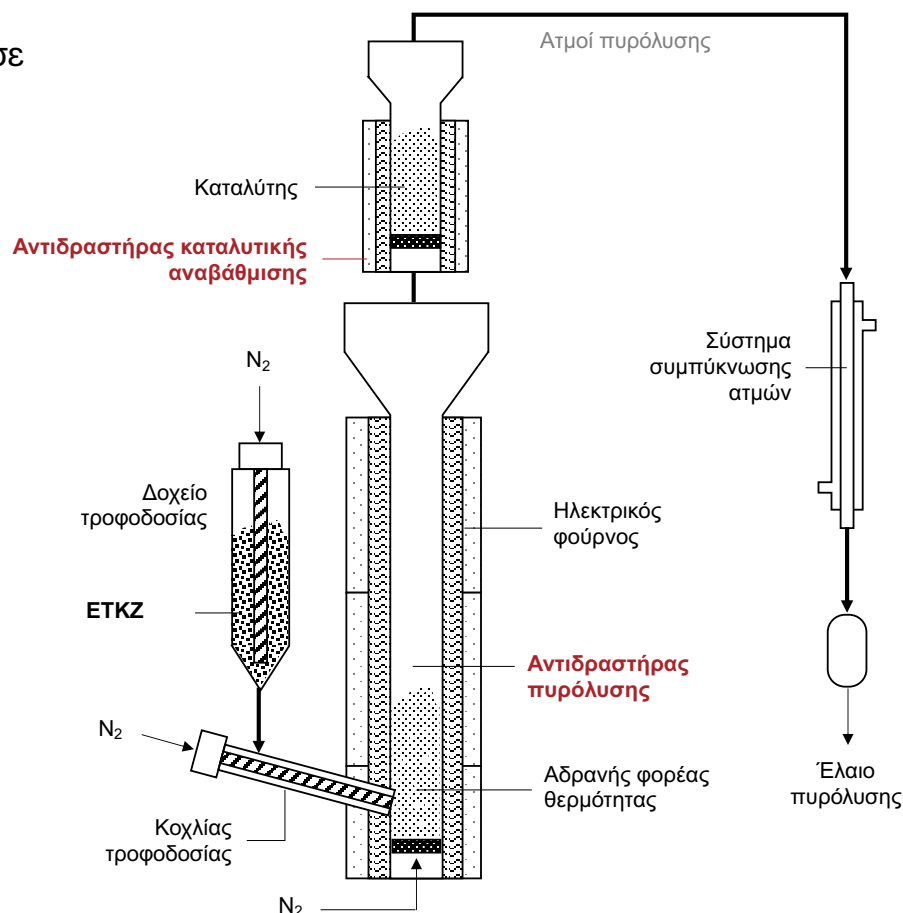


Διάταξη καταλυτικής πυρόλυσης συνεχούς λειτουργίας

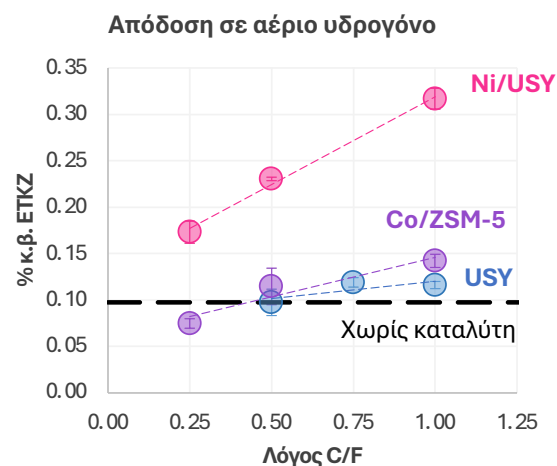
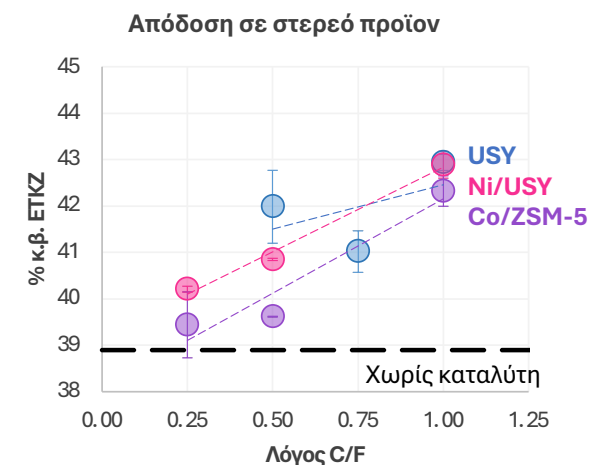
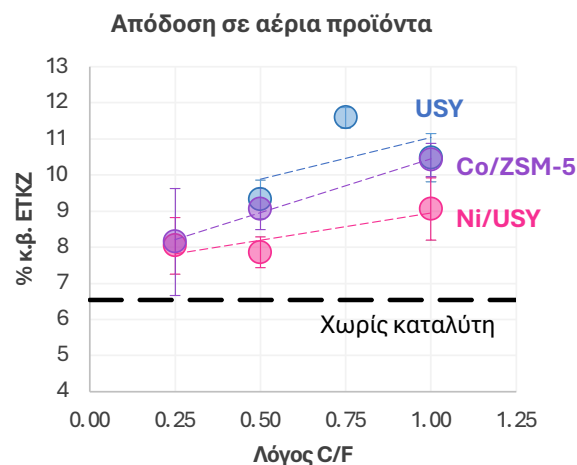
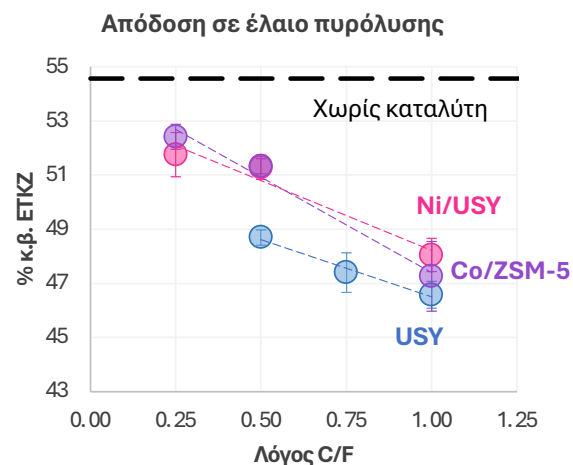
- Συνεχούς λειτουργίας αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης σε σειρά
- Τροφοδοσία: **ETKZ**
 - 5 g/min για 20 min
- Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C
- Θερμοκρασία καταλυτικής αναβάθμισης ατμών: 500 °C
- Καταλύτες:
 - **USY, Ni/USY, Co/ZSM-5**
 - C/F= 0.25, 0.5, 0.75, 1

Χαρακτηρισμός ελαίων πυρόλυσης

- Simulated distillation
- Αρωματικοί υδρο/κες με GC και HPLC

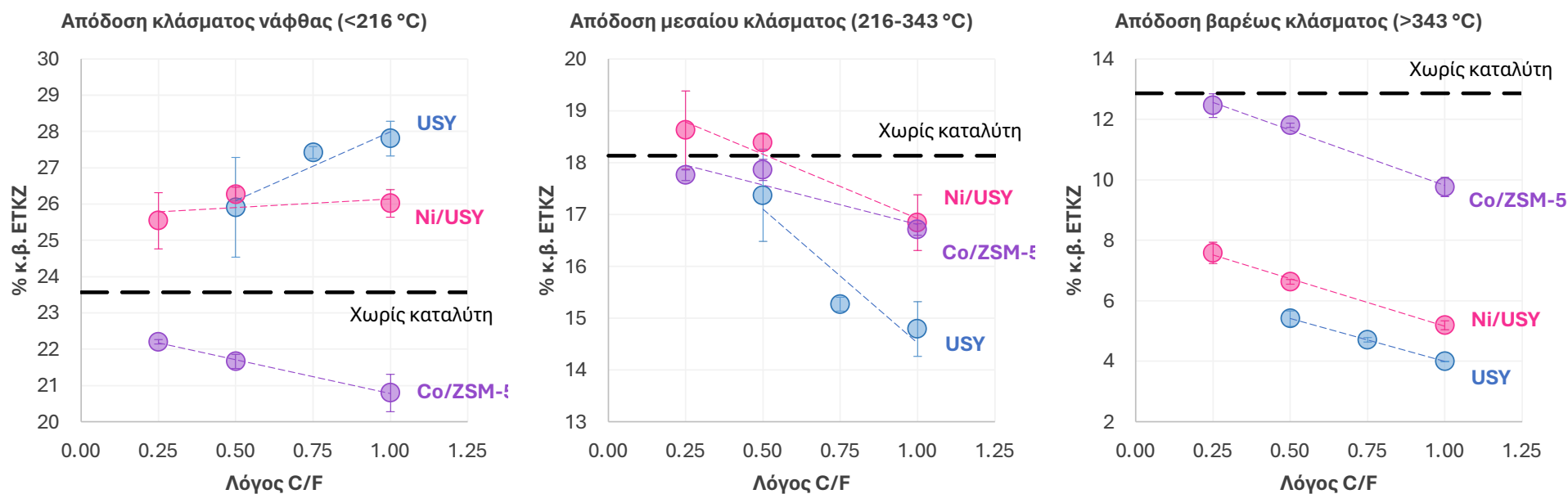


Αξιολόγηση καταλυτών – Αποδόσεις προϊόντων



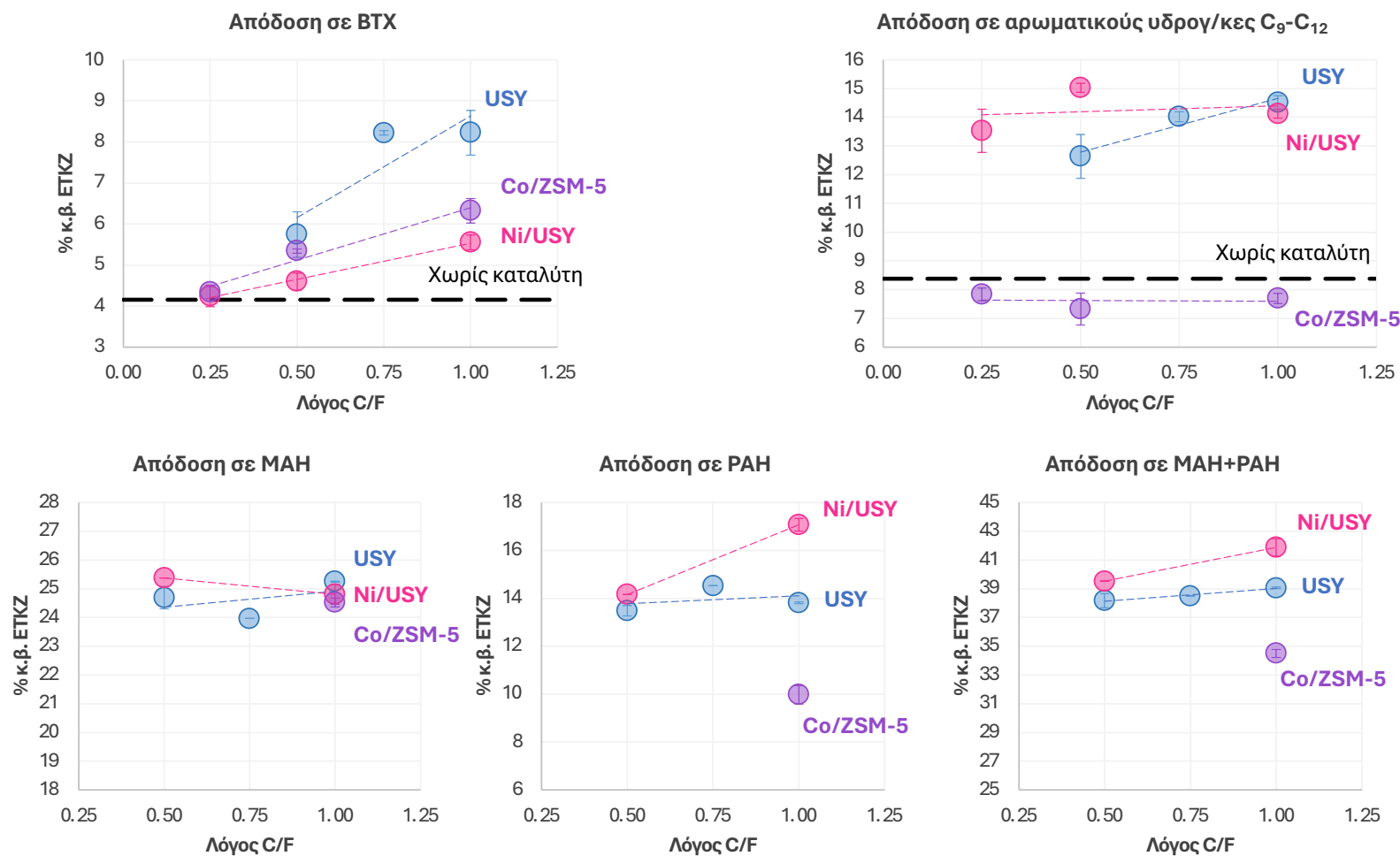
- Μέγιστη απόδοση ελαίου πυρόλυσης: ~55% χωρίς καταλύτη
 - Μείωση απόδοσης ελαίου με καταλυτική πυρόλυση μέχρι 47%
 - Αύξηση σχηματισμού κυρίως αέριων προϊόντων, και στερών (κωκ)
- Αυξημένη παραγωγή H₂ με Ni/USY → ένδειξη αντιδράσεων αφυδρογόνωσης

Αξιολόγηση καταλυτών – Αποδόσεις επιμέρους κλασμάτων ελαίου πυρόλυσης

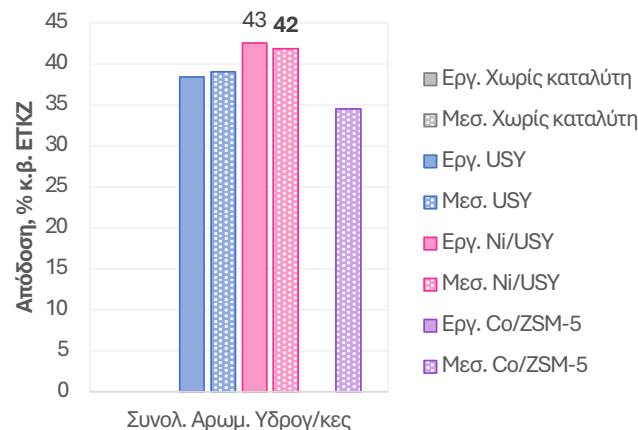
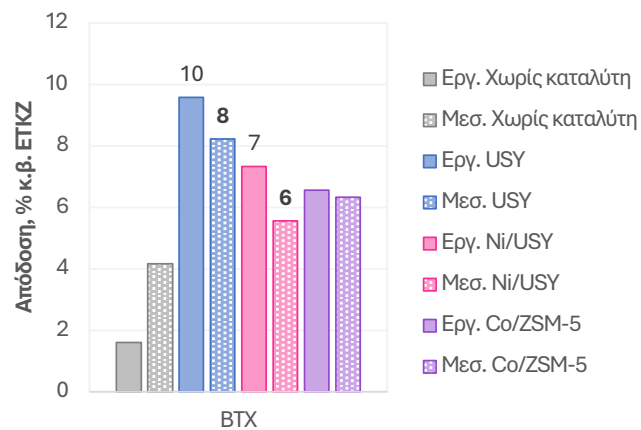
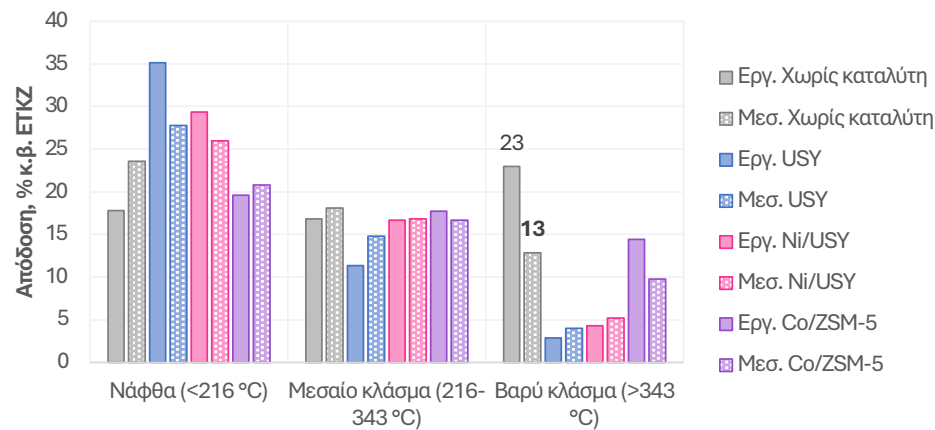
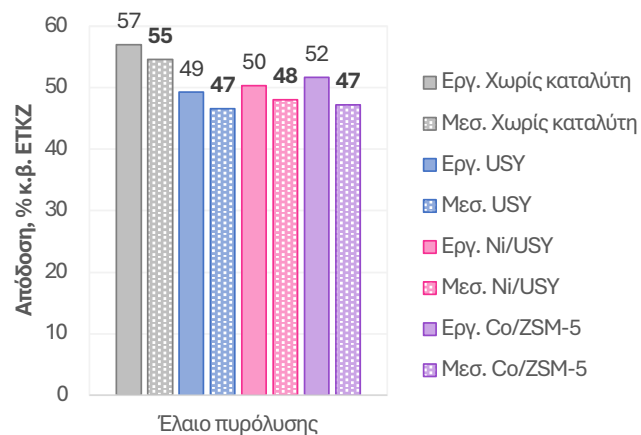


- Σημαντική μείωση απόδοσης βαρέως κλάσματος ελαίου πυρόλυσης με καταλυτική πυρόλυση
 - Αύξηση απόδοσης κλάσματος νάφθας με **USY** και **Ni/USY**

Αξιολόγηση καταλυτών – Αποδόσεις αρωματικών υδρογ/κων



Σύγκριση εργαστηριακής & μέσης κλίμακας



Καλή συμφωνία
αποτελεσμάτων
εργαστηριακής και
μέσης κλίμακας

Συμπεράσματα

- 55-57% έλαιο από θερμική πυρόλυση ΕΤΚΖ
- Μείωση απόδοσης ελαίου πυρόλυσης ~7% κ.β. αλλά με σημαντική αύξηση της απόδοσης σε:
 - ΒΤΧ προϊόντα υψηλής αξίας
 - Λοιπούς μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες – αξιοποίηση ως πρόσθετα βιώσιμων καυσίμων αεροπορίας
 - ΡΑΗ – αξιοποίηση ως τροφοδοσία για την παραγωγή βιώσιμου carbon black για τη βιομηχανία ελαστικών
- Καταλύτες **USY** και **Ni/USY** αναδείχθηκαν κατά τη διαλογή σε εργαστηριακή κλίμακα ως οι πιο ενεργοί και αποδοτικοί για την παραγωγή αρωματικών ενώσεων
 - Η παρουσία Ni ενίσχυσε αντιδράσεις αφυδρογόνωσης – αύξηση απόδοσης αρωματικών υδρογ/κων μεγαλύτερου μοριακού βάρους
- Τα αποτελέσματα επαληθεύτηκαν με δοκιμές σε μεγαλύτερη κλίμακα
 - Μέγιστη απόδοση σε αρωματικούς υδρογ/κες: 42-43% (**Ni/USY**)
 - Μέγιστη απόδοση σε ΒΤΧ: 8-10% (**USY**), 6-7% (**Ni/USY**)
- Σημαντική επίδραση δευτερευουσών αντιδράσεων θερμικής διάσπασης στις δοκιμές μέσης κλίμακας → Περιθώριο βελτιστοποίησης με καλύτερο έλεγχο του χρόνου παραμονής.



Ευχαριστίες



Η εργασία πραγματοποιήθηκε με χρηματοδότηση από την ΕΕ Horizon 2020 στο πλαίσιο του έργου "BlackCycle" (Grant agreement No.: 859625)

<https://blackcycle-project.eu/>

