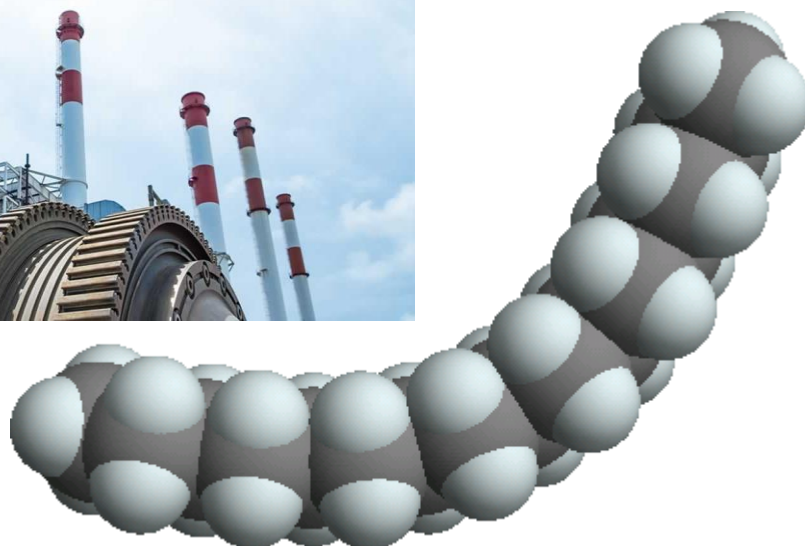




Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Τομέας ΙΙ
Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών



Καταλυτική ισομερίωση και διάσπαση υδρογονανθράκων

Διπλωματική Εργασία
Του Ρεμυγιάκη Νικολάου
Επιβλέπων Καθηγητής
Παπαγιαννάκος Νικόλαος

Αθήνα, Φεβρουάριος 2020

Στους γονείς μου, Γιάννη και Μαριάννα και στα αδέρφια μου Φίλιππο και Μυρτώ που πάντα με στήριζαν σε κάθε βήμα μου...

Πρόλογος

Είναι στα αλήθεια δύσκολο να χωρέσουν πέντε χρόνια σε λίγες γραμμές, μα θα το επιχειρήσω εδώ... Η παρούσα Διπλωματική εργασία αποτελεί το επιστέγασμα της πορείας μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., στην οποία είχα την τύχη να σπουδάσω. Και αυτό διότι μέσα από δυσκολίες, άφθονη κατανάλωση ενέργειας, αλλά και χαμόγελα και ικανοποίηση στον αντίποδα, πορεύτηκα το δύσκολο δρόμο που οδηγεί από τις πόρτες ενός σχολείου στην ενηλικίωση και την επαγγελματική ζωή. Από αυτά τα χρόνια, τα φοιτητικά, στα οποία όλοι αναζητούμε απαντήσεις, εμπειρίες και γνώσεις θα έχω να θυμάμαι πολλά, το κυριότερο από τα οποία είναι οι άνθρωποι που συναναστράφηκα σε διάφορα επίπεδα και έβαλαν, ο καθένας το λιθαράκι του, στη διαμόρφωση αυτού που είμαι σήμερα. Τους ανθρώπους αυτούς νιώθω την ανάγκη να μνημονεύσω και να ευχαριστήσω με τη σειρά μου παρακάτω.

Ξεκινώντας από το ακαδημαϊκό περιβάλλον της σχολής, νιώθω τη βαθύτατη ανάγκη να ευχαριστήσω τον καθηγητή Νικόλαο Παπαγιαννάκο, ο οποίος με τίμησε και μου εμπιστεύτηκε την εκπόνηση ενός δύσκολου έργου, της παρούσας Διπλωματικής εργασίας. Ήταν πάντα κοντά μου, τόσο κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, όσο και κατά την επεξεργασία και το «στήσιμο» του τελικού κειμένου. Μου έκανε πάντα εντύπωση η αγάπη του για τη δουλειά και η ζωντάνια του, που αποτέλεσαν και αποτελούν πηγή έμπνευσης για εμένα.

Συνεχίζοντας, θα πρέπει να αναφερθώ στον Δρα Χημικό Μηχανικό Σταμάτη Σαρρή, με τον οποίο είχα καθημερινή, συνεχή τριβή κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων στο εργαστήριο και του οποίου η συμβολή ήταν αμέριστη, καθώς με τις συμβουλές και τις οδηγίες του βοήθησε πάντα στο «ξεμπλοκάρισμα», προτρέποντας με πάντα να έχω δημιουργική σκέψη και να αναζητώ λύσεις “ out of the box “. Ήταν μεγάλο σχολείο για εμένα η συναναστροφή μαζί του, τόσο από άποψη τεχνικών γνώσεων, όσο και από άποψη παιδείας. Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον επίσης Δρα Χημικό Μηχανικό Χρυσοβαλάντη Τεμπλή, ο οποίος ήταν πάντα εκεί για να βοηθήσει χάρη και στη μεγάλη εμπειρία του στα θέματα του εργαστηρίου. Πάντα ήταν πρόθυμος να βοηθήσει σε οτιδήποτε, ακόμα και αν δεν ήταν ο ίδιος άμεσα εμπλεκόμενος με το θέμα της εργασίας.

Κλείνοντας, οφείλω να ευχαριστήσω και άλλους καθηγητές με τους οποίους συναναστράφηκα και τους οποίους θαύμασα και θαυμάζω, τον καθένα για διαφορετικούς λόγους. Ανάμεσα σε αυτούς ξεχωρίζω τον Επαμεινώνδα Βουτσά, το Στέλιο Λιοδάκη, τον Ανδρέα Μπουντουβή, τον Κωνσταντίνο Μαγουλά και τον Κυριάκο Μασαβέτα. Εκτός σχολής, ένας άνθρωπος που με ενέπνευσε και μοιράστηκε μαζί μου πληροφορίες και γνώσεις που μου άνοιξαν τους ορίζοντες ήταν ο Χρήστος Τσουμελέας, Προϊστάμενος του τμήματος έψησης κλίνκερ Καμαρίου, ο οποίος ήταν ο υπεύθυνος κατά την πραγματοποίηση της Πρακτικής μου Άσκησης στο Εργοστάσιο της TITAN A.E..

Τέλος, όσοι περπάτησαν μαζί μου, και περπατούν... Ξεκινώντας από την οικογένεια, μου φυσικά. Τους ευχαριστώ όλους, έναν προς έναν, για όλα τα μαθήματα που πήρα και συνεχίζω να παίρνω από αυτούς από την ημέρα που γεννήθηκα έως σήμερα και τις αξίες που μου μετέδωσαν. Τον αδερφό μου Φίλιππο, ο οποίος συνέβαλε και στην ολοκλήρωση της παρούσας Διπλωματικής εργασίας και τη μικρή αδερφή μου Μυρτώ, θέλω να συμβουλευσω να μην κάνουν καμία έκπτωση ποτέ στα όνειρά τους...

Η δεύτερη οικογένεια είναι αυτή που εμείς επιλέγουμε, οι φίλοι και τα αγαπημένα πρόσωπα. Πολλούς θα μπορούσα να αναφέρω εδώ και να συμπληρώσω μια μακρά λίστα, μα θα ξεχωρίσω το Στάθη, το Γιώργο (x2), το Σπύρο, τη Χριστίνα, το Μιχάλη και τον Παναγιώτη για την ιδιαίτερη αξία που δίνουν στη ζωή μου όντας μέσα σε αυτήν και χρωματίζοντάς την. Όλοι τους ήταν, είναι και εύχομαι να συνεχίσουν να είναι, πιστοί συνοδοιπόροι...

Περιεχόμενα

Πίνακας περιεχομένων

Περιεχόμενα.....	5
Κατάλογος Σχημάτων	7
Κατάλογος Πινάκων	11
Περίληψη.....	13
Abstract	14
1. Εισαγωγή	15
1.1. Η ισομερίωση ως διεργασία στο διυλιστήριο	15
1.1.1. Η μονάδα ισομερίωσης κατά την παραγωγή καυσίμων.....	15
1.1.2. Η ισομερίωση στην παραγωγή λιπαντικών	16
1.2. Οι κύριες ιδιότητες καυσίμων και λιπαντικών που επηρεάζονται λόγω της ισομερίωσης.....	17
1.2.1. Ιδιότητες των ντήζελ που επηρεάζονται από την ισομερίωση.....	17
1.2.2. Ιδιότητες αεροπορικών κηροζινών που επηρεάζονται από την ισομερίωση	18
1.2.3. Ιδιότητες λιπαντικών που επηρεάζονται από την ισομερίωση	18
1.3. Βιοκαύσιμα: Συνοπτική περιγραφή, είδη και επίδραση ισοπαραφινών στις ιδιότητές τους.....	18
1.3.1. Βιοντήζελ και ισομερίωση.....	20
2. Θεωρητικό Μέρος	22
2.1. Περιγραφή της πορείας αντιδράσεων και των διαφόρων φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά την ισομερίωση και τη σχάση	22
2.1.1. Περιγραφή Μηχανισμών Ισομερίωσης.....	23
2.1.2. Περιγραφή Μηχανισμών Σχάσης.....	27
2.1.3. Άλλα είδη παράπλευρων αντιδράσεων	29
2.2. Χρήσιμα μεγέθη στην περιγραφή αντιδράσεων καταλυτικών συστημάτων	30
2.3. Στοιχεία Καταλυτών και αξιολόγηση της δράσης τους κατά την ισομερίωση	31
2.3.1. Καταλύτες για ισομερίωση τροφοδοσιών ελαφρύτερων του επτανίου	31
2.3.2. Καταλύτες για ισομερίωση τροφοδοσιών βαρύτερων του επτανίου	63
3. Πειραματικό Μέρος	76
3.1. Εργαστηριακή μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας μίνι- κλίμακας.....	76
3.1.1. Γενικά Στοιχεία	76
3.1.2. Διάγραμμα Ροής και περιγραφή λειτουργίας της μονάδας	76
3.2. Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας.....	83
3.3. Συστήματα Αέριας Χρωματογραφίας GC-FID.....	85
3.3.1. Αέριος Χρωματογράφος Shimadzu GC-2010 για ανάλυση υγρών δειγμάτων	85

3.3.2. Αέριος Χρωματογράφος DANI GC 1000 για ανάλυση αέριων δειγμάτων.....	87
3.3.3. Καμπύλες Βαθμονόμησης και εύρεση συντελεστών απόκρισης CF.....	89
3.4. Πειραματικοί Κύκλοι	89
3.5. Ισοζύγιο μάζας ως προς το κ- δεκαεξάνιο στον αντιδραστήρα	95
4. Αποτελέσματα και Επεξεργασία Αποτελεσμάτων	97
4.1. Αποτελέσματα Αναλύσεων των εξερχόμενων ρευμάτων	97
4.1.1. Πρώτος και δεύτερος κύκλος πειραμάτων: Ο καταλύτης Ni/WO ₃ /ZrO ₂	98
4.1.2. Τρίτος Κύκλος πειραμάτων: Ο καταλύτης Pt/USY	108
4.1.3. Τέταρτος Κύκλος πειραμάτων: Ο καταλύτης Pt/Beta.....	115
4.1.4. Έλεγχος Κινητικής αντίδρασης και μια πρώτη εκτίμηση κινητικών παραμέτρων	123
4.1.5. Συσχέτιση των κύριων καταλυτικών Ιδιοτήτων με την αποτελεσματικότητα αυτών σε ισομερίωση κ-δεκαεξανίου.....	132
4.2. Αποτελέσματα Αναλύσεων Αέριων Δειγμάτων	134
4.2.1. Ο Δεύτερος πειραματικός κύκλος και ο καταλύτης Ni/WO ₃ /ZrO ₂	135
4.2.2. Ο Τρίτος πειραματικός κύκλος και ο καταλύτης Pt/USY.....	137
4.2.3. Ο Τέταρτος πειραματικός κύκλος και ο καταλύτης Pt/Beta	139
4.3. Η Ισορροπία Υγρού- Ατμού στα μείγματα εισόδου και εξόδου από τον αντιδραστήρα. Προσομοιώσεις σε λογισμικό ASPEN PLUS V8.8.	141
4.3.1. Οι ροές εισόδου στον αντιδραστήρα για κάθε καταλύτη	141
4.3.2. Οι ροές εξόδου από τον αντιδραστήρα για κάθε καταλύτη.....	146
5. Συμπεράσματα	155
6. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	158
Βιβλιογραφία	159
Παράρτημα.....	163
1. Πίνακας 17 σε μεγέθυνση	163
2. Ενδεικτικά Χρωματογραφήματα Υγρών Δειγμάτων	164
3. Η διαδικασία κατασκευής και φόρτωσης της καταλυτικής κλίνης εντός τυπικού αντιδραστήρα.....	166
4. Πρωτογενείς μετρήσεις.....	167

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Τυπικό διάγραμμα ροής διυλιστηρίου πετρελαίου και η θέση της μονάδας ισομερίωσης σε αυτό.....	16
Σχήμα 2: Α.: Η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της Γης και της στάθμης της θάλασσας στην πάροδο των χρόνων. Β.: Η εκπομπή CO ₂ σε δισεκατομμύρια τόνους (GtCO ₂) από τα ορυκτά καύσιμα ανά χώρα και έτος.....	19
Σχήμα 3: Η αντίδραση μετεστεροποίησης.....	20
Σχήμα 4: Γενική Πορεία Αντιδράσεων Ισομερίωσης- Σχάσης.....	23
Σχήμα 5: Σχηματική αναπαράσταση μονομοριακού μηχανισμού για την ισομερίωση του κ-εξανίου.....	25
Σχήμα 6: Περιγραφή του Διλειτουργικού Μηχανισμού, σχέδιο από τους Demirci and Garin.....	26
Σχήμα 7: Τα είδη της β- σχίσσης και τα αντίστοιχα παράγωγά τους.....	28
Σχήμα 8: Ο μονομοριακός μηχανισμός σχάσης.....	29
Σχήμα 9: Οι κύριες δομικές ζεολιθικές μονάδες και οι συνδέσεις τους στο πλέγμα.....	33
Σχήμα 10: Χαρακτηριστικά Δευτερεύοντα Δομικά Στοιχεία Ζεολίθων.....	33
Σχήμα 11: Δομή Μορντενίτη, είδη και μέγεθος δακτυλίων.....	38
Σχήμα 12: Δομή Ζεολίθου Y με απεικόνιση των πόρων του.....	40
Σχήμα 13: Δύο πολύμορφα του ζεολίθου Βήτα, όπου φαίνεται το πορώδες και ο σχετικός προσανατολισμός.....	42
Σχήμα 14: Δομή Ζεολίθου ZSM-5.....	44
Σχήμα 15: Α: Σύγκριση της απόδοσης (Y%) σε ισομερή με το περιεχόμενο NiP (NiP loading wt%). Β: Βέλτιστες αποδόσεις για διάφορες εξεταζόμενες παραλλαγές βήτα ζεολίθων: κόκκινο→ άμορφος NiP/Hβ, μαύρο→ κρυσταλλική Ni ₂ P/Hβ, μπλε→ εμπορικό δείγμα, μωβ→ Pt/Hβ.....	49
Σχήμα 16: Η δομή της ζirkονίας και η εμπλουτισμένη με θειικά δομή με τα διακριτά όξινα κέντρα.....	52
Σχήμα 17: Η επίδραση του μετάλλου στη δραστικότητα εξεταζόμενης ζirkονίας με θειικά....	54
Σχήμα 18: Μετατροπή και εκλεκτικότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας και της ροής για καταλύτη Pd (0,1)- Ni (1,0)-SZ.....	59
Σχήμα 19: Μετατροπή συναρτήσει της εκλεκτικότητας σε ισομερή για καταλύτη πυριτία-αλούμινα. Με τρίγωνο υποδηλώνονται τα πολυδιακλαδισμένα προϊόντα, με κύκλο τα μονοδιακλαδισμένα και με τετράγωνο τα προϊόντα σχάσης.....	69
Σχήμα 20: Εκλεκτικότητα σε μονοδιακλαδισμένα (κόκκινο χρώμα), πολυδιακλαδισμένα (μπλε χρώμα) και προϊόντα σχάσης (πράσινο χρώμα) συναρτήσει της μετατροπής σε θερμοκρασία 210 (κλειστά σύμβολα), 215 (σταυροί) και 225 °C (ανοικτά σύμβολα) για καταλύτη 0,25Pt- (Al ₂ O ₃ - HUSY).....	71
Σχήμα 21: Αποδόσεις (yields) σε συνάρτηση με τη μετατροπή για τροφοδοσία κ-C ₁₀ , κ-C ₁₄ και κ-C ₁₆ σε καταλύτες Pt-HBEA (γκρι χρώμα), Pt- HMCM22 (πορτοκαλί χρώμα) και Pt- HZSM5 (μπλε χρώμα).....	72
Σχήμα 22: Δραστικότητα καταλύτη Pt-HBEA κατά την ισομερίωση κ-C ₁₆	72
Σχήμα 23: Μετατροπή και απόδοση ισομερών κ- δεκαεξανίου σε πίεση 5 bar (ανοικτά σχήματα), 10 bar (γκριζα σχήματα) και 20 bar (μαύρα σχήματα) και σε θερμοκρασία 230 °C (τρίγωνα), 240 °C (τετράγωνα) και 250 °C (κύκλοι) για καταλύτη Pt- HBEA.....	73
Σχήμα 24: Αποδόσεις σε ισομερίωση και σχάση συναρτήσει της μετατροπής κ- δεκαεξανίου σε καταλύτη SZ.....	74

Σχήμα 25: Η μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας μίνι- κλίμακας. Διακρίνεται το μονωμένο πλαίσιο μέσα στο οποίο βρίσκεται ο αντιδραστήρας (κόκκινο χρώμα), η υγρή τροφοδοσία του κ- δεκαεξανίου πάνω σε ζυγό (κίτρινο χρώμα), η μπουκάλα τροφοδοσίας αέριου υδρογόνου (μπλε χρώμα), οι ελεγκτές (πράσινο χρώμα) και ο διαχωριστής στην έξοδο του αντιδραστήρα (πορτοκαλί χρώμα).....	77
Σχήμα 26: Διάγραμμα Ροής Σωληνώσεων και Οργάνων τύπου P&ID της μονάδας υδρογονοεπεξεργασίας μίνι- κλίμακας.....	78
Σχήμα 27: Φιάλη υγρής τροφοδοσίας, αναλυτικός ζυγός και εμβολοφόρος αντλία. Σε κόκκινο πλαίσιο φαίνεται η κωνική φιάλη τροφοδοσίας κ- δεκαεξανίου μέσα σε πλαστικό πλαίσιο, σε κίτρινο ο ζυγός ακρίβειας δύο δεκαδικών ψηφίων για τη μέτρηση της παροχής και σε πράσινο η εμβολοφόρος αντλία που τροφοδοτεί το σύστημα με κ- δεκαεξάνιο.....	81
Σχήμα 28: Ο αντιδραστήρας, η θέση της καταλυτικής κλίνης σε αυτόν και τα τέσσερα θερμοστοιχεία στο εσωτερικό του φούρνου.....	82
Σχήμα 29: Παραλαβή του Υγρού Δείγματος σε Δοχείο και η θέση της ηλεκτροβάνας SV-2.....	83
Σχήμα 30: Ο Αέριος Χρωματογράφος GC-2010 της Shimadzu σε επικοινωνία με κατάλληλο λογισμικό H/Y.....	87
Σχήμα 31: Σχεδιάγραμμα ενός τυπικού αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα. Με γκρι χρώμα στις άκρες συμβολίζονται τα κομμάτια σύρματος, με καφέ τα κεραμικά αδρανή και με γκρι στο κέντρο τα σωματίδια του καταλύτη. Στα τέσσερα ενδιάμεσα χωρίσματα διακρίνονται τα κομμάτια υαλοβάμβακα.....	91
Σχήμα 32: Διάγραμμα πορείας των αντιδράσεων που υφίσταται το κ- δεκαεξάνιο προς μονοδιακλαδισμένα, πολυδιακλαδισμένα ισομερή και τελικά προϊόντα σχάσης.....	96
Σχήμα 33: Απλοποιημένο Διάγραμμα που απεικονίζει την απευθείας μετατροπή του κ- δεκαεξανίου σε προϊόντα ισομερίωσης και σχάσης.....	96
Σχήμα 34: Η δραστηρότητα των κλινών Ni/WO ₃ /ZrO ₂ εκφρασμένη σε όρους μετατροπής ως συνάρτηση των πειραματικών ωρών.....	99
Σχήμα 35: Η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και στην εκλεκτικότητα προϊόντων για το δεύτερο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Ni/WO ₃ /ZrO ₂ και ταχύτητα χώρου 11 h ⁻¹	100
Σχήμα 36: Η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και στην εκλεκτικότητα προϊόντων για το δεύτερο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Ni/WO ₃ /ZrO ₂ και ταχύτητα χώρου 22 h ⁻¹	101
Σχήμα 37: Η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και στην εκλεκτικότητα προϊόντων για το δεύτερο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Ni/WO ₃ /ZrO ₂ και ταχύτητα χώρου 33 h ⁻¹	102
Σχήμα 38: Η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και στην εκλεκτικότητα προϊόντων για τον πρώτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Ni/WO ₃ /ZrO ₂ και ταχύτητα χώρου 44 h ⁻¹	103
Σχήμα 39: Η εκλεκτικότητα προϊόντων για το δεύτερο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Ni/WO ₃ /ZrO ₂ και θερμοκρασίες 280 και 300 °C.....	104
Σχήμα 40: Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και στην εκλεκτικότητα προϊόντων για το δεύτερο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Ni/WO ₃ /ZrO ₂ και θερμοκρασία 320 °C.....	105
Σχήμα 41: Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και στην εκλεκτικότητα προϊόντων για τον πρώτο και δεύτερο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Ni/WO ₃ /ZrO ₂ και θερμοκρασία 330 °C.....	106

Σχήμα 42: Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και στην εκλεκτικότητα προϊόντων για τον πρώτο και δεύτερο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Ni/WO ₃ /ZrO ₂ και θερμοκρασία 340 °C.....	107
Σχήμα 43: : Η δραστηριότητα της κλίνης Pt/USY εκφρασμένη σε όρους μετατροπής ως συνάρτηση των πειραματικών ωρών.....	108
Σχήμα 44: Η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/USY και ταχύτητα χώρου 11 h ⁻¹	109
Σχήμα 45: Η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/USY και ταχύτητα χώρου 22 h ⁻¹	110
Σχήμα 46: Η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/USY και ταχύτητα χώρου 44 h ⁻¹	111
Σχήμα 47: Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/USY και θερμοκρασία 210 °C.....	112
Σχήμα 48: Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/USY και θερμοκρασία 230 °C.....	112
Σχήμα 49: Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/USY και θερμοκρασία 240 °C.....	113
Σχήμα 50: Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/USY και θερμοκρασία 250 °C.....	114
Σχήμα 51: Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/USY και θερμοκρασία 270 °C.....	114
Σχήμα 52: Η δραστηριότητα της κλίνης Pt/Beta εκφρασμένη σε όρους μετατροπής ως συνάρτηση των πειραματικών ωρών.....	116
Σχήμα 53: Η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/Beta και ταχύτητα χώρου 11 h ⁻¹	117
Σχήμα 54: Η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/Beta και ταχύτητα χώρου 22 h ⁻¹	118
Σχήμα 55: Η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/Beta και ταχύτητα χώρου 44 h ⁻¹	119
Σχήμα 56: Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/Beta και θερμοκρασία 260 °C.....	120
Σχήμα 57: Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/Beta και θερμοκρασία 280 °C.....	121

Σχήμα 58: Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/Beta και θερμοκρασία 290 °C.....	122
Σχήμα 59: Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/Beta και θερμοκρασία 300 °C.....	122
Σχήμα 60: Διαγράμματα Arrhenius επίδρασης θερμοκρασίας σε καταλύτη Ni/WO ₃ /ZrO ₂ και ταχύτητες χώρου 11 και 22 h ⁻¹	124
Σχήμα 61: Διαγράμματα Arrhenius επίδρασης θερμοκρασίας σε καταλύτη Ni/WO ₃ /ZrO ₂ και ταχύτητες χώρου 33 και 44 h ⁻¹	124
Σχήμα 62: Διαγράμματα για έλεγχο της κινητικής. Επίδραση ταχύτητας χώρου σε καταλύτη Ni/WO ₃ /ZrO ₂ και θερμοκρασίες 320, 330 και 340 °C.....	126
Σχήμα 63: Διαγράμματα Arrhenius επίδρασης θερμοκρασίας σε καταλύτη Pt/USY και ταχύτητες χώρου 11, 22 και 44 h ⁻¹	127
Σχήμα 64: Διαγράμματα για έλεγχο της κινητικής. Επίδραση ταχύτητας χώρου σε καταλύτη Pt/USY και θερμοκρασίες 210, 230 και 240 °C.....	128
Σχήμα 65: Διαγράμματα για έλεγχο της κινητικής. Επίδραση ταχύτητας χώρου σε καταλύτη Pt/USY και θερμοκρασίες 250 και 270 °C.....	128
Σχήμα 66: Διαγράμματα Arrhenius επίδρασης θερμοκρασίας σε καταλύτη Pt/Beta και ταχύτητες χώρου 11, 22 και 44 h ⁻¹	130
Σχήμα 67: Διαγράμματα για έλεγχο της κινητικής. Επίδραση ταχύτητας χώρου σε καταλύτη Pt/Beta και θερμοκρασίες 260 και 280 °C.....	131
Σχήμα 68: Διαγράμματα για έλεγχο της κινητικής. Επίδραση ταχύτητας χώρου σε καταλύτη Pt/Beta και θερμοκρασίες 290 και 300 °C.....	131
Σχήμα 69: Η συσχέτιση της ειδικής επιφάνειας BET και του ειδικού όγκου με τη θερμοκρασία επίτευξης ενός επιθυμητού επιπέδου μετατροπής κ- δεκαεξανίου για τους τρεις εξεταζόμενους καταλύτες.....	133
Σχήμα 70: Η συσχέτιση της οξύτητας κατά Lewis και Brønsted με τη θερμοκρασία επίτευξης ενός επιθυμητού επιπέδου μετατροπής κ- δεκαεξανίου για τους τρεις εξεταζόμενους καταλύτες.....	133
Σχήμα 71: Χρωματογράφημα στο οποίο απεικονίζονται κατά αύξοντα χρόνο έκλυσης οι εξής περιοχές: με μπλε πλαίσιο η περιοχή του εσωτερικού προτύπου, του κ- επτανίου, με κίτρινο πλαίσιο η περιοχή των προϊόντων σχάσης, ελαφρύτερων και βαρύτερων του κ- επτανίου, με πράσινο πλαίσιο η περιοχή ισομερών του κ- δεκαεξανίου και με πορτοκαλί το κ- δεκαεξάνιο.....	164
Σχήμα 72: Τρία χρωματογραφήματα υγρών δειγμάτων διαφορετικής σύστασης που επικαλύπτονται. Με ροζ χρώμα διακρίνεται το χρωματογράφημα με τις χαμηλότερες κορυφές και άρα τα λιγότερα προϊόντα, ενώ με μπλε το χρωματογράφημα από δείγμα στο οποίο το αρχικό κ- δεκαεξάνιο έχει υποστεί έντονη ισομερίωση αλλά και σχάση. Με μαύρο χρώμα τέλος φαίνεται ένα χρωματογράφημα από δείγμα στο οποίο το κ- δεκαεξάνιο έχει ισομεριστεί.....	165

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Επίδραση είδους αλυσίδας ελαίου ή λίπους στις ιδιότητες του βιοντήζελ.....	21
Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά εμπορικού Μορντενίτη.....	38
Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά καταλύτη Pt-USY.....	39
Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά ζεολίθου τύπου Βήτα.....	41
Πίνακας 5: Χαρακτηριστικά ζεολίθου ZSM-5.....	43
Πίνακας 6: Αποτελέσματα ισομερίωσης εξανίου σε απαργιλωμένους μορντενίτες.....	45
Πίνακας 7: Αποτελέσματα ισομερίωσης εξανίου σε ανακρυσταλλωμένους μορντενίτες.....	46
Πίνακας 8: Αποτελέσματα ισομερίωσης κ- επτανίου σε μορντενίτες. Επίδραση Πίεσης.....	47
Πίνακας 9: Αποτελέσματα ισομερίωσης κ- επτανίου σε μορντενίτες. Επίδραση Θερμοκρασίας σε πίεση 30,6 bar και WHSV= 3,5h ⁻¹	47
Πίνακας 10: Αποτελέσματα ισομερίωσης κ-επτάνιου σε ζεόλιθο τύπου Y.....	48
Πίνακας 11: Αποδόσεις ισομερών κ- εξανίου σε διαφορετικής οξύτητας και πλέγματος Βήτα Ζεολίθους.....	50
Πίνακας 12: Αποτελέσματα ισομερίωσης κ-επτάνιου σε καταλύτες τύπου MFI και BEA.....	51
Πίνακας 13: Χαρακτηριστικά για διάφορες ζιρκονίες εμπλουτισμένες με θειικά.....	56
Πίνακας 14: Χαρακτηριστικά για διάφορες ζιρκονίες εμπλουτισμένες με ρίζα οξειδίου του βολφραμίου.....	57
Πίνακας 15: Αποτελέσματα ισομερίωσης κ- επτανίου σε καταλύτη Pt- SZ.....	60
Πίνακας 16: Αποτελέσματα ισομερίωσης κ- επτανίου σε Pt- WZ.....	61
Πίνακας 17: Αποτελέσματα ισομερίωσης κ- επτανίου σε Pt-WZ-HMS.....	62
Πίνακας 18: Αποτελέσματα ισομερίωσης κ- επτανίου σε Pt-WZ και Pt-WZA.....	63
Πίνακας 19: Χαρακτηριστικά για τον καταλύτη ZSM-22.....	64
Πίνακας 20: Χαρακτηριστικά για τον καταλύτη ZSM-23.....	65
Πίνακας 21: Χαρακτηριστικά για τον καταλύτη SAPO-11.....	66
Πίνακας 22: Χαρακτηριστικά για τον καταλύτη άμορφη πυριτία- αλούμινα.....	68
Πίνακας 23: Αποτελέσματα ισομερίωσης κ- δεκαεξανίου σε καταλύτη WZ σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες.....	75
Πίνακας 24: Χαρακτηριστικά Στήλης DB-5 του συστήματος Shimadzu GC-2010.....	86
Πίνακας 25: Παράμετροι Εισαγωγής και Λειτουργίας του Χρωματογραφικού Συστήματος Shimadzu GC-2010.....	86
Πίνακας 26: Παράμετροι Λειτουργίας Ανιχνευτή FID του Χρωματογραφικού Συστήματος Shimadzu GC-2010.....	86
Πίνακας 27: Θερμοπρόγραμμα Λειτουργίας Στήλης DB-5 του Χρωματογραφικού Συστήματος Shimadzu GC-2010.....	86
Πίνακας 28: Χαρακτηριστικά Στήλης HP-PLOT Q του συστήματος DANI GC 1000.....	88
Πίνακας 29: Παράμετροι εισαγωγής και λειτουργίας Χρωματογραφικού Συστήματος DANI GC 1000 και του ανιχνευτή FID.....	88
Πίνακας 30: Θερμοπρόγραμμα Λειτουργίας Στήλης HP-PLOT Q του Χρωματογραφικού Συστήματος DANI GC 1000.....	88
Πίνακας 31: Χαρακτηριστικές ιδιότητες καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν.....	90
Πίνακας 32: Ο Πρώτος κύκλος πειραμάτων.....	92
Πίνακας 33: Ο Δεύτερος κύκλος πειραμάτων.....	93
Πίνακας 34: Ο Τρίτος κύκλος πειραμάτων.....	94
Πίνακας 35: Ο Τέταρτος κύκλος πειραμάτων.....	95

Πίνακας 36: Οι παράμετροι k_0' και E_a που προέκυψαν από τα Διαγράμματα Arrhenius σε καταλύτη Ni/WO ₃ /ZrO ₂ και ταχύτητες χώρου 22, 33 h ⁻¹	125
Πίνακας 37: Οι κινητικές σταθερές k' , όπως αυτές προέκυψαν από τα Διαγράμματα ελέγχου της κινητικής σε καταλύτη Ni/WO ₃ /ZrO ₂ και σε θερμοκρασίες 280, 300, 320, 330 και 340 °C.....	126
Πίνακας 38: Οι παράμετροι k_0' και E_a που προέκυψαν από τα Διαγράμματα Arrhenius σε καταλύτη Pt/USY και ταχύτητες χώρου 11, 22 και 44 h ⁻¹	127
Πίνακας 39: Οι κινητικές σταθερές k' , όπως αυτές προέκυψαν από τα Διαγράμματα ελέγχου της κινητικής σε καταλύτη Pt/USY και σε θερμοκρασίες 210, 230, 240, 250 και 270 °C.....	129
Πίνακας 40: Οι παράμετροι k_0' και E_a που προέκυψαν από τα Διαγράμματα Arrhenius σε καταλύτη Pt/Beta και ταχύτητες χώρου 11, 22 και 44 h ⁻¹	130
Πίνακας 41: Οι κινητικές σταθερές k' , όπως αυτές προέκυψαν από τα Διαγράμματα ελέγχου της κινητικής σε καταλύτη Pt/USY και σε θερμοκρασίες 260, 280, 290 και 300 °C.....	132
Πίνακας 42: Τα ποσοστά κάθε αέριου προϊόντος επί του συνόλου των αερίων προϊόντων για το δεύτερο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Ni/WO ₃ /ZrO ₂	136
Πίνακας 43: Τα ποσοστά αερίων προϊόντων και κλάσεων υγρών στο σύνολο των προϊόντων για το δεύτερο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Ni/WO ₃ /ZrO ₂	136
Πίνακας 44: Τα ποσοστά κάθε αέριου προϊόντος επί του συνόλου των αερίων προϊόντων για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/USY.....	138
Πίνακας 45: Τα ποσοστά αερίων προϊόντων και κλάσεων υγρών στο σύνολο των προϊόντων για το τρίτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/USY.....	138
Πίνακας 46: Τα ποσοστά κάθε αέριου προϊόντος επί του συνόλου των αερίων προϊόντων για τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/Beta.....	140
Πίνακας 47: Τα ποσοστά αερίων προϊόντων και κλάσεων υγρών στο σύνολο των προϊόντων για το τέταρτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/Beta.....	140
Πίνακας 48: Αποτελέσματα προσομοίωσης της ισορροπίας υγρού- ατμού για το εισερχόμενο στον αντιδραστήρα ρεύμα. Ο Πρώτος πειραματικός κύκλος σε καταλύτη NiWO ₃ ZrO ₂	143
Πίνακας 49: Αποτελέσματα προσομοίωσης της ισορροπίας υγρού- ατμού για το εισερχόμενο στον αντιδραστήρα ρεύμα. Ο Δεύτερος πειραματικός κύκλος σε καταλύτη NiWO ₃ ZrO ₂	143
Πίνακας 50: Αποτελέσματα προσομοίωσης της ισορροπίας υγρού- ατμού για το εισερχόμενο στον αντιδραστήρα ρεύμα. Ο Τρίτος πειραματικός κύκλος σε καταλύτη Pt/USY.....	145
Πίνακας 51: Αποτελέσματα προσομοίωσης της ισορροπίας υγρού- ατμού για το εισερχόμενο στον αντιδραστήρα ρεύμα. Ο Τέταρτος πειραματικός κύκλος σε καταλύτη Pt/Beta.....	145
Πίνακας 52: Αποτελέσματα προσομοίωσης της ισορροπίας υγρού- ατμού για το εξερχόμενο από τον αντιδραστήρα ρεύμα. Ο Δεύτερος πειραματικός κύκλος σε καταλύτη NiWO ₃ ZrO ₂	149
Πίνακας 53: Αποτελέσματα προσομοίωσης της ισορροπίας υγρού- ατμού για το εξερχόμενο από τον αντιδραστήρα ρεύμα. Ο Τρίτος πειραματικός κύκλος σε καταλύτη Pt/USY.....	151
Πίνακας 54: Αποτελέσματα προσομοίωσης της ισορροπίας υγρού- ατμού για το εξερχόμενο από τον αντιδραστήρα ρεύμα. Ο Τέταρτος πειραματικός κύκλος σε καταλύτη Pt/Beta.....	153
Πίνακας 55: Πρωτογενείς μετρήσεις πρώτου πειραματικού κύκλου (10%Ni/15%WO ₃ /ZrO ₂ σε σωματίδια).....	167
Πίνακας 56: Πρωτογενείς μετρήσεις δεύτερου πειραματικού κύκλου (10%Ni/15%WO ₃ /ZrO ₂ σε σωματίδια).....	167
Πίνακας 57: Πρωτογενείς μετρήσεις τρίτου πειραματικού κύκλου (0.5% Pt/ USY σε σωματίδια).....	168
Πίνακας 58: Πρωτογενείς μετρήσεις τέταρτου πειραματικού κύκλου (0.5 % Pt/Beta σε σωματίδια).....	168

Περίληψη

Η συγκεκριμένη Διπλωματική εργασία πραγματεύεται την καταλυτική υδρογονοϊσομερίωση βαρέων τροφοδοσιών αλκανίων, με χρήση κ- δεκαεξανίου ως μόριο- μοντέλο και χρήση εργαστηριακά παρασκευασμένων και παραληφθέντων καταλυτών. Οι καταλύτες που μελετήθηκαν ήταν ο Ni/WO₃/ZrO₂, ζirkονικής βάσης και οι Pt/USY και Pt/Beta, ζεολιθικής βάσης, όλοι σε ανηγμένη και λειοτριβημένη μορφή. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε εργαστηριακή μονάδα μίνι- κλίμακας, υπό σταθερή ροή υδρογόνου 6 NI/h και σταθερή ονομαστική πίεση 30 bar. Για κάθε έναν από τους τρεις καταλύτες έγινε ένας κύκλος πειραμάτων. Ερευνήθηκε η επίδραση διαφορετικών ταχυτήτων χώρου, WHSV και θερμοκρασιών, διαφορετικών, ανάλογα με τον εκάστοτε καταλύτη, στις λαμβανόμενες τιμές μετατροπής κ- δεκαεξανίου και εκλεκτικότητας προς διακλαδισμένα ισομερή αυτού, τα οποία και ενδιαφέρουν. Η δραστηριότητα κάθε κλίνης μελετήθηκε με χρήση συγκεκριμένων πρότυπων πειραμάτων, σε καθορισμένες συνθήκες. Επιπροσθέτως, με παραδοχή ιδανικής εμβολικής ροής ερευνήθηκε κατά πόσον η αντίδραση ισομερίωσης, που πάντα λαμβάνει χώρα παράλληλα με αυτήν της σχάσης, μπορεί να θεωρηθεί πρώτης τάξης και εκτιμήθηκαν κάποιες αρχικές κινητικές παράμετροι από Διαγράμματα Arrhenius. Έγινε επίσης προσπάθεια σύνδεσης βασικών ιδιοτήτων κάθε καταλύτη με την επιτυγχάνομενη μετατροπή και τη θερμοκρασία στην οποία αυτή καθίσταται εφικτή. Αναλύσεις αερίων έγιναν με χρήση αεροφυλακίων και με χρήση κατάλληλων παραδοχών εκτιμήθηκαν ποσοστά συστατικών επί του συνόλου. Τόσο τα υγρά, όσο και τα αέρια δείγματα αναλύθηκαν με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας. Επιπλέον, προς διερεύνηση των συνθηκών του αντιδραστήρα και των φάσεων εντός αυτού έγινε προσομοίωση ισορροπίας σε λογισμικό ASPEN PLUS των μειγμάτων εισόδου στον αντιδραστήρα και εξόδου από αυτόν για κάθε έναν καταλύτη. Τα αποτελέσματα αναλύσεων υγρών δειγμάτων έδειξαν σαφές προβάδισμα του καταλύτη Pt/Beta έναντι των άλλων. Το μόνο σημείο που προβληματίσε, ήταν το ότι δραστηριότητα της κλίνης του εμφάνισε σχετικά γρήγορη μείωση, αν και μελετήθηκε λιγότερες ώρες σε σχέση με τους δύο άλλους καταλύτες. Η παραδοχή πρώτης τάξης προσεγγίστηκε μάλλον ικανοποιητικά σε γενικές γραμμές. Οι δύο ζεολιθικοί καταλύτες ήταν ικανοί να επιτύχουν παραπλήσιες μετατροπές με τη ζirkονία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και με παραγωγή λιγότερων αερίων προϊόντων εις βάρος των επιθυμητών βαρέων ισομερών του κ- δεκαεξανίου.

Λέξεις κλειδιά: κ- δεκαεξάνιο, υδρογονοϊσομερίωση, βιοντήζελ, διλειτουργικοί καταλύτες, ζirkονία, ζεόλιθοι

Abstract

This Diploma thesis deals with the catalytic hydroisomerization of heavy alkanes, using n-hexadecane as model molecule, as well as laboratory prepared catalysts and received ones. The catalysts studied were the Ni/WO₃/ZrO₂, based on zirconia and Pt/USY and Pt/Beta, zeolite base, all at reduced and milled form. The experiments were conducted in a mini-scale laboratory unit, under constant hydrogen flow of 6 NI/h and a fixed nominal pressure of 30 bar. For each of the three catalysts, a testing cycle took place. The effect of different space velocity, WHSV and temperatures, varying, depending on the respective catalyst, on the obtained values of conversion of n-hexadecane and selectivity to branched isomers of it, which are peculiar, were studied. The activity of each bed was studied using specific standard experiments in defined conditions. Additionally, with the ideal plug flow assumption, it was investigated whether the isomerization reaction, which always takes place parallel to that of cleavage can be considered first-order and evaluated some initial kinetic parameters of Arrhenius's diagrams. Additionally, an attempt was made to link basic properties of each catalyst with the conversion achieved and the temperature at which it becomes feasible. Gas analyses were performed via gas pockets and using suitable assumptions, component percentages of the total were estimated. Both liquid and gas samples were analyzed using gas chromatography. Furthermore, to investigate the reactor conditions and the phases therein, they were put through equilibrium simulation on ASPEN PLUS software of the input mixtures in the reactor and output therefrom for each catalyst. The results of liquid sample analyses showed clear advantage of the catalyst Pt / Beta over the others. The only point that puzzled, was that the activity of the bed exhibited relatively rapid reduction, though less hours studied in relation to the other two catalysts. The first order assumption was approximated rather well in general. The two zeolitic catalysts were able to achieve similar conversion with zirconia at lower temperatures and produce less product gas at the expense of the desired heavy isomers of n-hexadecane.

Keywords: n-hexadecane, hydroisomerization, biodiesel, bifunctional catalysts, zirconia, zeolites

1. Εισαγωγή

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η θεωρητική αλλά και πειραματική μελέτη της καταλυτικής υδρογονοϊσομερίωσης βαριών τροφοδοσιών παρουσία υδρογόνου, χρησιμοποιώντας ως αντιπροσωπευτική τροφοδοσία κ- δεκαεξάνιο ($n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$). Έτσι, διερευνάται η συμπεριφορά τριών διαφορετικών καταλυτών, καθώς και η επίδραση θερμοκρασίας και ροής υγρής τροφοδοσίας στην επιτυγχανόμενη μετατροπή και εκλεκτικότητα σε κάθε προϊόν, υγρό και αέριο.

Αρχικά γίνεται μία βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τις κύριες χρήσεις της ισομερίωσης σήμερα, καθώς και στα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες των καυσίμων που βελτιώνονται μέσω αυτής. Η ενότητα συνεχίζεται με μια σύντομη αναφορά στα βιοκαύσιμα, με έμφαση στο βιοντήζελ και τους λόγους για τους οποίους είναι ιδιαίτερα σημαντική η καταλυτική υδρογόνωση ευθύγραμμων αλυσίδων προς την παραγωγή διακλαδισμένων ισομερών στα βιοκαύσιμα.

1.1. Η ισομερίωση ως διεργασία στο διυλιστήριο

Το Αργό πετρέλαιο αποτελεί ως γνωστόν ένα πολυσύνθετο μείγμα ενώσεων που χωρίς επεξεργασία δεν κατέχει υψηλή εμπορική αξία λόγω των εξειδικευμένων ιδιοτήτων που απαιτείται να πληρούν τα καύσιμα ή λιπαντικά κινητήρων. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιείται μια σειρά από διυλιστηριακές διεργασίες έτσι ώστε να προκύψει μια ευρεία γκάμα προϊόντων, διαφορετικού μοριακού βάρους και χημικής σύστασης. Οι διεργασίες αυτές είναι είτε φυσικές, για επίτευξη κυρίως των απαραίτητων διαχωρισμών, είτε χημικές, για παραγωγή νέων προϊόντων είτε συνδυασμός των δύο. Ανεξάρτητα από τις διεργασίες αυτές όμως, τα τελικά προϊόντα και η περιεκτικότητα αυτών σε διάφορους υδρογονάνθρακες εξαρτάται και από το είδος του αργού πετρελαίου από το οποίο προήλθαν. Έτσι, αργά πετρέλαια παραφινικής βάσης δίνουν ως επί το πλείστον υδρογονάνθρακες ευθείας αλυσίδας (παραφίνες) στα προϊόντα, ενώ στα αργά ασφαλτούχου βάσης κυριαρχούν οι κυκλικοί υδρογονάνθρακες (ναφθένια) και λιγότερο οι αρωματικοί [1].

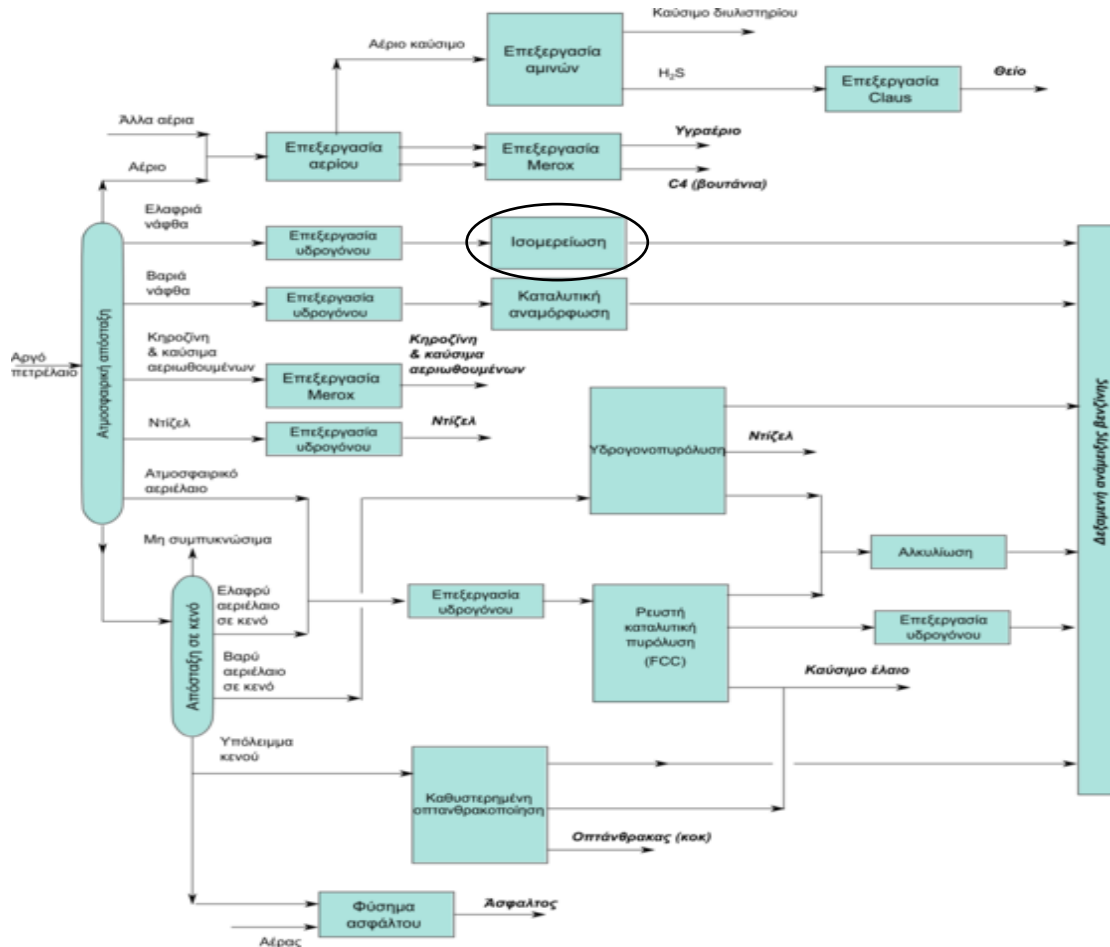
Η ισομερίωση είναι πολύ σημαντική ως διεργασία. Σε ένα τυπικό διυλιστήριο σήμερα, μονάδες ισομερίωσης μπορούν να απαντηθούν τόσο κατά την παραγωγή καυσίμων όσο και κατά την παραγωγή λιπαντικών ελαίων.

1.1.1. Η μονάδα ισομερίωσης κατά την παραγωγή καυσίμων

Η ισομερίωση, αποτελεί χημική διεργασία κατά την οποία ευθύγραμμες αλυσίδες υδρογονανθράκων μετατρέπονται σε διακλαδισμένες. Η κύρια επιθυμητή ιδιότητα των διακλαδισμένων ισοπαραφινών, έναντι των ευθύγραμμων παραφινών, έχει βρεθεί ότι είναι η βελτιωμένη αντικροτική ικανότητα σε έναν κινητήρα βενζίνης. Κατόπιν τούτου, δικαιολογείται το γεγονός ότι η τροφοδοσία που επιλέγουν τα διυλιστήρια για τις μονάδες

ισομερίωσης καυσίμων είναι η ελαφριά νάφθα, που περιέχει υδρογονάνθρακες από τέσσερα έως έξι άτομα άνθρακα. Τυπικά, χρησιμοποιούνται υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες.

Για πιο βαριές τροφοδοσίες, στην περιοχή του ντζελ ή και βαρύτερων, προτιμώνται διεργασίες καταλυτικής σχάσης ή και σχάσης παρουσία υδρογόνου, ανάλογα με την τροφοδοσία, με στόχο την παραλαβή ελαφρύτερων και σταθερότερων καυσίμων. Ωστόσο, λόγω του ότι η ισομερίωση και η σχάση είναι αντιδράσεις που συμβαίνουν πάντα ταυτόχρονα, ένα ποσοστό υφίσταται πάντα ισομερίωση, όχι απαραίτητα παράλληλα με τη σχάση. Στο Σχήμα 1 που ακολουθεί φαίνεται το συνοπτικό διάγραμμα ροής ενός τυπικού διυλιστηρίου πετρελαίου και η θέση της μονάδας ισομερίωσης σε αυτό:



Σχήμα 1: Τυπικό διάγραμμα ροής διυλιστηρίου πετρελαίου και η θέση της μονάδας ισομερίωσης σε αυτό. [2], [3]

1.1.2. Η ισομερίωση στην παραγωγή λιπαντικών

Τα λιπαντικά έλαια και λίπη είναι απαραίτητα για την απρόσκοπτη λειτουργία των σύγχρονων κινητήρων, καθώς χωρίς αυτά, οι αναπτυσσόμενες ανάμεσα στα μεταλλικά μέρη του κινητήρα τριβές θα οδηγούσαν στην καταστροφή τους. Τα λιπαντικά χωρίζονται σε ομάδες από I έως III, ανάλογα με τη σειρά επεξεργασίας της αρχικής τροφοδοσίας, που είναι είτε gasoil κενού, είτε βαριά απασφαλωμένα έλαια (κυλινδρέλαια) από τη μονάδα απασφάλωσης. Τα συμβατικά λιπαντικά είναι αυτά της ομάδας I [1].

Τα λιπαντικά κάθε ομάδας, αφού περάσουν τη μονάδα εκχύλισης με διαλύτες ή σχάσης με υδρογόνο, προς απομάκρυνση των αρωματικών ενώσεων, υφίστανται αποπαραφίνωση ή ισομερίωση με στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων ροής και δείκτη ιξώδους. Η πιο συμβατική τεχνολογία της αποπαραφίνωσης, που οδηγεί στην απομάκρυνση των παραφινών δίνει σταδιακά τη θέση της σε αυτήν της ισομερίωσης, στην οποία οι παραφίνες μετατρέπονται σε ισοπαραφίνες. Κατά τον τρόπο αυτόν, όχι μόνο βελτιώνονται οι ιδιότητες ροής και ο δείκτης ιξώδους αλλά επιπροσθέτως παράγονται μέσα αποστάγματα υψηλής αξίας [1].

1.2. Οι κύριες ιδιότητες καυσίμων και λιπαντικών που επηρεάζονται λόγω της ισομερίωσης

Πολλές ιδιότητες επηρεάζονται άμεσα ή έμμεσα από την ισομερίωση. Ιδιότητες που επηρεάζονται άμεσα και στις οποίες η ύπαρξη διακλαδισμένων αλκανίων έχει καταλυτικό ρόλο είναι οι ιδιότητες ψυχρής ροής, οι οποίες έχουν άμεση σχέση με τις περιεχόμενες στο καύσιμο ή λιπαντικό παραφίνες οι οποίες σε χαμηλές θερμοκρασίες συχνά συσσωματώνονται, παρεμποδίζοντας τη ροή. Λόγω του ότι οι βαριές αυτές παραφίνες συναντώνται μόνο σε κλάσματα βαρύτερα της βενζίνης, θα γίνει εδώ ιδιαίτερη μνεία στις ιδιότητες των ντήζελ, των αεροπορικών κηροζινών και των λιπαντικών.

1.2.1. Ιδιότητες των ντήζελ που επηρεάζονται από την ισομερίωση

Οι ιδιότητες ψυχρής ροής του ντήζελ που επηρεάζονται άμεσα από την ύπαρξη διακλαδισμένων αλκανίων είναι οι ακόλουθες:

- Σημείο θόλωσης: Η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία διαχωρίζονται παραφινικοί κρύσταλλοι από το ντήζελ, όταν προκληθεί ψύξη του υπό ειδικές συνθήκες. Σημειώνεται ότι η εμφάνιση των πρώτων παραφινικών κρυστάλλων δεν παρεμποδίζει τη ροή.
- Σημείο ροής: Η θερμοκρασία στην οποία η συσσώρευση παραφίνης είναι αρκετά έντονη ώστε να παρεμποδίσει τη ροή του καυσίμου.
- Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP) : Ενδιάμεση θερμοκρασία ανάμεσα στα σημεία ροής και θόλωσης, που δίνεται από πειραματικές μετρήσεις σε ψυχόμενο φίλτρο καθώς καύσιμο ρέει μέσα από αυτό. [1]

Είναι λογικό πως όλες οι ιδιότητες ψυχρής ροής μειώνονται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ισοπαραφίνες.

Άλλες ιδιότητες που επηρεάζονται έμμεσα είναι ο αριθμός κετανίου, το σημείο ανάφλεξης και η ποιότητα ανάφλεξης, που ευνοούνται κυρίως από τις παραφίνες και όχι τόσο από τις ισοπαραφίνες [1].

1.2.2. Ιδιότητες αεροπορικών κηροζινών που επηρεάζονται από την ισομερίωση

Το καύσιμο αεροστροβίλων (κηροζίνη) έχει πολύ αυστηρές προδιαγραφές. Η κύρια από αυτές, που σχετίζεται και με την περιεκτικότητα σε ισοπαραφίνες είναι το σημείο πήξης. Αποτελεί τη θερμοκρασία, στην οποία χάνονται οριστικά οι κρύσταλλοι καυσίμου, κατά τη θέρμανση αυτού. Αύξηση των διακλαδισμένων αλκανίων οδηγεί σε πτώση του σημείου πήξης, κατ' αντιστοιχία με το σημείο θόλωσης του ντήζελ.

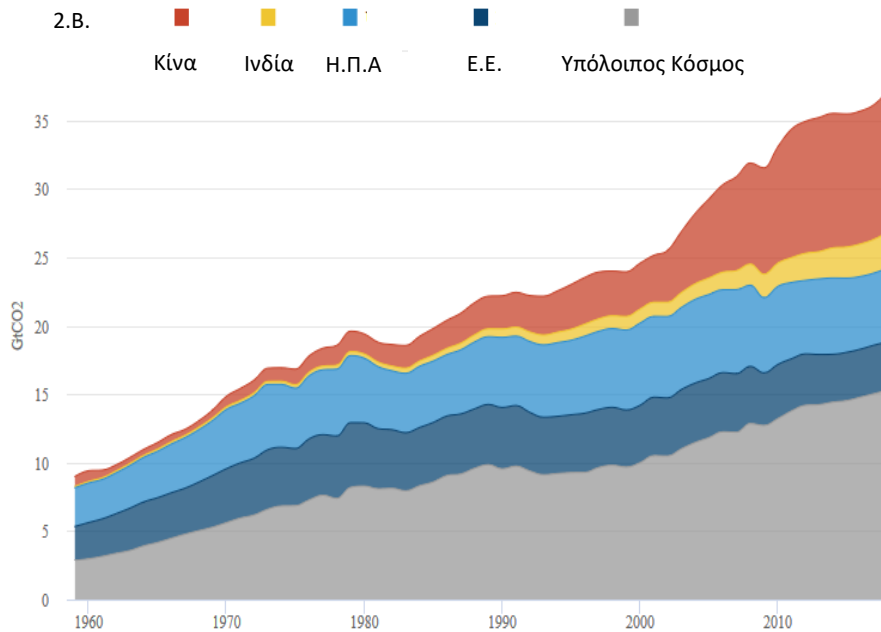
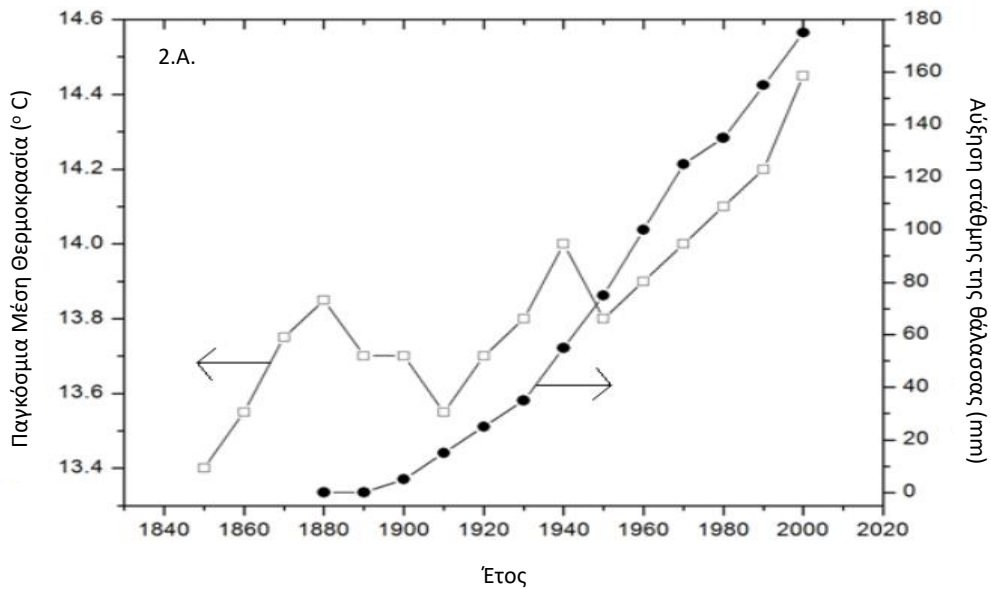
Το σημείο ανάφλεξης αποτελεί μία ακόμη ιδιότητα των κηροζινών που επηρεάζεται από τα περιεχόμενα διακλαδισμένα αλκάνια [1].

1.2.3. Ιδιότητες λιπαντικών που επηρεάζονται από την ισομερίωση

Όσον αφορά τις ιδιότητες ψυχρής ροής, και εδώ τα σημεία θόλωσης και ροής ορίζονται με τον ίδιο τρόπο όπως για το ντήζελ και επηρεάζονται ομοίως από την περιεκτικότητα σε ισοπαραφίνες. Μία άλλη ιδιότητα που επηρεάζεται από το είδος των περιεχόμενων υδρογονανθράκων στο έλαιο είναι ο δείκτης ιξώδους. Ο δείκτης αυτός δείχνει τη μεταβολή του ιξώδους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και όσο υψηλότερος είναι, τόσο η εξάρτηση αυτή μειώνεται, που είναι και το επιθυμητό [1]. Οι παραφίνες δίνουν τη βέλτιστη συμπεριφορά σε σχέση με το δείκτη ιξώδους, οι ισοπαραφίνες δίνουν μέτρια και οι αρωματικές ενώσεις κακή.

1.3. Βιοκαύσιμα: Συνοπτική περιγραφή, είδη και επίδραση ισοπαραφινών στις ιδιότητές τους.

Με την πάροδο των χρόνων το αποτύπωμα των ορυκτών καυσίμων στο περιβάλλον μοιάζει να διογκώνεται ολοένα. Τα επίπεδα εκπομπών CO₂, ιδίως στις αναπτυσσόμενες χώρες βαίνουν διαρκώς αυξανόμενα και η εξάρτηση της κοινωνίας από τα ορυκτά καύσιμα, τόσο για τις ανάγκες των κινητήρων όσο και για τις ανάγκες της ευρείας αγοράς των πετροχημικών ειδών, ακολουθεί την ίδια τάση. Στο Σχήμα 2 παρακάτω φαίνονται οι ετήσιες εκπομπές CO₂, στην πάροδο των χρόνων, καθώς και η καταφανής αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της Γης, καθώς και της στάθμης των υδάτων:



Σχήμα 2: Α.: Η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της Γης και της στάθμης της θάλασσας στην πάροδο των χρόνων. [4], Β.: Η εκπομπή CO₂ σε δισεκατομμύρια τόνους (GtCO₂) από τα ορυκτά καύσιμα ανά χώρα και έτος. [5]

Τα βιοκαύσιμα καιόμενα παράγουν CO₂, το οποίο δεσμεύεται από τα φυτά προς παραγωγή των πρώτων υλών για την εκ νέου παραγωγή βιοκαυσίμων. Υπό το πρίσμα αυτό, τα βιοκαύσιμα μπορούν να συγκαταλέγονται στα ανανεώσιμα καύσιμα. Αναλύσεις κύκλου ζωής έχουν δείξει ότι μια καθαρή μείωση εκπομπών CO₂ της τάξης του 57-78% είναι πραγματοποιήσιμη αν χρησιμοποιούνται συγκεκριμένα έλαια για την παραγωγή του καυσίμου [4]. Ταυτόχρονα, από οικονομικής σκοπιότητας, η χρήση εγχώριων πρώτων υλών έναντι

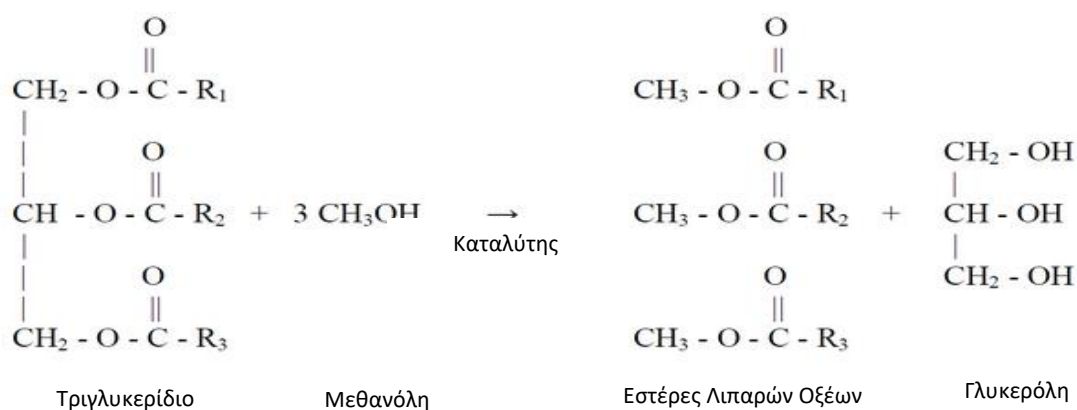
εισαγόμενων αποτελεί καθοριστικό βήμα για τη μερική ενεργειακή αυτονόμηση της κάθε χώρας.

Κάθε είδος βιοκαυσίμου υποκαθιστά κάποιο συμβατικό καύσιμο. Έτσι, η βιοαιθανόλη συνιστά υποκατάστατο των βενζινών, το βιοντήζελ υποκατάστατο του ντήζελ, το βιοκαύσιμο αεροπορίας της κηροζίνης, ενώ έχουν αναπτυχθεί ακόμα και βιολιπαντικά για κάποιες εφαρμογές. Οι βαριές τροφοδοσίες που αποτελούν αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, εμπίπτουν κυρίως στις κατηγορίες του βιοντήζελ και του βιοκαυσίμου αεροπορίας. Το δεύτερο, αν και ικανό να μειώσει δραστικά τις εκπομπές CO₂ και το κόστος παραγωγής λόγω φθηνότερων πρώτων υλών, δεν διέπεται επί της παρούσης από κάποιο νομικό πλαίσιο και έτσι η αναφορά που ακολουθεί εστιάζει στο βιοντήζελ.

1.3.1. Βιοντήζελ και ισομερίωση

Το βιοντήζελ, ως υποκατάστατο του ντήζελ, παρασκευάζεται από βιομάζα και έχει παραπλήσιες, σε πολλές περιπτώσεις και καλύτερες ιδιότητες από αυτές του συμβατικού καυσίμου. Παράγεται από φυτικά ή ζωικά έλαια και λίπη και ανάλογα τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του χαρακτηρίζεται ως πρώτης, δεύτερης ή τρίτης γενιάς. Το βιοντήζελ πρώτης γενιάς παράγεται από ενεργειακά φυτά, όπως ηλιάνθο, ελαιοκράμβη, βαμβάκι και σόγια και έχει κατηγορηθεί ότι θυσιάζει καλλιέργειες που καταναλώνονται ευρέως και ως τρόφιμα. Για το λόγο αυτό, προέκυψε η ανάγκη δημιουργίας των βιοντήζελ δεύτερης και τρίτης γενιάς, από χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια ή ζωικά λίπη και από μικροάλη αντίστοιχα [1].

Στο μεγαλύτερο ποσοστό του, το βιοντήζελ αποτελείται από τριεστέρες της γλυκερόλης (τριγλυκερίδια), δηλαδή ένα μόριο γλυκερόλης ενωμένο με τρία μόρια ανώτερων λιπαρών οξέων. Για την παραγωγή του βιοντήζελ μέσω αντίδρασης μετεστεροποίησης, είναι απαραίτητη η παρουσία μιας αλκοόλης, που είναι συνήθως η μεθανόλη, και ενός ισχυρά όξινου (ισχυρά οξέα κατά Brønsted) ή βασικού καταλύτη (αλκοξειδία ή υδροξειδία των αλκαλίων). Από την αντίδραση προκύπτει ένα μείγμα λιπαρών εστέρων, που αποτελούν το βασικό συστατικό του βιοντήζελ και γλυκερόλη. Σχηματικά, η αντίδραση μεταεστεροποίησης παρουσιάζεται στο Σχήμα 3 που ακολουθεί:



Σχήμα 3: Η αντίδραση μετεστεροποίησης. [6]

Οι εστέρες των λιπαρών οξέων λόγω της μακριάς πλευρικής αλυσίδας R που διαθέτουν, έχουν έντονο χαρακτήρα υδρογονάνθρακα. Εάν η χρησιμοποιούμενη αλκοόλη κατά τη μετεστεροποίηση είναι η μεθανόλη, τότε παράγεται το βιοντήζελ τύπου FAME [6].

Το βιοντήζελ, λόγω της φύσης των αλυσίδων των τριγλυκεριδίων από τα οποία προέρχεται διαθέτει ιδιότητες βελτιωμένες στην πλειοψηφία τους σε σχέση με αυτές του ντήζελ. Διαθέτει υψηλότερο σημείο ανάφλεξης, χαμηλότερο θείο, καλύτερη λιπαντική ικανότητα λόγω του αυξημένου οξυγόνου και ανεβασμένο αριθμό κετανίου. Τα φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη περιέχουν κυρίως ακόρεστες και κορεσμένες αλυσίδες λιπαρών οξέων, αναφερόμενες στο εξής ως UFA και SFA. Και ενώ οι UFA πλεονεκτούν στις ιδιότητες ροής, μειώνουν τη σταθερότητα καυσίμου, ενώ αντίθετα οι SFA αυξάνουν αισθητά το σημείο θόλωσης βελτιώνοντας τη σταθερότητα του καυσίμου. Τέλος, οι διακλαδισμένες κορεσμένες αλυσίδες BCFA, που συνήθως δεν περιέχονται στα αρχικά έλαια και λίπη, φαίνεται πως εμφανίζουν πολλά από τα πλεονεκτήματα των UFA και SFA, πλην όμως μειώνουν τον αριθμό κετανίου του καυσίμου [4]. Συγκεντρωτικά, η συνεισφορά κάθε είδους στις ιδιότητες φαίνεται στον Πίνακα 1:

Πίνακας 1: Επίδραση είδους αλυσίδας ελαίου ή λίπους στις ιδιότητες του βιοντήζελ. [4]

Λιπαρό Οξύ	Σημείο θόλωσης	Σταθερότητα	Αριθμός Κετανίου	Ιδιότητες Ροής
SFA- μακριά αλυσίδα	(-)	(+)	(+)	(-)
SFA- μέτρια αλυσίδα	(+)	(+)	(-)	(+)
UFA	(+)	(-)	(-)	(+)
BCFA	(+)	(+)	(-)	(+)

Σημειώνεται στο σημείο αυτό ότι σε σχέση με τις ιδιότητες ψυχρής ροής, το ντήζελ και το βιοντήζελ διέπονται από τα ευρωπαϊκά πρότυπα EN590 και EN116, βάσει των οποίων ορίζονται έξι κλάσεις βιοντήζελ, a-f. Για σύγκριση, το ντήζελ έχει προδιαγραφή σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου από -20 έως 5 °C [7], ενώ το βιοντήζελ από -10 έως 13 [1]. Οι μειωμένες ιδιότητες ψυχρής ροής, μαζί με μια σειρά άλλων προβλημάτων όπως είναι η μικροβιακή ανάπτυξη και τα υψηλότερα εκπεμπόμενα οξειδία του αζώτου, NO_x, από την καύση, καθιστούν αναγκαία τη χρήση του βιοντήζελ σε μείγματα με συμβατικό ντήζελ κίνησης.

Η μεγάλη σημασία της βελτίωσης (μείωσης) των ιδιοτήτων ψυχρής ροής, οι οποίες συνδέονται με την ύπαρξη των BCFA στο βιοντήζελ επέβαλλε τη χρήση ορισμένων διεργασιών εξευγενισμού του προκύπτοντος από τη μετεστεροποίηση βιοκαυσίμου. Κάποιες από αυτές είναι οι εξής:

- Προσθήκη προσθέτων: Πρόκειται στις περισσότερες περιπτώσεις για συμπολυμερή, που έχουν ως στόχο την παρεμπόδιση συσσωμάτωσης των παραφινών και την ταπείνωση του σημείου ροής
- Τεχνική “Winterization”: Σύμφωνα με αυτήν διαδοχικοί κύκλοι ψύξης και θέρμανσης οδηγούν στην απομάκρυνση των ουσιών με υψηλότερο σημείο τήξης

- Χρήση υψηλότερων, συχνά διακλαδισμένων αλκοολών για την παραλαβή διακλαδισμένων αλυσίδων βιοκαυσίμου
- Εποξειδωση/ Αλκοξυλίωση: Αντιδράσεις παραγωγής διακλαδισμένων εστέρων
- Ισομερίωση, συνήθως μέσω υδρογόνου, για την παραγωγή των BCFAs: Αποτελεί σήμερα την πιο ελπιδοφόρα λύση του προβλήματος της αναβάθμισης των ιδιοτήτων ψυχρής ροής του βιοντίζελ [4].

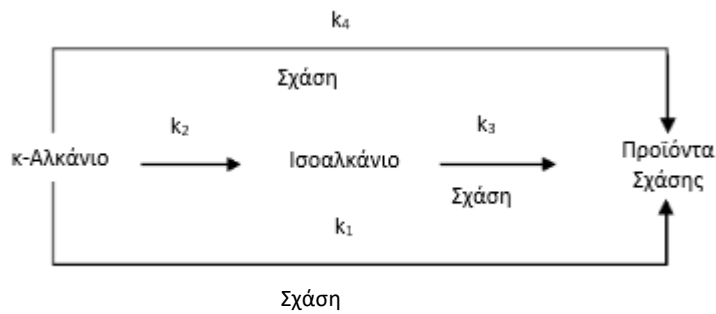
Εν κατακλείδι, φαίνεται πως η μελέτη της ισομερίωσης βαρέων τροφοδοσιών αλκανίων, που παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με τις μακριές αλυσίδες των λιπαρών οξέων, ως προς τους χρησιμοποιούμενους καταλύτες αλλά και τις λειτουργικές συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και ροής, που αποτελεί το θέμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας μπορεί να αποτελέσει σημαντικό βήμα για την εξάπλωση και την περαιτέρω διεξόδυση του βιοντίζελ και άλλων βιοκαυσίμων με βελτιωμένες ιδιότητες στην αγορά. Το κομμάτι της βελτίωσης των λιπαντικών ελαίων μέσω αύξησης των περιεχόμενων διακλαδισμένων παραφινών δεν πρέπει να θεωρείται επίσης αμελητέο. Η ύπαρξη κυρίως μονο-διακλαδισμένων αλκανίων στα λιπαντικά έλαια προσφέρει καλύτερες ιδιότητες ψυχρής ροής και δείκτη κετανίου, όπως επισημάνθηκε.

2. Θεωρητικό Μέρος

Στη συγκεκριμένη ενότητα γίνεται συνοπτική ανασκόπηση των αντιδράσεων ισομερίωσης, σχάσης και των αντίστοιχων μηχανισμών τους, καθώς και μια εισαγωγή σε έννοιες που θα χρησιμοποιηθούν τόσο στην ενότητα αυτήν όσο και σε επόμενες, όπως είναι η μετατροπή και η εκλεκτικότητα. Εν συνεχεία, περιγράφονται τα κύρια είδη καταλυτών που χρησιμοποιούνται στην ισομερίωση ως προς τα χαρακτηριστικά τους, ενώ γίνεται και προσπάθεια σύνδεσης αυτών με τα αποτελέσματα που δίνουν κατά την ισομερίωση. Σημειώνεται ότι κρίθηκε σκόπιμο να ξεκινήσει η ανάλυση από τις πιο μελετημένες ελαφριές τροφοδοσίες αλκανίων και να συνεχιστεί με τις πιο βαριές, οι οποίες αποτελούν και το βασικό αντικείμενο της παρούσας εργασίας.

2.1. Περιγραφή της πορείας αντιδράσεων και των διαφόρων φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά την ισομερίωση και τη σχάση

Παρά το γεγονός ότι κατά την μελέτη που ακολουθεί, κρίθηκε σκόπιμο να γίνει χωριστά μνεία σε τροφοδοσίες ελαφρύτερες και βαρύτερες του επτανίου (C_7H_{16}), το βασικό σχήμα αντιδράσεων φαίνεται ότι είναι αυτό που παρουσιάζεται παρακάτω, στο Σχήμα 4 που ακολουθεί:



Σχήμα 4: Γενική Πορεία Αντιδράσεων Ισομερίωσης- Σχάσης, [8]

Όπως επισημαίνεται από τους Calenna et al. [8] η ισομερίωση και η σχάση είναι φαινόμενα ανταγωνιστικά, τα οποία σε πολλές περιπτώσεις συμβαίνουν παράλληλα και όχι κατ' ανάγκη σειριακά. Σύμφωνα με το συγκεκριμένο μοντέλο, ως απ' ευθείας σχάση μπορεί να θεωρηθεί τόσο η καταλυτική σχάση μέσω υδρογόνου ή υδρογονόλυση, με κινητική σταθερά k_1 στο παραπάνω Σχήμα, όσο και η θερμική σχάση (πυρόλυση) μέσω ριζών, με κινητική σταθερά k_4 , που ευνοείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και για βαρύτερες τροφοδοσίες [8]. Οι αντιδράσεις σχηματισμού των επιθυμητών ισοπαραφινών (k_2), οι οποίες υπό συνθήκες δύνανται να υποστούν περαιτέρω σχάση (συνήθως μέσω β-σχίσσης) προς σχηματισμό ελαφρύτερων μορίων (k_3), συμπληρώνουν ένα πολύπλοκο πλέγμα αντιδράσεων. Παρατηρείται ότι τα ζητούμενα ισομερή είναι τα ενδιάμεσα και όχι τα τελικά προϊόντα. Η ανάλυση που ακολουθεί πάνω στους μηχανισμούς, επικεντρώνεται πρωτίστως στο σύνολο αντιδράσεων που οδηγούν από τις ευθύγραμμες αλυσίδες των παραφινών στις διακλαδισμένες, μονο- ή πολύ- υποκατεστημένες ισοπαραφίνες. Επιπλέον, γίνεται αναφορά και σε ορισμένα βασικά είδη σχάσης, όπως η β-σχίσση.

2.1.1. Περιγραφή Μηχανισμών Ισομερίωσης

Η ισομερίωση των αλκανίων είναι γενικά πιο δύσκολο να πραγματοποιηθεί σε σχέση με την αντίστοιχη των αλκενίων, λόγω της μεγαλύτερης χημικής αδράνειας που επιδεικνύουν τα πρώτα. Κομβικός θεωρείται εδώ ο ρόλος των καρβοκατιόντων ($RR'R''C^+$) [9], τρισθενών ενδιαμέσων ενώσεων με θετικό φορτίο, που είναι ιδιαίτερα δραστικά λόγω της μη συμπληρωμένης οκτάδας ηλεκτρονίων που διαθέτουν

Αν και γίνεται πιο ενδελεχής μελέτη και παρουσίαση των οικογενειών καταλυτών που χρησιμοποιούνται ευρέως στην ισομερίωση παρακάτω, είναι σημαντικό να αναφερθεί και εδώ ένας πρωταρχικός διαχωρισμός, καθώς οι κυρίαρχοι μηχανισμοί δεν είναι ανεξάρτητοι από τους χρησιμοποιούμενους καταλύτες. Τα δύο βασικά είδη καταλυτών, παρόλο που στο δεύτερο συγκαταλέγονται στη μεγάλη πλειοψηφία τους οι σύγχρονοι καταλύτες, είναι τα ακόλουθα :

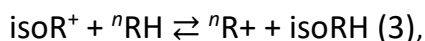
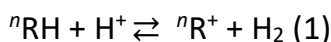
- Όξινοι καταλύτες, ομοιογενείς ή ετερογενείς. Τα όξινα κέντρα κατά Lewis (δέκτες ηλεκτρονίων, e^-), αλλά και κατά Brønsted (δότες υδρογονοκατιόντων H^+) παίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό των καρβοκατιόντων. Οι όξινοι καταλύτες αποτελούν

την πιο παλιά ομάδα καταλυτών και σε αυτούς ανήκουν ζεόλιθοι όπως ο μορντενίτης ($Al_2Si_{10}O_{24} \cdot 7H_2O$), η ζirkονία (ZrO_2), συχνά εμπλουτισμένη με θειικά ($S-ZrO_2$) και άλλοι. [9]

- Στερεά οξέα (Solid Acids) με προσθήκη στοιχείων μετάπτωσης, όπως πλατίνα (Pt), νικέλιο (Ni), παλλάδιο (Pd) και άλλα. Τα στερεά οξέα έχουν εκτεταμένη χρήση ως καταλύτες εξαιτίας χαρακτηριστικών όπως η ευκολία διαχωρισμού των προϊόντων από το μέσο αντίδρασης, η δυνατότητα χρήσης του καταλύτη αρκετές φορές με μικρή μείωση της δραστηριότητάς του και η ικανοποιητική εκλεκτικότητα σε συγκεκριμένες αντιδράσεις [10]. Οι καταλύτες αυτοί ονομάζονται και διλειτουργικοί (bifunctional), καθώς στη δομή τους συνυπάρχουν τόσο τα όξινα όσο και τα μεταλλικά κέντρα, το καθένα από τα οποία επιτελεί εξειδικευμένες λειτουργίες. Είναι οι πιο σύγχρονοι καταλύτες ισομερίωσης και χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι ζεόλιθοι με διεσπαρμένη πλατίνα όπως οι Pt-Beta και Pt-USY.

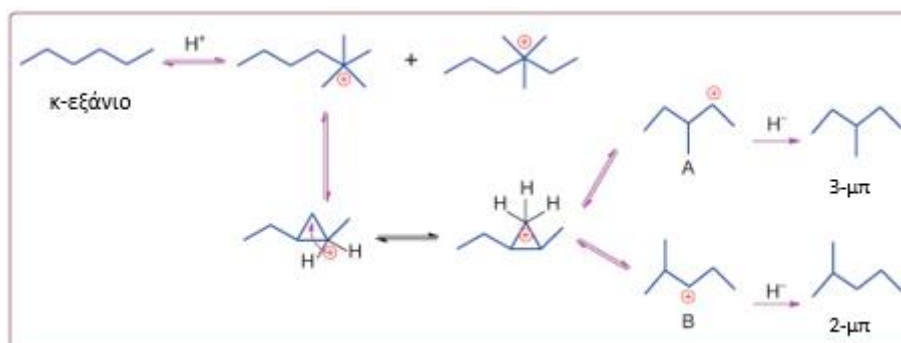
2.1.1.1. Όξινοι Καταλύτες

Αρχικά, όσον αφορά τους όξινους καταλύτες, οι βασικές αντιδράσεις που, σε γενικές γραμμές, περιγράφουν το σύστημα είναι οι ακόλουθες (Ono et al. , [9]):



Στις αντιδράσεις (1)-(3), ο δείκτης-εκθέτης «n» υποδεικνύει ευθύγραμμη αλυσίδα, ενώ ο «iso» διακλαδισμένη. Και οι τρεις αντιδράσεις προϋποθέτουν ισχυρό όξινο περιβάλλον για την πραγματοποίησή τους, συνθήκη που συχνά επιτυγχάνεται μέσω καταλυτικών ενώσεων οι οποίες μπορούν να χαρακτηριστούν ως υπεροξέα, όπως επισημαίνεται παρακάτω. Κατά τον συγκεκριμένο μηχανισμό, το αρχικό γραμμικό αλκάνιο, δεχόμενο πρωτόνιο από το οξύ, μετατρέπεται στο αντίστοιχο καρβοκατιόν (αντίδραση (1)) και εν συνεχεία στο διακλαδισμένο ισομερές του (αντιδράσεις (2),(3)).

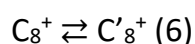
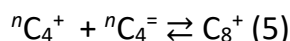
Ο σχηματισμός του ισομερούς διακλαδισμένου καρβοκατιόντος από το ευθύγραμμο και η επακόλουθη μετατροπή του σε ισο-αλκάνιο μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω δύο διαφορετικών δρόμων, γνωστών ως μονο-μοριακός και δι-μοριακός μηχανισμός [9]. Ο πρώτος προβλέπει την ύπαρξη ενός ενδιάμεσου πρωτονιωμένου κυκλοαλκανίου και παρουσιάζεται στο Σχήμα 5, ενώ ο δεύτερος απαιτεί την ύπαρξη αλκενίων και προχωράει με ολιγομερισμό και σχάση.



Σχήμα 5: Σχηματική αναπαράσταση μονομοριακού μηχανισμού για την ισομερίωση του κ-εξάνιου, [11]

Σχηματικά, φαίνεται ότι η αντίδραση (2) απαιτεί περισσότερα βήματα και ότι δύνανται να προκύψουν αρκετά διαφορετικά ισομερή, ανάλογα και το μοριακό βάρος της τροφοδοσίας. Με τον μονομοριακό μηχανισμό προκύπτουν πιο γρήγορα ισομεριώσεις, ενώ είναι ο συγκεκριμένος μηχανισμός κυρίως που βρίσκει εφαρμογή σε μεγαλύτερα μόρια στην τροφοδοσία.

Σε σχέση με τον διμοριακό μηχανισμό, αυτός προϋποθέτει την ύπαρξη ακόρεστων αλκενίων, τα οποία στη μεγάλη πλειονότητά τους δημιουργούνται λόγω παράπλευρων αντιδράσεων αποπρωτονίωσης των αρχικά σχηματισμένων καρβοκατιόντων, $C_nH_{2n+1}^+ \rightleftharpoons C_nH_{2n} + H^+$ (4). Η παρουσία των αλκενίων ωστόσο δεν μπορεί να χαρακτηριστεί σε κάθε περίπτωση ευεργετική για το σύστημα καθότι αυτά, ως πιο δραστικά, συχνά προκαλούν αντιδράσεις ολιγομερισμού προς σχηματισμό βαρύτερων μορίων, τα οποία λειτουργούν ως πρόδρομα μόρια για το σχηματισμό του ανεπιθύμητου κοκ (καρβόνου) στον αντιδραστήρα και μειώνουν έτσι την εκλεκτικότητα σε ισομερίωση. Για το σκοπό αυτό, είναι ουσιώδες να διατηρείται η συγκέντρωση αλκενίων σε σχετικά χαμηλά επίπεδα. Να τονιστεί στο σημείο αυτό πως ο συγκεκριμένος μηχανισμός δίνει παρα-προϊόντα όχι πάντα διακλαδισμένα λόγω των προαναφερθέντων παράπλευρων αντιδράσεων [9]. Ακολουθούν οι βασικές αντιδράσεις του διμοριακού μηχανισμού, για την περίπτωση του βουτανίου (C_4H_{10}), μορίου χαρακτηριστικού για το συγκεκριμένο μηχανισμό:



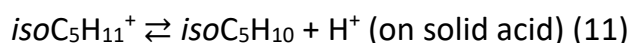
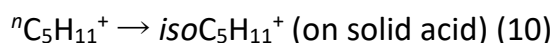
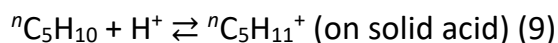
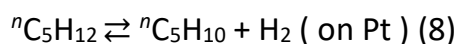
Στις αντιδράσεις (5) έως (7) ο εκθέτης «=» υποδεικνύει την ύπαρξη διπλού δεσμού στο μόριο, ο οποίος χαρακτηρίζει τα αλκένια.

2.1.1.2. Διλειτουργικοί Καταλύτες

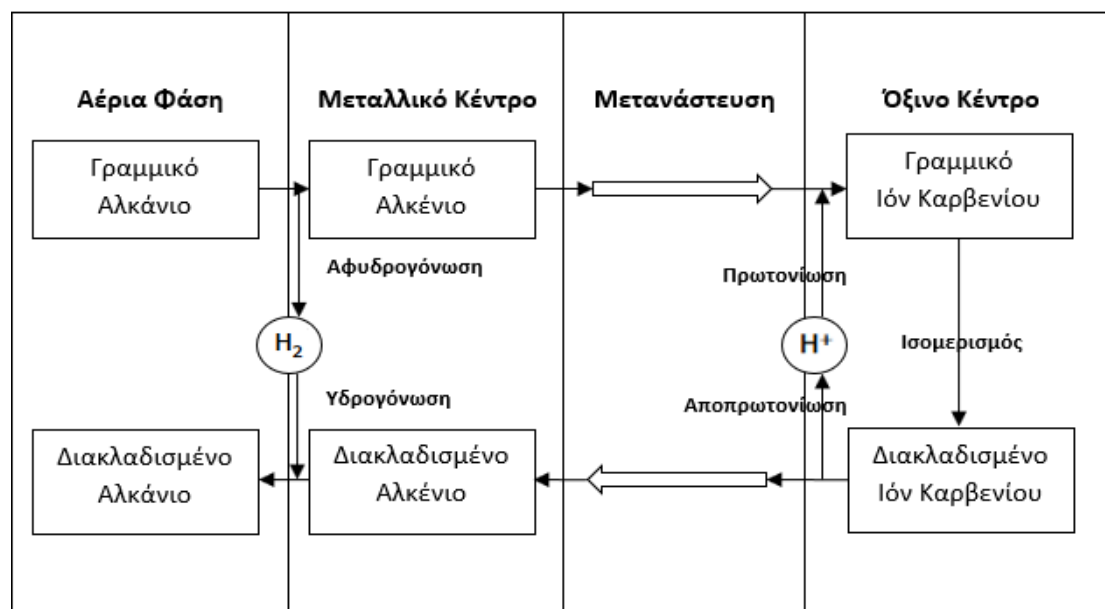
Η χρήση των λεγόμενων διλειτουργικών καταλυτών, ουσιών που περιέχουν όξινα κέντρα σε συνδυασμό με μεταλλικά, καθένα εκ των οποίων είναι υπεύθυνο για διαφορετικές λειτουργίες, έχει τις ρίζες της σε διεργασίες αναμόρφωσης. Εκεί, για πρώτη φορά

χρησιμοποιήθηκε καταλύτης με φορέα αλούμινα (Al_2O_3) που περιείχε διεσπαρμένη πλατίνα (Pt) [12].

Σε σχέση με την ισομερίωση, φαίνεται ότι οι διλειτουργικοί καταλύτες, έχοντας τόσο μεταλλικά όσο και όξινα κέντρα, επιτελούν συνήθως διακριτές λειτουργίες σε κάθε ένα από αυτά. Έτσι, τα μεν μεταλλικά κέντρα είναι σημεία στα οποία προωθούνται φαινόμενα υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης υδρογονανθράκων (ανταλλαγή H_2) και μετατροπής αλκενίων σε αλκάνια, ενώ τα δε όξινα κέντρα υποστηρίζουν τον κυρίως μηχανισμό ισομερίωσης, παρόμοια με τους αμιγώς όξινους καταλύτες. Εκεί πραγματοποιούνται κατά κόρον διεργασίες πρωτονίωσης και αποπρωτονίωσης, προς παραγωγή των διακλαδισμένων αλυσίδων των ισομερών. [9],[12]. Ακολουθούν οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται για την περίπτωση του κ-πεντανίου (C_5H_{12}) σύμφωνα με τους Oho et al [9], καθώς και μια σχηματική αναπαράσταση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα σε διλειτουργικούς καταλύτες, στο Σχήμα 6:



Στον παραπάνω μηχανισμό, το βραδύ στάδιο, το οποίο καθορίζει στο μέγιστο βαθμό το ρυθμό με τον οποίο πραγματοποιείται η ισομερίωση, είναι αυτό της μετατροπής του καρβοκατιόντος στο αντίστοιχο ισομερές, δηλαδή αυτό της αντίδρασης (10). Για τον λόγο αυτό είναι σημαντική η γνώση της οξύτητας των καταλυτών, ως ιδιότητα η οποία επηρεάζει το ρυθμό.



Σχήμα 6: Περιγραφή του Διλειτουργικού Μηχανισμού, [12], Σχέδιο από τους Demirci and Garin,[13]

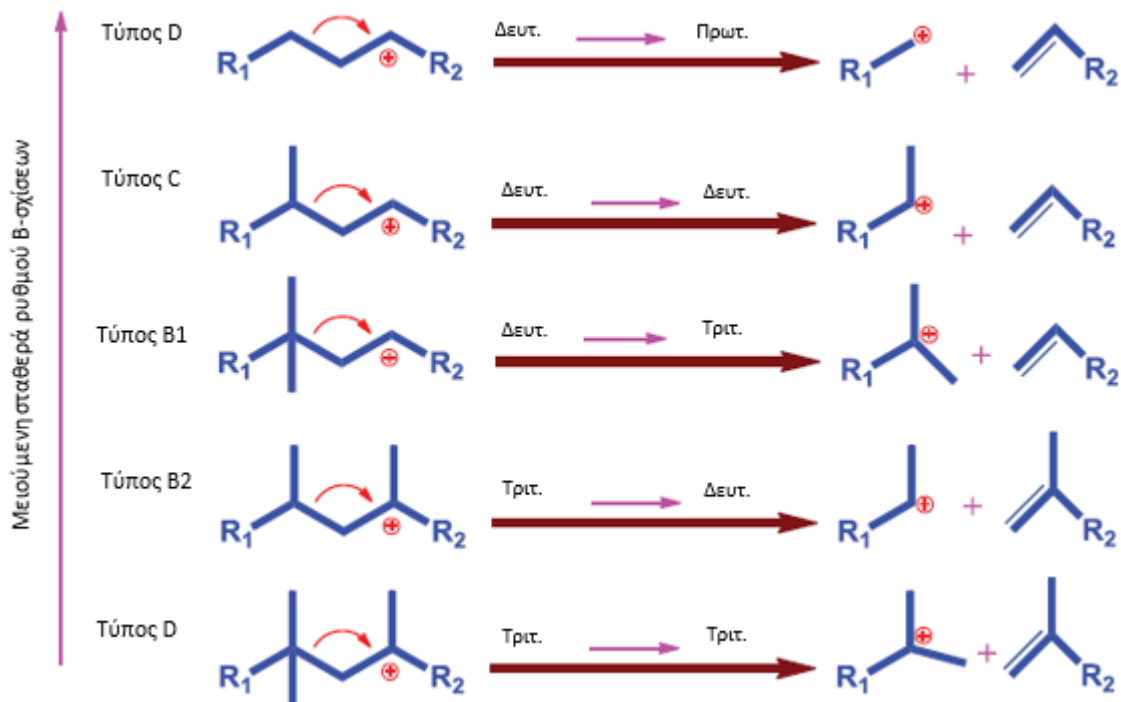
Τέλος, χρήζει αναφοράς και η παρατήρηση των Ono et al [9], ότι μία ακόμα ευεργετική λειτουργία των μεταλλικών κέντρων είναι η ενίσχυση της δραστικότητας του καταλυτικού συστήματος. Για την περίπτωση του κ-πεντανίου, δείχτηκε ότι ενώ απουσία πλατίνας, η δραστικότητα σχεδόν εξαφανιζόταν σε μόλις 20 ώρες καταλυτικής δράσης, η παρουσία του μετάλλου εξασφάλιζε τουλάχιστον 30 ώρες υψηλής και αμείωτης καταλυτικής δράσης.

2.1.2. Περιγραφή Μηχανισμών Σχάσης

Η σχάση πραγματοποιείται μέσω δύο διαφορετικών δρόμων, με κριτήριο το αν το ενδιάμεσο είδος είναι τρισθενές καρβοκατιόν (carbenium ion) ή πεντασθενές (carbonium ion). Έτσι, ο πιο συνηθισμένος, διμοριακός μηχανισμός προωθείται μέσω των τρισθενών κατιόντων, ενώ ο μονομοριακός μέσω των πεντασθενών [13].

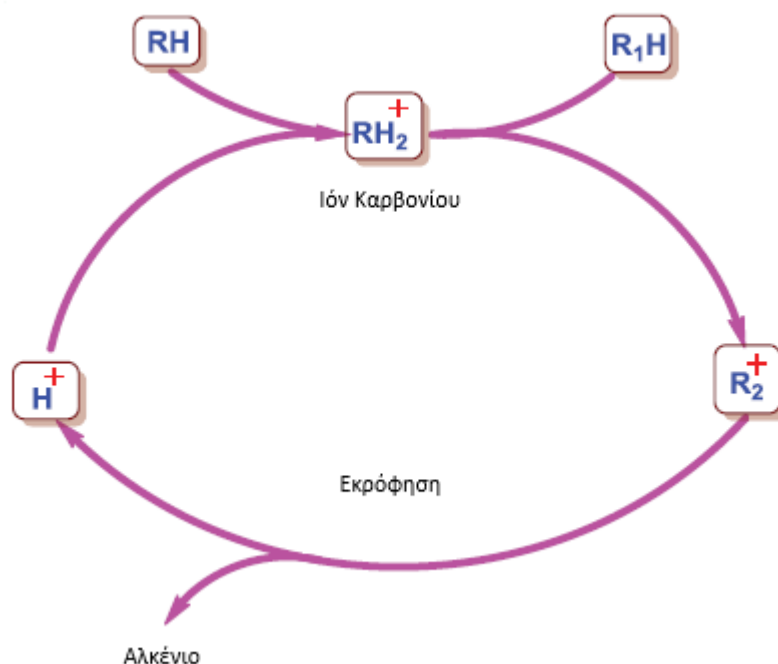
Κατά τον διμοριακό μηχανισμό, γίνεται σχίσσιμο του δεσμού άνθρακα- άνθρακα (C-C) στο αρχικό τρισθενές καρβοκατιόν, καθώς μεταφέρονται δύο ηλεκτρόνια (e^-) από τη θέση β του δεσμού στη θέση α. Με τον τρόπο αυτόν δημιουργείται ένα ακόρεστο μόριο (αλκένιο) και ένα νέο καρβοκατιόν. Ανάλογα με τον τύπο (δευτεροταγές, τριτοταγές) και τις διακλαδώσεις του αρχικού καρβοκατιόντος, διακρίνονται πέντε διαφορετικά είδη β- σχίσης. Ο υπο-μηχανισμός A, προϋποθέτει διακλαδώσεις στις θέσεις α, γ και γ, εάν ως α θεωρηθεί το άτομο άνθρακα που φέρει το θετικό φορτίο και η σχίση γίνεται στο β. Καρβοκατιόντα από αρχικά μόρια μικρότερα σε αριθμό ανθράκων από το επτάνιο δεν δίνουν β-σχίση με τον συγκεκριμένο τύπο, ο οποίος επικρατεί κυρίως σε μεγάλου μήκους αλυσίδες. Αντίθετα, οι υπο-μηχανισμοί B₁ , B₂ και C εφαρμόζονται και σε ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες. Ο μηχανισμός D τέλος, είναι ο πλέον σπάνιος, καθότι εμπλέκει το σχηματισμό πρωτοταγών καρβοκατιόντων, που δεν ευνοούνται θερμοδυναμικά λόγω της μεγάλης αστάθειάς τους [14].

Να σημειωθεί ότι οι κινητικές σταθερές ρυθμού αντιδράσεων φθίνουν γρήγορα από τον υπο-μηχανισμό A προς τον D. Παρακάτω, στο Σχήμα 7, δίνονται τα πέντε προαναφερθέντα είδη της β- σχίσης:



Σχήμα 7: Τα είδη της β- σχίσης και τα αντίστοιχα παράγωγά τους, [14]

Ο μονομοριακός μηχανισμός από την άλλη, γνωστός και ως μηχανισμός των Haag και Dessau [15], έχει ως αναγκαία προϋπόθεση την ύπαρξη υψηλών θερμοκρασιών, συνήθως μεγαλύτερων των 800K (527 °C) και βρίσκει εφαρμογή κυρίως σε ζεολιθικής φύσης μεσοπορώδεις καταλύτες, το μέγεθος των πόρων των οποίων καθιστά δύσκολη την πορεία μέσω του κλασικού διμοριακού μηχανισμού. Κατά το μονομοριακό μηχανισμό, σε ισχυρά όξινο περιβάλλον, γίνεται πρωτονίωση των αλκανίων και προκύπτουν κατ' αυτόν τον τρόπο ιόντα καρβονίου (πεντασθενές καρβοκατιόν), τα οποία υφίστανται σχίση προς σχηματισμό ελαφρύτερων αλκανίων (ή υδρογόνου) και ιόντων καρβενίου, τα οποία με τη σειρά τους μεταφέρουν τα πρωτόνια τους πίσω στον καταλύτη και σχηματίζονται έτσι αλκένια. Αξιοσημείωτο είναι το ότι τα πυρολυμένα προϊόντα συνήθως είναι ελαφριά αέρια όπως μεθάνιο (CH₄), αιθάνιο (C₂H₆) και υδρογόνο (H₂), κάτι που δεν παρατηρείται συχνά στον κλασικό διμοριακό μηχανισμό. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός απαιτεί επίσης χαμηλές συγκεντρώσεις στα αλκένια, καθώς αυτά, λόγω της τάσης τους να προσλαμβάνουν πρωτόνια παρεμποδίζουν τη συνέχιση των αντιδράσεων [15]. Μια αναπαράσταση του μηχανισμού δίνεται αμέσως παρακάτω, στο Σχήμα 8:



Σχήμα 8: Ο μονομοριακός μηχανισμός σχάσης, [13]

2.1.3. Άλλα είδη παράπλευρων αντιδράσεων

Πέραν της σχάσης, που θεωρείται η βασικότερη αιτία μείωσης της εκλεκτικότητας σε ισομερή, άλλες παράπλευρες αντιδράσεις όπως η αλκυλίωση και ο σχηματισμός κοκ έχουν επίσης αρνητική επίδραση.

Η αλκυλίωση, στην οποία εμπλέκονται επίσης τα τρισθενή καρβοκατιόντα, είναι μια αντίδραση κατά την οποία τα αλκένια, που προκύπτουν ως επί το πλείστον από αντιδράσεις β-σχίσσης και απλή αποπρωτονίωση καρβοκατιόντων, αντιδρούν εκ νέου με τα ιόντα αυτά προς σχηματισμό νέων, υψηλότερου μοριακού βάρους καρβοκατιόντων [13].

Ο σχηματισμός κοκ στους πόρους ενός καταλύτη, τέλος, είναι ένα ιδιαίτερα ανεπιθύμητο φαινόμενο, που φέρει τη μεγαλύτερη ευθύνη για την αποδραστικοποίησή του. Το κοκ περιέχει υψηλό ποσοστό άνθρακα, ενώ η σύστασή του είναι διαφορετική ανάλογα με τη θερμοκρασία στην οποία σχηματίζεται. Σε θερμοκρασίες γενικά χαμηλότερες των 200 °C, το σχηματιζόμενο κοκ δεν περιέχει πολύ-αρωματικές ενώσεις και αποτελείται κυρίως από ολιγομερή και πολυμερή. Επιπλέον, η σύστασή του επηρεάζεται από τα αντιδρώντα μόρια. Σε θερμοκρασίες άνω των 350 °C από την άλλη, το κοκ έχει πολύ-αρωματικό χαρακτήρα συνήθως, με τη σύσταση να μεταβάλλεται πρωτίστως λόγω του σχήματος και του μεγέθους των πόρων του καταλύτη στον οποίο γίνεται η αντίδραση. Σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες το σχηματιζόμενο κοκ δεν μπορεί να κατηγοριοποιηθεί εύκολα σε κάποιο από τα δύο προαναφερθέντα θερμοκρασιακά εύρη ως προς τα χαρακτηριστικά του. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι το κοκ δεν σχηματίζεται άμεσα από αλκάνια, αλλά από αλκένια (ευθύγραμμα ή κυκλικά) και αρωματικά ως παραπροϊόν. [13],[16].

2.2. Χρήσιμα μεγέθη στην περιγραφή αντιδράσεων καταλυτικών συστημάτων

Στην παρουσίαση των καταλυτών και της συμπεριφοράς τους, σε σχέση με την ισομερίωση ελαφρών και βαρύτερων τροφοδοσιών αλκανίων, χρησιμοποιούνται κάποια μεγέθη. Παρακάτω δίνονται οι σχέσεις ορισμού τους και μια σύντομη ανάλυση της χρήσης τους. Να σημειωθεί εδώ ότι οι σχέσεις αυτές βρίσκουν εφαρμογή στην περιγραφή αντιδραστήρων συνεχούς ροής και υφίστανται αλλαγές όταν χρησιμοποιούνται άλλα είδη, όπως οι διαλείποντος έργου. Όπου δεν γίνεται χρήση εναλλακτικών τύπων, ισχύουν οι κάτωθι:

- Μετατροπή (Conversion) ή βαθμός μετατροπής, x_A : Ορίζεται ως ο λόγος του αριθμού των γραμμομορίων (moles) ενός αντιδρώντος που καταναλώνονται προς τον αντίστοιχο αριθμό των αρχικών γραμμομορίων. Συνηθέστερο ωστόσο για αντιδραστήρες συνεχούς έργου είναι να χρησιμοποιούνται γραμμομοριακές ροές αντί για moles. Λαμβάνει τιμές από 0 έως 1 εφόσον αναφέρεται στο περιοριστικό αντιδρόν, δηλαδή αυτό που καταναλώνεται πλήρως και εκφράζεται από τη σχέση: $x = \frac{N_{Ao}-N_A}{N_{Ao}} = \frac{F_{Ao}-F_A}{F_{Ao}}$, όπου ως N_{Ao} και N_A συμβολίζονται τα αρχικά και τελικά γραμμομόρια αντιδρώντος A, ενώ ως F_{Ao} και F_A οι αντίστοιχες ροές [17].
- Εκλεκτικότητα (Selectivity), S : Πρόκειται για αδιάστατο μέγεθος, του οποίου η χρήση προϋποθέτει την ύπαρξη πολλαπλών χημικών αντιδράσεων, παράλληλων, σε σειρά και συνδυασμούς αυτών. Όπως περιγράφηκε παραπάνω, πέραν της επιθυμητής ισομερίωσης εν προκειμένω, πραγματοποιούνται και παράπλευρες αντιδράσεις, που αυξάνουν την τελική λαμβανόμενη ποσότητα ανεπιθύμητων προϊόντων, σε βάρος των επιθυμητών. Έτσι, το συγκεκριμένο μέγεθος, στον πιο διαδεδομένο βιβλιογραφικά ορισμό του, αντικατοπτρίζει την ποσότητα επιθυμητού, ή επιθυμητών προϊόντων (π.χ. σύνολο ισομερών καθορισμένου μοριακού βάρους) που παράγονται κατά τη μετατροπή του καταναλισκόμενου περιοριστικού αντιδρώντος. Δίνεται από τον εξής τύπο : $S = \frac{FD}{F_{Ao}-F_A}$, στον οποίο ως F_D συμβολίζεται η ροή επιθυμητού προϊόντος D.
- Απόδοση (Yield), Y : Αδιάστατο μέγεθος που χρησιμοποιείται συνήθως αντί της εκλεκτικότητας. Η διαφορά τους έγκειται στο ότι για την εκλεκτικότητα χρησιμοποιείται η ροή καταναλισκόμενου αντιδρώντος στον παρονομαστή, ενώ για την απόδοση χρησιμοποιείται η ροή του αρχικού αντιδρώντος. Έτσι, η απόδοση δίνεται από την ακόλουθη σχέση: $Y = \frac{FD}{F_{Ao}} = x \cdot S$, [18] συσχετιζόμενη και με τα δύο άλλα μεγέθη.
- Χρόνος σε ροή (Time On Stream), TOS : Το μέγεθος αυτό είναι ενδεικτικό του χρόνου κατά τον οποίον γίνεται αντίδραση στην επιφάνεια και στους πόρους του καταλύτη. Χρησιμοποιείται συνήθως σε συνάρτηση με τη μετατροπή για έλεγχο της αποδραστικοποίησης ενός καταλύτη . Μετράται σε ώρες (h) συνήθως.
- Συχνότητα κύκλου δράσης (Turnover Frequency), TOF : Όπως ο χρόνος σε ροή, είναι μέγεθος που εκφράζει καταλυτική δραστηριότητα και περιγράφει την ποσότητα των γραμμομορίων που μετατρέπονται στο επιθυμητό προϊόν από ένα γραμμομόριο δραστικού κέντρου ανά ώρα. Η σχέση ορισμού είναι η εξής: $TOF = \frac{F_{Ao}}{W \cdot t_{a.s.}}$ [19], όπου w η μάζα του συνολικού καταλύτη και $t_{a.s.}$ ο αριθμός των διαθέσιμων προς αντίδραση

ενεργών κέντρων . Το γινόμενο των δύο αυτών μεγεθών του παρονομαστή δείχνει τα συνολικά γραμμομόρια καταλύτη που είναι διαθέσιμα προς αντιδραση με τα αντιδρώντα μέσα στους πόρους και εκφράζεται επίσης σε γραμμομόρια. Έτσι, η συχνότητα κύκλου δράσης ως συνολικό μέγεθος έχει μονάδες αντίστροφου χρόνου (s^{-1} ή h^{-1}) ύστερα από τις συνηθισμένες απλοποιήσεις.

- Ταχύτητα Χώρου αντιδραστήρα (Space Velocity), WHSV/LHSV: Η ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα είναι μέγεθος αντίστροφο του χώρου χρόνου αντιδραστήρα (τ) ή του χρόνου παραμονής αν γίνει θεώρηση ιδανικής εμβολικής ροής. Χρησιμοποιείται για να εκφράσει τη ροή της τροφοδοσίας, ανηγμένη ως προς τη μάζα του καταλύτη. Συνήθως, εάν η ροή είναι μαζική τότε χρησιμοποιείται η ταχύτητα WHSV ($\frac{g_{feed}}{g_{cat} \cdot h}$) ενώ εάν είναι ογκομετρική χρησιμοποιείται η ταχύτητα LHSV ($\frac{ml_{feed}}{g_{cat} \cdot h}$) που αναφέρεται σε υγρή τροφοδοσία. Εν προκειμένω, η ταχύτητα χώρου WHSV είναι αυτή που απαντάται συχνότερα στην ανάλυση που ακολουθεί. Οι αναφερόμενες στις παρενθέσεις μονάδες είναι αυτές οι οποίες χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στα πλαίσια αυτής της εργασίας.

2.3. Στοιχεία Καταλυτών και αξιολόγηση της δράσης τους κατά την ισομερίωση

Στο σημείο αυτό παρουσιάζονται οι σημαντικότεροι καταλύτες που βρίσκουν εφαρμογή στην ισομερίωση αλκανίων, ως προς τις εν γένει ιδιότητές τους αλλά και ως προς τη δράση τους και την αποτελεσματικότητά τους. Για να γίνει πιο εύληπτη η παρουσίασή τους διαχωρίζονται με βάση κάποια κριτήρια. Ο πρώτος διαχωρισμός που γίνεται αφορά την τροφοδοσία σε αλκάνιο, όπου διακρίνονται δύο κατηγορίες ανάλογα με το μοριακό βάρος. Η πρώτη κατηγορία, αναφέρεται ως «ελαφριά» τροφοδοσία και περιλαμβάνει τα αλκάνια μέχρι το επτάνιο (C_7H_{16}), ενώ η δεύτερη, η «βαριά» περιλαμβάνει αλκάνια βαρύτερα του επτανίου. Ο διαχωρισμός αυτός κρίνεται σκόπιμος λόγω του συσχετισμού που υπάρχει ανάμεσα στις ιδιότητες του καταλύτη, όπως λ.χ. το μέγεθος των πόρων του και στην αποτελεσματικότητά του στην ισομερίωση για διαφορετικές τροφοδοσίες.

2.3.1. Καταλύτες για ισομερίωση τροφοδοσιών ελαφρύτερων του επτανίου

Η ισομερίωση των ελαφρύτερων αλκανίων έχει μελετηθεί περισσότερο σε σχέση με αυτόν των βαρύτερων λόγω και του μεγαλύτερου ενδιαφέροντος που παραδοσιακά προσέλκυε η βελτίωση των ιδιοτήτων των καύσιμων υδρογονανθράκων μέσα στο εύρος των βενζινών. Αρκετά είδη καταλυτών έχουν χρησιμοποιηθεί για το σκοπό αυτό, μερικοί από τους οποίους είναι περισσότερο μελετημένοι, όπως οι ζεόλιθοι και η ζirkονία (ZrO_2) εμπλουτισμένη είτε με θειικά είτε με διάφορα οξειδία (όπως π.χ. του βολφραμίου, WO_x) και εμποτισμένη με στοιχεία μετάπτωσης. Πιο σύγχρονες μελέτες εστιάζουν σε καταλύτες όπως ετεροπολικά οξέα και οξυκαρβίδια στοιχείων μετάπτωσης μεταξύ άλλων. Η στροφή προς τέτοιες εναλλακτικές προέκυψε ως ανάγκη, εξαιτίας των δυσχερών λειτουργικών συνθηκών που απαιτεί συχνά η χρήση των παραδοσιακών καταλυτών, όπως υψηλές πιέσεις υδρογόνου αλλά και θερμοκρασίες. Η έρευνα στους καταλύτες αυτούς ωστόσο βρίσκεται σε πρώιμο

στάδιο προς το παρόν, τα ευρήματα είναι περιορισμένα και για τον λόγο αυτόν η παρούσα μελέτη εστιάζει κυρίως στους πιο «παραδοσιακούς» καταλύτες και στις προσπάθειες τροποποίησής τους, προς επίτευξη βελτιωμένης συμπεριφοράς στην ισομερίωση.

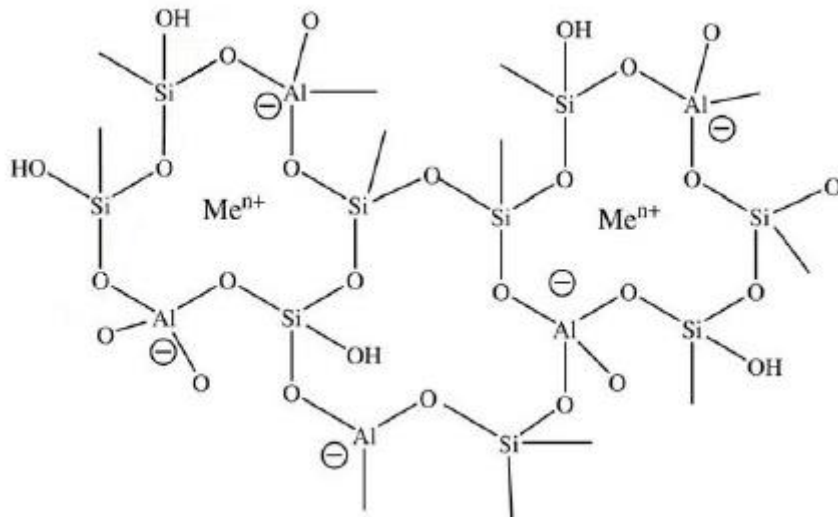
2.3.1.1. Ζεόλιθοι: Κατηγοριοποίηση και συμπεριφορά στην ισομερίωση ελαφρών τροφοδοσιών

1) Γενικά περί Ζεολίθων

Οι ζεόλιθοι είναι μικροπορώδη, αργιλοπυριτικά ορυκτά, φυσικής ή τεχνητής προέλευσης που χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά ή ως καταλύτες. Μπορεί να είναι ένυδροι ή άνυδροι ενώ στο πλέγμα τους συχνά απαντώνται, σε χαλαρή σύνδεση, διάφορα κατιόντα (κυρίως από αλκάλια και αλκαλικές γαίες). Οι ζεόλιθοι εμφανίζουν μια ιδιότητα, η οποία τους επιτρέπει να ταξινομούν μόρια με βασικό κριτήριο το μέγεθός τους και ονομάζεται εκλεκτικότητα σχήματος (αναλύεται παρακάτω). Χονδρικά, στη δομή τους εμφανίζονται δακτύλιοι και πόροι, μέσω των οποίων είναι δυνατή η κίνηση διαφόρων μορίων. Η ακριβής δομή των καναλιών, σε συνδυασμό με την ικανότητα ρύθμισης και ελέγχου της οξύτητας τους, καθιστούν τους ζεόλιθους αποτελεσματικούς καταλύτες. Οι ζεόλιθοι βρίσκουν ευρεία εφαρμογή ως καταλύτες σε αντιδράσεις ισομερείωσης, αλκυλίωσης και σχάσης υδρογονανθράκων, στις οποίες υπάρχει ανάγκη για όξινες συνθήκες.

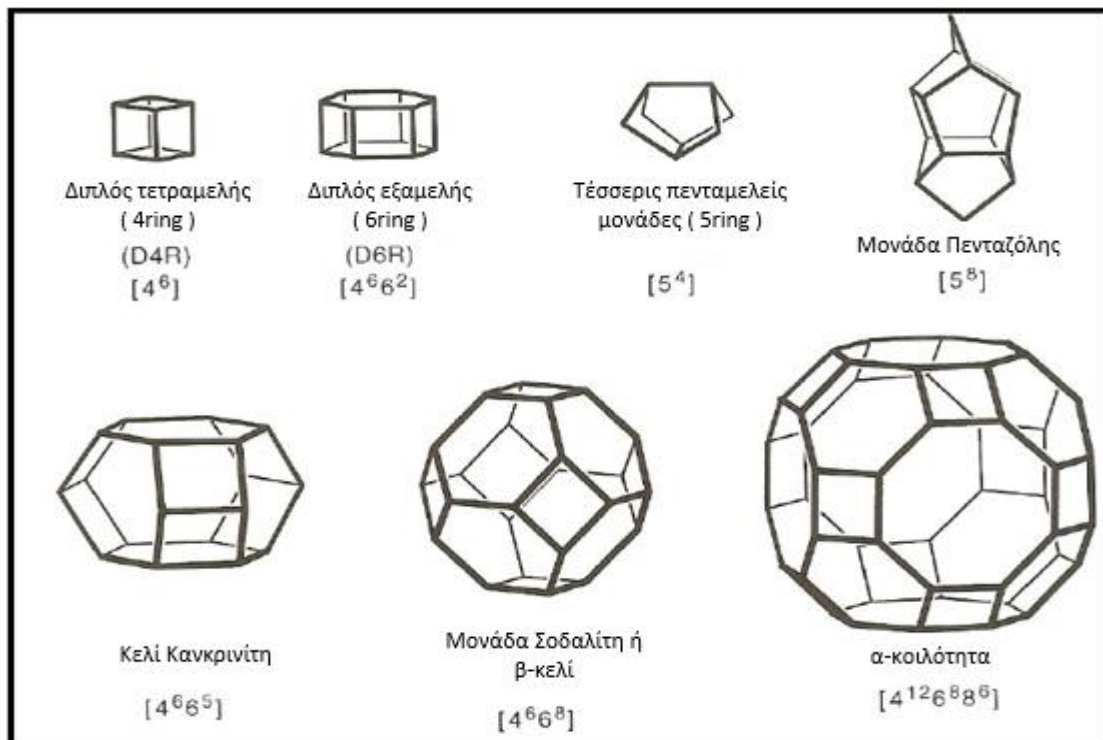
2) Δομή Ζεολίθων

Μία από τις διακρίσεις που μπορεί να γίνει για τους ζεόλιθους είναι ο χωρισμός τους σε πυριτικούς και αργιλικούς ανάλογα με τη φύση του πετρώματος από το οποίο λαμβάνονται. Κύριες δομικές μονάδες των ζεολίθων (PBU) αποτελούν, όπως υποδείχθηκε και παραπάνω, τα οξειδία του πυριτίου, $(\text{SiO}_4)^{4-}$ και του αργιλίου $(\text{AlO}_4)^{5-}$, τετραεδρικές δομές που σχηματίζουν τρισδιάστατο πλέγμα, με τα άτομα του οξυγόνου (O) να μην ανήκουν μόνο σε ένα τετράεδρο. Τα οξειδία του αργιλίου έχουν αρνητικό φορτίο και αποτελούν έτσι από τη φύση τους κέντρα προσβολής από οξέα. Για εξισορρόπηση του αρνητικού τους φορτίου εμφανίζονται και κάποια αλκάλια ή γαίες στο πλέγμα, επειδή ως γνωστόν δίνουν τα αντίστοιχα κατιόντα. Τα συχνότερα εμφανιζόμενα μέταλλα είναι το νάτριο (Na), το κάλιο (K) και το μαγνήσιο (Mg). Τα όλο αυτό δίκτυο δημιουργεί καναλίες και κοιλοτητες μέσα στα οποία εγκλωβίζονται μόρια νερού (H_2O) και διάφορα κατιόντα που είναι εναλλάξιμα και τα οποία προσδίδουν στους ζεολίθους την ικανότητα της ιοντοεναλλαγής. Παράλληλα, τα κανάλια αυτά διαθέτουν τον απαιτούμενο χώρο για άλλα μόρια, καθιστώντας τους ζεόλιθους αποτελεσματικούς, εκλεκτικούς καταλύτες [20]. Ένας εμπειρικός τύπος που συναντάται συχνά για τους ζεόλιθους είναι $M_{2/n} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \gamma\text{SiO}_2 \cdot w\text{H}_2\text{O}$, όπου το n είναι ενδεικτικό του κατιοντικού σθένους, το γ λαμβάνει συνήθως τιμές από 2 έως 10, ενώ το w δείχνει τον αριθμό μορίων νερού στο πλέγμα [21]. Στο Σχήμα 9 που παρατίθεται παρακάτω φαίνονται οι χαρακτηριστικές τετραεδρικές δομές των κυρίων δομικών ζεολιθικών μονάδων, καθώς και η διακοπή του τετραεδρικού δικτύου από ομάδες υδροξυλίου (OH) και φθορίου (F):



Σχήμα 9: Οι κύριες δομικές ζεολιθικές μονάδες και οι συνδέσεις τους στο πλέγμα, [20]

Πέρα από τις κύριες δομικές μονάδες, η κατηγοριοποίηση των ζεολίθων προϋποθέτει και την εξέταση των Δευτερευόντων Δομικών Στοιχείων, των SBU. Τα είδη αυτά αποτελούν τις μικρότερες δομικές μονάδες από τις οποίες μπορεί να αποτελείται η τοπολογία ενός ζεολίθου και μπορεί να είναι απλοί δακτύλιοι, διπλοί δακτύλιοι, πολύεδρα διαφορετικών γεωμετριών ή και πιο σύνθετες δομές [20]. Από την ένωση πολλών τέτοιων μονάδων σχηματίζονται αλυσίδες, φύλλα, κανάλια ή κελιά. Στο Σχήμα 10 που ακολουθεί φαίνονται μερικές χαρακτηριστικές τέτοιες δομές, κάποιες πιο απλές και κάποιες πιο σύνθετες:



Σχήμα 10: Χαρακτηριστικά Δευτερεύοντα Δομικά Στοιχεία Ζεολίθων. [21]

3) Παράγοντες που επηρεάζουν την καταλυτική δράση των ζεολίθων

Οι πιο σημαντικές ιδιότητες που επηρεάζουν την καταλυτική δράση ενός ζεολίθου είναι οι εξής:

- Οξύτητα: Η οξύτητα είναι ένα από τα βασικότερα μεγέθη όταν γίνεται αναφορά σε ζεολίθους. Μπορεί να διακριθεί σε ολική, κατά Brønsted και κατά Lewis, ενώ υπάρχουν και διαφορετικές μέθοδοι μέτρησης αν στόχος είναι η μέτρηση συγκεκριμένης. Σε πολλές βιβλιογραφικές πηγές επίσης, γίνεται αναφορά σε ισχυρά, μέτρια και αδύναμα όξινα κέντρα.

Η κατά Brønsted οξύτητα θεωρείται ότι είναι άμεσα συνδεδεμένη με τις «γέφυρες υδροξυλίου» που απαντώνται ανάμεσα στα άτομα πυριτίου και αργιλίου του πλέγματος και για τον λόγο αυτόν όσο πιο συχνά εμφανίζονται τα άτομα του αργιλίου στο πλέγμα, υποκαθιστώντας τα αντίστοιχα του πυριτίου, τόσο πιο όξινη συμπεριφορά εμφανίζει ο ζεολίθος. Έτσι, ο λόγος Si/Al, συχνά μετρούμενη παράμετρος στη βιβλιογραφία αποτελεί βασικό δείκτη της οξύτητας ενός ζεολίθου. Επίσης, έχει βρεθεί ότι η ισχυρή κατά Brønsted οξύτητα βρίσκεται τις περισσότερες φορές σε σημεία υψηλού βαθμού κρυσταλλικότητας, ενώ η αδύναμη εντοπίζεται σε σημεία μειωμένης κρυσταλλικότητας.

Από την άλλη πλευρά, η οξύτητα κατά Lewis συσχετίζεται με τα είδη "EFAL", τα οποία περιέχουν αργίλιο εκτός του κύριου ζεολιθικού πλέγματός και δημιουργούνται λόγω σχάσης των γεφυρών υδροξυλίου και της επακόλουθης μετανάστευσης των ατόμων αργιλίου στην εξωτερική επιφανειακή δομή του ζεολίθου. Τα συγκεκριμένα είδη ωστόσο, είναι καλό να μην βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις, καθώς σε αρκετές περιπτώσεις εμποδίζουν τη μεταφορά των μορίων, ιδίως των ογκοδέστερων διαμέσου των ζεολιθικών πόρων. Αυτού του είδους η οξύτητα σχετίζεται γενικότερα με τα χαλαρά συνδεδεμένα άτομα αργιλίου στο πλέγμα. Έχει παρατηρηθεί κάποιου είδους δυναμική ισορροπία ανάμεσα στα Brønsted και Lewis όξινα κέντρα, με τα πρώτα να ευνοούνται σε υψηλούς λόγους Si/Al και σε αντιδράσεις σε υψηλές θερμοκρασίες [21].

- Εκλεκτικότητα σχήματος: Πρόκειται για ιδιότητα που απορρέει από το γεγονός ότι οι ζεολίθοι εμφανίζουν πόρους με συγκεκριμένα μεγέθη και επομένως εξειδίκευση σε συγκεκριμένες αντιδράσεις και ουσίες. Οι ουσίες αυτές μπορούν να είναι είτε αντιδρώντα, είτε μετασταθή ενδιάμεσα, είτε προϊόντα αντιδράσεων. Ανάλογα με τη συγγένεια που εμφανίζεται σε μοριακό επίπεδο για κάθε ένα από τα είδη αυτά μπορεί να γίνει λόγος για εκλεκτικότητα σχήματος ως προς αντιδρόν, ενδιάμεσο ή προϊόν. Δείκτες της συγγένειας αυτής είναι η ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης και η ελεύθερη ενέργεια διάχυσης κατά Gibbs, που όσο υψηλότερες είναι τόσο μικρότερη η συγγένεια προς κάποιο χημικό είδος. [21]
- Αποδραστικοποίηση ζεολίθων: Αν και έχει ήδη γίνει αναφορά στην αποδραστικοποίηση των καταλυτικών μορίων, εν προκειμένω για τους ζεολίθους άξια λόγου είναι η απόφραξη πόρων από EFAL είδη, που παρατηρείται συμπληρωματικά με την απόφραξη λόγω κοκ, η απόφραξη λόγω πυροσυσσωμάτωσης μετάλλων στην περίπτωση διλειτουργικών καταλυτών αλλά και οι πιθανές αλλαγές στην ίδια τη ζεολιθική

μορφολογία εξαιτίας της αντίδρασης. Όλες οι παραπάνω αποτελούν πιθανές αιτίες αποδραστικοποίησης. [21]

- Άλλοι πιο εξειδικευμένοι παράγοντες σχετιζόμενοι με τα αντιδρώντα και τον ίδιο τον καταλύτη: Μερικές ακόμη ιδιότητες που επηρεάζουν τη δραστηριότητα και σχετίζονται και με τον ίδιο τον καταλύτη (και άρα και με την ιδιότητα της εκλεκτικότητας σχήματος) αλλά και με τα εκάστοτε αντιδρώντα αλκάνια είναι οι εξής:
 - Μήκος αλυσίδας αλκανίου: Γενικώς, η αύξηση του μήκους της αλυσίδας οδηγεί σε υψηλότερες μετατροπές, εντούτοις μπορεί να προκαλέσει αυξημένη σχάση αντί για ισομερίωση, λόγω μείωσης της ελεύθερης ενέργειας προσρόφησης Gibbs , που συνεπάγεται ευκολότερη είσοδο μορίων στο πλέγμα και ταυτόχρονης αύξησης των σταθερών Henry, με αποτέλεσμα να παραμένουν τα αλκάνια για περισσότερο χρόνο στην δραστική επιφάνεια και να υφίστανται σχάση [21]. Λόγω του αυξημένου αυτού χρόνου παραμονής, τα όποια ισομερή προκύπτουν είναι συνήθως πολύ- διακλαδισμένα, καθώς, όπως έχει αναφερθεί, αυτά παράγονται σε επόμενο χρόνο σε σχέση με τα μονο-διακλαδισμένα κατά την πορεία της αντίδρασης.
 - Δομή του πορώδους του καταλύτη: Στις περισσότερες περιπτώσεις η συμπεριφορά διαφοροποιείται ανάλογα με το αν το πλέγμα ενός καταλύτη είναι μονοδιάστατο, όπως στον μορντενίτη ή τρισδιάστατο (όπως στους γ και β). Παρατηρείται ότι οι μονοδιάστατες και χαμηλότερου πορώδους δομές ζεολίθων οδηγούν κατά βάση σε λιγότερα μεγαλύτερου μεγέθους τελικά προϊόντα (προϊόντα ισομερίωσης) και σε αυξημένα προϊόντα σχάσης. Επιπλέον, το πορώδες επηρεάζει και το είδος των προϊόντων ισομερίωσης (πολύ- ή μόνο- διακλαδισμένα). [21] Παράλληλα, το μέγεθος των πόρων και το κατά πόσον είναι συγγενές με αυτό των μορίων της τροφοδοσίας είναι σημαντική παράμετρος. Για τους ζεόλιθους, οι μεσοπόροι και οι μικροπόροι είναι αυτοί που τους διαφοροποιούν ως προς την ισομερίωση σε σχέση με άλλους καταλύτες. Για παράδειγμα, αύξηση των μικροπόρων οδηγεί σε αύξηση των ισομερών με παραπάνω από μία διακλαδώσεις [22].
 - Οξύτητα: Αν και έχουν ήδη αναφερθεί παραπάνω κάποια σχόλια για την οξύτητα, εστιάζοντας κυρίως στην οξύτητα κατά Brønsted, ισχύει πως για τους περισσότερους καταλύτες (πλην ορισμένων με μονοδιάστατη δομή πόρων), η υψηλή οξύτητα οδηγεί σε αύξηση της ολικής μετατροπής, αλλά και παράλληλα σε μείωση της εκλεκτικότητας προς ισομερίωση σε σχέση με τη σχάση. Μάλιστα, τα πολυ-διακλαδισμένα ισομερή μειώνονται σε σχέση με τα μονο-διακλαδισμένα.
 - Ισορροπία όξινων- μεταλλικών κέντρων: Επηρεάζει κατά κύριο λόγο το πόσο υπερिσχύει η ισομερίωση σε σχέση με τη σχάση. Το είδος του μετάλλου παίζει ρόλο, με την πλατίνα (Pt) να αποτελεί γενικώς τη βέλτιστη επιλογή, λόγω της θετικής της επίδρασης στην οξύτητα αλλά και της υψηλής της ικανότητας για υδρογόνωση [21]. Ειδικότερα, μολονότι η μετατροπή παρουσιάζει μικρή πτώση, όσο η περιεχόμενη πλατίνα αυξάνεται, η απόδοση σε προϊόντα ισομερίωσης παρουσιάζει αύξηση. Μετά από κάποιο όριο ωστόσο, η συμπεριφορά αντιστρέφεται και υπερिσχύει η σχάση, λόγω συχνότερης πραγματοποίησης αντιδράσεων υδρογονόλυσης στα πολυάριθμα μεταλλικά κέντρα. Μέσα στο εύρος 0,17-0,3 η συμπεριφορά για ισομερίωση μοιάζει να είναι ιδανική, ακόμα και αν η τροφοδοσία είναι κάποιο βαρύτερο αλκάνιο, όπως π.χ. το κ-δεκάνιο ($C_{10}H_{22}$) [23].
 - Ύπαρξη και δεύτερου μετάλλου ή μεταλλικού άλατος: Το αν η επίδραση θα είναι τελικά θετική η αρνητική εξαρτάται από το είδος των μετάλλων και την αναλογία του καθενός.

Συνήθως, η αιτία που δύο μέταλλα εμφανίζουν καλύτερη συμπεριφορά συνδυασμένα, έγκειται στη βελτιωμένη διασπορά των μεταλλικών κέντρων στον καταλύτη και στη μεταξύ τους αλληλεπίδραση. Σημειώνεται ότι η σειρά προσθήκης παίζει επίσης ρόλο. Άξιοι αναφοράς είναι ο συνδυασμός πλατίνας και παλλαδίου (Pd), που δρα ευεργετικά στην εκλεκτικότητα για πολυδιακλαδισμένα ισομερή, ενώ ταυτόχρονα συμβάλλει στη μείωση των ανεπιθύμητων αντιδράσεων υδρογονόλυσης, τηρουμένων πάντα των κατάλληλων αναλογιών (συνήθως 1:1), καθώς και ο συνδυασμός νικελίου (Ni) ή ψευδαργύρου (Zn) με την πλατίνα, επίσης σε 1:1 αναλογία. Η προσθήκη δεύτερου μεταλλικού άλατος ή κάποιου οξειδίου αντί για καθαρό μέταλλο αποτελεί επίσης μια εναλλακτική. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η προσθήκη του τριοξειδίου του βολφραμίου (WO₃) ή το άλας του βολφραμίου- φωσφορικού οξέος (PW) με καίσιο (Cs), που χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με την πλατίνα στην περίπτωση του ζεολίθου Υ.

- Αποαργιλίωση: Η αποαργιλίωση σαν διαδικασία, οδηγεί σε μείωση του περιεχόμενου αργιλίου στο πλέγμα και κατ' επέκταση επιδρά σε δομικές ιδιότητες του καταλυτικού μορίου όπως η οξύτητα και το πορώδες. Σε σχέση με την πρώτη, φαίνεται ότι ενώ η ολική οξύτητα μειώνεται με την αποαργιλίωση, εντούτοις παρατηρείται ισχυροποίηση των όξινων κέντρων που απομένουν, εξαιτίας του διαμοιρασμού του φορτίου σε λιγότερα άτομα. Σε σχέση με το πορώδες, η αποαργιλίωση δρα και πάλι ευεργετικά, καθώς προκαλεί αύξηση τόσο στους κύριους, όσο και στους δευτερεύοντες πόρους και στους μεσοπόρους ευρύτερα [18].

Πάνω από ένα επίπεδο όμως μπορεί να καταστεί επίζημία, οδηγώντας σε μείωση της δραστηριότητας λόγω έντονης απώλειας οξύτητας.

- Άλλοι πιο εξειδικευμένοι παράγοντες σχετιζόμενοι με τις συνθήκες αντίδρασης: Οι τρεις παράμετροι που επιδρούν καθοριστικά στην απόδοση των ζεολίθων ως καταλυτικά μόρια είναι οι ακόλουθες:
 - Θερμοκρασία αντίδρασης: Σαν γενική αρχή ισχύει ότι η ολική μετατροπή αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας. Αναφορικά με την ισομερίωση, η εκλεκτικότητα προς ισομερή προϊόντα μειώνεται όσο η θερμοκρασία αυξάνεται, ενώ συγκεκριμένα για τα πολύ-διακλαδισμένα ισομερή φαίνεται να παρουσιάζει κάποια αύξηση. Η εκλεκτικότητα προς προϊόντα σχάσης από την άλλη παρουσιάζει διαρκή αύξηση με τη θερμοκρασία [21].
 - Πίεση αντίδρασης: Η πίεση της αντίδρασης, σε άμεση συσχέτιση με την πίεση του υδρογόνου, επιδρά κατά τρόπο αντίστροφο σε σχέση με τη θερμοκρασία, οδηγώντας σε μείωση της ολικής μετατροπής και αύξηση της εκλεκτικότητας για ισομερή, αλλά και σε μείωση του ρυθμού της αντίδρασης ισομερίωσης εάν αυξηθεί. Η μείωση της απόδοσης σχάσης όμως αντισταθμίζεται μερικώς από την αύξηση της σταθερότητας του καταλύτη που παρατηρείται. [21], [22]
 - Χρόνος επαφής με τα αντιδρώντα: Σε αντίστροφη σχέση με τη ροή, η αύξηση του χρόνου επαφής του καταλύτη με το υπόστρωμα οδηγεί σε αυξημένη ολική μετατροπή. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι ο διαθέσιμος χρόνος για επαφή, σπάσιμο και δημιουργία δεσμών είναι επίσης αυξημένος. Ταυτόχρονα ωστόσο, η εκλεκτικότητα για τα ισομερισμένα προϊόντα μειώνεται, ενώ για αυτά της σχάσης αυξάνεται, πράγμα που δικαιολογείται από την πορεία αντιδράσεων στον γενικό μηχανισμό ο οποίος αναφέρθηκε στην αρχή. [21]

Κλείνοντας την υποενότητα αυτή, είναι χρησιμο να γίνει αναφορά και στις προκατεργασίες της αναγωγής (reduction) αλλά και της διαπύρωσης (calcination). Παρόλο που δεν χρησιμοποιούνται αποκλειστικά για ζεολίθους, είναι ιδιαίτερα σημαντικές, ιδίως η δεύτερη, για την ορθή και πιο αποτελεσματική καταλυτική λειτουργία.

Σχετικά με τη διαπύρωση, αυτή είναι, όπως υποδηλώνει και το όνομά της, μια θερμική κατεργασία που γίνεται με σκοπό την αποσύνθεση ή απομάκρυνση ορισμένων ανεπιθύμητων ουσιών, συνηθέστερα κάποιων ιόντων (π.χ. κατιόντα NH_4^+ στο ζεόλιθο Y). Επιπροσθέτως, η συγκεκριμένη διεργασία υποβοηθά την πραγματοποίηση αντιδράσεων στερεάς κατάστασης ανάμεσα σε διάφορα συστατικά του καταλύτη, καθώς και τη δημιουργία συσσωματωμάτων σε αυτόν. Καθίσταται επομένως σαφές πως η διαπύρωση επιδρά θετικά στη δομή (πλέγμα) του καταλύτη αλλά και στις μηχανικές του ιδιότητες [24],[25]. Συνήθως γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, άνω των 500°C .

Και αν η διαπύρωση είναι προαιρετική σαν διεργασία, η αναγωγή είναι μάλλον απαραίτητη, καθώς συνεισφέρει τα μέγιστα στην ενεργοποίηση του καταλύτη. Γίνεται συνήθως διότι στην πλειονότητα των περιπτώσεων, στους εργαστηριακά παρασκευασμένους καταλύτες το εκάστοτε μέταλλο δεν είναι στην επιθυμητή οξειδωτική κατάσταση, η οποία δεν είναι άλλη από αυτήν με την οποία συναντάται στη φύση. Πιο ειδικά, με την αναγωγή γίνεται συνήθως η «μετάβαση» ενός οξειδίου μετάλλου (π.χ. NiO) στην ουδέτερη κατάστασή του (Ni^0) στην οποία η δραστηριότητα είναι αυξημένη, χωρίς να αποκλείεται και η απομάκρυνση άλλων υποκαταστατών από ενώσεις του μετάλλου [25]. Παράλληλα, έχει παρατηρηθεί ότι η αναγωγή αλλά και η διαπύρωση προωθούν τη δημιουργία όξινων κέντρων Brønsted στον καταλύτη [24].

4) Είδη Ζεολίθων με εφαρμογή στην ισομερίωση και χαρακτηριστικά

Τα βασικά είδη ζεολίθων που βρίσκουν έως και σήμερα εφαρμογή σε αντιδράσεις ισομερίωσης είναι οι οι ζεόλιθοι τύπου μορντενίτη, οι ζεόλιθοι τύπου Y, καθώς και οι ζεόλιθοι τύπου Βήτα (“Beta”). Το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στους ζεόλιθους αυτούς λόγω της σύνθετης δομής του πορώδους αλλά και λόγω της ύπαρξης και μεγαλύτερων πόρων (μεσοπόρων) στο πλέγμα τους, ικανών να μειώνουν τους περιορισμούς διάχυσης ακόμη και των αλκανίων [21]. Ακολουθεί μια παρουσίαση του κάθε είδους καθώς και των βασικών χαρακτηριστικών, όπως η ειδική επιφάνεια BET, η οξύτητα και το πορώδες, τα οποία το διαφοροποιούν από τα υπόλοιπα. Στο τέλος της υποενότητας γίνεται και σύντομη μνεία σε μερικές ακόμη κατηγορίες ζεολίθων με ευρεία χρήση, που όμως δεν εντάσσονται στις τρεις παραπάνω κατηγορίες, όπως η οικογένεια των ζεολίθων ZSM.

- Ζεόλιθοι Τύπου Μορντενίτη

Έχοντας πυκνότητα περίπου στα $2,1 \text{ g/cm}^3$, το συγκεκριμένο είδος ζεολίθου αποτελείται από πενταμελείς δακτυλίους αποτελούμενους από ενωμένα πυριτικά και αργιλικά τετράεδρα. Τα τετράεδρα αυτά διασυνδέονται και αναδιπλώνονται με τη βοήθεια ατόμων οξυγόνου, σχηματίζοντας αρχικά κυματοειδή φύλλα και τελικά οκταμελείς και δωδεκαμελείς δακτυλίους. Η μεταφορά μορίων από κανάλι σε κανάλι είναι δυσχερής, οδηγώντας τελικά στο συμπέρασμα πως η δομή των ζεολίθων αυτών είναι μονοδιάστατη [21].

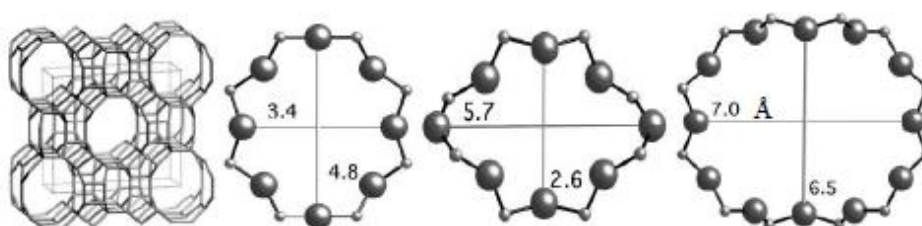
Στον Πίνακα 2 που ακολουθεί φαίνονται ορισμένες τυπικές τιμές για βασικά χαρακτηριστικά εμπορικού μορντενίτη:

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά εμπορικού Μορντενίτη, [18]

Καταλύτης	Si/Al (XRF)	BET επιφάνεια (m ² /g)	Ειδικό Ολικό Πορώδες (cm ³ /g)	Ειδικό Μικροπορώδες (0-20 Å) (cm ³ /g)	Ολική Οξύτητα Μικροθερμιδομετρία (mmol/g καταλύτη)
HM (Μορντενίτης)	16-18	283	0,256	0,1063	1,48

Να σημειωθεί εδώ πως κατά κύριο λόγο στον προσδιορισμό των ανωτέρω μεγεθών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος περίθλασης με ακτίνες Χ. Η ολική οξύτητα υπολογίστηκε με μέτρηση της θερμότητας προσρόφησης της αμμωνίας μέσω μικροαλκαλιμετρίας. Άξιο αναφοράς είναι και το γεγονός ότι ενώ η ολική οξύτητα του καταλύτη φαίνεται να είναι σχετικά υψηλή, τα όξινα κέντρα είναι ως επί το πλείστον μέτρια και αδύναμα. Η αποαργιλίωση βοηθάει στην ουσιαστική αύξηση τόσο της ισχυρής οξύτητας όσο και του ειδικού μικροπορώδους, καθώς νέοι δευτερεύοντες πόροι σχηματίζονται στο πλέγμα [18]. Άλλες πηγές αναφέρουν πως ο λόγος Si/Al μπορεί να φτάνει και ως το 45 και συγχρόνως η ολική οξύτητα μόλις τα 0,25 mmol/g σε αποαργιλωμένο μορντενίτη, με ενίσχυση όμως των ισχυρών κέντρων [26]. Η μονοδιάστατη δομή του συγκεκριμένου καταλύτη είναι καθοριστικός παράγοντας για την σχετικά γρήγορη αποδραστικοποίησή του λόγω εναπόθεσης κοκ, πρόβλημα που περιορίζεται επίσης με αποαργιλίωση [21]. Τέλος, η τεχνική της ανακρυστάλλωσης σε αλκαλικό περιβάλλον ενισχύει σημαντικά τους μεσοπόρους στο πλέγμα σε βάρος των μικροπόρων, καθιστώντας τον καταλύτη κατάλληλο για ισομερίωση και βαρέων αλκανίων όπως το δεκαεξάνιο [26].

Η τυπική τρισδιάστατη δομή ενός μορντενίτη και ενδεικτικές τιμές για τα μεγέθη των πόρων του παρουσιάζονται στο Σχήμα 11 που παρατίθεται παρακάτω:



Σχήμα 11: Δομή Μορντενίτη, είδη και μέγεθος δακτυλίων, [21]

Οι μορντενίτες βρίσκουν μεν εφαρμογή στην ισομερίωση ελαφρών αλκανίων στα επίπεδα του πεντανίου και του εξανίου, αλλά σταδιακά η χρήση τους φαίνεται να υποχωρεί έναντι των δύο επόμενων τύπων ζεολίθων.

- Ζεόλιθοι Τύπου Υ

Στην πιο συνηθισμένη του εκδοχή έχει τη δομή του φαγιασίτη, πυριτικού ορυκτού, που παρουσιάζει την ιδιαιτερότητα ύπαρξης κελιών σοδαλίτη στο πλέγμα του, τα οποία συνδεόνται με εξαγωνικής γεωμετρίας σωλήνες. Οι πόροι, οι οποίοι είναι δωδεκαμελείς δακτύλιοι έχουν διάμετρο περί τα 7,4 Å [21],[27]. Η χαμηλή πυκνότητα, μετρούμενη εν προκειμένω ως ο λόγος του υλικού όγκου προς τον αντίστοιχο της μοναδιαίας κυψελίδας, αγγίζει το 0,48, ενώ για σύγκριση στον μορντενίτη ο ίδιος λόγος είναι 0,8 [21]. Τούτο υποδεικνύει ότι η ελεύθερη δραστική επιφάνεια του συγκεκριμένου τύπου ζεολίθου αναμένεται να είναι μεγαλύτερη. Ένα επιπρόσθετο χαρακτηριστικό που διαφοροποιεί τον συγκεκριμένο τύπο ζεολίθου από τον μορντενίτη είναι η τρισδιάστατη δομή στο πλέγμα του, η οποία εξασφαλίζεται και μέσω της επικοινωνίας των καναλιών που το απαρτίζουν.

Παρατίθενται παρακάτω στον Πίνακα 3, ορισμένες τυπικές τιμές φυσικών χαρακτηριστικών για ζεολίθους τύπου Υ. Στο σημείο αυτό τονίζεται ότι στη συντριπτική πλειονότητα τους τα αποτελέσματα αναλύσεων αναφέρονται σε ζεολίθους USY (Ultra Stable Y), εμποτισμένους με πλατίνα. Έτσι, κρίθηκε σκόπιμο τα αποτελέσματα αυτά να είναι αντιπροσωπευτικά των ζεολίθων τύπου Υ γενικότερα:

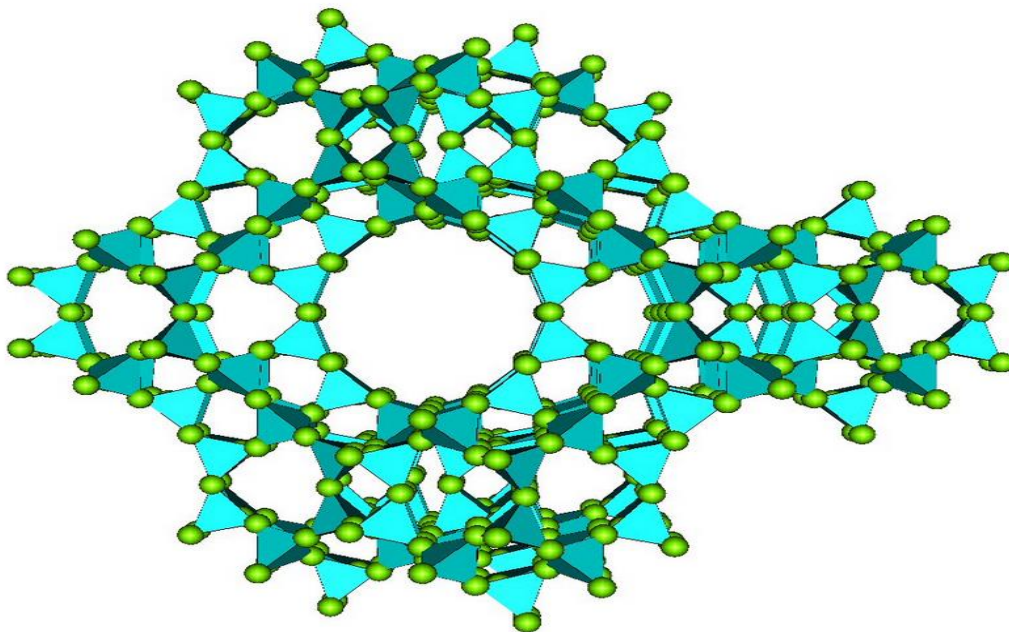
Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά καταλύτη Pt-USY, [28],[29]

Καταλύτης	Si/Al (ακτίνες X)	BET επιφάνεια (m ² /g)	Ειδικό Ολικό Πορώδες (cm ³ /g)	Ειδικό Μικροπορώδες (0-20 Å) (cm ³ /g)	Ειδικό Μεσοπορώδες (cm ³ /g)
Pt-USY	2,7-11	586-684	0,54	0,33	0,21
Ειδικό Μακροπορώδες (cm ³ /g)	Ολική Οξύτητα Py- IR (mmol/g καταλύτη)	Οξύτητα κατά Brønsted (mmol/g καταλύτη)	Οξύτητα κατά Lewis(mmol/g καταλύτη)	Διασπορά μετάλλου (%)	
0 (δεν ανιχνεύτηκε)	0,159-0,463	0,049-0,182	0,110-0,281	52-53%	

Το ειδικό μικροπορώδες και μεσοπορώδες προέκυψαν από τη μέθοδο προσρόφησης-εκρόφησης Αζώτου (N₂), ενώ οι ιδιότητες μακροπόρων από τη μέθοδο της ποροσιμετρίας υδραργύρου (Hg) [28]. Το ειδικό ολικό πορώδες δε υπολογίστηκε ως το άθροισμα και των τριών προαναφερθέντων. Σε σχέση με την οξύτητα, η μέθοδος της φασματοσκοπίας υπερύθρου με πυριδίνη παρέχει τη δυνατότητα διάκρισης ανάμεσα στα Brønsted και Lewis όξινα κέντρα. Τέλος, η διασπορά μετάλλου μπορεί να προσδιοριστεί από αναλύσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο TEM.

Ο συγκεκριμένος ζεόλιθος μοιάζει να έχει την υψηλότερη οξύτητα και τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται και σε άλλες αντιδράσεις, όπως η σχάση και η αλκυλίωση. Το όλο πλέγμα του ευνοεί τη μετακίνηση και μεγαλύτερων μορίων μέσα από τους πόρους και για το λόγο αυτό η μελέτη του έχει προχωρήσει εκτεταμένα και για περιπτώσεις βαρύτερων του επτανίου τροφοδοσιών αλκανίων.

Ακολουθεί αναπαράσταση της δομής του ζεολίθου τύπου Y, στην οποία φαίνεται και ο δωδεκαμελής δακτύλιος του, στο Σχήμα 12 που ακολουθεί:



Σχήμα 12: Δομή Ζεολίθου Y με απεικόνιση των πόρων του. [30]

- Ζεόλιθοι τύπου Βήτα (“Beta”)

Παρότι η ακριβής δομή του πλέγματός του χαρτογραφήθηκε σχετικά πρόσφατα, ο συγκεκριμένος τύπος ζεολίθου είναι από τους πρώτους που ανακαλύφθηκαν, προγενέστερα ακόμη και από τον ZSM ζεόλιθο που περιγράφεται παρακάτω και παρουσιάστηκε από την Mobil [30]. Όπως και ο ζεόλιθος Y, και ο Βήτα έχει τρισδιάστατη δομή στο πλέγμα του και αποτελείται από δωδεκαμελείς δακτυλίους διασυνδεδεμένους εσωτερικά, ενώ παρέχει ανοίγματα πόρων ικανά να φιλοξενήσουν και μεγαλύτερα μόρια (έντονα μακροπορώδης καταλύτης). Το πλέγμα του απαρτίζεται από ευθεία κανάλια που διασυνδεόνται με ημιτονοειδή σχηματίζοντας κοιλότητες 12-13 Å Ο λόγος του υλικού όγκου του προς τον αντίστοιχο της μοναδιαίας κυψελίδας είναι περίπου στο 0,7, ανάμεσα σε αυτόν του μορντενίτη και του Y ζεόλιθου. Παρουσιάζει αταξία στην εσωτερική του δομή και κατ' επέκταση υπάρχει σε διαφορετικά πολύμορφα [21], [30].

Στον Πίνακα 4 που ακολουθεί παρατίθενται μερικές τιμές χαρακτηριστικών για ζεολίθους τύπου Βήτα:

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά ζεολίθου τύπου Βήτα. [31],[32]

Καταλύτης	Si/Al	BET επιφάνεια (m ² /g)	Ειδικό Ολικό Πορώδες (cm ³ /g)	Ειδικό Μικροπορώδες (0-20 Å) (cm ³ /g)	Ειδικό Μεσοπορώδες (cm ³ /g)
H-BEA (Βήτα Ζεόλιθος)	10-50	510-640	0,35-0,53	0,16-0,21	0,4-0,51
Ολική Οξύτητα Py- IR (mmol/g καταλύτη)	Οξύτητα κατά Brønsted (mmol/g καταλύτη)	Οξύτητα κατά Lewis(mmol/g καταλύτη)	Ισχυρή Οξύτητα κατά Bronsted (mmol/g καταλύτη)	Διασπορά μετάλλου (%)	
0,111-0,302 ⁽¹⁾	0,042-0,165 ⁽¹⁾	0,058-0,148 ⁽¹⁾	0,142 ⁽²⁾	37-80%	

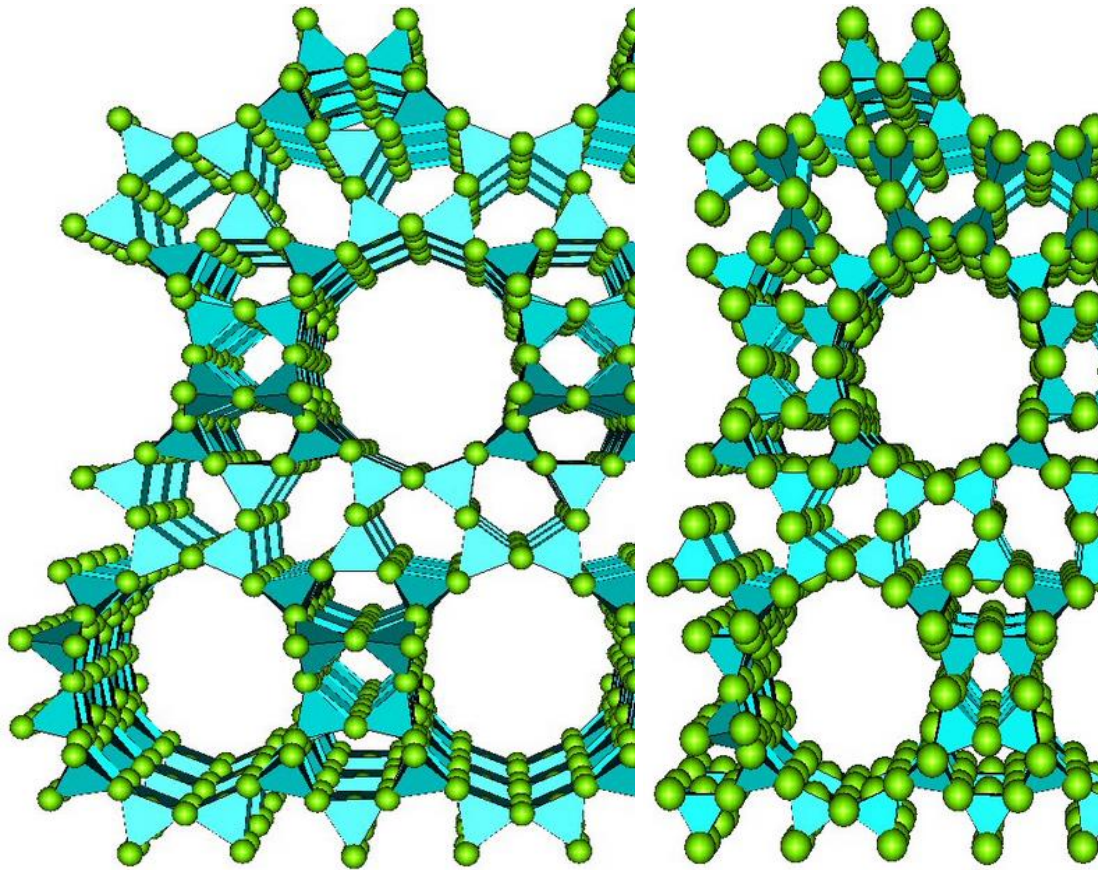
⁽¹⁾Οι συγκεκριμένες τιμές προέκυψαν ως μέσοι όροι ανάμεσα σε μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 200 και 400 °C, με στόχο να γίνει δυνατή η σύγκριση με τις αντίστοιχες παραπάνω τιμές για τον Υ ζεόλιθο που στην πλειοψηφία τους αφορούν θερμοκρασία 300 °C). Η δε ολική οξύτητα αποτελεί το άθροισμα της κατά Brønsted και κατά Lewis.

⁽²⁾Η συγκεκριμένη μέτρηση αφορά τα παρακρατούμενα μόρια πυριδίνης σε θερμοκρασία 450 °C. Αν και η θερμοκρασία είναι υψηλότερη και άρα και η οξύτητα χαμηλότερη από αυτήν στους 300 °C, φαίνεται ότι στη μεγάλη πλειοψηφία τους, τα όξινα κέντρα Brønsted είναι ισχυρά.

Ο λόγος Si/Al εξήχθη μέσω ενόργανης στοιχειακής ανάλυσης ICP-AES , αλλά και μέσω περίθλασης ακτίνων Χ (XRD), ενώ η κατανομή πόρων προσδιορίστηκε μέσω της μεθόδου ρόφησης- εκρόφησης αζώτου (N₂). Η οξύτητα από την άλλη μετρήθηκε με τη μέθοδο Py-IR που αναφέρθηκε και παραπάνω. Τέλος, η διασπορά μετάλλου για τον Υ, αλλά και για τον Βήτα ζεόλιθο προσδιορίστηκε από τη μέθοδο τιτλοδότησης O₂ -H₂ .

Οι ζεόλιθοι τύπου Βήτα μοιάζουν να έχουν επίσης αρκετά υψηλές όξινες ιδιότητες και μάλιστα τα ισχυρά όξινα κέντρα φαίνεται να είναι τα επικρατέστερα. Η ειδική επιφάνεια τους είναι επίσης μεγάλη, σε ενδιάμεση θέση ανάμεσα σε αυτήν του μορντενίτη και του ζεολίθου Υ. Σε σχέση με το πορώδες, οι μεσοπόροι είναι μάλλον κυρίαρχοι στο πλέγμα του καταλύτη και αυτός είναι και ένας λόγος για τον οποίο το συγκεκριμένο είδος απαντάται συχνά σε περιπτώσεις ισομερίωσης βαρύτερων τροφοδοσιών. Η διασπορά μετάλλου κυμαίνεται εντός μεγάλου εύρους τιμών αλλά γενικά φαίνεται να είναι καλύτερη από αυτήν του ζεολίθου Υ, γεγονός που υποδηλώνει την αποτελεσματικότερη υδρογόνωση και αφυδρογόνωση στον Βήτα ζεόλιθο. Και αυτός, όπως και ο Υ ζεόλιθος, χρησιμοποιούνται αποτελεσματικά τόσο για ισομερίωση, όσο και για σχάση.

Στο Σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 13), φαίνονται δύο πολύμορφα του Βήτα Ζεολίθου. Η ανάπτυξη γίνεται σε διδιάστατα «φύλλα» και η βασική διαφορά εντοπίζεται στο σχετικό προσανατολισμό των φύλλων αυτών. Οι πόροι έχουν διαστάσεις που συνήθως είναι κάπως μικρότερες από αυτές του ζεολίθου Υ, τουτέστιν 5,6 x 6,5 και 5,7 x 7,5 Å [33] :



Σχήμα 13: Δύο πολύμορφα του ζεολίθου Βήτα, όπου φαίνεται το πορώδες και ο σχετικός προσανατολισμός. [30]

- Άλλες ζεολιθικές δομές και η οικογένεια των ZSM

Σύμφωνα με μια άλλη διακριτοποίηση ζεολίθων προβλέπονται οι κάτωθι τέσσερις δομές:

- BOG δομή: Διδιάστατη (2D) δομή με δεκαμελείς δακτυλίους διαστάσεων 5,0-5,3 Å και δωδεκαμελή κανάλια διαστάσεων 6,9 x 6,9 Å
- MWW δομή: Επίσης διδιάστατη δομή, αποτελούμενη από δύο ανεξάρτητα συστήματα διασυνδεδεμένων δεκαμελών δακτυλίων διαμέτρου 4-5,5 Å και σουπερ- κελιά διαστάσεων 7,1 x 7,1 Å. Η σύνδεση γίνεται με 10μελή «παράθυρα».
- MFI δομή : Τρισδιάστατη (3D) δομή με κύριο στοιχείο της δεκαμελείς δακτυλίους με άνοιγμα 5,4 x 5,1 Å . Στην ευρύτερη αυτή κατηγορία ανήκουν και οι ζεόλιθοι ZSM, ο χαρακτηριστικότερος από τους οποίους είναι ο ZSM-5.
- LTA δομή: Ακόμη μια τρισδιάστατη δομή αποτελούμενη κατά κύριο λόγο από οκταμελείς κύριους δακτυλίους που ενώνονται μέσω κελιών και τετραμελών μικρότερων δακτυλίων. Τόσο το πορώδες όσο και η ευρύτερη δομή του πλέγματος (π.χ. σημεία τομής καναλιών) επηρεάζουν τη δυνατότητα ρόφησης και άρα τη ζεολιθική δραστικότητα [34].

Συγκεκριμένα ο ZSM- 5 ζεόλιθος, αποτελείται από μια βασική δομική μονάδα οκτώ πενταμελών δακτυλίων, στις κορυφές των οποίων εντοπίζονται άτομα Si και Al και οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με άτομα οξυγόνου. Οι βασικές αυτές δομικές μονάδες ενώνονται μεταξύ τους με γέφυρες οξυγόνου και αναδιπλώνονται για να σχηματίσουν τους

χαρακτηριστικούς δεκαμελείς δακτυλίους της MFI δομής, το μέγεθος των οποίων κυμαίνεται από 5,4 έως 5,6 Å περίπου [35],[36].

Μερικές χαρακτηριστικές ιδιότητες του συγκεκριμένου ζεολίθου παρατίθενται στον Πίνακα 5 παρακάτω:

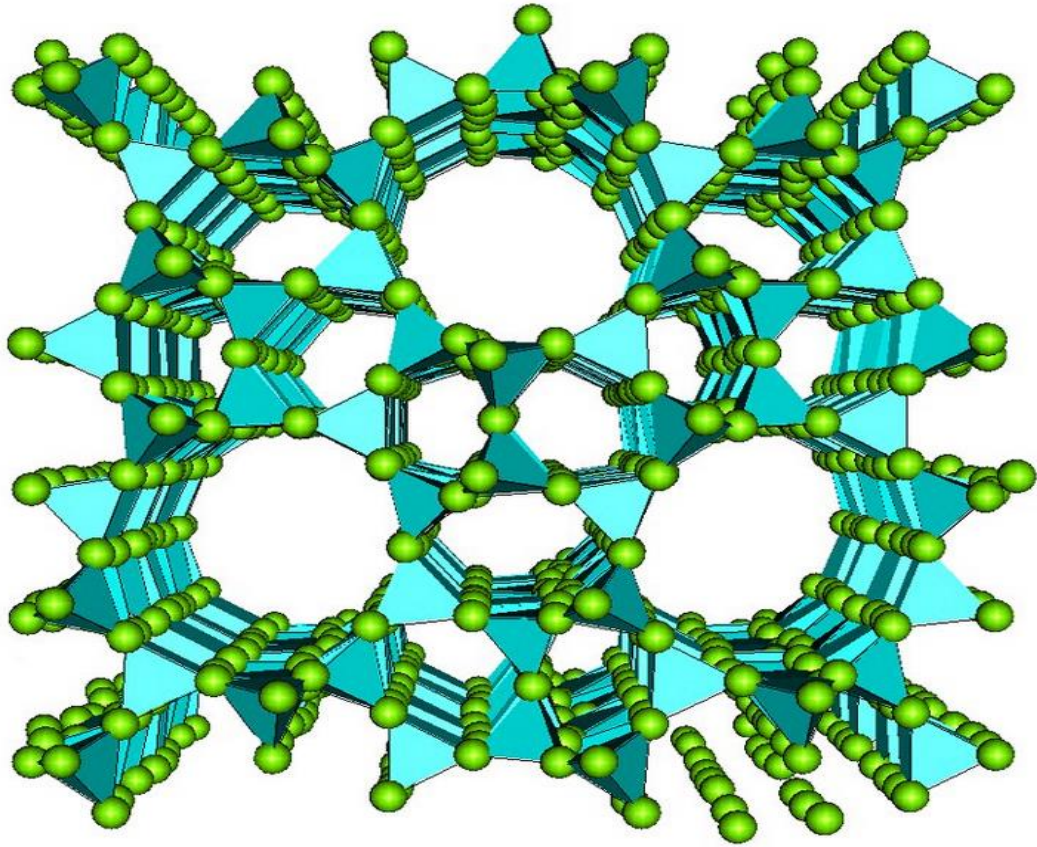
Πίνακας 5: Χαρακτηριστικά ζεολίθου ZSM-5. [33],[37]

Καταλύτης	Si/Al (ακτίνες X)	BET επιφάνεια (m ² /g)	Ειδικό Ολικό Πορώδες (cm ³ /g)	Ειδικό Μικροπορώδες (0-20 Å) (cm ³ /g)	Ειδικό Μεσοπορώδες (cm ³ /g)
HZSM-5	38-200	321,2-401,3	0,16-0,21	0,14-0,16	0,02-0,05
Ολική Οξύτητα (mmol/g καταλύτη)	Οξύτητα κατά Brønsted (mmol/g καταλύτη)	Οξύτητα κατά Lewis(mmol/g καταλύτη)	Ισχυρή Οξύτητα (mmol/g καταλύτη)	Διασπορά μετάλλου (%)	
0,13-0,85	0,07-0,74	0,03-0,1	0,05-0,37	59%	

Να σημειωθεί ότι σύμφωνα με άλλες πηγές απαντώνται και ζεολίθοι ZSM-5 με ακόμη χαμηλότερο λόγο Si/Al, που φτάνει ακόμη και στο 5,4. Οι συγκεκριμένοι ζεολίθοι είναι πολύ πιο όξινοι, με ολική οξύτητα που μπορεί να φτάνει και στο 1,61 [19]. Γενικώς η οξύτητα του καταλύτη αυτού είναι αρκετά ανεβασμένη σε σχέση με τους προαναφερθέντες τύπους ζεολίθων, συγκρίσιμη μόνο με αυτήν του μορντενίτη. Να σημειωθεί πως η ολική και η ισχυρή οξύτητα μετρήθηκαν με τη μέθοδο TPD- NH₃, ενώ η κατά Brønsted και κατά Lewis με την Py-IR. Η ισχυρή οξύτητα μοιάζει να μην είναι η επικρατούσα, γεγονός που δυσχαιραίνει κάπως τη χρήση του καταλύτη στον ισομερισμό. Ταυτόχρονα, εντούτοις, τα όξινα κέντρα Brønsted που έχουν πιο ενεργό ρόλο στην ισομερίωση και δη σε αυτόν των ελαφρύτερων αλκανίων [37] είναι υπερπολλαπλάσια των αντίστοιχων κατά Lewis και αυτός είναι ένας βασικός λόγος που ο καταλύτης αυτός βρίσκει εφαρμογή στην ισομερίωση και μελετάται ευρέως και σήμερα, παρά το ότι βρήκε αρχικά χρήση σε διεργασίες σχάσης.

Οι επιφανειακές ιδιότητες (BET) και το πορώδες προσδιορίστηκαν μέσω των εξισώσεων Brunauer–Emmet–Teller και της μεθόδου ροφησης- εκρόφησης N₂ αντίστοιχα. Η διασπορά μετάλλου βρέθηκε μέσω χημικής ρόφησης CO και ο λόγος Si/Al μέσω αναλύσεων XRD και XRF. Τονίζεται ότι η ειδική επιφάνεια BET του συγκεκριμένου καταλύτη είναι αρκετά μικρότερη από αυτές των ζεολίθων Βήτα και Υ, μεγαλύτερη μόνο από αυτήν του μορντενίτη. Τέλος, το ολικό πορώδες είναι μικρότερο και από των τριών προαναφερθέντων, ενώ αξιοσημείωτο είναι και το ότι το ειδικό μικροπορώδες είναι πολύ μεγαλύτερο από το ειδικό μεσοπορώδες. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο ZSM-5 ειδικεύεται στην ισομερίωση ελαφρών τροφοδοσιών αλκανίων.

Στο Σχήμα 14 που ακολουθεί δίνεται μια αναπαράσταση της δομής του MFI ζεολίθου ZSM-5:



Σχήμα 14: Δομή Ζεολίθου ZSM-5. [30]

Κλείνοντας την ενότητα αυτή, τονίζεται ότι για πιο μεσοπορώδεις ζεολίθους όπως τους ZSM-22 και 23 καθώς και αυτούς της ευρύτερης οικογένειας των SAPO γίνεται μνεία παρακάτω, κατά την περιγραφή της ισομερίωσης τροφοδοσιών αλκανίων βαρύτερων του επτανίου.

5) Αποτελέσματα καταλυτικής δράσης ζεολίθων κατά την ισομερίωση ελαφρών τροφοδοσιών αλκανίων

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ισομερίωσης ελαφρών τροφοδοσιών, με όρους μετατροπής και εκλεκτικότητας, για τους ζεολίθους που περιγράφηκαν παραπάνω. Επιπλέον, αναφέρονται και οι εκάστοτε λειτουργικές συνθήκες (θερμοκρασία, πίεση, ροή) αλλά και τα είδη των αντιδραστήρων των πειραμάτων. Έμφαση δόθηκε στην παρουσίαση μελετών σε συστήματα συνεχούς έργου. Δυστυχώς, αν και έγινε προσπάθεια εξεύρεσης και αποτελεσμάτων δραστηριότητας των ζεολίθων, όπου αυτό ήταν εφικτό, (η συγκεκριμένη ιδιότητα είναι η πλέον σημαντική κατά τη μετάβαση από την εργαστηριακή κλίμακα στην πιλοτική και τέλος στη βιομηχανική) οι περισσότερες ανασκοπήσεις δεν έθιγαν το θέμα αυτό. Ως προς το κομμάτι της ανάλυσης των προϊόντων, αυτή φαίνεται ότι γίνεται βιβλιογραφικά σχεδόν κατ' αποκλειστικότητα μέσω αέριας χρωματογραφίας (GC) και με τη βοήθεια ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID). Η συγκεκριμένη είναι εξάλλου και η προτεινόμενη μέθοδος για αναλύσεις σε μείγματα υδρογονανθράκων.

- Ζεόλιθοι Τύπου Μορντενίτη
- Τροφοδοσία κ- εξάνιο (C₆H₁₄)

Μελετήθηκε βιβλιογραφικά η ισομερίωση του κ- εξανίου σε μορντενίτες και η επίδραση των διεργασιών της απαργιλίωσης (έχει ήδη αναφερθεί) και της ανακρυστάλλωσης σε αυτόν. Η ανακρυστάλλωση, που είναι διεργασία αναδιάταξης του ζεολιθικού πλέγματος σε αλκαλικό περιβάλλον, γίνεται επί της ουσίας με σκοπό τη δημιουργία υλικών με βέλτιστη αναλογία μικρο- και μεσο- πόρων, συνήθως μετά την απαργιλίωση. Έτσι, τα υβριδικά υλικά που προκύπτουν εμφανίζουν τόσο ιδιότητες τυπικών ζεολίθων όσο και μεσοπορώδων μοριακών κοσκίνων, όπως υψηλή οξύτητα, θερμική σταθερότητα και έλλειψη περιορισμών διάχυσης ακόμα και για τα πλέον ογκώδη μόρια αλκανίων. Οι μορντενίτες γενικώς παρουσιάζουν σχετικά χαμηλή οξύτητα και ιδιότητες μεταφοράς, αλλά υψηλές εκλεκτικότητες σε ισο-αλκάνια [26].

Σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή κλίνη, με 5 cm³ καταλύτη και σε θερμοκρασία 250 °C, πίεση 10 bar, ροή WHSV= 2,3 h⁻¹ και λόγο υδρογόνου προς υδρογονάνθρακα στην είσοδο (H₂/nC₆) ίσο με 2 σε κατωροή προέκυψαν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6 παρακάτω. Να σημειωθεί πως ως HM συμβολίζεται ο αρχικός μορντενίτης, ενώ με τις ονομασίες S1-HM, S2-HM, S3-HM και S4-HM συμβολίζονται οι απαργιλωμένοι ζεόλιθοι που προέκυψαν από κατεργασία σε θερμοκρασίες 300, 400, 500 και 600 °C [18].

Πίνακας 6: Αποτελέσματα ισομερίωσης εξανίου σε απαργιλωμένους μορντενίτες. [18]

	HM	S1-HM	S2-HM	S3-HM	S4-HM
Μετατροπή (%)	20	29,5	43,1	36,9	31,0
Εκλεκτικότητα σε προϊόντα σχάσης (%)	0,1	1,1	2,2	2,8	2,6
Εκλεκτικότητα σε ισομερή (%)	99,0	98,8	97,2	96,5	96,9
Εκ των οποίων Μονο-διακλαδισμένα (%)	77,1	72	69,6	68,6	68,6
Εκ των οποίων Πολυδιακλαδισμένα (%)	21,9	25,8	27,6	27,9	28,3

Παρατηρώντας τον παραπάνω Πίνακα, εύκολα εξάγεται το συμπέρασμα πως η μετατροπή αυξάνεται με την απαργιλίωση μέχρι ενός βαθμού (S2-HM), ενώ στη συνέχεια μειώνεται, λόγω της αύξησης του μεγέθους των μικροπόρων του καταλύτη, που προκαλεί αύξηση των πολυδιακλαδισμένων και των προϊόντων σχάσης κατ' επέκταση. Οι εκλεκτικότητες σε ισομερή από την άλλη μειώνονται ελαφρά με την απαργιλίωση, καθώς οι μεν των μονοδιακλαδισμένων μειώνονται ενώ οι δε των πολυδιακλαδισμένων αυξάνονται. Σε γενικές γραμμές, οι μετατροπές φαίνονται αρκετά χαμηλές, αντισταθιζόμενες μερικώς από τις εξαιρετικά υψηλές εκλεκτικότητες σε ισομερή, ενώ τα μονοδιακλαδισμένα ισομερή είναι έως και τρεις φορές περισσότερα από τα πολυδιακλαδισμένα. Σημαντική επίδραση σε αυτά τα αποτελέσματα, πέραν των άλλων λειτουργικών παραμέτρων, έχει η ροή και ο χρόνος

επαφής, καθότι αύξηση του δεύτερου από 0,2 σε 1 h προκαλεί αύξηση της μετατροπής από 20 σε 60%. Η αύξηση αυτή συνοδεύεται όπως είναι λογικό από πτώση της εκλεκτικότητας από το 99 στο 65 % [18].

Αντίστοιχα πειράματα σταθερής κλίνης σε πίεση 20 bar (διπλάσια από πριν), θερμοκρασία 307-327 °C, ροή WHSV= 2h⁻¹ και λόγο H₂/nC₆= 1/5 σε ανακρυσταλλωμένους αυτήν τη φορά μορντενίτες έδειξαν ελαφρώς διαφορετικά αποτελέσματα, που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7 που ακολουθεί. Ο αρχικός απαργιλωμένος ζεόλιθος αναφέρεται ως Pt/MOR, ενώ οι ανακρυσταλλωμένοι Pt/RM-1 και Pt/RM-2 διαχωρίζονται με βάση τη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος NaOH, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους (0,5 και 0,8 M αντίστοιχα):

Πίνακας 7: Αποτελέσματα ισομερίωσης εξανίου σε ανακρυσταλλωμένους μορντενίτες. [26]

	Pt/MOR	Pt/RM-1	Pt/RM-2
Μετατροπή (%)	79	80	79
Εκλεκτικότητα σε ισομερή (%)	94,5	96,4	83,7
Εκ των οποίων Μονο-διακλαδισμένα (%)	29,6	28,3	25,8
Εκ των οποίων Πολυδιακλαδισμένα (%)	64,9	68,1	57,9

Είναι εμφανής η αύξηση στη μετατροπή σε σχέση με την προαναφερθείσα σειρά πειραμάτων. Πιθανές αιτίες είναι η αύξηση της θερμοκρασίας αλλά και της πίεσης, σε συνδυασμό με τις αλλαγές στα είδη και μεγέθη των πόρων εξαιτίας της ανακρυστάλλωσης. Η ανακρυστάλλωση ευνοεί κυρίως τους μεσοπόρους και σε συνδυασμό με την απαργιλίωση που επιδρά και στην οξύτητα φαίνεται να οδηγεί σε ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα στην ισομερίωση. Επιπλέον, χαρακτηριστική είναι και η ραγδαία υποχώρηση της εκλεκτικότητας των μονοδιακλαδισμένων ισομερισμένων προϊόντων έναντι των πολυδιακλαδισμένων. Η τελευταία αντιστροφή του τοπίου στο είδος των ισομερών προέρχεται επίσης κατά κύριο λόγο από την ανακρυστάλλωση.

- Τροφοδοσία κ- επτάνιο (C₇H₁₆)

Σύμφωνα με πειράματα συνεχούς ροής σε μορντενίτες και τροφοδοσία κ- επτάνιο αυτήν τη φορά [22], σε σταθερή κλίνη, μελετήθηκε τόσο η επίδραση της πίεσης όσο και της θερμοκρασίας στην αποτελεσματικότητα της ισομερίωσης. Μελετήθηκαν χαμηλές (ατμοσφαιρική) και υψηλές (30,6 bar) πιέσεις και θερμοκρασίες από 210 έως 340 °C. Προηγήθηκε αναγωγή με αέρα και υδρογόνο σε 450 ° C, ενώ τα εκάστοτε προϊόντα ελήφθησαν ύστερα από 30 min για τις χαμηλές πιέσεις και και ύστερα από 2-4 h για τις υψηλές. Οι ροές WHSV κυμάνθηκαν από 1-28 h⁻¹, με έμφαση στις τιμές 1 και 3,5 ενώ ο λόγος H₂/HC ήταν ίσος με 15, όπως επισημαίνουν οι συγγραφείς [22]. Ο λόγος Si/Al, ενδεικτικός της οξύτητας, όπως και η περιεκτικότητα σε μέταλλο (πλατίνα εν προκειμένω) επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τα αποτελέσματα. Η βέλτιστη συμπεριφορά παρατηρήθηκε για περιεκτικότητα σε μέταλλο ίση με 0,5% και για λόγο Si/Al εντός του εύρους 14-37. Στους

Πίνακες 8 και 9 παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα με μεταβλητή πίεση και θερμοκρασία αντίστοιχα [22]:

Πίνακας 8: Αποτελέσματα ισομερίωσης κ- επτανίου σε μορντενίτες. Επίδραση Πίεσης. [22]

	0,5% Pt/MOR (14)		0,5% Pt/MOR (37)	
Πίεση, P (atm)	1	30,6	1	30,6
Θερμοκρασία, T (° C)	260	260	230	270
WHSV (h⁻¹)	3,4	1,2	1,0	3,5
Μετατροπή (% wt)	31,1	30,6	63,5	58,3
Εκλεκτικότητα σε ισομερή (%)	57,7	94,3	90,1	92,2
Λόγος Μονο-/Πολυ-διακλαδισμένα ισομερή	3,6	4,8	2,7	2,8

Πίνακας 9: Αποτελέσματα ισομερίωσης κ- επτανίου σε μορντενίτες. Επίδραση Θερμοκρασίας σε πίεση 30,6 bar και WHSV= 3,5h⁻¹. [22]

	0,5%Pt/MOR (14)		0,5% Pt/MOR (18)		0,5% Pt/MOR (37)	
T (° C)	270	290	290	310	250	270
Μετατροπή(%)	27,2	65,8	68,4	91,6	21,5	58,3
Εκλ. Ισομερών(%)	89,6	80,1	83,9	44,4	97,7	92,2
Λόγος Μονο-/Πολύ-	5,3	2,9	2,6	1,8	6,1	2,8

Με βάση τα ως ανωτέρω αποτελέσματα προκύπτει ότι η αύξηση πίεσης προκαλεί γενικά μείωση της μετατροπής και αύξηση ταυτόχρονα της εκλεκτικότητας σε ισομερή, όπως επισημάνθηκε και σε προηγούμενη υποενότητα. Ταυτόχρονα, τα μονοδιακλαδισμένα ισομερή αυξάνονται σε βάρος των πολυδιακλαδισμένων σε υψηλές πιέσεις. Ο καταλύτης με υψηλότερο λόγο Si/Al μοιάζει να έχει την βέλτιστη συμπεριφορά στις χαμηλές πιέσεις. Παράλληλα, εξάγεται ότι οι μορντενίτες με λόγο Si/Al 14 και 18 έχουν τις καλύτερες συνολικές (ως προς μετατροπή και εκλεκτικότητα) συμπεριφορές στην ισομερίωση σε υψηλές πιέσεις. Η θερμοκρασία των 290 ° C φαίνεται να είναι η βέλτιστη.

Κλείνοντας, μελέτη πάνω στη δραστηριότητα του μορντενίτη με Si/Al = 14 σε WHSV= 9,5 και 3,4 h⁻¹ για πίεση 1 και 30,6 atm αντίστοιχα, θερμοκρασία 260 ° C και λόγο H₂/HC= 15 έδειξε ότι εντός χρονικού διαστήματος 10 h η πίεση παίζει ουσιώδη ρόλο. Ενώ για τις χαμηλές πιέσεις παρατηρήθηκε μείωση της συνολικής μετατροπής από 20% σε 2% wt, με ραγδαία μάλιστα πτώση μετά τις 5,5 h, στις υψηλές πιέσεις η πτώση αυτή ήταν της τάξεως του 2,5%, από 17,5 σε 15. Το εύρημα αυτό υποδεικνύει έναν επιπλέον λόγο για τον οποίο οι υψηλές πιέσεις μπορεί να προτιμώνται σε κάποιες περιπτώσεις.

- Ζεολίθοι Τύπου Y

Για το συγκεκριμένο είδος ζεολίθου είναι κάπως περιορισμένες οι ανασκοπήσεις στο κομμάτι της ισομερίωσης ελαφρών τροφοδοσιών. Ακόμη λιγότερες είναι αυτές που αφορούν συστήματα συνεχούς έργου.

Σε σχετική έρευνα που έγινε πάνω στην ισομερίωση κ- επτανίου και για ζεολίθους τύπου Y σε κλίνη μήκους 2 cm με 1g καταλύτη μελετήθηκε η επίδραση της ύπαρξης και δευτέρου μετάλλου (πιο συγκεκριμένα του νικελίου) ,εκτός της πλατίνας στην επίδοση του καταλυτικού συστήματος. Η θερμοκρασία στο πείραμα ήταν 230 °C, ενδεικτική του ότι ο συγκεκριμένος ζεόλιθος λειτουργεί αποδοτικά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, η πίεση ήταν ατμοσφαιρική, η ροή WHSV ίση με 5,13 h⁻¹ και δόθηκε χρόνος ίσος με 120 min στο σύστημα, ώστε να επιτευχθούν οι επιθυμητές μόνιμες συνθήκες. Παράλληλα, έγινε συσχέτιση του χρόνου σε ροή (TOS) με την επιτυγχανόμενη μετατροπή και την εκλεκτικότητα σε ισομερή [38].

Αναφορικά με το μεταλλικό φορτίο, οι ονομασίες B,D,E και F δόθηκαν χάριν συντομίας στους ζεολίθους Y με 1% Pt, 0,9% Pt και 0,5% Ni, 0,8% Pt και 1,1% Ni και 0,8% Pt και 2,2% Ni αντίστοιχα. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, τα μέταλλα στο D τύπο είχαν κακή διασπορά, με αποτέλεσμα το είδος αυτό να παρουσιάζει γρηγορότερη αποδραστικοποίηση σε σχέση με τα άλλα.

Τα αποτελέσματα στην ισομερίωση με δείκτες τη μετατροπή και την εκλεκτικότητα σε ισομερή για τους τέσσερις προαναφερθέντες τύπους του Y ζεόλιθου και για TOS=0,1000 και 6000 min παρουσιάζονται στον Πίνακα 10 που ακολουθεί παρακάτω:

Πίνακας 10: Αποτελέσματα ισομερίωσης κ-επτανίου σε ζεόλιθο τύπου Y. [38]

	TOS (min)	Τύπος B	Τύπος D	Τύπος E	Τύπος F
Μετατροπή (%)	0	52,2	55,3	63,3	66,5
	1000	48	54	61	60
	6000	40	13	38	47
Εκλεκτικότητα σε ισομερή (%)	0	45	48	56,4	54,5
	1000	38	46	54	53
	6000	33	10	35	38

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι σε γενικές γραμμές ο συγκεκριμένος τύπος ζεόλιθου έχει σχετικά αργή αποδραστικοποίηση. Ακόμη και ο τύπος D παραμένει ικανοποιητικά δραστικός για τα πρώτα 1000 min (≈ 17 h) τουλάχιστον . Η πτώση στη μετατροπή δεν ξεπερνά τις 6 ποσοστιαίες μονάδες τα πρώτα 1000 min και τις 25 τα πρώτα 6000 (100 h). Επιπροσθέτως, η προσθήκη του δευτέρου μετάλλου μοιάζει να είναι ευεργετική ως προς του δύο δείκτες. Μάλιστα, η αύξηση του ποσοστού του νικελίου, συνδυαζόμενη με διατήρηση αυτού της πλατίνας κοντά στο 1%, ενισχύει την επιθυμητή παραγωγή ισομερών. Ποσοτικά, η μετατροπή κυμαίνεται σε καλά επίπεδα, ιδίως για τους τύπους E και F, εν αντιθέσει με την εκλεκτικότητα σε ισομερή που φαίνεται να είναι κάπως χαμηλή. Ενδεχομένως αυτό οφείλεται στο ότι οι επιλεγείσες τιμές θερμοκρασίας, ροής και πίεσης (κυρίως) δεν είναι οι καλύτερες δυνατές.

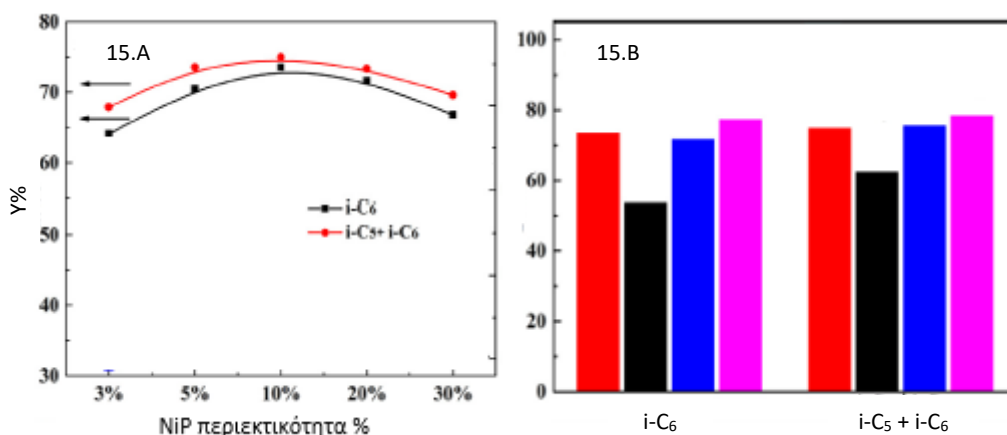
- Ζεόλιθοι τύπου Βήτα (“Beta”)

Πρόκειται για ζεόλιθο που έχει μελετηθεί ευρέως στην ισομερίωση ελαφρών τροφοδοσιών. Οι τροφοδοσίες που μελετούνται κυρίως είναι και εδώ το κ-εξάνιο και το κ-επτάνιο, διότι μπορούν να δώσουν έναν ικανοποιητικό αριθμό ισομερών, σε αντίθεση με ελαφρύτερα αλκάνια.

- Τροφοδοσία κ- εξάνιο (C₆H₁₄)

Μια αρκετά ενδιαφέρουσα καινοτομία, η οποία ελκύει το ερευνητικό ενδιαφέρον είναι η αντικατάσταση των κλασικών μεταλλικών κέντρων από ανόργανες ενώσεις. Κίνητρα για την στροφή αυτή είναι αφ' ενός οι περιορισμένες ποσότητες των μετάλλων αυτών όσο και η υψηλή τους τιμή. Έτσι, σε σειρά πειραμάτων έγινε προσπάθεια εύρεσης των βέλτιστων συγκεντρώσεων που απαιτούνται για ικανοποιητική απόδοση σε ισομερή της αρχικής τροφοδοσίας σε καταλύτη NiP/Hβ. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή κλίνη και σε θερμοκρασία 300 °C, πίεση 20 bar, ροή WHSV= 1h⁻¹ και λόγο τροφοδοσίας προς υδρογόνο ίσο με 4 προς 1. Κάθε πείραμα είχε διάρκεια τριών ωρών [39].

Στο Σχήμα 15 που παρατίθεται παρακάτω φαίνονται οι αποδόσεις (yields) σε ισομερή, συναρτήσει του περιεχόμενου NiP (15.A). Επίσης παρουσιάζεται μια σύγκριση των επιτυγχανόμενων αποδόσεων κάποιων μορφών του καταλύτη NiP/Hβ, τόσο με τον Pt/Hβ (βήτα ζεόλιθος με πλατίνα), όσο και με εμπορικό καταλύτη (15.B):



Σχήμα 15: Α: Σύγκριση της απόδοσης (Y%) σε ισομερή με το περιεχόμενο NiP (NiP loading wt%). Β: Βέλτιστες αποδόσεις για διάφορες εξεταζόμενες παραλλαγές βήτα ζεολίθων: κόκκινο→ άμορφος NiP/Hβ, μαύρο→ κρυσταλλική Ni₂P/Hβ, μπλε→ εμπορικό δείγμα, μωβ→ Pt/Hβ. [39]

Σύμφωνα με τους συγγραφείς, η μέγιστη μετατροπή σε ζεόλιθο NiP/Hβ ήταν 81% και οι αντίστοιχες μέγιστες αποδόσεις και εκλεκτικότητες 73,6% και 90,9%. Οι πολύ ικανοποιητικές τιμές αυτές κατέστησαν εφικτές σε άμορφο NiP/Hβ με φορτίο NiP στο 10%. Οι αποδόσεις σε ισομερή του εξανίου φαίνονται να είναι σε κάθε περίπτωση πάνω από 65% στο βήτα ζεόλιθο με NiP, ελάχιστα χαμηλότερες από αυτές του ζεολίθου με πλατίνα και υψηλότερες από αυτές του εμπορικού καταλύτη. Η μορφή του κρυσταλλικού βήτα ζεολίθου Ni₂P/Hβ, ωστόσο, έχει να παρουσιάσει εμφανώς μειωμένες τιμές αποδόσεων σε σχέση με τον άμορφο. Η ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά του βήτα ζεολίθου με πλατίνα ενδέχεται να είναι απόρροια της μείωσης του ενεργού όγκου και του μερικού φραγμού των πόρων από τους ογκώδεις υποκαταστάτες του NiP. Άξια αναφοράς είναι επίσης η αντοχή που φαίνεται να επιδεικνύει ο NiP/Hβ σε δηλητηρίαση ενεργών κέντρων από θείο (S), αλλά και από νερό. Δεδομένου του γεγονότος ότι τα συστατικά αυτά απαντώνται σε πολυσύνθετα μείγματα όπως το πετρέλαιο, η ιδιότητα αυτή αποκτά βαρύνουσα σημασία.

Άλλοι συγγραφείς επικέντρωσαν την έρευνά τους στη σύγκριση αποδόσεων πολύ όξινων (Si/Al = 4,2) Βήτα ζεολίθων με άλλους χαμηλότερης οξύτητας. Οι συγκεκριμένοι ζεόλιθοι, έχοντας ομάδες υδροξυλίου, που δεν αλληλεπιδρούν, (-OH) σε πολύ κοντινές αποστάσεις, εμφανίζουν ιδιαίτερα μειωμένους ενεργειακούς φραγμούς στη διάχυση, επομένως εξαιρετική συμπεριφορά στην ισομερίωση και ρυθμούς αντίδρασης αρκετά υψηλότερους από αυτούς των τυπικών, πιο έντονου πυριτικού χαρακτήρα ζεολίθων [40].

Προς επιβεβαίωση των παραπάνω, διενεργήθηκαν πειράματα σε σωληνοειδή αντιδραστήρα συνεχούς ροής, σε πίεση 10 bar, λόγο $H_2/HC= 6$, 2,5 g καταλύτη , ροή $WHSV= 0,7h^{-1}$ και θερμοκρασίες από 200-215 ° C. Παρακάτω στον Πίνακα 11 φαίνονται αποδόσεις σε ισομερή εξανίου συνολικά καθώς και οι επιμέρους αποδόσεις μονοδιακλαδισμένων και πολυδιακλαδισμένων ισομερών. Σημειώνεται πως τη βέλτιστη μετατροπή εμφάνισε ο καταλύτης Pt/H-BEA(4,2), ο πλέον όξινος δηλαδή και αυτή ήταν ίση με 80%.

Πίνακας 11: Αποδόσεις ισομερών κ- εξανίου σε διαφορετικής οξύτητας και πλέγματος Βήτα Ζεολίθους. [40]

	Pt/H-BEA(4,2)		Pt/H-BEA(12)	
Θερμοκρασία, T (° C)	200	215	200	215
Απόδοση σε ισομερή (% wt)	51,1	76,8	12,1	31,8
Απόδοση μονοδιακλαδισμένων (%)	44,8	62,1	11,9	29,1
Απόδοση πολυδιακλαδισμένων (%)	6,3	14,7	0,28	2,7

Είναι εμφανές ότι οι πιο όξινοι Βήτα ζεόλιθοι είναι ικανοί για υψηλότερες αποδόσεις, ενώ αν και η θερμοκρασία είναι κατάλληλη, τα πολυδιακλαδισμένα ισομερή είναι σε ικανοποιητική αναλογία (1/3) σε σχέση με τα μονοδιακλαδισμένα. Για τους λιγότερο όξινους Βήτα ζεολίθους, η θερμοκρασία δεν φαίνεται να είναι τόσο καθοριστικός παράγοντας, καθώς προκαλεί ουσιώδη μεταβολή μόνο στα πολυδιακλαδισμένα ισομερή.

Τέλος, ο πλούσιος σε αργίλιο ζεόλιθος Pt/H-BEA(4,2) φαίνεται να διατηρεί πολύ υψηλή δραστηριότητα, καθώς πειράματα στους 215 °C, σε TOS=1-76 h έδειξαν ελάχιστη διακύμανση και πτώση στην απόδοση, εντός του εύρους 74-77%.

- Τροφοδοσία κ-επτάνιο

Η τροφοδοσία του κ-επτανίου, ως χαρακτηριστική, μελετήθηκε και αυτή βιβλιογραφικά στο ζεόλιθο Βήτα. Όπως και για τον μορντενίτη έτσι και εδώ εξετάστηκαν η επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας. Οι πειραματικές και λειτουργικές συνθήκες ήταν πανομοιότυπες με αυτές που αναφέρονται παραπάνω για τροφοδοσία κ-επτάνιο σε καταλύτη μορντενίτη, αφού η μελέτη των δύο ειδών ζεολίθων έγινε στα πλαίσια της ίδιας μελέτης [22].

Όπως έδειξε τελικά η μελέτη, ο ζεόλιθος Βήτα (0,5 Pt/ BEA (11)) δίνει εξαιρετικά αποτελέσματα στην ισομερίωση και παράλληλα ελάχιστα εξαρτώμενα από την πίεση του συστήματος, λόγω μικρότερων φυσικών παρεμποδίσεων στο πλέγμα του. Σε ατμοσφαιρική πίεση ,θερμοκρασία 210 °C και ροή $WHSV= 1h^{-1}$ έδωσε μετατροπή ίση με 83,9%, συνολική εκλεκτικότητα σε ισομερή επτανίου 86,1% και λόγο μονο- προς πολυδιακλαδισμένων

ισομερών ίσο με 2,3. Σε πίεση 30,6 atm, θερμοκρασία 250 °C και WHSV= 3,5h⁻¹, οι αντίστοιχες τιμές ήταν 85,7%, 76,7% και 2,0.

Η μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας, σε τρεις διαφορετικές μορφές Βήτα ζεολίθου (0,36 Pt/ BEA (11), 0,5 Pt/ BEA (11) και Pt /USBEA και σε πιέσεις 1, 6,8 και 20,4 atm έδειξε μειωμένη μετατροπή και εκλεκτικότητα σε ισομερή σε σχέση με το πείραμα σε 250 °C και 30,6 bar. Για τον σκοπό αυτόν, δεν κρίνεται σκόπιμη εδώ η παρουσίαση περαιτέρω αποτελεσμάτων.

- Άλλες ζεολιθικές δομές και η οικογένεια των ZSM

Σε σχέση με τους ζεολίθους των τύπων MFI και MEL, συγγραφείς μελέτησαν τη συμπεριφορά τους στην ισομερίωση κ- επτανίου σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Το χρησιμοποιούμενο μέταλλο ήταν το παλλάδιο (Pd) σε κλίνη 0,3 g, λόγο H₂/HC= 24, πίεση ίση με 30 bar και θερμοκρασιακό εύρος από 200 έως 320 °C. Τα βέλτιστα αποτελέσματα, σε ισομερίωση, που επετεύχθησαν φαίνονται παρακάτω, στον Πίνακα 12. Αν και οι συγγραφείς δεν προχώρησαν σε λεπτομερή μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στις μετατροπές και στις αποδόσεις, φαίνεται ότι τα καλύτερα αποτελέσματα επιτυγχάνονται σε θερμοκρασίες κάτω των 300 °C και συγκεκριμένα κοντά στους 230 °C για τους μελετώμενους καταλύτες [41]. Σημειώνεται ότι οι εκλεκτικότητες υπολογίστηκαν ως ο λόγος των εκάστοτε αποδόσεων προς τις μετατροπές, με βάση τα εξαγόμενα από τους συγγραφείς ζεύγη μετατροπών- αποδόσεων.

Πίνακας 12: Αποτελέσματα ισομερίωσης κ-επτανίου σε καταλύτες τύπου MFI και BEA. [41]

	MFI ζεόλιθος	MEL ζεόλιθος
Μετατροπή (%)	70	80
Απόδοση σε ισομερή (%)	61	65
Εκλεκτικότητα ισομερών (%)	87	81
Εκλεκτικότητα σε Μονοδιακλαδισμένα (%)	81	75
Εκλεκτικότητα σε Πολυδιακλαδισμένα (%)	6	6

Και οι δύο ζεόλιθοι δίνουν αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα. Ο μεν ζεόλιθος MFI υπερσχύει ελαφρώς στην εκλεκτικότητα σε ισομερή, ενώ ο MEL στην επιτυγχανόμενη μετατροπή. Αυτό που είναι άξιο λόγου εν προκειμένω είναι οι ιδιαίτερα χαμηλές εκλεκτικότητες σε πολυδιακλαδισμένα ισομερή και στα δύο είδη ζεολίθων. Φαίνεται λοιπόν, ότι σχεδόν κατ' αποκλειστικότητα τα προκύπτοντα ισομερή επτανίου είναι μονοδιακλαδισμένα. Αυτό οφείλεται στους μεγαλύτερους περιορισμούς που συναντούν τα πιο ογκώδη, πολυδιακλαδισμένα μόρια για διάχυση δια μέσου των πόρων των MFI και MEL ζεολίθων, με αποτέλεσμα να αντιμετωπίζουν δυσκολίες κατά την εκρόφηση και να μετατρέπονται εν τέλει σε προϊόντα σχάσης. Τονίζεται κατ' αυτόν τον τρόπο ο ρόλος της εκλεκτικότητας σχήματος στους ζεολίθους.

2.3.1.2. Ζιρκονία: Δομή, χαρακτηριστικά και συμπεριφορά στην ισομερίωση ελαφρών τροφοδοσιών

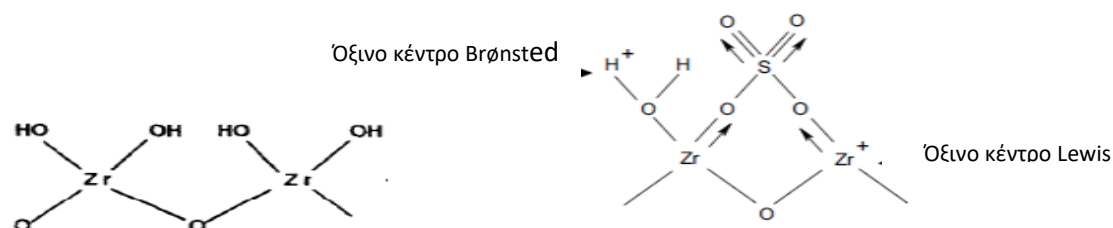
Πέρα από τους ζεόλιθους, σημαντικοί καταλύτες στην ισομερίωση αλκανίων είναι οι ζιρκονίες, με διάφορα πρόσθετα στο πλέγμα τους. Όπως και για τους ζεολίθους, ακολουθεί περιγραφή της δομής τους και των παραγόντων που επηρεάζουν την καταλυτική δράση τους. Τέλος, διάφορες παραλλαγές (σε σχέση με προστιθέμενα οξείδια και μέταλλα) αναλύονται ως προς τα χαρακτηριστικά και την αποτελεσματικότητά τους κατά την ισομερίωση ελαφρών τροφοδοσιών αλκανίων.

1) Γενικά στοιχεία και δομή

Ορισμένα από τα οξείδια μετάλλων και ιδιαίτερα στοιχείων μετάπτωσης, έχουν προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον ως καταλύτες. Το διοξείδιο του ζιρκονίου (ZrO_2) ή ζιρκονία παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς έχει μελετηθεί επί σειρά ετών και εξακολουθεί να μελετάται ως κύριος ανταγωνιστής των ζεολίθων στην ισομερίωση. Η ζιρκονία απαντάται σε δύο κρυσταλλικά συστήματα, το μονοκλινές και το τετραγωνικό και ανάλογα με τις συνθήκες, ιδίως τη θερμοκρασία, μπορεί να βρίσκεται είτε στο ένα είτε στο άλλο. Το μονοκλινές ευνοείται θερμοδυναμικά σε θερμοκρασία χαμηλότερη από $1100\text{ }^\circ\text{C}$, ωστόσο η σταθεροποίηση του τετραγωνικού και η επικράτησή του έναντι του μονοκλινούς αποτελεί κλειδί για την ισομερίωση [42].

Η προσθήκη επιπλέον μετάλλων, ευγενών (Pt, Pd) ή μη (Ni, Mn, Fe κ.ά), θεικών ριζών (SO_4^{2-}) και μεταγενέστερα και άλλων όξινων ριζών, όπως η ρίζα του τριοξειδίου του βολφραμίου (WO_3^-) φαίνεται να προκαλεί σταθεροποίηση της επιθυμητής τετραγωνικής δομής. Επιπλέον, κάθε ένα από τα προαναφερθέντα συνεισφέρει και μεμονωμένα στη βελτίωση των καταλυτικών ιδιοτήτων. Έτσι, γενικά μπορεί να αναφερθεί ότι τα μέταλλα συνεισφέρουν στην αύξηση της δραστηριότητας, ενισχύουν συχνά την οξύτητα (ιδίως η Pt), ενώ καθιστούν και τον καταλύτη διλειτουργικό. Οι θεικές ρίζες και γενικότερα τα όξινα ανιόντα από την άλλη, ενισχύουν σε πολύ μεγάλο βαθμό τις όξινες ιδιότητες, σε τέτοιο βαθμό μάλιστα ώστε η ενισχυμένη με θειικά ζιρκονία να θεωρείται υπεροξύ από μεγάλη μερίδα ερευνητών [12].

Στο Σχήμα 16 που ακολουθεί παρουσιάζεται η δομή της ζιρκονίας, καθώς και αυτή της οξειδωμένης ζιρκονίας, στην οποία μπορεί κανείς να διακρίνει και τα όξινα κέντρα κατά Brønsted και κατά Lewis:



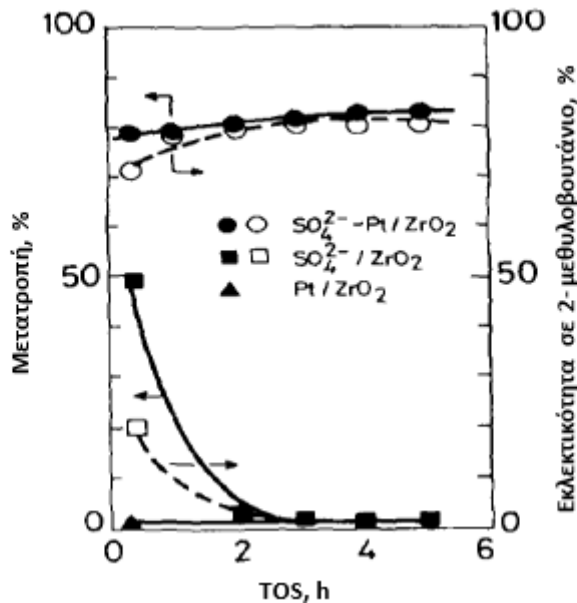
Σχήμα 16: Η δομή της ζιρκονίας και η εμπλουτισμένη με θειικά δομή με τα διακριτά όξινα κέντρα. [42], [12]

2) Παράγοντες που επηρεάζουν την καταλυτική δράση της ζιρκονίας

Αν και αρκετοί από τους παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της ισομερίωσης θίχτηκαν παραπάνω, κατά την περιγραφή των ζεολίθων, γίνεται και εδώ μια πιο συνοπτική ανάλυσή τους. Η ανάλυση αυτή είναι πιο στοχευμένη στις ζιρκονίες και στις ιδιαιτερότητές τους.

Οι κυριότεροι παράγοντες που σχετίζονται με τον καταλύτη είναι οι εξής:

- **Οξύτητα:** Αποτελεί ίσως την πιο ουσιώδη ιδιότητα όσον αφορά την αποτελεσματικότητα των καταλυτών στην ισομερίωση. Όπως και οι ζεόλιθοι έτσι και οι ζιρκονίες διαθέτουν διακριτά όξινα κέντρα κατά Brønsted και Lewis, επί των οποίων λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις ισομερίωσης (πρωτονίωση – αποπρωτονίωση). Σχεδόν όλες οι υπόλοιπες ιδιότητες επιδρούν στην ισομερίωση επεμβαίνοντας στα όξινα αυτά κέντρα. Στις ζιρκονίες, συχνά τα όξινα κέντρα κατά Lewis είναι περισσότερα σε αριθμό σε σχέση με τα αντίστοιχα κατά Brønsted, οπότε ο ρόλος τους θεωρείται σημαντικότερος. Αναλύσεις με τη μέθοδο Py-IR, που είναι ικανή να διακρίνει το είδος των όξινων κέντρων, έδειξαν ότι κυρίως η ισχυρή οξύτητα είναι αυτή που επιδρά στη μετατροπή και μάλιστα τα δύο είδη όξινων κέντρων έχουν αντίθετη επίδραση. Τα μεν ισχυρά όξινα κέντρα κατά Brønsted την αυξάνουν, τα δε ισχυρά κατά Lewis τη μειώνουν [12].
- **Μεταλλική περιεκτικότητα:** Όπως αναφέρθηκε ήδη, τα μέταλλα παρεμποδίζουν την αποδραστικοποίηση λόγω εναπόθεσης κοκ (σημαντικότερη χρήση) και ενισχύουν έως έναν βαθμό την οξύτητα. Ανάλυση καταλυτών ζιρκονίας εμπλουτισμένης με θειικά έδειξαν μάλιστα ότι η προσθήκη επιπλέον μετάλλου (πλατίνας συγκεκριμένα εδώ), όχι μόνο ενισχύει την ολική οξύτητα του καταλύτη, αλλά οδηγεί και σε υποχώρηση των όξινων κέντρων Brønsted έναντι των Lewis. Στο Σχήμα 17 που ακολουθεί φαίνεται η ουσιώδης διαφορά στη δραστηριότητα, με όρους μετατροπής και εκλεκτικότητας, αν η εξεταζόμενη ζιρκονία περιέχει μέταλλο:



Σχήμα 17: Η επίδραση του μετάλλου στη δραστηριότητα εξεταζόμενης ζιρκονίας με θειικά. [42]

- Διαπύρωση και Αναγωγή

Πολλοί μελετητές συγκλίνουν στο ότι η θερμοκρασία διαπύρωσης του καταλύτη κατά κύριο λόγο, αλλά και η θερμοκρασία αναγωγής είναι παράγοντες που επηρεάζουν αρκετά την αποτελεσματικότητα ισομερίωσης (μετατροπή, εκλεκτικότητα) και τη δραστηριότητα του καταλύτη. Οι βέλτιστες θερμοκρασίες δεν είναι καθορισμένες και ποικίλλουν ανάλογα με την τροφοδοσία, τον ίδιο τον καταλύτη και τα πρόσθετά του και τις λειτουργικές συνθήκες. Σαν γενική τάση φαίνεται πάντως ότι θερμοκρασίες αναγωγής και διαπύρωσης κοντά στους 200-350 °C και 500- 650 °C αντίστοιχα είναι ικανές να ενισχύσουν αρκετά την καταλυτική δράση. Οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες φαίνεται ότι προκαλούν έντονη αλληλεπίδραση ανάμεσα στο μέταλλο και τα όξινα ανιόντα προκαλώντας τελικά τη μείωση της καταλυτικής δραστηριότητας. Η αλληλεπίδραση αυτή είναι επίσης υπεύθυνη για τη μείωση της επιφάνειας BET σε αυξανόμενες θερμοκρασίες διαπύρωσης. Σε ορισμένες περιπτώσεις διαφορετικές θερμοκρασίες διαπύρωσης μπορούν να καταστήσουν έναν καταλύτη ενεργό σε χαμηλότερες (ή υψηλότερες) θερμοκρασίες λειτουργίας [43],[44],[45].

- Συμπληρωματικό οξείδιο μετάλλου ή ανιόν

Η επίδραση ενός συμπληρωματικού οξειδίου ή ανιόντος επιδρά σημαντικά στην οξύτητα της ζιρκονίας (άμεσα), αλλά και στη μετατροπή και την εκλεκτικότητα (έμμεσα). Η ζιρκονία με προσθήκη θεικών έχει μελετηθεί επί σειρά ετών και είναι γνωστό ότι αύξηση στη συγκέντρωση των θεικών οδηγεί σε αύξηση των Brønsted όξινων κέντρων σε σχέση με τα Lewis. Φαίνεται ότι για περιεκτικότητες θεικών πάνω από 10-12% wt η έντονη αυτή αύξηση σταματά [42]. Οι θεικές ρίζες φαίνεται ότι έχουν επίδραση και στην ειδική επιφάνεια BET, καθώς βρέθηκε ότι για περιεκτικότητα θεικών 15% wt περίπου, η πρώτη μεγιστοποιείται [45].

Η ρίζα του οξειδίου του βολφραμίου, η οποία συχνά υποκαθιστά τη θεική φαίνεται να προσφέρει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα στην ισομερίωση, αλλά συγχρόνως μειωμένη δραστηριότητα και για το λόγο αυτόν κρίνεται απαραίτητη η προσθήκη επιπλέον μετάλλου

στην περίπτωση αυτή. Η περιεκτικότητα φαίνεται να επιδρά και στη δραστικότητα και συγκεκριμένα η βέλτιστη εμφανίζεται σε περιεκτικότητες 12-25 % ανάλογα με την τροφοδοσία και τις συνθήκες. Η αυξημένη αυτή δραστικότητα στις προαναφερθείσες τιμές συγκέντρωσης συσχετίζεται με την παρατήρηση ότι η κάλυψη της επιφάνειας σε ποσοστό λίγο μεγαλύτερο από αυτό του μονοστρώματος, επιφέρει το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα [43].

Οι κύριες λειτουργικές συνθήκες που επιδρούν σημαντικά στην αποτελεσματικότητα της ισομερίωσης είναι, όπως και για τους ζεολίθους οι εξής:

- Θερμοκρασία

Η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή και εκλεκτικότητα των επιθυμητών ισομερισμένων προϊόντων είναι ίδια όπως στην περίπτωση των ζεολίθων. Επίσης φαίνεται η αύξηση της θερμοκρασίας να ευνοεί τη δραστικότητα. Αξιοσημείωτη είναι επίσης η επίδραση της θερμοκρασίας στην οξύτητα, καθώς παρατηρήθηκε ότι αύξησή της οδηγεί σε μείωση τόσο των Brønsted όσο και των Lewis όξινων κέντρων. Έτσι, πάνω από ένα επίπεδο η αύξηση αυτή είναι ανεπιθύμητη. Σε σχέση με τη θερμοκρασία επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι οι ζirkονίες γενικά και ιδιαίτερα αυτές που έχουν θειικές ρίζες, παρουσιάζουν τη μέγιστη αποτελεσματικότητά τους σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από αυτές των ζεολίθων. Οι θερμοκρασίες αυτές συχνά είναι χαμηλότερες από 200 °C, για τροφοδοσίες μέχρι το επτάνιο.

- Πίεση

Ισχύουν σε μεγάλο βαθμό τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω για τους ζεολίθους. Η αύξηση της πίεσης οδηγεί γενικά σε αυξημένη καταλυτική δραστικότητα, μειωμένες μετατροπές και αυξημένες εκλεκτικότητες για ισομερισμένα προϊόντα [12].

- Ροή

Και εδώ ισχύουν τα ίδια. Η αύξηση της ροής οδηγεί σε αυξημένες μετατροπές, αλλά και σε μειωμένες εκλεκτικότητες για ισομερισμένα προϊόντα και αυξημένες για αυτά της σχάσης [12].

3) Οι διάφορες παραλλαγές ζirkονιών που χρησιμοποιούνται στην ισομερίωση και χαρακτηριστικά αυτών

Ακολουθεί παρουσίαση των βασικών χαρακτηριστικών της ζirkονίας όπως η οξύτητα, η ειδική επιφάνεια BET, το πορώδες. Ο διαχωρισμός στην υποενοότητα αυτή κρίθηκε σκόπιμο να γίνει με βάση το είδος της όξινης ρίζας που προστίθεται στη ζirkονία και έτσι μελετώνται ξεχωριστά οι ζirkονίες εμπλουτισμένες με θειικά από αυτές με ρίζες του οξειδίου του βολφραμίου ως προς τα παραπάνω.

- Ζirkονίες εμπλουτισμένες με θειικές ρίζες

Οι ζirkονίες εμπλουτισμένες με θειικές ρίζες ($SO_4^{2-}-ZrO_2$), στο εξής αναφερόμενες ως SZ για συντομία, είναι οι πρώτες που μελετήθηκαν σε αντιδράσεις ισομερίωσης. Τα θειικά είναι υπεύθυνα για την καταλυτική δραστικότητα της ζirkονίας, καθώς ενισχύουν έντονα τα όξινα χαρακτηριστικά της, ενώ σε συνδυασμό με μέταλλα οδηγούν τις ζirkονίες σε πολύ ικανοποιητικές επιδόσεις στην ισομερίωση. Εντούτοις, η συνύπαρξη μετάλλων, ειδικά ευγενών (Pt, Pd) με τα θειικά μπορεί να οδηγήσει σε δηλητηρίαση των μεταλλικών

κέντρων από το θείο, πρόβλημα που αντιμετωπίζεται σε κάποιο βαθμό με τις διεργασίες της διαπύρωσης και της αναγωγής. Οι πιο συχνά απαντώμενες μορφές και η διαφοροποίηση στα χαρακτηριστικά αυτών περιγράφονται παρακάτω.

Στον Πίνακα 13 που ακολουθεί, γίνεται σύγκριση χαρακτηριστικών για τη ζιρκονία SZ, την Pt-SZ εμπλουτισμένη με πλατίνα (το πλέον συνηθισμένο μέταλλο σε καταλύτες ισομερίωσης), την SZA που αποτελεί μίξη της SZ με αλούμινα (Al_2O_3) και την Pd- Ni- SZ, που παρασκευάστηκε ως προσπάθεια υποκατάστασης των ευγενών μετάλλων. Όλες οι SZ είχαν σταθερή περιεκτικότητα θείου 2% :

Πίνακας 13: Χαρακτηριστικά για διάφορες ζιρκονίες εμπλουτισμένες με θειικά. [12],[37],[45]

Καταλύτης	BET επιφάνεια (m^2/g)	Ειδικό Ολικό Πορώδες (cm^3/g)	Ολική Οξύτητα ($mmol/g$ καταλύτη)	Οξύτητα κατά Brønsted ($mmol/g$ καταλύτη)	Οξύτητα κατά Lewis ($mmol/g$ καταλύτη)
SZ	133-137	0,19-0,234	0,109-0,233	0,027-0,093	0,082-0,140
Pt-SZ	134	0,20	0,164-0,401 ⁽³⁾	0,061-0,137 ⁽³⁾	0,1-0,264 ⁽³⁾
SZA	103,2	0,118	0,14	0,13	0,01
Pd-Ni-SZ	120-136	0,188-0,231	0,061-0,105	0,009-0,028	0,052-0,077

⁽³⁾Οι μετρήσεις οξύτητας έγιναν τόσο σε δείγματα Pt-SZ που είχαν υποστεί προκατεργασία με αναγωγή σε H_2 στους 450 °C, όσο και σε δείγματα που κατεργάστηκαν με ήλιο (He). Τα δεύτερα παρουσίασαν ιδιαίτερα βελτιωμένες τιμές οξύτητας. Σημειώνεται ότι η περιεχόμενη πλατίνα ήταν 0,75% wt.

Η επιφάνεια BET και το ειδικό ολικό πορώδες προσδιορίστηκαν από αναλύσεις XRD και ρόφησης- εκρόφησης N_2 , ενώ οι οξύτητες από ανάλυση Py-IR. Οι μετρήσεις, στην πλειονότητά τους πραγματοποιήθηκαν εντός του θερμοκρασιακού εύρους 150-200 °C, καθώς μέσα σε αυτό επιτυγχάνονται τα καλύτερα αποτελέσματα.

Φαίνεται ότι η ειδική επιφάνεια και το ειδικό πορώδες δεν μεταβάλλονται πολύ αλλάζοντας το είδος του προσθέτου στις εξεταζόμενες SZ, με μοναδική εξαίρεση ίσως την SZA, στην οποία τα μεγέθη αυτά είναι ελαφρώς μειωμένα. Στην Pd-Ni-SZ και οι δύο αυτές ιδιότητες επηρεάζονται από την περιεκτικότητα σε κάθε μέταλλο και στο παραπάνω σχήμα παρουσιάζονται οι μετρήσεις για όλες τις εξεταζόμενες περιεκτικότητες.

Σε σχέση με τις οξύτητες φαίνεται να υπάρχουν διαφοροποιήσεις. Για τις SZ και Pt-SZ το εύρος μέσα στο οποίο αυτές κυμαίνονται είναι αρκετά μεγάλο, λόγω και των διαφορετικών θερμοκρασιών μέτρησης. Φαίνεται ωστόσο ότι τα όξινα κέντρα Lewis είναι σταθερά περισσότερα σε σχέση με τα αντίστοιχα κατά Brønsted. Η Pd-Ni- SZ είναι μάλλον η λιγότερο όξινη και η SZA, λόγω της ύπαρξης της αλούμινας στο πλέγμα της, είναι πλούσια σε όξινα κέντρα Brønsted, γεγονός που έχει μεγάλη σημασία για τη συμπεριφορά της στην ισομερίωση.

Κλείνοντας, πρέπει να τονιστεί ότι οι SZ εμφανίζουν μάλλον χαμηλότερη ειδική επιφάνεια και πορώδες σε σχέση με τους ζεολίθους που εξετάστηκαν και παραπλήσια, αν όχι μικρότερη σε κάποιες περιπτώσεις, οξύτητα σε σχέση με αυτούς.

- Ζιρκονίες εμπλουτισμένες με ρίζες οξειδίου του Βολφραμίου

Ανάμεσα στις όξινες ρίζες που απαιτούνται ώστε να αποκτηθεί η αποτελεσματικότητα της ζιρκονίας στην ισομερίωση, η ρίζα WO_3^- αποτελεί το κύριο υποκατάστατο της θειικής. Η αλληλεπίδραση του θείου με μέταλλα και οι μέτριες εκλεκτικότητες οδήγησαν στην αναζήτηση νέων προσθέτων και η ρίζα του οξειδίου του βολφραμίου αποτέλεσε τη βασική εναλλακτική. Όπως και η θειική ρίζα έτσι και αυτή χρειάζεται την ύπαρξη μετάλλου για να καταστεί αρκετά δραστική [12].

Στον Πίνακα 14 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά για τη ζιρκονία Pt-WZ (περιέχει πλατίνα) για διαφορετικές περιεκτικότητες WO_3^- και την Pt-WZ με προσθήκη μεσοπορώδους πυριτίας, εν συντομία Pt-WZ- HMS. Αναφορικά με την τελευταία, γίνεται επίσης αναφορά στα χαρακτηριστικά της για διαφορετικούς λόγους Si/Zr. Τα χαρακτηριστικά της WZ δεν αναφέρονται, καθώς σπανιότατα μελετάται απουσία μετάλλου ως καταλύτης ισομερίωσης:

Πίνακας 14: Χαρακτηριστικά για διάφορες ζιρκονίες εμπλουτισμένες με ρίζα οξειδίου του βολφραμίου.[46],[47]

Καταλύτης	BET επιφάνεια (m^2/g)	Ειδικό Ολικό Πορώδες (cm^3/g)	Ολική Οξύτητα ($mmol/g$ καταλύτη) (⁴)	Οξύτητα κατά Brønsted ($mmol$ Pg/g καταλύτη)	Λόγος Brønsted /Lewis Όξινα κέντρα
Pt-10WZ	85	0,23	0,11	0,014	0,15
Pt-15WZ	75	0,22	0,20	0,096	0,94
Pt-WZ(10)- HMS	626	0,22	0,68	0,21	0,70
Pt-WZ(20)- HMS	640	0,25	0,66	0,18	0,28

(⁴)Η ολική οξύτητα για τους Pt- WZ υπολογίστηκε μέσω της μεθόδου Py-IR, ως το άθροισμα των Brønsted και Lewis, εν αντιθέσει με τους Pt- WZ- HMS, για τους οποίους η ολική οξύτητα μετρήθηκε μέσω NH_3 - TPD.

Η ειδική επιφάνεια BET και το ειδικό ολικό πορώδες μετρήθηκαν μέσω αναλύσεων ρόφησης-εκρόφησης N_2 , ενώ οι επιμέρους οξύτητες από τη μέθοδο Py-IR.

Από τον Πίνακα 13 εξάγεται ότι τα χαρακτηριστικά των καταλυτών Pt- WZ είναι παρόμοια με αυτά των αντίστοιχων SZ που προηγήθηκαν, με τους SZ να έχουν μικρό προβάδισμα στις όξινες ιδιότητες. Τα όξινα κέντρα κατά Brønsted φαίνεται να είναι ιδιαίτερα επιρρεπή στην αλλαγή περιεκτικότητας μετάλλου της εκάστοτε WZ. Οι Pt-WZ-HMS ωστόσο, λόγω της επιπρόσθετης πυριτίας, έχουν πολύ μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια συγκρίσιμη με αυτή των ζεολίθων Y και Βήτα, ενώ ταυτόχρονα, εμφανίζουν υψηλότερη οξύτητα σε σχέση με αυτούς. Παράλληλα, η μέτρια και ισχυρή οξύτητά τους, οι οποίες έχουν καθοριστική επίδραση στην ισομερίωση είναι αρκετά υψηλές, 0,59 $mmol NH_3/g$ για την Pt-WZ(10)-HMS και 0,58 $mmol NH_3/g$ για την Pt-WZ(20)-HMS. Αναμφίβολα ο σύνθετος αυτός καταλύτης ζιρκονίας παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον.

4) Αποτελέσματα καταλυτικής δράσης ζirkονιών στην ισομερίωση ελαφρών τροφοδοσιών αλκανίων

Παρουσιάζονται και εδώ στοιχεία για την αποτελεσματικότητα των ζirkονιών στην ισομερίωση, με όρους μετατροπής και εκλεκτικότητας, σε συνδυασμό με τις λειτουργικές συνθήκες των πειραμάτων και τους τύπους των χρησιμοποιούμενων αντιδραστήρων. Έμφαση δόθηκε στα πειράματα συνεχούς ροής, ενώ παράλληλα έγινε προσπάθεια να δοθούν και αποτελέσματα δραστηριότητας για τους καταλύτες ζirkονίας. Οι αναλύσεις που παρουσιάζονται πραγματοποιήθηκαν από τους ερευνητές με χρήση αέριας χρωματογραφίας GC, με ανιχνευτή FID.

- Ζirkονίες εμπλουτισμένες με θειικές ρίζες

Οι ερευνητές στη μεγάλη πλειοψηφία τους φαίνεται ότι δεν αναφέρονται στην αποτελεσματικότητα των συγκεκριμένων καταλυτών με όρους μετατροπής και εκλεκτικότητας αλλά εστιάζουν συνήθως μόνο στην δεύτερη, η οποία μάλιστα, όπως παρατηρούν, παραμένει σταθερή σε υψηλές τιμές, ανεξάρτητα από τη μετατροπή. Αυτό συμβαίνει καθώς σπάνια επιτυγχάνονται αποτελέσματα στα οποία και οι δύο δείκτες που προαναφέρθηκαν υπερβαίνουν συγχρόνως το 50%, όπως αναλύεται παρακάτω.

- Τροφοδοσία κ- βουτάνιο

Αν και το βουτάνιο δεν αποτελεί ιδιαίτερα διαδεδομένη τροφοδοσία λόγω του μικρού μεγέθους και πλήθους των ισομερών του, αναφέρονται εδώ κάποια ευρήματα από έρευνα που έγινε σε καταλύτη SZA. Από πειράματα σε σωληνοειδή αντιδραστήρα συνεχούς ροής, υπό ατμοσφαιρική πίεση και ροή $WHSV = 1,98 \text{ h}^{-1}$ βρέθηκε ότι εντός θερμοκρασιακού εύρους 147- 267 °C (420- 540 K) η εκλεκτικότητα στο ισομερές ισοβουτάνιο κυμάνθηκε από 70 έως 90 % wt, λαμβάνοντας μάλιστα τη μέγιστη τιμή της στη χαμηλότερη εξεταζόμενη θερμοκρασία. Ίδια μελέτη έδειξε αρκετά χαμηλά ποσοστά προϊόντων σχάσης, κάτω από 15%, χωρίς ωστόσο να κάνει αναφορά στις μετατροπές. Φαίνεται ότι η SZA με την υψηλότερη οξύτητα και μεσοπορώδες, μπορεί να διατηρήσει αρκετά σταθερή και ανεξάρτητη της μετατροπής την εκλεκτικότητα σε ισομερή (όπως φαίνεται από το μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος). Ταυτόχρονα, παρουσιάζει ελάχιστη εναπόθεση κοκ αλλά σχετικά γρήγορη αποδραστικοποίηση, γεγονός που δείχνει ότι η πρώτη δεν είναι το βασικό αίτιο της αποδραστικοποίησης [37].

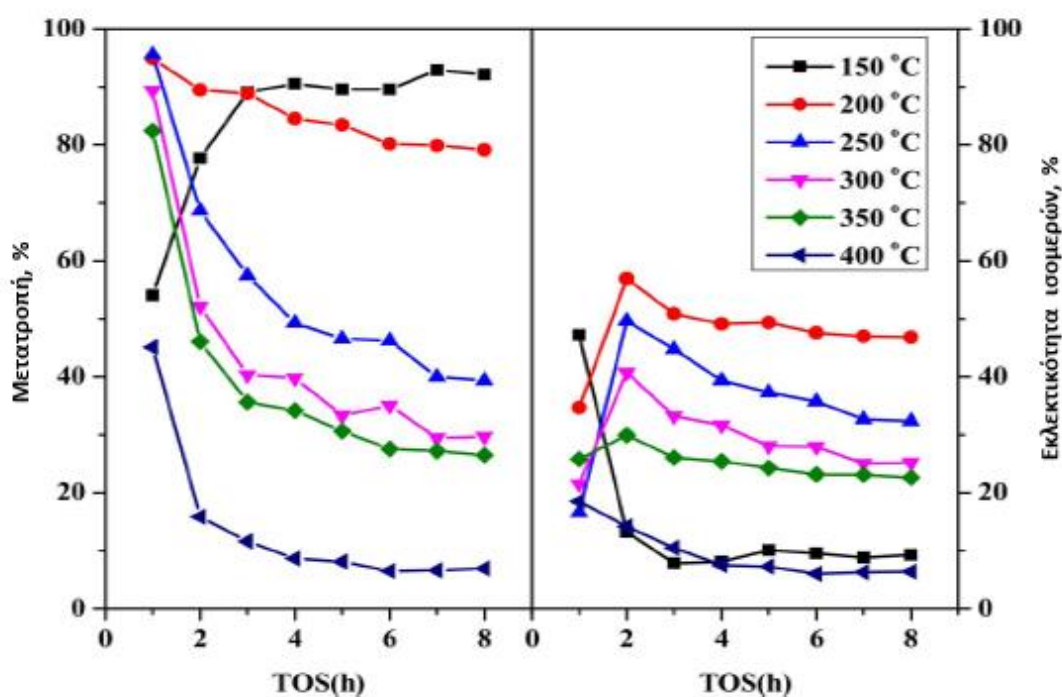
- Τροφοδοσία κ- εξάνιο

Πειράματα σε σταθερή κλίση με καταλύτη Pt-SZ (0,4% Pt) σε εύρος θερμοκρασιών 180-240 °C και πιέσεων 3-25 bar έδειξαν μέγιστη εκλεκτικότητα σε ισομερή εξανίου ίση με 98% wt σε αντίστοιχη μετατροπή 17% και λόγο πολυδιακλαδισμένων προς μονοδιακλαδισμένα (σε όρους εκλεκτικότητας) ίσο με 0,23. Τα αποτελέσματα αυτά επετεύχθησαν σε θερμοκρασία 200 °C και πίεση 7,8 bar και είναι ενδεικτικά της συμπεριφοράς των καταλυτών SZ. Σημαντική είναι η παρατήρηση των συγγραφέων ότι στο συγκεκριμένο καταλύτη, σπάνια συμβαίνει άμεση σχάση και τα προϊόντα προκύπτουν από δευτερεύουσες αντιδράσεις. Το ιδιαίτερα χαμηλό ποσοστό πολυδιακλαδισμένων ισομερών είναι πιθανή συνέπεια των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας του καταλύτη [48].

Άλλες μελέτες με τροφοδοσία κ- εξάνιο σε σύστημα ροής, θερμοκρασία 180- 380 °C, ροή $LHSV = 1-2 \text{ h}^{-1}$, πίεση 1 bar και λόγο $H_2/HC=4$ έδειξαν επίσης μέγιστη δραστηριότητα σε χαμηλές

θερμοκρασίες και μέγιστη απόδοση σε ισομερισμένα προϊόντα εξανίου ίση με 70% σε θερμοκρασία διαπύρωσης 625 °C [44].

Επιπροσθέτως, ερευνητές εσίασαν στη μελέτη της αντικατάστασης της πλατίνας από παλλάδιο και νικέλιο και την επίπτωση αυτής στα αποτελέσματα. Πειράματα έγιναν σε σταθερή κλίση 8 mm εσωτερικής διαμέτρου, σε θερμοκρασίες από 150 έως 250 °C, πίεση 20 bar, λόγο $H_2/HC=8$ και WHSV εξανίου = $2 h^{-1}$. Το παλλάδιο έχει παραπλήσιες ιδιότητες με την πλατίνα, ως ευγενές μέταλλο, αλλά η επιπλέον προσθήκη Ni στο πλέγμα φαίνεται πως διατηρεί σε υψηλά ποσοστά το επιθυμητό ποσοστό του τετραγωνικού κρυσταλλικού συστήματος στη δομή του καταλύτη. Βέλτιστη συμπεριφορά έδειξε ο καταλύτης με 0,1% Pd και 1% Ni wt με μέγιστη μετατροπή 90% και εκλεκτικότητα 57% συγχρόνως. Από μελέτη δραστηριότητας εξήχθη ότι για TOS έως και 8 h, υπήρξε μέτρια πτώση μετατροπής και εκλεκτικότητας, τουτέστιν, από 95 σε 80 % και από 57 σε 32 % αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι η εκλεκτικότητα δεν ήταν αρχικά μέγιστη, αλλά έγινε για TOS= 2h, γεγονός που καταδεικνύει το ότι η ενεργοποίηση του καταλύτη ενδεχομένως να συνεχίζεται και κατά τις πρώτες ώρες πειραματικών δοκιμών [45]. Στο Σχήμα 18 που ακολουθεί φαίνεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην καταλυτική αποτελεσματικότητα, συναρτήσει του TOS:



Σχήμα 18: Μετατροπή και εκλεκτικότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας και της ροής για καταλύτη Pd (0,1)- Ni (1,0)-SZ. [45]

Φαίνεται πως κάτω από 200 °C, η αναγωγή συνεχίζεται για κάποια ώρα ώσπου να επιτευχθούν μέγιστες τιμές μετατροπής και εκλεκτικότητας, ενώ πάνω από τους 200 °C, η αποδραστικοποίηση είναι έντονη. Η εκλεκτικότητα μοιάζει να είναι λιγότερο ευαίσθητη, όπως προαναφέρθηκε.

- Τροφοδοσία κ- επτάνιο

Ερευνητικές μελέτες έγιναν και σε τροφοδοσία κ- επτάνιο σε καταλύτες Pt-SZ, Pd- SZ και Ir-SZ. Μεγαλύτερη έμφαση δόθηκε στη μελέτη του πρώτου, λόγω των καλύτερων αποτελεσμάτων που φαίνεται να δίνει στην ισομερίωση. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή κλίνη, πίεση ατμοσφαιρική και σε θερμοκρασίες 150, 200 και 250 °C, ενώ η ανάλυση των προϊόντων έγινε με online GC σε ανιχνευτή FID. Στον παρακάτω Πίνακα (Πίνακας 15) παρουσιάζονται μερικά ενδιαφέροντα αποτελέσματα μετατροπής και εκλεκτικότητας για τον Pt- SZ , από πειράματα στις προαναφερθείσες συνθήκες:

Πίνακας 15: Αποτελέσματα ισομερίωσης κ- επτανίου σε καταλύτη Pt- SZ. [49]

Θερμοκρασία, °C	Μετατροπή (% wt)	Εκλεκτικότητα ισομερών(%wt)	Μονο-διακλαδισμένα (% wt)	Πολύ-διακλαδισμένα (% wt)
150	19,6	64,9	52,4	12,5
	10,1	73,5	44,4	13,6
200	51,4	6,0	4,7	1,3
	23,8	15,5	12,3	3,2
250	49,9	38,4	31,3	7,1
	19,3	70,5	60,1	10,4

Αρχικά, εύκολα παρατηρεί κανείς την τάση των καταλυτών SZ για υψηλές εκλεκτικότητες, οι οποίες όμως επιτυγχάνονται σε χαμηλές μετατροπές. Στις θερμοκρασίες των 150 και 250 °C οι εκλεκτικότητες σε ισομερισμένα προϊόντα κυμαίνονται στο 70% περίπου, για μετατροπές κοντά στο 20%. Ενδιαφέρουσα είναι η περίπτωση των 250 °C, όπου επιτυγχάνεται συνδυασμός 50 % και 40% περίπου σε μετατροπή και εκλεκτικότητα αντίστοιχα. Σε σχέση με το είδος των ισομερών του επτανίου, ο λόγος των πολυδιακλαδισμένων προς τα μονοδιακλαδισμένα είναι μεταξύ του 1/5 και του 1/4 σταθερά σε όλα τα πειράματα. Τα αποτελέσματα αυτά, αν και είναι καλά ως προς την εκλεκτικότητα ισομερών, δείχνουν ότι οι SZ υπολείπονται αρκετά των περισσότερων ζεολίθων.

Η αντικατάσταση της πλατίνας από Pd και Ir (Ιρίδιο) έδωσε ακόμα χαμηλότερες εκλεκτικότητες ισομερών για μετατροπές έως 20% wt. Ο μεν Pd- SZ έδωσε μέγιστη εκλεκτικότητα 60 %, ενώ ο Ir- SZ 23%. Φαίνεται πως το επτάνιο, λόγω των σταθερών προϊόντων β- σχίσσης που δίνει εμφανίζει αρκετά χαμηλότερη εκλεκτικότητα στην ισομερίωση σε σχέση με τα χαμηλότερα αλκάνια και για αυτόν το λόγο ορισμένοι συγγραφείς το εντάσσουν στις βαριές τροφοδοσίες [48].

Το κώλυμα αυτό αίρεται σε μεγάλο βαθμό με την προσθήκη περιοριστών σχάσης όπως η αδαμαντίνη (C₁₀H₁₆), η οποία δρα ως μεταφορέας υδριδίου (H⁻) και το τολουόλιο (C₇H₈). Όπως παρατηρούν συγγραφείς, η αδαμαντίνη, σε ποσοστό μόλις 0,8% wt, μπορεί να προκαλέσει τη μείωση του λόγου προϊόντων σχάσης προς ισομερίωση, από 0,73 στο 0,14, ενώ παράλληλα μπορεί έως και να διπλασιάσει το ρυθμό αντίδρασης, από 3,5*10² s⁻¹ που ήταν αρχικά, σε 6*10² s⁻¹. Σημειώνεται πως οι ρυθμοί αυτοί είναι ανεξάρτητοι της μετατροπής [48].

- Ζιρκονίες εμπλουτισμένες με ρίζες οξειδίου του Βολφραμίου

Δεδομένου του ότι οι καταλύτες WZ είναι αρκετά σταθερότεροι σε σχέση με τους SZ, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, σε ατμόσφαιρες H_2 , O_2 και H_2O , καθώς και ότι έχουν την ικανότητα να εμποδίζουν τη συσσωμάτωση των δομών ZrO_2 , λόγω των οκταεδρικών δομών WO_x , είναι αναμενόμενο ότι θα επιτυγχάνουν καλύτερα αποτελέσματα ισομερίωσης, δηλαδή μετατροπή και εκλεκτικότητα, παρά την ελαφρώς μειωμένη ολική οξύτητά τους. Κάποια αποτελέσματα χρήσης τους κατά την ισομερίωση ελαφρών τροφοδοσιών δίνονται παρακάτω.

- Τροφοδοσία κ- πεντάνιο και κ- εξάνιο

Σε πειράματα που έγιναν στις δύο προαναφερθείσες τροφοδοσίες σε σύστημα ροής, πίεση 1 bar, εύρος θερμοκρασιών 160-380 °C, ροή LHSV 1-2 h^{-1} και λόγο H_2/HC ίσο με 4 μελετήθηκε η χρήση τόσο των WZ όσο και των SWZ. Οι τελευταίες παρουσιάζουν έντονο ενδιαφέρον, καθώς στη δομή τους συνυπάρχουν και τα δύο είδη ριζών. Η βέλτιστη συγκέντρωση WO_3 στην περίπτωση του πεντανίου ήταν 15 % [44], ενώ για το εξάνιο ήταν 16%, τιμή που επαρκεί για κάλυψη περίπου δύο μονοστρωμάτων [9]. Οι βέλτιστες αποδόσεις βρέθηκαν ίσες με 66 και 78% για το πεντάνιο και το εξάνιο αντίστοιχα, ενώ αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η Pt- SWZ με θερμοκρασία διαπύρωσης 625 °C πετυχαίνει τα παραπάνω αποτελέσματα σε θερμοκρασία 200 °C περίπου, κατά 80 °C χαμηλότερα δηλαδή σε σχέση με τις αντίστοιχες WZ διαπυρωμένες στους 800 °C, στην ισομερίωση του πεντανίου. Αυτό καταδεικνύει τη σημαντικότητα τόσο της θερμοκρασίας διαπύρωσης όσο και της συνύπαρξης των ριζών. Η ισομερίωση του εξανίου έδειξε επίσης ότι η υψηλότερη θερμοκρασία διαπύρωσης αυξάνει την απόδοση σε πολυδιακλαδισμένα ισομερή (διμεθυλοβουτάνια) από 20% σε 25%, με τη βέλτιστη τιμή να επιτυγχάνεται στον Pt- WZ [44]. Τα παραπάνω δείχνουν και την ικανότητα του WZ για παραγωγή πολυδιακλαδισμένων προϊόντων.

- Τροφοδοσία κ- επτάνιο

Μελετήθηκε βιβλιογραφικά η επίδραση της περιεκτικότητας WO_3 και της θερμοκρασίας στην αποτελεσματικότητα ισομερίωσης του επτανίου. Οι συγγραφείς διενήργησαν πειράματα σε σταθερή κλίση, πίεση 15 bar, θερμοκρασία 140- 240 °C, λόγο H_2/HC ίσο με 3 και ροή 1 h^{-1} . Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 16 που ακολουθεί:

Πίνακας 16: Αποτελέσματα ισομερίωσης κ- επτανίου σε Pt- WZ. [47]

Καταλύτης	Pt/10WZ	Pt/15WZ	Pt/20WZ	Pt/25WZ	Pt/30WZ	Pt/35WZ
Θερμοκρασία, °C	220	180	170	170	180	200
Μετατροπή, %	79,0	81,1	84,0	84,0	85,5	82,9
Εκλεκτικότητα, %	69,1	74,3	71,9	71,9	70,5	71,1

Από τον Πίνακα αυτόν φαίνεται ξεκάθαρα η υπεροχή της WZ έναντι της SZ, καθώς τόσο η μετατροπή όσο και η εκλεκτικότητα είναι αρκετά ανεβασμένες, συγκρίσιμες ή και καλύτερες σε σχέση με των ζεόλιθων και κυρίως σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης. Συμψηφίζοντας όλες τις παραμέτρους, ο Pt/25WZ, με 25% WO₃, μοιάζει να υπερέχει, λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας στην οποία έδωσε τα βέλτιστα αποτελέσματά του, αλλά και λόγω του συνδυασμού μετατροπής και εκλεκτικότητας που επιτυγχάνει. Ο λόγος πολυδιακλαδισμένων προς μονοδιακλαδισμένα ισομερή βρέθηκε ίσος με 0,61 για τον συγκεκριμένο καταλύτη [47], που είναι μια πολύ καλή τιμή.

Ήδη παραπάνω έγινε αναφορά στην προσθήκη μεσοπορώδους πυριτίας στη ζirkονία με στόχο το συνδυασμό ειδικής επιφάνειας και υψηλής οξύτητας για την επίτευξη καλών αποτελεσμάτων στην ισομερίωση. Ερευνητές εκπόνησαν πειράματα σε σταθερή κλίση, ατμοσφαιρική πίεση, θερμοκρασίες 200, 250, 300 και 350 °C για TOS= 60 min και ροή LHSV= 1h⁻¹. Στον Πίνακα 17 που ακολουθεί (παρουσιάζεται και στο Παράρτημα 1 σε μεγέθυνση) φαίνονται τα επιτυγχανόμενα αποτελέσματα για Pt-WZ-HMS με διαφορετικούς λόγους Si/Zr (αναγράφονται εντός των παρενθέσεων):

Πίνακας 17: Αποτελέσματα ισομερίωσης κ- επτανίου σε Pt-WZ-HMS. [47]

Καταλύτης	T, °C	Μετατροπή, %	Εκλεκτικότητα, %					Κοκ, %	RON
			Μόνο-	Πολύ-	Ισομερή C ₇	Σχάση	Άλλα		
Pt/Zr (5)-HMS	200	39.5	33.8	30.3	64.1	35.9	0.0	-	19.3
	250	41.3	29.8	26.6	56.4	43.5	0.1	-	13.2
	300	42.4	27.3	22.0	49.3	50.6	0.1	30.1	10.5
	350	45.5	26.5	20.8	47.3	52.4	0.3	-	14.9
Pt-W/Zr (5)-HMS	200	47.5	39.1	25.3	64.4	35.6	0.0	-	35.7
	250	49.5	34.3	20.7	55.0	41.5	3.5	-	37.6
	300	49.9	29.7	16.5	46.2	53.6	0.2	26.4	42.6
	350	61.9	18.7	15.6	34.3	65.5	0.2	-	53.2
Pt/Zr (10)-HMS	200	36.9	30.2	29.7	59.9	40.1	0.0	-	14.0
	250	37.3	27.9	23.1	51.0	48.9	0.1	-	7.6
	300	41.8	26.0	21.0	47.0	52.9	0.1	18.2	6.5
	350	43.7	25.5	19.0	44.5	54.8	0.7	-	17.3
Pt-W/Zr (10)-HMS	200	58.6	49.0	41.0	90.0	10.0	0.0	-	50.4
	250	60.2	40.8	38.1	78.9	21.1	0.0	-	51.5
	300	62.6	36.9	24.9	61.8	38.2	0.0	21.2	55.1
	350	63.5	32.3	22.1	54.4	45.6	0.0	-	58.0
Pt/Zr (20)-HMS	200	32.8	29.4	28.6	58.0	42.0	0.0	-	19.7
	250	35.2	26.0	22.0	48.0	51.9	0.1	-	12.5
	300	40.2	23.2	20.0	43.2	56.7	0.1	16.9	10.1
	350	43.6	22.7	18.0	40.7	58.1	1.2	-	17.0
Pt-W/Zr (20)-HMS	200	55.9	47.3	32.7	80.0	20.0	0.0	-	21.2
	250	57.0	38.6	25.4	64.0	35.9	0.1	-	24.5
	300	57.4	37.0	23.6	60.6	38.5	0.9	17.4	26.6
	350	63.0	29.0	15.6	44.6	49.9	5.5	-	43.5
Pt/Zr (35)-HMS	200	31.3	28.5	23.0	51.5	48.5	0.0	-	18.6
	250	33.1	23.3	19.5	42.8	57.1	0.1	-	13.6
	300	39.2	22.4	18.0	40.4	59.5	0.1	15.6	10.7
	350	41.5	21.9	17.7	39.6	59.1	1.3	-	17.1
Pt-W/Zr (35)-HMS	200	60.0	40.2	30.5	70.7	27.0	2.3	-	49.6
	250	63.2	37.9	24.2	62.1	37.9	0.0	-	51.0
	300	64.6	35.8	18.9	54.7	44.0	1.3	16.7	51.9
	350	72.7	26.6	19.9	46.5	53.5	0.0	-	57.4

Η βελτίωση στη μετατροπή αλλά και την εκλεκτικότητα σε ισομερή λόγω της προσθήκης της πυριτίας δεν είναι πολύ μεγάλη, αλλά και εδώ τα αποτελέσματα είναι αρκετά καλά. Ο λόγος πολυδιακλαδισμένων προς μονοδιακλαδισμένα ισομερή συγκεκριμένα ωστόσο φαίνεται αισθητά βελτιωμένος. Πέρα από μετατροπή και εκλεκτικότητες αναγράφονται και μετρήσεις αποτιθέμενου ως κοκ άνθρακα σε TOS= 72h, ενδεικτικές της δραστηριότητας του καταλύτη.

Επιπλέον, αναγράφεται και ο ερευνητικός αριθμός οκτανίου (RON) για το εκάστοτε μείγμα προϊόντων. Ο καταλύτης Pt-WZ(10)-HMS, προηγείται έναντι των άλλων, καθώς επιτυγχάνει αρκετά καλύτερες εκλεκτικότητες και μάλιστα σε πολυδιακλαδισμένα ισομερή, αλλά και αργή αποδραστικοποίηση λόγω εναπόθεσης κοκ.

Η εναλλακτική της προσθήκης αλούμινας στον καταλύτη Pt-WZ αναφέρθηκε επίσης παραπάνω. Οι συγγραφείς εκπόνησαν πειράματα σε σταθερή κλίση, ατμοσφαιρική πίεση, θερμοκρασία 200 °C και ροή WHSV= 0,59 h⁻¹ τα οποία έδωσαν επίσης ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα. Μετρήσεις δραστηριότητας από 0 έως 100 min έδειξαν απόλυτα σταθερή μετατροπή για τις WZ και WZA, αν και το μικρό χρονικό διάστημα εξέτασης δεν μπορεί να είναι ενδεικτικό βιομηχανικής χρήσης του καταλύτη. Η εξέταση μετατροπής και εκλεκτικότητας στους 200 °C έδωσε τα αποτελέσματα που εικονίζονται στον Πίνακα 18 που ακολουθεί για τους WZ και WZA:

Πίνακας 18: Αποτελέσματα ισομερίωσης κ- επτανίου σε Pt-WZ και Pt-WZA. [43]

Καταλύτης	Μετατροπή (%)	Εκλεκτικότητα Ισομερών (%)	Μονοδιακλαδισμένα (%)	Πολυδιακλαδισμένα (%)
Pt/WZA	51,9	96,8	73,36	26,64
Pt/WZ	41,1	94,8	76,26	23,74

Είναι εύδηλη η βελτίωση στη μετατροπή λόγω της προσθήκης της αλούμινας. Ταυτόχρονα υπάρχει και μικρή αύξηση στα πολυδιακλαδισμένα ισομερή, αλλά ο λόγος παραμένει κοντά στο 1/3. Οι ερευνητές έδειξαν ωστόσο πως μεταβάλλοντας (μειώνοντας) τη ροή WHSV μπορεί να επιτευχθεί μετατροπή και εκλεκτικότητα σε ισομερή έως και 80 και 85% αντίστοιχα, με 35% εκλεκτικότητα σε πολυδιακλαδισμένα ισομερή [43].

2.3.2. Καταλύτες για ισομερίωση τροφοδοσιών βαρύτερων του επτανίου

Οι τροφοδοσίες αλκανίων μεγαλύτερου μοριακού βάρους από το επτάνιο χαρακτηρίζονται και ως βαριές τροφοδοσίες. Οι πιο χαρακτηριστικές και αντιπροσωπευτικές από αυτές είναι το κ- οκτάνιο, το κ- δεκάνιο, το κ- δωδεκάνιο και το κ- δεκαεξάνιο. Οι υδρογονάνθρακες αυτοί απαντώνται ευρύτατα σε καύσιμα όπως η κηροζίνη, αλλά και στο ντήζελ, ενώ οι πιο βαριές (ανώτερες του δεκαεξανίου) χαρακτηρίζουν και λιπαντικά λάδια. Οι βαριές τροφοδοσίες χρειάζονται συγκεκριμένα καταλυτικά χαρακτηριστικά προκειμένου να ισομεριστούν (ειδική επιφάνεια, πορώδες, οξύτητα), ενώ τείνουν, λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους τους να υφίστανται πιο εύκολα σχάση. Έτσι η επίτευξη υψηλών εκλεκτικότητων στα επιθυμητά ισομερή είναι πιο δυσχερής. Σχεδόν όλοι οι καταλύτες που περιγράφηκαν στην ενότητα 1.3.1. μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ισομερίωση βαρέων τροφοδοσιών, σε διαφορετικές λειτουργικές συνθήκες. Για παράδειγμα, οι πιέσεις λειτουργίας εδώ ήταν, σύμφωνα με την πλειοψηφία των ερευνητών, μεγαλύτερες από 20 bar, ενώ πάνω από τα 30 οι επιπτώσεις ήταν συνήθως δυσμενείς για τη μετατροπή και την εκλεκτικότητα σε ισομερή. Οι απαιτούμενες θερμοκρασίες ήταν σε μεγάλο βαθμό εξαρτώμενες από τον εκάστοτε καταλύτη, αλλά πάντως σε γενικές γραμμές υψηλότερες.

Λόγω του ότι η περιγραφή της δομής και των βασικών χαρακτηριστικών των καταλυτών αναλύθηκαν στην προηγούμενη ενότητα, η βιβλιογραφική μελέτη εδώ εστιάζει στα αποτελέσματα που επετεύχθησαν ανά καταλύτη και τροφοδοσία. Οι καταλύτες SAPO, ZSM-22 και 23, όπως και η άμορφη πυριτία με πλατίνα που βρίσκουν εφαρμογή κατά μείζονα λόγο σε ισομερίωσεις βαρέων αλκανίων περιγράφονται εδώ για πρώτη φορά. Τέλος, να σημειωθεί πως στις βαριές τροφοδοσίες, λόγω του μεγάλου πλήθους προϊόντων ισομερίωσης και σχάσης, γίνεται και ανάλυση προϊόντων με GC-MS, συμπληρωματικά με την τυπική GC-FID, για εξακρίβωση των χρόνων έκλουσης των ενώσεων.

2.3.2.1. Ζεόλιθοι: Κάποια επιπλέον είδη και συμπεριφορά στην ισομερίωση βαριών τροφοδοσιών αλκανίων

Στην ενότητα αυτήν θα γίνει αρχικά μια μικρή αναφορά στα χαρακτηριστικά των ζεολίθων ZSM-22, ZSM-23, του SAPO-11 και των καταλυτών άμορφης πυριτίας αλούμινας, καθώς και στην αποτελεσματικότητά τους στην ισομερίωση. Οι δύο τελευταίοι καταλύτες δεν ανήκουν στους ζεόλιθους αυστηρά δομικά, ωστόσο κρίθηκε σκόπιμο να ενταχθούν εδώ, λόγω της ύπαρξης των Si και Al στο μόριό τους και λόγω των παραπλήσιων συχνά χαρακτηριστικών τους.

- Οι ζεόλιθοι ZSM-22 και ZSM-23: Χαρακτηριστικά και συμπεριφορά στην ισομερίωση βαριών τροφοδοσιών

Η αναφορά στην οικογένεια αυτή έγινε παραπάνω, όπου και περιγράφηκε η συμπεριφορά των ZSM-5 στην ισομερίωση ελαφρών τροφοδοσιών. Οι ZSM-22 και 23 είναι πιο μεσοπορώδεις, με μονοδιάστατη δομή και διαφορετική οξύτητα και για αυτό περιγράφονται εδώ ξεχωριστά, καθώς είναι πιο εξειδικευμένοι στην ισομερίωση βαριών τροφοδοσιών. Στον Πίνακα 19 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα κύρια χαρακτηριστικά των ZSM-22, από διάφορες μελέτες. Εξετάζεται και η προσθήκη επιπλέον μετάλλου (συνήθως γαίας) στο πλέγμα:

Πίνακας 19: Χαρακτηριστικά για τον καταλύτη ZSM-22. [50],[51]

Καταλύτης	BET επιφάνεια (m ² /g)	Ειδικό Πορώδες (cm ³ /g) ⁽⁵⁾	Ολική Οξύτητα (mmol/g καταλύτη)	Οξύτητα κατά Brønsted (mmol/g καταλύτη)	Οξύτητα κατά Lewis (mmol/g καταλύτη)
ZSM-22	204,0	0,280	0,070	0,102	0,043
H-ZSM-22	197,2	0,059	0,171	0,023-0,046	0,014-0,029
Ca-H-ZSM-22	178,1	0,055	0,146	0,019-0,039	0,015-0,027
Ba-H-ZSM-22	186,2	0,061	0,151	0,017-0,041	0,017-0,028
Mg-H-ZSM-22	165,0	0,058	0,161	0,020-0,043	0,020-0,027

⁽⁵⁾Η μέτρηση ειδικού πορώδους αφορά το ειδικό ολικό πορώδες στον ZSM-22 και το ειδικό μικροπορώδες στους άλλους τέσσερις καταλύτες. Ακόμα και έτσι ωστόσο είναι ευδιάκριτο το ότι ποσοστό μόλις 20% περίπου του ολικού πορώδους αποτελείται από μικροπόρους και επομένως ο συγκεκριμένος ζεόλιθος έχει σαφή μεσοπορώδη χαρακτήρα.

Η ειδική επιφάνεια BET, η οποία αυξάνεται με το μικροπορώδη χαρακτήρα, είναι αναμενόμενο να είναι μικρή, μικρότερη από άλλων ζεολίθων (βλ. παραπάνω). Μικρό είναι και το ειδικό ολικό πορώδες επίσης. Η ολική οξύτητα κινείται εντός των ορίων των άλλων ζεολίθων, με την οξύτητα Brønsted να κυριαρχεί. Με βάση τα παραπάνω χαρακτηριστικά η προσθήκη επιπλέον μετάλλων δε μοιάζει να έχει ιδιαίτερη επίδραση στα χαρακτηριστικά. Μόνο η μεταλλική διασπορά φαίνεται να ενισχύεται σημαντικά, αυξανόμενη έως και 20% με την προσθήκη ασβεστίου (Ca).

Παρακάτω, στον Πίνακα 20, δίνονται και τα βασικά χαρακτηριστικά του ZSM-23 για σύγκριση. Το εύρος τιμών τους οφείλεται στους διαφορετικούς τρόπους παρασκευής των ζεολίθων.

Πίνακας 20: Χαρακτηριστικά για τον καταλύτη ZSM-23. [52]

Καταλύτης	BET επιφάνεια (m ² /g)	Ειδικό Ολικό Πορώδες (cm ³ /g)	Ολική Οξύτητα (mmol/g καταλύτη)	Οξύτητα κατά Brønsted (mmol/g καταλύτη)	Οξύτητα κατά Lewis (mmol/g καταλύτη)
ZSM-23	206-305	0,19-0,28	0,045-0,068	0,011-0,036	0,009-0,021

Εκ πρώτης όψης, μόνο η ειδική επιφάνεια BET είναι διαφορετική (μεγαλύτερη) σε σχέση με τον ZSM-22, καθώς φαίνεται ότι και το ειδικό μικροπορώδες φτάνει το 42% του ολικού ειδικού πορώδους. Τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά φαίνονται παραπλήσια και μάλιστα η ολική οξύτητα είναι μικρότερη ακόμη και από αυτήν του ZSM-22 χωρίς πρόσθετο μέταλλο. Σημειώνεται ότι η ισχυρή οξύτητα που είναι καθοριστική στην ισομερίωση φτάνει έως και το 45% στον ZSM-23. Σε όλες τις παραπάνω αναλύσεις, η μέτρηση BET και ειδικού ολικού πορώδους έγινε με τη μέθοδο ρόφησης- εκρόφησης N₂, η μέτρηση ολικής οξύτητας με τη μέθοδο NH₃-TPD, ενώ οι επιμέρους κατά Brønsted και Lewis οξύτητες προσδιορίστηκαν μέσω Py-IR [51],[50],[52].

Σε σχέση με την αποτελεσματικότητα στην ισομερίωση, ερευνητές εκπόνησαν πειράματα σε σταθερή κλίση, πίεση 40 bar, ροή WHSV= 1h⁻¹, και σε εύρος θερμοκρασιών 260- 320 °C και τροφοδοσία κ- δεκαεξάνιο με στόχο την εύρεση του καλύτερου πρόδρομου μόριου. Το πρόδρομο μόριο επηρεάζει ουσιαστικά τη δομή και το μέγεθος των σωματιδίων μετάλλου (εδώ Pt) και επομένως και την ίδια την ισομερίωση. Τα πειράματα έδειξαν ότι το πρόδρομο μόριο H₂PtCl₆ έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα, τα οποία ήταν 80% μετατροπή και 70% εκλεκτικότητα σε ισομερή σε θερμοκρασία 300 °C περίπου. Στην ίδια θερμοκρασία ο λόγος κατά mol των μονοδιακλαδισμένων προς τα πολυδιακλαδισμένα ήταν ίσος με 20 [50].

Η επίδραση της προσθήκης επιπλέον μετάλλου μελετήθηκε επίσης σε σταθερή κλίση, πίεση 60 bar, ροή WHSV= 1h⁻¹ και λόγο H₂/HC= 10,9 σε θερμοκρασίες 290 ως 327 °C και τροφοδοσία κ- δεκαεξάνιο. Ως γνωστόν αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της μετατροπής και μείωση της εκλεκτικότητας. Εν προκειμένω η χρυσή τομή βρέθηκε στη θερμοκρασία των 312 °C και βέλτιστη συμπεριφορά έδειξε ο Ca-H-ZSM-22 με μετατροπή περίπου 90% και εκλεκτικότητα σε ισομερή 86%. Βρέθηκε ότι το ασβέστιο αυξάνει την εκλεκτικότητα τουλάχιστον κατά 6-7%, ενώ ταυτόχρονα δίνει τουλάχιστον τριπλάσια απόδοση σε μονοδιακλαδισμένα ισομερή [51].

Ο ZSM-23 μελετήθηκε από άλλους ερευνητές, οι οποίοι πραγματοποίησαν πειράματα σε σταθερή κλίνη, πίεση 40 bar, και σε θερμοκρασίες 270 έως 320 °C. Παραδόξως τα καλύτερα αποτελέσματα που πάρθηκαν ήταν σαφώς χειρότερα σε σχέση με αυτά στον ZSM-22. Η βέλτιστη μετατροπή και εκλεκτικότητα ήταν 60% αμφότερες και μάλιστα σε θερμοκρασία 320 °C. Πιθανή εξήγηση είναι ότι το αυξημένο μικροπορώδες εμποδίζει τη διάχυση του δεκαεξανίου διαμέσου του πλέγματος μειώνοντας τελικά την καταλυτική εκλεκτικότητα σε ισομερή [52].

- Οι καταλύτες SAPO: Χαρακτηριστικά και συμπεριφορά στην ισομερίωση βαριών τροφοδοσιών εστιάζοντας στον SAPO-11

Οι SAPO είναι καταλύτες- μοριακά κόσκινα που περιέχουν στη δομή τους τα στοιχεία Si, Al, P και O₂, στα αρχικά των οποίων οφείλουν και την ονομασία τους. Ο SAPO-11 είναι αυτός που συναντάται συχνότερα στη βιβλιογραφία και έτσι η ανάλυση που θα ακολουθήσει εστιάζει σε αυτόν.

Ο SAPO-11 αποτελείται από δεκαμελή δακτύλιο διαστάσεων 0,39 x 0,63 nm. Πρόκειται για καταλύτη ικανό να μειώνει σημαντικά τα προϊόντα σχάσης προς όφελος των επιθυμητών ισομερισμένων προϊόντων, δίνοντας μάλιστα κατά πλειοψηφία μονοδιακλαδισμένα ισομερή. Για τον λόγο αυτόν έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η χρήση του κατά τις διεργασίες παραγωγής λιπαντικών ελαίων, στο στάδιο της απομάκρυνσης κηρών με ισομερίωση. Στον Πίνακα 21 που παρατίθεται παρακάτω φαίνονται ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά του καταλύτη SAPO-11. Το εύρος τιμών οφείλεται στις διαφορετικές μεθόδους και στις διαφορετικές αναλογίες πηγών Si, Al και P με τις οποίες ερευνητές τον παρασκεύασαν:

Πίνακας 21: Χαρακτηριστικά για τον καταλύτη SAPO-11. [53],[54],[55]

Καταλύτης	BET επιφάνεια (m ² /g)	Ειδικό Ολικό Πορώδες (cm ³ /g)	Ολική Οξύτητα (mmol/g καταλύτη)	Οξύτητα Μέτρια (mmol/g καταλύτη) ⁽⁶⁾	Οξύτητα Αδύναμη (mmol/g καταλύτη)
SAPO-11	129-187	0,133-0,22	0,472-0,72	0,223-0,47	0,23- 0,297

⁽⁶⁾Τονίζεται ότι η μέτρια οξύτητα βρέθηκε γενικά μεγαλύτερη από 0,3 mmol/g εκτός μιας μεμονωμένης περίπτωσης. Τούτο υποδεικνύει ότι η μέτρια οξύτητα είναι σε κάθε σχεδόν περίπτωση μεγαλύτερη της αδύναμης. Αυτό έχει μεγάλη σημασία επειδή τα πιο ισχυρά όξινα κέντρα (και δει τα Brønsted) είναι αυτά που παίζουν πιο ουσιώδη ρόλο στην ισομερίωση.

Από τον παραπάνω Πίνακα και την τιμή της BET είναι καταφανής ο πιο μεσοπορώδης χαρακτήρας του SAPO-11 σε σχέση με τους προαναφερθέντες ZSM αλλά και άλλους ζεολίθους. Η οξύτητά του είναι επίσης αρκετά υψηλή, υψηλότερη ακόμη και από αυτές των Υ και Βήτα ζεολίθων. Αξιοσημείωτο είναι και το εύρημα ερευνητικής δουλειάς σύμφωνα με το οποίο τα όξινα κατά Brønsted κέντρα είναι από 1,45 έως και 3,8 φορές περισσότερα από τα Lewis [53]. Οι μέθοδοι μετρήσεων για BET και πορώδες είναι οι ίδιες που αναφέρθηκαν και για τους ZSM 22/23 παραπάνω, ενώ οι οξύτητες υπολογίστηκαν όλες μέσω NH₃-TPD. Τα ευρήματα αυτά υποδεικνύουν ότι πρόκειται για καθαρά μεσοπορώδη καταλύτη,

εξειδικευμένο στις βαριές τροφοδοσίες που παρουσιάζει εξαιρετικά ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά.

Ερευνητές πραγματοποίησαν πειράματα με τροφοδοσία κ- δωδεκάνιο για τον έλεγχο της συμπεριφοράς των SAPO-11 στην ισομερίωση. Μια σειρά από αυτές έγινε σε σταθερή κλίνη, πίεση 1 atm , λόγο $H_2/HC = 25$, $WHSV = 2h^{-1}$ και θερμοκρασιακό εύρος 200-400 °C και έδειξε ότι ο SAPO-11 είναι δραστικός σε τροφοδοσία κ- δωδεκάνιο για θερμοκρασία πάνω από 240-250 °C (έτσι και αλλιώς οι βαρύτερες τροφοδοσίες αλκανίων απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες γενικά, όπως και πιέσεις). Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η εκλεκτικότητα σε ισομερή ήταν σταθερά μεγαλύτερη από 75%, σε όλο το εύρος μετατροπών. Σε θερμοκρασία 250-260 °C βρέθηκε ότι η μετατροπή κυμαίνεται από 88,9% έως 91,2 % και η εκλεκτικότητα σε ισομερή από 88,0 έως 91, % [53].

Άλλοι ερευνητές επέλεξαν να διενεργήσουν πειράματα επίσης με τροφοδοσία δωδεκάνιο, σε σταθερή κλίνη, πίεση 80 bar ροή $LHSV = 2,16 h^{-1}$ και λόγο $H_2/HC = 22,6$ σε εύρος θερμοκρασιών 290 έως 370 °C (υψηλότερες θερμοκρασίες εξαιτίας και των υψηλότερων πιέσεων λειτουργίας). Μεγάλη σημασία έχει το μέταλλο να είναι διεσπαρμένο κοντά στις εισόδους των πόρων για να εξαλείφονται οι περιορισμοί διάχυσης. Όπως ήδη αναφέρθηκε το πρόδρομο μόριο καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη μεταλλική διασπορά. Για το λόγο αυτόν, οι ερευνητές επικεντρώθηκαν και στην επίδραση των πρόδρομων μορίων, δείχνοντας ότι και για το SAPO-11 το H_2PtCl_6 αποτελεί την καλύτερη επιλογή. Ο SAPO- 11 που δημιουργήθηκε από το συγκεκριμένο πρόδρομο μόριο έδειξε σταθερά εκλεκτικότητα ισομερών πάνω από 70% για όλο το εύρος μετατροπών, TOF ίσο με $2,5 h^{-1}$, εν αντιθέσει με τους άλλους στους αυτό ήταν στην καλύτερη περίπτωση ίσο με $1,5h^{-1}$ και αποδόσεις 60% και 20% σε μονοδιακλαδισμένα και πολυδιακλαδισμένα ισομερή αντίστοιχα [54].

Σε γενικές γραμμές οι καταλύτες SAPO φαίνεται πως είναι εξαιρετικά αποτελεσματικοί στην ισομερίωση βαρέων τροφοδοσιών αλκανίων με μοναδικά ίσως μειονεκτήματα τις υψηλές απαιτούμενες πιέσεις λειτουργίας, συχνά πάνω από 70 bar, τους υψηλούς λόγους H_2/HC που είναι αναγκαίοι για την πραγματοποίηση των επιθυμητών αντιδράσεων, καθώς και τις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας. Τα πολύ καλά αποτελέσματα που λαμβάνονται επομένως αντισταθμίζονται μερικώς από τα μεγάλα λειτουργικά κόστη για την επίτευξη των συνθηκών αυτών.

- Οι καταλύτες $SiO_2- Al_2O_3$ (άμορφη πυριτία - αλούμινα): Χαρακτηριστικά και συμπεριφορά στην ισομερίωση βαριών τροφοδοσιών

Η άμορφη πυριτία με αλούμινα συγκαταλέγεται στους καταλύτες που έχουν μελετηθεί αρκετά τόσο για ισομερίωση όσο και για άλλες αντιδράσεις, ωστόσο νέες δυνατότητες για τροποποίηση της, όπως η συνδυασμένη χρήση με ζεόλιθους αλλά και η προσθήκη ενός ή και δύο μετάλλων στη δομή της, αναζοπύρωσαν το ενδιαφέρον για εκ νέου μελέτη της στην ισομερίωση. Ως πιο μεσοπορώδης, ο συγκεκριμένος καταλύτης είναι πιο δραστικός στην ισομερίωση βαριών τροφοδοσιών και αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο γίνεται αναφορά του στο σημείο αυτό.

Όπως και σε πολλούς καταλύτες που περιγράφηκαν έτσι και στην άμορφη πυριτία- αλούμινα, τόσο το είδος όσο και η ποσότητα και κατανομή του μετάλλου στο πλέγμα παίζει πολύ βασικό ρόλο στην ισομερίωση. Τα χαρακτηριστικά καταλυτών με μέταλλο παλλάδιο (Pd) και πλατίνα (Pt) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις δίνονται παρακάτω, στον Πίνακα 22. Ως μήτρα

χρησιμοποιήθηκε η Siral 40 (40% SiO₂ και 60% Al₂O₃) σε όλα τα δείγματα λόγω του ότι βρέθηκε ότι είναι η βέλτιστη. Άλλες Siral, όπως η Siral 1 π.χ. (1% SiO₂ 99% Al₂O₃) έδειξαν μηδενική οξύτητα κατά Brønsted [56],[57] και η περαιτέρω αναφορά σε αυτές κρίθηκε άσκοπη:

Πίνακας 22: Χαρακτηριστικά για τον καταλύτη άμορφη πυριτία- αλούμινα. [56], [57]

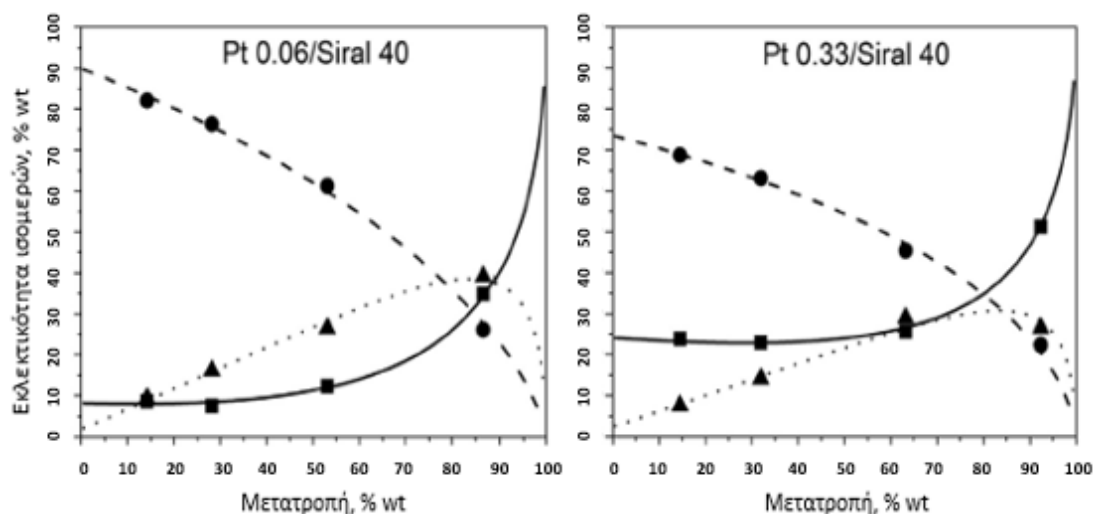
Καταλύτης	BET επιφάνεια (m ² /g)	Ειδικό Ολικό Πορώδες (cm ³ /g)	Οξύτητα κατά Brønsted (mmol/g καταλύτη)	Οξύτητα κατά Lewis (mmol/g καταλύτη)
Siral 40	398-440	0,89-0,92	0,027	0,060
Pd0.18/ Siral 40	372	0,91	0,033	0,031
Pd0.33/ Siral 40	375	0,89	0,037	0,042
Pd0.6/ Siral 40	362	0,89	0,030	0,074
Pd1.2/ Siral 40	322	0,76	0,030	0,059
Pt0.06/Siral 40	394	0,92	0,031	0,060
Pt0.33/Siral 40	387	0,94	0,034	0,070
Pt0.6/Siral 40	402	0,93	0,035	0,071
Pt1.2/Siral 40	397	0,92	0,035	0,056

Από τον Πίνακα παρατηρείται ότι η ειδική επιφάνεια BET έχει σχετικά μέτρια τιμή, η οποία είναι παραπλήσια με αυτή των ζεολίθων Y και Bήτα. Αυτό υποδηλώνει τόσο τη ύπαρξη μικροπόρων όσο και μακροπόρων στο πλέγμα. Αξιοσημείωτη εδώ είναι η εξαιρετική υψηλή τιμή του ειδικού ολικού πορώδους, μεγαλύτερη από κάθε καταλύτη που θίχτηκε έως εδώ. Η υψηλή τιμή υποδηλώνει ότι μεγάλο ποσοστό του όγκου είναι στην ουσία κενός όγκος. Η οξύτητα Brønsted είναι χαμηλότερη από αυτή των ζεολίθων Y και Bήτα αλλά παραπλήσια με αυτή των ZSM- 22 και 23, ενώ η Lewis είναι μεγαλύτερη από την Brønsted, ιδιαίτερα στους καταλύτες με πλατίνα. Η πλατίνα ταυτόχρονα ενισχύει ελαφρώς τόσο την ειδική επιφάνεια BET όσο και το ειδικό ολικό πορώδες του καταλύτη, σε σχέση με το παλλάδιο. Γενικά, φαίνεται ότι οι αποκλίσεις ανάμεσα στις τιμές για τις Siral 40, Pd- Siral 40 και Pt- Siral 40 είναι μικρές.

Πειράματα σταθερής κλίνης διενεργήθηκαν από ερευνητές με τροφοδοσία κ- δεκαεξάνιο, με σκοπό την εξαγωγή αποτελεσμάτων ισομερίωσης βαρέων τροφοδοσιών. Σε πίεση 30 bar, θερμοκρασία 310 °C, λόγο H₂/HC= 10 και WHSV= 3h⁻¹ και για μέταλλο παλλάδιο βρέθηκε ότι η βέλτιστη περιεκτικότητα ήταν 0,6% wt, η μετατροπή ήταν 51,5% και η εκλεκτικότητα σε ισομερή 93,2 % για TOS=1h. Για TOS=2h τα αντίστοιχα μεγέθη ήταν 47% και 95,2%. Έτσι, παρόλο που οι εκλεκτικότητες ήταν πάρα πολύ υψηλές σε όλο το εύρος περιεχόμενου μετάλλου που εξετάστηκε, οι μετατροπές φαίνεται να είναι μέτριες, με κύρια αιτία πιθανότατα τη χαμηλή οξύτητα [56].

Η πλατίνα έδωσε καλύτερα αποτελέσματα κατά τη διενέργεια πειραμάτων σταθερής κλίνης. Οι μελετητές έδειξαν ότι για τροφοδοσία κ- δεκαεξάνιο, σε ίδια θερμοκρασία, πίεση, λόγο H₂/HC με το παραπάνω πείραμα με μέταλλο παλλάδιο και για ροή WHSV= 0,25- 18h⁻¹ (μεταβλητή ώστε να καλυφθεί μεγάλο εύρος μετατροπών) τα αποτελέσματα είναι πιο ικανοποιητικά από τα παραπάνω. Στο Σχήμα 19 παρουσιάζονται οι μετατροπές και οι

εκλεκτικότητες σε μονο- και πολυδιακλαδισμένα ισομερή στους καταλύτες με 0,33 και 0,6% Pt που έδωσαν τα καλύτερα αποτελέσματα:



Σχήμα 19: Μετατροπή συναρτήσεως της εκλεκτικότητας σε ισομερή για καταλύτη πυριτία-αλούμινα. Με τρίγωνο υποδηλώνονται τα πολυδιακλαδισμένα προϊόντα, με κύκλο τα μονοδιακλαδισμένα και με τετράγωνο τα προϊόντα σχάσης. [57]

Ός προς την εκλεκτικότητα παρατηρεί κανείς ότι για υψηλές μετατροπές, άνω του 80% περίπου, τα πολυδιακλαδισμένα προϊόντα γίνονται τα κυρίαρχα, συμπεριφορά που δεν επιδεικνύεται από τους προαναφερθέντες ZSM και SAPO καταλύτες. Ακόμη ζεύγη υψηλών μετατροπών και εκλεκτικότητας μοιάζουν να καθίστανται εφικτά με τη χρήση πλατίνας, σε καμία περίπτωση ωστόσο δεν προσεγγίζεται η συμπεριφορά των SAPO.

Κλείνοντας, οι συγγραφείς επισημαίνουν ότι η δραστηριότητα του συγκεκριμένου καταλύτη, αν και ήταν αρκετά σταθερή έως τις 50 περίπου ώρες, έπεσε απότομα στο 25% της αρχικής μετά το πέρας τους. Το εύρημα αυτό δεν είναι ενθαρρυντικό για την ενδεχόμενη χρήση του καταλύτη σε βιομηχανικές εφαρμογές [57].

Η ανασκόπηση συνεχίζεται με την παρουσίαση των αποτελεσμάτων ζεολίθων, οι οποίοι περιγράφηκαν ως προς τα χαρακτηριστικά τους σε προηγούμενη ενότητα, όπως ο Y και ο Βήτα, στην ισομερίωση βαριών τροφοδοσιών. Οι ζεολίθοι αυτοί είναι ιδιαίτερα ευέλικτοι και λειτουργικοί όχι μόνο στην ισομερίωση ελαφρών και βαριών τροφοδοσιών, σε διεργασίες αποκήρωσης λιπαντικών και μείωσης του σημείου ροής του ντήζελ αλλά και σε μια ευρεία ακόμα γκάμα αντιδράσεων. Η ευελιξία αυτή οφείλεται εν πολλοίς στην ισορροπημένη αναλογία μικροπόρων και μεσοπόρων στο πλέγμα των ζεολίθων Y και Βήτα. Στον δεύτερο μάλιστα, οι μεσοπόροι μοιάζουν να κυριαρχούν.

- Ζεολίθοι Τύπου Y και Βήτα (“Beta”): Συμπεριφορά στην ισομερίωση βαριών τροφοδοσιών αλκανίων

Ερευνητές διενήργησαν πειράματα σύγκρισης των ζεολίθων Y και Βήτα ως προς την αποτελεσματικότητά τους στην ισομερίωση κ-δεκαεξανίου. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, πλήρους ανάμειξης (batch), σε θερμοκρασία 350 °C και

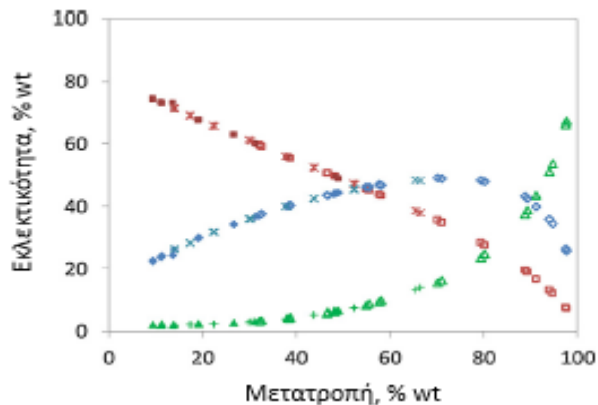
πίεση 103 bar. Τα προϊόντα αναλύθηκαν με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας (GC) και με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID) [33].

Σε σχέση με τη δραστικότητα και την επιτυγχάνομενη μετατροπή, ο Βήτα ζεόλιθος, Pt-HBEA υπερσχύει, καθώς φαίνεται ότι επιτυγχάνει μετατροπή μεγαλύτερη από 90%, σε λιγότερο από 2h, παρουσιάζοντας ραγδαία αύξηση με το χρόνο. Αντίθετα, ο Pt-HY χρειάζεται 16h για να φτάσει μόλις σε 60 % μετατροπή. Αν και τα πειράματα αφορούν συνθήκες διαλείποντος έργου, είναι ενδεικτικά της ικανότητας μετατροπής βαρέων τροφοδοσιών και κατ' επέκταση της καταλυτικής δραστικότητας [33].

Στη μέτρηση των εκλεκτικότητων σε ισομερή, το τοπίο ήταν αντεστραμμένο, καθώς η μέτρησή τους σε μετατροπή περίπου στο 40%, επιτεύξιμη και από τους δύο ζεολίθους σε εύλογο χρονικό διάστημα, έδειξε 75,7% και 50,7% αντίστοιχα, για τον Y και το Βήτα ζεόλιθο [33]. Αυτό πιθανότατα υποδεικνύει ότι το αυξημένο μεσοπορώδες του ζεολίθου Βήτα, δεν εμφανίζει μεν φραγμούς στη διάχυση ογκωδών μορίων, αυξάνοντας την επιτυγχάνομενη μετατροπή, αλλά και περιορίζοντας ταυτόχρονα τα παραγόμενα ισομερή δεκαεξανίου. Ως προς το είδος τους, τα ισομερή δεκαεξανίου στον Y ζεόλιθο ήταν κατά 55,3% μονοδιακλαδισμένα και κατά 20,4% πολυδιακλαδισμένα, ενώ στο Βήτα ζεόλιθο, τα αντίστοιχα ποσοστά ήταν 22,6% και 28,1% [33]. Τα νούμερα αυτά κρίνονται λογικά αφού τα πολυδιακλαδισμένα ισομερή εμφανίζονται στο αμέσως προηγούμενο στάδιο από τη σχάση, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Τέλος, τα προϊόντα σχάσης δείχθηκε ότι έχουν μέσο αριθμό ατόμων άνθρακα 7, είναι δηλαδή σχετικά ελαφριά. Ενδιαφέρον είναι και το γεγονός ότι στον Βήτα ζεόλιθο, τα προϊόντα αυτά είναι στην πλειοψηφία τους ισοαλκάνια, ενώ στον Y ευθείας αλυσίδας αλκάνια σε μετρήσεις που έγιναν σε μετατροπή 40% περίπου [33].

Άλλοι ερευνητές μελέτησαν τη συμπεριφορά ζεολίθων Y (USY) εμπλουτισμένων με αλούμινα στην ισομερίωση βαριών τροφοδοσιών. Πραγματοποίησαν πειράματα με τροφοδοσία κ- δεκαεξανίου, σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με κατωροή, σε πίεση 11 bar, λόγο $H_2/HC= 10$, θερμοκρασίες 210 έως 225 °C και ροή $WHSV= 0,50-3,96 h^{-1}$. Τα προϊόντα αναλύονταν σε σύστημα on-line GC- FID και το σκεπτικό ήταν να αυξηθεί ο μεσοπορώδης χαρακτήρας του Pt-HUSY με την προσθήκη αλούμινας [28].

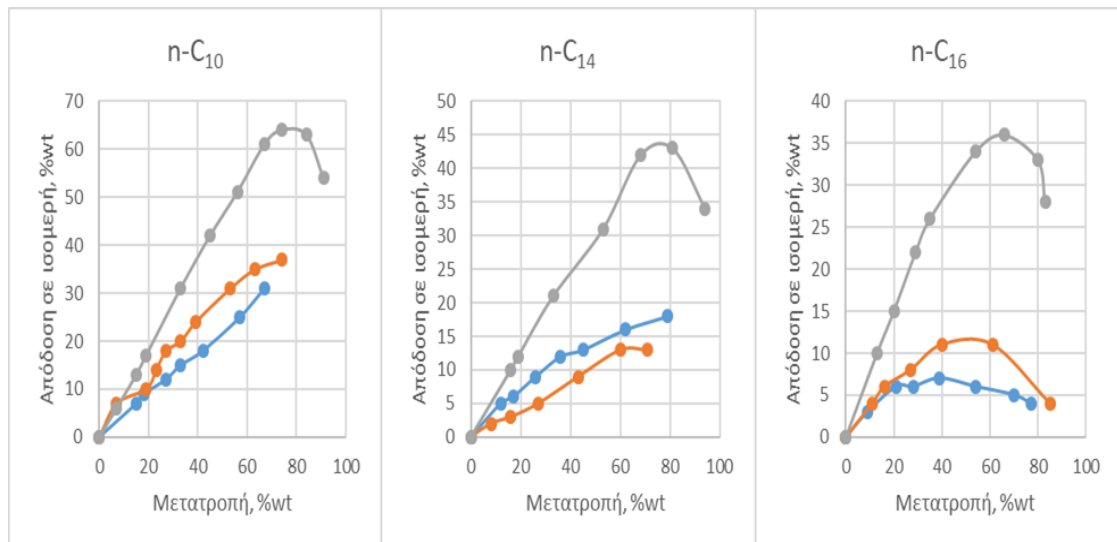
Σύγκριση της δραστικότητας των καταλυτών Pt- (Al_2O_3 - HUSY) με τους Pt- HUSY, έδειξε ότι οι πρώτοι υπολείπονταν σε δραστικότητα, αν και αυτό μοιάζει να σχετίζεται και με τη διαφορά των περίπου 30 °C που απαιτείται για εμφάνιση ικανοποιητικής δραστικότητας σε αυτούς. Επίσης αξίζει να επισημανθεί ότι παρόλο που τα TOF ήταν παραπλήσια και ανεξάρτητα από το λόγο όξινων προς μεταλλικά κέντρα, εντούτοις η δραστικότητα, activity ήταν εμφανώς μειωμένη στους καταλύτες Pt- (Al_2O_3 - HUSY). Συμπαιρένεται εδώ από τους συγγραφείς ότι τα όξινα κέντρα Brønsted διατηρούν τη δραστικότητά τους, ανεξάρτητα από μικροδιαφορές στη δομή [28]. Στο Σχήμα 20 που ακολουθεί φαίνονται οι εκλεκτικότητες σε μονο- και πολυδιακλαδισμένα ισομερή, καθώς και σε προϊόντα σχάσης συναρτήσει των μετατροπών, σε θερμοκρασίες 210, 215 και 225 °C:



Σχήμα 20: Εκλεκτικότητα σε μονοδιακλαδισμένα (κόκκινο χρώμα), πολυδιακλαδισμένα (μπλε χρώμα) και προϊόντα σχάσης (πράσινο χρώμα) συναρτήσεως της μετατροπής σε θερμοκρασία 210 (κλειστά σύμβολα), 215 (σταυροί) και 225 °C (ανοικτά σύμβολα) για καταλύτη 0,25Pt- (Al₂O₃- HUSY). [28]

Όπως φαίνεται στο παραπάνω Σχήμα, αρχικά οι εκλεκτικότητες είναι μάλλον ανεξάρτητες της θερμοκρασίας εντός του μελετούμενου, στενού θερμοκρασιακού εύρους. Για μετατροπή 80% επιτυγχάνεται σύμφωνα με τους συγγραφείς, η μέγιστη απόδοση σε ισομερή ίση με 60%, που αντιστοιχεί σε 75% εκλεκτικότητα σε ισομερή δεκαεξανίου, 50% περίπου πολυδιακλαδισμένα και 25% μονοδιακλαδισμένα. Περαιτέρω, το Σχήμα δείχνει ότι για μετατροπές μέχρι 50% περίπου, τα μονοδιακλαδισμένα ισομερή είναι περισσότερα, ενώ για μεγαλύτερες τα πολυδιακλαδισμένα κυριαρχούν στο συγκεκριμένο καταλύτη. Τα ίδια αποτελέσματα μετατροπής και εκλεκτικότητας επιτυγχάνονται και από τον καταλύτη 0,7Pt-HUSY, πράγμα που δείχνει ότι, με ελαφρώς αυξημένο μεταλλικό φορτίο, δεν υπολείπεται σε κάτι έναντι του Pt- (Al₂O₃- HUSY).

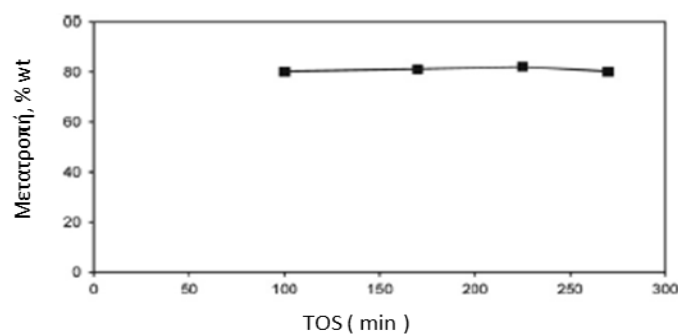
Άλλη σειρά πειραμάτων, σε ζεολίθους Βήτα αυτή τη φορά, έγινε σε σταθερή κλίση, θερμοκρασία 220 °C, πίεση 30 bar, λόγο H₂/HC= 20 και ροή WHSV κυμαινόμενη από 2 έως 100 h⁻¹, για έλεγχο όλου του εύρους μετατροπών. Η ανάλυση προϊόντων έγινε με online GC ανάλυση και ως τροφοδοσίες μελετήθηκαν ξεχωριστά τα κ- δεκάνιο (C₁₀H₂₂), κ- δεκατετράνιο (C₁₄H₃₀) και κ- δεκαεξάνιο (C₁₆H₃₄). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όσο μεγαλύτερες είναι οι αλυσίδες αλκανίων τόσο υψηλότερη σχάση και γρηγορότερη αποδραστικοποίηση παρατηρείται. Οι Pt-HBEA είναι ζεόλιθοι που δίνουν πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα σε ισομερίωση, περιορίζοντας την εμφάνιση υψηλών επιπέδων σχάσης σε πολύ μεγάλες μόνο μετατροπές. Στο Σχήμα 21 φαίνονται οι αποδόσεις σε μονο-, πολυδιακλαδισμένα και προϊόντα σχάσης συναρτήσεως των μετατροπών για τις τρεις τροφοδοσίες αλκανίων που προαναφέρθηκαν:



Σχήμα 21: Αποδόσεις (yields) σε συνάρτηση με τη μετατροπή για τροφοδοσία κ-C₁₀, κ-C₁₄ και κ-C₁₆ σε καταλύτες Pt-HBEA (γκρι χρώμα), Pt- HMCM22 (πορτοκαλί χρώμα) και Pt- HZSM5 (μπλε χρώμα). [32]

Πέραν του ότι οι ζεόλιθοι τύπου Βήτα είναι αποτελεσματικότεροι από τους δύο άλλους, κυρίως λόγω του πορώδους τους, από το Σχήμα φαίνεται ότι η σχάση ευνοείται σημαντικά σε μακρύτερες αλυσίδες, περιορίζοντας την επιθυμητή ισομερίωση αν και οι συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης του πειράματος πιθανότατα δεν είναι οι βέλτιστες και για τις τρεις τροφοδοσίες. Έτσι παρά τις μεταβολές στη ροή, τα αποτελέσματα ενδέχεται να μην είναι τα βέλτιστα δυνατά. Για το κ- δεκάνιο οι βέλτιστες τιμές μετατροπής, απόδοσης και εκλεκτικότητας ισομερών είναι 80%, 65% και 81,25% αντίστοιχα, για το κ-δεκατετράνιο είναι 80%, 40% και 50%, ενώ για το κ- δεκαεξάνιο είναι 70%, 35% και 50%. Τα μονο- και πολυδιακλαδισμένα ισομερή φαίνεται να είναι σε πολύ καλή ισορροπία, με τα μονοδιακλαδισμένα να έχουν ένα μικρό προβάδισμα στις χαμηλότερες μετατροπές και η δραστηριότητα κρίνεται ικανοποιητική και ελάχιστα εξαρτώμενη από την τροφοδοσία ($\frac{TOFnC16}{TOFnC10} = 0,78$) [32].

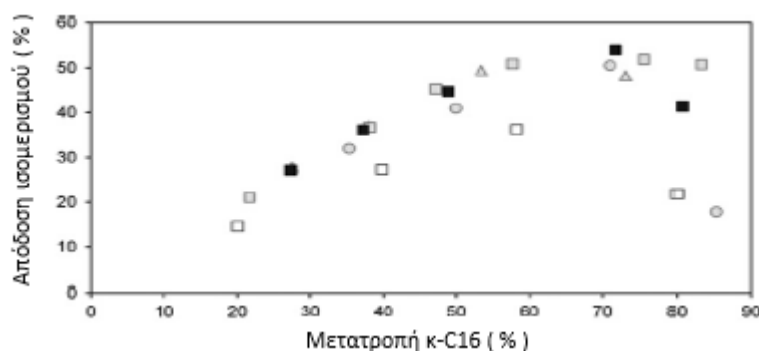
Άλλοι μελετητές εστίασαν περισσότερο στην επίδραση πίεσης και θερμοκρασίας σε μετατροπή και εκλεκτικότητα σε ισομερή, τροφοδοτώντας με κ- δεκαεξάνιο ένα σωληνοειδή αντιδραστήρα συνεχούς ροής, σε θερμοκρασίες 230 έως 250 °C και πιέσεις 5, 10 και 20 bar. Καταλύτης τους ήταν ο Pt- HBEA με 1% wt Pt. Μελέτη της δραστηριότητας του καταλύτη σε βάθος χρόνου TOS= 100- 270 min έδειξε αμελητέα αποδραστηριοποίηση, με ελάχιστη πτώση της μετατροπής μετά τις 225 h, όπως φαίνεται στο Σχήμα 22:



Σχήμα 22: Δραστηριότητα καταλύτη Pt-HBEA κατά την ισομερίωση κ-C₁₆. [28]

Οι συγγραφείς έδειξαν ότι και σε διάστημα TOS= 4-8 h η αποδραστικοποίηση εξακολουθεί να είναι ελάχιστη [28]. Αν και το χρονικό διάστημα εξέτασης είναι περιορισμένο, εντούτοις φαίνεται ότι πρόκειται για έναν σταθερό καταλύτη.

Η επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας σε μετατροπή και απόδοση, φαίνονται παρακάτω στο Σχήμα 23:



Σχήμα 23: Μετατροπή και απόδοση ισομερών κ- δεκαεξανίου σε πίεση 5 bar (ανοικτά σχήματα), 10 bar (γκριζα σχήματα) και 20 bar (μαύρα σχήματα) και σε θερμοκρασία 230 °C (τρίγωνα), 240 °C (τετράγωνα) και 250 °C (κύκλοι) για καταλύτη Pt- HBEA. [28]

Από το Σχήμα παρατηρεί κανείς ότι οι πιέσεις έχουν μεγαλύτερη επίδραση στις επιδόσεις του καταλύτη στην ισομερίωση και μάλιστα εν προκειμένω για βαριές τροφοδοσίες οι υψηλότερες πιέσεις μέχρι 20 bar είναι μάλλον επιθυμητές, εν αντιθέσει με τις ελαφριές τροφοδοσίες όπου τα περισσότερα πειράματα ήταν σε ατμοσφαιρικές πιέσεις. Η θερμοκρασία παίζει μάλλον μικρότερο ρόλο, αλλά και πάλι φαίνεται ότι η ισομερίωση ευνοείται περισσότερο στις υψηλότερες, 240 και 250 °C. Λαμβάνονται αρκετά ικανοποιητικές τιμές μετατροπών και εκλεκτικότητας σε ισομερή, τουτέστιν 72% - 76,4 % και 83% - 60 % για μετατροπή και εκλεκτικότητα αντίστοιχα [28].

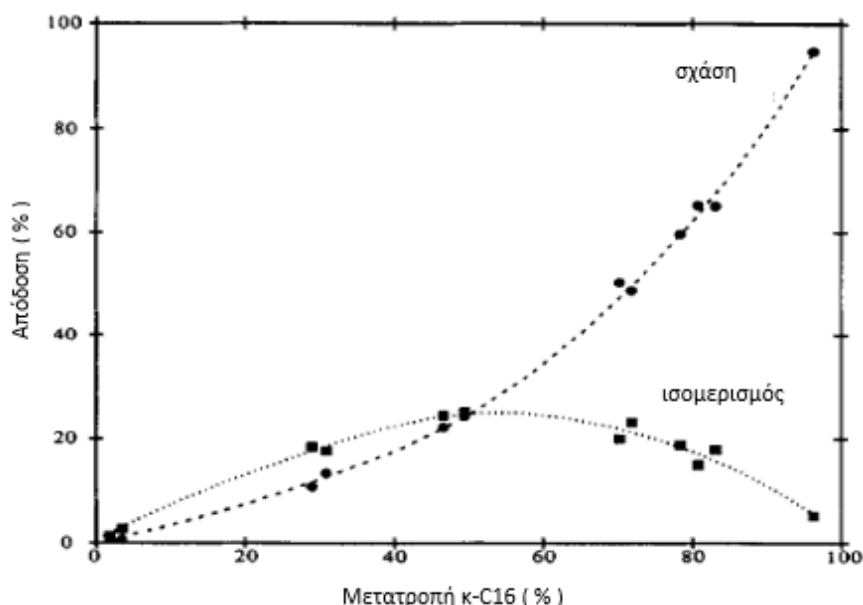
Τέλος, έρευνες άλλων συγγραφέων με κ- δεκαεξάνιο έδειξαν ότι η αλούμινα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε συνδυασμό με Βήτα ζεόλιθους προς βελτίωση ιδιοτήτων τους (αύξηση BET, οξύτητας) και τελικά σε αύξηση της εκλεκτικότητας σε επιθυμητά ισομερή. Οι μελετητές έδειξαν, πιο συγκεκριμένα, ότι ο έλεγχος του λόγου Si/Al και η διατήρησή του σε υψηλά επίπεδα, κοντά στο 80, μειώνει λίγο τα όξινα κέντρα, αλλά οδηγεί κατ' αυτόν τον τρόπο στην ελάττωση των δευτερευουσών αντιδράσεων σχάσης. Τα βέλτιστα αποτελέσματα που επιτεύχθηκαν ήταν 80% μετατροπή, με εκλεκτικότητα σε ισομερή 87,5%. Ο αντιδραστήρας ήταν πρακτικά εμβολικής ροής, με ανωροή, η θερμοκρασία κυμαινόταν από 260-320 °C, ενώ η πίεση από 50- 100 bar. Η ροή WHSV ήταν ίση με 1,1 έως 2,8 h⁻¹ και η ανάλυση των προϊόντων έγινε με χρήση GC, εφοδιασμένου με MS για εξακρίβωση των προϊόντων [58].

2.3.2.2. Ζιρκονίες: Συμπεριφορά στην ισομερίωση βαριών τροφοδοσιών αλκανίων

Και εδώ όπως και στην ενότητα για τις ελαφριές τροφοδοσίες, θα γίνει διαχωρισμός των ζιρκονιών που χρησιμοποιήθηκαν για την ισομερίωση βαριών τροφοδοσιών με κριτήριο το είδος της ρίζας που ενισχύει τον εκάστοτε καταλύτη. Έτσι, παρουσιάζονται ξεχωριστά τα αποτελέσματα για τις ζιρκονίες SZ και τις WZ, καθώς η συμπεριφορά κάθε μίας από αυτές είναι ξεχωριστή. Γενικά, οι ζιρκονίες και ειδικότερα οι SZ δεν συγκαταλέγονται μάλλον στους καταλύτες που συνιστανται για ισομερίωση βαρέων αλκανίων και για αυτό οι έρευνες σε αυτές είναι περιορισμένες στο πεδίο αυτό.

- Ζιρκονίες εμπλουτισμένες με θειικές ρίζες, SZ

Οι ζιρκονίες αυτές (Pt- SZ), λόγω του πορώδους και της σχετικά υψηλής οξύτητάς τους φαίνεται ότι λειτουργούν πιο αποδοτικά όταν επιθυμείται η σχάση και όχι τόσο η ισομερίωση. Όπως έδειξαν ερευνητές που διενήργησαν πειράματα διαλείποντος έργου με τροφοδοσία κ- δεκαεξάνιο, σε θερμοκρασία 150 °C για 15 min, η απόδοση σε ισομερίωση παραμένει σταθερή σε πιέσεις πάνω από 17 bar περίπου, σε τιμές ανάμεσα σε 20 και 25%. Ο καλύτερος συνδυασμός που επιτεύχθηκε ήταν 80% μετατροπή και 20% απόδοση ή 25% εκλεκτικότητα σε ισομερή [59]. Στο Σχήμα 24 που παρατίθεται παρακάτω φαίνεται η απόδοση σε ισομερίωση και σχάση συναρτήσει της μετατροπής:



Σχήμα 24: Αποδόσεις σε ισομερίωση και σχάση συναρτήσει της μετατροπής κ- δεκαεξανίου σε καταλύτη SZ. [59]

Φαίνεται ότι μέχρι 45% περίπου μετατροπή υπερικχύει η ισομερίωση, ενώ από εκεί και πέρα η αύξηση της απόδοσης σε σχάση είναι ραγδαία.

Το πρόβλημα των χαμηλών αποδόσεων σε ισομερή περιορίζεται μερικώς με την αδαμαντίνη, η προσθήκη της οποίας σε ποσοστό άνω του 4,5 % (4,7 % βέλτιστο) ενισχύει την απόδοση έως και 100%. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, η προσθήκη της μπορεί να ανεβάσει την

απόδοση σε ισομερή κ- δεκαεξανίου έως και στο 43%, σε σταθερή μετατροπή 80%, που μεταφράζεται σε εκλεκτικότητα 54% [59].

- Ζιρκονίες εμπλουτισμένες με ρίζες οξειδίου του Βολφραμίου

Εδώ οι επιδόσεις σε ισομερίωση ήταν τελείως διαφορετικές, με τον καταλύτη να παρουσιάζει αρκετά βελτιωμένη συμπεριφορά σε σύγκριση με τον SZ. Στο σημείο αυτό να τονιστεί ότι τα αποτελέσματα αφορούν εξειδικευμένους καταλύτες εργαστηριακά παρασκευασμένους, εμποτισμένους με $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ και δις διαπυρωμένους σε 700 και 500 °C. Πειράματα συνεχούς ροής σε θερμοκρασίες 230- 300 °C, πίεση 20,7 bar, λόγο $H_2/HC= 2$ και $WHSV= 1h^{-1}$ έδειξαν ότι οι Pt-WZ με 0,5% Pt και 6,5% WO_3 παρουσιάζουν ελάχιστη αποδραστικοποίηση εντός 100 h λειτουργίας για πιέσεις άνω των 11 bar και θερμοκρασίες άνω των 220 °C. Βέλτιστες συνθήκες για ισομερίωση κ- δεκαεξανίου ήταν θερμοκρασία 230 °C και πίεση 20,7 bar. Ως προς τη δεύτερη, φαίνεται ότι περαιτέρω αύξησή της πάνω από τα 20,7 bar μειώνει τη μετατροπή κάτω από 75%, ενώ η εκλεκτικότητα σε ισομερή δείχνει να επηρεάζεται ελάχιστα [60]. Τα αποτελέσματα ισομερίωσης στους 230 και 300 °C, που είναι και τα όρια εξέτασης των συγγραφέων, φαίνονται στον Πίνακα 23 που ακολουθεί:

Πίνακας 23: Αποτελέσματα ισομερίωσης κ- δεκαεξανίου σε καταλύτη WZ σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες. [60]

Θερμοκρασία αντίδρασης	230 °C	300 °C
Μετατροπή κ- C16 (%)	85,9	82,8
Εκλεκτικότητα ισομερών κ- C16 (%)	83,1	74,3
Απόδοση ισομερών κ- C16 (%)	71,4	61,5

Τα βέλτιστα αποτελέσματα που προκύπτουν σε θερμοκρασία 230 °C δείχνουν έναν εξαιρετικά καλό και εξειδικευμένο καταλύτη, ικανό για πολύ αποτελεσματική ισομερείωση και με μικρή πτώση δραστηριότητας. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, τα μονοδιακλαδισμένα ισομερή είναι τα κυρίαρχα προϊόντα, με το τοπίο να αντιστρέφεται για μετατροπή πάνω από 87%. Συγκεκριμένα για τους 230 °C, η απόδοση σε πολυδιακλαδισμένα ήταν 26,6%, μόλις 37% επί του συνόλου των ισομερών του κ- δεκαεξανίου [60].

Η διαφορά επιδόσεων του συγκεκριμένου καταλύτη σε σχέση με τον SZ στην ισομερίωση κ- δεκαεξανίου οφείλεται στη μεγαλύτερη δυνατότητα μορφοποίησης, τη μέτρια οξύτητα και το μεσοπορώδη χαρακτήρα του, χαρακτηριστικά που έχουν οδηγήσει στη σχεδόν αποκλειστική μελέτη του τα τελευταία χρόνια για ισομερίωση βαριών τροφοδοσιών.

3. Πειραματικό Μέρος

3.1. Εργαστηριακή μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας μίνι- κλίμακας

3.1.1. Γενικά Στοιχεία

Τα κύρια στοιχεία της εργαστηριακής μονάδας που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας του κ- δεκαεξανίου είναι οι δύο ξεχωριστές γραμμές τροφοδοσίας, για το κ- δεκαεξάνιο και το υδρογόνο αντίστοιχα, ο αντιδραστήρας που δέχεται τη αναμεμειγμένη διφασική ροή και τελικά ο διαχωριστής, ο οποίος διαχωρίζει το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα στην υγρή φάση, πλούσια σε δεκαεξάνιο, ισομερή αυτού και υγρά προϊόντα σχάσης και την αέρια φάση, όπου κυριαρχεί το υδρογόνο και τα ελαφριά αέρια προϊόντα σχάσης.

Υλικό κατασκευής των σωληνώσεων της διάταξης είναι ο ανοξείδωτος χάλυβας, κατηγορίας SS316, ενώ οι σωληνώσεις έχουν εσωτερική διάμετρο 1/8'' και εξωτερική διάμετρο 2,1 mm. Για την ασφαλή λειτουργία της μονάδας, η πίεση πρέπει να διατηρείται κάτω από 90 bar και η θερμοκρασία κάτω από 400 °C. Επίσης, για τη γραμμή τροφοδοσίας του υδρογόνου ορίζεται η μέγιστη παροχή στα 15 NL/h, ενώ για αυτήν του δεκαεξανίου το αντίστοιχο όριο είναι στα 600 ml/h.

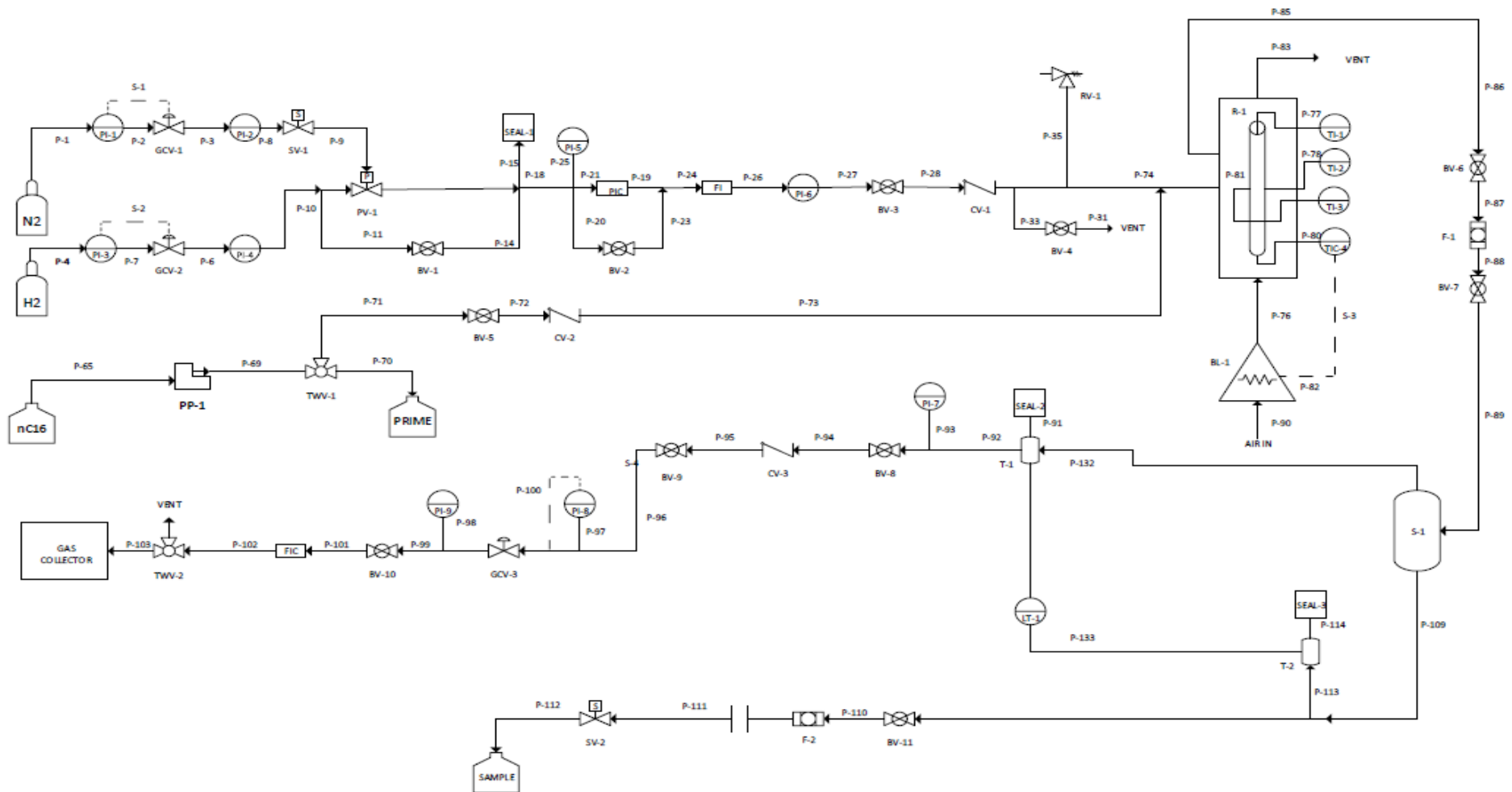
3.1.2. Διάγραμμα Ροής και περιγραφή λειτουργίας της μονάδας

Στο Σχήμα που παρατίθεται παρακάτω (Σχήμα 25) φαίνεται η μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων και κάποια χαρακτηριστικά τμήματα αυτής εντός πλαισίων:



Σχήμα 25: Η μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας μίνι- κλίμακας. Διακρίνεται το μονωμένο πλαίσιο μέσα στο οποίο βρίσκεται ο αντιδραστήρας (κόκκινο χρώμα), η υγρή τροφοδοσία του κ- δεκαεξανίου πάνω σε ζυγό (κίτρινο χρώμα), η μπουκάλα τροφοδοσίας αέριου υδρογόνου (μπλε χρώμα), οι ελεγκτές (πράσινο χρώμα) και ο διαχωριστής στην έξοδο του αντιδραστήρα (πορτοκαλί χρώμα).

Στο Σχήμα 26 που ακολουθεί απεικονίζεται το Διάγραμμα Ροής P&ID της μονάδας υδρογονοεπεξεργασίας:



Σχήμα 26: Διάγραμμα Ροής Σωληνώσεων και Οργάνων τύπου P&ID της μονάδας υδρογονοεπεξεργασίας μίνι- κλίμακας

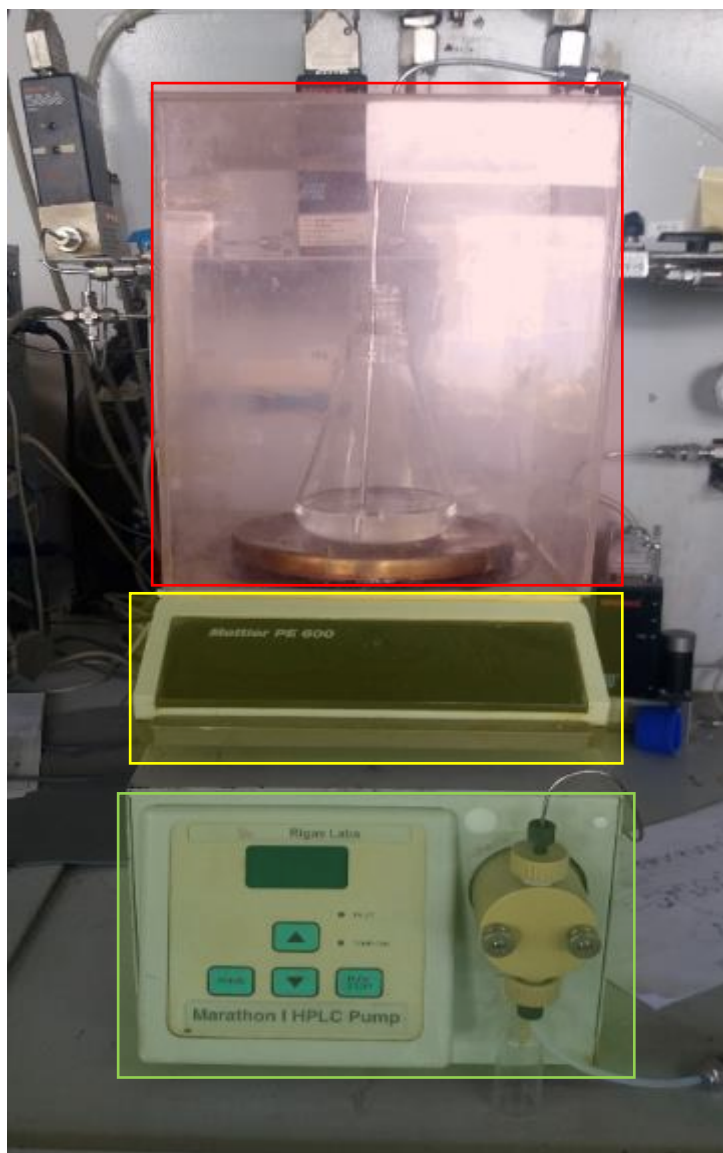
Όπου:

- N2,H2: Οι μπουκάλες των Αζώτου και Οξυγόνου αντίστοιχα
- P1-133: Τμήματα Σωλήνωσης, κύριας ή δευτερεύουσας
- PI1-10: Ενδεικτικά Πίεσης αναλογικά ή ηλεκτρονικά
- GCV1-3: Βαλβίδες που δέχονται τα ηλεκτρικά σήματα S1-2 και επιτρέπουν ή εμποδίζουν τη ροή του αερίου
- SV1: Τρίοδος Ηλεκτροβάνα Εισόδου
- PV1: Πνευματική Βάνα υπεύθυνη για τη ρύθμιση της ροής του Υδρογόνου
- BV1-11: Σφαιροειδείς Βάνες χειροκίνητου ελέγχου
- SEAL1-3: Κοχλιωτές τάπες (τυφλό)
- PIC: Ενδεικτικό- Ρυθμιστικό Πίεσης
- FI: Ηλεκτρονικό Ενδεικτικό Ροής
- CV1-3: Ανεπίστροφες Βάνες
- RV1: Ασφαλιστικό Πίεσης
- R1: Αντιδραστήρας σταθερής καταλυτικής κλίνης σειριακών σωματιδίων, μίνι-κλίμακας
- TI1-3: Θερμοστοιχεία ενδεικτικά της θερμοκρασίας κατά μήκος της κλίνης
- TI4: Ρυθμιστικό θερμοστοιχείο φούρνου
- BL1: Φυσητήρας για αποφυγή υπερθέρμανσης του αντιδραστήρα, ο οποίος δρα δεχόμενος ηλεκτρικό σήμα S3 από το ρυθμιστή
- nC16: Φιάλη με κ- δεκαεξάνιο
- PP1: εμβολοφόρος αντλία για τροφοδοσία του κ- δεκαεξανίου
- TWV1-2: Τρίοδες Βαλβίδες
- PRIME: Δοχείο αποβλήτων για έλεγχο σωστής λειτουργίας της αντλίας
- F1-2: Φίλτρα κατακράτησης Ακαθαρσιών
- S1: Διαχωριστής Υγρού- Αερίου Τύπου “Flash”
- T1-2: Υδατοπαγίδες
- LT-1: Μεταβιβαστής Στάθμης για έλεγχο αυτής στο Διαχωριστή
- FIC: Ενδεικτικό- Ρυθμιστικό Ροής
- GAS COLLECTOR: Αεροφυλάκιο για συγκράτηση του Υδρογόνου και των αερίων προϊόντων
- SV-2: Ηλεκτροβάνα Εξόδου
- SAMPLE: Δοχείο για παραλαβή Υγρού Προϊόντος
- AIR- IN: Είσοδος ατμοσφαιρικού αέρα στο Φυσητήρα
- VENT: Έξοδος προς ατμόσφαιρα

Η ροή του Υδρογόνου, αφού διέλθει μέσα από έναν μειωτήρα πίεσης στη μπουκάλα οδηγείται στην πνευματική βάνα PV-1, η οποία επιτρέπει τη ροή μόνον εφόσον είναι συμπιεσμένη στα 5 bar, ενώ την αποτρέπει όταν αποσυμπιέζεται. Η συμπίεση ή η αποσυμπίεση επιτυγχάνονται με τη βοήθεια του αδρανούς αερίου Αζώτου και ο ρόλος της ηλεκτροβάνας SV-1 είναι να διακόπτει τη συνολική ροή αποσυμπιέζοντας την πνευματική βάνα, σε περίπτωση διακοπής ρεύματος (αυτόματα) ή σε περίπτωση που ο χρήστης το επιθυμεί, μέσω του λογισμικού “ADAM VIEW RUNTIME” του Η/Υ.

Η πίεση του αερίου Υδρογόνου και κατ' επέκταση του αντιδραστήρα ρυθμίζεται μέσω ενός PIC πριν την είσοδο του αντιδραστήρα. Μέσω του λογισμικού ADAM, μπορεί να ελεγχθεί από τον χρήστη η επιθυμητή τιμή της πίεσης. Ο ρυμιστής είναι τύπου PI, διαθέτει δηλαδή αναλογικό και ολοκληρωτικό τμήμα. Το τμήμα τροφοδοσίας του Υδρογόνου συνεχίζεται με δύο ενδεικτικά, ροής και πίεσης, FI και PI-6, τη βαλβίδα BV-3 και το ανεπίστροφο CV-1 για αποφυγή πιθανής ροής προς τα πίσω. Η βαλβίδα BV-4, η οποία επικοινωνεί απ' ευθείας με την ατμόσφαιρα, παρέχει στο χρήστη μία επιπλέον δυνατότητα για εκτόνωση του συστήματος. Τέλος, το ασφαλιστικό RV-1 αποτελεί την τελευταία δικλείδα ασφαλείας και ενεργοποιείται αυτόματα όταν ξεπεραστεί το επιτρεπτό όριο πίεσης στη μονάδα.

Η γραμμή τροφοδοσίας του υγρού ξεκινά με την εμβολοφόρο αντλία PP-1, η παροχή της οποίας ρυθμίζεται από το χρήστη και αποτελεί συχνά μεταβλητό μέγεθος στα πειράματα. Για τη μέτρηση της παροχής, υπάρχει ένας αναλυτικός ζυγός δύο δεκαδικών πάνω στον οποίο τοποθετείται η κωνική φιάλη με το τροφοδοτούμενο δεκαεξάνιο. Με τη μέτρηση του καθαρού βάρους της φιάλης ανά καθορισμένα χρονικά διαστήματα, καθίσταται εφικτή η μέτρηση της παροχής. Το δοχείο αποβλήτων PRIME, που επικοινωνεί με την τροφοδοσία εφόσον ο χρήστης επιλέξει να θέσει στην κατάλληλη θέση την τρίοδη βάννα TWV-1, χρησιμοποιείται για καθαρισμό των σωληνώσεων της αντλίας από τυχόν εγκλωβισμένα αέρια. Στο Σχήμα 27 φαίνεται η φιάλη της υγρής τροφοδοσίας κ- δεκαεξανίου, ο ζυγός και η αντλία. Το πλαστικό περίβλημα χρησιμοποιείται για την προστασία του υγρού της τροφοδοσίας, ενώ μπορεί να δεχθεί και έγχρωμο κάλυμμα σε περίπτωση που η ένωση είναι επιρρεπής σε φωτοχημικές δράσεις:



Σχήμα 27: Φιάλη υγρής τροφοδοσίας, αναλυτικός ζυγός και εμβολοφόρος αντλία. Σε κόκκινο πλαίσιο φαίνεται η κωνική φιάλη τροφοδοσίας κ- δεκαεξανίου μέσα σε πλαστικό πλαίσιο, σε κίτρινο ο ζυγός ακρίβειας δύο δεκαδικών ψηφίων για τη μέτρηση της παροχής και σε πράσινο η εμβολοφόρος αντλία που τροφοδοτεί το σύστημα με κ- δεκαεξάνιο.

Η ένωση των δύο τροφοδοσιών ταυτίζεται με το σημείο έναρξης της διφασικής ροής η οποία τελικά εισέρχεται στον αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας, που μπορεί να θεωρηθεί με ικανοποιητική ακρίβεια αδιαβατικός, βρίσκεται τοποθετημένος στο εσωτερικό ενός φούρνου. Το σύστημα του φούρνου αποτελείται από μια αντίσταση για τη θέρμανση, καθώς και από τον φουσητήρα αέρα. Τα δύο αυτά στοιχεία εξασφαλίζουν την τήρηση του επιλεγόμενου από το χρήστη θερμοπογράμματος. Στο Σχήμα 28 φαίνεται ο αντιδραστήρας και ο τρόπος τοποθέτησής του στο εσωτερικό του φούρνου αντίστοιχα. Διακρίνονται τα τέσσερα θερμοστοιχεία τοποθετημένα κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης, η οποία είναι στιγματισμένη με μαύρο χρώμα, ώστε να ξεχωρίζει:



Σχήμα 28: Ο αντιδραστήρας, η θέση της καταλυτικής κλίνης σε αυτόν και τα τέσσερα θερμοστοιχεία στο εσωτερικό του φούρνου

Η διφασική ροή προϊόντων του αντιδραστήρα, αφού διέλθει μέσα από φίλτρο κατακράτησης ακαθαρσιών F-1, οδηγείται στο Διαχωριστή S-1, στον οποίο η υγρή φάση διαχωρίζεται από την αέρια. Η στάθμη εντός του διαχωριστή είναι μια πολύ ευαίσθητη παράμετρος λειτουργίας του συστήματος και για αυτό η μέτρησή της είναι καθοριστικής σημασίας. Επιτυγχάνεται μέσω ηλεκτρονικού Μεταβιβαστή Στάθμης, που χρησιμοποιεί δύο υδατοπαγίδες T-1 και T-2 και λειτουργεί με βάση το νόμο της υδροστατικής, εξάγοντας ύψος από η μέτρηση βαθμίδας πίεσης. Η επιθυμητή τιμή στάθμης μπορεί να δοθεί από τον χρήστη μέσω του λογισμικού ADAM.

Η αέρια φάση, πλούσια σε υδρογόνο, διέρχεται από το ανεπίστροφο CV-3, ενώ στην πορεία παρεμβάλλονται και ενδεικτικά πίεσης, καθώς και πλυντρίδες με βασικό διάλυμα σε περίπτωση που είναι επιθυμητή η απορρόφηση όξινων αερίων όπως το υδρόθειο. Η φύση των αντιδρώντων ενώσεων σε αυτήν τη Διπλωματική Εργασία δεν ήταν τέτοια ώστε να οδηγήσει στην παραλαβή τέτοιων ενώσεων, επομένως οι πλυντρίδες παρέμειναν πρακτικά ανενεργές και δεν απεικονίζονται στο Διάγραμμα Ροής. Ακολουθώντας τη γραμμή του αερίου διακρίνεται ένα μακρύ τμήμα σωλήνωσης στο οποίο επιδιώκεται η πτώση της πίεσης και ο ρυθμιστής παροχής FIC, που ρυθμίζει την παροχή του υδρογόνου με βάση τη βούληση του χρήστη. Τέλος, στην περίπτωση που είναι επιθυμητή η παραλαβή αερίου δείγματος για ανάλυση, η τρίοδη βάννα TWV-2 μπορεί να οδηγήσει τη ροή είτε εντός του αεροφυλακίου είτε στην ατμόσφαιρα.

Το τμήμα εξόδου του υγρού προϊόντος διέρχεται μέσα από τη βάννα BV-11, εν συνεχεία μέσα από ένα φίλτρο (F-2) και τελικά μέσα από την ηλεκτροβάννα SV-2, η οποία επικοινωνεί με το σύστημα ελέγχου της στάθμης του Διαχωριστή S-1. Όταν η επιθυμητή από το χρήστη τιμή για τη στάθμη ξεφεύγει από την πραγματική εντός του Διαχωριστή, τότε μπορεί να μεταβληθεί χειροκίνητα το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί ανάμεσα σε δύο διαδοχικά ανοίγματα της

SV-2. Το υγρό δείγμα που λαμβάνεται τοποθετείται σε ειδικά δοχεία και οδηγείται για ανάλυση. Στο Σχήμα 29 διακρίνεται το κομμάτι παραλαβής του υγρού δείγματος σε δοχείο, με την ηλεκτροβάννα SV-2:



Σχήμα 29: Παραλαβή του Υγρού Δείγματος σε Δοχείο και η θέση της ηλεκτροβάννας SV-2

Κλείνοντας την ενότητα αυτή αναφέρεται ότι το λογισμικό Η/Υ, το οποίο είναι υπεύθυνο για την επικοινωνία με τη μονάδα, το ADAM VIEW αποτελείται από το ADAM VIEW BUILDER, στο οποίο εισάγονται οι τιμές που δεν χρειάζεται να αλλάζουν συχνά κατά τη διενέργεια των πειραμάτων και οι οποίες εφαρμόζονται στο δεύτερο κομμάτι, το ADAM VIEW RUNTIME, το οποίο δίνει τη δυνατότητα στο χρήστη να παρέμβει ανά πάσα στιγμή στο σύστημα κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων. Για περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με τη λειτουργία του λογισμικού ADAM μπορεί κανείς να ανατρέξει στη Διπλωματική Εργασία του Κ. Ρέβελα, με τίτλο «Καταλυτική Υδρογονοαποξυγόνωση Φαινολικών Μορίων» [61]

3.2. Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας

Κατάλληλη ποσότητα κ- δεκαεξανίου μεταφέρεται αρχικά στην κωνική φιάλη τροφοδοσίας, ανάλογα με την επιθυμητή παροχή κάθε μέρα. Ανά διάστημα περίπου μίας με δύο

εβδομάδων λαμβάνονταν ένα μικρό δείγμα για ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο , ώστε να ελεγχθούν τυχόν επιμολύνσεις. Η μονάδα τίθεται σε λειτουργία, αρχικά ρυθμίζεται το θερμοπρόγραμμα της ημέρας και η παροχή του υδρογόνου. Μόλις η παροχή του υδρογόνου φτάσει στην επιθυμητή τιμή των 6 Nl/h, τίθεται σε λειτουργία ο φούρνος και η θερμοκρασία αρχίζει να ανεβαίνει μέχρι την επιθυμητή τιμή.

Στη συνέχεια, ενεργοποιείται η αντλία για τροφοδοσία του κ- δεκαεξάνιο στο σύστημα, αφού πρώτα καθαριστεί από τυχόν εγκλωβισμένα αέρια, στέλνοντας ένα μέρος του υγρού στο δοχείο PRIME. Ο απαιτούμενος χρόνος για επίτευξη μόνιμων συνθηκών στον αντιδραστήρα και κατ' επέκταση στο σύστημα είναι τουλάχιστον τρεις ώρες αν δεν εμφανιστούν προβλήματα και μετά από αυτό το χρονικό διάστημα τοποθετείται το πρώτο δοχείο παραλαβής υγρού δείγματος στην έξοδο. Ο χρόνος αυτός βρέθηκε πειραματικά για το σύστημα που μελετάται στην παρούσα εργασία, καθώς παρατηρήθηκε ότι πέρα από το διάστημα των τριών ωρών, οι συγκεντρώσεις των προϊόντων, όπως αυτές βρέθηκαν από χρωματογραφική ανάλυση, παραμένουν πρακτικά σταθερές. Ανά μία ώρα λαμβάνεται νέο δείγμα και ανανεώνεται το δοχείο. Πριν από κάθε νέα χρήση, κάθε δοχείο πρέπει πρώτα να πλυθεί με νερό (βρύσης και απιονισμένο) και σαπούνη και να αφεθεί στο πυριατήριο μέχρι πλήρους απομάκρυνσης της υγρασίας του . Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων ο αριθμός υγρών δειγμάτων ανά ημέρα είναι τρία, ενώ αυτός των αεροφυλακίων για ανάλυση αερίων προϊόντων είναι δύο με τέσσερα. Οι αέριοι χρωματογράφοι για την ανάλυση των υγρών και των αερίων δειγμάτων είναι διαφορετικοί, με διαφορετικές στήλες και θερμοπρογράμματα.

Σχετικά με την ανάλυση των υγρών δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε κ- επτάνιο ως εσωτερικό πρότυπο, διότι η συγκεκριμένη ένωση δεν εμφανίζεται στα προϊόντα και ούτε αντιδρά ή επηρεάζεται από αυτά. Με τη βοήθεια αναλυτικού ζυγού τριών δεκαδικών ψηφίων και πιπέτας μεταβλητού όγκου ζυγίζονταν και αναμειγνύονταν 1 g δείγματος με 0,1 g εσωτερικού προτύπου και το τελικό προκύπτον διάλυμα οδηγούνταν για ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο. Η ένεση πραγματοποιείται με τη βοήθεια σύριγγας χωρητικότητας 1 mL. 0,4 mL από το τελικό διάλυμα εγχύονται στον αέριο χρωματογράφο GC-2010 με ανιχνευτή FID (φλόγας ιονισμού) και οι κορυφές που αντιστοιχούν σε διακριτές ενώσεις λαμβάνονται μέσω κατάλληλου λογισμικού H/Y. Ο χρόνος ανάλυσης για τα υγρά είναι 25 min περίπου. Τα χρωματογραφήματα αποθηκεύονται και τα προκύπτοντα δεδομένα χρόνου έκλουσης και επιφάνειας κορυφών λαμβάνονται για περαιτέρω επεξεργασία σε υπολογιστικά φύλλα με στόχο την εύρεση των συγκεντρώσεων και των ποσοστών μάζας.

Σε σχέση με τις αναλύσεις αερίων, αυτές πραγματοποιούνταν τις ημέρες για τις οποίες υπήρχαν ενδείξεις ότι οι λειτουργικές συνθήκες (θερμοκρασία, ροή υγρού) ευνοούν την παραγωγή ανιχνεύσιμου ποσοστού αερίων προϊόντων. Παρουσιάστηκε αντικειμενική δυσκολία εύρεσης αλλά και χρήσης εσωτερικού προτύπου κατά τις αναλύσεις και έτσι αυτές στηρίχθηκαν σε δεδομένα από αναλύσεις GC-MS για κάθε ένωση και σε πειράματα με μείγματα υψηλής περιεκτικότητας σε συγκεκριμένους υδρογονάνθρακες όπως μεθάνιο-προπάνιο και αέριο από γκαζάκι, πλούσιο σε αέριο προπάνιο, βουτάνιο και σε ισομερή αυτών. Το πρώτο αεροφυλακίο, το οποίο συχνά λαμβάνεται πριν από το πρώτο υγρό δείγμα, ώστε να δώσει ένδειξη και για τα υγρά προϊόντα που πρέπει να αναμένονται. 0,8 ml από το περιεχόμενο του αεροφυλακίου λαμβάνονται με ειδική μικροσύριγγα αερίων και εγχύονται στον αέριο χρωματογράφο "DANI GC 1000", εφοδιασμένο επίσης με ανιχνευτή FID. Το χρονικό διάστημα αναλύσεων είναι εδώ περίπου 30 min. Όπως και για τα υγρά δείγματα, τα χρωματογραφήματα αποθηκεύονται και τα δεδομένα τους λαμβάνονται για περαιτέρω ανάλυση.

Λόγω του ότι πρόκειται για προτυποποιημένες διαδικασίες στην ίδια μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας μίνι- κλίμακας, οι αναλυτικές οδηγίες για έναρξη, τερματισμό αλλά και συμπίεση και αποσυμπίεση της μονάδας μπορούν να αναζητηθούν στα Παραρτήματα Ι έως V της Διπλωματικής Εργασίας του Κ. Ρέβελα με τίτλο «Καταλυτική Υδρογοναποξυγόνωση Φαινολικών Μορίων» [61]

3.3. Συστήματα Αέριας Χρωματογραφίας GC-FID

Η χρωματογραφία αποτελεί μια από τις παλαιότερες τεχνικές και αρχικά βρήκε εφαρμογή για το διαχωρισμό μειγμάτων στα συστατικά τους, βάσει της συγγένειας που αυτά επεδείκνυαν με μια στατική φάση, στα τοιχώματα της στήλης και με μία κινητή, η οποία ρέει μέσα στη στήλη. Τα συστατικά που εμφανίζουν μεγαλύτερη σχετική έλξη από τη στατική φάση παραμένουν σε αυτήν, έλκονται από αυτήν και καθυστερούν να φτάσουν στην έξοδο της στήλης, ενώ το αντίθετο ισχύει για τα συστατικά που συγγενεύουν περισσότερο με την κινητή φάση. Ο χρόνος που απαιτείται ώστε κάθε συστατικό να φτάσει στην έξοδο της στήλης και να «εντοπιστεί» από έναν ανιχνευτή αποτελεί τη βάση του ποιοτικού προσδιορισμού στη χρωματογραφία [62]. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό, λαμβάνεται η απόκριση του ανιχνευτή σε σχέση με το χρόνο (χρωματογράφημα), η οποία μεταφράζεται από κατάλληλο λογισμικό σε επιφάνεια και τέλος, μέσω περαιτέρω επεξεργασίας σε συγκέντρωση ή αναλογία μάζας στο μείγμα.

Η αέρια χρωματογραφία, στην οποία η κινητή φάση είναι αέρια, απαιτεί την αεριοποίηση όλων των ενώσεων που εισάγονται πριν την ανάλυση και για αυτόν το λόγο οι προς ανάλυση ενώσεις θα πρέπει να είναι θερμικά σταθερές και επαρκώς πτητικές, ώστε να μην απαιτούν πολύ μεγάλα ποσά ενέργειας και μεγάλους χρόνους έκλουσης κατά την ανάλυση. Ο ανιχνευτής τύπου Φλόγας Ιονισμού, FID χρησιμοποιείται για την ανάλυση των δειγμάτων, καθώς είναι ο πλέον κατάλληλος για οργανικές ενώσεις. Η λειτουργία του βασίζεται στην καύση των προς ανίχνευση ουσιών, την παραγωγή ιόντων και κινούμενων ηλεκτρονίων, δηλαδή ρεύματος, την ανάπτυξη τάσης και τη μετατροπή αυτής σε τελικό σήμα.

3.3.1. Αέριος Χρωματογράφος Shimadzu GC-2010 για ανάλυση υγρών δειγμάτων

Για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των υγρών δειγμάτων, καθώς και των υγρών τροφοδοσιών και εσωτερικών προτύπων χρησιμοποιήθηκε ο αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC-2010. Ακολουθούν ορισμένα στοιχεία για την χρησιμοποιούμενη στήλη, το θερμοπρόγραμμα της καθώς και για τις λειτουργικές παραμέτρους του αέριου χρωματογράφου και του ανιχνευτή FID.

Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε, η DB-5 της εταιρείας Agilent, περιέχει μια μη- πολική στατική φάση από πολυσιλοξάνη, η οποία εμφανίζει το πλεονέκτημα ικανότητας λειτουργίας σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, στοιχείο ιδιαίτερα σημαντικό λόγω των αναγκών ανάλυσης βαρέων υδρογονανθράκων, συχνά δύσκολα αεριοποιήσιμων. Να τονιστεί ότι στη συγκεκριμένη στήλη τα διακλαδισμένα ισομερή μιας ένωσης εκλούνται πριν από την ίδια

την ένωση ευθείας αλυσίδας [63]. Στον Πίνακα 24 παρουσιάζονται κάποια βασικά στοιχεία της συγκεκριμένης στήλης:

Πίνακας 24: Χαρακτηριστικά Στήλης DB-5 του συστήματος Shimadzu GC-2010. [61],[63]

Όνομασία	Agilent J&W DB-5
Εσωτερική Διάμετρος ID (mm)	0,25
Μήκος Στήλης (m)	30
Πάχος Φιλμ (μm)	0,25
Όρια λειτουργίας (°C)	-60 – 300

Οι παράμετροι εισαγωγής και λειτουργίας του χρωματογραφικού συστήματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 25:

Πίνακας 25: Παράμετροι Εισαγωγής και Λειτουργίας του Χρωματογραφικού Συστήματος Shimadzu GC-2010.

Θερμοκρασία Λειτουργίας (°C)	170
Μέθοδος Έγχυσης	Απότομη Εισαγωγή (Split)
Χρόνος Δειγματοληψίας (min)	1
Φέρον Αέριο	He
Μέθοδος Ελέγχου Ροής	Γραμμική Ταχύτητα (Linear Velocity)
Πίεση Λειτουργίας (kPa)	82,2
Συνολική Ροή (ml/min)	199,5
Ροή στη Στήλη (ml/min)	0,98
Γραμμική Ταχύτητα (cm/sec)	25

Οι αντίστοιχες παράμετροι λειτουργίας του ανιχνευτή FID παρατίθενται στον Πίνακα 26:

Πίνακας 26: Παράμετροι Λειτουργίας Ανιχνευτή FID του Χρωματογραφικού Συστήματος Shimadzu GC-2010

Θερμοκρασία (°C)	280
Ρυθμός Δειγματοληψίας (msec)	40
Χρόνος Τερματισμού (min)	14,8
Χρόνος Καθυστερήσης (min)	0
Συμπληρωματικό Αέριο	He
Ροή Αερίου (ml/min)	30
Ροή H ₂ (ml/min)	40
Ροή Αέρα (ml/min)	400

Το Θερμοπρόγραμμα που επιλέχθηκε για τη λειτουργία του Φούρνου της Στήλης DB-5 απεικονίζεται στον Πίνακα 27:

Πίνακας 27: Θερμοπρόγραμμα Λειτουργίας Στήλης DB-5 του Χρωματογραφικού Συστήματος Shimadzu GC-2010.

	Ρυθμός (°C/min)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Κατακράτησης (min)
0	-	40,0	0,0
1	8,0	160,0	0,0
2	6,0	210,0	0,0

3	34,0	270,0	0,0
4	0,0	0,0	0,0

Η συνολική διάρκεια του συγκεκριμένου θερμοπρογράμματος είναι 25,10 min.

Ο αέριος χρωματογράφος GC-2010 της Shimadzu απεικονίζεται στο Σχήμα 30. Στο Σχήμα διακρίνεται επίσης και μία κορυφή στο χρωματογράφημα, όπως και η σύριγγα με την οποία έγιναν οι ενέσεις.



Σχήμα 30: Ο Αέριος Χρωματογράφος GC-2010 της Shimadzu σε επικοινωνία με κατάλληλο λογισμικό Η/Υ.

Στο Παράρτημα 2 δίδονται και ορισμένα ενδεικτικά χρωματογραφήματα ανάλυσης υγρών δειγμάτων, όπου διακρίνονται οι κορυφές του εσωτερικού προτύπου, του κ- δεκαεξανίου, καθώς και οι περιοχές των ισομερών του δεύτερου αλλά και των προϊόντων σχάσης.

Τέλος, οι επίσης προτυποποιημένες διαδικασίες που ακολουθούνται για το άνοιγμα και το κλείσιμο του αέριου χρωματογράφου GC-2010 μπορούν να βρεθούν στη Διπλωματική του Κ. Ρέβελα στα Παραρτήματα VI και VII [61].

3.3.2. Αέριος Χρωματογράφος DANI GC 1000 για ανάλυση αέριων δειγμάτων

Η ανάγκη ανάλυσης και των αέριων προϊόντων που προκύπτουν από αντιδράσεις σχάσης, τόσο για ποιοτική ανάλυση και ταυτοποίηση όσο και για τις ανάγκες επαλήθευσης των ισοζυγίων μάζας οδήγησε στην επιστράτευση και δεύτερου αέριου χρωματογράφου, μιας και η ανάλυση αέριων και υγρών έπρεπε να γίνεται παράλληλα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Ο εργαστηριακός αέριος χρωματογράφος DANI GC 1000 χρησιμοποιήθηκε για το σκοπό αυτόν. Παρακάτω δίνονται ορισμένα χαρακτηριστικά της στήλης HP-PLOT Q, η οποία χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των αέριων δειγμάτων, καθώς και κάποιες λειτουργικές παράμετροι του χρωματογραφικού συστήματος και του ανιχνευτή FID.

Η στήλη HP-PLOT Q είναι μία χρωματογραφική στήλη κατάλληλη για ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό πολικών αλλά και μη- πολικών συστατικών, όπως ελαφροί υδρογονάνθρακες,

διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα, πολικούς διαλύτες όπως νερό, αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες, ακόμη και ενώσεις του Θείου. Η στατική φάση είναι από μείγμα πολυστυρενίου-διβινυλοβενζολίου [64]. Σε αντίθεση με τη στήλη DB-5, η οποία χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις των υγρών δειγμάτων, η HP-PLOT Q φαίνεται πως εκλύει πρώτα τους υδρογονάνθρακες ευθείας αλυσίδας και στη συνέχεια τα διακλαδισμένα ισομερή. Ορισμένα χαρακτηριστικά της στήλης στον Πίνακα 28 που ακολουθεί:

Πίνακας 28: Χαρακτηριστικά Στήλης HP-PLOT Q του συστήματος DANI GC 1000. [64]

Όνομασία	Agilent J&W HP-PLOT Q
Εσωτερική Διάμετρος ID (mm)	0,32
Μήκος Στήλης (m)	15-30
Πάχος Φιλμ (μm)	20
Όρια λειτουργίας (°C)	-60 – 290

Παράμετροι λειτουργίας του Χρωματογραφικού Συστήματος και του Ανιχνευτή FID δίνονται στον Πίνακα 29 παρακάτω:

Πίνακας 29: Παράμετροι εισαγωγής και λειτουργίας Χρωματογραφικού Συστήματος DANI GC 1000 και του ανιχνευτή FID

Πίεση Λειτουργίας (kPa)	60
Πίεση αερίου Υδρογόνου (kPa)	60
Πίεση άερα (80% v/v N ₂ - 20% v/v H ₂) (kPa)	110
Μέθοδος Έγχυσης	Απότομη Εισαγωγή (Split)
Φέρον Αέριο	He
Χρόνος Δειγματοληψίας (min)	4
Θερμοκρασία FID (°C)	250

Τέλος, το επιλεγόμενο θερμοπρόγραμμα για ανάλυση ελαφρών υδρογονανθράκων στην περιοχή C1- C5 αναγράφεται στον Πίνακα 30:

Πίνακας 30: Θερμοπρόγραμμα Λειτουργίας Στήλης HP-PLOT Q του Χρωματογραφικού Συστήματος DANI GC 1000.

	Ρυθμός (°C/min)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Κατακράτησης (min)
0	-	60,0	8,0
1	7,5	200,0	3,0
2	0,0	0,0	0,0

Σημειώνεται πως η θερμοκρασία ψύξης του φούρνου μετά από κάθε κύκλο (OVEN CRYO) είναι 20 °C και πως η συνολική διάρκεια του θερμοπρογράμματος είναι ίση με 29,66 min.

3.3.3. Καμπύλες Βαθμονόμησης και εύρεση συντελεστών απόκρισης CF

Για την εύρεση των συντελεστών CF, οι οποίοι είναι απαιτούμενοι για την περαιτέρω επεξεργασία των ζευγών τιμών χρόνου έκλουσης και επιφάνειας που προκύπτουν από το χρωματογράφημα προς εύρεση των τελικών συγκεντρώσεων και ποσοστών μάζας των προϊόντων πρέπει πρώτα να χαραχθούν οι καμπύλες βαθμονόμησης κάθε ομάδας υδρογονανθράκων (ισομερείς υδρογονάνθρακες με ίδιο ή/και γειτονικό αριθμό ατόμων άνθρακα θεωρείται ότι έχουν ίδιο συντελεστή). Κατά τη διαδικασία αυτή απαιτείται η χρήση εσωτερικού προτύπου.

Για αρχή παρασκευάζονται πρότυπο δείγμα (ή δείγματα) με κάθε προς ανάλυση ένωση σε γνωστή συγκέντρωση, C_i και το εσωτερικό πρότυπο επίσης σε γνωστή C_{is} . Γίνεται ένεση του δείγματος στο χρωματογράφο, οπότε προκύπτουν οι αντίστοιχες επιφάνειες A_i για κάθε συστατικό και A_{is} για το εσωτερικό πρότυπο. Δεδομένης της γραμμικότητας της σχέσης ανάμεσα στην ποσότητα κάθε ουσίας και την επιφάνεια που δίνεται από το χρωματογράφημα, και κατόπιν διαίρεσης κατά μέλη (εκάστοτε ουσία προς εσωτερικό πρότυπο) προκύπτει η εξής σχέση: $(C_i/C_{is}) = (K_i/K_{is}) * (A_i/A_{is})$. Μοναδικός άγνωστος στη σχέση αυτή, που ισχύει για κάθε συστατικό είναι ο λόγος K_i/K_{is} , ο οποίος στο εξής συμβολίζεται με CF_i , συντελεστής απόκρισης της ουσίας ως προς το εσωτερικό πρότυπο [62].

Με τους συντελεστές αυτούς γνωστούς μπορεί να βρεθεί η άγνωστη συγκέντρωση C_i' μιας ουσίας σε μείγμα με γνωστή συγκέντρωση εσωτερικού προτύπου από τον ακόλουθο τύπο: $C_i' = C_{is}' * CF_i * (A_i'/A_{is}')$, όπου C_{is}' η συγκέντρωση εσωτερικού προτύπου στο νέο δείγμα και A_i' , A_{is}' οι επιφάνειες των κορυφών του χρωματογραφήματος για την άγνωστη ουσία και το εσωτερικό πρότυπο αντίστοιχα στο νέο δείγμα.

3.4. Πειραματικοί Κύκλοι

Τα πειράματα διεξήχθησαν στον εργαστηριακό αντιδραστήρα μίνι- κλίμακας σε τέσσερις διαφορετικούς πειραματικούς κύκλους, καθένας από τους οποίους είχε διάρκεια περίπου ενός μήνα. Ένας από τους καταλύτες χρησιμοποιήθηκε σε δύο διαφορετικούς πειραματικούς κύκλους προς επιβεβαίωση της συμπεριφοράς του και για να διασφαλιστεί η καλή επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Κάθε κύκλος περιελάμβανε τυπικά 14-18 πειραματικές ημέρες, εκτός από τον πρώτο ο οποίος περιελάμβανε 29, για λόγους εξοικείωσης με τη μονάδα, τη συμπεριφορά του καταλύτη τη δραστηκότητά του.

Χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί καταλύτες, δύο από τους οποίους ανήκαν στη ζεολιθική οικογένεια και ένας σε αυτή των ζirkονιών. Όλοι τους παρελήφθησαν σε μορφή σκόνης και πριν τη φόρτωσή τους στον αντιδραστήρα υπέστησαν πελετοποίηση και κοσκίνισμα σε ειδική σίττα 0,315- 0,5 mm για εξασφάλιση ομοιόμορφης ροής εντός του αντιδραστήρα. Όλοι οι καταλύτες παρελήφθησαν από το Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (Ε.Κ.Ε.Τ.Α.) στη Θεσσαλονίκη. Στον Πίνακα που παρατίθεται παρακάτω (Πίνακας 31) φαίνονται διάφορες ιδιότητες των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν και οι οποίες ελήφθησαν από τον προμηθευτή:

Πίνακας 31: Χαρακτηριστικές ιδιότητες καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν

Καταλύτης ⁽⁷⁾	Χαρακτηριστικά Πορώδους			Χαρακτηριστικά Οξύτητας ⁽¹²⁾	
	Ειδική Επιφάνεια BET (m ² /g) ⁽⁹⁾	Ειδικό Πορώδες (cm ³ /g) ⁽¹⁰⁾	Μέγεθος Πόρων (nm) ⁽¹¹⁾	Όξινα Κέντρα Brønsted (μmoles pyr/g)	Όξινα Κέντρα Lewis (μmoles pyr/g)
0.5% Pt/ USY(6) ⁽⁸⁾	832	0,54	23 (Μικροπο- ρώδης)	164,2	125,0
0.5 % Pt/Beta(12.5) ⁽⁸⁾	694	1,404	60,5 (Μικροπο- ρώδης)	156,5	236,8
10%Ni/15%WO ₃ /ZrO ₂	84	0,191	7,1	-	46,1

⁽⁷⁾Όλοι οι καταλύτες που ελήφθησαν ήταν σε ανηγμένη μορφή

⁽⁸⁾Ο αριθμός που αναγράφεται στην παρένθεση αντιστοιχεί στο λόγο Si/Al του αρχικού ζεόλιθου

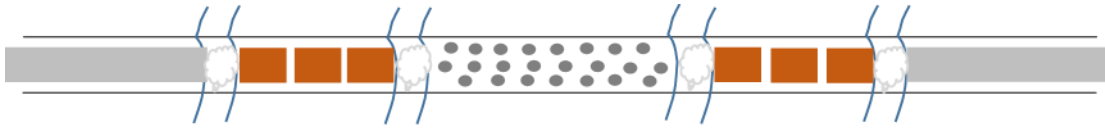
⁽⁹⁾Μετρημένη μέσω της μεθόδου BET πολλών σημείων

⁽¹⁰⁾Υπολογισμένο σε P/P₀=0,99

⁽¹¹⁾Μέση Διάμετρος Πόρων από ανάλυση BJH, με χρήση δεδομένων προσρόφησης

⁽¹²⁾Από μετρήσεις απορρόφησης Πυριδίνης σε FTIR

Κατόπιν της παραλαβής της επιθυμητής ποσότητας καταλύτη από τα κόσκινα, ακολουθεί η διαδικασία φόρτωσης της κλίνης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, μαζί με αδρανή σωματίδια, και μικρά παρεμβαλλόμενα τμήματα υαλοβάμβακα στα ενδιάμεσα τμήματα. Η συγκεκριμένη διευθέτηση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα διατηρεί τη δομή της κλίνης αναλλοίωτη (σωματίδια σε σειριακή τοποθέτηση) και επιπλέον την σταθεροποιεί στη θέση της. Για τη μηχανική υποστήριξη του αντιδραστήρα προστίθενται και μικρά τμήματα λεπτού σύρματος στην είσοδο και την έξοδο του. Στο Σχήμα 31 απεικονίζεται ένα σχεδιάγραμμα του εσωτερικού του αντιδραστήρα. Η λεπτομερής διαδικασία κατασκευής και φόρτωσης της κλίνης στον αντιδραστήρα περιγράφεται στο Παράρτημα 3.



Σχήμα 31: Σχεδιάγραμμα ενός τυπικού αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα. Με γκρι χρώμα στις άκρες συμβολίζονται τα κομμάτια σύρματος, με καφέ τα κεραμικά αδρανή και με γκρι στο κέντρο τα σωματίδια του καταλύτη. Στα τέσσερα ενδιάμεσα χωρίσματα διακρίνονται τα κομμάτια υαλοβάμβακα.

Αφού κατασκευαστεί, βιδωθεί και κλειστεί ο αντιδραστήρας στο εσωτερικό του φούρνου, ελέγχονται τυχόν σημεία διαρροής σε αυτόν και χρησιμοποιείται μαστίχα για προσωρινή μόνωση των σημείων κοντά στα οποία είναι επικίνδυνο να πραγματοποιηθεί ροή θερμότητας. Ενεργοποιείται τότε ο φυσητήρας, ώστε μέσω της ροής αέρα να διαπιστωθεί ότι όντως τα επίμαχα σημεία έχουν μονωθεί. Η μαστίχα αφήνεται για μερικά λεπτά να ξεραθεί και ρυθμίζονται μέσω του ADAM VIEW BUILDER οι παράμετροι του συστήματος που διατηρούνται σταθερές κατά τη διάρκεια κάθε πειραματικού κύκλου, κυριότερη από τις οποίες είναι η πίεση. Η συμπίεση μέχρι τα 30 bar χρειάζεται περίπου 30 min. Η ηλεκτροβάννα εξόδου καθαρίζεται επίσης από τυχόν ακαθαρσίες και εναπομείναντα υγρά προηγούμενων κύκλων.

Αν και όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι καταλύτες παρελήφθησαν σε ανηγμένη μορφή, πρέπει να πραγματοποιηθεί εκ νέου αναγωγή πριν από την πειραματική χρήση τους, ώστε αυτοί να καταστούν ενεργοί. Η διαδικασία που ακολουθείται προκειμένου να γίνει αναγωγή στη μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας μίνι- κλίμακας απαιτεί την παρουσία ροής υδρογόνου (όχι υγρής τροφοδοσίας) και θερμοκρασία αρκετά υψηλή, ώστε να αυξηθεί η πιθανότητα ενεργοποίησης όλων των μεταλλικών κέντρων του καταλύτη. Το τηρούμενο θερμοπρόγραμμα της μονάδας κατά την αναγωγή ξεκινάει με σταδιακή άνοδο της θερμοκρασίας από τα ατμοσφαιρικά επίπεδα στους 350 °C εντός χρονικού διαστήματος 4h. Στη συνέχεια η θερμοκρασία διατηρείται για 6h σταθερή πριν τελικά πέσει εκ νέου σε ατμοσφαιρικά επίπεδα.

Τροφοδοσία σε όλα τα πειράματα ήταν το κ- δεκαεξάνιο (υψηλής καθαρότητας, 99% v/v) ενώ η πίεση ρυθμιζόταν στα 30 bar. Σε κάθε πείραμα το κ- δεκαεξάνιο ήταν το περιοριστικό αντιδρόν, ενώ το υδρογόνο έπρεπε να είναι σε περίσσεια, ώστε να εξασφαλίζεται επαρκής ποσότητα για την αντίδραση. Πρακτικά, μεταβλητά μεγέθη σε κάθε κύκλο πειραμάτων ήταν η θερμοκρασία αντίδρασης και η ροή του κ- δεκαεξανίου εκφραζόμενη μέσω της ταχύτητας χώρου αυτού (WHSV). Το θερμοκρασιακό εύρος δράσης κάθε καταλύτη είναι διαφορετικό με τα πειράματα να διεξάγονται σε θερμοκρασίες από 190 έως και 340 °C. Οι ταχύτητες χώρου που μελετήθηκαν ήταν τέσσερις διαφορετικές, ονομαστικά 11, 22, 33 και $44 \frac{g \text{ feed}}{g \text{ cat} * h}$. Σε κάθε πειραματικό κύκλο επιλεγόταν ένα ζεύγος τιμών θερμοκρασίας και ταχύτητας χώρου ως πείραμα αναφοράς, με σκοπό την παρακολούθηση της δραστηριότητας του καταλύτη με την πάροδο του χρόνου.

Στους Πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι τέσσερις πειραματικοί κύκλοι. Δίνονται στοιχεία για τους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν, τη μάζα των κλινών που φτιάχτηκαν και τις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων:

Πίνακας 32: Ο Πρώτος κύκλος πειραμάτων

1^{ος} ΚΥΚΛΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ			
Καταλύτης: 10%Ni/15%WO₃/ZrO₂ σε σωματίδια			
Μάζα καταλυτικής κλίνης: 0,252 gr			
Συνθήκες Διεξαγωγής Πειραμάτων			
Ημ/νία	Θερμοκρασία (°C)	WHSV (h⁻¹)	Παροχή υδρογόνου (NI/h)
3/10/18	280	22	6
4/10/18	300	22	6
5/10/18	320	22	6
9/10/18	340	22	6
10/10/18	320	11	6
11/10/18	300	22	6
15/10/18	330	22	6
16/10/18	330	11	6
19/10/18	330	44	6
22/10/18	300	22	6
23/10/18	340	44	6
24/10/18	320	33	6
26/10/18	330	33	6
29/10/18	320	22	6
30/10/18	300	22	6
31/10/18	280	22	6
12/11/18	340	33	6
13/11/18	330	33	6
19/11/18	300	11	6
20/11/18	280	11	6
22/11/18	300	22	6
26/11/18	330	44	6
27/11/18	320	44	6
29/11/18	340	44	6
30/11/18	300	22	6
5/12/18	300	33	6
10/12/18	300	44	6
11/12/18	300	22	6
12/12/18	300	22	6

Άξιο παρατήρησης είναι το γεγονός ότι ο συγκεκριμένος κύκλος περιλαμβάνει μεγάλο αριθμό πειραμάτων, σε πολλές διαφορετικές συνθήκες, συχνά επαναλαμβανόμενες. Καθότι η συγκεκριμένη κλίση ήταν η πρώτη, απαιτήθηκε παραπάνω χρόνος για εξοικείωση με τη μονάδα, ενώ ο μεγάλος αριθμός πειραμάτων έδωσε τη δυνατότητα μελέτης επαναληψιμότητας και δραστηκότητας του καταλύτη. Με κόκκινο χρώμα επισημαίνονται τα πειράματα αναφοράς του συγκεκριμένου κύκλου. Οι εκτελέσεις του πειράματος αναφοράς έγιναν πιο συχνές τις τελευταίες ημέρες του κύκλου, οπότε κύριο ζητούμενο ήταν η παρακολούθηση της πορείας τη δραστηκότητας. Ο επόμενος κύκλος πειραμάτων στον ίδιο καταλύτη έγινε για επιβεβαίωση της πορείας της δραστηκότητάς του με το χρόνο, η οποία παρουσιάζεται σε επόμενη ενότητα και είναι αξιοσημείωτη. Δύο επιπλέον παρατηρήσεις που πρέπει να γίνουν στο σημείο αυτό είναι πρώτον ότι κατά το συγκεκριμένο κύκλο πειραμάτων δεν ελήφθησαν αέρια δείγματα και δεύτερον ότι η ταχύτητα χώρου 33 h⁻¹ επιλέχθηκε να

χρησιμοποιηθεί μόνο κατά τους πρώτους δύο κύκλους πειραμάτων, με στόχο την εύρεση των βέλτιστων αποτελεσμάτων ισομερίωσης και του σημείου μηδενισμού της επιτυγχανόμενης μετατροπής όπως αναλύεται σε επόμενη ενότητα. Η παροχή των 6 NI/h αντιστοιχεί σε λόγο moles υδρογόνου προς δεκαεξανίου από 6:1 έως και 20:1, ανάλογα με την ταχύτητα χώρου του δεύτερου. Συμπερασματικά, διασφαλίζει την περίσσεια και παραμένει σταθερή.

Πίνακας 33: Ο Δεύτερος κύκλος πειραμάτων

2^{ος} ΚΥΚΛΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ			
Καταλύτης: 10%Ni/15%WO₃/ZrO₂ σε σωματίδια			
Μάζα καταλυτικής κλίνης: 0,252 gr			
Συνθήκες Διεξαγωγής Πειραμάτων			
Ημ/νία	Θερμοκρασία (°C)	WHSV (h⁻¹)	Παροχή υδρογόνου (NI/h)
26/2/19	280	22	6
27/2/19	300	22	6
28/2/19	320	22	6
1/3/19	340	22	6
4/3/19	320	11	6
5/3/19	300	22	6
6/3/19	330	22	6
7/3/19	330	11	6
8/3/19	330	44	6
12/3/19	300	22	6
13/3/19	340	44	6
14/3/19	320	33	6
15/3/19	330	33	6
18/3/19	320	22	6
19/3/19	300	22	6
20/3/19	280	22	6
21/3/19	340	33	6
22/3/19	330	33	6

Ο δεύτερος κύκλος πειραμάτων αποτελεί όπως φαίνεται πιστή αντιγραφή του πρώτου, καθώς ο κύριος λόγος πραγματοποίησής του ήταν η επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων του. Και εδώ ως πείραμα αναφοράς επιλέχθηκε αυτό με θερμοκρασία 300 °C και ταχύτητα χώρου ίση με 22 h⁻¹ περίπου. Στον συγκεκριμένο κύκλο ελήφθησαν και αέρια δείγματα. Αποτελέσματα ποσοστών μάζας υγρών και αερίων από την επεξεργασία των μετρήσεων του συγκεκριμένου κύκλου χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση των συνθηκών εισόδου και εξόδου του αντιδραστήρα σε λογισμικό ASPEN PLUS, αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται σε επόμενη ενότητα.

Πίνακας 34: Ο Τρίτος κύκλος πειραμάτων

3^{ος} ΚΥΚΛΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ			
Καταλύτης: 0.5% Pt/ USY σε σωματίδια			
Μάζα καταλυτικής κλίνης: 0,250 gr			
Συνθήκες Διεξαγωγής Πειραμάτων			
Ημ/νία	Θερμοκρασία (°C)	WHSV (h⁻¹)	Παροχή υδρογόνου (NI/h)
29/3/19	280	22	6
1/4/19	230	22	6
2/4/19	250	22	6
3/4/19	270	22	6
4/4/19	210	22	6
5/4/19	230	22	6
8/4/19	240	22	6
9/4/19	190	11	6
10/4/19	210	11	6
11/4/19	230	11	6
12/4/19	240	11	6
15/4/19	230	22	6
16/4/19	230	44	6
17/4/19	250	44	6
19/4/19	270	44	6
22/4/19	260	44	6
23/4/19	230	22	6

Ο τρίτος κύκλος πειραμάτων, διεξήχθη σε καταλύτη ζεολιθικής φύσης, ο οποίος όπως είναι εμφανές βρέθηκε λειτουργικός σε αρκετά χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τη ζirkονία. Διεξήχθησαν πειράματα σε τρεις διαφορετικές ταχύτητες χώρου, καθώς δεν κατέστη αναγκαία η χρήση της τέταρτης, σε αντίθεση με τους δύο προηγούμενους καταλύτες. Ως πείραμα αναφοράς επιλέχθηκε αυτό σε θερμοκρασία 230 °C και ταχύτητα χώρου ίση με 22 h⁻¹. Και εδώ έγιναν αναλύσεις αέριων δειγμάτων και προσομοιώσεις των συνθηκών εισόδου και εξόδου σε λογισμικό ASPEN PLUS.

Πίνακας 35: Ο Τέταρτος κύκλος πειραμάτων

4 ^{ος} ΚΥΚΛΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ			
Καταλύτης: 0.5 % Pt/Beta σε σωματίδια			
Μάζα καταλυτικής κλίνης: 0,250 gr			
Συνθήκες Διεξαγωγής Πειραμάτων			
Ημ/νία	Θερμοκρασία (°C)	WHSV (h ⁻¹)	Παροχή υδρογόνου (NI/h)
9/5/19	260	22	6
10/5/19	280	22	6
13/5/19	300	22	6
14/5/19	290	22	6
15/5/19	260	11	6
16/5/19	280	11	6
17/5/19	300	11	6
20/5/19	280	22	6
21/5/19	290	11	6
22/5/19	280	44	6
23/5/19	300	44	6
24/5/19	320	44	6
27/5/19	310	44	6
28/5/19	280	22	6

Ο Καταλύτης Pt/beta είναι και αυτός ζεολιθικής φύσης και λειτουργεί σε θερμοκρασιακό εύρος ενδιαμέσο ανάμεσα σε αυτό του Pt/USY και της ζιρκονίας. Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο συγκεκριμένο κύκλο ήταν λιγότερα σε αριθμό σε σχέση με των δύο προηγούμενων και αυτό οφείλεται στην καλή συμπεριφορά του συγκεκριμένου καταλύτη στην ισομερίωση του κ- δεκαεξανίου. Ως συνθήκες αναφοράς για το συγκεκριμένο καταλύτη επιλέχθηκαν η θερμοκρασία των 280 °C και η ταχύτητα χώρου 22 h⁻¹. Ελήφθησαν αέρια δείγματα και προσομοιώθηκαν ανά πείραμα οι συνθήκες εισόδου και εξόδου σε λογισμικό ASPEN PLUS.

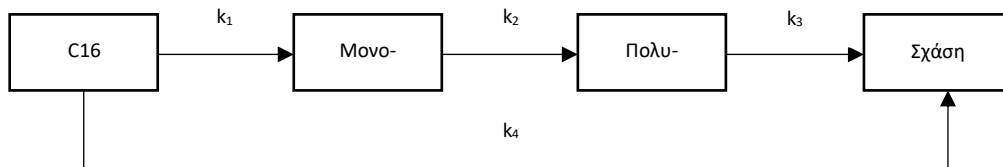
3.5. Ισοζύγιο μάζας ως προς το κ- δεκαεξάνιο στον αντιδραστήρα

Η γενική μορφή ισοζυγίου μάζας σε αντιδραστήρα δίνεται από τον ακόλουθο γενικό τύπο: Συσσώρευση = Είσοδος – Έξοδος + Παραγωγή – Κατανάλωση. Ο αντιδραστήρας μίνικλίμακας σειριακών σωματιδίων που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων μπορεί να θεωρηθεί με ικανοποιητική προσέγγιση ως αυλωτός αντιδραστήρας εντός του οποίου ισχύει η παραδοχή εμβολικής ροής, δηλαδή πλήρης ανάμειξη μόνον εγκάρσια στη ροή. Η γενική μορφή ισοζυγίου μάζας σε αντιδραστήρα για αντίδραση της μορφής A → Προϊόντα σε όρους μάζας καταλύτη είναι η εξής:

$$\frac{dCA}{dmk} = \frac{(-rA)'}{Q}$$

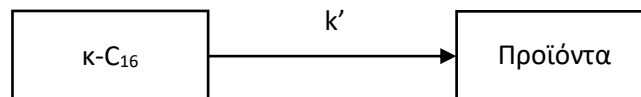
, όπου $-(rA)' = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \cdot C_A^n$, όπου n η τάξη της αντίδρασης.

Η αντίδραση ισομερίωσης, που όπως έχει ήδη επισημανθεί λαμβάνει χώρα πάντα παράλληλα με αυτήν της σχάσης περιγράφεται ικανοποιητικά από το ακόλουθο Σχήμα (Σχήμα 32) , σύμφωνα με πολλούς συγγραφείς:



Σχήμα 32: Διάγραμμα πορείας των αντιδράσεων που υφίσταται το κ- δεκαεξάνιο προς μονοδιακλαδισμένα, πολυδιακλαδισμένα ισομερή και τελικά προϊόντα σχάσης. [57]

Προς περαιτέρω απλούστευση του παραπάνω διαγράμματος μπορεί να θεωρηθεί η απευθείας μετατροπή του κ- δεκαεξανίου σε συνολικά προϊόντα, στα οποία συγκαταλέγονται τα ισομερή κ- δεκαεξανίου, τα προϊόντα σχάσης και άλλα παραπροϊόντα. Το απλοποιημένο αυτό διάγραμμα φαίνεται στο Σχήμα 33:



Σχήμα 33: Απλοποιημένο Διάγραμμα που απεικονίζει την απευθείας μετατροπή του κ- δεκαεξανίου σε προϊόντα ισομερίωσης και σχάσης

Με τη θεώρηση της ψευδο-πρώτης τάξης για την αντίδραση και σύμφωνα με το Σχήμα 33, αν θεωρηθεί η μετατροπή του κ- δεκαεξανίου είτε σε μονοδιακλαδισμένα ισομερή αυτού, είτε σε προϊόντα σχάσης, το ισοζύγιο μάζας διαμορφώνεται ως εξής:

$$\frac{dCA}{dmk} = \frac{-k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot CA}{Q}$$

, όπου A: κ- δεκαεξάνιο k₀ η σταθερά που ενσωματώνει και την επίδραση της μερικής πίεσης του υδρογόνου (καθώς αυτή διατηρείται σταθερή) και Q η ογκομετρική παροχή της υγρής φάσης. Προχωρώντας ένα βήμα παραπέρα και θεωρώντας χρόνο βάρους τ' ίσο με το πηλίκο της μάζας καταλύτη (mk) προς την ογκομετρική παροχή Q και μηδενική διόγκωση στο σύστημα λαμβάνεται η ακόλουθη σχέση:

$$k' \cdot \tau' = \ln \frac{1}{1-x_A}$$

, όπου x_A η μετατροπή στην έξοδο του αντιδραστήρα και k' η ειδική ταχύτητα ίση με k₀ * exp ($\frac{-E_a}{RT}$) . Με χρήση των παραπάνω σχέσεων μπορεί να βρεθεί μια πρώτη εκτίμηση για τις σταθερές k₀ και E_a αλλά και να επαληθευτεί (ή όχι) η θεώρηση αντίδρασης πρώτης τάξης.

4. Αποτελέσματα και Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των τριών καταλυτών που εξετάστηκαν στην ισομερίωση του κ- δεκαεξανίου σε όρους μετατροπής και εκλεκτικότητας για τα εξερχόμενα από τον αντιδραστήρα ρεύματα, καθώς και ποσοστά μαζών για τα αέρια δείγματα. Μελετάται η καταλυτική δραστικότητα, η επίδραση της ταχύτητας χώρου (WHSV) και της θερμοκρασίας στα επιτυγχανόμενα αποτελέσματα και γίνεται σύγκριση των καταλυτών μεταξύ τους. Η ενότητα κλείνει με μια προσομοίωση της ροής εισόδου και εξόδου από τον αντιδραστήρα. Ερευνάται κυρίως η ποσότητα υγρής και αέριας φάσης στις διφασικές ροές εισόδου και εξόδου και ελέγχονται τα προκύπτοντα αποτελέσματα ως προς την ορθότητά τους.

4.1. Αποτελέσματα Αναλύσεων των εξερχόμενων ρευμάτων

Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μετατροπής κ- δεκαεξανίου και εκλεκτικότητας σε ομάδες υδρογονανθράκων, με κριτήριο το μοριακό τους βάρος. Έτσι οι πλέον ελαφροί υδρογονάνθρακες, που είναι οι αέριοι και οι πλέον πτητικοί υγροί και έχουν μοριακό βάρος μέχρι και αυτό του επτανίου αναφέρονται ως κλάση “up to C7”. Σημειώνεται ότι μια πιο λεπτομερής ανάλυση για τα αέρια συστατικά γίνεται στην ενότητα 4.2., στην οποία και περιγράφεται η διαδικασία εξαγωγής των ποσοστών μαζών. Οι υδρογονάνθρακες της περιοχής των βενζινών περίπου, με επτά έως δέκα άτομα άνθρακα αναφέρονται ως “C7-C10”, ενώ το βαρύτερο κλάσμα των προϊόντων σχάσης είναι το “C10-C15” και περιλαμβάνει υδρογονάνθρακες με μοριακό βάρος μέχρι αυτό του δεκαπεντανίου. Τέλος, οι οκτώ επιθυμητές διακλαδισμένες ενώσεις με μοριακό βάρος ίσο με αυτό του δεκαεξανίου, τα προϊόντα της ισομερίωσης, διακρίνονται σε μονοδιακλαδισμένα και πολυδιακλαδισμένα και αναφέρονται ως “multi” και “mono”. Το άθροισμά τους, το “sumiso” δίνεται επίσης.

Περαιτέρω, παρουσιάζεται μια ανάλυση ευαισθησίας των αποτελεσμάτων μετατροπής και εκλεκτικότητας σε συνάρτηση με την ταχύτητα χώρου και τη θερμοκρασία, ώστε να βρεθεί ποια από τις δύο παίζει πιο ουσιώδη ρόλο στην ισομερίωση. Για τον έλεγχο επίδρασης της εκάστοτε παραμέτρου στα αποτελέσματα, αναγκαία προϋπόθεση είναι η διατήρηση των υπολοίπων σε σταθερές τιμές. Υπό τη θεώρηση πρώτης τάξης, και το απλουστευμένο διάγραμμα του Σχήματος 33 στην υποενότητα 3.5. γίνεται έλεγχος των πειραματικά λαμβανόμενων μετατροπών και εκλεκτικότητων για να διαπιστωθεί εάν και κατά πόσον επαληθεύεται η θεώρηση αυτή σε όλους τους καταλύτες και σε όλες τις συνθήκες. Επιπροσθέτως, εξάγονται κάποιες αρχικές κινητικές παράμετροι, μέσα σε ένα εύρος τιμών.

Ακόμη, η δραστικότητα κάθε μιας από τις εξεταζόμενες κλίνες, προσδιορίζεται με χρήση των πειραμάτων αναφοράς, που επαναλαμβάνονται κάθε τρεις με τέσσερις περίπου πειραματικές ημέρες. Τα αποτελέσματα δίδονται σε διαγράμματα μετατροπής ως συνάρτηση του χρόνου και είναι ενδεικτικά της αποδραστικοποίησης του καταλύτη. Ποσοστά αποδραστικοποίησης δίνονται επίσης, ώστε να είναι εφικτή η άμεση σύγκριση των εξεταζόμενων καταλυτών.

Τέλος, ελέγχεται ανά καταλύτη η επίδραση βασικών ιδιοτήτων όπως η επιφάνεια BET, ο ειδικός όγκος, η οξύτητα κατά Brønsted και Lewis ως εξής: Κρατώντας σταθερό ένα συγκεκριμένο επίπεδο μετατροπής π.χ. 50%, ελέγχονται για κάθε μία ιδιότητα από τις προαναφερθείσες, οι θερμοκρασίες στις οποίες το επιθυμητό επίπεδο μετατροπής επιτυγχάνεται και παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα.

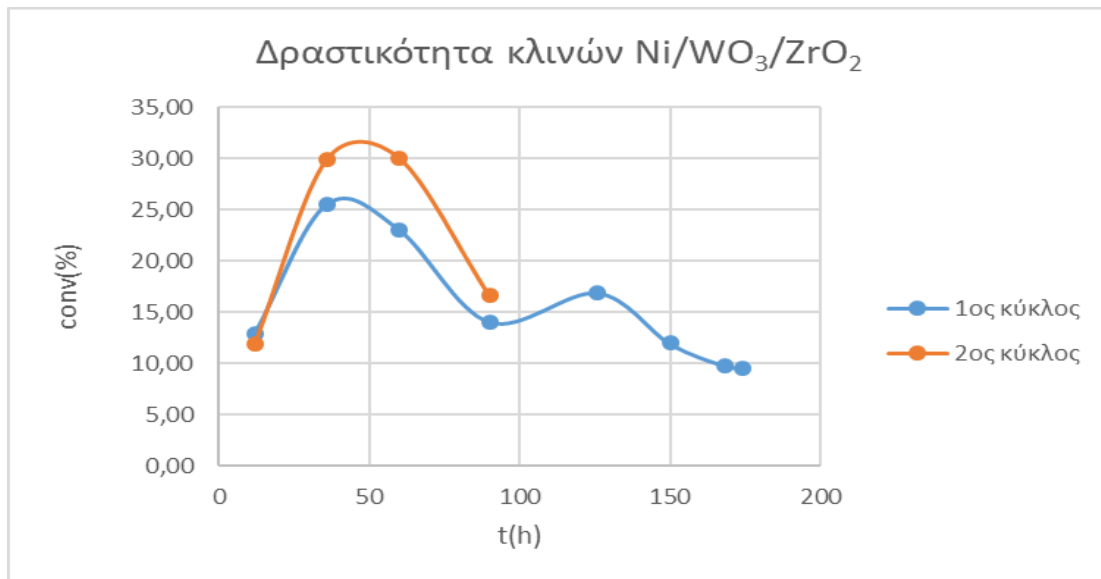
4.1.1. Πρώτος και δεύτερος κύκλος πειραμάτων: Ο καταλύτης Ni/WO₃/ZrO₂

Κρίθηκε σκόπιμο η παρουσίαση των αποτελεσμάτων ανάλυσης υγρών δειγμάτων από τους δύο πρώτους πειραματικούς κύκλους να γίνει σε μία υποενότητα. Άλλωστε ο χρησιμοποιούμενος καταλύτης ήταν ο ίδιος, ενώ ακόμη και το βάρος της καταλυτικής κλίνης διατηρήθηκε σταθερό στους δύο κύκλους. Ωστόσο, τα Σχήματα που ακολουθούν αφορούν μόνο αποτελέσματα του δεύτερου κύκλου, καθότι μόνο σε αυτόν έγιναν αναλύσεις αερίων και κατέστη δυνατό να εξαχθούν συγκεντρωτικά αποτελέσματα. Χάρη στην ομοιότητα των δύο κλινών και των πειραματικών συνθηκών, η παρουσίαση των αποτελεσμάτων της μίας είναι ενδεικτική και για την άλλη.

Τα αποτελέσματα μετατροπής κ- δεκαεξανίου και εκλεκτικότητας σε ισομερή αυτού, των δύο πρώτων πειραματικών κύκλων ήταν γενικά κοντά, ιδίως κατά τις πρώτες πειραματικές ώρες, ενώ αποκλίσεις εμφανίστηκαν κατά τις επόμενες, λόγω του φαινομένου αύξησης της δραστηριότητας του καταλύτη, όπως αναλύεται παρακάτω. Γενικώς σε συνθήκες υψηλής για τα δεδομένα του καταλύτη θερμοκρασίας και ταχύτητας χώρου οι αποκλίσεις ήταν μεγαλύτερες. Υπενθυμίζεται πως σημαντικό ρόλο στις αποκλίσεις αυτές παίζει και η μη προσμέτρηση των αερίων προϊόντων στα συνολικά, κατά τον πρώτο κύκλο. Το πείραμα σε θερμοκρασία 320 °C και ταχύτητα χώρου 22 h⁻¹ ήταν αυτό στο οποίο εμφανίστηκε ο καλύτερος συνδυασμός μετατροπής και εκλεκτικότητας, 56 και 46 % αντίστοιχα.

- 1) Η δραστηριότητα του καταλύτη Ni/WO₃/ZrO₂ σε συνάρτηση με τις ώρες πειράματος και σύγκριση ανάμεσα στους δύο κύκλους

Στο Σχήμα 34 παρουσιάζεται η δραστηριότητα των κλινών του καταλύτη ζirkονίας από τους δύο πρώτους κύκλους πειραμάτων σε όρους επιτυγχανόμενης μετατροπής κ- δεκαεξανίου ως συνάρτηση των ωρών πειράματος. Αν και δεν έχει πρακτικά νόημα να συγκριθούν αριθμητικά οι τιμές μετατροπής του πρότυπου μείγματος, λόγω του ότι μόνο στον δεύτερο κύκλο έγιναν μετρήσεις αερίων, εντούτοις, παρουσιάζεται και η δραστηριότητα της πρώτης κλίνης, έτσι ώστε να παρέχεται μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα, ποιοτικά έστω. Όλα τα σημεία αντιστοιχούν σε ίδιες συνθήκες πειράματος, τις συνθήκες αναφοράς, οι οποίες για τον συγκεκριμένο καταλύτη ήταν σε θερμοκρασία 300 °C και ταχύτητα χώρου ίση με 22 h⁻¹.

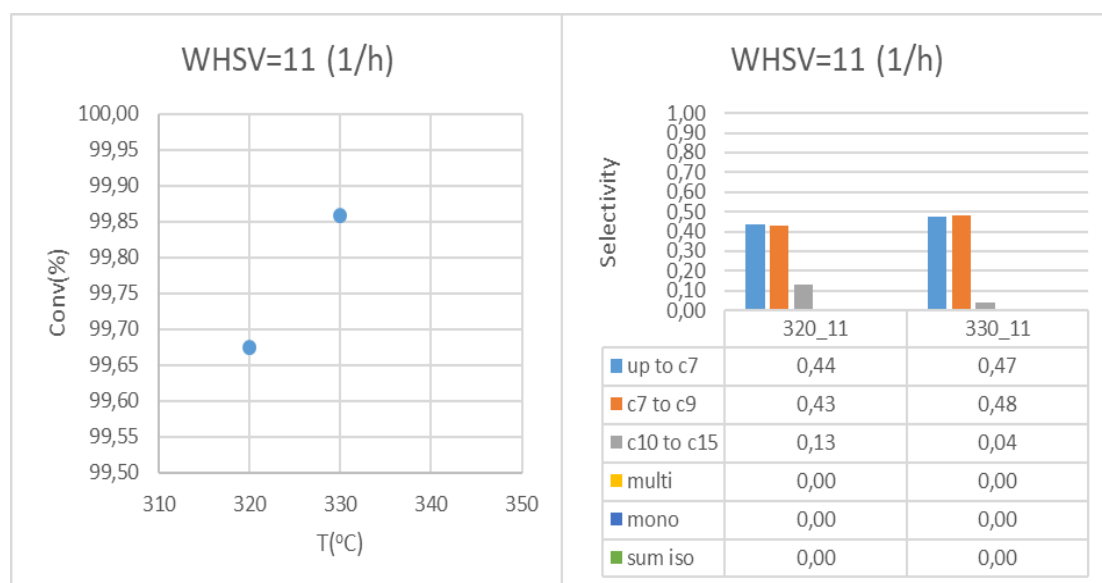


Σχήμα 34: Η δραστικότητα των κλινών Ni/WO₃/ZrO₂ εκφρασμένη σε όρους μετατροπής ως συνάρτηση των πειραματικών ωρών

Ο συγκεκριμένος καταλύτης είναι ο μοναδικός από αυτούς που μελετήθηκαν στα πλαίσια αυτής της Διπλωματικής Εργασίας, ο οποίος εμφάνισε αρχικά αύξηση της δραστικότητάς του, ακολουθούμενη από μείωση κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Το φαινόμενο αυτό όπως φαίνεται εμφανίζεται και στις δύο καταλυτικές κλίνες. Φαίνεται μάλιστα ότι το φαινόμενο επανεμφανίζεται πριν την πλήρη αποδραστηκοποίηση του καταλύτη, κάτι που είναι εμφανές από τη συμπεριφορά της πρώτης κλίνης μετά τις 100 h. Η εμφάνιση μεγίστου στη δραστικότητα λαμβάνει χώρα πιο έντονα στη νέα κλίνη, η οποία εμφανίζεται να είναι πιο δραστική σε σχέση με την παλιά σε ενδιάμεσους χρόνους. Κατά τα άλλα, ο πρώτος πειραματικός κύκλος που έφτασε σε διάρκεια τις 174 h έδειξε ότι μέσα στο χρονικό διάστημα αυτό η ολική πτώση της δραστικότητας ήταν περίπου 25,7 %, δηλαδή σχετικά μικρή. Η δραστικότητα, όπως φαίνεται αρχίζει να πέφτει πρακτικά μετά τις 140 h και μειώνεται με σχετικά σταθερό ρυθμό. Από τον δεύτερο κύκλο δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο αντίστοιχο ποσοστό, καθώς μέχρι και το τέταρτο πείραμα αναφοράς πρακτικά δεν παρατηρείται πτώση δραστικότητας. Η σχηματιζόμενη «καμπάνα», λόγω αύξησης της δραστικότητας επηρεάζει τις μετατροπές και εκλεκτικότητες των πειραμάτων μέσα σε αυτήν, δίνοντας σε κάποιες περιπτώσεις αποτελέσματα μη αναμενόμενα. Αυτό παρατηρήθηκε στην περίπτωση των πειραμάτων σε θερμοκρασίες 330 και 340 °C και ταχύτητα χώρου ίση με 44 h⁻¹, το πρώτο από τα οποία έδωσε υψηλότερη μετατροπή σε σχέση με το δεύτερο, κόντρα σε όσα προβλέπει η θεωρία. Παράδοξες συμπεριφορές όπως αυτή κατέστησαν αναγκαία την επανάληψη κάποιων πειραμάτων (ιδίως αυτών σε υψηλή θερμοκρασία και ταχύτητα χώρου) ώστε να ελεγχθεί εάν η αύξηση της δραστικότητας ήταν πράγματι η αιτία. Τα πειράματα που επαναλήφθηκαν κατά τον πρώτο κύκλο επιβεβαίωσαν την υπόθεση αυτή. Συγκεκριμένα για τα δύο «προβληματικά» πειράματα που προαναφέρθηκαν, ελήφθησαν αναγκαστικά υπ' όψιν τα αποτελέσματα από τις επαναληπτικές μετρήσεις , ως έγκυρα, στην ανάλυση που ακολουθεί παρακάτω. Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα είναι και τα μοναδικά από τον πρώτο κύκλο που παρουσιάζονται και τα αντίστοιχα διαγράμματα φέρουν αστερίσκο (*). Παρά τις υψηλές θερμοκρασίες, οι μεγάλες ταχύτητες χώρου οδηγούν στην παραγωγή λιγότερων αερίων προϊόντων, όπως αναλύεται, κάτι που καθιστά κάπως πιο αξιόπιστα τα αποτελέσματα από τον πρώτο κύκλο.

2) Η επίδραση της θερμοκρασίας σε μετατροπή και εκλεκτικότητα του καταλύτη Ni/WO₃/ZrO₂

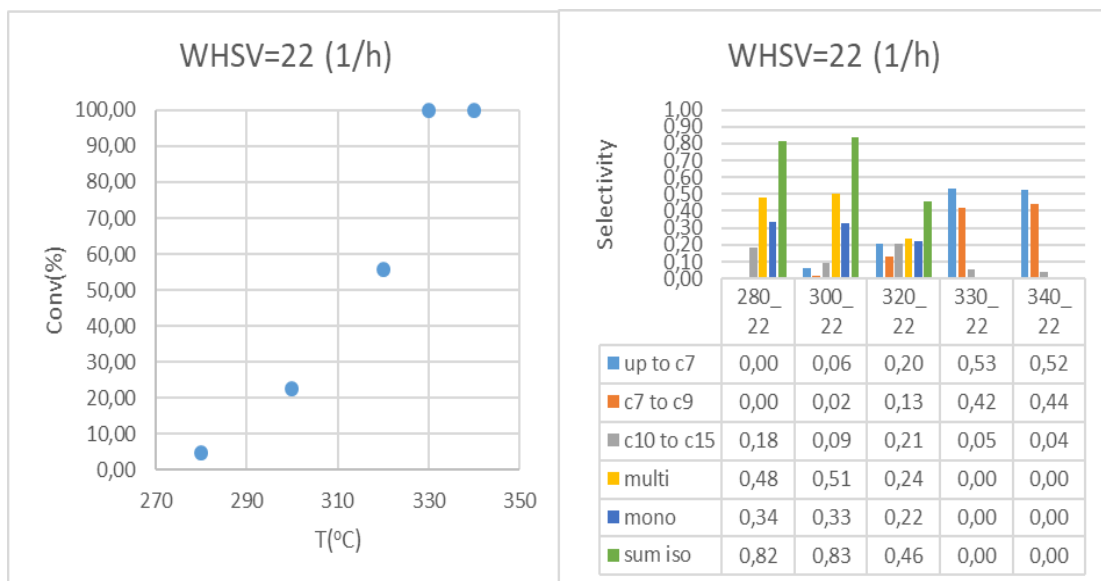
Διατηρώντας την ταχύτητα χώρου κάθε φορά σε μία σταθερή τιμή έγινε μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην επιτυγχανόμενη μετατροπή δεκαεξανίου και στην εκλεκτικότητα σε διάφορα προϊόντα. Πειράματα ίδιων συνθηκών τα οποία πραγματοποιήθηκαν παραπάνω από μία φορές ομαδοποιήθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν οι αριθμητικοί μέσοι όροι για μετατροπές και εκλεκτικότητες. Τα αποτελέσματα σε ταχύτητα χώρου ίση με 11 h⁻¹ δίνονται στο Σχήμα 35 παρακάτω:



Σχήμα 35: Η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και στην εκλεκτικότητα προϊόντων για το δεύτερο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Ni/WO₃/ZrO₂ και ταχύτητα χώρου 11 h⁻¹

Από το Σχήμα 35 παρατηρείται ότι σε χαμηλή ροή υγρής τροφοδοσίας, η επίδραση της θερμοκρασίας είναι πρακτικά αμελητέα. Τόσο σε θερμοκρασία 320 °C, όσο σε 330 °C δεν φαίνεται να λαμβάνονται ισομερή κ- δεκαεξανίου, αλλά σε κάθε περίπτωση οι αποκλίσεις είναι μικρές εδώ, ανάμεσα στις δύο εξεταζόμενες θερμοκρασίες. Οι μετατροπές μπορεί να ταυτίζονται αλλά οι εκλεκτικότητες μοιάζουν να είναι ελαφρώς πιο ευμετάβλητες. Κάτι τέτοιο είναι λογικό αφού σε πολλές περιπτώσεις γίνονται δομικές ανακατατάξεις στα αρχικά προκύπτοντα μόρια προϊόντων όπως έχει επισημανθεί σε προηγούμενη ενότητα.

Παρόμοια αποτελέσματα σε ταχύτητα χώρου ίση με 22 h⁻¹ δίνονται στο Σχήμα 36 παρακάτω:

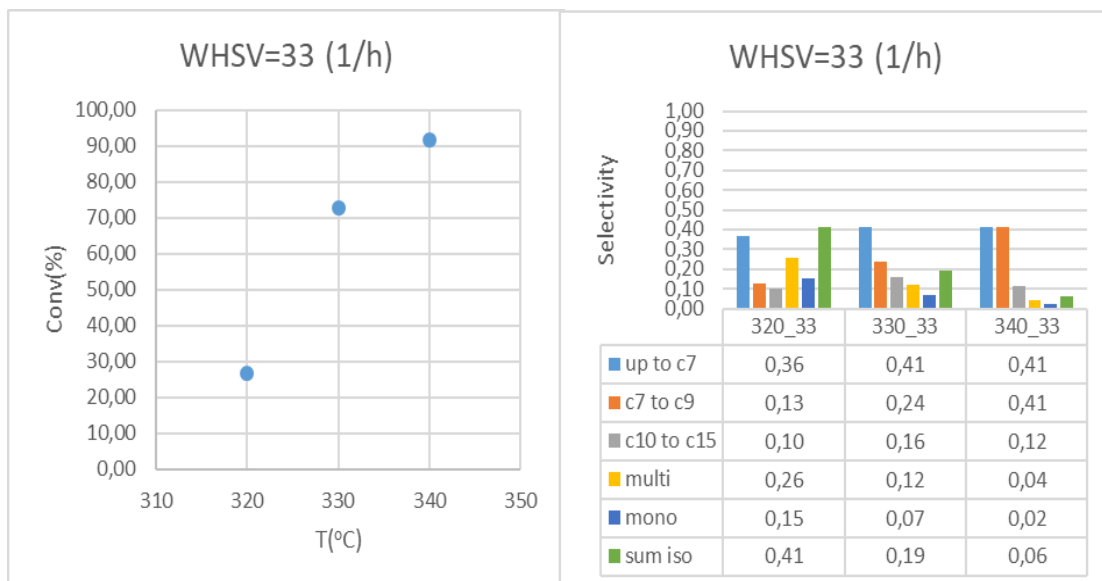


Σχήμα 36: Η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και στην εκλεκτικότητα προϊόντων για το δεύτερο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Ni/WO₃/ZrO₂ και ταχύτητα χώρου 22 h⁻¹

Από το Σχήμα 36 καθίσταται σαφές ότι η θερμοκρασία είναι ουσιώδης ως παράμετρος εφόσον υπό σταθερές συνθήκες ταχύτητας χώρου είναι ικανή να μεταβάλλει τη μετατροπή που επιτυγχάνεται από 4 έως και 99% περίπου στα πέντε πειράματα που μελετήθηκαν. Κατά τη μετάβαση από τους 300 στους 320 °C και από τους 320 στους 330 °C, το φαινόμενο αύξησης της μετατροπής με τη θερμοκρασία παρατηρείται έντονα, ενώ πάνω από τους 330 °C φαίνεται ότι προσεγγίζεται το άνω θερμοκρασιακό όριο του καταλύτη, οπότε η θερμοκρασία δεν έχει ουσιαστικά επίδραση.

Όσον αφορά στις εκλεκτικότητες ανά ομάδα, συνολικά, η μετάβαση από κάθε θερμοκρασία στην επόμενη μοιάζει να συνοδεύεται από ομαλή αλλαγή στις εκλεκτικότητες που επιτυγχάνονται, με εξαίρεση την αύξηση από τους 330 στους 340 °C, όπου οι τιμές είναι όπως φαίνεται πρακτικά πανομοιότυπες. Πάνω από 330 °C δεν εμφανίζονται ούτε εδώ ισομερή δεκαεξανίου. Ο συγκεκριμένος καταλύτης είναι ενεργός σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες και έτσι από τους 320 °C και πάνω, το ποσοστό των δύο ελαφρύτερων κλάσεων προϊόντων σχάσης είναι ιδιαίτερα υψηλό. Επίσης, τα πολυδιακλαδισμένα ισομερή, που ευνοούνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες μοιάζουν να κυριαρχούν στον συγκεκριμένο καταλύτη.

Τα προκύπτοντα αποτελέσματα σε ταχύτητα χώρου ίση με 33 h⁻¹ παρουσιάζονται στο Σχήμα 37 παρακάτω:

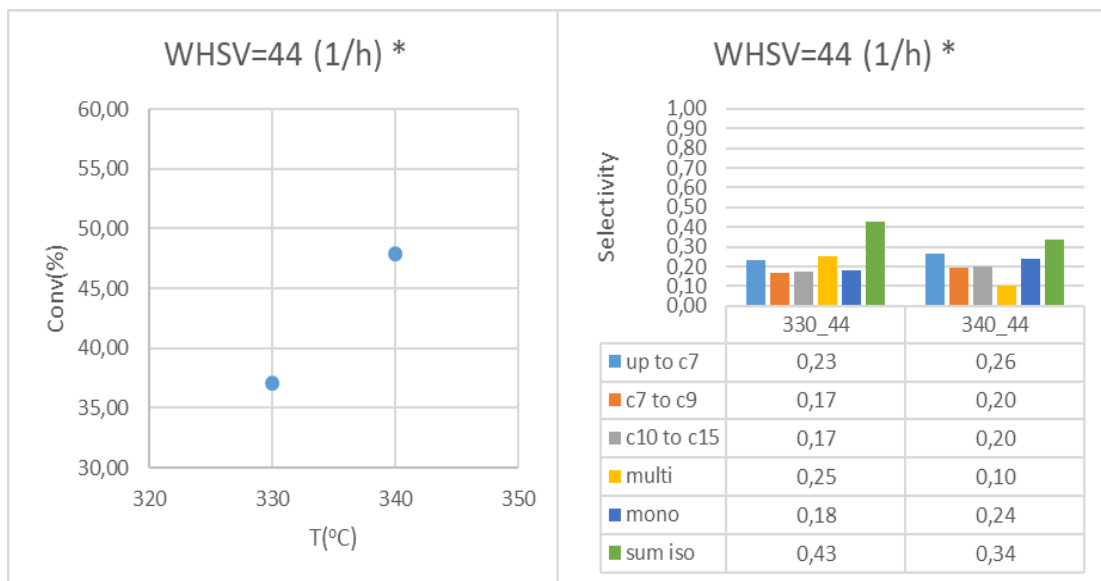


Σχήμα 37: Η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και στην εκλεκτικότητα προϊόντων για το δεύτερο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Ni/WO₃/ZrO₂ και ταχύτητα χώρου 33 h⁻¹

Τα πειράματα σε υψηλές ροές υγρής τροφοδοσίας διεξήχθησαν και σε υψηλές θερμοκρασίες μέσα στο εύρος λειτουργίας του καταλύτη ώστε να επιτυγχάνεται καλή μετατροπή του δεκαεξανίου. Φαίνεται και εδώ ότι η θερμοκρασία είναι μια ουσιώδης μεταβλητή, καθότι μεταβολή της κατά 20 °C μόνο οδηγεί σε αύξηση της επιτυγχανόμενης μετατροπής κατά 65 ποσοστιαίες μονάδες περίπου. Επίσης, για πρώτη φορά εδώ παρατηρείται η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας από τους 330 στους 340 °C στη μετατροπή.

Σχετικά με τις εκλεκτικότητες, και εδώ η μετάβαση από κάθε θερμοκρασία στην επόμενη δείχνει να συνοδεύεται από ομαλή αλλαγή στην εκλεκτικότητα ανά κλάση. Αξιοσημείωτο βέβαια είναι το ότι τα ελαφρύτερα προϊόντα σχάσης μοιάζουν να διατηρούνται στα ίδια επίπεδα στους 330 και στους 340 °C, κάτι που δεν ισχύει για τα βαρύτερα προϊόντα σχάσης και τα ισομερή του δεκαεξανίου. Σε αντίθεση με τις χαμηλότερες, στην υψηλή αυτή ροή, φαίνεται ότι εμφανίζονται ισομερή δεκαεξανίου ακόμη και στους 340 °C.

Κλείνοντας, τα αποτελέσματα για ταχύτητα χώρου ίση με 44 h⁻¹ παρουσιάζονται στο Σχήμα 38:



Σχήμα 38: Η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και στην εκλεκτικότητα προϊόντων για τον πρώτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Ni/WO₃/ZrO₂ και ταχύτητα χώρου 44 h⁻¹

Όπως φαίνεται, στην υψηλή ταχύτητα χώρου των 44 h⁻¹, τα αποτελέσματα μετατροπής και εκλεκτικότητας αφορούν τον πρώτο κύκλο πειραμάτων και για το λόγο αυτόν τα διαγράμματα φέρουν αστερίσκο (*). Στο εξής, ο αστερίσκος θα χρησιμοποιείται για να επισημάνει τη χρήση μετρήσεων από τον πρώτο κύκλο αντί για το δεύτερο. Η επιλογή αυτή οφείλεται στην αύξηση της δραστηριότητας (σχηματισμός «καμπάνας») που παρατηρείται στο συγκεκριμένο καταλύτη. Στον πρώτο κύκλο, όπου έγινε επανάληψη κάποιων προβληματικών πειραμάτων, επιλέχθηκε να κρατηθούν τα μετέπειτα πειράματα, εκτός «καμπάνας», καθώς τα αποτελέσματά τους βρέθηκε ότι είναι σε συμφωνία με τη θεωρία. Στον δεύτερο κύκλο δεν διενεργήθηκαν αυτά τα επιπλέον πειράματα και έτσι η τάση που παρουσιάζεται δεν φαίνεται να είναι αναμενόμενη, αφού η μετατροπή δείχνει να μειώνεται από τους 330 στους 340 °C, που είναι παράδοξο. Η ενσωμάτωση και των αερίων στα δύο επίμαχα πειράματα θα οδηγούσε πιθανότατα σε αυξημένες μετατροπές και μετατοπισμένες προς τα ελαφριά εκλεκτικότητες. Στο εξής, για τα συγκεκριμένα πειράματα, σε WHSV 44 h⁻¹, θα λαμβάνονται υπ' όψιν μόνο τα αποτελέσματα του πρώτου κύκλου.

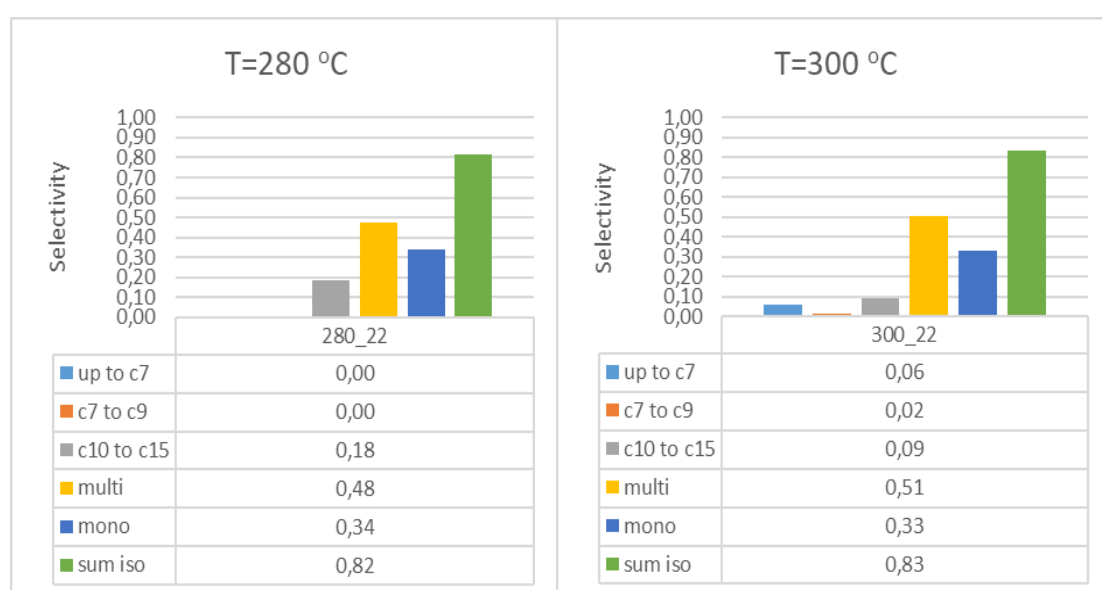
Από τους 330 στους 340 °C, οι εκλεκτικότητες ανά κλάση δε φαίνονται ιδιαίτερα διαφοροποιημένες, λόγω του ότι οι θερμοκρασίες αυτές είναι κοντά στο όριο του καταλύτη. Σε 340 °C και ταχύτητα χώρου 44 h⁻¹, η ποσότητα των ελαφρών στα προϊόντα προσεγγίζει αυτή των ισομερών του δεκαεξανίου, με τις υπόλοιπες κλάσεις να έχουν παραπλήσια, χαμηλότερα ποσοστά.

Σε κάθε περίπτωση, σαν γενική τάση ισχύει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας υπό σταθερή ταχύτητα χώρου οδηγεί σε αύξηση της μετατροπής του κ- δεκαεξανίου και σε μείωση της εκλεκτικότητας προς τα επιθυμητά διακλαδισμένα ισομερή αυτού. Μοναδική εξαίρεση, αποτελεί η διαφορά των 10 °C, στην υψηλότερη εξεταζόμενη ταχύτητα χώρου, 44 h⁻¹, στον δεύτερο κύκλο πειραμάτων, λόγω της ιδιαίτερης συμπεριφοράς του καταλύτη ζirkονίας. Από τα διαγράμματα εξάγεται ακόμη ότι η επίδραση της θερμοκρασίας είναι πιο σημαντική στις ενδιάμεσες ταχύτητες χώρου 22 και 33 h⁻¹. Σε χαμηλότερες ή υψηλότερες είναι μάλλον αρκετά πιο επουσιώδης.

3) Η επίδραση της ταχύτητας χώρου σε μετατροπή και εκλεκτικότητα του καταλύτη Ni/WO₃/ZrO₂

Σε πλήρη αντιστοιχία με την ανάλυση επίδρασης της θερμοκρασίας που παρουσιάστηκε παραπάνω, έγινε και ανάλυση επίδρασης της ταχύτητας χώρου για κάθε μία από τις πειραματικές θερμοκρασίες του δεύτερου κύκλου. Ομαδοποίηση ημερών με ίδιες συνθήκες έγινε και εδώ και χρησιμοποιήθηκαν οι μέσοι όροι.

Για τις θερμοκρασίες των 280 και 300 °C και μετά την ομαδοποίηση των πειραμάτων ίδιων συνθηκών, η εξεταζόμενη ταχύτητα χώρου ήταν μόνο μία, αυτή των 22 h⁻¹, οπότε δεν κρίθηκε σκόπιμο να γίνει ανάλυση επίδρασης της ταχύτητας χώρου. Στο Σχήμα 39 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες προϊόντων για τη μοναδική εξεταζόμενη ταχύτητα χώρου σε κάθε μία από τις δύο θερμοκρασίες. Σημειώνεται ότι οι μετατροπές ήταν 4,54 % w/w σε θερμοκρασία 280 °C και 22,69 % w/w σε 300 °C αντίστοιχα.

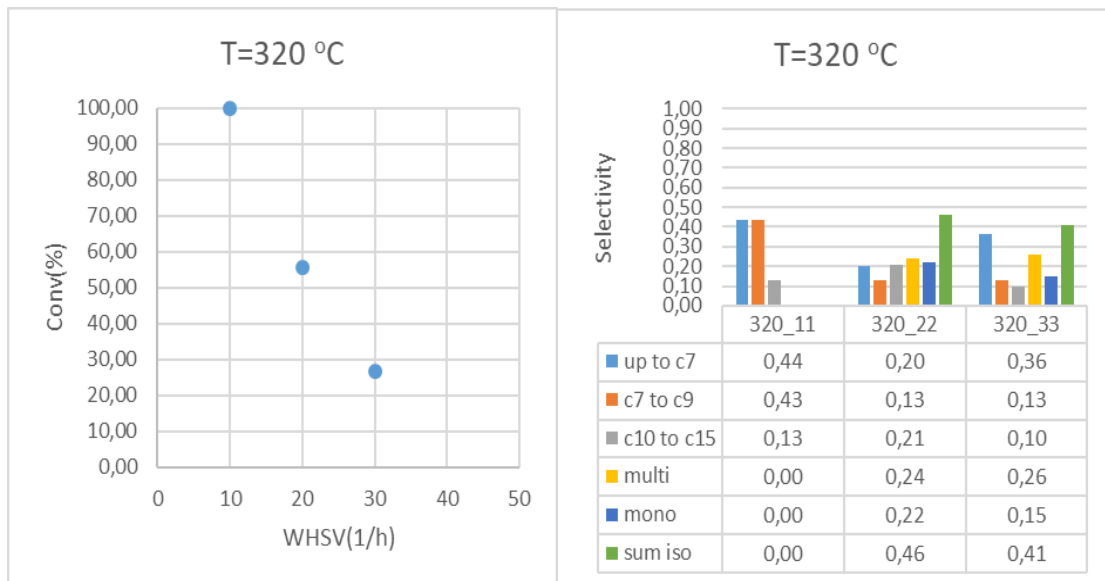


Σχήμα 39: Η εκλεκτικότητα προϊόντων για το δεύτερο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Ni/WO₃/ZrO₂ και θερμοκρασίες 280 και 300 °C

Σε σχέση με τις μετατροπές, φαίνεται ότι υπό τις δεδομένες λοιπές πειραματικές συνθήκες, ο συγκεκριμένος καταλύτης δίνει πολύ χαμηλές μετατροπές, μικρότερες του 10% έως τους 280 °C, ενώ το τοπίο αλλάζει από τους 300 °C και άνω.

Προχωρώντας στις εκλεκτικότητες, αυτές παρουσιάζουν μια εικόνα αναμενόμενη και σε συμφωνία με τη θεωρία. Από τους 280 στους 300 °C, οι διαφορές στις εκλεκτικότητες ανά κλάση φαίνεται ότι είναι μικρές, ιδιαίτερα στην περιοχή των ισομερών του δεκαεξανίου. Στους 300 °C φαίνεται ότι αρχίζουν να κάνουν την εμφάνισή τους και τα ελαφρύτερα προϊόντα σχάσης, στα οποία συμπεριλαμβάνονται και τα αέρια.

Για τη θερμοκρασία των 320 °C, οι μετατροπές και οι εκλεκτικότητες για τις τρεις διαφορετικές εξεταζόμενες ταχύτητες χώρου φαίνονται στο Σχήμα 40 που ακολουθεί:

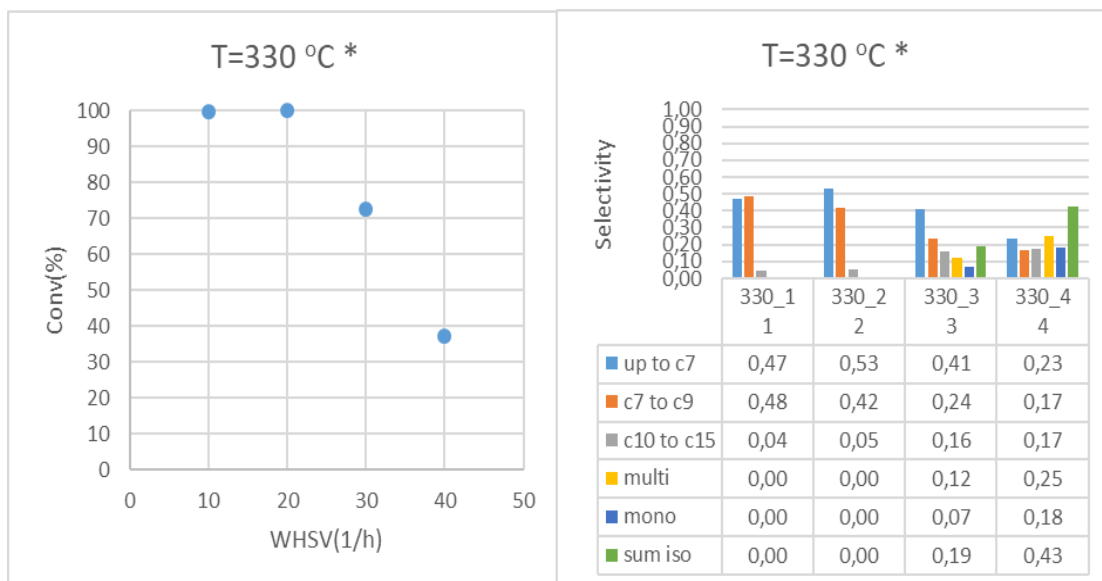


Σχήμα 40: Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και στην εκλεκτικότητα προϊόντων για το δεύτερο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Ni/WO₃/ZrO₂ και θερμοκρασία 320 °C

Από το Σχήμα 40 παρατηρείται ότι αυξημένες ταχύτητες χώρου στην ίδια εξεταζόμενη θερμοκρασία δίνουν έντονα ελαττούμενες μετατροπές. Ειδικά η μετάβαση από WHSV 10 σε 20 h⁻¹ μειώνει τη μετατροπή έως και 45 ποσοστιαίες μονάδες. Αυτό καταδεικνύει τη σημαντική επίδραση που έχει η ταχύτητα χώρου σε θερμοκρασίες μακριά από τα όρια του καταλύτη.

Σε σχέση με τις εκλεκτικότητες, γενικώς, η μετάβαση από την ταχύτητα χώρου 11 h⁻¹ σε 22 h⁻¹ φαίνεται ότι προκαλεί μεγάλες μεταβολές στις εκλεκτικότητες ανά εξεταζόμενη κλάση προϊόντων. Αυτό είναι λογικό καθώς και η μετατροπή πέφτει από τιμή κοντά στο 100% για WHSV 11 h⁻¹, στο 55% περίπου για WHSV 22 h⁻¹. Αντιθέτως, η μετάβαση από ταχύτητα χώρου 22 σε 33 h⁻¹ έχει όπως φαίνεται μικρότερη επίδραση τόσο στις μετατροπές όσο και στις εκλεκτικότητες.

Παρακάτω, στο Σχήμα 41 δίδονται οι μετατροπές και οι εκλεκτικότητες για όλες τις διαφορετικές εξεταζόμενες ταχύτητες χώρου σε θερμοκρασία 330 °C:

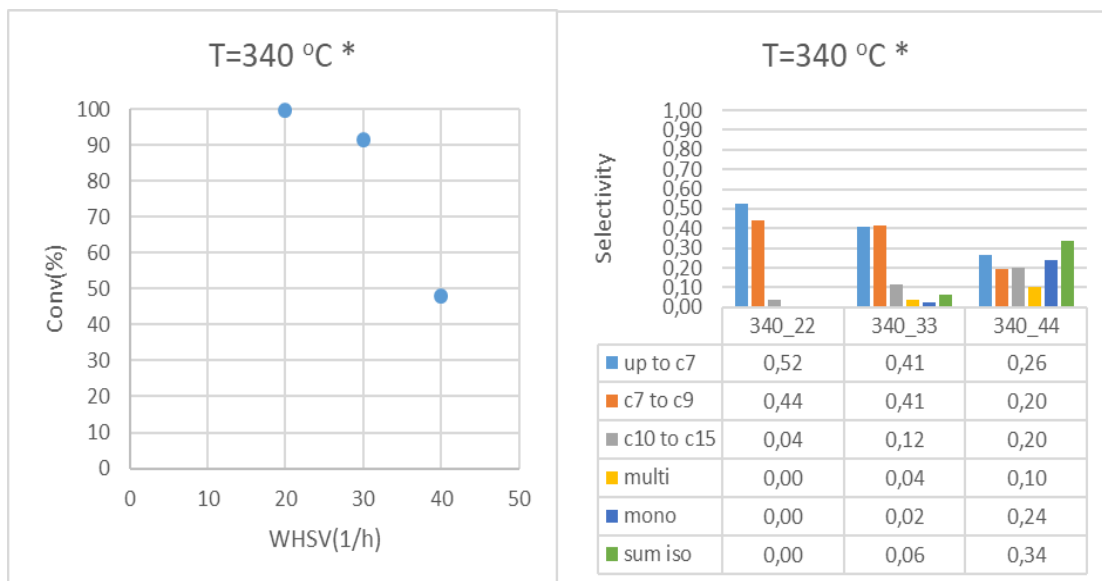


Σχήμα 41: Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και στην εκλεκτικότητα προϊόντων για τον πρώτο και δεύτερο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Ni/WO₃/ZrO₂ και θερμοκρασία 330 °C

Το Σχήμα 41 δείχνει ότι στην υψηλότερη αυτή θερμοκρασία η επίδραση της ταχύτητας χώρου είναι λιγότερο αισθητή. Απαιτούνται υψηλότερες ταχύτητες χώρου για να παρατηρηθεί μείωση στη μετατροπή. Γενικώς, τόσο από τα πειράματα σε 320 °C, όσο και από αυτά στους 330, φαίνεται ότι η ταχύτητα χώρου επηρεάζει μεν τη μετατροπή υπό σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας, ωστόσο την επηρεάζει λιγότερο από ότι η θερμοκρασία, αφού το εύρος μετατροπών είναι μικρότερο κατά τον έλεγχο της επίδρασης της ταχύτητας χώρου.

Όσον αφορά στις εκλεκτικότητες, οι πιο έντονες μεταβολές στις ανά κλάση φαίνεται να εμφανίζονται κατά τη μετάβαση από την ταχύτητα χώρου 22 σε 33 h⁻¹ και από 33 σε 44 h⁻¹, κατ' αντιστοιχία με τις μετατροπές. Στην υψηλή αυτή θερμοκρασία, ισομερή παρατηρούνται μόνο σε ταχύτητες χώρου μεγαλύτερες από 33 h⁻¹. Ο αστερίσκος τοποθετείται εδώ λόγω της χρήσης αποτελεσμάτων από τον πρώτο κύκλο στο πείραμα θερμοκρασίας 330 °C και ταχύτητας χώρου 44 h⁻¹.

Η θερμοκρασία των 340 °C ήταν η τελευταία στην οποία έγινε έλεγχος επίδρασης της ροής. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 42:



Σχήμα 42: Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και στην εκλεκτικότητα προϊόντων για τον πρώτο και δεύτερο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Ni/WO₃/ZrO₂ και θερμοκρασία 340 °C

Οι υψηλότερες θερμοκρασίες συνεπάγονται και υψηλές παραγωγές ελαφρών πτητικών υγρών, αλλά και αερίων υδρογονανθράκων. Έντονη μείωση μετατροπής πραγματοποιείται κατά τη μετάβαση από WHSV 33 σε 44 h⁻¹. Για την υψηλότερη ταχύτητα χώρου 44 h⁻¹ έχουν αναφερθεί οι λόγοι απόκλισης ανάμεσα στα πειράματα ίδιων συνθηκών στους δύο κύκλους, που δικαιολογούν τη σήμανση με αστερίσκο και εδώ, λόγω χρήσης μετρήσεων του πρώτου κύκλου.

Στις εκλεκτικότητες, η μεγαλύτερη αλλαγή σε μετατροπή και εκλεκτικότητες ανά κλάση εμφανίζεται κατά την αύξηση της ταχύτητας χώρου από 33 σε 44 h⁻¹. Μόνο στην πιο μεγάλη ταχύτητα χώρου παρατηρείται αξιοσημείωτη παραγωγή επιθυμητών ισομερών δεκαεξανίου.

Συνολικά, η αύξηση της ταχύτητας χώρου σε δεδομένη θερμοκρασία οδηγεί σε μικρότερο χρόνο παραμονής της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα, με αποτέλεσμα η σχάση, η οποία απαιτεί μεγαλύτερο χρόνο σε σχέση με την ισομερίωση, να πραγματοποιείται με χαμηλότερη ένταση και έτσι τα ισομερή του δεκαεξανίου να μην προλαβαίνουν να υποστούν σχίση προς ελαφρύτερα προϊόντα. Στους 320 °C, η μετάβαση από WHSV=11 h⁻¹ σε 22 h⁻¹, είναι αυτή που προκαλεί ουσιώδεις μεταβολές εκλεκτικότητας, ενώ στους 330 °C, η καθοριστική μετάβαση είναι από 22 σε 33 h⁻¹. Για τους 340 °C, η αύξηση της ταχύτητας χώρου από 33 σε 44 h⁻¹, είναι αυτή που προκαλεί τη δραστηρότερη αλλαγή στις εκλεκτικότητες προϊόντων. Τέλος, η επίδραση της ταχύτητας χώρου στον καταλύτη ζirkονίας είναι μάλλον αρκετά ουσιώδης πάνω από τους 320 °C, καθώς ο διπλασιασμός της μπορεί να επιφέρει μείωση της μετατροπής έως και 40% ακόμα και στους 340 °C. Δεδομένου όμως του ότι σαν γενική τάση η επίδραση πρέπει να είναι εντονότερη σε ενδιάμεσες συνθήκες και όχι σε ακραίες, είναι σίγουρο ότι η χρήση των αποτελεσμάτων από τα πειράματα του πρώτου κύκλου παίζει εδώ το ρόλο της.

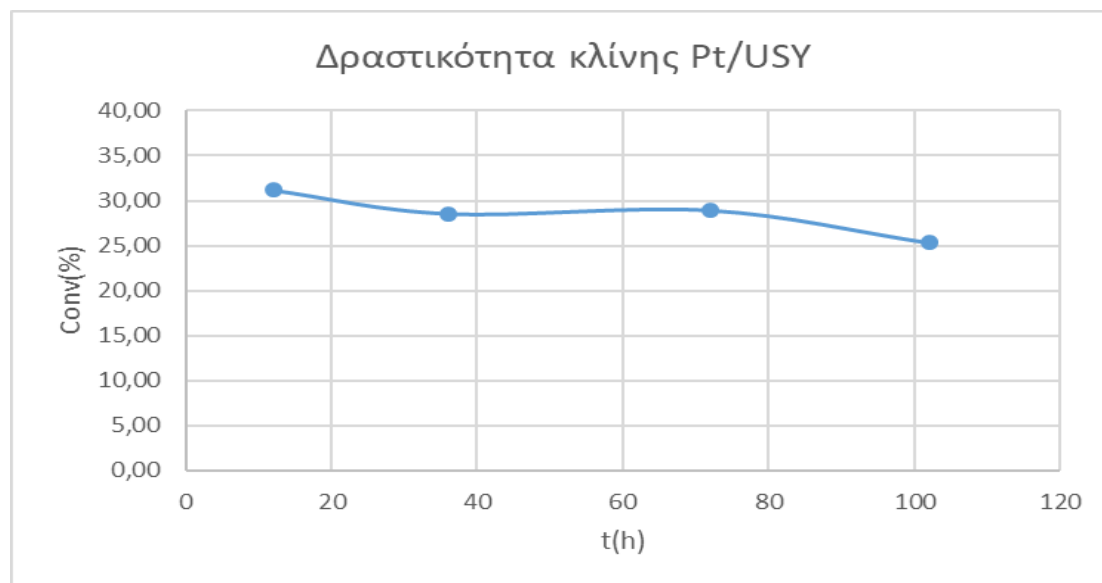
4.1.2. Τρίτος Κύκλος πειραμάτων: Ο καταλύτης Pt/USY

Ο συγκεκριμένος ζεολιθικής φύσης καταλύτης έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα σε ισομερίωση, συγκρίσιμα με αυτήν της ζirkονίας, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες έως και 100 °C σε σχέση με αυτήν. Η πορεία παρουσίασης των αποτελεσμάτων που θα ακολουθηθεί εδώ είναι παραπλήσια με αυτήν για τον προηγούμενο καταλύτη, με εξαίρεση το γεγονός ότι τα πειράματα αφορούν μόνον έναν κύκλο και έτσι δεν γίνεται σύγκριση.

Ο καταλύτης αυτός έδωσε γενικά χαμηλές μετατροπές δεκαεξανίου, στα περισσότερα πειράματα χαμηλότερες από 50%, αλλά φάνηκε ιδιαίτερα εκλεκτικός ως προς τα επιθυμητά ισομερή. Η καλύτερη μετατροπή και εκλεκτικότητα, συνδυαστικά, επετεύχθησαν για το πείραμα σε θερμοκρασία 240 °C και ταχύτητα χώρου 22 h⁻¹ και ήταν 50 και 66% αντιστοίχα. Παρόμοια, πολύ καλά αποτελέσματα όμως έδωσε και το πείραμα σε θερμοκρασία 230 °C και ταχύτητα χώρου 10 h⁻¹ με 46% μετατροπή και 73% εκλεκτικότητα σε ισομερή κ- δεκαεξανίου.

1) Η δραστηριότητα του καταλύτη Pt/USY σε συνάρτηση με τις ώρες πειράματος

Στο Σχήμα 43 παρακάτω παρουσιάζεται η πορεία της δραστηριότητας του καταλύτη Pt/USY, η οποία εξήχθη μέσω του πειράματος αναφοράς, εν προκειμένω σε θερμοκρασία 230 °C και σε ταχύτητα χώρου 22 h⁻¹. Η δραστηριότητα εκφράζεται σε όρους μετατροπής κ- δεκαεξανίου σε συνάρτηση με τις ώρες πειραμάτων:



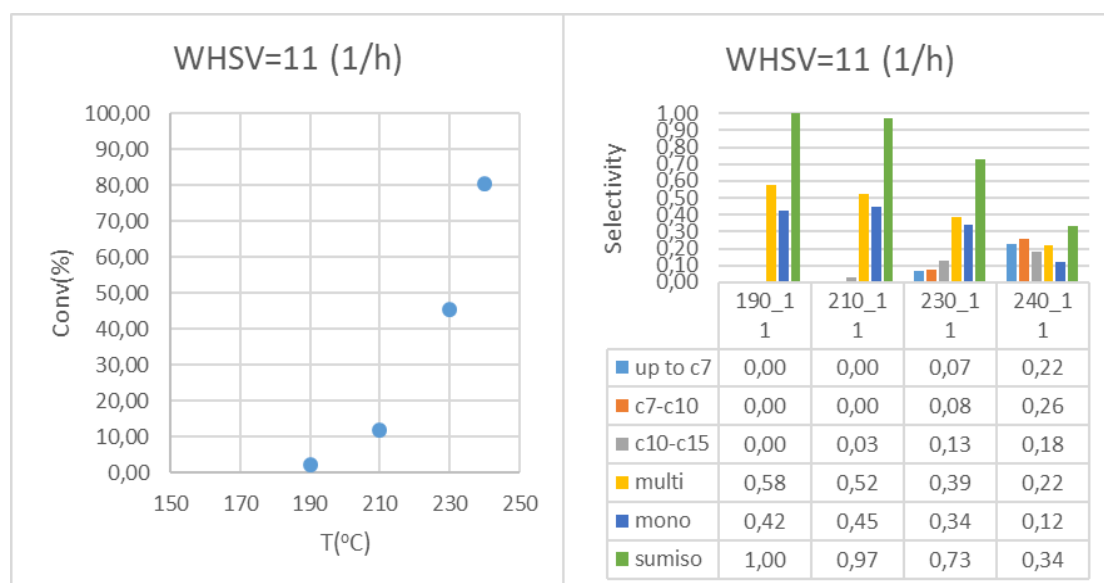
Σχήμα 43: : Η δραστηριότητα της κλίνης Pt/USY εκφρασμένη σε όρους μετατροπής ως συνάρτηση των πειραματικών ωρών

Ο συγκεκριμένος καταλύτης φαίνεται ότι έχει επίσης σχετικά αργή αποδραστηριοποίηση καθώς μέσα σε 102 h πειραμάτων η πτώση της μετατροπής ήταν 18,67%. Ο Pt/USY ωστόσο μοιάζει να αποδραστηριοποιείται γρηγορότερα σε σχέση με τον καταλύτη ζirkονίας που εξετάστηκε παραπάνω, λόγω και της ιδιαίτερης συμπεριφοράς του δεύτερου. Υπενθυμίζεται ότι η δραστηριότητα είναι μία ιδιότητα που συνδέεται στενά με την ικανότητα χρήσης ενός καταλύτη σε συστήματα αντιδραστήρων μεγαλύτερης κλίμακας (scale up) και έτσι είναι

πολύ σημαντικό οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες να διατηρούνται ενεργοί για μεγάλο χρονικό διάστημα.

2) Η επίδραση της θερμοκρασίας σε μετατροπή και εκλεκτικότητα του καταλύτη Pt/USY

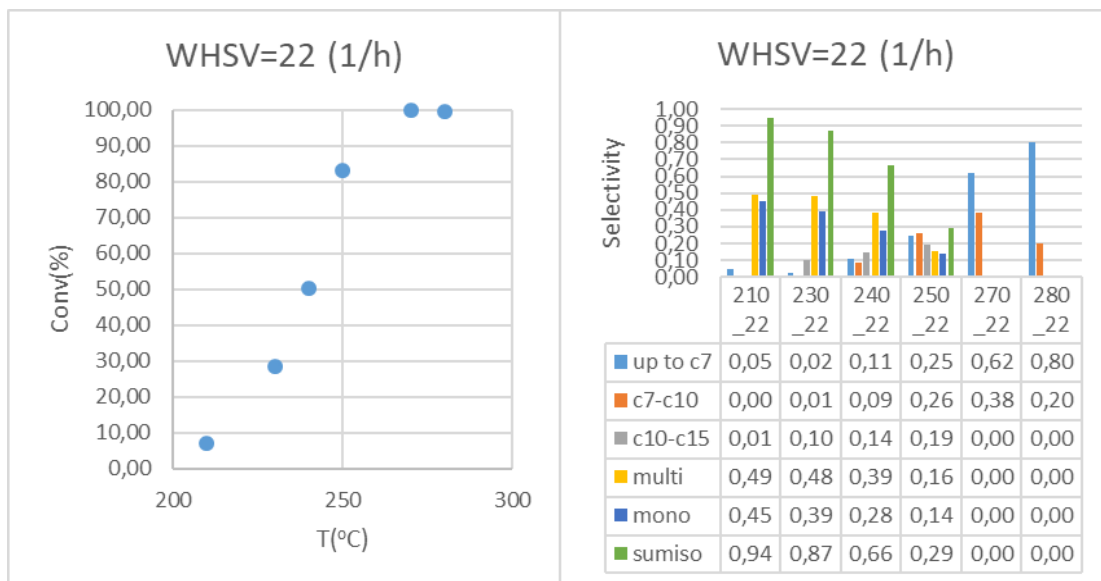
Με σταθερή την ταχύτητα χώρου κάθε φορά, έγινε μελέτη της επίδρασης της αλλαγής θερμοκρασίας στη μετατροπή του κ-δεκαεξανίου και στην εκλεκτικότητα προς κάθε κλάση προϊόντων. Έγινε και εδώ ομαδοποίηση για τα πειράματα σε ίδιες συνθήκες, ώστε να διευκολυνθεί η ανάλυση. Τα αποτελέσματα μετατροπής και εκλεκτικότητας για $WHSV = 11 \text{ h}^{-1}$ δίνονται στο Σχήμα 44 παρακάτω:



Σχήμα 44: Η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/USY και ταχύτητα χώρου 11 h^{-1}

Η θερμοκρασία φαίνεται και πάλι ότι είναι ουσιώσης ως μεταβλητή, ικανή να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό τη μετατροπή. Τονίζεται ότι οι θερμοκρασίες στις οποίες έγιναν πειράματα με $WHSV = 11 \text{ h}^{-1}$ ήταν γενικά χαμηλές και για αυτό δεν κατέστη εφικτό να επιτευχθούν πολύ υψηλές μετατροπές, πάνω από 80%, ώστε να καλύπτεται πρακτικά όλο το εύρος. Σε σχέση με τις εκλεκτικότητες είναι εμφανής η υποχώρηση των βαρύτερων κλασμάτων στις πιο υψηλές θερμοκρασίες. Η αλλαγή μόλις 10 °C, από τους 230 στους 240, προκαλεί αύξηση της μετατροπής κατά 35 ποσοστιαίες μονάδες και μείωση των ισομερών του δεκαεξανίου κατά το ήμισυ. Κατά τα άλλα, η αύξηση από τους 190 στους 210 °C προκαλεί ασήμαντες μεταβολές σε μετατροπή και εκλεκτικότητα, ενώ η αντίστοιχη από τους 210 στους 230 °C είναι ακόμα πιο αισθητή, ειδικά στις μετατροπές.

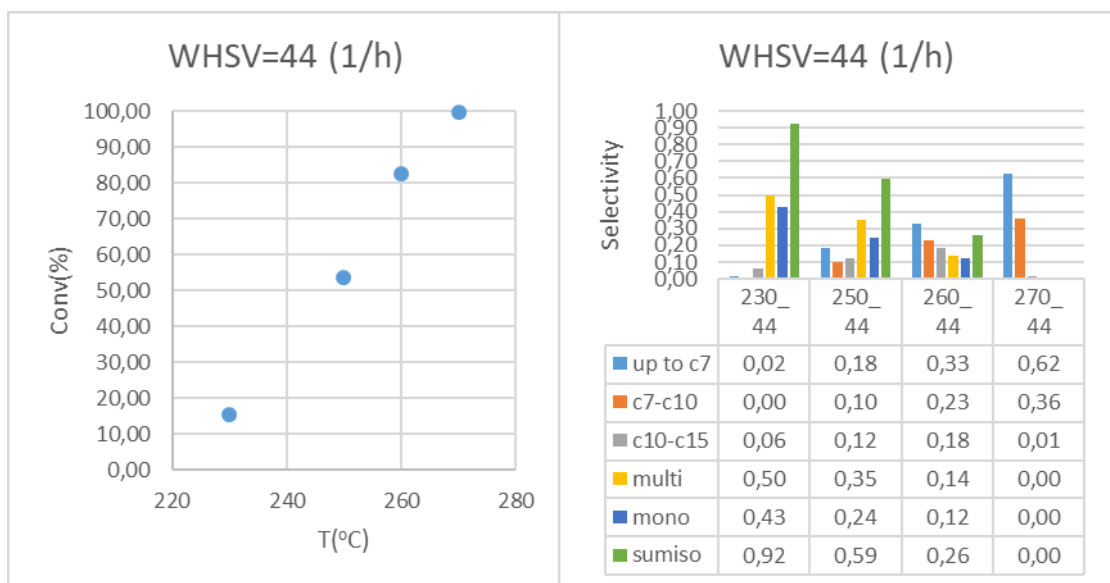
Παρόμοια αποτελέσματα μετατροπής και εκλεκτικότητας για $WHSV = 22 \text{ h}^{-1}$ φαίνονται στο Σχήμα 45 παρακάτω:



Σχήμα 45: Η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/USY και ταχύτητα χώρου 22 h⁻¹

Η ταχύτητα χώρου 22 h⁻¹ ήταν η πιο συνηθισμένη και έγιναν πειράματα σε όλες τις πιθανές θερμοκρασίες σε αυτήν. Φαίνεται ότι οι μετατροπές καλύπτουν πρακτικά όλο το εύρος. Και εδώ φαίνεται ότι η αύξηση από τους 240 στους 250 °C οδηγεί σε μεταβολή στη μετατροπή πάνω από 30 % και στην εκλεκτικότητα των διακλαδισμένων ισομερών του κ- δεκαεξανίου πάνω από 100%. Πάνω από τους 250 °C παρατηρείται ότι περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας δεν επιδρά ιδιαίτερα στις εκλεκτικότητες (πλην των ελαφρών και των αερίων) και ούτε στις μετατροπές.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή και την εκλεκτικότητα για πειράματα με ταχύτητα χώρου 44 h⁻¹ παρουσιάζεται στο Σχήμα 46. Δεν κρίθηκε σκόπιμο να γίνουν πειράματα σε WHSV= 33h⁻¹ για το συγκεκριμένο καταλύτη.



Σχήμα 46: Η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/USY και ταχύτητα χώρου 44 h⁻¹

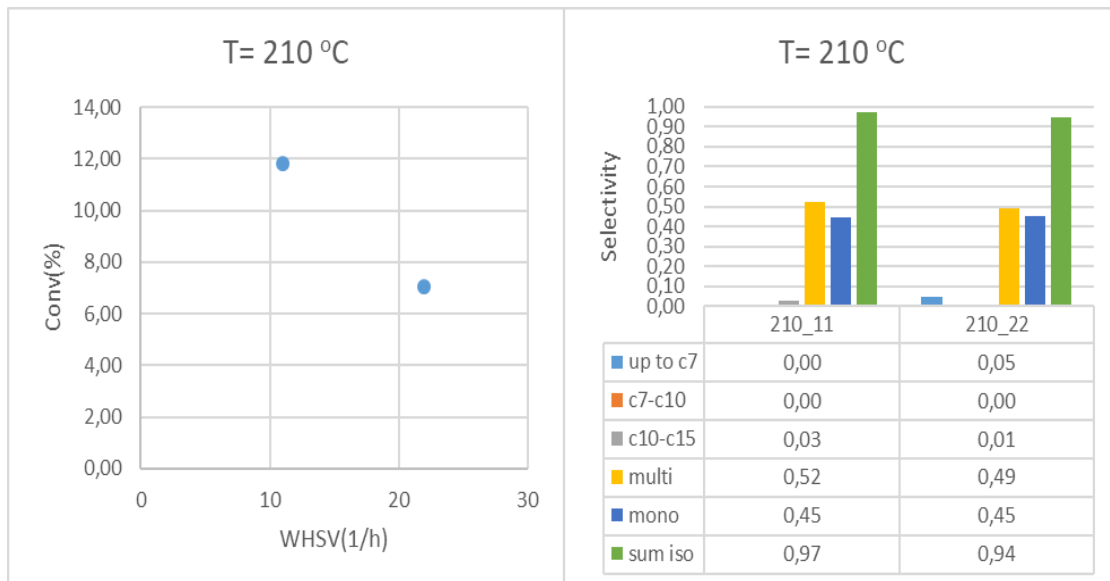
Για άλλη μια φορά οι επιτυγχανόμενες μετατροπές φαίνεται ότι καταλαμβάνουν σχεδόν όλο το εύρος. Η συσχέτιση της θερμοκρασίας με τη μετατροπή μοιάζει να είναι γραμμική. Τόσο για τη μετάβαση από τους 230 στους 250, όσο και από τους 250 στους 260 °C, η αύξηση στη μετατροπή είναι στο 30 % (ακριβέστερα 36 και 29%), εύρημα που υποδεικνύει ότι σε υψηλές ροές η επίδραση της θερμοκρασίας είναι έντονη. Για τις εκλεκτικότητες ισομερών δεκαεξανίου, η μετάβαση από τους 250 στους 260 °C μοιάζει να είναι αυτή που κάνει τη διαφορά. Τα ελαφριά και τα αέρια κυρίως (κλάση “up to c7”) αυξάνονται πιο έντονα όσο αυξάνεται η θερμοκρασία σε καθορισμένο WHSV.

Η αύξηση της θερμοκρασίας με σταθερές τις άλλες συνθήκες οδηγεί σε αύξηση της μετατροπής του κ- δεκαεξανίου και σε μείωση των διακλαδισμένων ισομερών του. Επιπλέον, η επίδραση της θερμοκρασίας σε μετατροπές και εκλεκτικότητες φαίνεται ότι γίνεται πιο σημαντική στην ενδιάμεση ταχύτητα χώρου 22 h⁻¹.

3) Η επίδραση της ταχύτητας χώρου σε μετατροπή και εκλεκτικότητα του καταλύτη Pt/USY

Ομαδοποιήθηκαν πειράματα ίδιων συνθηκών και μελετήθηκε η επίδραση της ταχύτητας χώρου σε μετατροπή και εκλεκτικότητα υπό σταθερή θερμοκρασία. Σε τρεις από τις οκτώ συνολικά διαφορετικές θερμοκρασίες που μελετήθηκαν σε αυτόν τον πειραματικό κύκλο έγιναν πειράματα μόνο σε μία ταχύτητα χώρου, οπότε εκ των πραγμάτων δεν ήταν δυνατό να μελετηθεί κάποια επίδραση. Τα πειράματα αυτά ήταν σε θερμοκρασίες 190, 260 και 280 °C και σε WHSV 11, 44 και 22 h⁻¹ αντίστοιχα. Οι μετατροπές του κ- δεκαεξανίου σε αυτά υπολογίστηκαν 2,12 , 82,58 και 99,44 % αντίστοιχα, ενώ οι εκλεκτικότητες σε συνολικά διακλαδισμένα ισομερή 100 , 25,97 και 0% αντίστοιχα. Οι θερμοκρασίες των 190 και 280 °C αντιστοιχούν πρακτικά στα θερμοκρασιακά όρια του συγκεκριμένου καταλύτη.

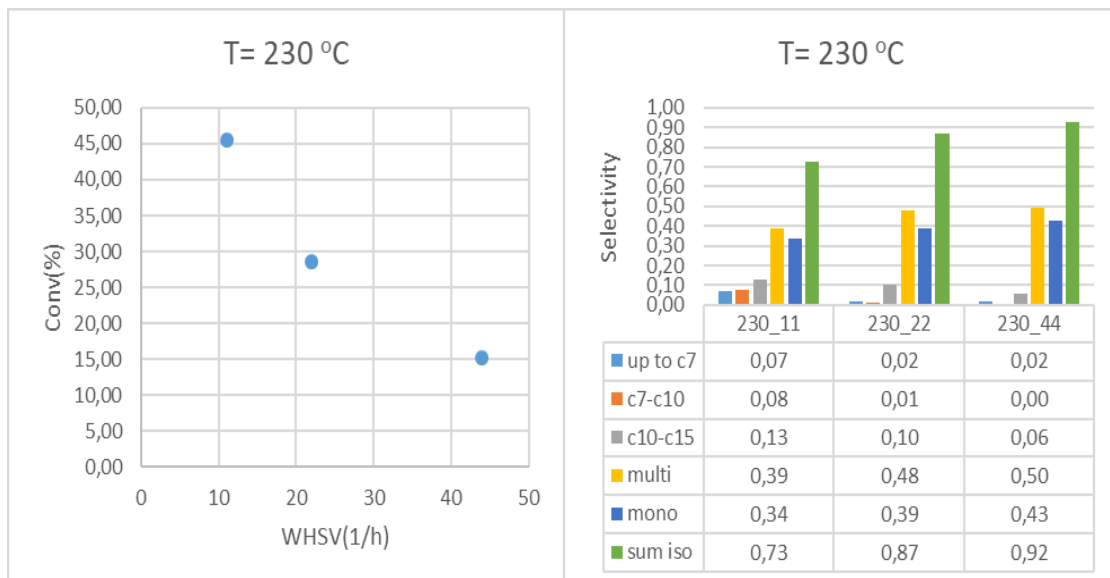
Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή και την εκλεκτικότητα για θερμοκρασία 210 °C δίνεται στο Σχήμα 47:



Σχήμα 47: Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/USY και θερμοκρασία 210 °C

Ο μικρός αριθμός διαφορετικών WHSV στα πειράματα στη συγκεκριμένη θερμοκρασία, σε συνδυασμό με την χαμηλή θερμοκρασία, η οποία είναι κοντά στο κάτω όριο λειτουργίας του καταλύτη, έδωσε ελάχιστη μεταβολή στην επιτυγχανόμενη μετατροπή δεκαεξανίου, λιγότερο από έξι μονάδες. Αντίστοιχα και η εκλεκτικότητα μοιάζει να είναι σχεδόν ίδια για τα δύο εξεταζόμενα WHSV.

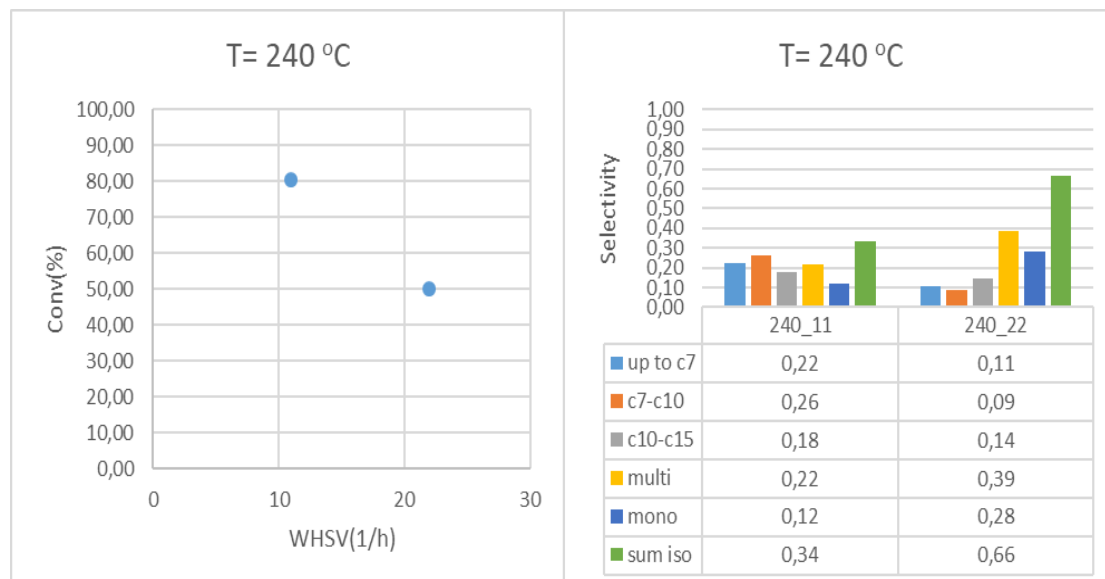
Η αντίστοιχη επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή και την εκλεκτικότητα σε θερμοκρασία 230 °C φαίνεται στο Σχήμα 48:



Σχήμα 48: Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/USY και θερμοκρασία 230 °C

Φαίνεται ότι για την συγκεκριμένη θερμοκρασία, που είναι μάλλον χαμηλή για τα δεδομένα του καταλύτη, η μετατροπή δεν μπορεί να υπερβεί το 50%, ανεξαρτήτως της επιλεγείσας ταχύτητας χώρου. Η μεταβολή της ταχύτητας χώρου από 11 σε 22 h⁻¹, χαρακτηρίζεται ως η πλέον ουσιώδης, καθώς μπορεί να μειώσει τη μετατροπή κατά 16,5% και ταυτόχρονα να αυξήσει την εκλεκτικότητα σε ισομερή του κ- δεκαεξανίου κατά 14 ποσοστιαίες μονάδες.

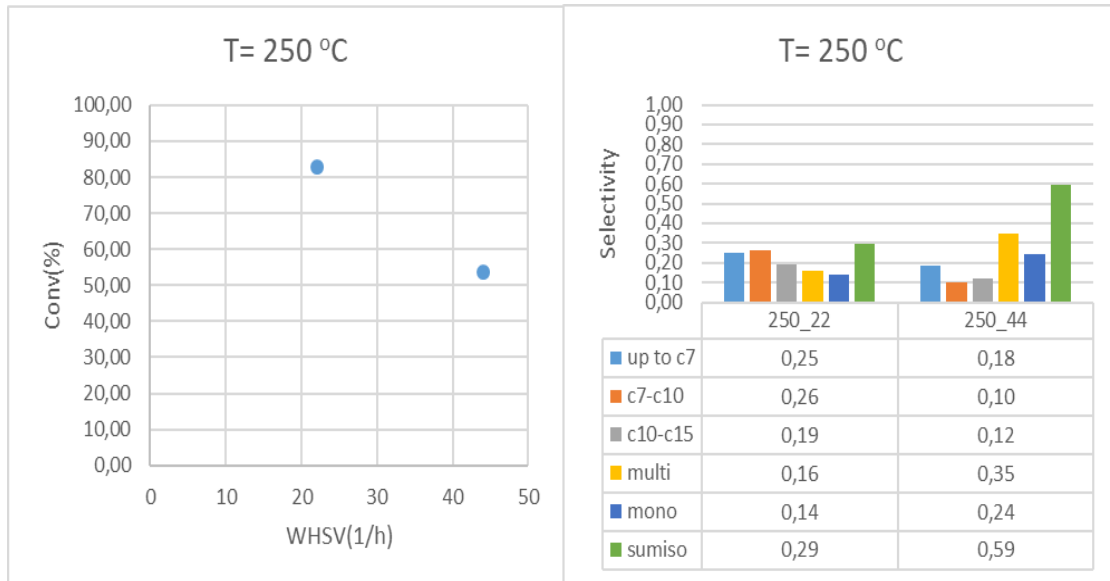
Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στα δύο εξεταζόμενα μεγέθη για θερμοκρασία 240 °C απεικονίζεται στο Σχήμα 49 που ακολουθεί:



Σχήμα 49: Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/USY και θερμοκρασία 240 °C

Στην υψηλότερη αυτή θερμοκρασία, η επίδραση της ταχύτητας χώρου είναι εντονότερη. Η αύξηση της από τις 11 στις 22 h⁻¹ οδηγεί σε μεταβολή της μετατροπής κατά 30%. Η εκλεκτικότητα, ως μέγεθος που επηρεάζεται περισσότερο από τις μεταβολές παραμέτρων δίνει διπλασιο ποσοστό ισομερών δεκαεξανίου αν διπλασιαστεί η ταχύτητα χώρου. Ταυτόχρονα, το αντίστοιχο ποσοστό της κλάσης ελαφρών και αερίων υποδιπλασιάζεται.

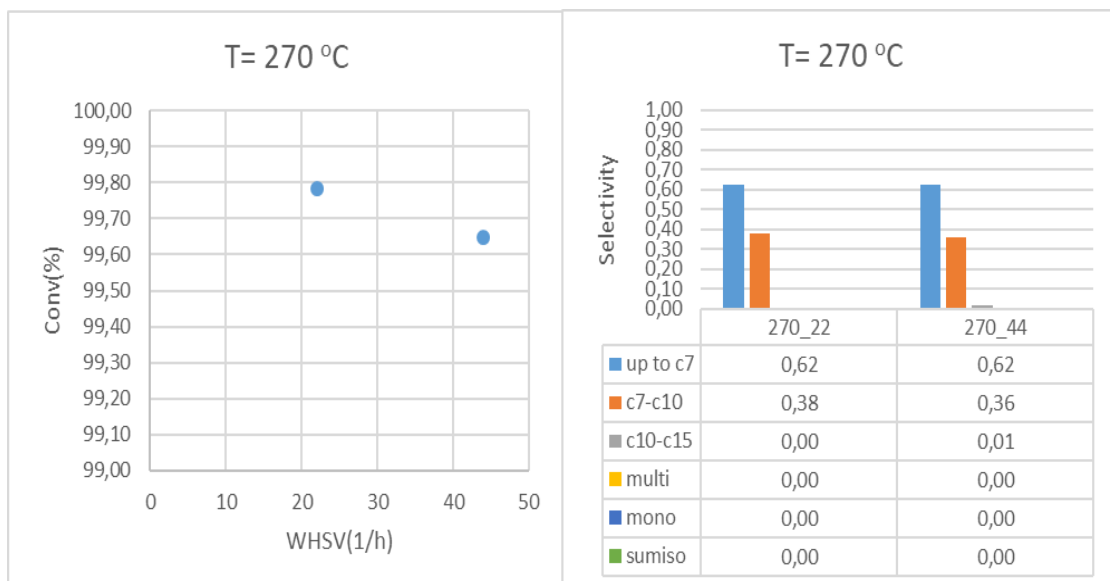
Για θερμοκρασία 250 °C, η επίδραση της ταχύτητας χώρου στα μεγέθη που ενδιαφέρουν φαίνεται στο Σχήμα 50:



Σχήμα 50: Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/USY και θερμοκρασία 250 °C

Και εδώ φαίνεται ότι η αύξηση της ταχύτητας χώρου οδηγεί σε μείωση της μετατροπής κατά 30 % περίπου, με τη διαφορά όμως ότι η αύξηση της πρώτης εδώ είναι διπλάσια σε σχέση με τις μετρήσεις σε θερμοκρασία 240 °C (από 22 σε 44 h⁻¹). Αντίστοιχα συμπεράσματα προκύπτουν και για τις εκλεκτικότητες. Το συνολικό ποσοστό διακλαδισμένων ισομερών του κ- δεκαεξανίου διπλασιάζεται με την αύξηση της ταχύτητας χώρου. Τα αέρια και τα ελαφριά παρουσιάζουν απρόσμενα μικρή μείωση με την αύξηση της ταχύτητας χώρου. Η επίδραση της ταχύτητας χώρου μοιάζει να είναι εντονότερη σε πιο ενδιάμεσες θερμοκρασίες.

Πριν το κλείσιμο της υποενότητας αυτής, δίνεται η επίδραση της ταχύτητας χώρου σε μετατροπή και εκλεκτικότητα, για θερμοκρασία 270 °C στο Σχήμα 51 που ακολουθεί:



Σχήμα 51: Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/USY και θερμοκρασία 270 °C

Τόσο η μετατροπή όσο και η εκλεκτικότητα μοιάζουν να παραμένουν σχεδόν αμετάβλητες από την αλλαγή του WHSV. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι η θερμοκρασία των 270 °C είναι κοντά στο άνω όριο του καταλύτη. Επειδή η θερμοκρασία είναι σημαντικότερη παράμετρος από την ταχύτητα χώρου, δεν επηρεάζεται η μετατροπή, ακόμα και μετά από αλλαγή της δεύτερης κατά 20 ποσοστιαίες μονάδες.

Επαληθεύεται και εδώ ότι η αύξηση της ταχύτητας χώρου προκαλεί μείωση της μετατροπής του κ- δεκαεξανίου και αύξηση των διακλαδισμένων ισομερών του για τους λόγους που έχουν ήδη αναφερθεί. Επιπλέον, τα πολυδιακλαδισμένα ισομερή του κ- δεκαεξανίου βρέθηκαν περισσότερα από τα μονοδιακλαδισμένα και σε αυτόν τον καταλύτη.

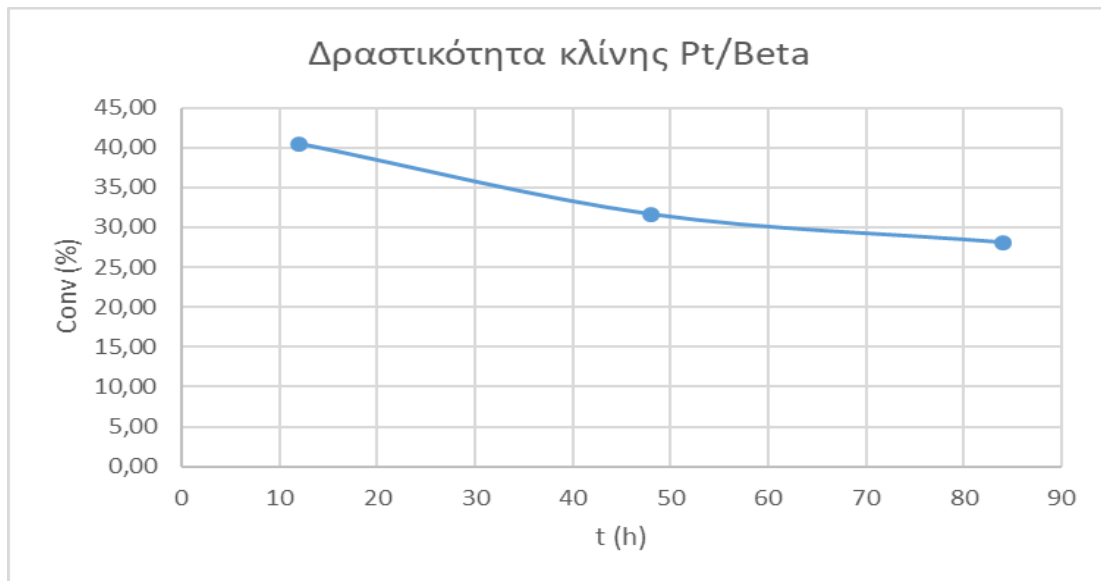
4.1.3. Τέταρτος Κύκλος πειραμάτων: Ο καταλύτης Pt/Beta

Ο τελευταίος από τους καταλύτες που μελετήθηκαν, ο Pt/Beta είναι επίσης μέλος της ζεολιθικής οικογένειας καταλυτών, με θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας λίγο χαμηλότερο (και στενότερο όπως φαίνεται) από αυτό της ζirkονίας. Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων γίνεται κατά τα πρότυπα που ακολουθήθηκαν και παραπάνω.

Ο Pt/Beta έδωσε αρκετά υψηλές μετατροπές, στις περισσότερες περιπτώσεις πάνω από 50%, ενώ αξιοσημείωτα υψηλές ήταν και οι εκλεκτικότητες στα διακλαδισμένα ισομερή του κ- δεκαεξανίου, σε αρκετές περιπτώσεις μεγαλύτερες από 80%. Από τη σκοπιά των μετατροπών και εκλεκτικότητων που δίνει επομένως, ο συγκεκριμένος καταλύτης μοιάζει να υπερέχει έναντι των άλλων δύο. Το βέλτιστο ζεύγος μετατροπής και εκλεκτικότητας βρέθηκε σε θερμοκρασία 290 °C και ταχύτητα χώρου 22 h⁻¹ για τον συγκεκριμένο καταλύτη, ίσο με 62 και 75 % αντίστοιχα, σε ελάχιστο προβάδισμα από το ζεύγος 55 και 80 % που αφορά θερμοκρασία 280 °C και ταχύτητα χώρου 11 h⁻¹.

1) Η δραστηριότητα του καταλύτη Pt/Beta σε συνάρτηση με τις ώρες πειράματος

Ο συγκεκριμένος πειραματικός κύκλος ήταν πιο βραχύς από τους άλλους δύο, διότι τα αποτελέσματα που έδωσε ήταν πολύ καλά, με αποτέλεσμα να μην χρειαστεί πληθώρα μετρήσεων. Για το λόγο αυτόν και τα πειράματα αναφοράς ήταν λιγότερα, έγιναν μόνο τρία. Οι συνθήκες αναφοράς ήταν θερμοκρασία ίση με 280 °C και ταχύτητα χώρου ίση με 22 h⁻¹, ενώ η πορεία των μετατροπών δεκαεξανίου στις συνθήκες αυτές, που συνδέεται με τη δραστηριότητα, δίδεται στο Σχήμα 52 που ακολουθεί:

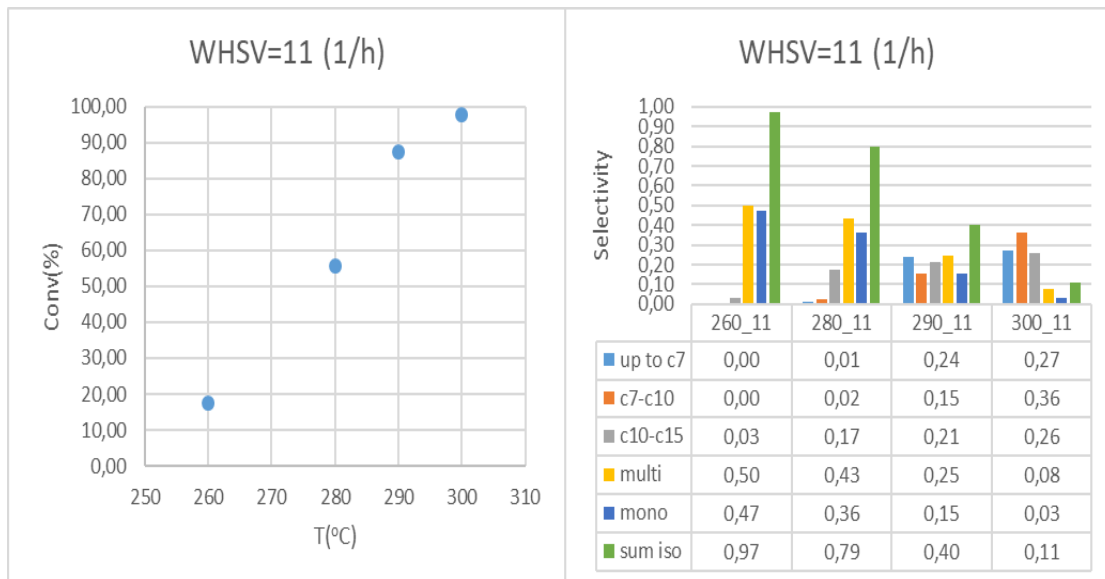


Σχήμα 52: Η δραστικότητα της κλίνης Pt/Beta εκφρασμένη σε όρους μετατροπής ως συνάρτηση των πειραματικών ωρών

Παρά το μικρό αριθμό δεδομένων, είναι εμφανές ότι εντός 50 πειραματικών ωρών επέρχεται αρχικά μια πτώση στη δραστικότητα, η οποία τείνει να σταθεροποιηθεί στη συνέχεια και φθίνει με μικρότερο ρυθμό. Γενικά, η αποδραστικοποίηση της τάξεως του 30,5% περίπου από την πρώτη έως την τελευταία μέτρηση μέσα στο δεδομένο χρονικό διάστημα είναι σχετικά έντονη. Έτσι, θα είχε ενδιαφέρον να εξεταστεί και η συμπεριφορά τουλάχιστον μέχρι τις 100 πρώτες ώρες, όπως έγινε στους δύο προηγούμενους καταλύτες για να εξαχθεί κάποιο ασφαλέστερο συμπέρασμα.

2) Η επίδραση της θερμοκρασίας σε μετατροπή και εκλεκτικότητα του καταλύτη Pt/Beta

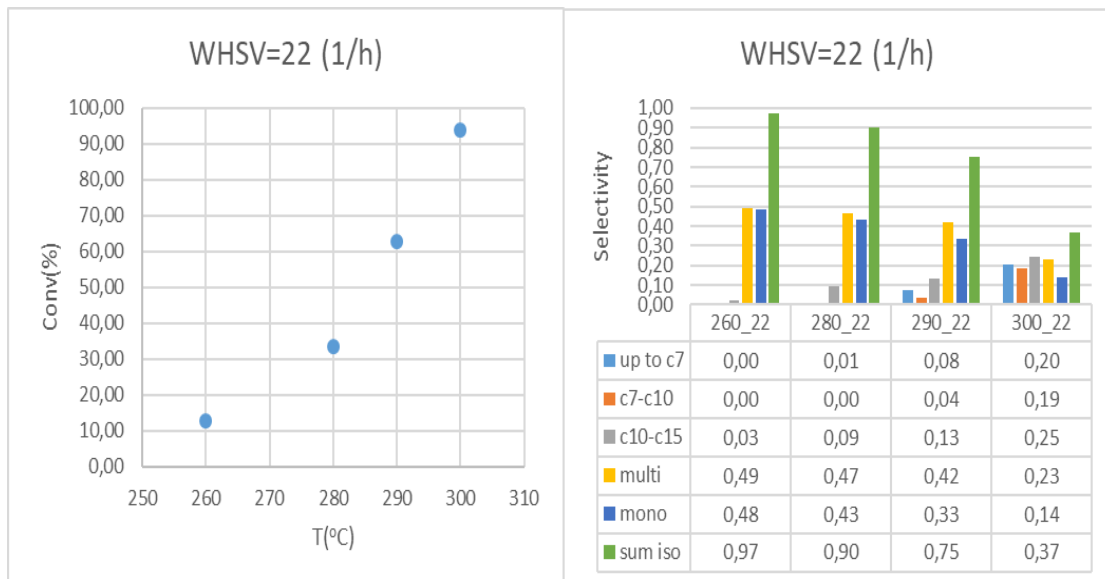
Διατηρώντας σταθερή κάθε φορά την ταχύτητα χώρου, διερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στις επιδόσεις του καταλύτη κατά τα γνωστά. Πειράματα σε ίδιες συνθήκες ομαδοποιήθηκαν και εδώ προς διευκόλυνση της ανάλυσης. Τα αποτελέσματα μετατροπής και εκλεκτικότητας για $WHSV = 11h^{-1}$ δίνονται στο Σχήμα 53 παρακάτω:



Σχήμα 53: Η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/Beta και ταχύτητα χώρου 11 h⁻¹

Ενδιαφέρον στοιχείο εδώ είναι το ότι τα τέσσερα πειραματικά σημεία είναι πρακτικά συννευθιακά, με εξαίρεση ίσως ένα. Με βάση αυτό φαίνεται ότι αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 °C οδηγεί σε 20% περίπου αύξηση της μετατροπής, ενώ η ισχυρή επίδραση της αλλαγής θερμοκρασίας στη μετατροπή είναι εδώ εμφανής, παρά την χαμηλή ταχύτητα χώρου. Οι εκλεκτικότητες σε ελαφριά προϊόντα είναι γενικώς σε χαμηλά επίπεδα, ενώ οι αντίστοιχες των ισομερών δεκαεξανίου διατηρούνται σε ικανοποιητικά επίπεδα ακόμα και σε υψηλές για τα δεδομένα του καταλύτη θερμοκρασίες και στη χαμηλή ταχύτητα χώρου των 10 h⁻¹. Η μεταβολή θερμοκρασίας από τους 280 στους 290 °C είναι η πλέον ουσιώδης, καθώς δίνει, κατά παράβαση της προαναφερθείσας συννευθιακότητας, 30% αύξηση μετατροπής του δεκαεξανίου, ραγδαία αύξηση ελαφρών και αερίων, αλλά και υποδιπλασιασμό του ποσοστού των επιθυμητών ισομερών.

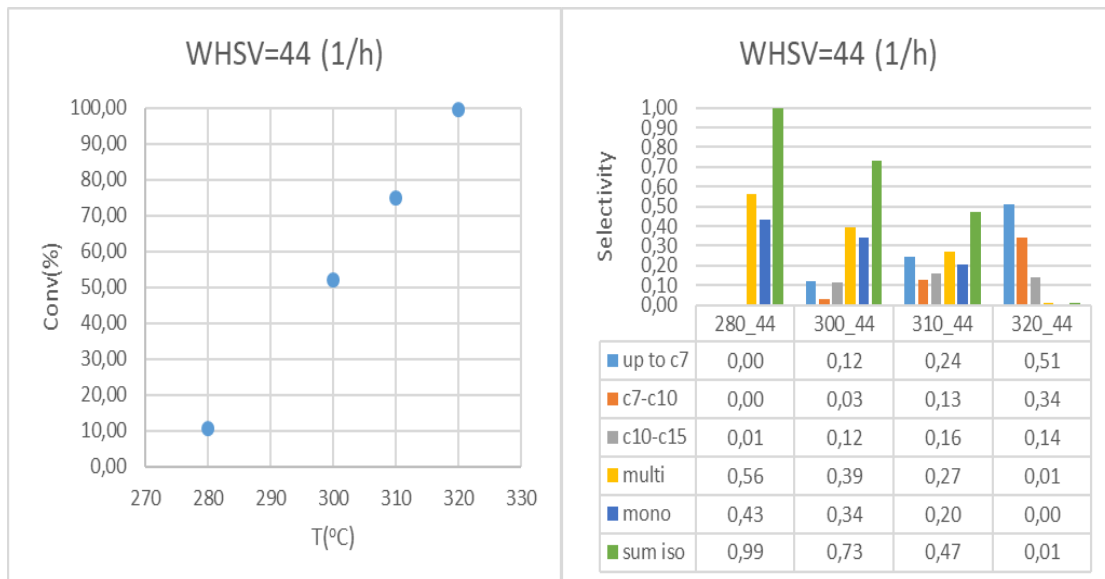
Αντίστοιχα αποτελέσματα για WHSV= 22h⁻¹ παρουσιάζονται στο Σχήμα 54 παρακάτω:



Σχήμα 54: Η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/Beta και ταχύτητα χώρου 22 h⁻¹

Η γραμμικότητα στο διάγραμμα θερμοκρασίας – μετατροπής δεν είναι τόσο εμφανής εδώ, ειδικά στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, ωστόσο γενικά η κλίση είναι πιο απότομη σε σχέση με αυτήν στο Σχήμα 53. Αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 °C οδηγεί εδώ σε αύξηση 25-30% στη μετατροπή του δεκαεξανίου. Σε αυτήν την υψηλότερη ταχύτητα χώρου φαίνεται ότι τα ελαφριά προϊόντα σχάσης είναι ακόμη λιγότερα και μόνο τα βαρύτερα από αυτά (c10-c15) ξεπερνούν το 20% ως ποσοστό μάζας επί του συνόλου σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία. Τα ισομερή δεκαεξανίου παραμένουν σε υψηλά επίπεδα, με τα πολυδιακλαδισμένα να επικρατούν σταθερά. Η μετάβαση από τους 290 στους 300 °C είναι αυτή που οδηγεί στις κυριότερες ανακατατάξεις προϊόντων και στη μέγιστη αύξηση μετατροπής.

Τα αποτελέσματα για WHSV= 44h⁻¹ παρουσιάζονται στο Σχήμα 55 παρακάτω:



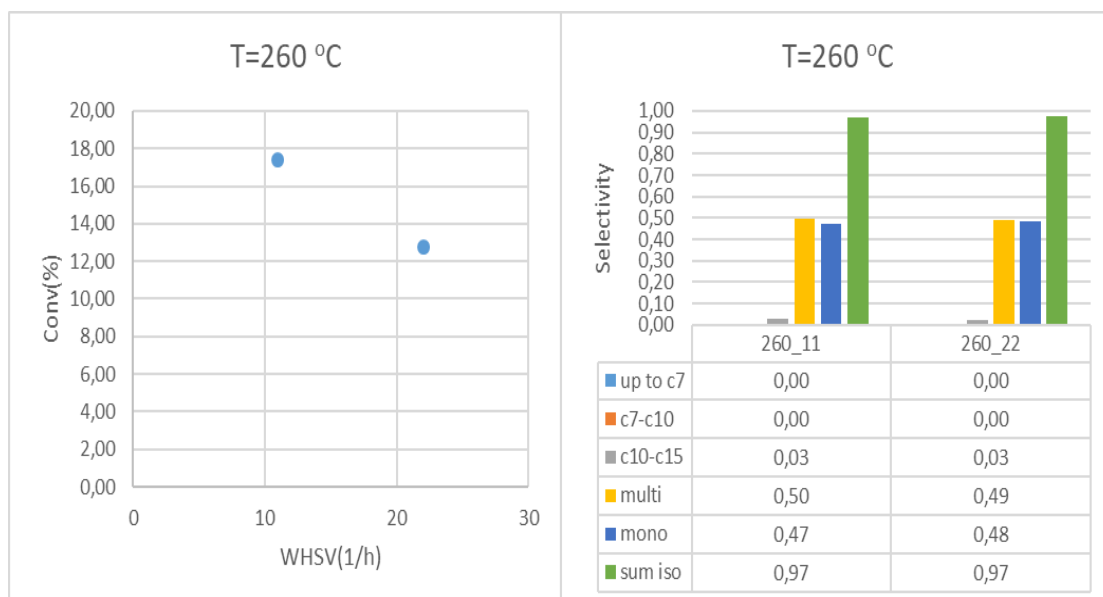
Σχήμα 55: Η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/Beta και ταχύτητα χώρου 44 h⁻¹

Από το Σχήμα 55 εξάγεται ότι η αύξηση κατά 10 °C οδηγεί σε 25 % περίπου υψηλότερη μετατροπή. Σε σχέση με τις εκλεκτικότητες, μέχρι και τους 310 °C υπάρχει μια σχετικά ομαλή μεταβολή στις τιμές ανά κλάση, ενώ από τους 320 °C η ισομερίωση του δεκαεξανίου περιορίζεται αισθητά και η σχάση κυριαρχεί.

Επιβεβαιώνεται και εδώ πειραματικά ότι η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της μετατροπής του κ- δεκαεξανίου και μείωση των διακλαδισμένων ισομερών του. Επίσης, η επίδραση της θερμοκρασίας είναι και στον καταλύτη αυτό πιο έντονη στην ενδιάμεση ταχύτητα χώρου των 22 h⁻¹.

3) Η επίδραση της ταχύτητας χώρου σε μετατροπή και εκλεκτικότητα του καταλύτη Pt/Beta

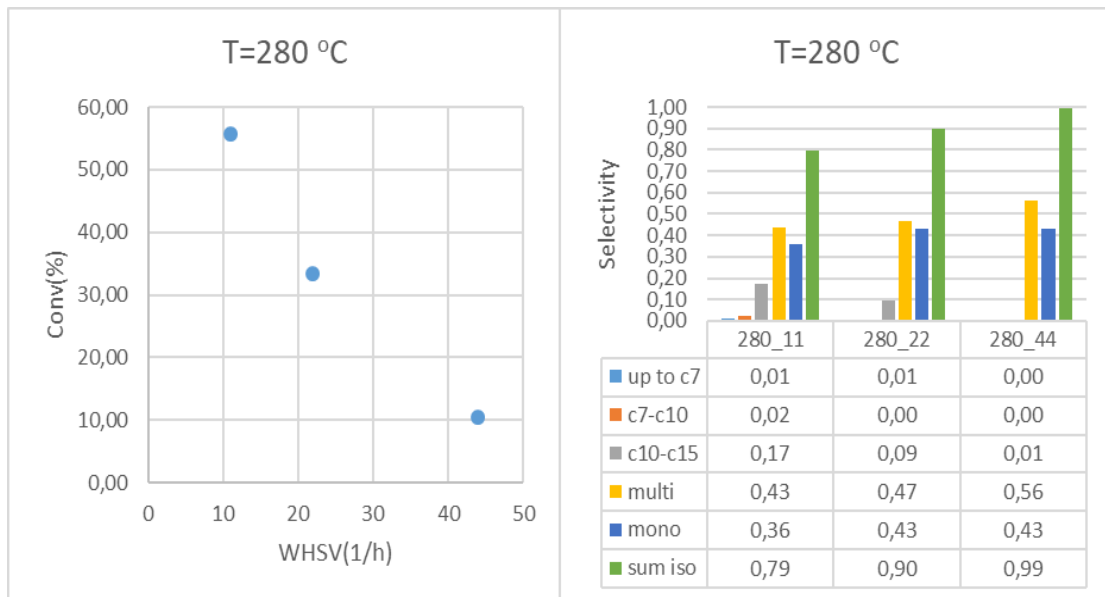
Έγινε ομαδοποίηση σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε ίδιες συνθήκες και μελετήθηκε η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή και την εκλεκτικότητα προϊόντων. Δύο από τις έξι συνολικά διαφορετικές θερμοκρασίες που μελετήθηκαν σε αυτόν τον πειραματικό κύκλο αντιστοιχούσαν σε πειράματα σε μία μόνο ταχύτητα χώρου. Τα πειράματα αυτά ήταν σε θερμοκρασίες 310 και 320 °C και σε WHSV 44 h⁻¹ αντίστοιχα, και έγιναν κυρίως με στοχο την εύρεση του άνω θερμοκρασιακού ορίου λειτουργίας του καταλύτη. Οι μετατροπές του κ- δεκαεξανίου σε αυτά ήταν 75,01 και 99,55 % αντίστοιχα, ενώ οι εκλεκτικότητες σε συνολικά διακλαδισμένα ισομερή ήταν 47,27 και 1,09 % αντίστοιχα. Συμπερασματικά, η θερμοκρασία των 320 °C φαίνεται ότι είναι το άνω θερμοκρασιακό όριο του συγκεκριμένου καταλύτη. Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στα μεγέθη που ενδιαφέρουν (μετατροπή και εκλεκτικότητα) για θερμοκρασία 260 °C παρουσιάζεται στο Σχήμα 56:



Σχήμα 56: Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/Beta και θερμοκρασία 260 °C

Σχετικά με τη μετατροπή, η επίδραση της ταχύτητας χώρου μοιάζει να είναι πρακτικά αμελητέα σε θερμοκρασίες χαμηλές σε σχέση με τα θερμοκρασιακά όρια του συγκεκριμένου καταλύτη. Εν προκειμένω, η απόκλιση είναι μόλις στο 4,5% σε μετατροπές δεκαεξανίου κάτω από 20%. Αντίστοιχη είναι και η εικόνα για τις εκλεκτικότητες, όπου η μέγιστη απόκλιση ανά κλάση προϊόντων είναι 1%. Η απουσία ελαφρών προϊόντων σχάσης στις εξεταζόμενες συνθήκες αποτελεί το κλειδί για τη δικαιολόγηση αυτής της συμπεριφοράς.

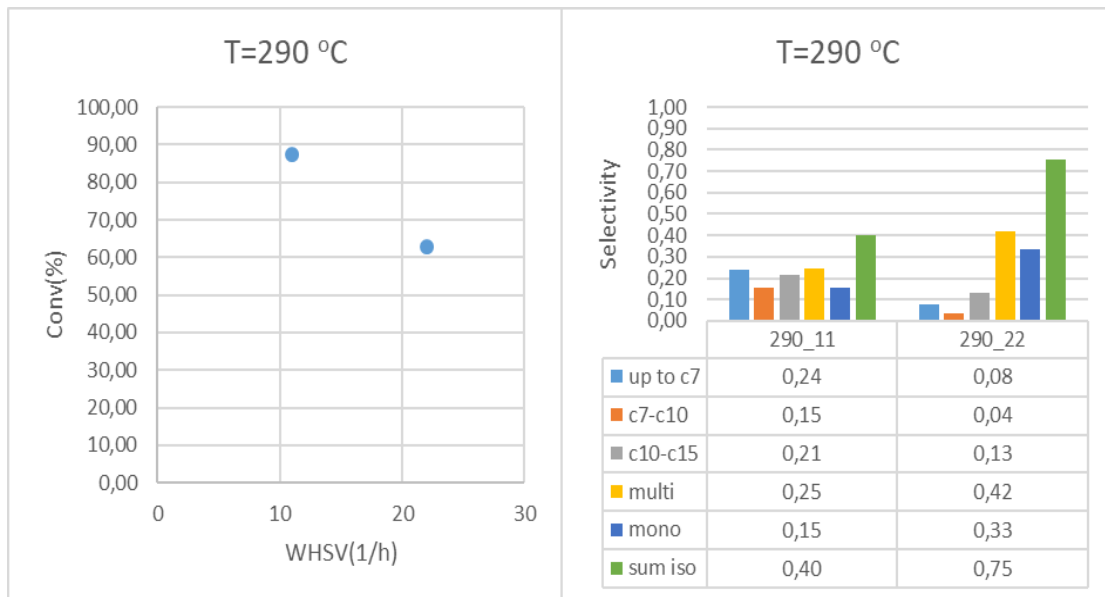
Παρόμοια αποτελέσματα επίδρασης της ταχύτητας χώρου για θερμοκρασία 280 °C παρατίθενται στο Σχήμα 57:



Σχήμα 57: Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/Beta και θερμοκρασία 280 °C

Στη συγκεκριμένη θερμοκρασία αρχίζουν να λαμβάνονται μερικά ικανοποιητικά ζεύγη μετατροπής κ- δεκαεξανίου και εκλεκτικότητας σε διακλαδισμένα ισομερή αυτού. Η συσχέτιση μετατροπής και ταχύτητας χώρου δίνει και εδώ σημεία σχεδόν συνευθειακά. Κάθε αύξηση του WHSV κατά 10 μονάδες οδηγεί σε μείωση της μετατροπής κατά 15-20% περίπου. Οι εκλεκτικότητες μεταβάλλονται και αυτές με ήπιο ρυθμό και με σχετικά σταθερό τρόπο ανάμεσα στις τρεις διαφορετικές ταχύτητες χώρου. Η μέγιστη απόκλιση που παρατηρείται στο άθροισμα ισομερών είναι 11% και εμφανίζεται κατά τη μετάβαση από την ταχύτητα χώρου 11 σε αυτήν των 22 h⁻¹. Η επίδραση μοιάζει εδώ να αρχίζει να γίνεται σημαντική.

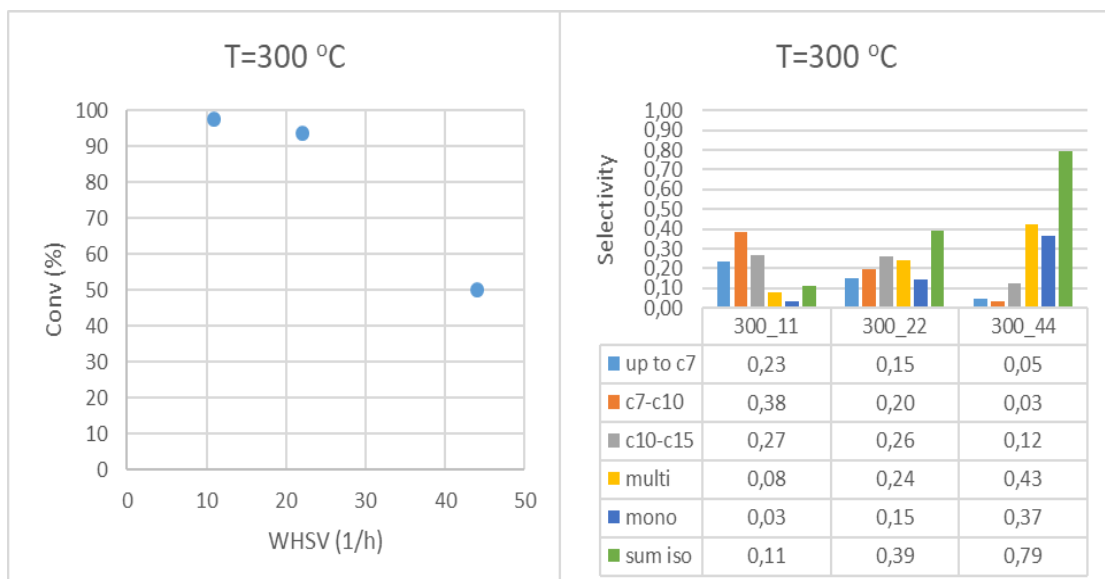
Προχωρώντας στη θερμοκρασία των 290 °C, παρουσιάζεται στο Σχήμα 58 η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή και την εκλεκτικότητα:



Σχήμα 58: Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/Beta και θερμοκρασία 290 °C

Εδώ, αν και εξετάζονται μόνο δύο διαφορετικές ταχύτητες χώρου είναι εμφανές ότι η επίδραση αρχίζει να γίνεται πιο έντονη. Αλλαγή του WHSV κατά 10 μονάδες, οδηγεί σε μείωση μετατροπής κατά 25 με 30 περίπου. Σε σχέση με τις εκλεκτικότητες, τα ελαφριά προϊόντα σχάσης μεταβάλλονται ουσιωδώς κατά την αύξηση της ταχύτητας χώρου από 11 σε 22 h⁻¹, όπως και τα ισομερή του δεκαεξανίου. Η απόκλιση στα τελευταία είναι 35% ανάμεσα στα δύο εξεταζόμενα WHSV.

Τέλος, τα αποτελέσματα επίδρασης της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα ανά κλάση προϊόντων για θερμοκρασία 300 °C δίδονται στο Σχήμα 59:



Σχήμα 59: Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή κ- δεκαεξανίου και την εκλεκτικότητα προϊόντων για τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/Beta και θερμοκρασία 300 °C

Στη θερμοκρασία αυτήν, που είναι υψηλή για τα δεδομένα αυτού του ζεολιθικού καταλύτη, φαίνεται ότι για την μεν μετατροπή, η αύξηση της ταχύτητας χώρου από 22 σε 44 h⁻¹ είναι ικανή να μεταβάλλει τη μετατροπή κατά 42 % περίπου. Αντιθέτως, η αύξηση από 11 σε 22 h⁻¹ μειώνει τη μετατροπή μόλις κατά 4%. Παραπλήσια αποτελέσματα ελήφθησαν και για τον καταλύτη Ni/WO₃/ZrO₂ στην υψηλότερη θερμοκρασία που αυτός ελέγχθηκε, τους 340 °C. Παρόμοια είναι και η επίδραση στην εκλεκτικότητα, καθώς όπως φαίνεται, η αύξηση της ταχύτητας χώρου από 22 σε 44 h⁻¹ ωθεί την εκλεκτικότητα σε ισομερή δεκαεξανίου από το 39 στο 79%. Ο καταλύτης Pt/Beta είναι πολύ εκλεκτικός στα ισομερή του δεκαεξανίου, ακόμη και σε θερμοκρασίες υψηλές για τα δεδομένα του.

Αύξηση της ταχύτητας χώρου προκαλεί μείωση στη μετατροπή και αύξηση στην εκλεκτικότητα σε ισομερή δεκαεξανίου. Ο συγκεκριμένος καταλύτης δεν αποτελεί εξαίρεση στον κανόνα αυτόν. Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στον Pt/Beta γίνεται εντονότερη όσο η θερμοκρασία αυξάνεται γενικά, καθώς κορυφώνεται στη θερμοκρασία των 300 °C, η οποία είναι και η μέγιστη που εξετάζεται εδώ. Αναμένεται ωστόσο σε υψηλότερες θερμοκρασίες να παύει να είναι τόσο έντονη η επίδραση.

4.1.4. Έλεγχος Κινητικής αντίδρασης και μια πρώτη εκτίμηση κινητικών παραμέτρων

Το απλοποιημένο Διάγραμμα που αναλύθηκε σε προηγούμενη ενότητα, απαντάται στη βιβλιογραφία και χρησιμοποιείται στα πλαίσια της συγκεκριμένης Διπλωματικής εργασίας, χρησιμοποιεί τη θεώρηση ότι το σύστημα περιγράφεται από μία αντίδραση πρώτης τάξης που δείχνει τη μετάβαση από το κ- δεκαεξανίο στα προϊόντα αυτού. Με βάση τη θεώρηση αυτή, χαράχθηκαν διαγράμματα Arrhenius, τα οποία είναι γραμμικοποιημένα και δείχνουν την εξάρτηση της κινητικής σταθεράς k' (ως προς μάζα καταλύτη) από τη θερμοκρασία. Από το ισοζύγιο μάζας $k' \cdot \tau' = \ln \frac{1}{1-x_A}$, με χρήση των ημερήσιων πειραματικών μετατροπών δεκαεξανίου και της σχέσης $\tau' = \frac{mk}{Q}$, όπου mk η μάζα καταλύτη και Q η ογκομετρική παροχή της υγρής φάσης (καθώς έγινε η παραδοχή ότι η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε αυτήν) ελήχθησαν οι σταθερές k' για κάθε πειραματική ημέρα και καταλύτη. Εν συνεχεία, από τη σχέση του Arrhenius, $\ln k' = \ln k_0' + \frac{1}{T} * \frac{(-Ea)}{R}$, με γνωστή τη θερμοκρασία T του κάθε πειράματος σε K, χαράχθηκαν τα διαγράμματα $\ln k' = f(1/T)$. Από την κλίση και την αποτέμνουσα των ευθειών έγινε εκτίμηση για τις παραμέτρους Ea (ενέργεια ενεργοποίησης) και k₀' (προ- λογαριθμικός όρος).

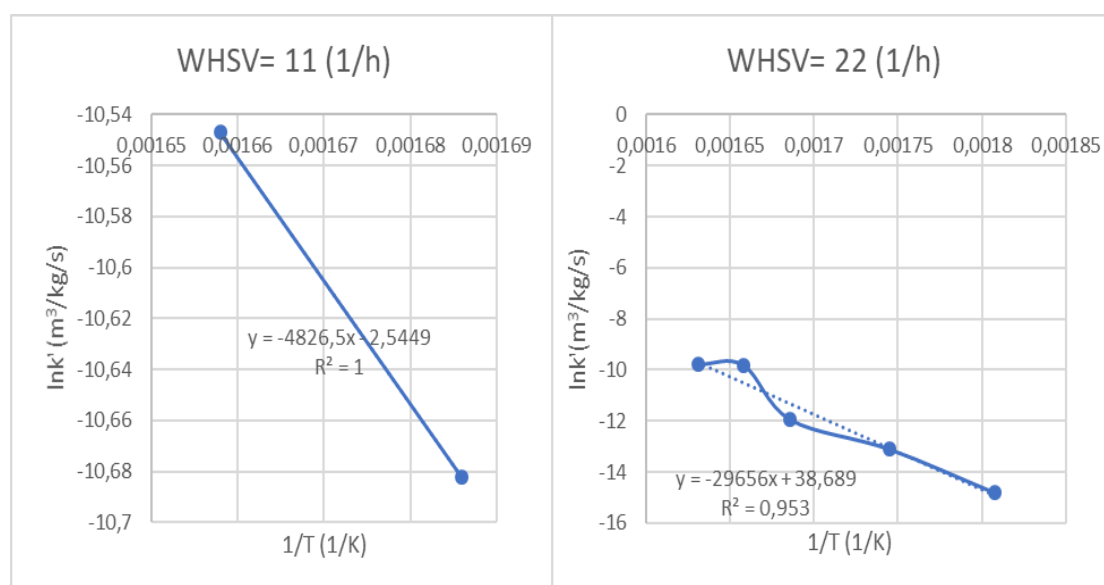
Για τον έλεγχο της κινητικής πρώτης τάξης, το ισοζύγιο μάζας τροποποιήθηκε στην ακόλουθη μορφή: $\ln(1 - x_A) = \frac{-k \cdot mk}{Q}$. Η συγκεκριμένη μορφή προκύπτει αν γίνει θεώρηση πρώτης τάξης και ελέγχεται κατά πόσον επιτυγχάνεται καλή προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων x_A υπό δεδομένη ογκομετρική ροή Q (που εξαρτάται από την ταχύτητα χώρου WHSV). Από τα γραμμικά διαγράμματα $\ln(1-x_A) = f(1/Q)$ και την κλίση αυτών, βρίσκεται και παλι η σταθερά k', με απαίτηση η αποτέμνουσα να διέρχεται από το σημείο (0,0). Η συμφωνία (ή όχι) της τιμής του k' που υπολογίζεται μέσω της κλίσης με αυτήν που υπολογίζεται από το ισοζύγιο, όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, αποτελεί επίσης ένδειξη αν η αντίδραση είναι, με ικανοποιητική προσέγγιση, πρώτης τάξης.

Ακολούθως, γίνεται η παρουσίαση των διαγραμμάτων Arrhenius σε όλες τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν ανά ταχύτητα χώρου WHSV, καθώς και των αντίστοιχων διαγραμμάτων για

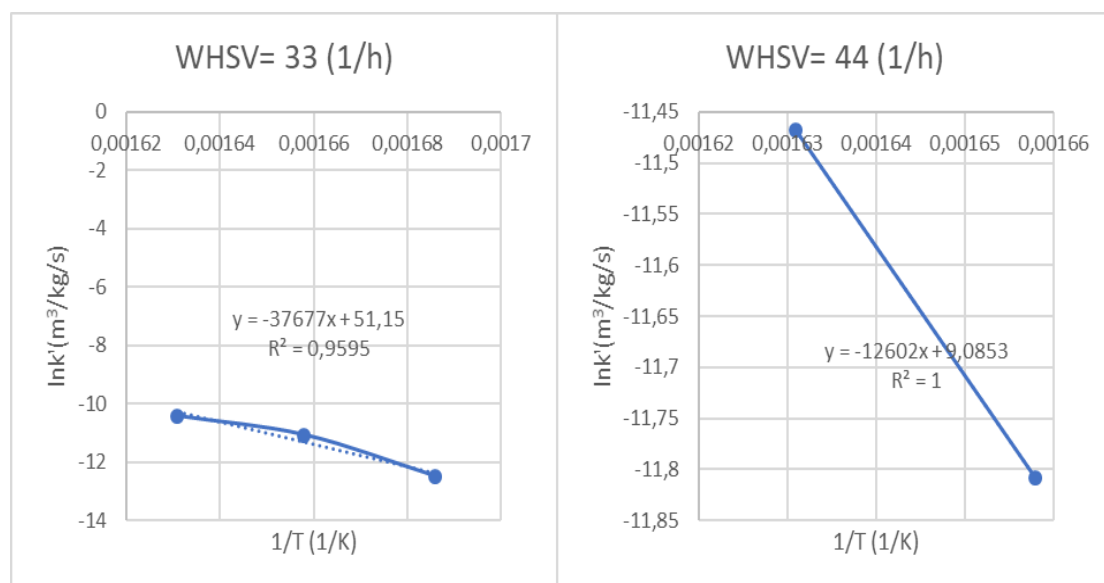
έλεγχο της κινητικής πρώτης τάξης σε όλες τις ταχύτητες χώρου ανά θερμοκρασία, για κάθε καταλύτη. Στην περίπτωση του καταλύτη ζirkονίας, χρησιμοποιήθηκαν και πάλι μόνο τα αποτελέσματα του δεύτερου πειραματικού κύκλου, με εξαίρεση αυτά των πειραμάτων σε θερμοκρασίες 330 και 340 °C και ταχύτητα χώρου 44 h⁻¹.

1) Πρώτος Κύκλος πειραμάτων: Ο καταλύτης Ni/WO₃/ZrO₂

Στα Σχήματα 60 και 61 φαίνονται τα διαγράμματα Arrhenius για τον πρώτο πειραματικό κύκλο σε καταλύτη ζirkονίας, κάθε ένα σε διαφορετική ταχύτητα χώρου. Ο καταλύτης αυτός, όπως έχει ήδη συζητηθεί, παρουσιάζει μια ιδιαίτερη συμπεριφορά, καθώς εμφανίζει αύξηση δραστηριότητας ακολουθούμενη από μείωση («καμπάνα»). Για το λόγο αυτόν, η προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων είναι χειρότερη από αυτήν στους δύο άλλους καταλύτες.



Σχήμα 60: Διαγράμματα Arrhenius επίδρασης θερμοκρασίας σε καταλύτη Ni/WO₃/ZrO₂ και ταχύτητες χώρου 11 και 22 h⁻¹



Σχήμα 61: Διαγράμματα Arrhenius επίδρασης θερμοκρασίας σε καταλύτη Ni/WO₃/ZrO₂ και ταχύτητες χώρου 33 και 44 h⁻¹

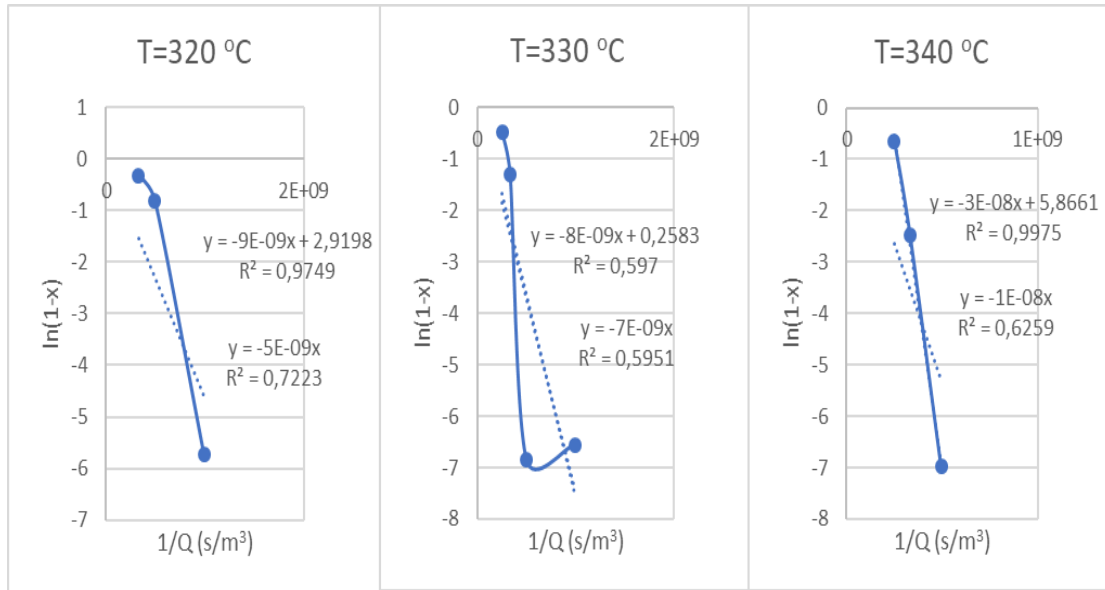
Οι κινητικές παράμετροι που εξήχθησαν από τα διαγράμματα αυτά δίνονται στον Πίνακα 36. Σημειώνεται πως ο εν λόγω Πίνακας περιλαμβάνει τις προκύπτουσες τιμές μόνο από τα γραφήματα για WHSV 22 και 33 h⁻¹, οι οποίες είναι κάπως κοντά μεταξύ τους. Οι μεν τιμές από το γράφημα WHSV= 11 h⁻¹ απορρίφθηκαν διότι οι μετατροπές ήταν και οι δύο κοντά στο 100, ενώ οι δε τιμές από το γράφημα WHSV= 44 h⁻¹ απορρίφθηκαν επειδή οι τιμές μετατροπής ήταν επίσης κοντινές μεταξύ τους και μόνο δύο επίσης. Γενικώς, σε υψηλές ροές η προσαρμογή φαίνεται ότι δεν είναι τόσο καλή όσο στις χαμηλές, όπως θα δειχθεί και για τους άλλους δύο καταλύτες.

Πίνακας 36: Οι παράμετροι k₀' και E_a που προέκυψαν από τα Διαγράμματα Arrhenius σε καταλύτη Ni/WO₃/ZrO₂ και ταχύτητες χώρου 22, 33 h⁻¹

WHSV= 22 (1/h)	Ea/R	R const C16 (J/kg/K)	Ea (J/kg)	lnk ₀ '	ko' (m³/kg/s)	Ea (J/mol)
	29656	36,72	1088853	38,69	6,34E+16	246559,98
WHSV= 33 (1/h)	Ea/R	R const C16 (J/kg/K)	Ea (J/kg)	lnk ₀ '	ko' (m³/kg/s)	Ea (J/mol)
	37677	36,72	1383354	51,15	1,64E+22	313246,58

Από τα Σχήματα 60 και 61 φαίνεται ότι η προσαρμογή είναι μέτρια προς καλή, εφόσον ο συντελεστής R² διατηρείται γενικά πάνω από 92%. Από τον Πίνακα 35 παρατηρείται ότι προκύπτουν ιδιαίτερα υψηλές τιμές k₀, πιθανότατα λόγω αφομοίωσης σε αυτό του όρου της πίεσης στο ισοζύγιο, ενώ για την ενέργεια ενεργοποίησης οι τιμές κυμαίνονται γενικά από 245.000 μέχρι 315.000 J/mol.

Ακολουθεί το Σχήμα 62, στο οποίο παρουσιάζονται τα διαγράμματα για έλεγχο της κινητικής πρώτης τάξης για τον πρώτο πειραματικό κύκλο και καταλύτη ζιρκονίας, σε κάποιες από τις διαφορετικές θερμοκρασίες που έγιναν πειράματα. Αναλυτικότερα, λόγω εμφάνισης των ίδιων πρακτικών δυσκολιών που παρουσιάστηκαν και στην επίδραση της ταχύτητας χώρου, στην ενότητα 4.1.1., τα διαγράμματα εδώ αφορούν μόνο τις θερμοκρασίες από 320 °C και πάνω. Η προσαρμογή εδώ είναι μάλλον μέτρια προς κακή, δείγμα του ότι οι παραδοχές για αντίδραση στην υγρή φάση και πρώτης τάξης πιθανότατα δεν ισχύουν στο συγκεκριμένο καταλύτη, ειδικά στις εξεταζόμενες υψηλές θερμοκρασίες. Τονίζεται ότι στις περιπτώσεις όπου η προκύπτουσα ευθεία δεν βρέθηκε να έχει αποτέμνουσα στο σημείο (0,0) τα k' δεν προκύπτουν από την κλίση αυτής, αλλά από την κλίση της καλύτερης δυνατής ευθείας που προσαρμόζεται στα πειραματικά δεδομένα και διέρχεται κατ' ανάγκη από την αρχή των αξόνων.



Σχήμα 62: Διαγράμματα για έλεγχο της κινητικής. Επίδραση ταχύτητας χώρου σε καταλύτη Ni/WO₃/ZrO₂ και θερμοκρασίες 320, 330 και 340 °C

Στον Πίνακα 37 παρακάτω δίνεται η κινητική σταθερά k' για κάθε μια από τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες στο συγκεκριμένο κύκλο πειραμάτων:

Πίνακας 37: Οι κινητικές σταθερές k' , όπως αυτές προέκυψαν από τα Διαγράμματα ελέγχου της κινητικής σε καταλύτη Ni/WO₃/ZrO₂ και σε θερμοκρασίες 280, 300, 320, 330 και 340 °C

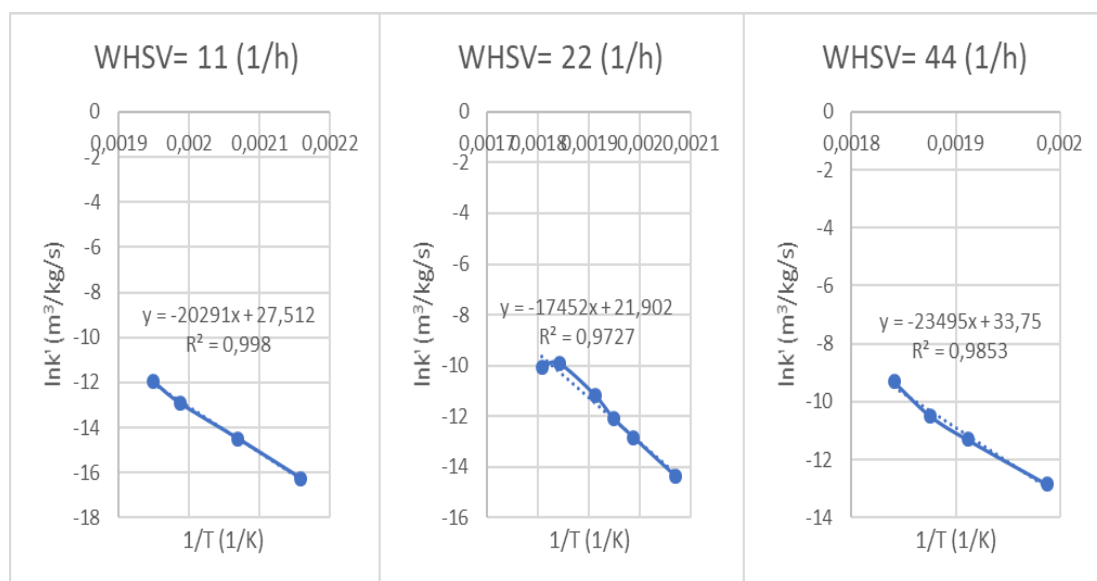
T= 320 °C	$k' \cdot m_k$	m_k (kg)	k' (m ³ /kg/s)
	5,00E-09	2,52E-04	1,98E-05
T= 330 °C	$k' \cdot m_k$	m_k (kg)	k' (m ³ /kg/s)
	7,00E-09	2,52E-04	2,78E-05
T= 340 °C	$k' \cdot m_k$	m_k (kg)	k' (m ³ /kg/s)
	1,00E-08	2,52E-04	3,97E-05

Από το Σχήμα 62 φαίνεται ότι ειδικά στις υψηλότερες θερμοκρασίες (και ροές) οι ευθείες που περνούν από την αρχή των αξόνων δεν εμφανίζουν καθόλου καλή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα και για το λόγο αυτόν, οι υπολογισμένες κλίσεις αυτών, και άρα και οι σταθερές k' του Πίνακα 36 φαίνεται να αποκλίνουν από αυτές που υπολογίστηκαν μέσω ισοζυγίων. Η απόκλιση είναι σχετικά έντονη στη θερμοκρασία των 320 °C και διατηρείται ή μειώνεται ελαφρώς και για τις δύο υψηλότερες, κατά κύριο λόγο σε ταχύτητες χώρου 33 και 44 h⁻¹. Ο Πίνακας 36 δείχνει ότι τα k' εμφανίζουν γενικά αυξητική τάση όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, όπως προβλέπεται από την εξίσωση Arrhenius.

2) Τρίτος Κύκλος πειραμάτων: Ο καταλύτης Pt/USY

Όμοια με παραπάνω, παρουσιάζονται εδώ τα Διαγράμματα Arrhenius, για τις τρεις διαφορετικές εξεταζόμενες ταχύτητες χώρου στον καταλύτη Pt/USY, 11, 22 και 44 h⁻¹, στο Σχήμα 63. Οι υψηλοί, πάνω από 97%, συντελεστές συσχέτισης που προκύπτουν για το συγκεκριμένο καταλύτη είναι ενδεικτικοί της καλής προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων, της ικανοποιητικής προσέγγισης συμπεριφοράς πρώτης τάξης και της

επαλήθευσης της θεώρησης αντίδρασης στην υγρή φάση (λόγω και των χαμηλότερων θερμοκρασιών πειραμάτων).



Σχήμα 63: Διαγράμματα Arrhenius επίδρασης θερμοκρασίας σε καταλύτη Pt/USY και ταχύτητες χώρου 11, 22 και 44 h⁻¹

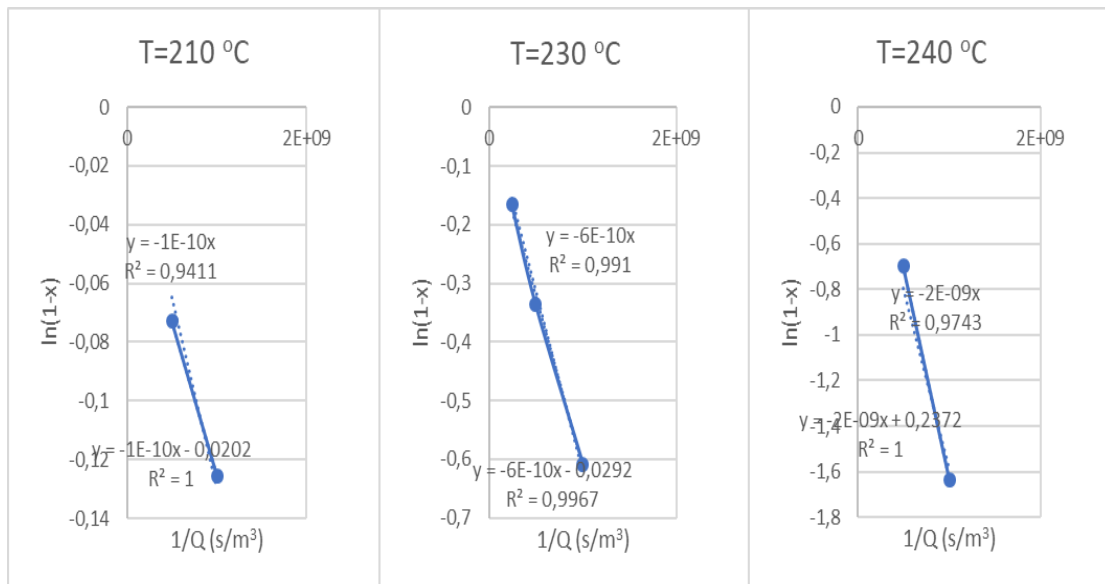
Οι Κινητικές παράμετροι που προέκυψαν δίνονται παρακάτω, στον Πίνακα 38 που ακολουθεί:

Πίνακας 38: Οι παράμετροι k_0' και E_a που προέκυψαν από τα Διαγράμματα Arrhenius σε καταλύτη Pt/USY και ταχύτητες χώρου 11, 22 και 44 h⁻¹

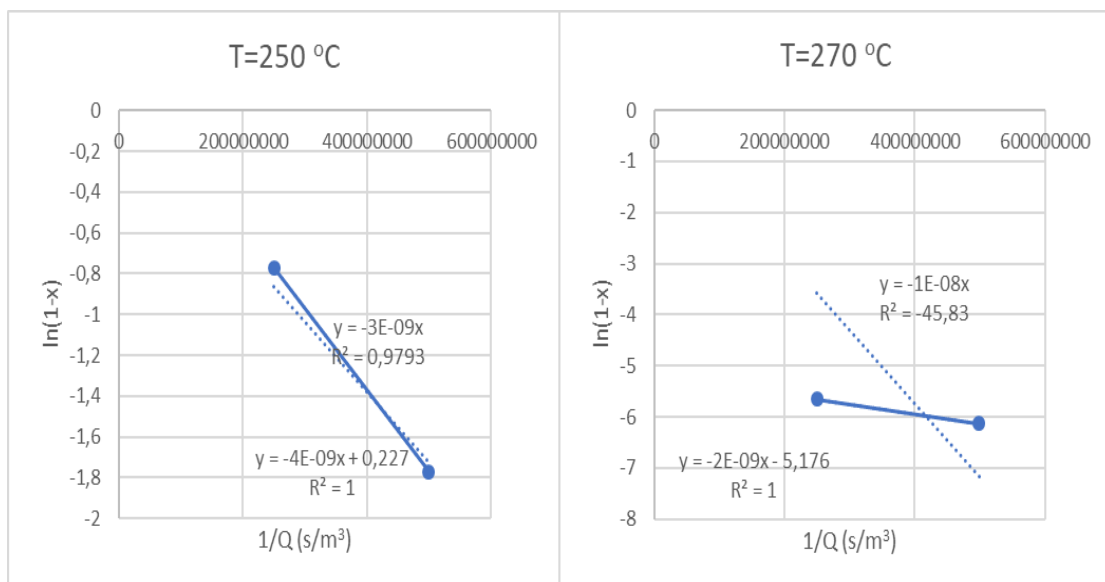
WHSV= 11 (1/h)	Ea/R	R const C16 (J/kg/K)	Ea (J/kg)	lnk ₀ '	k ₀ ' (m ³ /kg/s)	Ea (J/mol)
	20291	36,72	745007	27,51	8,88E+11	167934,49
WHSV= 22 (1/h)	Ea/R	R const C16 (J/kg/K)	Ea (J/kg)	lnk ₀ '	k ₀ ' (m ³ /kg/s)	Ea (J/mol)
	17452	36,72	640769,9	21,90	3250257302	145095,93
WHSV= 44 (1/h)	Ea/R	R const C16 (J/kg/K)	Ea (J/kg)	lnk ₀ '	k ₀ ' (m ³ /kg/s)	Ea (J/mol)
	23495	36,72	862645,4	33,75	4,54E+14	195337,43

Φαίνεται ότι οι τιμές k_0' και E_a που προκύπτουν είναι και εδώ αρκετά υψηλές, αλλά χαμηλότερες σε σχέση με αυτές στον καταλύτη ζirkονίας παραπάνω. Επιπροσθέτως, δεν φαίνεται να εμφανίζουν κάποια σταθερή τάση, αύξουσα ή φθίνουσα με την αύξηση της ταχύτητας χώρου, ενώ και οι αποκλίσεις μεταξύ τους είναι σχετικά μεγάλες. Οι μέσες τιμές που ενδιαφέρουν πάντως, είναι μάλλον κοντά σε αυτές που εμφανίζονται για WHSV= 11 h⁻¹.

Στα Σχήματα 64 και 65 παρουσιάζονται τα διαγράμματα για τον έλεγχο της κινητικής πρώτης τάξης για τον Τρίτο Πειραματικό κύκλο και καταλύτη Pt/USY στις πέντε διαφορετικές θερμοκρασίες που εξετάστηκαν και για τις οποίες έγιναν πειράματα σε δύο τουλάχιστον διαφορετικές ταχύτητες χώρου. Οι συντελεστές συσχέτισης ήταν για τον καταλύτη αυτόν αρκετά υψηλοί, δείγμα του ότι η παραδοχή πρώτης τάξης ισχύει ικανοποιητικά. Και εδώ απαιτήθηκε η αποτέμνουσα να διέρχεται από το (0,0), όπου αυτό κατέστη αναγκαίο, ώστε να προκύψουν οι σταθερές k' μέσω της κλίσης.



Σχήμα 64: Διαγράμματα για έλεγχο της κινητικής. Επίδραση ταχύτητας χώρου σε καταλύτη Pt/USY και θερμοκρασίες 210, 230 και 240 °C



Σχήμα 65: Διαγράμματα για έλεγχο της κινητικής. Επίδραση ταχύτητας χώρου σε καταλύτη Pt/USY και θερμοκρασίες 250 και 270 °C

Οι προκύπτουσες σταθερές k' για τις προαναφερθείσες θερμοκρασίες και τον συγκεκριμένο καταλύτη δίνονται στον Πίνακα 39 παρακάτω:

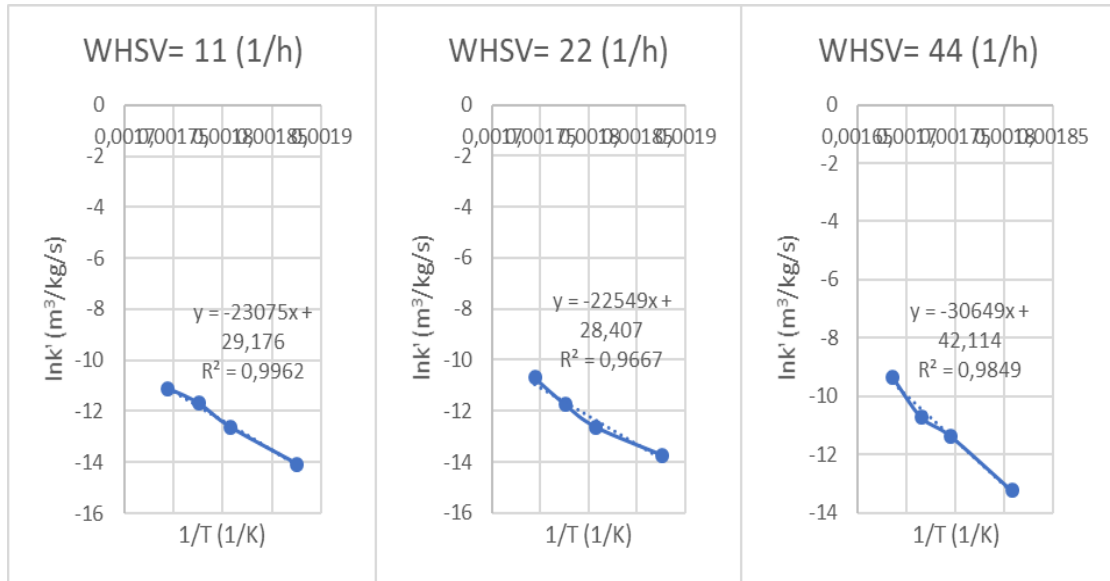
Πίνακας 39: Οι κινητικές σταθερές k' , όπως αυτές προέκυψαν από τα Διαγράμματα ελέγχου της κινητικής σε καταλύτη Pt/USY και σε θερμοκρασίες 210, 230, 240, 250 και 270 °C

T= 210 °C	$k' \cdot mk$	mk (kg)	$k' (m^3/kg/s)$
	1,00E-10	2,50E-04	4,00E-07
T= 230 °C	$k' \cdot mk$	mk (kg)	$k' (m^3/kg/s)$
	6,00E-10	2,50E-04	2,40E-06
T= 240 °C	$k' \cdot mk$	mk (kg)	$k' (m^3/kg/s)$
	2,00E-09	2,50E-04	8,00E-06
T= 250 °C	$k' \cdot mk$	mk (kg)	$k' (m^3/kg/s)$
	3,00E-09	2,50E-04	1,20E-05
T= 270 °C	$k' \cdot mk$	mk (kg)	$k' (m^3/kg/s)$
	1,00E-08	2,50E-04	4,00E-05

Σε αντίθεση και πάλι με τον προηγούμενο καταλύτη, τα k' που υπολογίστηκαν εδώ από τις κλίσεις των ευθειών είναι σε κάθε θερμοκρασία στην ίδια τάξη μεγέθους με αυτά που υπολογίστηκαν από τα ισοζύγια παραπάνω. Και πάλι στις υψηλότερες θερμοκρασίες υπάρχει μια μικρή ασυμφωνία, χωρίς ωστόσο να επηρεάζεται η τάξη. Τα k' αυξάνονται και εδώ με τη θερμοκρασία, όπως είναι αναμενόμενο. Άξιο αναφοράς είναι το παράδοξο που παρατηρείται στο Σχήμα 65 με το συντελεστή συσχέτισης R^2 στη θερμοκρασία 270 °C να είναι αρνητικός και ενδεικτικός πολύ κακής προσαρμογής. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αιτιολογηθεί από το γεγονός ότι στην υψηλή αυτή θερμοκρασία που αγγίζει πρακτικά το θερμοκρασιακό όριο για τον καταλύτη Pt/USY, οι μετατροπές είναι σταθερά πάνω από 99,5% σε κάθε ταχύτητα χώρου και άρα πρακτικά έχει αντιδράσει πλήρως το κ- δεκαεξάνιο.

3) Τέταρτος Κύκλος πειραμάτων: Ο καταλύτης Pt/Beta

Σε αναλογία με τους δύο προηγούμενους, παρουσιάζονται και για τον καταλύτη Pt/Beta τα Διαγράμματα Arrhenius σε ταχύτητες χώρου WHSV 11, 22 και 44 h^{-1} στο Σχήμα 66. Και εδώ εμφανίζονται αρκετά υψηλοί συντελεστές R^2 , πάνω από 95% σε κάθε περίπτωση. Η αύξηση της ταχύτητας χώρου οδηγεί σε χειρότερες προσαρμογές των πειραματικών δεδομένων.



Σχήμα 66: Διαγράμματα Arrhenius επίδρασης θερμοκρασίας σε καταλύτη Pt/Beta και ταχύτητες χώρου 11, 22 και 44 h^{-1}

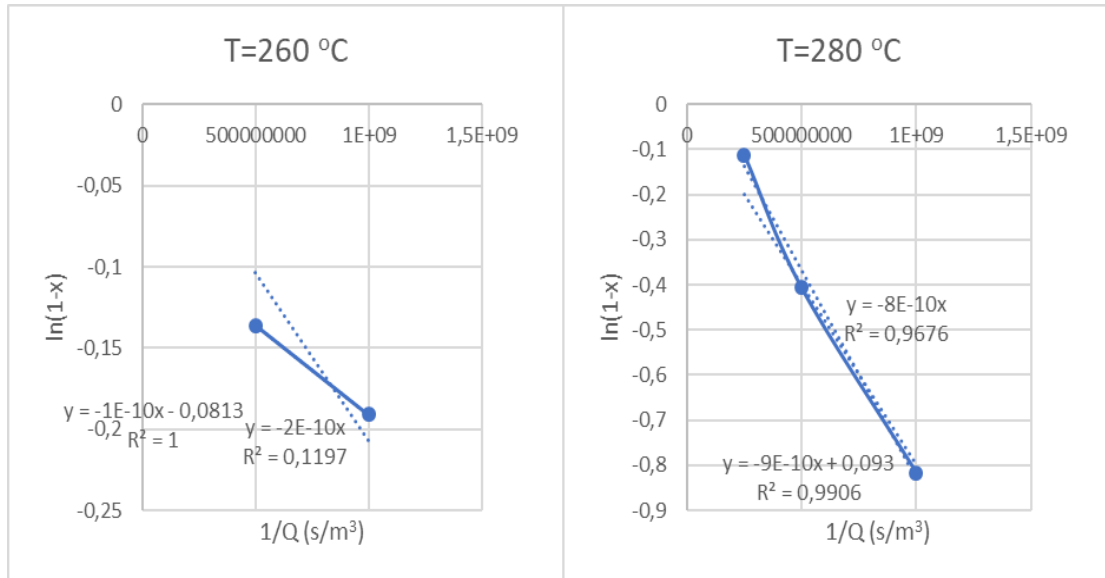
Στον Πίνακα 40 δίνονται οι τιμές των κινητικών παραμέτρων k_0' και E_a από την ανάλυση:

Πίνακας 40: Οι παράμετροι k_0' και E_a που προέκυψαν από τα Διαγράμματα Arrhenius σε καταλύτη Pt/Beta και ταχύτητες χώρου 11, 22 και 44 h^{-1}

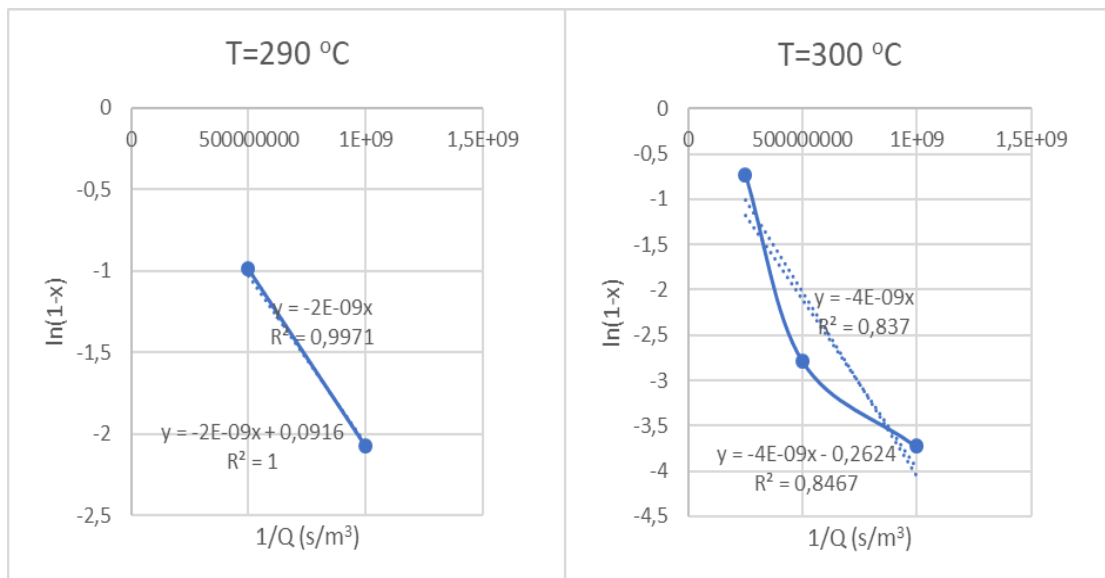
WHSV= 11 ($1/\text{h}$)	E_a/R	R const C16 (J/kg/K)	E_a (J/kg)	$\ln k_0'$	k_0' ($\text{m}^3/\text{kg}/\text{s}$)	E_a (J/mol)
	23075	36,72	847224,7	29,18	4,69E+12	191845,55
WHSV= 22 ($1/\text{h}$)	E_a/R	R const C16 (J/kg/K)	E_a (J/kg)	$\ln k_0'$	k_0' ($\text{m}^3/\text{kg}/\text{s}$)	E_a (J/mol)
	22549	36,72	827912	28,41	2,17E+12	187472,39
WHSV= 44 ($1/\text{h}$)	E_a/R	R const C16 (J/kg/K)	E_a (J/kg)	$\ln k_0'$	k_0' ($\text{m}^3/\text{kg}/\text{s}$)	E_a (J/mol)
	30649	36,72	1125313	42,11	1,95E+18	254815,79

Το Σχήμα 66 δείχνει ότι η προσαρμογή είναι εξαιρετική στις χαμηλές ταχύτητες χώρου και καλή στις πιο υψηλές. Οι τιμές των σταθερών για το συγκεκριμένο καταλύτη είναι υψηλότερες από αυτές στον Pt/USY, αλλά χαμηλότερες από αυτές στον Ni/WO₃/ZrO₂. Φαίνεται επίσης ότι είναι σταθερές εντός περιορισμένου εύρους στις χαμηλές ταχύτητες χώρου, αλλά αυξάνονται αρκετά στην υψηλότερη.

Στα Σχήματα 67 και 68 δίνονται τα Διαγράμματα για τον έλεγχο της κινητικής πρώτης τάξης στον Τέταρτο Πειραματικό κύκλο και καταλύτη Pt/Beta σε θερμοκρασίες 260, 280, 290 και 300 °C, στις οποίες πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε διαφορετικές ταχύτητες χώρου. Οι συντελεστές συσχέτισης ήταν για τον καταλύτη γενικά υψηλοί, δείγμα του ότι η παραδοχή πρώτης τάξης ισχύει. Όπου αυτό κατέστη αναγκαίο, λόγω χαμηλών συντελεστών συσχέτισης, ορίστηκε η ζητούμενη ευθεία να διέρχεται από το (0,0), όπως προβλέπεται θεωρητικά.



Σχήμα 67: Διαγράμματα για έλεγχο της κινητικής. Επίδραση ταχύτητας χώρου σε καταλύτη Pt/Beta και θερμοκρασίες 260 και 280 °C



Σχήμα 68: Διαγράμματα για έλεγχο της κινητικής. Επίδραση ταχύτητας χώρου σε καταλύτη Pt/Beta και θερμοκρασίες 290 και 300 °C

Οι σταθερές k' που υπολογίστηκαν με τη βοήθεια των παραπάνω Σχημάτων για τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες δίνονται στον Πίνακα 41:

Πίνακας 41: Οι κινητικές σταθερές k' , όπως αυτές προέκυψαν από τα Διαγράμματα ελέγχου της κινητικής σε καταλύτη Pt/Beta και σε θερμοκρασίες 260, 280, 290 και 300 °C

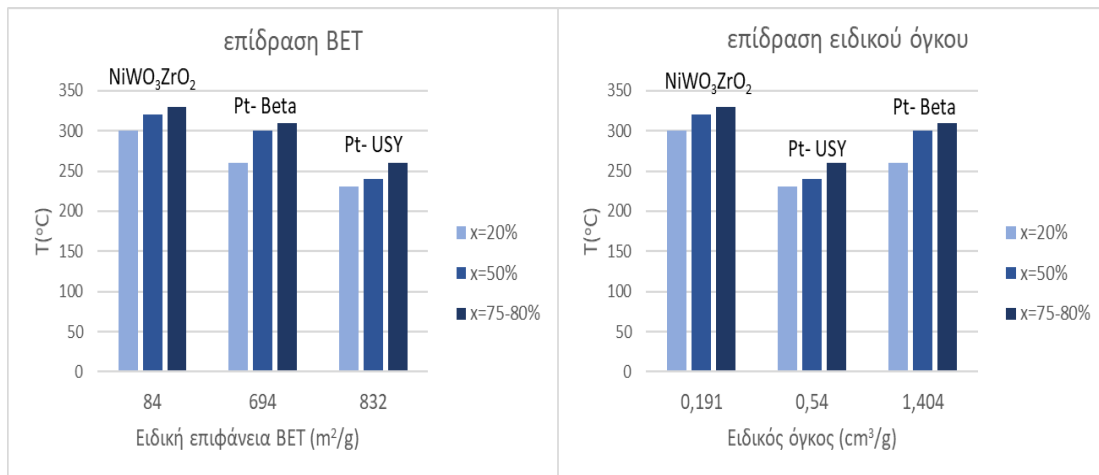
T= 260 °C	$k' \cdot mk$	mk (kg)	$k' (m^3/kg/s)$
	2,00E-10	2,50E-04	8,00E-07
T= 280 °C	$k' \cdot mk$	mk (kg)	$k' (m^3/kg/s)$
	8,00E-10	2,50E-04	3,20E-06
T= 290 °C	$k' \cdot mk$	mk (kg)	$k' (m^3/kg/s)$
	2,00E-09	2,50E-04	8,00E-06
T= 300 °C	$k' \cdot mk$	mk (kg)	$k' (m^3/kg/s)$
	4,00E-09	2,50E-04	1,60E-05

Από τα Σχήματα 67 και 68 η προσαρμογή που επιτυγχάνεται μοιάζει να είναι καλή, με εξαίρεση τη θερμοκρασία των 300 °C, στην οποία οι μετατροπές σε χαμηλές ταχύτητες χώρου ήταν πάνω από 93% και αυτήν των 260 °C όπου οι δύο εξεταζόμενες ταχύτητες χώρου έδωσαν τιμές μετατροπής πολύ κοντινές και χαμηλές. Αυτό πιθανότατα ερμηνεύεται λόγω του ότι η συγκεκριμένη θερμοκρασία βρίσκεται πολύ κοντά στο κάτω θερμοκρασιακό όριο του καταλύτη. Τέλος, ο Πίνακας 41 δείχνει ότι και εδώ τα k' έχουν αυξητική τάση με τη θερμοκρασία όπως προβλέπεται λόγω Arrhenius. Η θεώρηση κινητικής πρώτης τάξης επαληθεύεται ικανοποιητικά και για τον ζεολιθικής βάσης καταλύτη Pt/Beta.

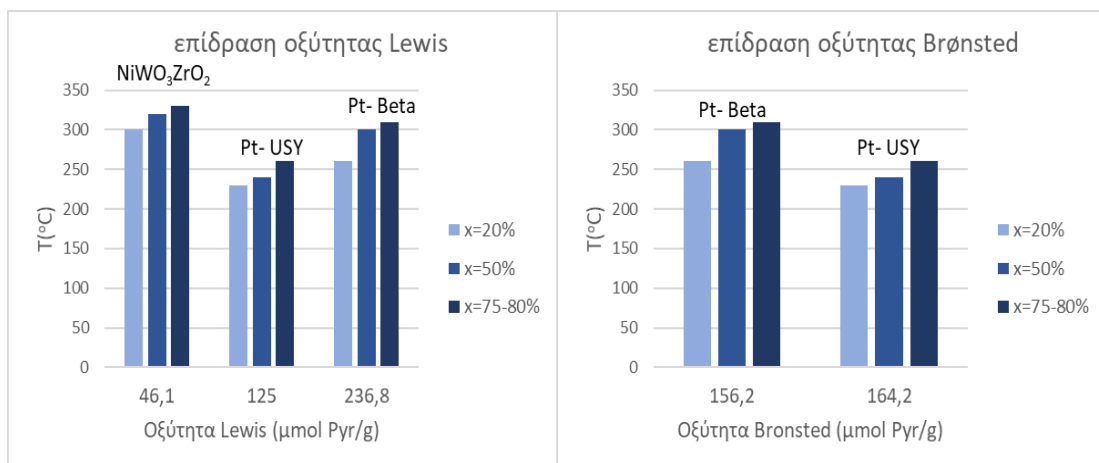
4.1.5. Συσχέτιση των κύριων καταλυτικών Ιδιοτήτων με την αποτελεσματικότητα αυτών σε ισομερίωση κ-δεκαεξανίου

Στην υποενότητα αυτή επιχειρείται μια συσχέτιση ανάμεσα σε βασικές καταλυτικές ιδιότητες που έχουν ήδη αναφερθεί, όπως η ειδική επιφάνεια BET, ο ειδικός όγκος, οι οξύτητες Lewis και Brønsted και στην αποτελεσματικότητα κατά την ισομερίωση. Κάθε ένας από τους χρησιμοποιούμενους καταλύτες έχει καθορισμένες ιδιότητες από την παρασκευή του. Για κάθε μία από τις ιδιότητες αυτές κατασκευάστηκε γράφημα, το οποίο απεικονίζει, για κάθε έναν καταλύτη, τη θερμοκρασία στην οποία επιτυγχάνεται ένα επίπεδο μετατροπής κ-δεκαεξανίου. Τα επίπεδα μετατροπής που εξετάστηκαν ήταν 20, 50 και 80%, με διάστημα απόκλισης σε κάθε μία από τις τιμές αυτές $\pm 5\%$. Με τον τρόπο αυτόν καθίσταται δυνατή η εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων για το ρόλο που παίζει κάθε μία ιδιότητα στην καταλυτική δραστηριότητα, καθώς και στην ευκολία -όπως αυτή εκφράζεται μέσω της θερμοκρασίας- πραγματοποίησης της επιθυμητής ισομερίωσης.

Στα Σχήματα 69 και 70 που ακολουθούν παρουσιάζονται τα τέσσερα προαναφερθέντα γραφήματα. Σημειώνεται ότι ειδικά για την οξύτητα Brønsted δεν υπήρχαν δεδομένα για τον καταλύτη ζirkονίας Ni/WO₃/ZrO₂ και ως εκ τούτου το διάγραμμα αφορά μόνο τους δύο ζεολιθικούς καταλύτες.



Σχήμα 69: Η συσχέτιση της ειδικής επιφάνειας BET και του ειδικού όγκου με τη θερμοκρασία επίτευξης ενός επιθυμητού επιπέδου μετατροπής κ- δεκαεξανίου για τους τρεις εξεταζόμενους καταλύτες



Σχήμα 70: Η συσχέτιση της οξύτητας κατά Lewis και Brønsted με τη θερμοκρασία επίτευξης ενός επιθυμητού επιπέδου μετατροπής κ- δεκαεξανίου για τους τρεις εξεταζόμενους καταλύτες

Σε σχέση με την ειδική επιφάνεια BET, το Σχήμα 69 δείχνει ότι γενικά όσο αυτή μειώνεται απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες προς επίτευξη μιας επιθυμητής τιμής μετατροπής. Αυτό είναι λογικό, καθώς όσο μεγαλύτερο διαθέσιμο χώρο έχουν τα μόρια για κίνηση εντός των πόρων του καταλύτη και όσο μεγαλύτεροι είναι αυτοί οι πόροι τόσο περισσότερο ευνοείται θερμοδυναμικά η ισομερίωση ογκωδών μορίων σε πιο ήπιες συνθήκες. Έτσι, οι ζεόλιθοι και ειδικά ο Pt/USY φαίνεται ότι είναι δραστικοί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, εξαιτίας της μεγάλης BET τους. Η εκλεκτικότητα σε ισομερή κ- δεκαεξανίου είναι επίσης υψηλότερη στους ζεόλιθους, σε όλο το εύρος των εξεταζόμενων μετατροπών, με τον Pt/Beta να είναι ο πλέον εκλεκτικός.

Από το ίδιο Σχήμα παρατηρείται ότι οι ζεόλιθοι, που έχουν μεγαλύτερο ειδικό όγκο απαιτούν χαμηλότερες θερμοκρασίες από τη ζirconία για επίτευξη παραπλήσιας μετατροπής, ωστόσο η εξάρτηση εδώ φαίνεται να μην είναι τόσο άμεση όπως στην περίπτωση της BET. Ο Pt/Beta αν και έχει μεγαλύτερο ειδικό όγκο από τον Pt/USY, χρειάζεται υψηλότερες θερμοκρασίες για επίτευξη ίδιου επιπέδου μετατροπής δεκαεξανίου.

Αναφορικά με τη σχέση οξύτητας Lewis και μετατροπής, από το Σχήμα 70 φαίνεται μια τάση παρόμοια με αυτήν για τον ειδικό όγκο. Οι ζεόλιθοι εμφανίζουν την υψηλότερη οξύτητα Lewis και κατ' επέκταση είναι δραστικοί σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες. Ο Pt/USY έχει το χαμηλότερο θερμοκρασιακό εύρος αλλά ο Pt/Beta έχει σχεδόν διπλάσια οξύτητα, γεγονός που οδηγεί και στην υψηλή εκλεκτικότητά του σε διακλαδισμένα ισομερή κ- δεκαεξανίου. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με τη θεωρία, η οποία θέλει την πολύ υψηλή οξύτητα Lewis και τα αυξημένα είδη "EFAL" να μην είναι ευνοϊκά για την κίνηση μεγάλων μορίων μέσα στους πόρους και κατ' επέκταση για την ισομερίωση.

Κλείνοντας, η κατά Brønsted οξύτητα είναι ελαφρώς υψηλότερη στον καταλύτη Pt/USY, όπως δείχνει το Σχήμα 70. Η υψηλή οξύτητα αυτού του είδους οδηγεί μεν σε υψηλότερες μετατροπές αντιδρώντος, αλλά περιορίζει την παραγωγή ισομερών αυτού. Τα αποτελέσματα των υποενοτήτων 4.1.2 και 4.1.3. επαληθεύουν πράγματι τα όσα εξάγονται από το Σχήμα 72 για την οξύτητα Brønsted.

4.2. Αποτελέσματα Αναλύσεων Αέριων Δειγμάτων

Οι αναλύσεις των αέριων δειγμάτων δεν γίνονταν επιτόπου (online), αλλά μέσω αεροφυλακίου, μέσα στο οποίο οδηγούνταν το αέριο προϊόν από το Διαχωριστή. Με τα δεδομένα αυτά δεν κατέστη δυνατή η χρήση εσωτερικού προτύπου στις αναλύσεις και ως εκ τούτου, το έργο της ανάλυσης ήταν δυσχερές. Χρησιμοποιήθηκαν ωστόσο κάποια πρότυπα μείγματα αέριων όπως μεθάνιο- προπάνιο- προπένιο και αέριο φιάλης από γκαζάκι (υγραέριο), με στόχο να αποκτηθεί μια πρώτη εικόνα για το χρόνο έκλουσης των μεθανίου, προπανίου και βουτανίου αντίστοιχα. Οι συντελεστές βαθμονόμησης (CF) για κάθε ένα από τα αέρια ελήφθησαν από παλιότερα δεδομένα αναλύσεων για τη στήλη και από σχετική βιβλιογραφία.

Η απουσία εσωτερικού προτύπου επέβαλλε τη χρήση ισοζυγίων μάζας για την εύρεση του υδρογόνου που αντέδρασε. Από εκεί και πέρα, ο όγκος για αέριο προϊόν, έστω i , στο αεροφυλάκιο υπολογίζεται από το γινόμενο $CF_i \cdot (\text{Επιφάνεια}_i / \text{Συνολική Επιφάνεια}) \cdot (\text{ενέσιμος όγκος αερίου}_i) \cdot (\text{ποσοστό } H_2 \text{ που αντέδρασε κατά mol ή όγκο})$. Στη συνέχεια, υπολογίζονται τα mol προϊόντος i με τη βοήθεια της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων και τέλος η μάζα.

Για την εύρεση του ποσοστού του υδρογόνου που αντέδρασε, ανά ημέρα, χρησιμοποιήθηκαν οι πειραματικά μετρούμενες από την εργαστηριακή μονάδα παροχές υδρογόνου και κ- δεκαεξανίου, καθώς και τα ποσοστά άνθρακα, C και υδρογόνου, H, στο σύνολο των προϊόντων από τις αναλύσεις του εκάστοτε υγρού δείγματος. Από το στοιχειακό ισοζύγιο μάζας για τον άνθρακα, βρέθηκε η παροχή του άνθρακα στην έξοδο του αντιδραστήρα (ίση με αυτήν στην είσοδο) και η αντίστοιχη παροχή για το ατομικό υδρογόνο, H, με την παραδοχή ότι όλο το υδρογόνο των προϊόντων είναι πρακτικά αυτό των υγρών, ενώ των αερίων μπορεί να θεωρηθεί αμελητέο. Η παροχή ατομικού υδρογόνου στην είσοδο, από το κ- δεκαεξάνιο, αφαιρέθηκε από αυτήν της εξόδου (από τα συνολικά υγρά προϊόντα) και έτσι προέκυψε η παροχή του μέρους του αρχικού εισερχόμενου υδρογόνου (ως αέριο) που αντέδρασε. Τέλος, με χρήση της παραδοχής ότι προσεγγιστικά ο όγκος υδρογόνου στην είσοδο είναι ίδιος με αυτόν στην έξοδο, βρέθηκε το ζητούμενο ποσοστό του υδρογόνου που αντέδρασε προς αέρια προϊόντα.

Το ποσοστό κάθε αέριου προϊόντος ανά ημέρα επί του συνόλου των προϊόντων βρίσκεται ως το γινόμενο του ποσοστού του υδρογόνου που αντέδρασε επί το αντίστοιχο ποσοστό % wT του συγκεκριμένου αερίου στο σύνολο μόνο των αέριων προϊόντων . Απορρίφθηκαν οι αναλύσεις δειγμάτων για τις οποίες βρέθηκε ότι συντρέχουν τα εξής:

- Χαμηλό ποσοστό συνολικών αέριων προϊόντων, πρακτικά κάτω από 1,5% επί του συνόλου των αέριων και υγρών προϊόντων
- Χαμηλές μετατροπές και αμελητέες εκλεκτικότητες σε ελαφριά προϊόντα σχάσης από τις αναλύσεις των υγρών δειγμάτων
- Χαμηλές κορυφές στο αέριο χρωματογράφημα, που είναι δύσκολο να διακριθούν από το θόρυβο

Για τις αναλύσεις αυτές, τα ποσοστά μάζας όλων των αέριων προϊόντων τέθηκαν ίσα με μηδέν.

Παρακάτω δίνονται για κάθε καταλύτη και πειραματική μέρα, οι αριθμητικοί μέσοι όροι ποσοστών μάζας για κάθε αέριο προϊόν, μοριακού βάρους από μεθάνιο έως πεντάνιο που μπορεί να ανιχνεύσει η στήλη HP- PLOT Q. Τα ποσοστά μάζας κάθε προϊόντος δίνονται επί του συνόλου των αέριων προϊόντων. Επίσης, ποσοστά για κάθε αέριο προϊόν δίνονται και επί του αθροίσματος υγρών και αερίων, μαζί με τα ποσοστά υγρών κλάσεων που αναφέρθηκαν σε προηγούμενη ενότητα και την ημερήσια μετατροπή. Υπενθυμίζεται ότι δεν διενεργήθηκαν αναλύσεις αερίων κατά τον πρώτο πειραματικό κύκλο, αλλά από τον δεύτερο και έκτοτε.

4.2.1. Ο Δεύτερος πειραματικός κύκλος και ο καταλύτης Ni/WO₃/ZrO₂

Ο καταλύτης ζirkονίας εμφανίστηκε δραστικός σε θερμοκρασίες υψηλότερες από κάθε άλλον και μετρίως εκλεκτικός προς τα επιθυμητά ισομερή του κ- δεκαεξανίου. Ως εκ τούτου, τα αέρια προϊόντα σχάσης που έδωσε ήταν αρκετά. Απορρίφθηκαν μόνο οι αναλύσεις που έγιναν στους 280 και τους 300 °C, θερμοκρασίες χαμηλές για τα δεδομένα του καταλύτη. Στον Πίνακα 42 που ακολουθεί δίνονται τα ποσοστά κάθε αέριου προϊόντος επί του συνόλου των αέριων προϊόντων και στον Πίνακα 43 δίνονται τα αντίστοιχα ποσοστά ανηγμένα στο σύνολο όλων των προϊόντων, υγρών και αερίων, συνοδευόμενα από τα αντίστοιχα για τις υγρές κλάσεις:

Πίνακας 42: Τα ποσοστά κάθε αέριου προϊόντος επί του συνόλου των αερίων προϊόντων για το δεύτερο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Ni/WO₃/ZrO₂

Ημέρες	26_2	27_2	28_2	1_3	4_3	5_3	6_3	7_3	8_3	12_3	13_3	14_3	15_3	18_3	19_3	20_3	21_3	22_3
Συνθήκες	280_22	300_22	320_22	340_22	320_11	300_22	330_22	330_11	330_44	300_22	340_44	320_33	330_33	320_22	300_22	280_22	340_33	330_33
Συστατικά	Ποσοστό επί του συνόλου αερίων προϊόντων																	
Methane	0,00	0,00	4,09	12,28	4,47	5,05	9,22	10,42	8,50	5,05	5,99	2,73	4,15	4,09	0,00	0,00	8,73	4,41
Ethane	0,00	0,00	1,35	1,95	0,77	4,81	1,55	1,78	1,44	4,81	1,32	1,80	1,15	1,35	0,00	0,00	1,45	1,02
Propane	0,00	0,00	15,52	17,50	11,63	13,57	16,11	12,57	20,36	13,57	20,77	16,73	18,84	15,52	0,00	0,00	23,15	27,97
Butane	0,00	0,00	39,09	32,94	35,59	31,05	34,89	33,46	36,00	31,05	36,50	40,28	39,32	39,09	0,00	0,00	36,36	45,38
2, Methyl, Propane	0,00	0,00	15,03	14,82	16,70	12,17	14,59	14,17	13,94	12,17	14,83	15,45	15,41	15,03	0,00	0,00	15,20	17,58
Pentane	0,00	0,00	18,54	13,50	20,53	17,67	15,45	18,15	13,18	17,67	13,18	16,33	15,47	18,54	0,00	0,00	13,67	3,11
2-Methyl, Butane	0,00	0,00	5,41	5,00	6,96	8,16	5,70	6,32	4,40	8,16	4,86	5,92	5,29	5,41	0,00	0,00	1,09	0,37
2,2- dimethyl, Propane	0,00	0,00	0,96	2,02	3,36	7,54	2,49	3,14	2,17	7,54	2,56	0,77	0,38	0,96	0,00	0,00	0,35	0,17
Άθροισμα στα 100	0,00	0,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	0,00	0,00	100,00	100,00

Πίνακας 43: Τα ποσοστά αερίων προϊόντων και κλάσεων υγρών στο σύνολο των προϊόντων για το δεύτερο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Ni/WO₃/ZrO₂

Ημέρες	26_2	27_2	28_2	1_3	4_3	5_3	6_3	7_3	8_3	12_3	13_3	14_3	15_3	18_3	19_3	20_3	21_3	22_3
Συνθήκες	280_22	300_22	320_22	340_22	320_11	300_22	330_22	330_11	330_44	300_22	340_44	320_33	330_33	320_22	300_22	280_22	340_33	330_33
Συστατικά	Ποσοστά μάζας επί του συνόλου των προϊόντων																	
Methane	0,00	0,00	0,15	1,42	0,24	0,08	0,98	0,61	1,06	0,08	0,76	0,11	0,34	0,15	0,00	0,00	1,07	0,66
Ethane	0,00	0,00	0,05	0,22	0,04	0,08	0,16	0,10	0,18	0,08	0,17	0,07	0,09	0,05	0,00	0,00	0,18	0,15
Propane	0,00	0,00	0,56	2,02	0,63	0,23	1,70	0,74	2,54	0,23	2,64	0,67	1,53	0,56	0,00	0,00	2,84	4,20
Butane	0,00	0,00	1,42	3,80	1,93	0,52	3,69	1,96	4,48	0,52	4,64	1,62	3,20	1,42	0,00	0,00	4,46	6,81
2, Methyl, Propane	0,00	0,00	0,54	1,71	0,91	0,20	1,54	0,83	1,74	0,20	1,88	0,62	1,26	0,54	0,00	0,00	1,86	2,64
Pentane	0,00	0,00	0,67	1,56	1,11	0,29	1,63	1,06	1,64	0,29	1,68	0,66	1,26	0,67	0,00	0,00	1,68	0,47
2-Methyl, Butane	0,00	0,00	0,20	0,58	0,38	0,14	0,60	0,37	0,55	0,14	0,62	0,24	0,43	0,20	0,00	0,00	0,13	0,06
2,2- dimethyl, Propane	0,00	0,00	0,03	0,23	0,18	0,13	0,26	0,18	0,27	0,13	0,32	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	0,04	0,03
Άθροισμα επί του συνόλου, c1-c5	0,00	0,00	3,63	11,54	5,43	1,66	10,58	5,86	12,45	1,66	12,71	4,01	8,15	3,63	0,00	0,00	12,26	15,01
Κλάσεις Υγρών Συστατικών	Ποσοστά μάζας επί του συνόλου των προϊόντων																	
c5-c7	0,00	0,00	2,89	40,97	38,27	2,09	42,30	41,40	18,78	2,14	26,42	5,77	16,93	12,69	0,01	0,00	25,33	19,86
c7-c10	0,00	0,00	5,24	43,87	43,09	1,01	41,83	48,33	25,49	0,84	10,57	3,41	17,74	9,13	0,04	0,00	37,77	16,70
c10-c15	1,36	0,33	13,46	3,83	12,89	2,73	5,18	4,27	12,20	3,70	6,16	2,65	11,31	9,77	2,06	0,11	10,56	12,05
multi	1,44	6,66	14,66	0,00	0,00	14,44	0,00	0,00	5,81	14,22	5,86	6,98	10,32	11,83	9,03	3,04	3,67	7,08
mono	1,12	4,89	14,83	0,00	0,00	9,14	0,00	0,00	4,21	8,64	2,89	4,05	5,22	9,57	5,49	2,02	1,99	4,79
sum iso	2,56	11,55	29,49	0,00	0,00	23,58	0,00	0,00	10,02	22,86	8,74	11,02	15,54	21,40	14,52	5,05	5,66	11,87
Μετατροπή, % w/w	3,92	11,88	54,71	100,00	99,67	31,07	99,89	99,86	78,95	31,20	64,60	26,86	69,67	56,62	16,63	5,17	91,57	75,50

Αρχικά τονίζεται ότι η λήψη χρωματογραφημάτων στα αέρια προϊόντα ξεκίνησε από τη 1/3. Επόμενως, για τα χρωματογραφήματα των τριών πρώτων ημερών έγιναν κάποιες παραδοχές. Για τα πειράματα στις 26 και 27/2, σε συνθήκες 280 και 300 °C, βρέθηκε ότι τα αέρια προϊόντα είναι πρακτικά αμελητέα, ενώ για το πείραμα στις 28/2 παρατηρήθηκε ότι η μετατροπή και οι εκλεκτικότητες ήταν παραπλήσιες με αυτές στις 18/3 στις ίδιες συνθήκες και θεωρήθηκε ότι και τα αέρια προϊόντα θα είναι επίσης παραπλήσια σε ποσοστό κατά μάζα. Ακόμη, στις 5/3 επίσης δεν πραγματοποιήθηκε κάποια ανάλυση στα αέρια και χρησιμοποιήθηκαν τα ποσοστά που προέκυψαν στις 12/3, σε ίδιες συνθήκες, για τον ίδιο λόγο. Τέλος, όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα πειράματα στις 8/3 και 13/3, σε θερμοκρασίες 330 και 340 °C αντίστοιχα και ταχύτητα χώρου 44h^{-1} , είναι προβληματικά, λόγω της ιδιαίτερης συμπεριφοράς του καταλύτη, οποίος παρουσίασε αύξηση της δραστηριότητας κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, ακολουθούμενη από πτώση. Ως εκ τούτου και τα αποτελέσματα των αναλύσεων στα αέρια τις ημέρες αυτές ενδέχεται να έχουν σφάλμα και τα συνολικά αέρια να είναι λιγότερα ως ποσοστό επί του συνόλου από αυτά που φαίνονται στον παραπάνω Πίνακα.

Από τον Πίνακα 42 φαίνεται ότι κύριο αέριο προϊόν σχάσης είναι σε κάθε περίπτωση το κ-βουτάνιο, ο σχηματισμός του οποίου πιθανότατα ευνοείται θερμοδυναμικά. Ακολουθούν τα κ- πεντάνιο και προπάνιο σε παραπλήσια ποσοστά, μαζί με το διακλαδισμένο ισομερές του κ-βουτανίου, το 2-μεθυλο-προπάνιο. Ισομερή του κ- πεντανίου επίσης παρατηρούνται, σε χαμηλότερα ποσοστά, ενώ και το μεθάνιο έχει σχετικά υψηλή περιεκτικότητα, φτάνοντας έως και το 12,3%. Αυτό δείχνει ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης είναι μάλλον επιρρεπής σε φαινόμενα δευτερεύουσας σχάσης, από την οποία προκύπτουν τα πλέον ελαφριά αέρια προϊόντα, όπως το μεθάνιο.

Από τον Πίνακα 43 φαίνεται ότι τα υψηλότερα ποσοστά αέριων προϊόντων προκύπτουν σε θερμοκρασίες από 330 °C και άνω, σε κάθε σχεδόν ταχύτητα χώρου, γεγονός που υποδεικνύει για άλλη μία φορά ότι η θερμοκρασία είναι η πιο ουσιώδης μεταβλητή. Το ίδιο Σχήμα δείχνει ότι τα πλέον ελαφριά προϊόντα σχάσης (κλάση "c5-c7") είναι περισσότερα, σε κάθε πειραματική ημέρα, από τα αέρια προϊόντα. Για τις υπόλοιπες κλάσεις έχει ήδη γίνει μνεία σε προηγούμενη ενότητα.

4.2.2. Ο Τρίτος πειραματικός κύκλος και ο καταλύτης Pt/USY

Ο καταλύτης αυτός εμφάνισε το χαμηλότερο θερμοκρασιακό όριο δραστηριότητας από τους άλλους δύο και επίσης μέτριες εκλεκτικότητες στα επιθυμητά ισομερή του κ- δεκαεξανίου, οπότε σε γενικές γραμμές τα αέρια προϊόντα σχάσης που έδωσε ήταν λιγοστά. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 240 °C, δεν εμφανίστηκαν σχεδόν καθόλου αέρια προϊόντα, ανεξαρτήτως της ταχύτητας χώρου. Στους Πίνακες 44 και 45 δίνονται τα ποσοστά για κάθε αέριο προϊόν στο σύνολο των αερίων και στο σύνολο όλων των προϊόντων (μαζί με τα ποσοστά για τις υγρές κλάσεις συστατικών) όπως έγινε και για τον προηγούμενο καταλύτη:

Πίνακας 44: Τα ποσοστά κάθε αέριου προϊόντος επί του συνόλου των αερίων προϊόντων για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/USY

Ημέρες	29_3	1_4	2_4	3_4	4_4	5_4	8_4	9_4	10_4	11_4	12_4	15_4	16_4	17_4	19_4	22_4	23_4
Συνθήκες	280_22	230_22	250_22	270_22	210_22	230_22	240_22	190_11	210_11	230_11	240_11	230_22	230_44	250_44	270_44	260_44	230_22
Συστατικά	Ποσοστό επί του συνόλου αερίων προϊόντων																
Methane	0,14	0,00	0,11	0,03	0,00	0,00	0,25	0,00	0,00	0,96	0,31	0,00	0,00	0,28	0,03	0,06	0,00
Ethane	0,12	0,00	0,04	0,03	0,00	0,00	0,44	0,00	0,00	0,66	0,31	0,00	0,00	0,42	0,04	0,08	0,00
Propane	0,07	0,00	16,94	18,91	0,00	0,00	16,36	0,00	0,00	1,86	20,87	0,00	0,00	20,07	18,16	19,95	0,00
Butane	30,08	0,00	44,72	34,76	0,00	0,00	40,21	0,00	0,00	46,05	54,05	0,00	0,00	38,82	52,22	40,44	0,00
2, Methyl, Propane	13,49	0,00	9,97	10,20	0,00	0,00	10,43	0,00	0,00	2,61	18,52	0,00	0,00	12,47	16,39	12,29	0,00
Pentane	45,96	0,00	16,37	26,53	0,00	0,00	30,13	0,00	0,00	45,53	4,58	0,00	0,00	23,70	8,40	23,18	0,00
2-Methyl, Butane	9,72	0,00	4,93	5,52	0,00	0,00	1,06	0,00	0,00	1,35	1,03	0,00	0,00	4,11	4,05	3,89	0,00
2,2- dimethyl, Propane	0,42	0,00	6,91	4,02	0,00	0,00	1,11	0,00	0,00	0,98	0,33	0,00	0,00	0,14	0,71	0,11	0,00
Άθροισμα στα 100	100	0	100	100	0	0	100	0	0	100	100	0	0	100	100	100	0

Πίνακας 45: Τα ποσοστά αερίων προϊόντων και κλάσεων υγρών στο σύνολο των προϊόντων για το τρίτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/USY

Ημέρες	29_3	1_4	2_4	3_4	4_4	5_4	8_4	9_4	10_4	11_4	12_4	15_4	16_4	17_4	19_4	22_4	23_4
Συνθήκες	280_22	230_22	250_22	270_22	210_22	230_22	240_22	190_11	210_11	230_11	240_11	230_22	230_44	250_44	270_44	260_44	230_22
Συστατικά	Ποσοστά μάζας επί του συνόλου των προϊόντων																
Methane	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00
Ethane	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00
Propane	0,01	0,00	0,89	2,29	0,00	0,00	0,37	0,00	0,00	0,02	0,53	0,00	0,00	1,09	3,65	2,15	0,00
Butane	3,85	0,00	2,36	4,22	0,00	0,00	0,92	0,00	0,00	0,48	1,38	0,00	0,00	2,11	10,49	4,35	0,00
2, Methyl, Propane	1,73	0,00	0,53	1,24	0,00	0,00	0,24	0,00	0,00	0,03	0,47	0,00	0,00	0,68	3,29	1,32	0,00
Pentane	5,89	0,00	0,86	3,22	0,00	0,00	0,69	0,00	0,00	0,48	0,12	0,00	0,00	1,29	1,69	2,49	0,00
2-Methyl, Butane	1,24	0,00	0,26	0,67	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00	0,00	0,22	0,81	0,42	0,00
2,2- dimethyl, Propane	0,05	0,00	0,36	0,49	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,14	0,01	0,00
Άθροισμα επί του συνόλου, c1-c5	12,81	0,00	5,28	12,13	0,00	0,00	2,28	0,00	0,00	1,05	2,55	0,00	0,00	5,45	20,08	10,75	0,00
Κλάσεις Υγρών Συστατικών	Ποσοστά μάζας επί του συνόλου των προϊόντων																
c5-c7	66,96	0,49	15,33	49,74	0,35	0,08	3,01	0,00	0,00	2,12	15,48	1,24	0,26	4,50	42,16	16,57	0,64
c7-c10	19,66	0,52	21,96	37,90	0,00	0,21	4,39	0,00	0,00	3,51	20,97	0,30	0,00	5,48	35,99	18,75	0,16
c10-c15	0,01	3,40	15,99	0,00	0,04	2,99	7,19	0,00	0,35	5,76	14,50	2,64	0,89	6,43	1,41	15,07	2,43
multi	0,00	15,04	13,08	0,00	3,46	14,39	19,37	1,22	6,15	17,63	17,39	13,67	7,56	18,78	0,00	11,59	11,70
mono	0,00	11,71	11,34	0,00	3,18	10,89	14,04	0,90	5,29	15,49	9,60	11,09	6,54	13,16	0,00	9,85	10,42
sum iso	0,00	26,75	24,42	0,00	6,64	25,29	33,40	2,12	11,45	33,11	26,99	24,76	14,11	31,94	0,00	21,44	22,12
Μετατροπή, % w/w	99,44	31,16	82,98	99,78	7,03	28,57	50,28	2,12	11,80	45,56	80,50	28,94	15,25	53,79	99,65	82,58	25,34

Μόλις για δέκα από τις δεκαεπτά πειραματικές ημέρες αυτού του κύκλου έγιναν αναλύσεις αερίων δειγμάτων, καθώς λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών και των λαμβανόμενων εκλεκτικότητων από τις αναλύσεις των αντίστοιχων υγρών, υπήρχαν ενδείξεις ότι τα αέρια προϊόντα σχάσης θα ήταν σχεδόν μηδενικά για τις υπόλοιπες. Οι ημερομηνίες κατά τις οποίες δεν έγιναν αναλύσεις ήταν οι ακόλουθες: 1/4, 4/4, 5/4, 9/4, 10/4, 16/4 και 23/4, όλες σε θερμοκρασίες έως και 230 °C. Για αυτές τις πειραματικές ημέρες, καθώς και για τις 15/4, επίσης σε θερμοκρασία 230 °C, τα αέρια προϊόντα ελήφθησαν μηδενικά. Το πείραμα στις 11/4, σε θερμοκρασία 230 °C και ταχύτητα χώρου 11 h⁻¹, εμφάνισε μεν χαμηλό ποσοστό αερίων στο σύνολο των προϊόντων, όπως δείχνει ο Πίνακας 44, ωστόσο έδωσε κορυφές στο χρωματογράφημα και ελαφριά προϊόντα σχάσης στα υγρά οπότε τα αέρια προϊόντα δεν θεωρήθηκαν αμελητέα.

Όσον αφορά το είδος των αέριων προϊόντων, από τον Πίνακα 44 φαίνεται ότι τα πλέον ελαφριά μεθάνιο και αιθάνιο είναι σε αμελητέες συγκεντρώσεις, σε αντίθεση με τον καταλύτη ζιρκονίας, με το κ- βουτάνιο να είναι και πάλι το βασικό αέριο προϊόν σχάσης. Ακολουθούν το κ- πεντάνιο και το προπάνιο, με το πρώτο να υπερिशύει ελαφρώς, ενώ τα ισομερή του βουτανίου εμφανίζονται και πάλι σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τα ευθείας αλυσίδας ισομερή.

Τέλος, ο Πίνακας 45 δείχνει ότι μόνο πάνω από 270 °C μπορούν να εμφανιστούν διψήφια ποσοστά αερίων προϊόντων στο συγκεκριμένο καταλύτη. Για χαμηλότερες θερμοκρασίες τα αθροιστικά ποσοστά φτάνουν το πολύ μέχρι το 5,5%. Τα ελαφριά υγρά προϊόντα σχάσης διατηρούνται σχεδόν όλες τις πειραματικές ημέρες σε υψηλότερα επίπεδα από τα αέρια, αν και τα ποσοστά τους είναι χαμηλότερα σε σχέση με αυτά της ζιρκονίας.

4.2.3. Ο Τέταρτος πειραματικός κύκλος και ο καταλύτης Pt/Beta

Ο τελευταίος από τους καταλύτες που δοκιμάστηκαν, εμφάνισε όπως αναφέρθηκε και παραπάνω υψηλή εκλεκτικότητα προς τα βαρύτερα προϊόντα ισομερίωσης του κ- δεκαεξανίου, οπότε παρόλο που το θερμοκρασιακό εύρος δραστηριότητάς του ήταν υψηλό, εντούτοις δεν έδωσε πολλά αέρια προϊόντα. Υπολογίσιμες ποσότητες αερίων προϊόντων έδειξαν να εμφανίζονται πάνω από τους 290 °C. Τα ποσοστά αερίων προϊόντων παρουσιάζονται, σε αντιστοιχία με τα παραπάνω, στους Πίνακες 46 και 47 που ακολουθούν:

Πίνακας 46: Τα ποσοστά κάθε αέριου προϊόντος επί του συνόλου των αερίων προϊόντων για τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/Beta

Ημέρες	9_5	10_5	13_5	14_5	15_5	16_5	17_5	20_5	21_5	22_5	23_5	24_5	27_5	28_5
Συνθήκες	260_22	280_22	300_22	290_22	260_11	280_11	300_11	280_22	290_11	280_44	300_44	320_44	310_44	280_22
Συστατικά	Ποσοστό επί του συνόλου αερίων προϊόντων													
Methane	0,00	0,00	0,97	2,77	0,00	0,00	0,12	0,00	1,57	0,00	2,29	0,30	0,74	0,00
Ethane	0,00	0,00	1,28	5,55	0,00	0,00	0,61	0,00	2,31	0,00	3,38	0,27	0,97	0,00
Propane	0,00	0,00	18,15	4,67	0,00	0,00	0,49	0,00	17,36	0,00	3,83	20,64	21,40	0,00
Butane	0,00	0,00	38,04	10,04	0,00	0,00	12,57	0,00	35,05	0,00	16,23	46,93	41,90	0,00
2, Methyl, Propane	0,00	0,00	12,94	3,11	0,00	0,00	12,56	0,00	13,83	0,00	1,25	11,73	12,11	0,00
Pentane	0,00	0,00	20,85	53,82	0,00	0,00	21,05	0,00	21,06	0,00	43,35	15,71	17,21	0,00
2-Methyl, Butane	0,00	0,00	7,04	2,88	0,00	0,00	24,13	0,00	7,12	0,00	8,46	4,07	4,92	0,00
2,2- dimethyl, Propane	0,00	0,00	0,74	17,16	0,00	0,00	28,46	0,00	1,70	0,00	21,22	0,36	0,73	0,00
Άθροισμα στα 100	0,00	0,00	100,00	100,00	0,00	0,00	100,00	0,00	100,00	0,00	100,00	100,00	100,00	0,00

Πίνακας 47: Τα ποσοστά αερίων προϊόντων και κλάσεων υγρών στο σύνολο των προϊόντων για το τέταρτο κύκλο πειραμάτων σε καταλύτη Pt/Beta

Ημέρες	9_5	10_5	13_5	14_5	15_5	16_5	17_5	20_5	21_5	22_5	23_5	24_5	27_5	28_5
Συνθήκες	260_22	280_22	300_22	290_22	260_11	280_11	300_11	280_22	290_11	280_44	300_44	320_44	310_44	280_22
Συστατικά	Ποσοστά μάζας επί του συνόλου των προϊόντων													
Methane	0,00	0,00	0,05	0,06	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	0,09	0,06	0,05	0,00
Ethane	0,00	0,00	0,07	0,11	0,00	0,00	0,03	0,00	0,05	0,00	0,13	0,05	0,07	0,00
Propane	0,00	0,00	1,00	0,09	0,00	0,00	0,03	0,00	0,39	0,00	0,15	3,92	1,53	0,00
Butane	0,00	0,00	2,09	0,20	0,00	0,00	0,66	0,00	0,78	0,00	0,62	8,91	2,99	0,00
2, Methyl, Propane	0,00	0,00	0,71	0,06	0,00	0,00	0,66	0,00	0,31	0,00	0,05	2,23	0,86	0,00
Pentane	0,00	0,00	1,14	1,09	0,00	0,00	1,10	0,00	0,47	0,00	1,66	2,98	1,23	0,00
2-Methyl, Butane	0,00	0,00	0,39	0,06	0,00	0,00	1,26	0,00	0,16	0,00	0,32	0,77	0,35	0,00
2,2- dimethyl, Propane	0,00	0,00	0,04	0,35	0,00	0,00	1,49	0,00	0,04	0,00	0,81	0,07	0,05	0,00
Άθροισμα επί του συνόλου, c1-c5	0,00	0,00	5,49	2,02	0,00	0,00	5,23	0,00	2,23	0,00	3,84	18,98	7,13	0,00
Κλάσεις Υγρών Συστατικών	Ποσοστά μάζας επί του συνόλου των προϊόντων													
c5-c7	0,00	0,76	13,46	2,81	0,00	0,70	21,46	0,03	18,42	0,00	2,33	31,53	11,00	0,00
c7-c10	0,00	0,03	17,37	2,39	0,00	1,22	35,44	0,04	13,33	0,00	1,65	34,28	9,53	0,00
c10-c15	0,32	3,83	23,12	8,21	0,52	9,53	24,95	2,63	18,58	0,05	5,98	13,66	11,89	2,91
multi	6,24	18,64	21,49	26,43	8,61	24,22	7,44	15,04	21,52	5,96	20,48	0,89	20,17	13,10
mono	6,16	17,23	12,93	20,97	8,25	20,12	3,08	13,93	13,32	4,55	17,64	0,19	15,29	12,13
sum iso	12,41	35,87	34,42	47,40	16,86	44,33	10,51	28,97	34,84	10,51	38,12	1,09	35,46	25,23
Μετατροπή, % w/w	12,73	40,48	93,86	62,82	17,38	55,79	97,60	31,67	87,39	10,56	51,92	99,55	75,01	28,14

Λόγω της ιδιαίτερης συμπεριφοράς του καταλύτη αυτού, αναλύσεις αερίων δειγμάτων έγιναν για όλες τις πειραματικές ημέρες εκτός από τις 22/5, σε θερμοκρασία 280 °C και ταχύτητα χώρου 44 h⁻¹, καθώς υπήρχαν ενδείξεις ότι τα αέρια προϊόντα σχάσης θα είναι λιγοστά. Επιπλέον, λόγω βλάβης του χρωματογραφικού συστήματος, οι αναλύσεις στις 16, 17 και 20/4 έγιναν μεν αλλά έδωσαν αποτελέσματα που ενδεχομένως να μην είναι απολύτως έγκυρα. Έξι από τις συνολικά δεκατρείς ημέρες πειραμάτων έδωσαν αρκετά χαμηλά αθροιστικά ποσοστά αερίων, χαμηλές κορυφές και λίγα υγρά ελαφριά προϊόντα σχάσης, οπότε θεωρήθηκε ότι και τα αέρια προϊόντα είναι πρακτικά μηδενικά κατά τη διάρκεια των ημερών αυτών. Οι ημέρες αυτές ήταν οι εξής: 9/5, 10/5, 15/5, 16/5, 20/5 και 28/5 και οι θερμοκρασίες των πειραμάτων ήταν σε κάθε περίπτωση χαμηλότερες από 280 °C.

Ο ζεολιθικής φύσης καταλύτης Pt/Beta έδωσε, όπως και ο Pt/USY, πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στα ελαφρύτερα αέρια σχάσης όπως το μεθάνιο και το αιθάνιο όπως φαίνεται στον Πίνακα 46. Αν και κατά τις περισσότερες ημέρες πειραμάτων, το βουτάνιο εξακολούθησε να είναι το κύριο προϊόν, εντούτοις φάνηκε πως ο συγκεκριμένος καταλύτης εμφανίζει μια τάση να δίνει βαρύτερα αέρια προϊόντα σε σχέση με τους δύο προηγούμενους, στην περιοχή του πεντανίου αλλά και των ισομερών του. Η περιεκτικότητα του μείγματος σε προπάνιο κυμάνθηκε σε χαμηλότερα ποσοστά, συχνά όχι διψήφια.

Από τον Πίνακα 47 παρατηρείται ότι το συνολικό ποσοστό αερίων έφτασε σε διψήφιο νούμερο σε μία μόνο πειραματική ημέρα και σε θερμοκρασία 320 °C, κοντά στο άνω θερμοκρασιακό όριο του καταλύτη. Η συγκεκριμένη ανάλυση αερίων προϊόντων πιστοποιεί τη γενικότερη τάση του καταλύτη αυτού να δίνει βαρύτερα προϊόντα. Στην κλάση c5-c7, τα ποσοστά είναι εμφανώς μειωμένα σε αυτόν τον καταλύτη, λόγω εκλεκτικής ισομερείωσης. Επίσης, τα ποσοστά αυτά είναι και πάλι υψηλότερα αλλά εδώ πιο συγκρίσιμα σε σχέση με αυτά των αερίων.

4.3. Η Ισορροπία Υγρού- Ατμού στα μείγματα εισόδου και εξόδου από τον αντιδραστήρα. Προσομοιώσεις σε λογισμικό ASPEN PLUS V8.8.

Σε συνέχεια των αναλύσεων υγρών και αερίων δειγμάτων έγινε στα πλαίσια της παρούσας Διπλωματικής εργασίας προσπάθεια εξέτασης της κατάστασης των μειγμάτων που εισέρχονται και εξέρχονται από τον αντιδραστήρα. Χρησιμοποιώντας λογισμικό ASPEN PLUS, προσομοιώθηκε για τα ρεύματα εισόδου και εξόδου κάθε πειραματικής ημέρας διαχωρισμός σε δοχείο ισορροπίας, στις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα, προκειμένου να εξαχθούν τα ποσοστά της υγρής και αέριας φάσης, καθώς και η κατανομή κάθε συστατικού σε αυτές. Για τη μέση θερμοκρασία του αντιδραστήρα, την πίεση λειτουργίας, όπως και για τις μαζικές ροές υγρού και αερίου χρησιμοποιήθηκαν οι μέσες ημερήσιες μετρούμενες τιμές από τα ενδεικτικά και καταγραφικά της μονάδας.

4.3.1. Οι ροές εισόδου στον αντιδραστήρα για κάθε καταλύτη

Οι ροές εισόδου αποτελούνται σε κάθε περίπτωση από δύο μόνο συστατικά, το υδρογόνο και το κ- δεκαεξάνιο. Χρησιμοποιήθηκε η κυβική καταστατική εξίσωση Peng- Robinson για την πρόρρηση και την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων του μη πολικού μείγματος

υδρογόνου – κ-δεκαεξανίου στο λογισμικό ASPEN PLUS, ενώ κατά την προσομοίωση επιλέχθηκε ο Διαχωριστής (Separator) τύπου “Flash2”. Η πίεση και η θερμοκρασία που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αυτές του αντιδραστήρα. Οι μολαρικές παροχές στα αποτελέσματα από το πρόγραμμα μετατράπηκαν σε μαζικές με χρήση του μοριακού βάρους κάθε ένωσης. Ξεκινώντας με τον καταλύτη $\text{NiWO}_3\text{ZrO}_2$, στους Πίνακες 48 και 49 που ακολουθούν φαίνονται τα ημερήσια κλάσματα μάζας υγρού και αερίου στην έξοδο του Διαχωριστή, τόσο για τη συνολική τροφοδοσία, όσο και για το υδρογόνο και το κ- δεκαεξάνιο ξεχωριστά:

Πίνακας 48 : Αποτελέσματα προσομοίωσης της ισορροπίας υγρού- ατμού για το εισερχόμενο στον αντιδραστήρα ρεύμα. Ο Πρώτος πειραματικός κύκλος σε καταλύτη NiWO₃ZrO₂

	3_10	4_10	5_10	9_10	10_10	11_10	15_10	16_10	19_10	22_10	23_10	24_10	26_10	29_10	30_10
	280_22	300_22	320_22	340_22	320_11	300_22	330_22	330_11	330_44	300_22	340_44	320_33	330_33	320_22	300_22
Ολική Παροχή Εισόδου (g/h)	5,94	5,91	5,93	5,95	3,46	5,93	5,96	3,46	11,41	5,93	11,35	8,91	8,92	5,92	5,97
Κλάσμα Μάζας H ₂ εισόδου (%wt)	9,07	9,11	9,10	9,50	15,35	8,90	9,64	15,43	4,90	8,97	5,14	6,05	6,31	9,11	8,94
Κλάσμα Μάζας C16 εισόδου (%wt)	90,93	90,89	90,90	90,50	84,65	91,10	90,36	84,57	95,10	91,03	94,86	93,95	93,69	90,89	91,06
Κλάσμα Μάζας Υγρό/Αέριο έξοδος	1,29	0,54	0,05	0,00	0,00	0,61	0,00	0,00	0,52	0,57	0,18	0,59	0,21	0,05	0,58
Κλάσμα Μάζας Υγρό/ Ολικά έξοδος % wt	56,33	35,25	4,58	0,00	0,00	38,05	0,00	0,00	34,41	36,37	15,34	37,14	17,26	4,54	36,87
H ₂ έξοδος Υγρού/ έξοδος Αερίου wt	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ έξοδος Υγρού/ εισοδος % wt	0,32	0,22	0,03	0,00	0,00	0,24	0,00	0,00	0,46	0,23	0,21	0,38	0,18	0,03	0,23
H ₂ έξοδος Αερίου/ εισοδος % wt	99,68	99,79	99,97	100,01	100,01	99,76	100,01	100,01	99,54	99,78	99,80	99,63	99,83	99,98	99,77
C16 έξοδος Υγρού/ έξοδος Αερίου wt	1,63	0,63	0,05	0,00	0,00	0,72	0,00	0,00	0,57	0,66	0,19	0,65	0,23	0,05	0,68
C16 έξοδος Υγρού/ εισοδος % wt	61,92	38,76	5,03	0,00	0,00	41,75	0,00	0,00	36,16	39,93	16,16	39,51	18,41	4,99	40,46
C16 έξοδος Αερίου/ εισοδος % wt	38,09	61,24	94,97	100,00	100,00	58,25	100,00	100,00	63,84	60,07	83,84	60,49	81,59	95,01	59,54

Πίνακας 49 : Αποτελέσματα προσομοίωσης της ισορροπίας υγρού- ατμού για το εισερχόμενο στον αντιδραστήρα ρεύμα. Ο Δεύτερος πειραματικός κύκλος σε καταλύτη NiWO₃ZrO₂

	26_2	27_2	28_2	1_3	4_3	5_3	6_3	7_3	8_3	12_3	13_3	14_3	15_3	18_3	19_3	20_3	21_3	22_3
	280_22	300_22	320_22	340_22	320_11	300_22	330_22	330_11	330_44	300_22	340_44	320_33	330_33	320_22	300_22	280_22	340_33	330_33
Ολική Παροχή Εισόδου (g/h)	5,95	5,91	5,78	5,78	3,30	5,75	5,76	3,33	11,32	5,79	11,19	8,64	8,60	5,39	5,52	5,60	8,63	8,67
Κλάσμα Μάζας H ₂ εισόδου (%wt)	9,11	9,23	9,39	9,46	16,15	9,41	9,65	15,99	5,00	9,35	5,10	6,29	6,46	10,07	9,80	9,67	6,65	6,53
Κλάσμα Μάζας C16 εισόδου (%wt)	90,89	90,77	90,61	90,54	83,85	90,59	90,35	84,01	95,00	90,65	94,90	93,71	93,54	89,93	90,20	90,33	93,35	93,47
Κλάσμα Μάζας Υγρό/Αέριο έξοδος	1,18	0,56	0,01	0,00	0,00	0,51	0,00	0,00	0,48	0,51	0,21	0,55	0,25	0,00	0,48	1,15	0,00	0,17
Κλάσμα Μάζας Υγρό/ Ολικά έξοδος % wt	54,12	35,99	0,81	0,00	0,00	33,77	0,00	0,00	32,50	33,65	17,39	35,46	19,79	0,00	32,30	53,59	0,00	14,72
H ₂ έξοδος Υγρού/ έξοδος Αερίου wt	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ έξοδος Υγρού/ εισοδος % wt	0,31	0,22	0,01	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00	0,43	0,20	0,23	0,35	0,20	0,00	0,19	0,29	0,00	0,15
H ₂ έξοδος Αερίου/ εισοδος % wt	99,69	99,79	100,00	100,01	100,01	99,80	100,01	100,01	99,58	99,80	99,77	99,66	99,81	100,01	99,82	99,72	100,01	99,86
C16 έξοδος Υγρού/ έξοδος Αερίου wt	1,47	0,66	0,01	0,00	0,00	0,59	0,00	0,00	0,52	0,59	0,22	0,61	0,27	0,00	0,56	1,46	0,00	0,19
C16 έξοδος Υγρού/ εισοδος % wt	59,51	39,63	0,89	0,00	0,00	37,26	0,00	0,00	34,19	37,10	18,31	37,81	21,14	0,00	35,79	59,29	0,00	15,74
C16 έξοδος Αερίου/ εισοδος % wt	40,49	60,37	99,11	100,00	100,00	62,74	100,00	100,00	65,81	62,91	81,69	62,19	78,86	100,00	64,21	40,71	100,00	84,27

Στον πρώτο πειραματικό κύκλο έγινε ανάλυση για τις ημέρες κατά τις οποίες υπήρχαν πειραματικά δεδομένα ώστε να είναι εφικτή η σύγκριση με τον δεύτερο κύκλο κατά τα γνωστά.

Σχετικά με τις ροές, ο πρώτος πειραματικός κύκλος παρουσιάζει μάλλον ελαφρώς υψηλότερες σε σχέση με το δεύτερο παρά τις κοινές ταχύτητες χώρου υγρής τροφοδοσίας και μάζες καταλύτη που μοιράζονται. Τυχόν ασυμφωνίες οφείλονται προφανώς σε αστάθεια στις παροχές του αερίου, οι οποίες είναι μεν μικρότερες, κατά μάζα, από αυτές του υγρού αλλά επηρεάζουν τις συνολικές. Λόγω του μεγάλου μοριακού βάρους του, το κ-δεκαεξάνιο καταλαμβάνει συντριπτικά μεγαλύτερο ποσοστό κατά μάζα σε σχέση με το υδρογόνο και το ποσοστό του στο μείγμα κυμαίνεται από 85 έως 95% ανάλογα και με την εκάστοτε ταχύτητα χώρου. Προς σύγκριση αναφέρεται ότι κατά mol (ή κατ' όγκο) και σε τυπική ταχύτητα χώρου WHSV ίση με 22h^{-1} ο λόγος του τροφοδοτούμενου υδρογόνου προς το κ- δεκαεξάνιο είναι περίπου 10 προς 1. Ωστόσο , η ανάλυση που προηγήθηκε αφορά ποσοστά μάζας κατά κόρον και έτσι αυτή η επιλογή γίνεται και εδώ.

Προχωρώντας στα συνολικά κλάσματα μάζας υγρού και αερίου εξόδου παρατηρείται για το συγκεκριμένο καταλύτη, ότι μόνο η θερμοκρασία των $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ είναι ικανή να δώσει περισσότερο υγρό από ότι αέριο στην έξοδο, ενώ όλες τις άλλες μέρες τα κλάσματα είναι κοντά στο 0,5 ή και χαμηλότερα. Αυτό δείχνει ότι στην είσοδο το μείγμα είναι κυρίως στην αέρια φάση. Μάλιστα, για χαμηλά WHSV, 11 ή 22 h^{-1} , και σε θερμοκρασίες υψηλότερες από $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ το ποσοστό υγρής φάσης κατά μάζα πέφτει κάτω από 5% αγγίζοντας και το 0 σε κάποιες περιπτώσεις. Η ταχύτητα χώρου της υγρής τροφοδοσίας είναι από ό,τι φαίνεται αρκετά καθοριστικός παράγοντας και επηρεάζει τα ποσοστά υγρής και αέριας φάσης. Στο δεύτερο κύκλο, τα ποσοστά υγρής προς αέρια φάση ήταν ελαφρώς χαμηλότερα, κατ' αντιστοιχία με τη ροή.

Αναφορικά με τα επιμέρους συστατικά, το υδρογόνο μοιάζει να βρίσκεται εξ ολοκλήρου στην αέρια φάση, όπως αναμένεται. Τα ποσοστά που υπερβαίνουν το 100% εμφανίζονται προφανώς λόγω σφαλμάτων στη στρογγυλοποίηση. Το κ-δεκαεξάνιο που καταλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό κατά μάζα στο μείγμα ορίζει και την κατανομή του δεύτερου στις δύο φάσεις ακολουθώντας ίδια τάση. Παρά το ότι πρόκειται για αρκετά βαρύ και όχι ιδιαίτερα πτητικό συστατικό, εξατμίζεται κατά το μεγαλύτερο μέρος του στην υψηλή θερμοκρασία του αντιδραστήρα και μόνο στους $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ διαφεύγει κυρίως στην υγρή φάση. Η ισχυρή επίδραση του WHSV είναι φανερή. Λαμβάνοντας για παράδειγμα το πείραμα στους $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ φαίνεται ότι ενώ για WHSV ίσο με 11h^{-1} το ποσοστό του κ- δεκαεξανίου στο υγρό είναι 0%, η αύξηση σε 44h^{-1} του πρώτου αυξάνει το ποσοστό σε 40%. Οι διαφορές στα ποσοστά κάθε συστατικού ανά φάση ανάμεσα στους δύο κύκλους είναι πολύ μικρές, στις περισσότερες περιπτώσεις έως 5%.

Αντίστοιχα αποτελέσματα για τον τρίτο και τον τέταρτο πειραματικό κύκλο, στους ζεολιθικούς καταλύτες Pt/USY και Pt/Beta παρατίθενται στους Πίνακες 49 και 50 παρακάτω:

Πίνακας 50 : Αποτελέσματα προσομοίωσης της ισορροπίας υγρού- ατμού για το εισερχόμενο στον αντιδραστήρα ρεύμα. Ο Τρίτος πειραματικός κύκλος σε καταλύτη Pt/USY

	29_3	1_4	2_4	3_4	4_4	5_4	8_4	9_4	10_4	11_4	12_4	15_4	16_4	17_4	19_4	22_4	23_4
	280_22	230_22	250_22	270_22	210_22	230_22	240_22	190_11	210_11	230_11	240_11	230_22	230_44	250_44	270_44	260_44	230_22
Ολική Παροχή Εισόδου (g/h)	5,77	5,73	5,75	5,83	5,89	5,93	5,97	3,49	3,47	3,45	3,46	5,92	11,45	11,43	11,52	11,48	5,92
Κλάσμα Μάζας H2 εισοδος (%wt)	9,79	9,42	9,61	9,72	9,15	9,14	9,11	15,52	15,51	15,67	15,63	9,13	4,74	4,83	5,58	5,04	9,16
Κλάσμα Μάζας C16 εισοδος (%wt)	90,21	90,58	90,39	90,28	90,85	90,86	90,89	84,48	84,49	84,33	84,37	90,87	95,26	95,17	94,42	94,96	90,84
Κλάσμα Μάζας Υγρό/Αέριο έξοδος	1,14	4,06	2,70	1,59	5,92	4,30	3,60	3,95	3,07	2,08	1,66	4,30	9,30	6,29	3,34	4,95	4,33
Κλάσμα Μάζας Υγρό/ Ολικά έξοδος % wt	53,29	80,24	72,97	61,36	85,55	81,14	78,24	79,80	75,42	67,58	62,44	81,15	90,29	86,29	76,94	83,19	81,25
H2 έξοδος Υγρού/ έξοδος Αερίου wt	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
H2 έξοδος Υγρού/ εισοδος % wt	0,28	0,36	0,35	0,31	0,36	0,38	0,38	0,19	0,19	0,18	0,18	0,38	0,80	0,82	0,69	0,79	0,37
H2 έξοδος Αερίου/ εισοδος % wt	99,72	99,64	99,66	99,69	99,64	99,63	99,63	99,82	99,82	99,82	99,83	99,63	99,20	99,19	99,31	99,22	99,63
C16 έξοδος Υγρού/ έξοδος Αερίου wt	1,44	7,73	4,18	2,12	16,04	8,31	6,17	16,96	8,28	4,03	2,84	8,31	18,02	9,67	4,39	7,03	8,44
C16 έξοδος Υγρού/ εισοδος % wt	59,04	88,55	80,69	67,94	94,13	89,26	86,05	94,43	89,23	80,11	73,98	89,26	94,74	90,63	81,44	87,55	89,40
C16 έξοδος Αερίου/ εισοδος % wt	40,96	11,45	19,31	32,06	5,87	10,74	13,95	5,57	10,77	19,89	26,03	10,74	5,26	9,37	18,56	12,45	10,60

Πίνακας 51 : Αποτελέσματα προσομοίωσης της ισορροπίας υγρού- ατμού για το εισερχόμενο στον αντιδραστήρα ρεύμα. Ο Τέταρτος πειραματικός κύκλος σε καταλύτη Pt/Beta

	9_5	10_5	13_5	14_5	15_5	16_5	17_5	20_5	21_5	22_5	23_5	24_5	27_5	28_5
	260_22	280_22	300_22	290_22	260_11	280_11	300_11	280_22	290_11	280_44	300_44	320_44	310_44	280_22
Ολική Παροχή Εισόδου (g/h)	5,92	5,90	5,93	5,92	3,46	3,45	3,46	5,92	3,44	11,42	11,40	11,50	11,34	5,80
Κλάσμα Μάζας H2 εισοδος (%wt)	9,13	9,12	9,10	9,11	15,57	15,61	15,53	9,06	15,57	4,64	4,70	5,29	4,81	9,29
Κλάσμα Μάζας C16 εισοδος (%wt)	90,87	90,88	90,90	90,89	84,43	84,39	84,47	90,94	84,43	95,36	95,30	94,71	95,19	90,71
Κλάσμα Μάζας Υγρό/Αέριο έξοδος	2,19	1,18	0,49	0,84	0,93	0,33	0,00	1,27	0,09	3,43	1,93	0,72	1,35	1,21
Κλάσμα Μάζας Υγρό/ Ολικά έξοδος % wt	68,61	54,18	32,98	45,55	48,16	24,54	0,00	55,99	8,55	77,40	65,87	41,72	57,42	54,67
H2 έξοδος Υγρού/ έξοδος Αερίου wt	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00
H2 έξοδος Υγρού/ εισοδος % wt	0,36	0,31	0,21	0,27	0,15	0,08	0,00	0,32	0,03	0,87	0,80	0,50	0,71	0,31
H2 έξοδος Αερίου/ εισοδος % wt	99,64	99,69	99,80	99,73	99,86	99,92	100,01	99,68	99,98	99,14	99,21	99,51	99,29	99,70
C16 έξοδος Υγρού/ έξοδος Αερίου wt	3,08	1,47	0,57	1,00	1,33	0,41	0,00	1,60	0,11	4,30	2,23	0,79	1,52	1,51
C16 έξοδος Υγρού/ εισοδος % wt	75,47	59,58	36,26	50,09	57,02	29,06	0,00	61,54	10,12	81,13	69,08	44,02	60,28	60,23
C16 έξοδος Αερίου/ εισοδος % wt	24,54	40,42	63,74	49,91	42,98	70,94	100,00	38,46	89,88	18,87	30,92	55,98	39,72	39,77

Αναφορικά με τις ροές και τα ποσοστά κάθε συστατικού στην είσοδο ισχύουν, όπως είναι αναμενόμενο παρόμοια πράγματα με αυτά που περιεγράφηκαν παραπάνω για τον καταλύτη ζιρκονίας.

Εν συνεχεία, στα κλάσματα μάζας υγρών και αερίων παρατηρείται ότι ειδικά στον Pt/USY, αλλά και στον Pt/Beta, το ποσοστό του εξερχόμενου από το διαχωριστή υγρού είναι υψηλότερο η τουλάχιστον ο λόγος διατηρείται κοντά στη μονάδα. Αυτό συμβαίνει λόγω των χαμηλότερων θερμοκρασιών στις οποίες είναι λειτουργικοί οι δύο αυτοί καταλύτες. Οι χαμηλές θερμοκρασίες διατηρούν μεγάλο μέρος του κ- δεκαεξανίου στην υγρή φάση, με αποτέλεσμα ο Pt/USY να δίνει λόγο υγρού εξόδου προς την αρχική τροφοδοσία έως και 90% και ο Pt/Beta έως και 77%. Στον Pt/USY ο λόγος υγρού προς αέριο διατηρείται σταθερά πάνω από τη μονάδα ενώ στον Pt/Beta αυτό παρατηρείται τις επτά από τις συνολικά δεκατέσσερις πειραματικές μέρες. Φαίνεται ότι για θερμοκρασίες μέχρι 260 °C περίπου και σε κάθε ταχύτητα χώρου το υγρό είναι περισσότερο από το αέριο στην έξοδο των διαχωριστών, ενώ από εκεί και πάνω οι αλλαγές στην ταχύτητα χώρου επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό το λόγο. Η σημαντικότητα της παραμέτρου αυτής γίνεται περισσότερο εμφανής στον καταλύτη Pt/Beta, όπου για WHSV 11h⁻¹ το αέριο είναι, έστω και οριακά σε κάποιες περιπτώσεις, περισσότερο από το υγρό σε κάθε εξεταζόμενη θερμοκρασία. Αντίθετα, σε WHSV 44h⁻¹, η θερμοκρασία πρέπει να φτάσει πρακτικά στο θερμοκρασιακό όριο του καταλύτη, τους 320 °C, ώστε να μειωθεί ο λόγος υγρού προς αέριο στην έξοδο κάτω από τη μονάδα. Το υψηλότερο ποσοστό υγρής φάσης εντός του αντιδραστήρα στους καταλύτες ζεολιθικής φύσης αιτιολογεί και την καλύτερη συμφωνία των αποτελεσμάτων που αυτοί δίνουν με τα αναμενόμενα από την παραδοχή πρώτης τάξης (ψευδομογενής παραδοχή).

Για τα επιμέρους συστατικά, το κ- δεκαεξάνιο και το υδρογόνο, παρατηρείται ότι στις χαμηλότερες θερμοκρασίες περνά στην υγρή φάση ένα πολύ μικρό ποσοστό υδρογόνου, έως 1%, στην έξοδο του υγρού. Αυτό γίνεται μόνο σε ταχύτητα χώρου 44h⁻¹. Το δεκαεξάνιο πάλι οδηγείται κυρίαρχα στην υγρή φάση στον Pt/USY, σε κάθε πειραματική μέρα. Σε χαμηλή θερμοκρασία και υψηλή ροή μάλιστα (230 °C και 44h⁻¹ αντίστοιχα) ο λόγος του συγκεκριμένου συστατικού στην υγρή προς την αέρια φάση φτάνει το 18 ή 95% επί του συνολικού δεκαεξανίου στην είσοδο του διαχωριστή. Γενικά στον Pt/USY, όπου οι θερμοκρασίες είναι χαμηλότερες, αυτές μοιάζουν να επηρεάζουν σε μεγαλύτερο ίσως βαθμό την ισορροπία, εν συγκρίσει με την ταχύτητα χώρου. Αυτό δεν συμβαίνει στους δύο άλλους καταλύτες. Στον Pt/Beta, το κ- δεκαεξάνιο κατανέμεται και πάλι κατά κύριο λόγο στην υγρή φάση και μόνο σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 300 °C ή σε WHSV ίσο με 11h⁻¹, περνάει κυρίως στην αέρια.

4.3.2. Οι ροές εξόδου από τον αντιδραστήρα για κάθε καταλύτη

Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν και εδώ σε λογισμικό ASPEN PLUS, με στόχο την εύρεση του ποσοστού μάζας υγρής και αέριας φάσης στο ρεύμα εξόδου από τον αντιδραστήρα και την κατανομή κάθε συστατικού σε αυτές. Εδώ τα πράγματα είναι ελαφρώς διαφορετικά σε σχέση με τα παραπάνω, διότι εμφανίζεται το αντικειμενικό πρόβλημα ύπαρξης πληθώρας συστατικών στην έξοδο του αντιδραστήρα: υδρογόνο και κ- δεκαεξάνιο που δεν αντέδρασαν, προϊόντα ισομερίωσης, σχάσης ή και άλλα σε μικρότερα ποσοστά, συγκροτούν ένα σύνθετο μείγμα. Προς αντιμετώπιση του ζητήματος αυτού και με εκμετάλλευση του γεγονότος ότι η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson δεν επηρεάζεται ως προς τα αποτελέσματα που δίνει

από την ύπαρξη ή όχι διακλάδωσης στο μόριο, αλλά από το μοριακό βάρος αυτού, έγινε ομαδοποίηση των αλκανίων ίδιου μοριακού βάρους σε κλάσεις από C₁ έως C₁₆ και θεωρήθηκε ότι όλα τα επιμέρους μόρια μιας κλάσης έχουν την ίδια θερμοδυναμική συμπεριφορά στην προσομοίωση αυτήν. Στην έξοδο του αντιδραστήρα συνυπάρχουν όλα τα προϊόντα, από τα βαριά ισομερή του κ- δεκαεξανίου έως τα ελαφριά λόγω σχάσης.

Σχετικά με τις συστάσεις, για τις ανάγκες της προσομοίωσης, χρησιμοποιήθηκαν αρχικά για τους πτητικούς υδρογονάνθρακες με ένα έως και πέντε άτομα άνθρακα στο μόριο τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα ποσοστών μάζας επί του συνόλου των αερίων από τους Πίνακες 42, 44 και 46 της προηγούμενης ενότητας 4.2. . Η ποσότητα αερίων της κάθε μέρας αφαιρείται από το 100 ώστε να προκύψει αυτή των υγρών και τα ήδη υπολογισμένα ποσοστά μάζας των τελευταίων ανάγεται στο εκάστοτε προκύπτον νούμερο (μεταξύ 0 και 100). Κατόπιν, με την παραδοχή ότι η ποσότητα του αντιδρώντος υδρογόνου είναι αμελητέα σε σχέση με αυτό της τροφοδοσίας, θεωρείται ότι όλο το ποσοστό του υδρογόνου εισόδου οδηγείται αυτούσιο στην έξοδο. Επομένως, το ποσοστό μάζας του αρχικού δεκαεξανίου είναι ίσο με αυτό των συνολικών υδρογονανθράκων στην έξοδο. Στα προαναφερθέντα ποσοστά μάζας ενσωματώνονται και το υδρογόνο και γίνεται εκ νέου αναγωγή στα 100 κατά μάζα. Τέλος, τα ποσοστά μάζας κάθε κλάσης υδρογονανθράκων προκύπτουν με άθροιση των ποσοστών των ισομερών με ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα. Αυτά είναι τα ποσοστά που λαμβάνονται για την προσομοίωση στο ASPEN PLUS. Ο τύπος του Διαχωριστή, οι ημερήσιες πιέσεις και θερμοκρασίες είναι οι ίδιες με αυτές που αναφέρθηκαν στην υποενότητα 4.3.1. παραπάνω.

Κρίθηκε σκόπιμο τα αποτελέσματα της προσομοίωσης να μην παρουσιαστούν ως μολαρικές ροές κάθε μιας από τις κλάσεις από C₁ έως C₁₆, όπως λαμβάνονται από το πρόγραμμα, αλλά ως ποσοστά μάζας υγρού προς αέριο στις εξής δύο κλάσεις: C₁ έως C₅ και C₆ έως C₁₆ (και συνολικού ποσοστού υγρού προς αέριο εξόδου όπως στην παραπάνω υποενότητα). Η μετάβαση από μολαρικές σε μαζικές ροές ήταν εδώ πιο επίπονη διαδικασία διότι έπρεπε να υπολογιστούν οι σταθμικοί μέσοι μοριακών βαρών για κάθε μία από τις δύο προαναφερθείσες κλάσεις και σε κάθε φάση. Η εξίσωση υπολογισμού των σταθμικών μέσων για την κλάση C₁ έως C₅ στην υγρή ή την αέρια φάση (ίδια ακριβώς λογική και για την κλάση C₆ έως C₁₆) ήταν η ακόλουθη:

$$MWC1 - C5 = \frac{(MWC1 * a) + (MWC2 * b) + (MWC3 * c) + (MWC4 * d) + (MWC5 * e)}{a + b + c + d + e}$$

όπου a,b,c,d και e τα ποσοστά των C₁, C₂, C₃, C₄ και C₅ αντίστοιχα, στο άθροισμα των ποσοστών των προϊόντων C₁ έως C₅ για τη συγκεκριμένη φάση όπως αυτά ελήφθησαν από το ASPEN PLUS. Προφανώς ο παρονομαστής του κλάσματος ισούται εξ ορισμού με 1.

Με τον τρόπο αυτό υπολογίστηκαν τελικά οι ακόλουθοι τέσσερις σταθμικοί μέσοι μοριακών βαρών ανά πειραματική ημέρα: C₁-C₅ (υγρή φάση), C₁-C₅ (αέρια φάση), C₆-C₁₆ (υγρή φάση) και C₆-C₁₆ (αέρια φάση). Εάν η περιεκτικότητα των υδρογονανθράκων μιας κλάσης ήταν μηδενική σε κάποια φάση, τότε και για το αντίστοιχο σταθμισμένο μέσο μοριακό βάρος ίσχυε το ίδιο. Από τον πολλαπλασιασμό του εκάστοτε σταθμικού μέσου όρου με τη μολαρική ροή κάθε κλάσης προέκυπταν οι τελικές μαζικές παροχές και τέλος τα ποσοστά μάζας.

Δεδομένου ότι στον πρώτο κύκλο πειραμάτων δεν πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις αερίων δειγμάτων, ενώ αυτά ήταν σε σημαντικά ποσοστά κατά τις ενδείξεις, η προσομοίωση και τα αποτελέσματα της υποενότητας αυτής αφορούν όλους τους άλλους κύκλους πλην του

πρώτου. Για το δεύτερο κύκλο τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 52 που ακολουθεί στην επόμενη σελίδα:

Πίνακας 52 : Αποτελέσματα προσομοίωσης της ισορροπίας υγρού- ατμού για το εξερχόμενο από τον αντιδραστήρα ρεύμα. Ο Δεύτερος πειραματικός κύκλος σε καταλύτη NiWO₃ZrO₂

	26_2	27_2	28_2	1_3	4_3	5_3	6_3	7_3	8_3	12_3	13_3	14_3	15_3	18_3	19_3	20_3	21_3	22_3
	280_22	300_22	320_22	340_22	320_11	300_22	330_22	330_11	330_44	300_22	340_44	320_33	330_33	320_22	300_22	280_22	340_33	330_33
Ολική Παροχή Εισόδου (g/h)	5,95	5,91	5,78	5,78	3,30	5,75	5,76	3,33	11,32	5,79	11,19	8,64	8,60	5,39	5,52	5,60	8,63	8,67
κλάσμα Μάζας H ₂ εισόδου (%wt)	9,11	9,23	9,39	9,46	16,15	9,41	9,65	15,99	5,00	9,35	5,10	6,29	6,46	10,07	9,80	9,67	6,65	6,53
κλάσμα Μάζας HC εισόδου (%wt)	90,89	90,77	90,61	90,54	83,85	90,59	90,35	84,01	95,00	90,65	94,90	93,71	93,54	89,93	90,20	90,33	93,35	93,47
Κλάσμα Μάζας C1-C5 εισόδου (%wt)	0,00	0,00	3,17	10,18	4,55	1,48	9,56	4,92	11,83	1,51	12,06	3,76	7,62	3,26	0,00	0,00	11,45	14,03
κλάσμα Μάζας C6-C16 εισόδου (%wt)	90,89	90,77	87,44	80,36	79,30	89,11	80,79	79,09	83,17	89,14	82,84	89,95	85,92	86,67	90,20	90,33	81,90	79,45
Κλάσμα Μάζας Υγρό/Αέριο έξοδος	1,16	0,56	0,00	0,00	0,00	0,38	0,00	0,00	0,00	0,38	0,00	0,21	0,00	0,00	0,47	1,15	0,00	0,00
Κλάσμα Μάζας Υγρό/ Ολικά έξοδος % wt	53,60	35,90	0,00	0,00	0,00	27,53	0,00	0,00	0,00	27,32	0,00	17,35	0,00	0,00	31,74	53,57	0,00	0,00
H ₂ έξοδος Υγρού/ έξοδος Αερίου wt	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ έξοδος Υγρού/ εισόδου % wt	0,31	0,22	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,17	0,00	0,00	0,18	0,29	0,00	0,00
H ₂ έξοδος Αερίου/ εισόδου % wt	99,70	99,79	100,01	100,01	100,01	99,84	100,01	100,01	100,01	99,84	100,01	99,84	100,01	100,01	99,82	99,72	100,01	100,01
C1-C5 έξοδος Υγρού/ έξοδος Αερίου wt	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	0,00	0,00
C1-C5 έξοδος Υγρού/ εισόδου % wt	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	0,00	0,00	0,00	1,14	0,00	0,00	0,00	1,13	0,00	0,93	0,00	0,00	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	0,00	0,00
C1-C5 έξοδος Αερίου/ εισόδου % wt	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	100,00	100,00	100,00	98,86	100,00	100,00	100,00	98,87	100,00	99,06	100,00	100,00	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	100,00	100,00
C6-C16 έξοδος Υγρού/ έξοδος Αερίου wt	1,44	0,65	0,00	0,00	0,00	0,45	0,00	0,00	0,00	0,44	0,00	0,24	0,00	0,00	0,54	1,46	0,00	0,00
C6-C16 έξοδος Υγρού/ εισόδου % wt	58,94	39,53	0,00	0,00	0,00	30,86	0,00	0,00	0,00	30,61	0,00	19,24	0,00	0,00	35,17	59,28	0,00	0,00
C6-C16 έξοδος Αερίου/ εισόδου % wt	41,06	60,47	100,00	100,00	100,00	69,14	100,00	100,00	100,00	69,39	100,00	80,76	100,00	100,00	64,83	40,72	100,00	100,00

⁽¹³⁾: Δεν ορίζεται. Το συγκεκριμένο κλάσμα δεν εμφανίζεται ούτε στην είσοδο του διαχωριστή, οπότε δεν έχει νόημα να εξαχθεί το ποσοστό

Λόγω των παραδοχών που έγιναν και των ισοζυγίων μάζας, φαίνεται ότι οι τρεις πρώτες γραμμές που αφορούν συνολική ροή, καθώς και συνολικό υδρογόνο και άθροισμα υδρογονανθράκων, ως ποσοστά μάζας επί του συνόλου είναι πανομοιότυπες με αυτές του Πίνακα 49, που αφορά το μείγμα εισόδου στον αντιδραστήρα. Το ελαφρύ κλάσμα υδρογονανθράκων (C_1-C_5) στην έξοδο του αντιδραστήρα καταλαμβάνει ποσοστό μάζας από 0 έως 14% επί του συνόλου, όπως προκύπτει από την προσομοίωση και το εύρος αυτό ποσοστών βρίσκεται σε συμφωνία με αυτό που προέκυψε κατά την ανάλυση αερίων στο συγκεκριμένο καταλύτη.

Προχωρώντας στην ισορροπία υγρού- ατμού στο μείγμα εξόδου από τον αντιδραστήρα παρατηρείται ότι 11 από τις 18 συνολικά πειραματικές ημέρες, ο καταλύτης ζirkονίας, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που απαιτεί, δεν δίνει καθόλου υγρή φάση. Στην αντίστοιχη προσομοίωση για το μείγμα εισόδου, ήταν 7 οι μέρες κατά τις οποίες δεν παρατηρήθηκε υγρό στο μείγμα. Αυτή η απόκλιση δικαιολογείται από το γεγονός ότι το μείγμα εξόδου περιέχει σε υψηλό ποσοστό και ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες, που μεταπηδούν με μεγαλύτερη ευκολία στην αέρια φάση από το δεκαεξάνιο, εξαιτίας της μεγάλης πτητικότητάς τους. Μέχρι τους 300 °C και σε ταχύτητα χώρου $22h^{-1}$ ή και μεγαλύτερη παρατηρείται υγρό, ενώ σε θερμοκρασία 320 °C, η ταχύτητα χώρου πρέπει να είναι μεγαλύτερη από $33h^{-1}$ για να εμφανιστεί υγρό. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες ή ίσες από 330 °C, το μείγμα βρίσκεται πλέον εξ ολοκλήρου στην αέρια φάση. Τα παραπάνω δείχνουν ότι για το συγκεκριμένο καταλύτη, ο οποίος είναι λειτουργικός σε υψηλότερες θερμοκρασίες από τους άλλους δύο, η θερμοκρασία και η ταχύτητα χώρου έχουν παρόμοια επίδραση στην κατανομή συστατικών στις δύο φάσεις.

Αναφορικά με τα επιμέρους συστατικά, το υδρογόνο παραμένει σχεδόν κατ' αποκλειστικότητα στην αέρια φάση, όπως είναι αναμενόμενο, με το ποσοστό του στην υγρή να είναι μικρότερο από 0,5%. Το ελαφρύτερο κλάσμα προϊόντων, C_1-C_5 , βρίσκεται επίσης σε αμελητέα (και πιθανόν μη ανιχνεύσιμη) περιεκτικότητα στην υγρή φάση. Αξιοσημείωτο είναι και το γεγονός ότι σε θερμοκρασία χαμηλότερη από 300 °C και σε ταχύτητα χώρου $22h^{-1}$ ή και χαμηλότερη, το ελαφρύ κλάσμα δεν παρατηρείται καν στα προϊόντα του αντιδραστήρα. Αυτή η παρατήρηση επαληθεύεται και πειραματικά παραπάνω, στις αναλύσεις αερίων για το συγκεκριμένο καταλύτη. Το ποσοστό ελαφρών στην υγρή φάση επί του αρχικού βρέθηκε ότι είναι κατά μέγιστο 1%. Η βαρύτερη κλάση υδρογονανθράκων, C_6-C_{16} φαίνεται ότι κατανέμεται και αυτή κυρίως στην αέρια φάση στην έξοδο της κλίνης, με εξαίρεση τη θερμοκρασία των 280 °C, όπου μεγαλύτερο ποσοστό της βρίσκεται στην υγρή. Τα αντίστοιχα ποσοστά επί των αρχικών κυμαίνονται στο εύρος 0 έως 59%. Γενικώς, σε κάθε καταλύτη και για κάθε κλάσμα προϊόντων, είτε ελαφρύ, είτε βαρύ, το ποσοστό της αέριας φάσης είναι σταθερά μεγαλύτερο από 0 φτάνοντας συχνά το 100%, κυρίως στην περίπτωση των ελαφρών προϊόντων σχάσης.

Προχωρώντας στον τρίτο πειραματικό κύκλο και στον καταλύτη Pt/USY, τα αποτελέσματα της προσομοίωσης ισορροπίας φάσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 53 :

Πίνακας 53 : Αποτελέσματα προσομοίωσης της ισορροπίας υγρού- ατμού για το εξερχόμενο από τον αντιδραστήρα ρεύμα. Ο Τρίτος πειραματικός κύκλος σε καταλύτη Pt/USY

	29_3	1_4	2_4	3_4	4_4	5_4	8_4	9_4	10_4	11_4	12_4	15_4	16_4	17_4	19_4	22_4	23_4
	280_22	230_22	250_22	270_22	210_22	230_22	240_22	190_11	210_11	230_11	240_11	230_22	230_44	250_44	270_44	260_44	230_22
Ολική Παροχή Εισόδου (g/h)	5,77	5,73	5,75	5,83	5,89	5,93	5,97	3,49	3,47	3,45	3,46	5,92	11,45	11,43	11,52	11,48	5,92
κλάσμα Μάζας H2 είσοδος (%wt)	9,79	9,42	9,61	9,72	9,15	9,14	9,11	15,52	15,51	15,67	15,63	9,13	4,74	4,83	5,58	5,04	9,16
κλάσμα μάζας HC είσοδος (%wt)	90,21	90,58	90,39	90,28	90,85	90,86	90,89	84,48	84,49	84,33	84,37	90,87	95,26	95,17	94,42	94,96	90,84
Κλάσμα μάζας C1-C5 είσοδος (%wt)	11,55	0,00	4,77	10,95	0,00	0,00	2,07	0,00	0,00	0,89	2,15	0,00	0,00	5,18	18,96	10,21	0,00
κλάσμα μάζας C6-C16 είσοδος (%wt)	78,66	90,58	85,62	79,33	90,85	90,86	88,81	84,48	84,49	83,44	82,22	90,87	95,26	89,98	75,46	84,75	90,84
Κλάσμα Μάζας Υγρό/Αέριο έξοδος	0,00	3,82	0,40	0,00	5,80	4,19	2,29	3,95	3,07	1,60	0,32	3,95	9,09	2,68	0,00	0,55	4,12
Κλάσμα Μάζας Υγρό/ Ολικά έξοδος % wt	0,00	79,27	28,55	0,00	85,29	80,73	69,60	79,80	75,40	61,54	24,34	79,81	90,09	72,85	0,00	35,54	80,49
H2 έξοδος Υγρού/ έξοδος Αερίου wt	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
H2 έξοδος Υγρού/ είσοδος % wt	0,00	0,36	0,15	0,00	0,36	0,37	0,34	0,19	0,19	0,17	0,07	0,37	0,80	0,70	0,00	0,35	0,37
H2 έξοδος Αερίου/ είσοδος % wt	100,01	99,65	99,86	100,01	99,64	99,63	99,67	99,82	99,82	99,84	99,93	99,63	99,20	99,31	100,01	99,65	99,63
C1-C5 έξοδος Υγρού/ έξοδος Αερίου	0,00	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	0,02	0,00	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	0,04	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	0,03	0,01	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	0,08	0,00	0,03	Δ.Ο. ⁽¹³⁾
C1-C5 έξοδος Υγρού/ είσοδος % wt	0,00	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	1,56	0,00	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	4,24	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	2,69	0,77	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	7,10	0,00	3,14	Δ.Ο. ⁽¹³⁾
C1-C5 έξοδος Αερίου/ είσοδος % wt	100,00	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	98,44	100,00	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	95,75	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	97,31	99,22	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	92,90	100,00	96,86	Δ.Ο. ⁽¹³⁾
C6-C16 έξοδος Υγρού/ έξοδος Αερίου wt	0,00	6,98	0,50	0,00	15,26	7,94	3,59	16,96	8,26	2,80	0,42	7,19	17,27	4,13	0,00	0,71	7,75
C6-C16 έξοδος Υγρού/ είσοδος % wt	0,00	87,48	33,24	0,00	93,85	88,81	78,23	94,43	89,21	73,69	29,58	87,78	94,53	80,51	0,00	41,54	88,57
C6-C16 έξοδος Αερίου/ είσοδος % wt	100,00	12,52	66,76	100,00	6,15	11,19	21,77	5,57	10,79	26,31	70,42	12,22	5,47	19,49	100,00	58,46	11,43

⁽¹³⁾: Δεν Ορίζεται. Το συγκεκριμένο κλάσμα δεν εμφανίζεται ούτε στην είσοδο του διαχωριστή, οπότε δεν έχει νόημα να εξαχθεί το ποσοστό

Τα ποσοστά μάζας και οι ροές στις τρεις πρώτες σειρές του Πίνακα 53 είναι και πάλι ίδια με τα αντίστοιχα του παραπάνω Πίνακα 50 για το εισερχόμενο στον αντιδραστήρα ρεύμα στον ίδιο καταλύτη. Ο συγκεκριμένος ζεολιθικής φύσης καταλύτης εμφανίζει αέρια προϊόντα, τα οποία ως ολικό ποσοστό κυμαίνονται από 0 έως 19% και είναι σε συμφωνία με αυτά που παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη υποενότητα, στις αναλύσεις αερίων δειγμάτων.

Το χαμηλό θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας του καταλύτη αυτού επηρέασε σε μεγάλο βαθμό και την ισορροπία υγρού- ατμού του μείγματος εξόδου. Ταυτόχρονα, η παρουσία ελαφρύτερων από το δεκαεξάνιο υδρογονανθράκων έπαιξε και αυτή ρόλο στην ισορροπία. Ενώ στο μείγμα εισόδου ο καταλύτης αυτός έδωσε σταθερά μεγαλύτερο ποσοστό υγρής από ότι αέρια φάση στο εξεταζόμενο ρεύμα και για όλες τις πειραματικές ημέρες του κύκλου, κάτι τέτοιο δε συνέβη και για το μείγμα εξόδου. Σε τρεις περιπτώσεις μάλιστα, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 270 °C, όλο το μείγμα φαίνεται ότι ήταν στην αέρια φάση. Μέχρι τους 230 °C και ανεξαρτήτως ροής υγρής τροφοδοσίας, το ποσοστό υγρού ήταν σταθερά μεγαλύτερο από αυτό του αερίου. Στις χαμηλές αυτές θερμοκρασίες λειτουργίας, η ταχύτητα χώρου μοιάζει να επηρεάζει λιγότερο την ισορροπία. Τα ποσοστά υγρής προς αέρια φάση κατά μάζα ήταν σαφώς μεγαλύτερα από αυτά στον καταλύτη ζirkονίας, φτάνοντας μέχρι και λόγο 9 προς 1 σε θερμοκρασία 230 °C και ταχύτητα χώρου $WHSV\ 44h^{-1}$.

Περνώντας στα επιμέρους συστατικά, αρχικά το υδρογόνο διατηρήθηκε και πάλι όπως είναι λογικό, σχεδόν κατ' αποκλειστικότητα στην αέρια φάση, ενώ αμελητέα ποσότητα αυτού, σταθερά κάτω από 0,8% πέρασε στην υγρή. Το ελαφρύτερο κλάσμα προϊόντων, C_1-C_5 , δεν παρατηρήθηκε καν στα προϊόντα του αντιδραστήρα τις 8 από τις 17 συνολικά πειραματικές ημέρες του κύκλου, ως αποτέλεσμα των χαμηλών για τα δεδομένα της ισομερίωσης θερμοκρασιών που επικρατούν στη συγκεκριμένη κλίση. Τα ελαφρά προϊόντα απουσίαζαν από το μείγμα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 230 °C, ανεξάρτητα από την ταχύτητα χώρου, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης. Για 3 από τις 17 ημέρες τα ελαφριά υπήρχαν μεν στην έξοδο του αντιδραστήρα αλλά όχι στην του υγρή φάση, ενώ για 6 ημέρες εμφανίστηκαν στο μείγμα εξόδου και στην υγρή φάση. Το τελευταίο φαινόμενο παρατηρήθηκε σε μεσαίες για τα δεδομένα του καταλύτη θερμοκρασίες (αρκούντως υψηλές ώστε να εμφανιστούν τα ελαφριά προϊόντα σχάσης και αρκούντως χαμηλές για να υγροποιηθούν). Έτσι, το φαινόμενο παρατηρήθηκε σταθερά μόνο στους 240 και 250 °C και στους 230 μόνο σε ταχύτητα χώρου $11h^{-1}$. Το ποσοστό ελαφρών στην υγρή φάση επί των αρχικών έφτασε μέχρι και το 7%. Η βαρύτερη κλάση, C_6-C_{16} από την άλλη, παρέμεινε για 6 από τις 17 ημέρες, κατά το μεγαλύτερο ποσοστό, στην υγρή φάση, ενώ μόνο για 3 πέρασε εξ ολοκλήρου στην αέρια. Το τελευταίο παρατηρήθηκε για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 270 °C. Σε μεσαίες θερμοκρασίες, από 230 έως και 260 °C, η κατανομή του βαρύτερου κλάσματος στις δύο φάσεις φάνηκε να εξαρτάται εν πολλοίς από την ταχύτητα χώρου, ενώ κάτω από τους 230 °C, τα βαριά συστατικά εμφανίστηκαν σταθερά κατά κύριο λόγο στην υγρή φάση. Τα βαρύτερα συστατικά κατανεμήθηκαν στην υγρή φάση σε πολύ μεγάλο εύρος ποσοστών, από 0 έως και 95 % επί του αρχικού (έξοδος του αντιδραστήρα).

Κλείνοντας την υποενότητα αυτή, δίνονται τα αποτελέσματα προσομοίωσης της ισορροπίας φάσεων για τον τέταρτο πειραματικό κύκλο σε καταλύτη Pt/Beta στον Πίνακα 54 παρακάτω:

Πίνακας 54 : Αποτελέσματα προσομοίωσης της ισορροπίας υγρού- ατμού για το εξερχόμενο από τον αντιδραστήρα ρεύμα. Ο Τέταρτος πειραματικός κύκλος σε καταλύτη Pt/Beta

	9_5	10_5	13_5	14_5	15_5	16_5	17_5	20_5	21_5	22_5	23_5	24_5	27_5	28_5
	260_22	280_22	300_22	290_22	260_11	280_11	300_11	280_22	290_11	280_44	300_44	320_44	310_44	280_22
Ολική Παροχή Εισόδου (g/h)	5,92	5,90	5,93	5,92	3,46	3,45	3,46	5,92	3,44	11,42	11,40	11,50	11,34	5,80
κλάσμα Μάζας H2 είσοδος (%wt)	9,13	9,12	9,10	9,11	15,57	15,61	15,53	9,06	15,57	4,64	4,70	5,29	4,81	9,29
κλάσμα μάζας HC είσοδος (%wt)	90,87	90,88	90,90	90,89	84,43	84,39	84,47	90,94	84,43	95,36	95,30	94,71	95,19	90,71
Κλάσμα μάζας C1-C5 είσοδος (%wt)	0,00	0,00	4,99	1,84	0,00	0,00	4,42	0,00	1,88	0,00	3,66	17,98	6,79	0,00
κλάσμα μάζας C6-C16 είσοδος (%wt)	90,87	90,88	85,91	89,06	84,43	84,39	80,05	90,94	82,55	95,36	91,64	76,74	88,41	90,71
Κλάσμα Μάζας Υγρό/Αέριο έξοδος	2,18	1,12	0,00	0,56	0,93	0,26	0,00	1,25	0,00	3,42	1,27	0,00	0,23	1,18
Κλάσμα Μάζας Υγρό/ Ολικά έξοδος % wt	68,58	52,79	0,00	35,73	48,08	20,33	0,00	55,55	0,00	77,40	55,93	0,00	18,98	54,20
H2 έξοδος Υγρού/ έξοδος Αερίου wt	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
H2 έξοδος Υγρού/ είσοδος % wt	0,36	0,30	0,00	0,22	0,15	0,07	0,00	0,32	0,00	0,87	0,68	0,00	0,23	0,30
H2 έξοδος Αερίου/ είσοδος % wt	99,64	99,70	100,01	99,79	99,86	99,94	100,01	99,69	100,01	99,14	99,33	100,01	99,77	99,70
C1-C5 έξοδος Υγρού/ έξοδος Αερίου	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	0,00	0,02	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	0,00	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	0,00	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	0,05	0,00	0,01	Δ.Ο. ⁽¹³⁾
C1-C5 έξοδος Υγρού/ είσοδος % wt	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	0,00	1,91	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	0,00	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	0,00	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	5,21	0,00	1,32	Δ.Ο. ⁽¹³⁾
C1-C5 έξοδος Αερίου/ είσοδος % wt	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	100,00	98,09	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	100,00	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	100,00	Δ.Ο. ⁽¹³⁾	94,79	100,00	98,68	Δ.Ο. ⁽¹³⁾
C6-C16 έξοδος Υγρού/ έξοδος Αερίου wt	3,07	1,38	0,00	0,67	1,32	0,32	0,00	1,57	0,00	4,30	1,55	0,00	0,27	1,48
C6-C16 έξοδος Υγρού/ είσοδος % wt	75,43	58,06	0,00	40,06	56,92	24,08	0,00	61,05	0,00	81,13	60,79	0,00	21,36	59,72
C6-C16 έξοδος Αερίου/ είσοδος % wt	24,57	41,95	100,00	59,94	43,08	75,92	100,00	38,95	100,00	18,87	39,21	100,00	78,64	40,28

⁽¹³⁾: Δεν Ορίζεται. Το συγκεκριμένο κλάσμα δεν εμφανίζεται ούτε στην είσοδο του διαχωριστή, οπότε δεν έχει νόημα να εξαχθεί το ποσοστό

Όπως και στους δύο προηγούμενους καταλύτες, έτσι και σε αυτόν, τα ποσοστά μάζας υδρογόνου και υδρογονανθράκων και οι συνολικές ροές στην έξοδο τη καταλυτικής κλίνης είναι ακριβώς ίδια με αυτά στον αντίστοιχο Πίνακα για τα εισερχόμενα ρεύματα.

Ο καταλύτης Pt/Beta έχει θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας ανάμεσα σε αυτό του Pt/USY και της ζιρκονίας και εξαιτίας αυτού του χαρακτηριστικού η ταχύτητα χώρου είναι γενικά ο πιο σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ισορροπία φάσεων στην έξοδο του αντιδραστήρα. Τα ποσοστά αερίων που υπολογίστηκαν μέσω του προγράμματος στην έξοδο του αντιδραστήρα, ήταν από 0 έως 18 % κατά μάζα, αρκετά κοντά σε αυτά που βρέθηκαν και στην υποενότητα με τις αναλύσεις αερίων δειγμάτων.

Το μείγμα εξόδου του αντιδραστήρα που περιέχει πληθώρα συστατικών έχει μοριακό βάρος χαμηλότερο από αυτό του δεκαεξανίου και έτσι πολλά από τα πλέον πτητικά συστατικά του, περνούν στην αέρια φάση και η ισορροπία υγρού- ατμού μετατοπίζεται προς τα αέρια. Στην προσομοίωση του μείγματος εισόδου στην κλίνη, είχε βρεθεί ότι μόνο 1 από τις 14 πειραματικές ημέρες το ποσοστό μάζας υγρού ήταν μηδενικό, ενώ αντίθετα στην έξοδο 4 από τις 14 πειραματικές ημέρες έδωσαν το αποτέλεσμα αυτό. Άλλες 4 ημέρες ο λόγος υγρής προς αέρια φάση ήταν μεταξύ 0 και 1, ενώ τις υπόλοιπες 6 ο λόγος ήταν μεγαλύτερος της μονάδας. Η καθοριστική επίδραση της ταχύτητας χώρου καταδεικνύεται και από το γεγονός ότι μόνο στη θερμοκρασία των 320 °C, η οποία αποτελεί το άνω θερμοκρασιακό όριο του καταλύτη, όλο το μείγμα βρίσκεται στην αέρια φάση. Για χαμηλότερες θερμοκρασίες, προέκυψε ότι η ροή υγρής τροφοδοσίας μπορεί να μετατοπίσει την ισορροπία σε μεγάλο βαθμό. Για παράδειγμα στους 310 °C και σε WHSV= 44h⁻¹, μικρό μέρος του μείγματος διατηρήθηκε στην υγρή φάση. Η πλήρης αεριοποίηση του μείγματος φάνηκε να πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες πάνω από 290 °C για ταχύτητα χώρου 11h⁻¹ ή πάνω από 300 για ταχύτητα χώρου 22h⁻¹ ή πάνω από 310 °C και ροή 44h⁻¹, όπως αναφέρθηκε ήδη. Αντίστροφα, μεγαλύτερο ποσοστό υγρής σε σχέση με αέρια φάση διαπιστώθηκε ότι εμφανίζεται στις χαμηλές θερμοκρασίες, δηλαδή στους 260 και 280 °C για το συγκεκριμένο καταλύτη και σε ταχύτητα χώρου μεγαλύτερη από 22h⁻¹. Για WHSV 44h⁻¹, ακόμη και στους 300 °C η υγρή φάση παραμένει η κυρίαρχη στο μείγμα ενώ αντίθετα για WHSV 11h⁻¹, η αέρια φάση είναι σταθερά περισσότερη ως ποσοστό μάζας σε σχέση με την υγρή.

Σε σχέση με το υδρογόνο, ισχύουν και εδώ όσα αναφέρθηκαν παραπάνω για τους δύο άλλους καταλύτες. Μόνο σε ταχύτητα χώρου 44h⁻¹ μπορεί να μεταβεί ένα πολύ μικρό ποσοστό, κοντά στο 0,9% στην υγρή φάση. Το ελαφρύτερο κλάσμα προϊόντων, C₁-C₅, δεν παρατηρείται στην έξοδο του αντιδραστήρα τις 7 από τις 14 ημέρες πειραμάτων, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης και μόνο 3 ημέρες φαίνεται να διατηρείται ένα ποσοστό του στην υγρή φάση, πάντα σε θερμοκρασία πάνω από 290 °C και ροή πάνω από 22h⁻¹ έως και τους 310 °C σε ροή υγρής τροφοδοσίας 44h⁻¹. Σε σχέση με το βαρύτερο κλάσμα προϊόντων της αντίδρασης, C₆-C₁₆, αυτό κατανέμεται κυρίως στη υγρή φάση τις 7 από τις 14 συνολικά πειραματικές ημέρες και 4 από τις 14 οδηγείται εξ ολοκλήρου στην αέρια. Το τελευταίο φαινόμενο παρατηρείται σε θερμοκρασία πάνω από 290 °C, σε συνδυασμό με ροές υγρού 11 έως 22h⁻¹ και στους 320 °C σε κάθε ροή. Η υγρή φάση από την άλλη, παραμένει κυρίαρχη σε θερμοκρασίες μέχρι τους 280 °C σε κάθε ροή, αλλά ακόμη και στους 300 °C σε ροή 44h⁻¹. Σημειώνεται πως το εύρος ποσοστών κατανομής του βαρύτερου κλάσματος στην υγρή φάση (κατά μάζα επί της αρχικής ποσότητας) ήταν από 0 έως 81%, με το μέγιστο να παρατηρείται σε θερμοκρασία 280 °C και ταχύτητα χώρου 44h⁻¹ και όχι σε θερμοκρασία 260 και ταχύτητα χώρου 22h⁻¹. Αυτό είναι και πάλι ενδεικτικό της ιδιαίτερης σημασίας που έχει η ταχύτητα χώρου στον καταλύτη αυτόν για την κατανομή των συστατικών ανά φάση.

5. Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων των δειγμάτων έδειξαν ότι τα προκύπτοντα αποτελέσματα κρίνονται αρκετά ικανοποιητικά με βάση τα όσα αναφέρονται στη βιβλιογραφία για συνθήκες συνεχούς έργου. Πιο συγκεκριμένα:

- Ο καταλύτης ζirkονίας Ni/WO₃/ZrO₂ παρουσίασε ένα ιδιαίτερο προφίλ δραστηριότητας. Μια αρχική αύξηση, ακολουθούμενη από μείωση έως τα αρχικά επίπεδα, σχηματίζοντας «καμπάνα». Ο συγκεκριμένος καταλύτης κατά πάσα πιθανότητα δεν υπέστη επαρκή αναγωγή πριν τεθεί σε λειτουργία η κλίνη και λόγω αυτού ήταν ασταθής. Αξίζει να σημειωθεί πως η συγκεκριμένη συμπεριφορά δεν παρατηρήθηκε στα πλαίσια της βιβλιογραφίας που μελετήθηκε. Εν συνεχεία, η πτώση της δραστηριότητας ήταν μάλλον μικρή σε σχέση με την αρχική, μικρότερη σε σχέση με αυτήν που παρατηρήθηκε στους δύο ζεολιθικούς καταλύτες, το οποίο έρχεται σε συμφωνία με ήδη υπάρχουσες μελέτες [60]. Εντούτοις, ο συγκεκριμένος καταλύτης έδωσε τα πλέον φτωχά αποτελέσματα μετατροπής και εκλεκτικότητας ισομερών κ- δεκαεξανίου, επιτυγχάνοντας βέλτιστη μετατροπή 56% και εκλεκτικότητα 46% στην αρκετά υψηλή για τα δεδομένα της ισομερίωσης θερμοκρασία των 320 °C. Τα ποσοστά αυτά δείχνουν χαμηλά, αλλά δικαιολογούνται και από το γεγονός ότι κατά την επεξεργασία συνυπολογίστηκαν και τα αέρια προϊόντα, τα οποία ήταν μάλιστα σε μεγάλες ποσότητες λόγω των υψηλών θερμοκρασιών, ενώ στις βιβλιογραφικές ανασκοπήσεις που μελετήθηκαν κάτι τέτοιο δε συνέβη.
- Ο ζεολιθικός καταλύτης Pt/USY εμφάνισε γενικά μέτρια προς καλή δραστηριότητα. Σημειώνεται πως οι δραστηριότητες των δεδομένων καταλυτών σε σκόνη δεν ήταν συγκρίσιμες με αυτές βιομηχανικών καταλυτών, σε έκβολα και για τον λόγο αυτόν η δραστηριότητα κάθε ενός από τους τρεις καταλύτες κρίθηκε σκόπιμο να συγκριθεί μόνο με αυτές των άλλων δύο. Ο Pt/USY έδωσε επίσης σχετικά καλή μετατροπή κ-δεκαεξανίου και εκλεκτικότητα σε ισομερή, φτάνοντας μέχρι 50% στην πρώτη και 66% στην δεύτερη σε θερμοκρασία 240 °C. Το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας του Pt/USY ήταν χαμηλότερο από των άλλων δύο καταλυτών. Μελέτες άλλων συγγραφέων που παρατίθενται παραπάνω, έδειξαν ότι για επίτευξη αντίστοιχα καλών αποτελεσμάτων στο συγκεκριμένο καταλύτη, οι πιο συνηθισμένες πρακτικές είναι η χρήση αλούμινας στο πλέγμα του ζεολίθου (Pt- (Al₂O₃- HUSY)) [28] ή η χρήση πολύ υψηλών πιέσεων, πάνω από 100 bar σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch) [33] και όχι συνεχούς έργου.
- Ο ζεολιθικός καταλύτης Pt/Beta έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα μετατροπής και εκλεκτικότητας, 63% και 75% αντίστοιχα, σε συνδυασμό όμως με ταχεία μείωση της δραστηριότητας, σε θερμοκρασία 290 °C. Το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας του για ισομερίωση ήταν ανάμεσα σε αυτά των δύο άλλων καταλυτών. Είναι ενδεικτικό το ότι τα βέλτιστα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας [28] σε καταλύτη 1% Pt/Beta, με τροφοδοσία κ- δεκαεξάνιο θερμοκρασία 240 °C και πίεση 20 bar (οι πλέον κοντινές συνθήκες με αυτές που μελετήθηκαν στην παρούσα Διπλωματική εργασία) ήταν 70% και 80% αντίστοιχα, για μετατροπή δεκαεξανίου και εκλεκτικότητα ισομερών αυτού. Αφορούν όμως χρήση του καταλύτη το πολύ μέχρι 8 h, ενώ στην παρούσα μελέτη το χρονικό διάστημα επεκτείνεται έως και τις 84 h και επομένως έχει επέλθει αποδραστικοποίηση, κατά τη λήψη της βέλτιστης μέτρησης.

Η ανάλυση επίδρασης της θερμοκρασίας και της ταχύτητας χώρου, WHSV στην επιτυγχανόμενη μετατροπή και εκλεκτικότητα έδειξε ότι η θερμοκρασία ικανή να επηρεάζει

έντονα μετατροπή και εκλεκτικότητα εντός του εύρους των εξεταζόμενων ταχυτήτων χώρου. Ακόμη, η αύξηση της θερμοκρασίας, υπό σταθερή ταχύτητα χώρου οδηγεί σε αύξηση της μετατροπής και μείωση της εκλεκτικότητας ισομερών κ-δεκαεξανίου. Αντίστοιχα, η αύξηση της ταχύτητας χώρου υπό σταθερή θερμοκρασία μειώνει τη μετατροπή και αυξάνει την εκλεκτικότητα σε ισομερή, λόγω αύξησης του χρόνου παραμονής. Για κάθε καταλύτη δείχθηκε ότι ανεξαρτήτως του θερμοκρασιακού εύρους, η επίδραση της ταχύτητας χώρου (ροής) σε μετατροπή και εκλεκτικότητα ισομερών ήταν μειωμένη έως αμελητέα, τόσο κοντά στο άνω, όσο και στο κάτω θερμοκρασιακό όριο του καταλύτη. Η παρατήρηση αυτή τονίζει τη σημασία της θερμοκρασίας ως μεταβλητής. Τέλος, όλοι οι καταλύτες έδωσαν περισσότερα πολυδιακλαδισμένα από ότι μονοδιακλαδισμένα ισομερή.

Ο έλεγχος της κινητικής αντίδρασης ισομερίωσης και πρόρρησης κινητικών σταθερών έδειξε ότι στον καταλύτη ζirkονίας, λόγω αστάθους δραστηριότητας και αρκετά υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, δεν μπορεί να γίνει υπόθεση κινητικής πρώτης τάξης. Επιπλέον, οι υψηλές ταχύτητες χώρου και θερμοκρασίες, τόσο στη ζirkονία, όσο και στους ζεολιθικούς καταλύτες οδηγούν, όπως φαίνεται, σε κακή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις καμπύλες. Διακυμάνσεις εμφανίζονται στις τιμές των σταθερών E_a και k' της αντίδρασης. Αντίθετα, η σταθερά k' αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, σε συμφωνία με το νόμο του Arrhenius. Οι ζεολιθικοί Pt/USY και Pt/Beta προσεγγίζουν ικανοποιητικά τη συμπεριφορά πρώτης τάξης. Οι διακυμάνσεις των E_a και k' είναι σχετικά μικρές. Κλείνοντας, αξίζει να αναφερθεί εδώ το ότι στις περιοχές κοντά στο άνω και κάτω θερμοκρασιακό όριο κάθε καταλύτη, όπου οι τιμές μετατροπής είναι αρκετά κοντινές, η προσαρμογή είναι μάλλον κακή.

Η απόπειρα συσχέτισης της ειδικής επιφάνειας BET, του ειδικού όγκου και της οξύτητας Lewis και Brønsted με τη θερμοκρασία επίτευξης καθορισμένων επιπέδων μετατροπής έδωσε ορισμένα ενδιαφέροντα ευρήματα. Σε σχέση με την BET, για την οποία είναι γνωστό ότι όταν αυξάνεται ευνοείται η ισομερίωση, οι δύο ζεόλιθοι πλεονεκτούν έναντι της ζirkονίας, καθώς λόγω του ότι έχουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια επιτυγχάνουν ίδια επίπεδα μετατροπής σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες. Ίδιο συμπέρασμα εξάγεται και για τον ειδικό όγκο. Για τις οξύτητες, δείχθηκε ότι η μεν Lewis ευνοεί την ισομερίωση (υψηλές μετατροπές σε χαμηλές θερμοκρασίες) μέχρι ενός σημείου, ενώ η Brønsted προκαλεί γενικά αύξηση της ολικής μετατροπής και μείωση της εκλεκτικότητας, υπό τις μελετώμενες συνθήκες.

Η ανάλυση των αέριων προϊόντων, που πραγματοποιήθηκε συμπληρωματικά σε αυτήν των υγρών, έδωσε πληροφορίες για το είδος και την ποσότητα των πρώτων. Οι τεχνικές δυσκολίες εδώ ήταν απόρροια του γεγονότος ότι στην εργαστηριακή μονάδα μίνι-κλίμακας δεν γίνονταν αναλύσεις επιτόπου και έτσι χρησιμοποιήθηκαν τα ισοζύγια μάζα σε συνδυασμό με κατάλληλες παραδοχές. Τα κύρια ευρήματα ανά καταλύτη είναι τα ακόλουθα:

- Ο καταλύτης ζirkονίας Ni/WO₃/ZrO₂ λόγω εμφάνισης δραστηριότητας σε υψηλότερες θερμοκρασίες έδωσε τα περισσότερα αέρια προϊόντα. Βασικό προϊόν ήταν το κ-βουτάνιο, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις εμφανίστηκαν τα πλέον ελαφριά, μεθάνιο και αιθάνιο, κάτι που υποδεικνύει την έντονη πραγματοποίηση δευτερεύουσας σχάσης.
- Ο ζεολιθικός καταλύτης Pt/USY έδωσε επίσης κ-βουτάνιο ως κύριο προϊόν και προπάνιο και κ-πεντάνιο ως συμπληρωματικά. Γενικώς, τα διακλαδισμένα αέρια προϊόντα ήταν λιγότερα σε σχέση με τα ευθύγραμμη αλυσίδα, όπως και στη ζirkονία.
- Ο ζεολιθικός καταλύτης Pt/Beta, ως ο πλέον εκλεκτικός στα βαριά ισομερή του δεκαεξανίου, έδωσε τα λιγότερα αθροιστικά αέρια προϊόντα και μάλιστα ήταν ο

μοναδικός στον οποίο κύριο προϊόν ήταν μεν το βουτάνιο μαζί με το κ- πεντάνιο και τα διακλαδισμένα ισομερή του. Το προπάνιο από την άλλη ήταν αισθητά λιγότερο.

Οι προσομοιώσεις κατανομής των συστατικών στην υγρή και την αέρια φάση σε λογισμικό ASPEN PLUS , έδωσαν στοιχεία και για το ποσοστό των φάσεων αυτών επί του εκάστοτε συνολικού μείγματος εισόδου και εξόδου. Για τα δυαδικά μείγματα εισόδου στον αντιδραστήρα, προέκυψαν από τις προσομοιώσεις τα ακόλουθα για κάθε καταλύτη:

- Ο καταλύτης ζirkονίας Ni/WO₃/ZrO₂. Μόνο στο κάτω θερμοκρασιακό όριο φάνηκε να υπερέχει ως ποσοστό η υγρή, σε σχέση με την αέρια φάση. Ακόμη και το βαρύ κ- δεκαεξάνιο έδειξε να εξατμίζεται στις συνθήκες αυτές. Η ταχύτητα χώρου αποδείχθηκε ουσιώδης ως μεταβλητή για την ισορροπία των φάσεων.
- Ο ζεολιθικός καταλύτης Pt/USY, έδωσε μεγαλύτερο ποσοστό υγρής φάσης, η οποία περιέχει κυρίως δεκαεξάνιο. Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες επίσης ο ρόλος της ταχύτητας χώρου παύει μάλλον να είναι τόσο ουσιώδης για την ισορροπία.
- Ο ζεολιθικός καταλύτης Pt/Beta, λειτουργικός σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες έδωσε επίσης υψηλό ποσοστό υγρής φάσης. Το μεγάλο ποσοστό υγρού στους δύο ζεολιθικούς καταλύτες μπορεί να αποτελέσει εξήγηση για την καλή προσαρμογή των αποτελεσμάτων που έδωσαν με την θεωρητική, προβλεπόμενη λόγω κινητικής πρώτης τάξης, καμπύλη.

Στις προσομοιώσεις των πολυσυστατικών μειγμάτων εξόδου από τον αντιδραστήρα χωρίστηκαν τα προϊόντα σε δύο μεγάλες κλάσεις, τα ελαφριά, αέρια, έως και πεντάνιο και τα βαρύτερα, υγρά, έως και το δεκαεξάνιο. Οι προσομοιώσεις έδειξαν τα εξής ανά καταλύτη:

- Ο καταλύτης ζirkονίας Ni/WO₃/ZrO₂ έδωσε και πάλι υψηλότερο ποσοστό συστατικών στην αέρια φάση, με έντονη επίδραση της ταχύτητας χώρου. Ως προς τα προϊόντα, η ελαφριά κλάση προϊόντων, που έκανε την εμφάνισή της πάνω από τους 300 °C, παρατηρήθηκε κυρίως στην αέρια φάση, όπως και η βαριά, που μόνο στο κάτω θερμοκρασιακό όριο φάνηκε να παραμένει στην υγρή.
- Ο ζεολιθικός καταλύτης Pt/USY εμφάνισε προϊόντα κυρίως στην υγρή φάση μέχρι τους 230 °C και όχι σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η ελαφρύτερη κλάση προϊόντων ήταν απύσθα σε αρκετές μέρες, λόγω χαμηλότερων θερμοκρασιών, ενώ η βαρύτερη φάνηκε να κατανέμεται κυρίως στην υγρή φάση, αλλά η κατανομή είχε έντονη εξάρτηση από τις συνθήκες.
- Ο ζεολιθικός καταλύτης Pt/Beta έδωσε κατά πλειοψηφία προϊόντα στην υγρή φάση, λιγότερες από τις μισές ημέρες αναλύσεων, λόγω υψηλών σχετικά θερμοκρασιών. Η επίδραση της ταχύτητας χώρου ήταν ισχυρή εδώ, καθώς απαιτήθηκαν πολύ υψηλές θερμοκρασίες για πλήρη εξάτμιση του μείγματος. Η ελαφριά κλάση προϊόντων δεν παρατηρήθηκε τις μισές πειραματικές ημέρες, κάτι που είναι ενδεικτικό της εκλεκτικότητας του συγκεκριμένου καταλύτη προς ισομερίωση. Η βαρύτερη κλάση πάλι, ακολουθώντας τη γενικότερη τάση του μείγματος, έδειξε να κατανέμεται κυρίως στην υγρή φάση κατά τις μισές πειραματικές ημέρες.

6. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Κάποιες προτάσεις που θα μπορούσαν να συμβάλλουν σε μια πιο ολοκληρωμένη μελέτη της ισομερίωσης βαριών τροφοδοσιών, ως συμπλήρωση της παρούσας εργασίας, είναι οι ακόλουθες:

- Εμπλουτισμός τροφοδοσίας με κάποιο έλαιο (ως % ποσοστό πρόσμιξης), με στόχο τη συνδυαστική μελέτη της μετεστεροποίησης και του ποσοστού στο οποίο αυτή πραγματοποιείται και της ισομερίωσης. Μελέτη τροφοδοσιών κ- δεκαεξανίου με διαφορετικά επίπεδα προσμίξεων θα μπορούσε να λειτουργήσει ως προπομπός για τη χρήση πραγματικών τροφοδοσιών ντήζελ ή εν συνεχεία και βιοντήζελ σε μεγαλύτερης κλίμακας μονάδες, με στόχο την προσέγγιση τελικά των βιομηχανικών αντιδραστήρων (scale up).
- Κατά τη μελέτη της κινητικής και των σταθερών, η δουλειά που έγινε θα μπορούσε σαφώς να εμπλουτιστεί μέσω της χρήσης , πιο σύνθετου και ρεαλιστικού πλέγματος αντιδράσεων, με διάκριση ισομερίωσης και σχάσης ή ακόμη και διαχωρισμό των προϊόντων ανά κλάσεις μοριακού βάρους. Σε σχέση με τις εξαγόμενες κινητικές παραμέτρους, θα ήταν χρήσιμο να καταστρωθεί κώδικας αριστοποίησης και να βρεθεί η ακριβής τάξη της αντίδρασης κάθε φορά. Περαιτέρω, θα ήταν ενδιαφέρον να εξαχθούν παράγοντες αποτελεσματικότητας για κάθε είδος καταλυτικών σωματιδίων ή και να μελετηθούν εσωτερικά φαινόμενα μεταφοράς σε αυτά, με επίλυση ισοζυγίων μάζας και πολυωνυμικών προσεγγίσεων συγκεντρώσεων.
- Η παρούσα εργασία επικεντρώθηκε στη μελέτη καταλυτών ζεολιθικής και ζιρκονικής βάσης. Καθώς η μελέτη πιο σύγχρονων καταλυτών είναι σε εξέλιξη, θα μπορούσαν να μελετηθούν κάποιοι από αυτούς και στην ισομερίωση βαρέων τροφοδοσιών αλκανίων. Μοριακά κόσκινα (SAPOs), ετεροπολικά οξέα και οξυκαρβίδια στοιχείων μετάπτωσης είναι κάποιοι υποψήφιοι προς μελέτη της ισομερίωσης καταλύτες.
- Η ανάπτυξη της τεχνολογίας της ψηφιακής τρισδιάστατης εκτύπωσης (“3D printing”) πλέον έχει προχωρήσει σε τέτοιο βαθμό που επιτρέπει πρακτικά το σχεδιασμό και την «εκτύπωση» καταλυτών με επιθυμητές ιδιότητες και εξειδικευμένη δράση, οριζόμενη από τον κατασκευαστή. Η συγκεκριμένη καινοτομία μπορεί να παράξει καταλύτες εξαιρετικά εξειδικευμένους σε αντιδράσεις μετεστεροποίησης και ισομερίωσης.
- Σε σχέση με τις αναλύσεις τέλος, αν και μέσω παραδοχών και χρήσης ισοζυγίων κάμφθηκε εν πολλοίς το πρόβλημα της ανάλυσης των αερίων δειγμάτων, επιτόπου (online) ανάλυση θα ήταν χρήσιμο να πραγματοποιηθεί σε μεταγενέστερες μελέτες προς επιβεβαίωση των όσων εξήχθησαν εδώ.

Βιβλιογραφία

1. Καρώνης Δ., Ζαννίκος Φ., and Λ. Ε., *Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών*. 2014: ΕΜΠ.
2. Gary J.H. and H. G.E., *Petroleum Refining Technology and Economics*, ed. 2nd. 1984: Marcel Dekker.
3. Wikipedia. *Διυλιστήριο πετρελαίου*. 2018.
4. J., R.S., *Cold flow improvements to biodiesel through the use of heterogeneous catalytic skeletal isomerization*, in *Chemical and Biological Engineering*. 2013, UBC.
5. Z., H., *Fossil-fuel emissions in 2018 increasing at fastest rate for seven years*. GLOBAL EMISSIONS, 2018.
6. Bioenergy, E. *Transesterification to biodiesel*. 2019; Available from: <http://www.etipbioenergy.eu/value-chains/conversion-technologies/conventional-technologies/transesterification-to-biodiesel>.
7. Wikipedia. *EN 590*. 2019; Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/EN_590.
8. Calemma, V., et al., *Hydrocracking and Hydroisomerization of Long-Chain n-Paraffins. Reactivity and Reaction Pathway for Base Oil Formation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004. **43**(4): p. 934-940.
9. Ono, Y., *A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes*. Catalysis Today, 2003. **81**(1): p. 3-16.
10. Gupta, P. and S. Paul, *Solid acids: Green alternatives for acid catalysis*. Catalysis Today, 2014. **236**: p. 153-170.
11. Dhar, A., R.L. Vekariya, and P. Sharma, *Kinetics and mechanistic study of n-alkane hydroisomerization reaction on Pt-doped γ -alumina catalyst*. Petroleum, 2017. **3**(4): p. 489-495.
12. Løften, T., *Catalytic Isomerization of Light Alkanes*. 2004.
13. Dhar, A., R.L. Vekariya, and P. Bhadja, *n-Alkane isomerization by catalysis—a method of industrial importance: An overview*. Cogent Chemistry, 2018. **4**(1): p. 1514686.
14. Blomsma, E., J.A. Martens, and P.A. Jacobs, *Mechanisms of Heptane Isomerization on Bifunctional Pd/H-Beta Zeolites*. Journal of Catalysis, 1996. **159**(2): p. 323-331.
15. Kotrel, S., H. Knözinger, and B.C. Gates, *The Haag–Dessau mechanism of protolytic cracking of alkanes*. Microporous and Mesoporous Materials, 2000. **35-36**: p. 11-20.
16. Guisnet, M. and P. Magnoux, *Organic chemistry of coke formation*. Applied Catalysis A: General, 2001. **212**(1): p. 83-96.
17. Ε. Γρηγοροπούλου, Κ.Φ., *Μηχανική Χημικών Διεργασιών Ι (σημειώσεις παραδόσεων)*. 2013.
18. Viswanadham, N., et al., *Effect of acidity and porosity changes of dealuminated mordenites on n-hexane isomerization*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006. **258**(1): p. 15-21.
19. Tamizhdurai, P., et al., *Isomerization of hydrocarbons over Pt supported on micro-mesoporous ZSM-5*. Polyhedron, 2018. **154**: p. 314-324.
20. Mohau Moshoeshe, M.S.N.-T., Veronica Obuseng, *A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites*. 2017: p. 196-221.
21. ABUDAWOOD, R.H., *HYDROISOMERIZATION OF ALKANES OVER METAL-LOADED ZEOLITE CATALYSTS*. 2010.
22. Chao, K.-J., et al., *n-Heptane hydroconversion on platinum-loaded mordenite and beta zeolites: the effect of reaction pressure*. Applied Catalysis A: General, 2000. **203**(2): p. 211-220.

23. Alvarez, F., et al., *Hydroisomerization and Hydrocracking of Alkanes: 7. Influence of the Balance between Acid and Hydrogenating Functions on the Transformation of n-Decane on PtHY Catalysts*. Journal of Catalysis, 1996. **162**(2): p. 179-189.
24. BARSÍ, F.V.a.C., D., *Bimetallic Pt-Ni catalysts supported on usy zeolite for n-hexane isomerization*. Braz. J. Chem. Eng. [online], 2009: p. 353-360.
25. Zhang, S., et al., *Hydroisomerization of normal hexadecane with platinum-promoted tungstate-modified zirconia catalysts*. Applied Catalysis A-general - APPL CATAL A-GEN, 2000. **193**: p. 155-171.
26. Konnov, S.V., et al., *Hydroisomerization of n-alkanes over Pt-modified micro/mesoporous materials obtained by mordenite recrystallization*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **164**: p. 222-231.
27. Hriljac, J.A., et al., *Powder Neutron Diffraction and 29Si MAS NMR Studies of Siliceous Zeolite-Y*. Journal of Solid State Chemistry, 1993. **106**(1): p. 66-72.
28. Mendes, P.S.F., et al., *From powder to extrudate zeolite-based bifunctional hydroisomerization catalysts: on preserving zeolite integrity and optimizing Pt location*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018. **62**: p. 72-83.
29. Wang, Q., et al., *Preparation of a highly efficient Pt/USY catalyst for hydrogenation and selective ring-opening reaction of tetralin*. Petroleum Science, 2018. **15**(3): p. 605-612.
30. Price, G.L. *TU Chemical Engineering Zeolite Page*.
31. Guanghua Ye, Y.S., Zhongyuan Guo, Kake Zhu, Honglai Liu, Xingguo Zhou, Marc-Olivier Coppens, *Effects of zeolite particle size and internal grain boundaries on Pt/Beta catalyzed isomerization of n-pentane*. Journal of Catalysis, 2018.
32. Soualah, A., et al., *Hydroisomerization of long-chain n-alkanes on bifunctional Pt/zeolite catalysts: Effect of the zeolite structure on the product selectivity and on the reaction mechanism*. Applied Catalysis A: General, 2008. **336**(1): p. 23-28.
33. Park, K.-C. and S.-K. Ihm, *Comparison of Pt/zeolite catalysts for n-hexadecane hydroisomerization*. Applied Catalysis A: General, 2000. **203**(2): p. 201-209.
34. Hui Hui Fu, H.Q., Yajun Wang, Yibin Liu, Chaohe Yang, Hong-hong Shan, *Adsorption and separation of n/iso-pentane on zeolites: A GCMC study*. Journal of molecular graphics & modelling, 2018.
35. Cejka, J., *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects*. 2005. 394.
36. Catlow, C.R.A., et al., *Modelling of structure and reactivity in zeolites*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, L. Bonneviot and S. Kaliaguine, Editors. 1995, Elsevier. p. 87-100.
37. Wang, P., et al., *Comparative study of n-butane isomerization over SO4²⁻/Al2O3-ZrO2 and HZSM-5 zeolites at low reaction temperatures*. Applied Catalysis A: General, 2018. **550**: p. 98-104.
38. AL-SHAIKHALI, A.H., *n-HEPTANE HYDROISOMERIZATION OVER BIFUNCTIONAL ZEOLITE CATALYSTS*, in *Faculty of Engineering and Physical Sciences*. 2011, University of Manchester. p. 138.
39. Chen, J., et al., *Relationship between surface property and catalytic application of amorphous NiP/H β catalyst for n-hexane isomerization*. Applied Surface Science, 2017. **425**: p. 448-460.
40. Sazama, P., et al., *Superior activity of non-interacting close acidic protons in Al-rich Pt/H-*BEA zeolite in isomerization of n-hexane*. Applied Catalysis A: General, 2017. **533**: p. 28-37.
41. Poursaeidesfahani, A., et al., *Product shape selectivity of MFI-type, MEL-type, and BEA-type zeolites in the catalytic hydroconversion of heptane*. Journal of Catalysis, 2017. **353**: p. 54-62.

42. Davis, B.H., R.A. Keogh, and R. Srinivasan, *Sulfated zirconia as a hydrocarbon conversion catalyst*. *Catalysis Today*, 1994. **20**(2): p. 219-256.
43. Hua, W. and J. Sommer, *Alumina-doped Pt/WO_x/ZrO₂ catalysts for n-heptane isomerization*. *Applied Catalysis A: General*, 2002. **232**(1): p. 129-135.
44. Ivanov, A.V., et al., *Isomerization of n-alkanes on Pt/WO₃-SO₄/ZrO₂ systems*. *Catalysis Today*, 2002. **73**(1): p. 95-103.
45. Ma, Z., et al., *Pd-Ni doped sulfated zirconia: Study of hydrogen spillover and isomerization of N-hexane*. *Molecular Catalysis*, 2018. **449**: p. 114-121.
46. Parsafard, N., M.H. Peyrovi, and N. Parsafard, *Effect of WO_x promoter on Pt/ZrO₂-HMS catalysts for n-heptane isomerization: Catalytic performance and kinetics study*. *Chinese Chemical Letters*, 2017. **28**(3): p. 546-552.
47. Shkurenok, V.A., et al., *Pt/WO₃/ZrO₂ Catalysts for n-Heptane Isomerization*. *Procedia Engineering*, 2015. **113**: p. 62-67.
48. S. L. Soled, E.I., and G. M. Kramer, *Modification of Isomerization Activity and Selectivity over Sulfated Zirconia Catalysts*. 1993: p. 6.
49. Bilge Demirci, Ü. and F. Garin, *From Bifunctional Site to Metal-Proton Adduct Site in Alkane Reforming Reactions on Sulphated-Zirconia-Supported Pt or Pd or Ir Catalysts*. *Catalysis Letters*, 2001. **76**: p. 45-51.
50. Wang, Y., et al., *Effect of metal precursors on the performance of Pt/ZSM-22 catalysts for n-hexadecane hydroisomerization*. *Journal of Catalysis*, 2015. **322**: p. 1-13.
51. Parmar, S., et al., *Hydroisomerization of n-hexadecane over Pt/ZSM-22 framework: Effect of divalent cation exchange*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015. **404-405**: p. 47-56.
52. Chen, Y., et al., *Synthesis of ZSM-23 zeolite with dual structure directing agents for hydroisomerization of n-hexadecane*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018. **268**: p. 216-224.
53. Song, C.-M., Y. Feng, and L.-L. Ma, *Characterization and hydroisomerization performance of SAPO-11 molecular sieves synthesized by dry gel conversion*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012. **147**(1): p. 205-211.
54. Lv, G., et al., *Effects of Pt site distributions on the catalytic performance of Pt/SAPO-11 for n-dodecane hydroisomerization*. *Catalysis Today*, 2018. **316**: p. 43-50.
55. Chen, N., et al., *Effects of Si/Al ratio and Pt loading on Pt/SAPO-11 catalysts in hydroconversion of Jatropha oil*. *Applied Catalysis A: General*, 2013. **466**: p. 105-115.
56. Regali, F., et al., *Effect of metal loading on activity, selectivity and deactivation behavior of Pd/silica-alumina catalysts in the hydroconversion of n-hexadecane*. *Catalysis Today*, 2014. **223**: p. 87-96.
57. Regali, F., et al., *Hydroconversion of n-hexadecane on Pt/silica-alumina catalysts: Effect of metal loading and support acidity on bifunctional and hydrogenolytic activity*. *Applied Catalysis A: General*, 2014. **469**: p. 328-339.
58. Vandegehuchte, B.D., et al., *n-Hexadecane hydrocracking Single-Event MicroKinetics on Pt/H-beta*. *Applied Catalysis A: General*, 2012. **441-442**: p. 10-20.
59. Gomes, L.C., et al., *Hydroisomerization of n-hexadecane using Pt/alumina-Beta zeolite catalysts for producing renewable diesel with low pour point*. *Fuel*, 2017. **209**: p. 521-528.
60. Robert A. Keogh, D.S., Jianli Hu, Irving Wender, John W. Tierney, Wei Wang, Burtron H. Davis *Hydroisomerization and Hydrocracking of n-Hexadecane over a Platinum-Promoted Sulfated Zirconia Catalyst*. *Energy Fuels*, 1994: p. 755-762.
61. Ρέβελας, Κ., *Καταλυτική Υδρογοναποξυγώνωση Φαινολικών Μορίων*, in *Χημικών Μηχανικών*. 2017, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
62. ΠΑΠΠΑ, Α., *ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ*. 2004, ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ.

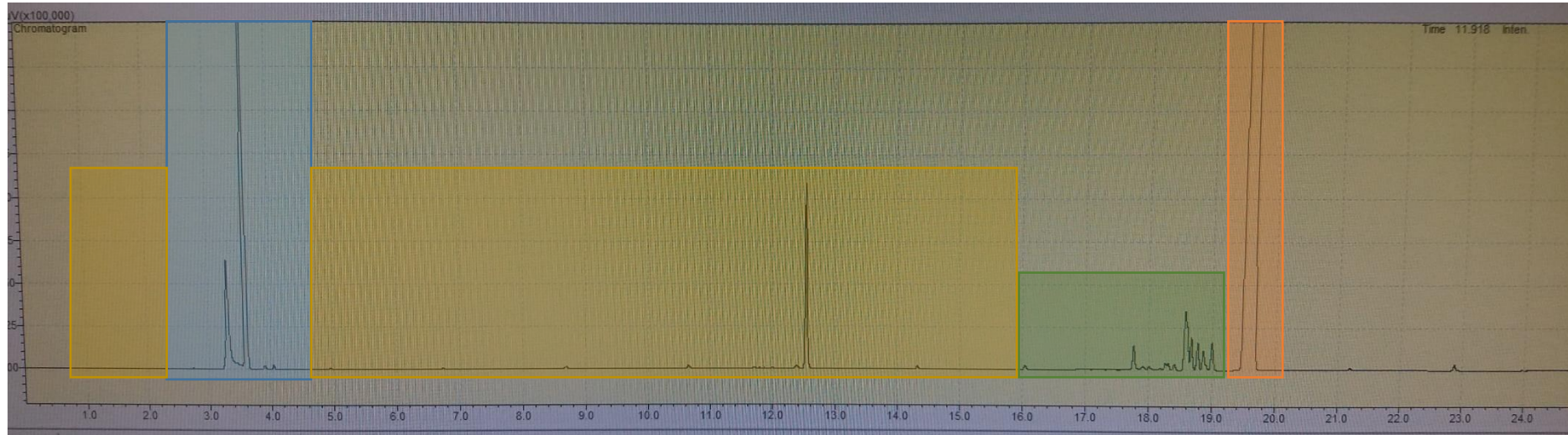
63. Agilent. *DB-5* | Agilent. 2019; Available from: <https://www.agilent.com/en/products/gas-chromatography/gc-columns/capillary/db-5#productdetails>.
64. Agilent. *HP-PLOT Q* Agilent. 2019; Available from: <https://www.agilent.com/en/products/gas-chromatography/gc-columns/capillary/hp-plot-q>.

Παράρτημα

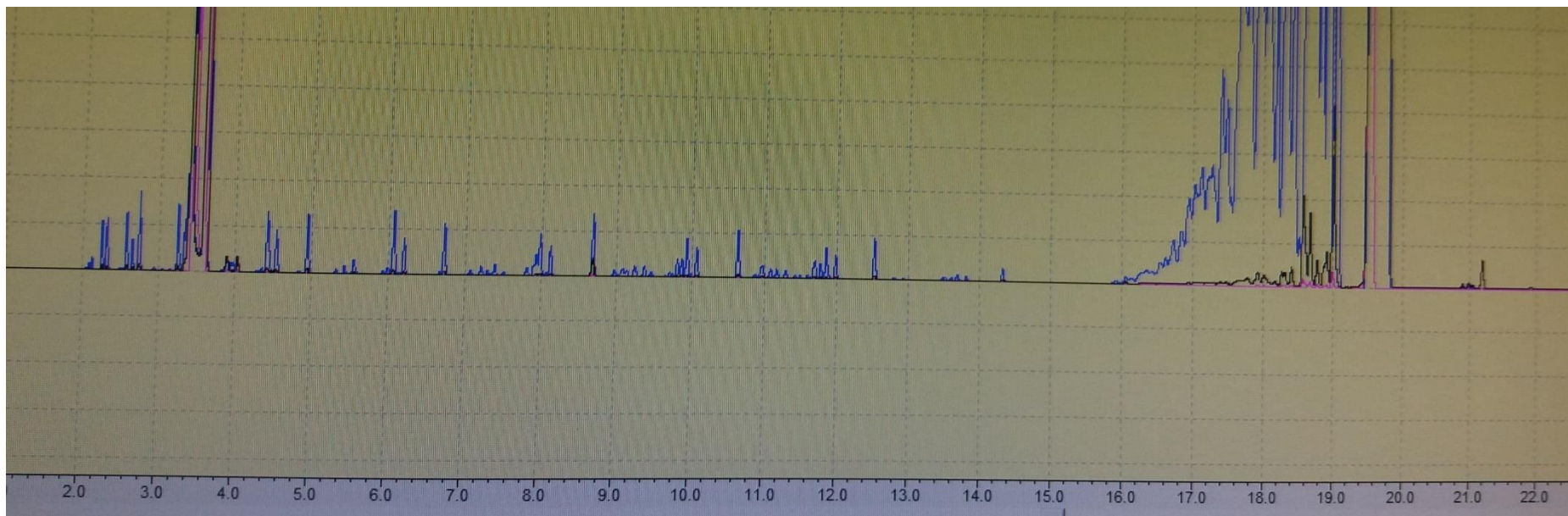
1. Πίνακας 17 σε μεγέθυνση

Καταλύτης	T, °C	Μετατροπή, %	Εκλεκτικότητα, %					Κοκ, %	RON
			Μόνο-	Πολύ-	Ισομερή C ₇	Σχάση	Άλλα		
Pt/Zr (5)-HMS	200	39.5	33.8	30.3	64.1	35.9	0.0	-	19.3
	250	41.3	29.8	26.6	56.4	43.5	0.1	-	13.2
	300	42.4	27.3	22.0	49.3	50.6	0.1	30.1	10.5
	350	45.5	26.5	20.8	47.3	52.4	0.3	-	14.9
Pt-W/Zr (5)-HMS	200	47.5	39.1	25.3	64.4	35.6	0.0	-	35.7
	250	49.5	34.3	20.7	55.0	41.5	3.5	-	37.6
	300	49.9	29.7	16.5	46.2	53.6	0.2	26.4	42.6
	350	61.9	18.7	15.6	34.3	65.5	0.2	-	53.2
Pt/Zr (10)-HMS	200	36.9	30.2	29.7	59.9	40.1	0.0	-	14.0
	250	37.3	27.9	23.1	51.0	48.9	0.1	-	7.6
	300	41.8	26.0	21.0	47.0	52.9	0.1	18.2	6.5
	350	43.7	25.5	19.0	44.5	54.8	0.7	-	17.3
Pt-W/Zr (10)-HMS	200	58.6	49.0	41.0	90.0	30.0	0.0	-	50.4
	250	60.2	40.8	38.1	78.9	21.1	0.0	-	51.5
	300	62.6	36.9	24.9	61.8	38.2	0.0	21.2	55.1
	350	63.5	32.3	22.1	54.4	45.6	0.0	-	58.0
Pt/Zr (20)-HMS	200	32.8	29.4	28.6	58.0	42.0	0.0	-	19.7
	250	35.2	26.0	22.0	48.0	51.9	0.1	-	12.5
	300	40.2	23.2	20.0	43.2	56.7	0.1	16.9	10.1
	350	43.6	22.7	18.0	40.7	58.1	1.2	-	17.0
Pt-W/Zr (20)-HMS	200	55.9	47.3	32.7	80.0	20.0	0.0	-	21.2
	250	57.0	38.6	25.4	64.0	35.9	0.1	-	24.5
	300	57.4	37.0	23.6	60.6	38.5	0.9	17.4	26.6
	350	63.0	29.0	15.6	44.6	49.9	5.5	-	43.5
Pt/Zr (35)-HMS	200	31.3	28.5	23.0	51.5	48.5	0.0	-	18.6
	250	33.1	23.3	19.5	42.8	57.1	0.1	-	13.6
	300	39.2	22.4	18.0	40.4	59.5	0.1	15.6	10.7
	350	41.5	21.9	17.7	39.6	59.1	1.3	-	17.1
Pt-W/Zr (35)-HMS	200	60.0	40.2	30.5	70.7	27.0	2.3	-	49.6
	250	63.2	37.9	24.2	62.1	37.9	0.0	-	51.0
	300	64.6	35.8	18.9	54.7	44.0	1.3	16.7	51.9
	350	72.7	26.6	19.9	46.5	53.5	0.0	-	57.4

2. Ενδεικτικά Χρωματογράφημα Υγρών Δειγμάτων



Σχήμα 71: Χρωματογράφημα στο οποίο απεικονίζονται κατά αύξοντα χρόνο έκλουσης οι εξής περιοχές: με μπλε πλαίσιο η περιοχή του εσωτερικού προτύπου, του κ- επτανίου, με κίτρινο πλαίσιο η περιοχή των προϊόντων σχάσης, ελαφρύτερων και βαρύτερων του κ- επτανίου, με πράσινο πλαίσιο η περιοχή ισομερών του κ- δεκαεξανίου και με πορτοκαλί το κ- δεκαεξάνιο



Σχήμα 72: Τρία Χρωματογραφήματα υγρών δειγμάτων διαφορετικής σύστασης που επικαλύπτονται. Με ροζ χρώμα διακρίνεται το χρωματογράφημα με τις χαμηλότερες κορυφές και άρα τα λιγότερα προϊόντα, ενώ με μπλε το χρωματογράφημα από δείγμα στο οποίο το αρχικό κ- δεκαεξάνιο έχει υποστεί έντονη ισομερίωση αλλά και σχάση. Με μαύρο χρώμα τέλος φαίνεται ένα χρωματογράφημα από δείγμα στο οποίο το κ- δεκαεξάνιο έχει ισομεριστεί.

3. Η διαδικασία κατασκευής και φόρτωσης της καταλυτικής κλίνης εντός τυπικού αντιδραστήρα

Αρχικά ο καταλύτης, ο οποίος λαμβάνεται σε μορφή λεπτής σκόνης (πούδρας) μορφοποιείται σε ταμπλέτες ή χάπια (pellets), τα οποία στη συνέχεια θρυμματίζονται εκ νέου και διέρχονται διά μέσου συστοιχίας δύο κοσκίνων πάχους 0,3 και 0,125 mm. Το κλάσμα που κατακρατείται στο δεύτερο κόσκινο λαμβάνεται ως κατάλληλο για τοποθέτηση εντός της κλίνης. Η διαδικασία γίνεται για αποφυγή μεγάλης αύξησης της πίεσης εντός της κλίνης από τα σωματίδια σε μορφή πούδρας.

Τυπικό μήκος κλίνης για τις ανάγκες της παρούσας Διπλωματικής εργασίας ήταν 12,5 cm, και τυπική περιεχόμενη μάζα καταλύτη 0,25 g.

Τα επόμενα βήματα μέχρι την ολοκλήρωση κατασκευής του αντιδραστήρα είναι τα ακόλουθα:

- i. Κοπή αντιδραστήρα 1,06 m
- ii. Κοπή σύρματος 35 cm (18 για είσοδο έξοδο και 15 για την καμπύλη-κούρμπα του αντιδραστήρα)
- iii. Καμπύλωση από τα 18 έως τα 44 cm
- iv. Χρήση αντλίας κενού για τοποθέτηση των κεραμικών σωματιδίων εντός του αντιδραστήρα
- v. Μέτρηση του εναπομένου μήκους με τη βοήθεια σύρματος
- vi. Τοποθέτηση υαλοβάμβακα 4-5 mm
- vii. Νέα μέτρηση και σήμανση του σημείου έναρξης της καταλυτικής κλίνης
- viii. Χρήση αντλίας κενού για τοποθέτηση του προαναφερθέντος κατάλληλου κλάσματος του καταλύτη εντός της κλίνης
- ix. Τοποθέτηση του αντιδραστήρα σε όρθια θέση και χτύπημα, έτσι ώστε να κατακάτσουν τα σωματίδια του καταλύτη όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφα στην κλίνη
- x. Νέα μέτρηση ολικού μήκους μέχρι αυτό το σημείο
- xi. Επανατοποθέτηση 4-5 mm υαλοβάμβακα
- xii. Μέτρηση μήκους και σήμανση του τέλους της κλίνης
- xiii. Καμπύλωση μέχρι την κλίνη +12 cm επιπλέον
- xiv. Χρήση της αντλίας κενού για τοποθέτηση των κεραμικών σωματιδίων της εξόδου εντός του αντιδραστήρα
- xv. Νέα μέτρηση μήκους και τοποθέτηση υαλοβάμβακα 4-5 mm
- xvi. Υπολογισμός σύρματος εξόδου
- xvii. Κοπή περισσευόμενου κομματιού αντιδραστήρα
- xviii. Καμπύλωση και κατασκευή υποδοχής εξόδου

4. Πρωτογενείς μετρήσεις

Πίνακας 55: Πρωτογενείς μετρήσεις πρώτου πειραματικού κύκλου (10%Ni/15%WO₃/ZrO₂ σε σωματίδια)

Ημ/νία	Παροχή υγρού (g/h)	Παροχή υδρογόνου στην είσοδο (NI/h)	Παροχή υδρογόνου στην έξοδο (NI/h)	Πίεση υδρογόνου στην είσοδο (bar)	Πίεση υδρογόνου στην έξοδο (bar)	Θερμοκρασία (°C)
3/10/18	5,39896	5,99	5,98	30,20	30,45	280,93
4/10/18	5,374941	5,99	5,98	30,20	30,46	301,22
5/10/18	5,394383	6,01	5,98	30,19	30,52	320,90
9/10/18	5,385372	6,28	5,98	30,20	30,55	341,00
10/10/18	2,930077	5,91	5,98	30,20	30,54	320,80
11/10/18	5,405836	5,87	5,98	30,20	30,48	300,16
15/10/18	5,387269	6,39	5,98	30,20	30,52	331,84
16/10/18	2,924923	5,93	5,98	30,20	30,55	330,22
19/10/18	10,85573	6,21	5,98	30,19	30,52	333,38
22/10/18	5,393907	5,91	5,98	30,20	30,50	301,15
23/10/18	10,76349	6,48	5,98	30,20	30,52	343,43
24/10/18	8,370037	5,99	5,98	30,20	30,49	320,66
26/10/18	8,35743	6,26	5,98	30,20	30,52	332,20
29/10/18	5,377995	5,99	5,98	30,20	30,54	320,91
30/10/18	5,433639	5,93	5,98	30,19	30,48	300,92
31/10/18	5,392345	5,98	5,98	30,19	30,47	281,36
12/11/18	8,384949	6,44	5,98	30,20	30,52	342,86
13/11/18	8,377261	6,28	5,98	30,20	30,51	331,96
19/11/18	2,961874	6,00	5,98	30,20	30,54	299,80
20/11/18	2,994924	6,00	5,98	30,20	30,48	279,55
22/11/18	5,399048	6,04	5,98	30,20	30,47	299,82
26/11/18	10,95211	6,19	5,98	30,20	30,50	330,10
27/11/18	10,95373	6,07	5,98	30,20	30,47	319,70
29/11/18	10,95978	6,29	5,98	30,21	30,52	341,50
30/11/18	5,384048	5,96	5,98	30,20	30,49	300,00
5/12/18	8,253168	5,99	5,98	30,20	30,42	299,86
10/12/18	10,80476	6,08	5,98	30,20	30,45	300,44
11/12/18	5,293101	6,04	5,94	30,20	30,45	300,17
12/12/18	5,356152	6,02	5,98	30,20	30,42	299,92

Πίνακας 56: Πρωτογενείς μετρήσεις δεύτερου πειραματικού κύκλου (10%Ni/15%WO₃/ZrO₂ σε σωματίδια)

Ημ/νία	Παροχή υγρού (g/h)	Παροχή υδρογόνου στην είσοδο (NI/h)	Παροχή υδρογόνου στην έξοδο (NI/h)	Πίεση υδρογόνου στην είσοδο (bar)	Πίεση υδρογόνου στην έξοδο (bar)	Θερμοκρασία (°C)
26/2/19	5,40	6,02	5,98	30,20	30,33	283,30
27/2/19	5,36	6,06	5,98	30,20	30,33	299,98

28/2/19	5,23	6,03	5,98	30,20	30,51	321,30
1/3/19	5,23	6,08	5,98	30,20	30,52	340,33
4/3/19	2,76	5,93	5,98	30,10	30,51	319,97
5/3/19	5,20	6,01	5,98	30,20	30,36	300,75
6/3/19	5,20	6,18	5,98	30,15	30,50	331,42
7/3/19	2,79	5,92	5,98	30,20	30,51	330,20
8/3/19	10,75	6,30	5,98	30,20	30,46	333,72
12/3/19	5,24	6,01	5,98	30,20	30,38	301,15
13/3/19	10,61	6,34	5,98	30,20	30,49	342,63
14/3/19	8,09	6,04	5,98	30,20	30,37	319,98
15/3/19	8,04	6,18	5,98	30,20	30,51	329,50
18/3/19	4,84	6,03	5,98	30,20	30,50	320,32
19/3/19	4,97	6,01	5,98	30,20	30,37	299,73
20/3/19	5,05	6,02	5,98	30,20	30,34	280,75
21/3/19	8,05	6,39	5,98	30,20	30,48	342,38
22/3/19	8,10	6,29	5,98	30,20	30,48	332,00

Πίνακας 57: Πρωτογενείς μετρήσεις τρίτου πειραματικού κύκλου (0.5% Pt/ USY σε σωματίδια)

Ημ/νία	Παροχή υγρού (g/h)	Παροχή υδρογόνου στην είσοδο (NI/h)	Παροχή υδρογόνου στην έξοδο (NI/h)	Πίεση υδρογόνου στην είσοδο (bar)	Πίεση υδρογόνου στην έξοδο (bar)	Θερμοκρασία (°C)
29/3/19	5,20	6,28	5,98	30,21	30,19	280,45
1/4/19	5,19	6,00	5,98	30,20	29,39	232,45
2/4/19	5,20	6,15	5,98	30,20	29,70	250,97
3/4/19	5,26	6,30	5,98	30,20	30,20	270,58
4/4/19	5,35	6,00	5,98	30,20	29,26	210,80
5/4/19	5,38	6,02	5,98	30,20	29,35	231,36
8/4/19	5,42	6,04	5,98	30,20	29,43	240,95
9/4/19	2,94	6,02	5,98	30,20	29,48	190,57
10/4/19	2,93	5,98	5,98	30,20	29,58	210,98
11/4/19	2,90	6,01	5,98	30,20	29,58	231,38
12/4/19	2,91	6,01	5,98	30,20	29,76	241,23
15/4/19	5,38	6,01	5,98	30,20	29,29	231,42
16/4/19	10,90	6,03	5,98	30,20	28,96	231,16
17/4/19	10,88	6,15	5,98	30,20	29,16	251,75
19/4/19	10,87	7,14	5,98	30,20	30,07	272,95
22/4/19	10,89	6,42	5,98	30,20	29,37	261,17
23/4/19	5,37	6,03	5,98	30,20	29,26	230,80

Πίνακας 58: Πρωτογενείς μετρήσεις τέταρτου πειραματικού κύκλου (0.5 % Pt/Beta σε σωματίδια)

Ημ/νία	Παροχή υγρού (g/h)	Παροχή υδρογόνου στην	Παροχή υδρογόνου στην έξοδο	Πίεση υδρογόνου στην	Πίεση υδρογόνου στην έξοδο	Θερμοκρασία (°C)
--------	--------------------	-----------------------	-----------------------------	----------------------	----------------------------	------------------

		<i>είσοδο (NI/h)</i>	<i>(NI/h)</i>	<i>είσοδο (bar)</i>	<i>(bar)</i>	
9/5/19	5,37	6,01	5,98	30,20	29,38	262,58
10/5/19	5,36	5,98	5,98	30,15	29,46	283,12
13/5/19	5,38	6,00	5,98	30,19	30,15	303,04
14/5/19	5,38	5,99	5,98	30,20	29,73	292,30
15/5/19	2,92	5,99	5,98	30,19	29,72	260,62
16/5/19	2,91	5,99	5,98	30,19	30,05	281,01
17/5/19	2,92	5,97	5,98	30,20	30,21	300,98
20/5/19	5,38	5,97	5,98	30,20	29,58	281,38
21/5/19	2,90	5,96	5,98	30,19	30,23	291,24
22/5/19	10,89	5,90	5,98	30,20	28,90	281,80
23/5/19	10,86	5,96	5,98	30,19	27,46	302,60
24/5/19	10,88	6,76	5,98	30,20	29,56	323,68
27/5/19	10,79	6,06	5,98	30,19	28,67	312,73
28/5/19	5,25	5,98	5,98	30,19	28,23	281,63