

ΑΝΑΒΑΘΜΙΣΗ ΤΟΥ GASOIL ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΜΕΣΩ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ ΚΑΙ ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Β. Νταγκονίκου^{1,2*}, Δ. Καρώνης^{1}, Σ. Μπεζεργιάννη^{2***}**

¹Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

(* dkaronis@central.ntua.gr)

²Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης, ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

(* daqonik@cperi.certh.gr, *** sbezerg@cperi.certh.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η αναβάθμιση του LCO μέσω της τεχνολογίας της απόσταξης και στη συνέχεια της υδρογονοεπεξεργασίας. Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε απόσταξη του LCO στους 350°C και το ελαφρύ κλάσμα που προέκυψε από την απόσταξη (LCO_cut) οδηγήθηκε προς υδρογονοεπεξεργασία. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες και συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα παλιότερης έρευνας όπου είχε πραγματοποιηθεί υδρογονοεπεξεργασία όλου του LCO. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η υδρογονοεπεξεργασία του LCO_cut οδήγησε σε υγρά προϊόντα με βελτιωμένες ιδιότητες τα οποία προσεγγίζουν όλο και περισσότερο τις προδιαγραφές του ντίζελ. Ιδιαίτερα, στην υψηλή θερμοκρασία (380°C) η περιεκτικότητα σε θείο και σε πολυαρωματικές ενώσεις και η πυκνότητα του τελικού προϊόντος έφτασαν τα 21 mg/kg, 3% και 0.8900 g/ml αντίστοιχα.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια, οι επιστημονικές ομάδες στοχεύουν όλο και με πιο έντονο ενδιαφέρον στην αναβάθμιση του gasoil καταλυτικής πυρόλυσης ή Light Cycle Oil (LCO) προκειμένου να αξιοποιηθεί και να μετατραπεί σε ένα χρήσιμο προϊόν του διυλιστηρίου. Το γεγονός ότι το LCO αποτελεί ένα σημαντικό προϊόν του διυλιστηρίου και παρουσιάζει κάποιες κοινές ιδιότητες με το ντίζελ κίνησης το καθιστούν έναν εν δυνάμει πιθανό υποκαταστάτη του ντίζελ κίνησης. Πιο συγκεκριμένα, το LCO αποτελεί το 5% των συνολικών προϊόντων του διυλιστηρίου και το 25% των προϊόντων της καταλυτικής πυρόλυσης (FCC), ενώ παρουσιάζει σημείο ζέσεως στο εύρος του ντίζελ.

Παρά όλα αυτά, η αναβάθμισή του παρουσιάζει ιδιαίτερες προκλήσεις λόγω του υψηλού ποσοστού θειούχων και αρωματικών ενώσεων, καθώς και του χαμηλού αριθμού κετανίου. Ειδικά η υδρογονοαποθείωση (HDS) του LCO αποτελεί ιδιαίτερα δύσκολη διαδικασία καθώς οι βαριές θειούχες ενώσεις που συναντώνται σε αυτό είναι δύσκολο να απομακρυνθούν. Πιο συγκεκριμένα, αυτές οι ανθεκτικές θειούχες ενώσεις που συναντώνται είναι το διβενζοθειοφαίνιο (DBDT), 4-μεθυλο-διβενζοφαιοφαίνιο (4-MDBT) και 4,6-δι-μεθυλο-διβενζοθειοφαίνιο (4,6-DMDBT) καθώς οι πιο ελαφριές έχουν απομακρυνθεί κατά την διεργασία της FCC ^{[1][2][3]}.

Οι έρευνες μέχρι τώρα έχουν δείξει ότι η τεχνολογία της υδρογονοεπεξεργασίας δεν επαρκεί προκειμένου να μετατραπεί το LCO σε ένα αξιοποιήσιμο προϊόν το οποίο να ικανοποιεί απόλυτα τις προδιαγραφές του ντίζελ ^[4]. Τα αποτελέσματα διάφορων μελετών όπου εξετάστηκε η υδρογονοεπεξεργασία του LCO είτε αυτούσιο είτε σε ανάμιξη αυτού με πετρελαϊκά κλάσματα και/ή υγρή βιομάζα, έδειξαν ότι η περιεκτικότητα του θείου του τελικού προϊόντος δεν άγγιξε τα 10 mg/kg που είναι η προδιαγραφή για το ντίζελ κίνησης.

Για τους παραπάνω λόγους, στην παρούσα μελέτη επιλέχθηκε η τροφοδοσία LCO να υποστεί μία προεπεξεργασία εφαρμόζοντας την τεχνολογία της απόσταξης πριν οδηγηθεί προς υδρογονοεπεξεργασία. Συγκεκριμένα, επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί απόσταξη του LCO έως τους 350°C και στην συνέχεια το ελαφρύ κλάσμα (LCO_cut) που προέκυψε από την απόσταξη να οδηγηθεί στη μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας. Σύμφωνα με τον Πίνακα 1, η τεχνολογία της

απόσταξης βελτίωσε εμφανώς τις ιδιότητες της τροφοδοσία LCO.

Πίνακας 1. Βασικές ιδιότητες των τροφοδοσιών LCO και LCO_cut

Ιδιότητα	LCO	LCO_cut
Θείο (mg/kg)	4900	3031
Πυκνότητα (g/ml)	0.9612	0.9493
Πολυαρωματικοί Υδρογονάνθρακες (% m/m)	57.3	53.5
Αριθμός Κετανίου	14.6	18.4

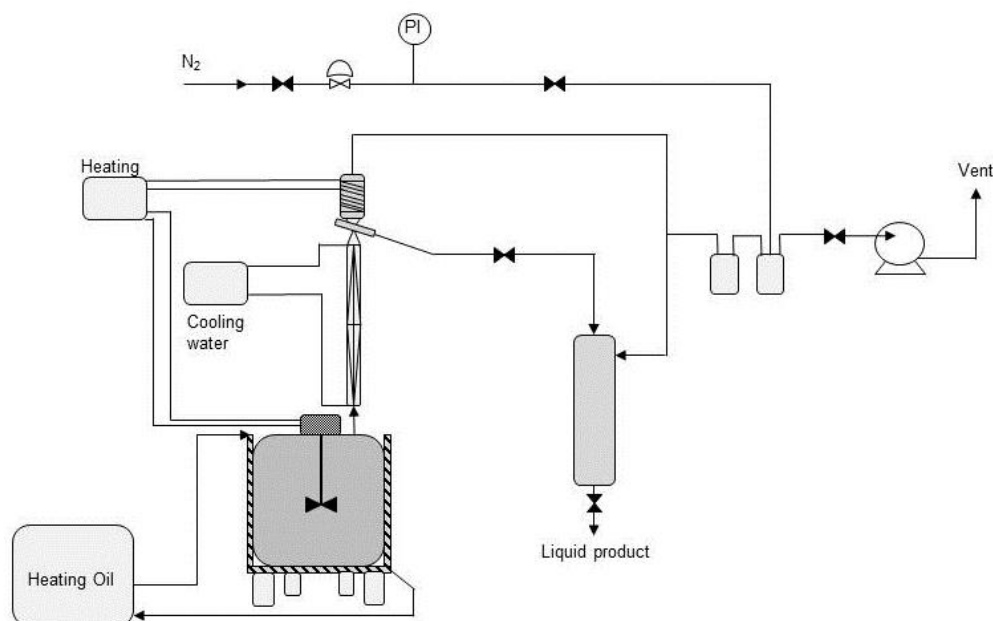
ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στόχος της παρούσας μελέτης είναι η αναβάθμιση του LCO μέσω της τεχνολογίας της απόσταξης και της υδρογονοεπεξεργασίας. Εκτιμάται ότι η απόσταξη θα βελτιώσει τις ιδιότητες του LCO και εν συνεχεία η υδρογονοεπεξεργασία θα μετατρέψει την ήδη βελτιωμένη τροφοδοσία LCO σε ένα προϊόν το οποίο θα προσεγγίσει τις ιδιότητες του ντίζελ κίνησης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Όπως προαναφέρθηκε παραπάνω στην παρούσα μελέτη εφαρμόστηκαν δύο τεχνολογίες: η απόσταξη του LCO και η υδρογονοεπεξεργασία του ελαφριού κλάσματος που προέκυψε από την απόσταξη.

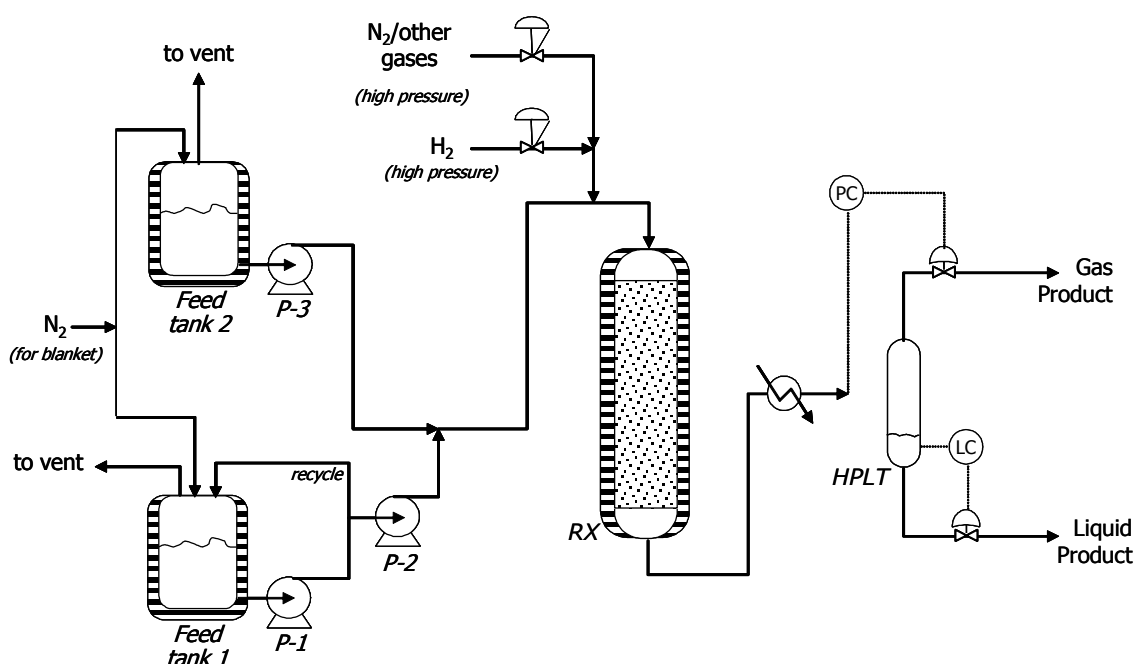
Αρχικά, εφαρμόστηκε η απόσταξη του LCO στους 350°C σε μονάδα απόσταξης υπό κενό η οποία βρίσκεται στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων και Υδρογονανθράκων (ΕΠΚΥ) του ΕΚΕΤΑ. Η μονάδα απόσταξης λειτουργεί σε πίεση 10 mbar και έχει χωρητικότητα 40 l ενώ είναι πλήρως αυτοματοποιημένη. Ένα απλοποιημένο διάγραμμα της απόσταξης απεικονίζεται στο Σχήμα 1. Κατά την απόσταξη 22 l LCO παρήχθησαν 18 l ελαφρού κλάσματος (μέχρι τους 350°C) και 4 l βαρέος υπολείμματος (πάνω από τους 350°C).



Σχήμα 1: Διάγραμμα ροής απόσταξης υπό κενό

Το ελαφρύ κλάσμα LCO (LCO_cut) οδηγήθηκε στην συνέχεια στη μικρής κλίμακας πιλοτική μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας VB01 του ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ. Η συγκεκριμένη μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας αποτελείται από το σύστημα τροφοδοσίας, το σύστημα αντίδρασης, το

σύστημα διαχωρισμού των προϊόντων και το σύστημα συλλογής των προϊόντων, όπως σχηματικά απεικονίζεται στο Σχήμα 2. Το σύστημα τροφοδοσίας αποτελείται από το δοχείο υγρής τροφοδοσίας και το τμήμα αέριας τροφοδοσίας. Στο τμήμα αέριας τροφοδοσίας, εισάγεται το υδρογόνο υψηλής πίεσης, ενώ στο σύστημα υγρής τροφοδοσίας εισάγεται το LCO_cut μαζί με το WCO σε αναλογία 90/10 v/v. Το τμήμα αντίδρασης αποτελείται από έναν αντιδραστήρα σταθερής κλίνης πάνω στον οποίο υπάρχουν έξι θερμαντικές ζώνες προκειμένου να διατηρείται σταθερή η θερμοκρασία εντός της κλίνης. Τα προϊόντα της αντίδρασης αφού εισαχθούν σε έναν συμπυκνωτή, οδηγούνται στον διαχωριστή της μονάδας όπου διαχωρίζεται το αέριο από το υγρό προϊόν.



Σχήμα 2: Διάγραμμα ροής υδρογονοεπεξεργασίας VBO1

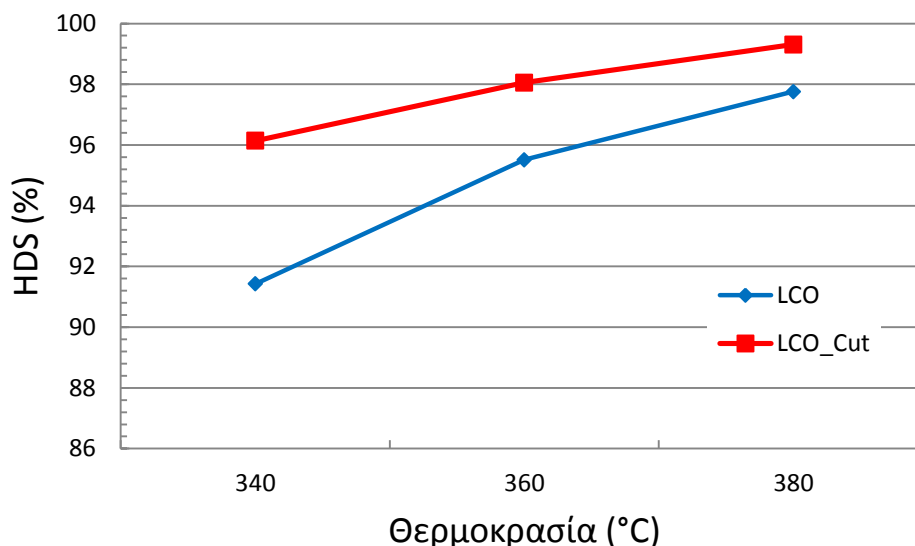
Στη μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας πραγματοποιήθηκαν 3 σειρές πειραμάτων όπου εξετάστηκαν 3 διαφορετικές θερμοκρασίες, ενώ οι υπόλοιπες λειτουργικές παράμετροι παρέμειναν σταθερές. (Πίνακας 2) Οι συγκεκριμένες παράμετροι επιλέχθηκαν προκειμένου να προσομοιάσουν τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας που εφαρμόζονται σε ένα διυλιστήριο. Ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε εμπορικός NiMo/Al₂O₃ καταλύτης ο οποίος επίσης εφαρμόζεται σε διυλιστηριακές μονάδες. Προκειμένου να αξιολογηθούν τα αποτελέσματα υδρογονοεπεξεργασίας του LCO_cut θα συγκριθούν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα υδρογονοεπεξεργασίας του σκέτου LCO που είχαν πραγματοποιηθεί παλιότερα εφαρμόζοντας τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας ^[5]. (Πίνακας 2) Από την σύγκριση αυτή θα αξιολογηθεί κατά πόσο η απόσταση του LCO επέδρασε θετικά στην υδρογονοεπεξεργασία του LCO.

Πίνακας 2. Συνθήκες Λειτουργίας των πειραμάτων υδρογονοεπεξεργασίας του LCO και LCO_cut

Είδος Τροφοδοσίας	LCO	LCO_cut
Θερμοκρασία (°C)	340, 360, 380	340, 360, 380
Πίεση (psi)	1200	1200
LHSV (hr ⁻¹)	1	1
H ₂ /oil (scfh)	500	500

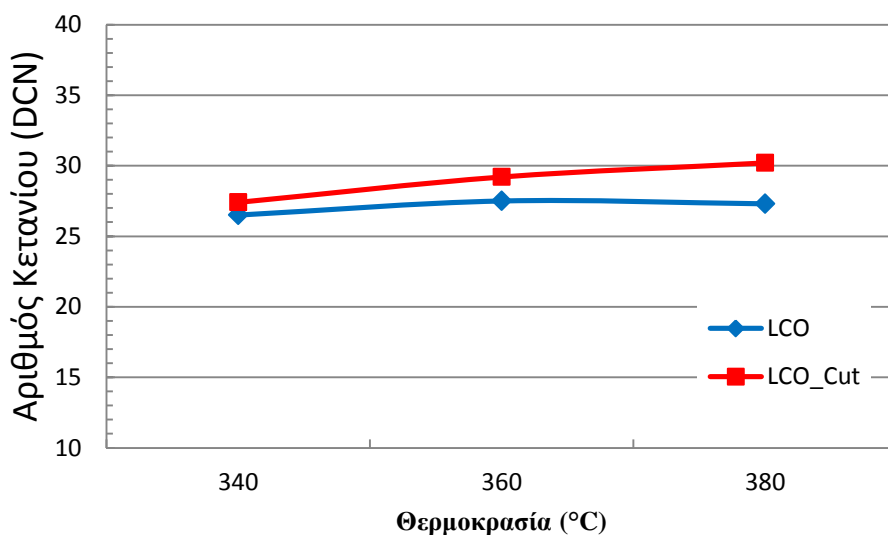
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Όπως είναι αναμενόμενο η απόσταξη του LCO μείωσε το ποσοστό θείου κατά 38% στο ελαφρύ κλάσμα (LCO_cut), το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία στην μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας. Πέρα από την μείωση της τροφοδοσίας, η απόσταξη βελτίωσε επίσης την αποτελεσματικότητα της HDS και στις 3 θερμοκρασίες, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3. Υψηλότερη αποτελεσματικότητα τα HDS συναντάται στην υψηλή θερμοκρασία (380°C) αγγίζοντας το 99%. Συγκρίνοντας το βαθμό HDS των δύο τροφοδοσιών, η χαμηλότερη περιεκτικότητα προϊόντος που έφτασε η υδρογονοεπεξεργασία LCO ήταν τα 110 mg/kg, ενώ η υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut τα 20 mg/kg. Η συγκεκριμένη τιμή παρουσιάζεται στην υψηλή θερμοκρασία (380°C) και είναι πολύ ενθαρρυντική καθώς η προδιαγραφή για το ντίζελ κίνησης είναι τα 10 mg/kg.



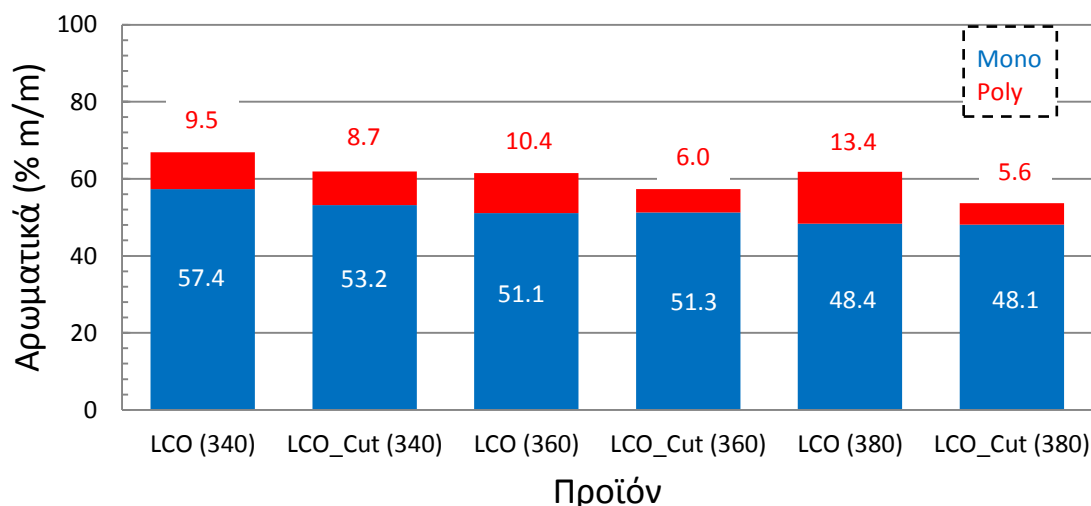
Σχήμα 3. Σύγκριση υδρογονοαποθείωσης του LCO και του LCO_cut

Ο αριθμός κετανίου αυξήθηκε σε όλα τα προϊόντα υδρογονοεπεξεργασίας του LCO_cut. Ειδικά στην υψηλή θερμοκρασία (380°C) έφτασε σχεδόν 31, ενώ το όριο του αριθμού κετανίου για το ντίζελ κίνησης είναι το 51.



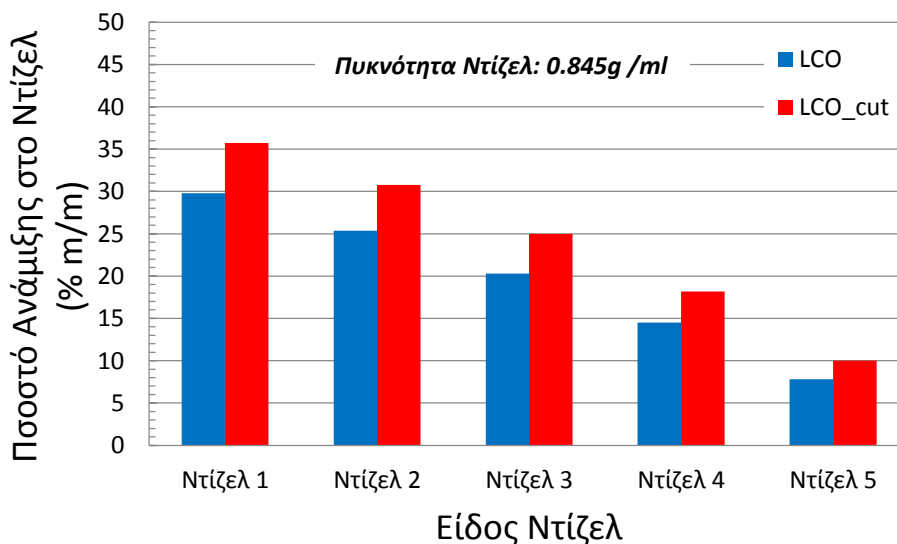
Σχήμα 4. Σύγκριση αριθμού κετανίου των προϊόντων υδρογονοεπεξεργασίας LCO και του LCO_cut

Το υψηλό ποσοστό των αρωματικών ενώσεων αποτελεί άλλη μία ανασταλτική ιδιότητα του LCO. Από το Σχήμα 5 φαίνεται ότι ο συνδυασμός της απόσταξης και της υδρογονοεπεξεργασίας μείωσε την περιεκτικότητα σε πολυαρωματικές ενώσεις των τελικών προϊόντων κάτω από το όριο της προδιαγραφής για το ντίζελ κίνησης που είναι το 8%^[6].



Σχήμα 5. Σύγκριση της περιεκτικότητας σε αρωματικές ενώσεις των προϊόντων υδρογονοεπεξεργασίας του LCO και του LCO_cut

Μετά την συγκέντρωση και την αξιολόγηση όλων των παραπάνω αποτελεσμάτων αξίζει να υπολογιστεί το ποσοστό του υδρογονοεπεξεργασμένου LCO και LCO_cut που μπορεί να αναμιχθεί με το ντίζελ κίνησης και να πληρείται το ποσοστό του 10 mg/kg S. Για να γίνει αυτή η εκτίμηση επιλέχθηκαν 5 είδη ντίζελ κίνησης με διαφορετικές περιεκτικότητες σε θείο (S). Πιο συγκεκριμένα, ενδεικτικά επιλέχθηκαν τα εξής είδη ντίζελ: 'Ντίζελ 1' με 2 mg/kg S, 'Ντίζελ 2' με 3 mg/kg S, 'Ντίζελ 3' με 4 mg/kg S, 'Ντίζελ 4' με 5 mg/kg S, 'Ντίζελ 5' με 6 mg/kg S. Η προσέγγιση αυτή αποσκοπεί στο να αποδείξει ότι παρόλο που ένα μέρος του LCO παραμένει αχρησιμοποίητο μετά την απόσταξη ($\approx 20\%$), το τελικό ποσοστό εκμετάλλευσης του LCO είναι υψηλότερο. Από το Σχήμα 6 φαίνεται εμφανώς ότι η απόσταξη αυξάνει σημαντικά το ποσοστό του υδρογονοεπεξεργασμένου προϊόντος που μπορεί να αναμιχθεί κατά 22-32% για όλους τους τύπους ντίζελ.



Σχήμα 6. Ποσοστό ανάμιξης των προϊόντων του LCO και LCO_cut στο συμβατικό ντίζελ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η απόσταξη του LCO φαίνεται να συμβάλει θετικά στην αναβάθμιση του μέσω της υδρογονοεπεξεργασίας. Τα υδρογονοεπεξεργασμένα προϊόντα του LCO_cut παρουσίασαν βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με τα αντίστοιχα του LCO και στις 3 θερμοκρασίες. Ειδικά στην

υψηλή θερμοκρασία το ποσοστό θείου και η πυκνότητα του προϊόντος LCO_cut βελτιώθηκαν κατά 30% και 7,5% αντίστοιχα σε σύγκριση με το αντίστοιχο υγρό προϊόν της υδρογονοεπεξεργασίας του καθαρού. Όσον αφορά την περιεκτικότητα σε πολυαρωματικές ενώσεις, όλα τα προϊόντα υδρογονοεπεξεργασίας του LCO_cut καλύπτουν την προδιαγραφή του ντίζελ, ενώ ο αριθμός του κετανίου αυξήθηκε σημαντικά.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Cho K.-S.; Yong-Kul Lee Y.-K. Oxidative Desulfurization (ODS) of Light Cycle Oil (LCO) over Ti-SBA-15 Catalysts, Laboratory of Advanced Catalysis for Energy and Environment. Department of Chemical Engineering, Dankook University.
- [2] C. Tóth, D. Sági, J. Hancsók. Top Catal. 2015, 58, 948–960.
- [3] Betancourt P.; Marrero S.; Pinto-Castilla S.; V-Ni-Mo sulfide supported on Al₂O₃: Preparation, characterization and LCO hydrotreating. Fuel Processing Technology. 2013, 114, 21–25.
- [4] N. Azizi, S.A. Ali, K. Alhooshani, T. Kim, Y. Lee, J. Park, J. Miyawaki, S. Yoon, I. Mochida. Fuel Processing Technology (109) (2013) 172–178.
- [5] V. Dagonikou, S. Bezergianni, D. Karonis. Energy Fuels 33(2) (2019) 1023–1028.
- [6] EN 12916 - Petroleum products - Determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates - High performance liquid chromatography method with refractive index detection; 2006.