

ΣΥΝ-ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΕΣΤΑΓΜΕΝΟΥ GASOIL ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΜΕ ΤΗΓΑΝΕΛΑΙΟ

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

¹Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

(*[**dkaronis@central.ntua.gr](mailto:dkaronis@central.ntua.gr))

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

(*dagonik@cperi.certh.gr, ***sbezerq@cperi.certh.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η αναβάθμιση του gasoil καταλυτικής πυρόλυσης ή Light Cycle Oil (LCO) μέσω της τεχνολογίας της απόσταξης και εν συνεχεία της συν-υδρογονοεπεξεργασίας του ελαφρού κλάσματος LCO, που προέκυψε από την απόσταξη, με τηγανέλαιο ή Waste Cooking Oil (WCO). Αρχικά πραγματοποιήθηκε απόσταξη του LCO έως τους 350°C και στην συνέχεια το ελαφρύ κλάσμα του LCO (LCO_cut) αναμίχθηκε με WCO σε αναλογία 90/10 v/v και οδηγήθηκε προς συν-υδρογονοεπεξεργασία. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα συν-υδρογονοεπεξεργασίας σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες (340°C, 360°C, 380°C), ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι διατηρήθηκαν σταθερές. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η εφαρμογή της απόσταξης του LCO και η εκμετάλλευση του ελαφρού κλάσματος που προέκυψε από αυτήν, σε συνδυασμό με την συν-υδρογονοεπεξεργασία με το WCO, οδήγησε σε προϊόντα βελτιωμένα ως προς τις ιδιότητες τους οι οποίες πλησιάζουν όλο και περισσότερο τις προδιαγραφές του ντίζελ κίνησης.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η συνεχώς αυξανόμενη ανάγκη για ντίζελ κίνησης έχει οδηγήσει την επιστημονική κοινότητα στην εύρεση νέων τεχνολογιών και τροφοδοσιών οι οποίες θα αυξήσουν την παραγωγή αυτού. Μία τέτοια τροφοδοσία δύναται να είναι το gasoil καταλυτικής πυρόλυσης ή Light Cycle Oil (LCO) το οποίο καθώς παρουσιάζει καμπύλη απόσταξης στο εύρος του ντίζελ, ελκύει όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας. Ένας άλλος λόγος που το LCO ενδείκνυται να αξιοποιηθεί και να χρησιμοποιηθεί έως ντίζελ κίνησης, είναι ότι παράγεται σε μεγάλες ποσότητες καθώς αποτελεί το 25% των συνολικών προϊόντων της FCC και το 5% των συνολικών προϊόντων του διωλιστηρίου ^[1]. Μέχρι τώρα, το LCO χρησιμοποιούνταν συνήθως για την παραγωγή μαζούτ ή ως πετρέλαιο θέρμανσης χαμηλής αξίας καθώς είναι ένα ρεύμα πλούσιο σε πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες και αρωματικές θειούχες και αζωτούχες ενώσεις ^[2]. Εναλλακτικά, η χρήση του LCO περιορίζεται στην προσθήκη αυτού σε βαριές τροφοδοσίες προκειμένου να μειωθεί η υψηλή τιμή του ιξώδους τους ή στη μετατροπή του σε νάφθα και άλλα ελαφρά προϊόντα μέσω υδρογονοδιάσπασης υψηλής πίεσης.

Για τους παραπάνω λόγους η αναβάθμιση αυτού κρίνεται απαραίτητη καθώς παρουσιάζει κάποιες αρνητικές ιδιότητες όπως είναι το υψηλό ποσοστό θειούχων και αρωματικών ενώσεων οι οποίες εμποδίζουν την άμεση χρήση αυτού ως ντίζελ. Από διάφορες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί έως τώρα έχει αποδειχθεί ότι η υδρογονοαποθείωση (HDS) του LCO είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη διαδικασία λόγω του υψηλού ποσοστού διβενζοθειοφαινίου (DBDT), 4-μεθυλο-διβενζοφαινοφαινίου (4-MDBT) και 4,6-δι-μεθυλο-διβενζοθειοφαινίου (4,6-DMDBT) που υπάρχουν στο LCO τα οποία είναι ιδιαίτερα δύσκολα να απομακρυνθούν ^[3]. Οι πιο ελαφριές θειούχες ενώσεις (σουλφίδια, μερκαπτάνες κτλ) οι οποίες είναι και πιο εύκολο να αφαιρεθούν, έχουν απομακρυνθεί κατά την διεργασία της FCC.

Μέχρι τώρα έχουν γίνει διάφορες προσπάθειες αναβάθμισης του LCO μέσω της υδρογονοεπεξεργασίας είτε μεμονωμένο είτε σε ανάμιξη με άλλα πετρελαϊκά κλάσματα αλλά δεν οδήγησαν σε ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Στην

παρούσα εργασία πραγματοποιείται μία αρχική αναβάθμιση του LCO μέσω της απόσταξης και στην συνέχεια ολοκληρώνεται με την συν-υδρογονοεπεξεργασία του αποσταγμένου LCO με WCO.

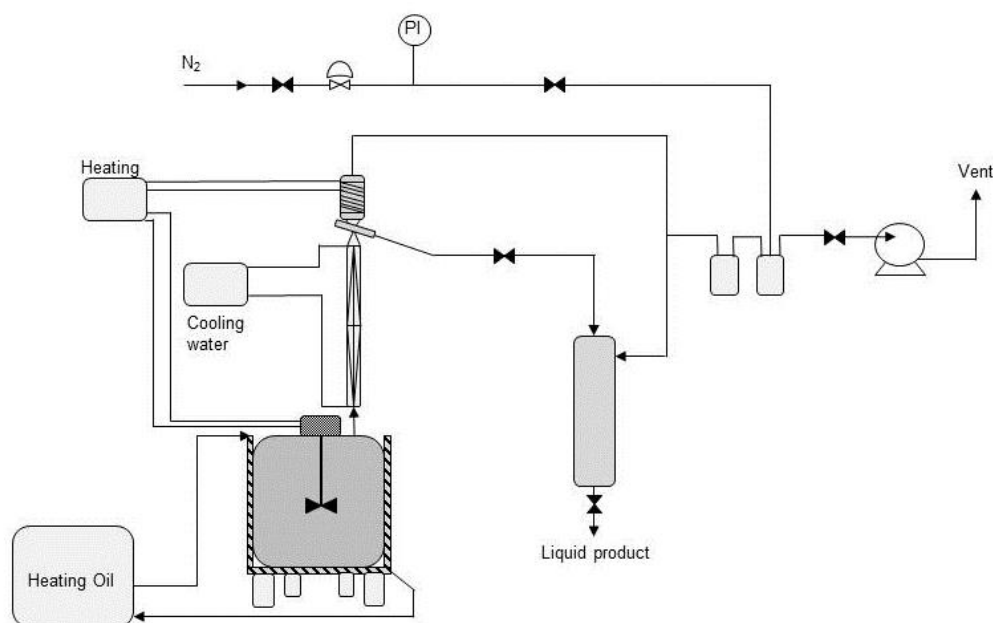
ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η παρούσα εργασία στοχεύει στην αναβάθμιση του LCO μέσω της εφαρμογής δύο διαφορετικών τεχνολογιών: της απόσταξης και της συν-υδρογονοεπεξεργασίας. Τα αποτελέσματα προηγούμενων πειραμάτων έδειξαν ότι η συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO με WCO δεν οδήγησε σε τελικό προϊόν που να πληροί τις προδιαγραφές του καυσίμου ντήζελ όσον αφορά την περιεκτικότητα σε θείο. Γι' αυτόν τον λόγο, σ' αυτό το στάδιο πειραμάτων επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί αρχικά απόσταξη του LCO έως τους 350°C και στην συνέχεια, το ελαφρύ κλάσμα του LCO (LCO_cut) να οδηγηθεί σε συν-υδρογονοεπεξεργασία με το WCO. Εκτιμάται ότι το ελαφρύ κλάσμα LCO που θα έχει προκύψει από την απόσταξη θα είναι απαλλαγμένο από τις βαριές θειούχες και αρωματικές ενώσεις, ενώ η προσθήκη του WCO θα συμβάλει στην περαιτέρω βελτίωση κάποιων ιδιοτήτων^[4].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Όπως προαναφέρθηκε παραπάνω τα πειράματα της συγκεκριμένης μελέτης περιλαμβάνουν δύο στάδια, το στάδιο της απόσταξης και το στάδιο της συν-υδρογονοεπεξεργασίας. Αρχικά πραγματοποιήθηκε απόσταξη του LCO έως τους 350°C και στην συνέχεια το ελαφρύ κλάσμα (LCO_cut) οδηγήθηκε σε συν-υδρογονοεπεξεργασία με WCO σε αναλογία 90/10.

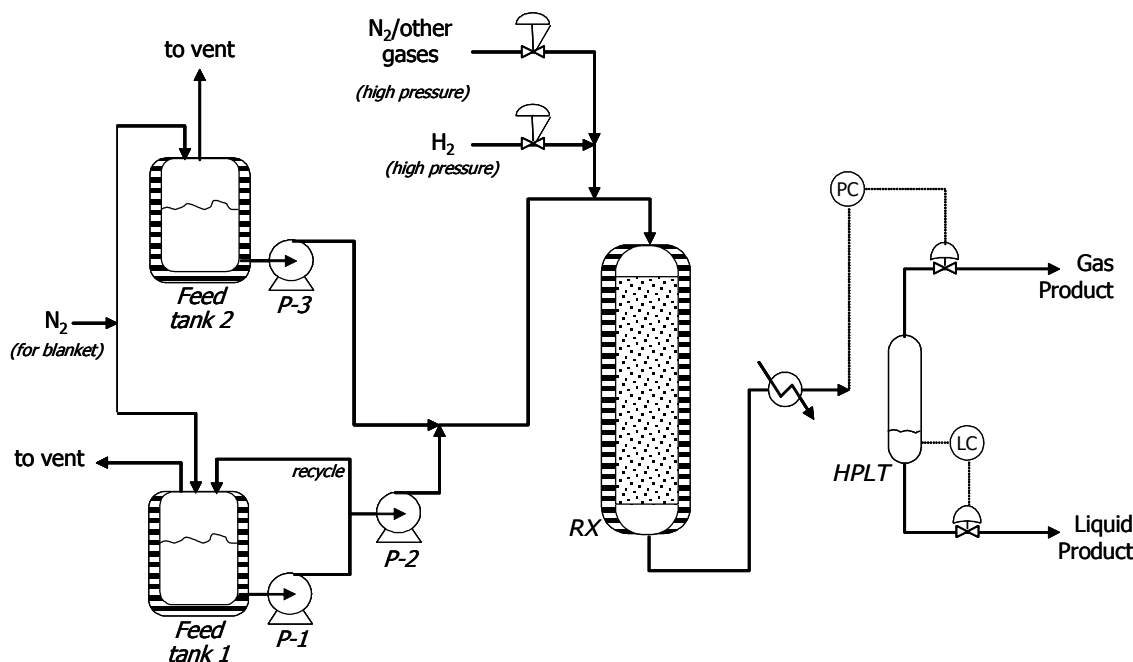
Η απόσταξη του LCO πραγματοποιήθηκε στην μονάδα απόσταξης του Ινστιτούτου Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ) του ΕΚΕΤΑ. Είναι μία μονάδα απόσταξης υπό κενό η οποία λειτουργεί σε πίεση 10 mbar και έχει χωρητικότητα 40 l ενώ είναι πλήρως αυτοματοποιημένη. Η απόσταξη του LCO οδήγησε σε 80% ελαφρύ κλάσμα και 20% βαρύ υπόλειμμα. Συγκεκριμένα, τα 22 l LCO που αποστάχθηκαν στους 350°C οδήγησαν σε 18 l ελαφρού κλάσματος (έως τους 350°C) και 4 l βαρέος υπολείμματος (πάνω από τους 350°C).



Σχήμα 1. Διάγραμμα ροής απόσταξης υπό κενό

Τα 18 l ελαφρού κλάσματος LCO αναμίχθηκαν εν συνεχεία με το WCO σε αναλογία 90/10 v/v και οδηγήθηκαν προς συν-υδρογονοεπεξεργασία 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 μαζί με το WCO. Το τμήμα αντίδρασης αποτελείται από έναν αντιδραστήρα σταθερής κλίνης πάνω στον οποίο υπάρχουν έξι θερμοκρασίες 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 VB01

Σε προηγούμενο στάδιο πειραμάτων πραγματοποιήθηκε συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO (A01, A02, A03) εξετάζοντας 3 διαφορετικές θερμοκρασίες όπως φαίνεται στον Πίνακα 1 [5]. Προκειμένου να επιτευχθεί σύγκριση με τα προηγούμενα πειράματα, κατά την συν-υδρογονοεπεξεργασία του LCO_cut με το WCO εξετάστηκαν 3 διαφορετικές θερμοκρασίες (340°C, 360°C, 380°C), ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι (P, LHSV, H₂/oil) διατηρήθηκαν σταθερές και ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε εμπορικός καταλύτης NiMo/Al₂O₃ (Πίνακας 1). Ο λόγος που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί ο NiMo/Al₂O₃ είναι ότι παρουσιάζει καλύτερη απόδοση κατά την συν-υδρογονοεπεξεργασία πετρελαϊκών κλασμάτων με λιπίδια συγκριτικά με άλλους εμπορικούς καταλύτες, σύμφωνα με παλιότερες μελέτες [6].

Η κάθε συνθήκη διαρκεί τρεις ημέρες έτσι ώστε να επιτευχθεί κατάσταση ισορροπίας. Στο τέλος της τρίτης ημέρας το υγρό και το αέριο προϊόν συλλέγονται και οδηγούνται προς ανάλυση. Τα περισσότερα από τα δείγματα του υγρού προϊόντος αναλύθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Πιο συγκεκριμένα οι αναλύσεις που λαμβάνουν χώρα είναι η πυκνότητα, το θείο, το άζωτο, το ιξώδες, ο δείκτης κετανίου και η καμπύλη απόσταξης. Η πυκνότητα του υγρού προϊόντος μετρήθηκε μέσω ενός μετρητή Anton Paar με τη μέθοδο EN ISO 12185. Η συγκέντρωση του θείου στο υγρό προϊόν και στην τροφοδοσία προσδιορίζεται με την EN ISO 20846, ενώ η συγκέντρωση του αζώτου στην τροφοδοσία και στο υγρό προϊόν προσδιορίστηκε με τη μέθοδο ASTM D4629.

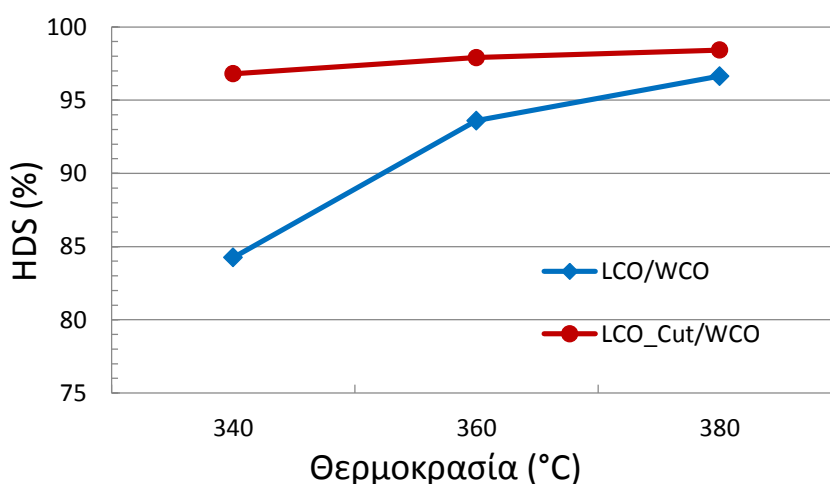
Το ιξώδες προσδιορίστηκε σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D7042. Ο αριθμός κετανίου (CN) και ο δείκτης κετανίου (CI) μετρήθηκαν μέσω της ASTM D7170 και της EN ISO 4264, αντίστοιχα, ενώ η καμπύλη απόσταξης προσδιορίζεται σύμφωνα με τη μέθοδο EN ISO 3405. Το ποσοστό των αρωματικών μετρήθηκε με την μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας βάσει της EN ISO 12916. Τέλος, το υδρογόνο μετρήθηκε μέσω της μεθόδου Oxford Instruments NMR MQA 7020 και η ανάλυση των αερίων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της μεθόδου UOP 539.

Πίνακας 1. Συνθήκες Λειτουργίας Πειραμάτων

Κωδικός	A01	A02	A03	B01	B02	B03
Τροφοδοσία	LCO/WCO	LCO/WCO	LCO/WCO	LCO_cut/WCO	LCO_cut/WCO	LCO_cut/WCO
Θερμοκρασία (°C)	340	360	380	340	360	380
Πίεση (psi)	1200	1200	1200	1200	1200	1200
LHSV (hr ⁻¹)	1	1	1	1	1	1
H ₂ /oil (scfh)	500	500	500	500	500	500

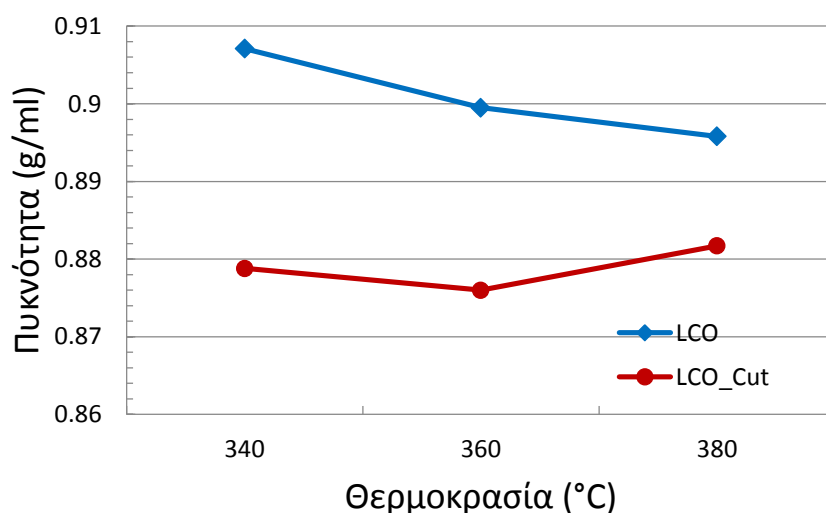
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ο βαθμός της HDS είναι υψηλότερος κατά την συν-υδρογονοεπεξεργασία του LCO_Cut/WCO σε σχέση με τον βαθμό της HDS του LCO/WCO. Κυρίως στην χαμηλή θερμοκρασία (340°C) παρατηρείται αύξηση της HDS κατά 10%, γεγονός αναμενόμενο καθώς οι βαριές θειούχες ενώσεις έχουν απομακρυνθεί στο βαρύ υπόλειμμα κατά την απόσταξη οπότε το είδος των θειούχων ενώσεων που έχουν παραμείνει στο LCO_Cut είναι πιο εύκολο να απομακρυνθούν.



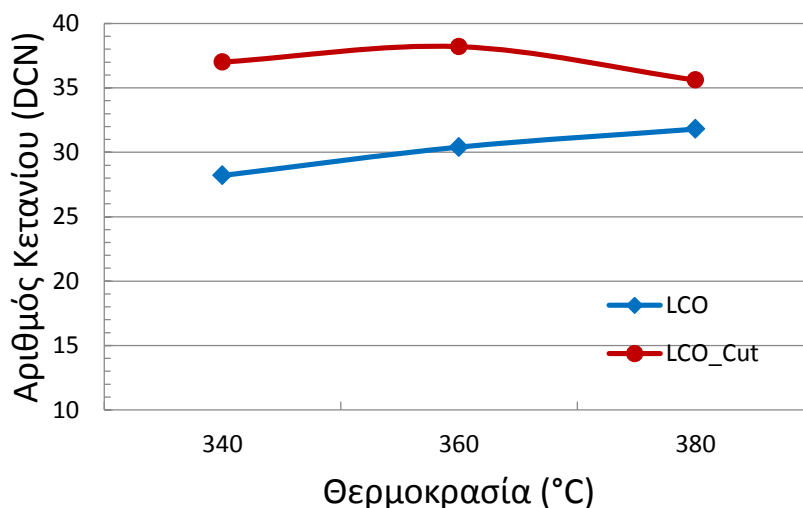
Σχήμα 3: Σύγκριση της HDS του LCO/WCO με την HDS του LCO_Cut/WCO

Όπως είναι αναμενόμενο, τα προϊόντα συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO_Cut/WCO παρουσιάζουν χαμηλότερη τιμή πυκνότητας σε σχέση με τα αντίστοιχα του LCO/WCO και στις 3 θερμοκρασίες. Η απόσταξη του LCO τελική τιμή πυκνότητας του προϊόντος φαίνεται να πλησιάζει στο επιθυμητό εύρος πυκνότητας του diesel με προσθήκη WCO



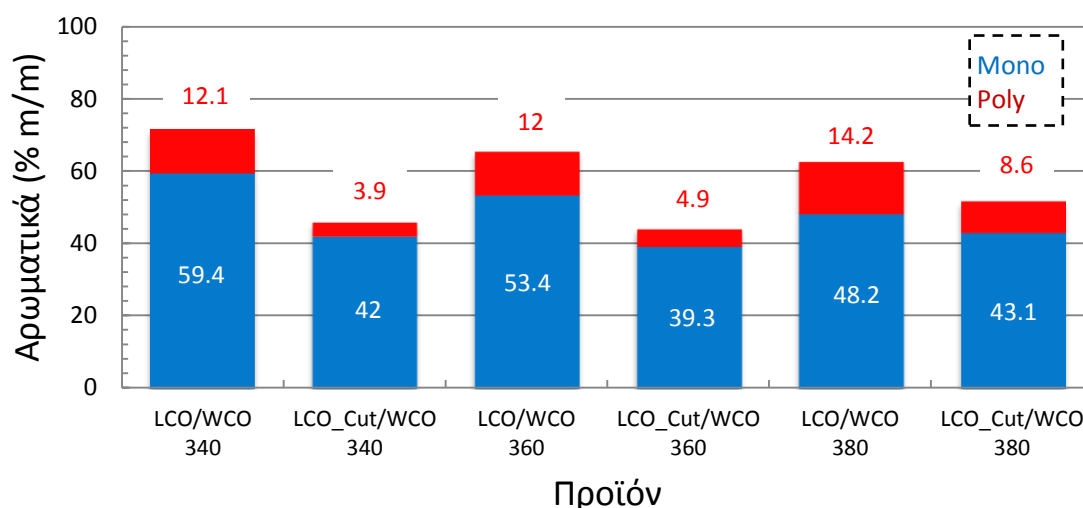
Σχήμα 4: Σύγκριση της πυκνότητας μεταξύ προϊόντων του LCO/WCO και προϊόντων του LCO_Cut/WCO

Είναι γεγονός ότι η προσθήκη WCO βελτιώνει τον αριθμό κετανίου. Στην περίπτωση που υπέστη αρχικά απόσταξη το LCO ο αριθμός κετανίου του τελικού προϊόντος είναι υψηλότερος σε σχέση με τα προϊόντα που χρησιμοποιήθηκε αυτούσια το LCO με το WCO. Υψηλότερος αριθμός κετανίου παρατηρείται στην ενδιάμεση θερμοκρασία (340°C).



Σχήμα 5: Σύγκριση του αριθμού κετανίου μεταξύ προϊόντων του LCO/WCO και προϊόντων του LCO_Cut/WCO

Σύμφωνα με τις προδιαγραφές του ντίζελ κίνησης, το επιτρεπόμενο όριο των πολυαρωματικών ενώσεων είναι το 8%. Από το Σχήμα 6 παρατηρείται ότι η προδιαγραφή σε πολυαρωματικές ενώσεις ακολουθείται από τα προϊόντα της χαμηλής και της ενδιάμεσης θερμοκρασίας. Στην υψηλή θερμοκρασία παρατηρείται μία μικρή αύξηση του ποσοστού των πολυαρωματικών ενώσεων σε σχέση με τις άλλες δύο θερμοκρασία. Ίδια τάση παρατηρείται και στο Σχήμα 4 και Σχήμα 5.



Σχήμα 6: Περιεκτικότητα και είδος αρωματικών των προϊόντων LCO/WCO και LCO_cut/ WCO στις 3 διαφορετικές θερμοκρασίες

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η απόσταση της τροφοδοσίας LCO φαίνεται πως δρα θετικά στην αναβάθμιση του LCO μέσω της συν-υδρογονοεπεξεργασίας αυτού με WCO. Η απόσταση όχι μόνο βελτίωσε την ποιότητα της τροφοδοσίας LCO (LCO_cut) αλλά και των τελικών υγρών προϊόντων που προέκυψαν από την συν-υδρογονοεπεξεργασία του LCO_cut με το WCO. Αξίζει να σημειωθεί ότι ακόμα και η HDS που αποτελεί την πιο δύσκολη διαδικασία της αναβάθμισης του LCO βελτιώθηκε εμφανώς μέσω του συνδυασμού της τεχνολογίας απόσταξης και συν-υδρογονοεπεξεργασίας. Ομοίως, παρατηρήθηκε βελτίωση σε όλες τις ιδιότητες των υγρών προϊόντων όπως είναι η πυκνότητα, ο αριθμός κετανίου και η περιεκτικότητα πολυαρωματικών ενώσεων

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] U. Nylen, L. Sassu, S. Melis, S. Järås, M. Boutonnet. Applied Catalysis A: General. 299 (2006) 1–13.
- [2] J. Ancheyta-Jufirez, E. Aguilar-Rodriguez, D. Salazar-Sotelo, G. Marroquin-Sfinchez. Elsevier Sci. B. V. (1999).
- [3] H. Yang, J. Chen, C. Fairbridge, Y. Briker. Fuel Processing Technology 85 (2004) 1415-1429.
- [4] V. Dagonikou, S. Bezergianni, D. Karonis. Energy Fuels 33(2) (2019) 1023–1028.
- [5] V. Dagonikou, S. Bezergianni, D. Karonis. Materials Today: Proceedings 5 (2018) 27369–27376.
- [6] S. Bezergianni, A. Dimitriadis, G. Meletidis. Fuel 125 (2014) 129-136.