



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ II: ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

Καταλυτική Υδρονοοεπεξεργασία Μιγμάτων Heavy Coker Gasoil και Diesel Auto σε Τριφασικό Αντιδραστήρα

Αθανάσιος Αντώνιος Βάρσος

Επιβλέπων: Νικόλαος Παπαγιαννάκος

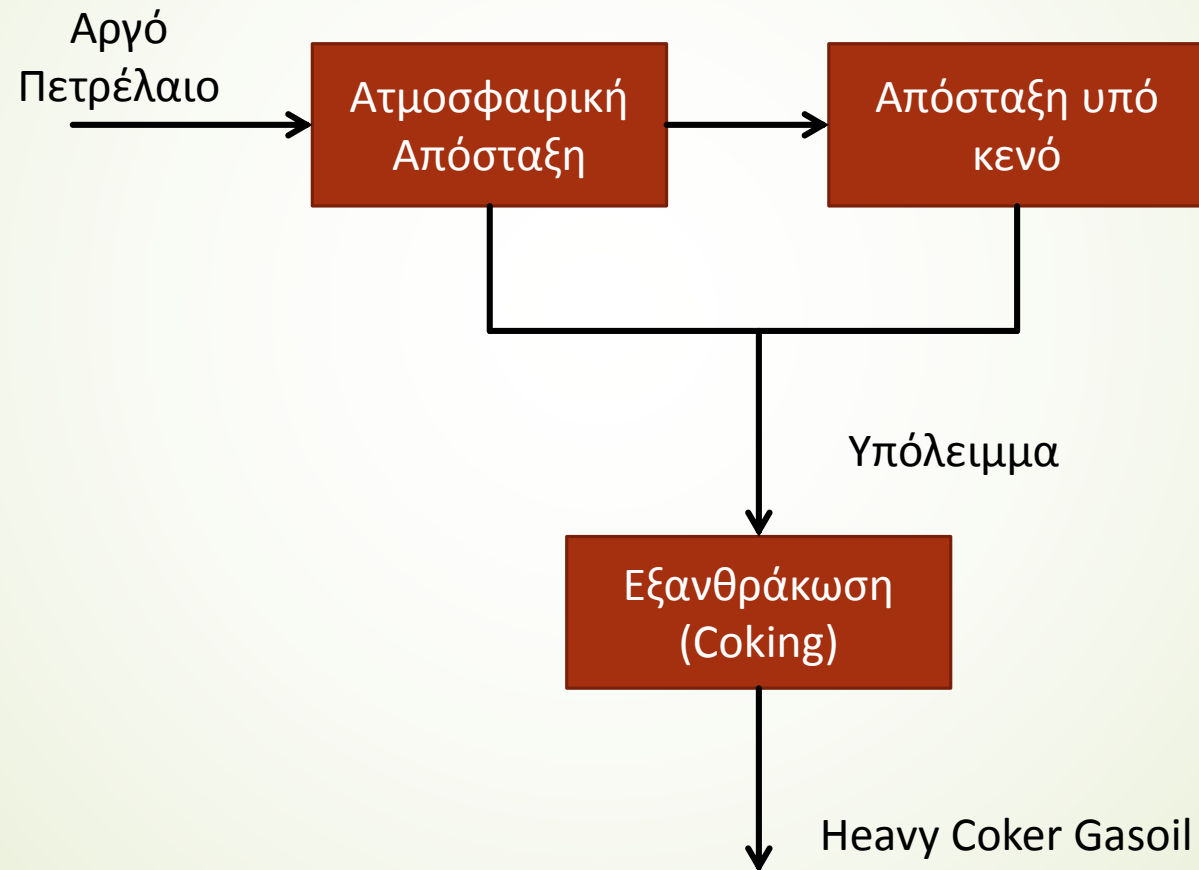


Εισαγωγή

- Εκμετάλλευση βαρέων κοιτασμάτων πετρελαίου
- Εκμετάλλευση υπολειμμάτων ατμοσφαιρικής απόσταξης και απόσταξης υπό κενό
- Θεσμοθέτηση αυστηρότερης περιβαλλοντικής νομοθεσίας
- Ανάγκη για παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων «λευκών» προϊόντων

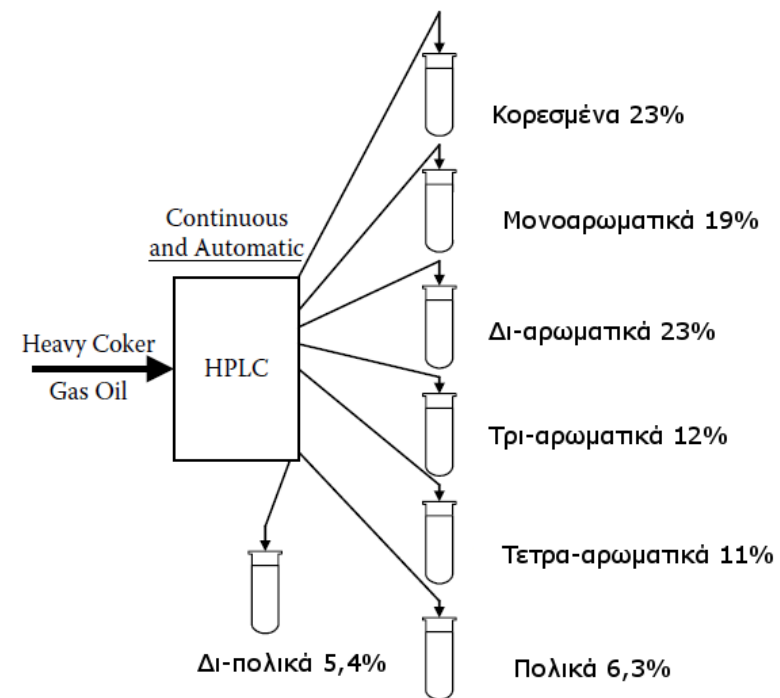
- Θερμικές Μέθοδοι αναβάθμισης: Visbreaking, Delayed-, Fluid-, Flexi-Coking
- Καταλυτικές Μέθοδοι: Hydrotreating και Hydrocracking

Παραγωγή Heavy Coker Gasoil



Heavy Coker Gasoil

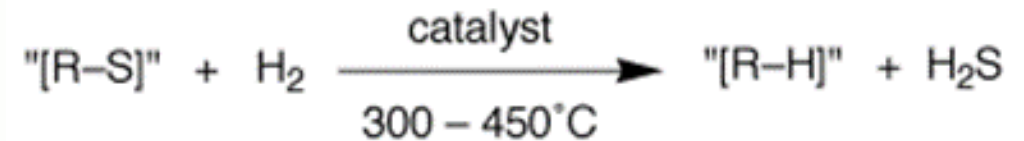
- Προϊόν της μονάδας εξανθράκωσης του διυλιστηρίου
- Δεν αποτελεί τελικό προϊόν
- Η σύσταση του φαίνεται ύστερα από χρωματογραφική ανάλυση στο διπλανό σχήμα



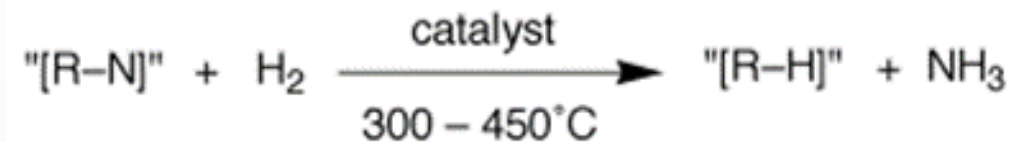
Hydrotreating

- Καταλυτική Διεργασία
- Απομάκρυνση ετεροατόμων (S_2 , N_2) από τις οργανικές ενώσεις της εξανθράκωσης
- Παραγωγή τελικών προϊόντων με μικρή συγκέντρωση S_2 (10 ppm)
- Ανάγκη για απομάκρυνση και του N_2 λόγω απορρόφησης στα ίδια ενεργά κέντρα του καταλύτη
- Δεν αποτελεί «τελική» διεργασία

Hydrodesulfurization

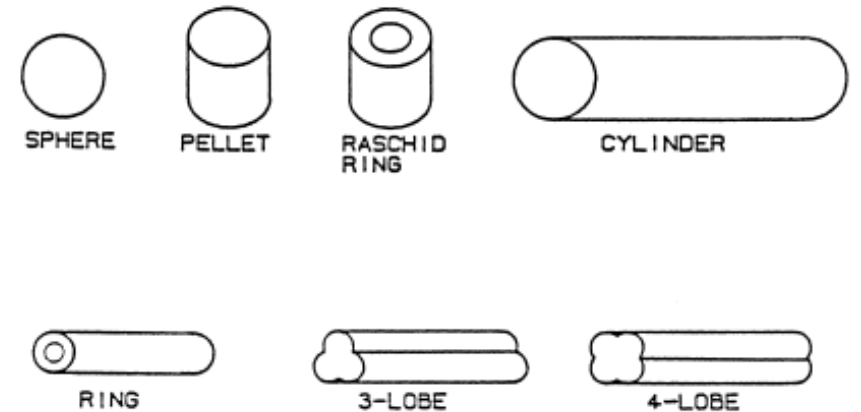


Hydrodenitrogenation



Καταλύτες Hydrotreating

- Εξαρτώνται από το είδος του υλικού τροφοδοσίας
- Συνήθως φέρουν πόρους μικρής διαμέτρου-μεγάλης ελεύθερης επιφάνειας
- Πριν από αυτούς τοποθετείται στρώμα καταλυτών απομετάλλωσης (DeMet)
- Κύρια είδη καταλυτών:
 - CoMo/ γ -Al₂O₃ (περισσότερο δραστικοί για αποθείωση)
 - NiMo/ γ -Al₂O₃ (περισσότερο δραστικοί για απαζώτωση και πυρόλυση)



Καταλύτες Hydrotreating

Ενεργοποίηση Καταλυτών

- Όταν παράγεται βρίσκεται σε μορφή οξειδίου
- Θείωση: Μετατροπή των μετάλλων στα αντίστοιχα σουλφίδια
- 2 επιλογές:
 - Ενεργοποίηση in-situ: εντός του αντιδραστήρα
 - Ενεργοποίηση ex-situ: πριν τη φόρτωση

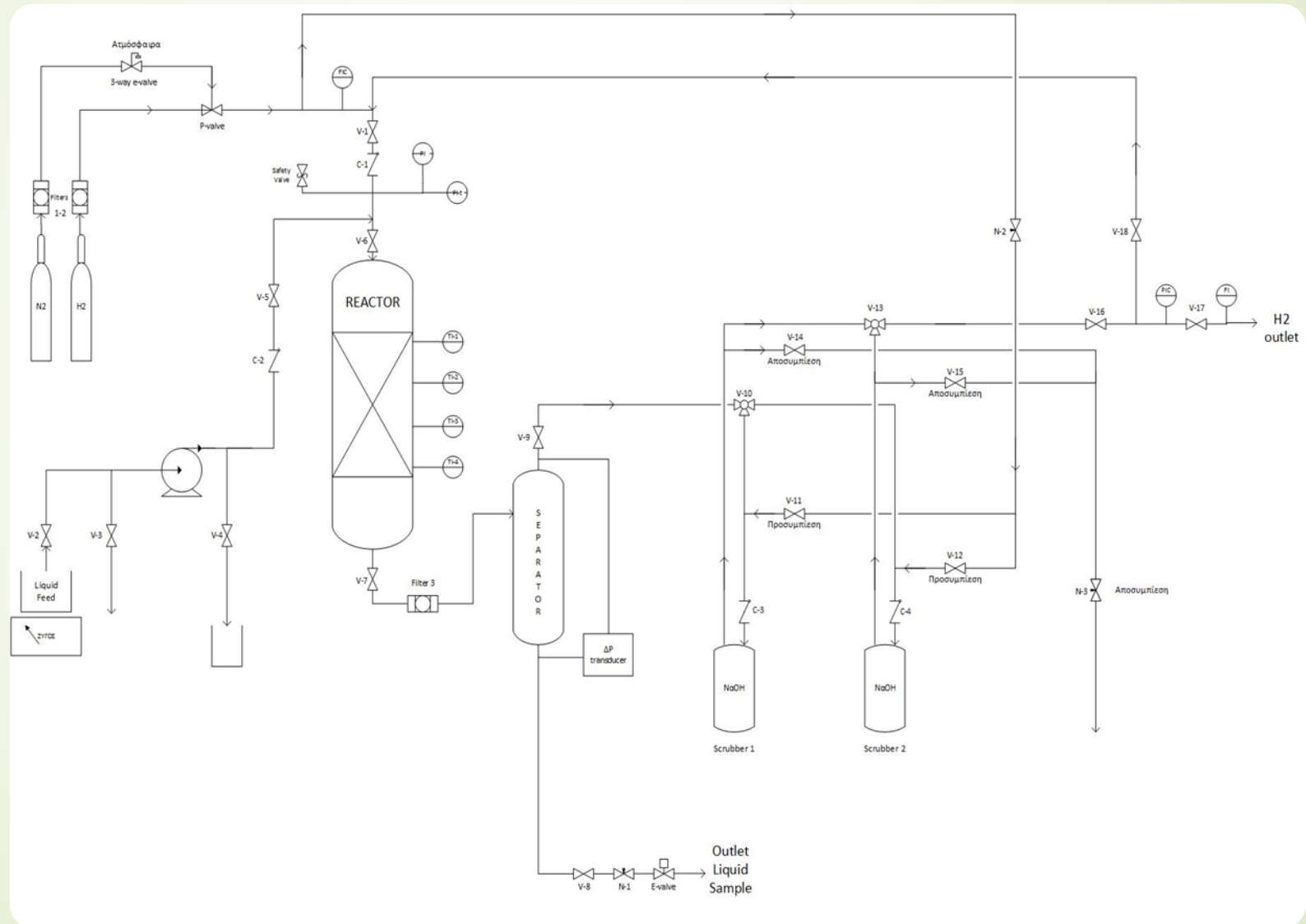
Απενεργοποίηση Καταλυτών

- Λόγω εναπόθεσης κωκ στην επιφάνεια του καταλύτη
- Λόγω εναπόθεσης μετάλλων της τροφοδοσίας (νικέλιο, βανάδιο) στα ενεργά κέντρα
- Λόγω συσσωμάτωσης των μετάλλων στους πόρους του καταλύτη

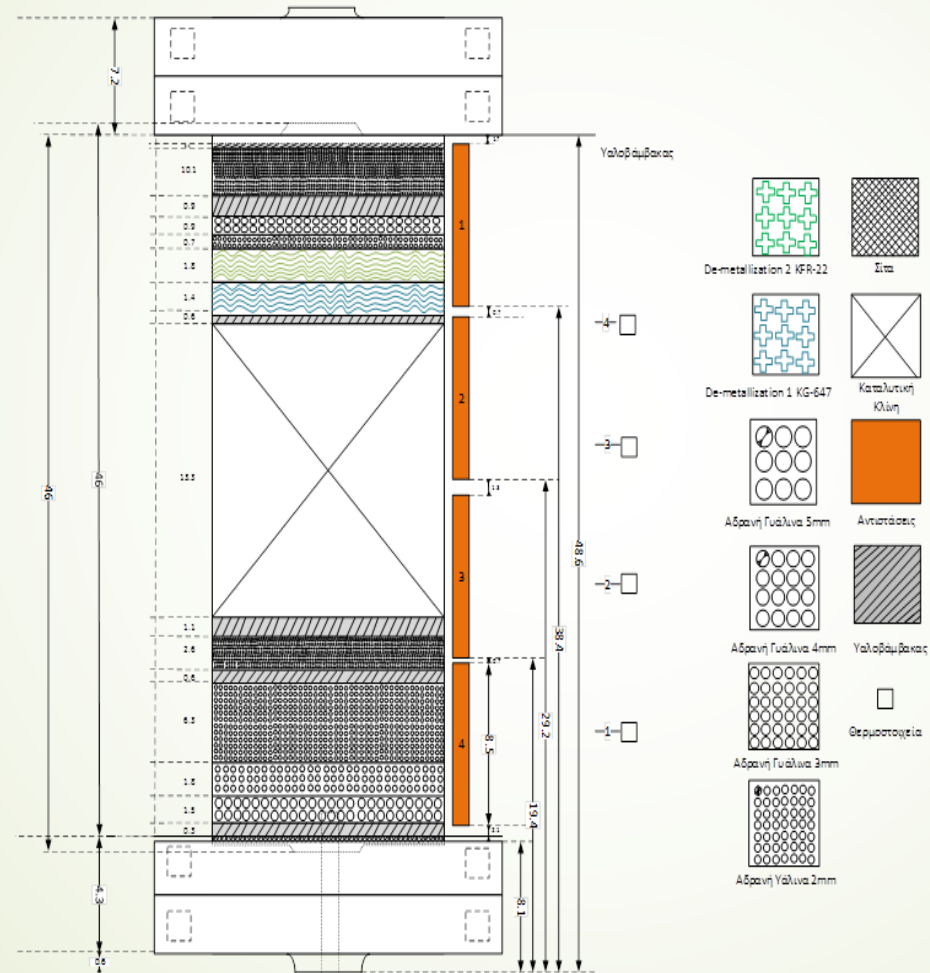


Πειραματικό Μέρος

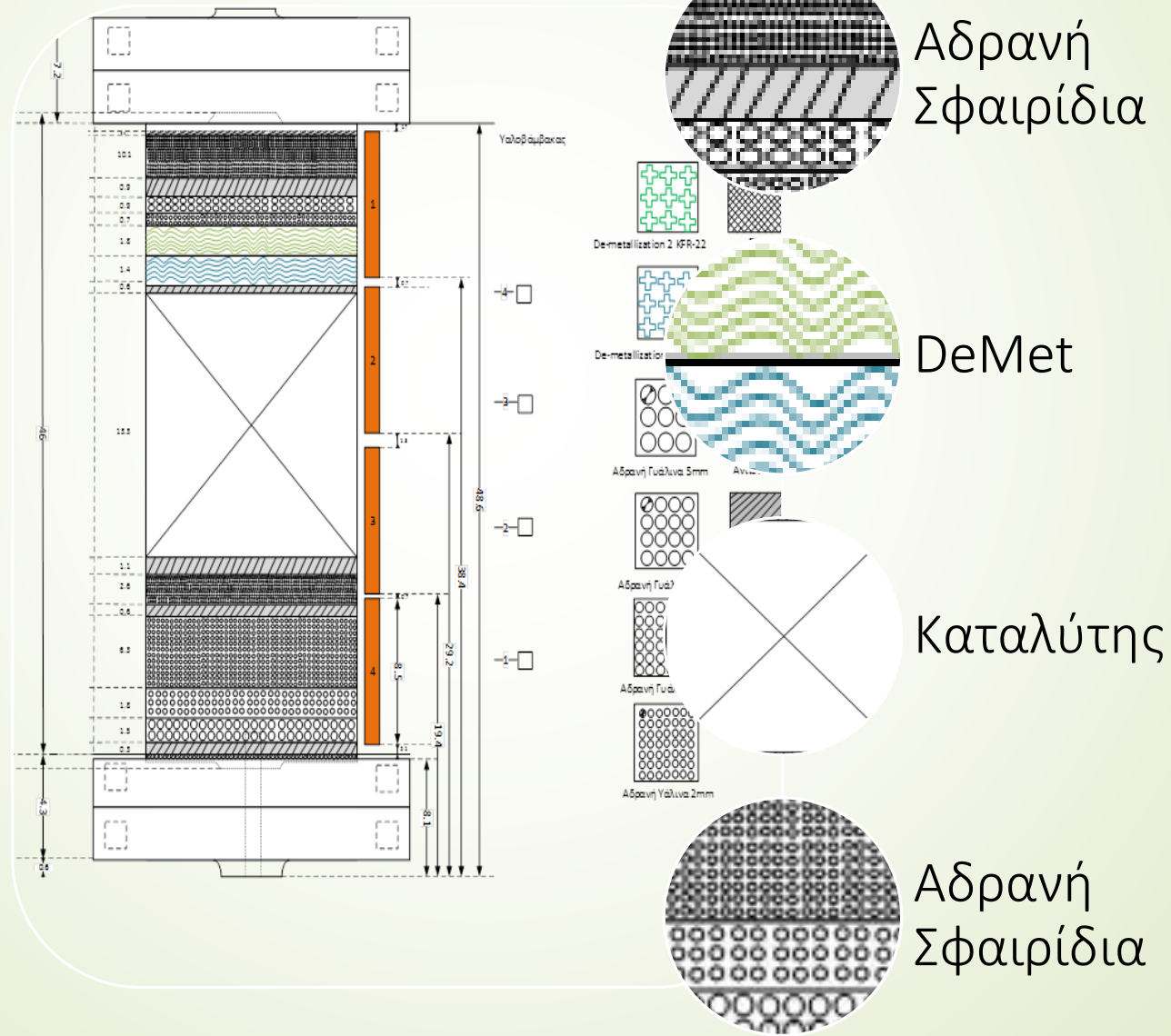
Διάγραμμα Ροής



Φόρτωση Καταλυτικής Κλίνης

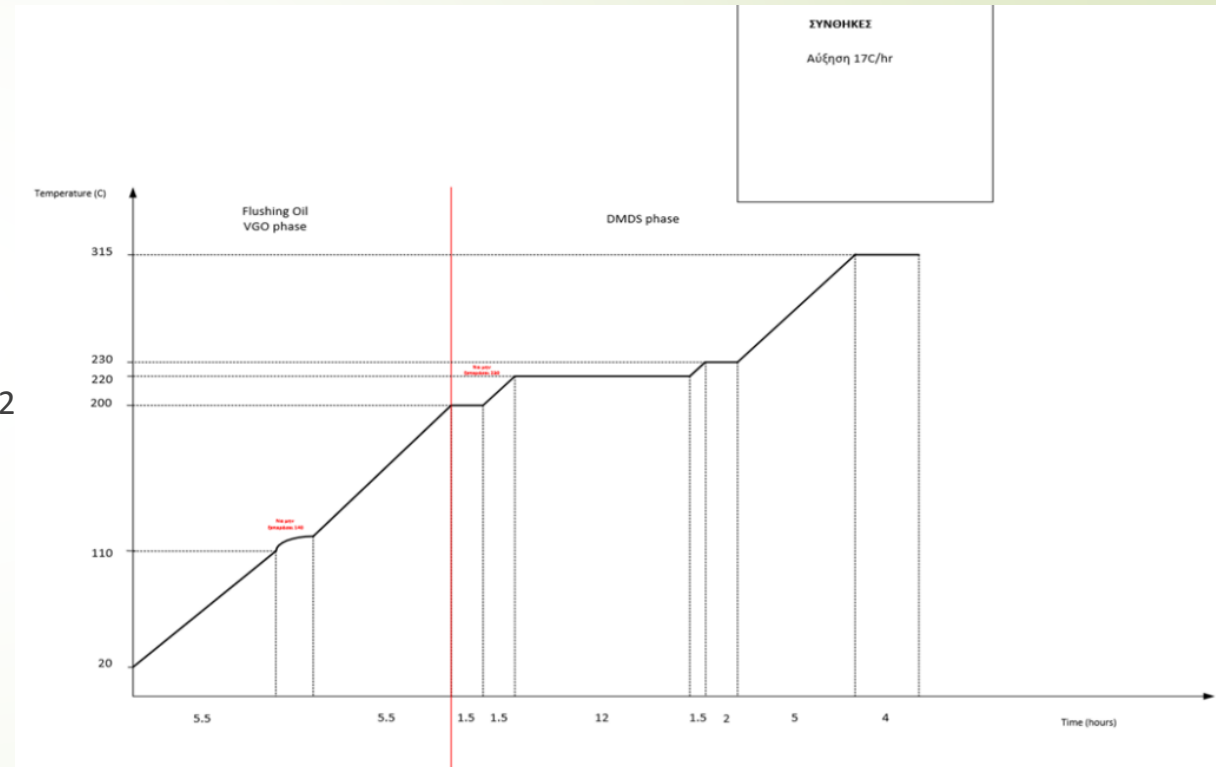


Φόρτωση Καταλυτικής Κλίνης



Θείωση Καταλύτη

- ▶ Σταθεροποίηση του καταλύτη
- ▶ Μείωση του ρυθμού απενεργοποίησης
- ▶ «Στέγνωμα» καταλύτη με παροχή H_2
- ▶ Παροχή VGO με εφαρμογή θερμοκρασιακού προγράμματος
- ▶ Παροχή μίγματος VGO-SULFRZOL (19000ppm) με εφαρμογή θερμοκρασιακού προγράμματος (20-315°C)





Αποτελέσματα Πειραμάτων

Α'-Σειρά Πειραμάτων



Α'-Σειρά Πειραμάτων

- ▶ Τροφοδοσία: Μίγμα HCGO-Diesel Auto 25% w/w
- ▶ Εύρεση της τάξης (n), της κινητικής σταθεράς (k) στους 310-370°C και της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης αποθείωσης
- ▶ Εύρεση της τάξης (n), της κινητικής σταθεράς (k) στους 310-370°C και της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης απαζώτωσης
- ▶ Μελέτη ανασχεσης του ρυθμού αντίδρασης αποθείωσης λόγω παρουσίας H₂S και H₂
- ▶ Μελέτη μεταβολής σύστασης σε ακόρεστες και αρωματικές ενώσεις

Κινητική Αντίδρασης Αποθείωσης

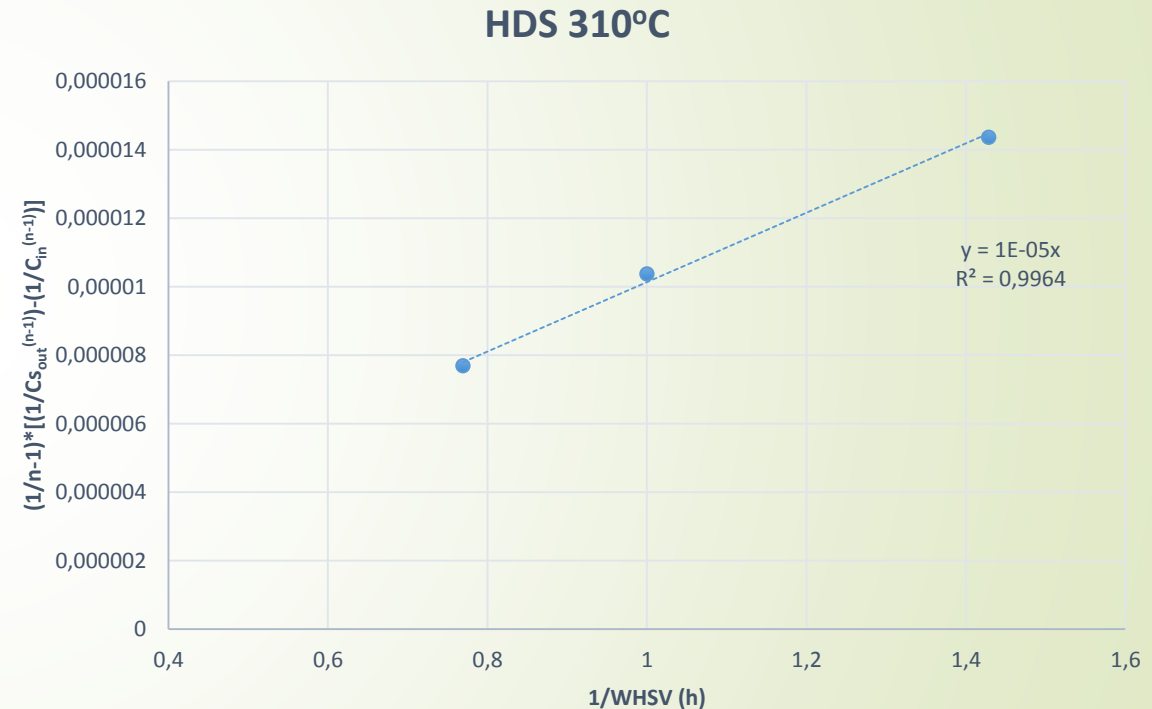
- Ισοζύγιο μάζας:

$$\frac{1}{(n-1)} \cdot \left[\frac{1}{C_{S_{out}}^{n-1}} - \frac{1}{C_{S_{in}}^{n-1}} \right] = k_{HDS} \cdot \frac{1}{WHSV}$$

- Μορφή:

$$y = a \cdot x$$

- Γνωστά: C_{out} , C_{in} , $WHSV$ και η πίεση υδρογόνου (P_{H_2})
- Αλλάζοντας την τιμή του n βρέθηκε η βέλτιστη ευθεία
- Η κλίση της ευθείας: κινητική σταθερά (k_{HDS})



Θερμοκρασία: 310°C Πίεση: 40 (bar)
Παροχή H₂: 20 (NI/h) WHSV: 1-1.3 (h⁻¹)

Κινητική Αντίδρασης Αποθείωσης

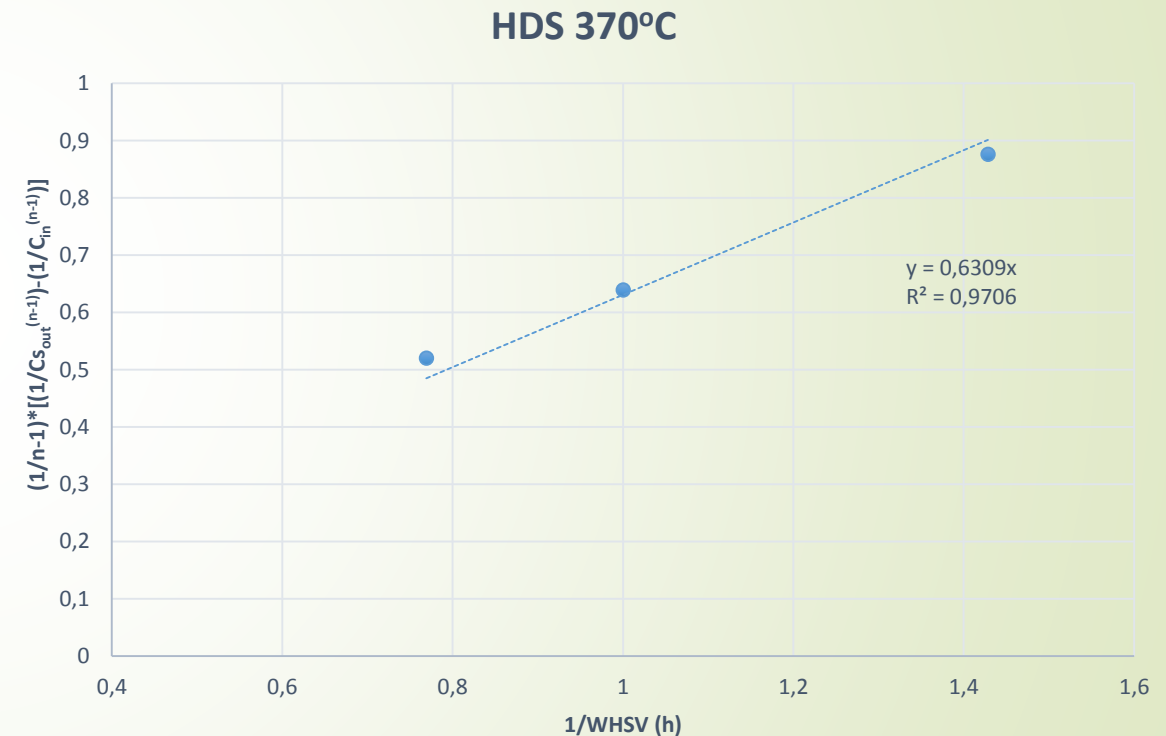
- Ισοζύγιο μάζας:

$$\frac{1}{(n-1)} \cdot \left[\frac{1}{C_{S_{out}}^{n-1}} - \frac{1}{C_{S_{in}}^{n-1}} \right] = k_{HDS} \cdot \frac{1}{WHSV}$$

- Μορφή:

$$y = a \cdot x$$

- Γνωστά: C_{out} , C_{in} , $WHSV$ και η πίεση υδρογόνου (P_{H_2})
- Αλλάζοντας την τιμή του n βρέθηκε η βέλτιστη ευθεία
- Η κλίση της ευθείας: κινητική σταθερά (k_{HDS})



Θερμοκρασία: 370°C Πίεση: 40 (bar)
Παροχή H₂: 20 (NI/h) WHSV: 1-1.3 (h⁻¹)

Κινητική Αντίδρασης Αποθείωσης

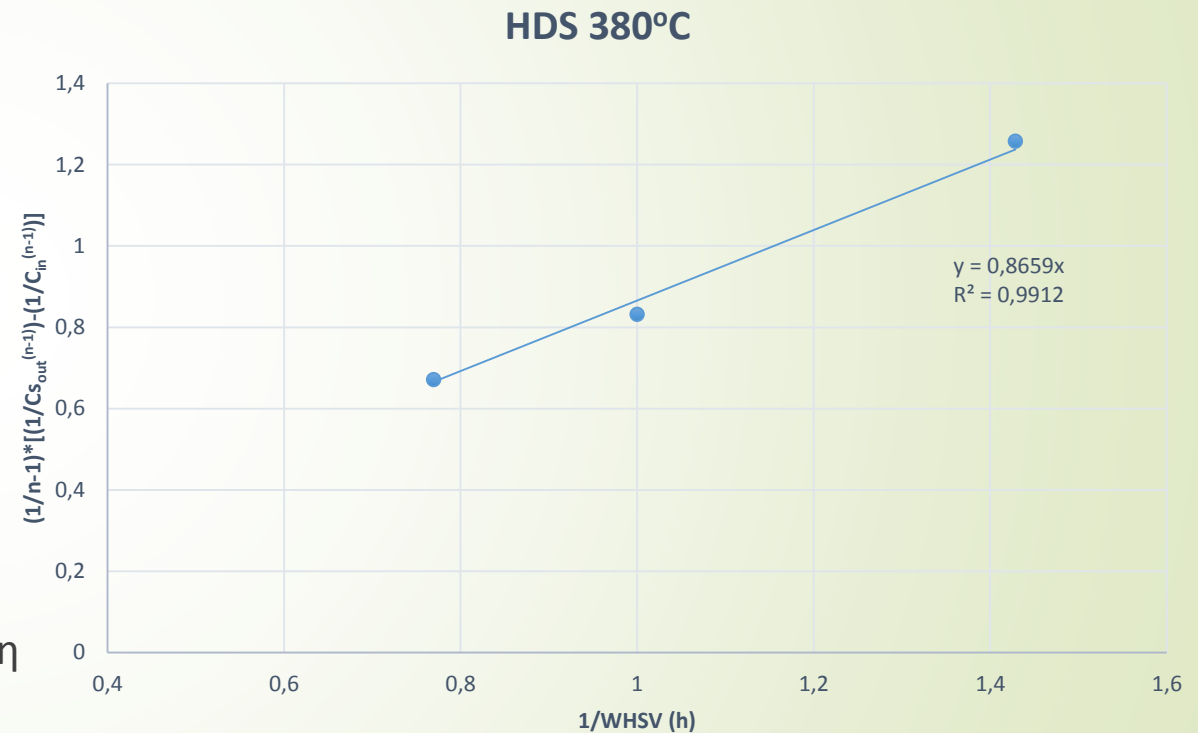
- Ισοζύγιο μάζας:

$$\frac{1}{(n-1)} \cdot \left[\frac{1}{C_{S_{out}}^{n-1}} - \frac{1}{C_{S_{in}}^{n-1}} \right] = k_{HDS} \cdot \frac{1}{WHSV}$$

- Μορφή:

$$y = a \cdot x$$

- Γνωστά: C_{out} , C_{in} , $WHSV$ και η πίεση υδρογόνου (P_{H_2})
- Αλλάζοντας την τιμή του n βρέθηκε η βέλτιστη ευθεία
- Η κλίση της ευθείας: κινητική σταθερά (k_{HDS})



Θερμοκρασία: 380°C Πίεση: 40 (bar)
Παροχή H₂: 20 (NI/h) $WHSV$: 1-1.3 (h⁻¹)

Κινητική Αντίδρασης Αποθείωσης

Θερμοκρασία	310 °C	370 °C	380 °C
n	2.4	1.2	1.2
$k_{HDS} \left(\frac{\text{ppm}^{1-n} \cdot \text{gr}_{feed}}{\text{bar} \cdot \text{gr}_{cat}} \right)$	10^{-5}	0.63	0.86



Ενέργεια Ενεργοποίησης Αποθείωσης

- Υπολογισμός από την εξίσωση Arrhenius:

$$\ln k_{HDS} = -\frac{E_a}{(RT)} + \ln k_o$$

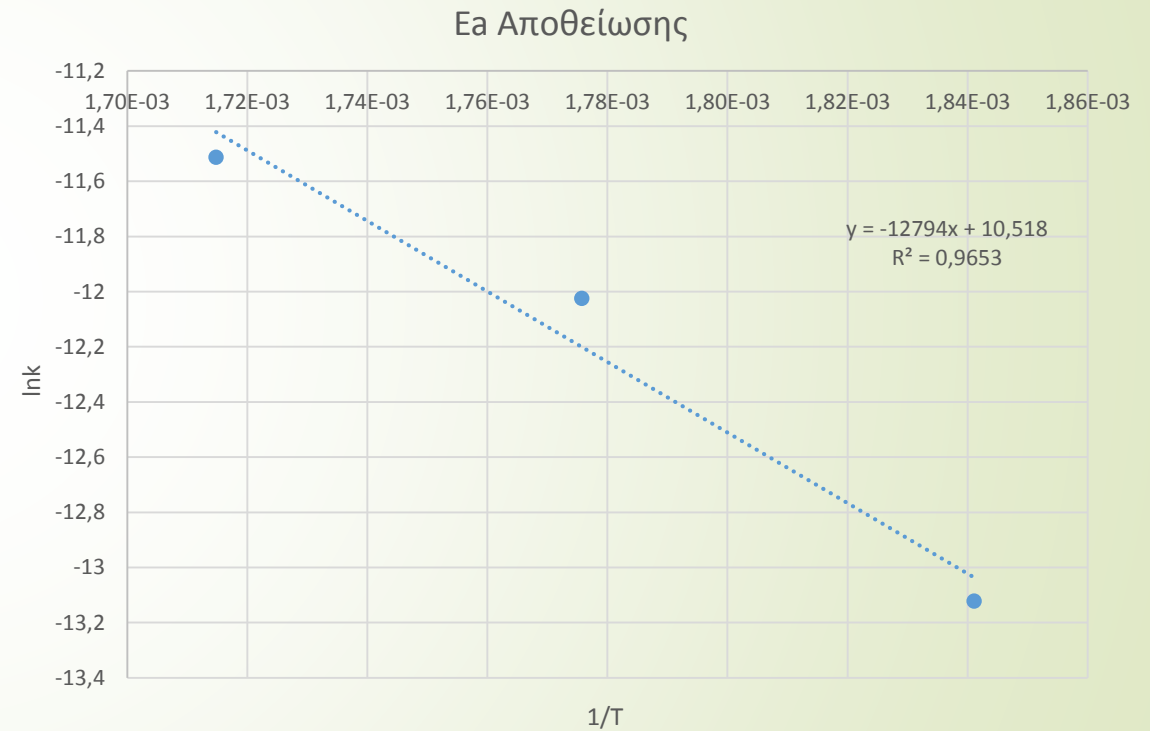
- Παρατηρείται ότι είναι της μορφής:

$$y = a \cdot x + b$$

- Οι τιμές της κινητικής σταθεράς (k_{HDS}) είναι αυτές που μόλις υπολογίστηκαν
- Η τιμή της Ενέργειας Ενεργοποίησης (E_a) προκύπτει από την κλίση της ευθείας
- 2 τιμές για την τάξη αντίδρασης → 2 διαφορετικές Ενέργειες Ενεργοποίησης

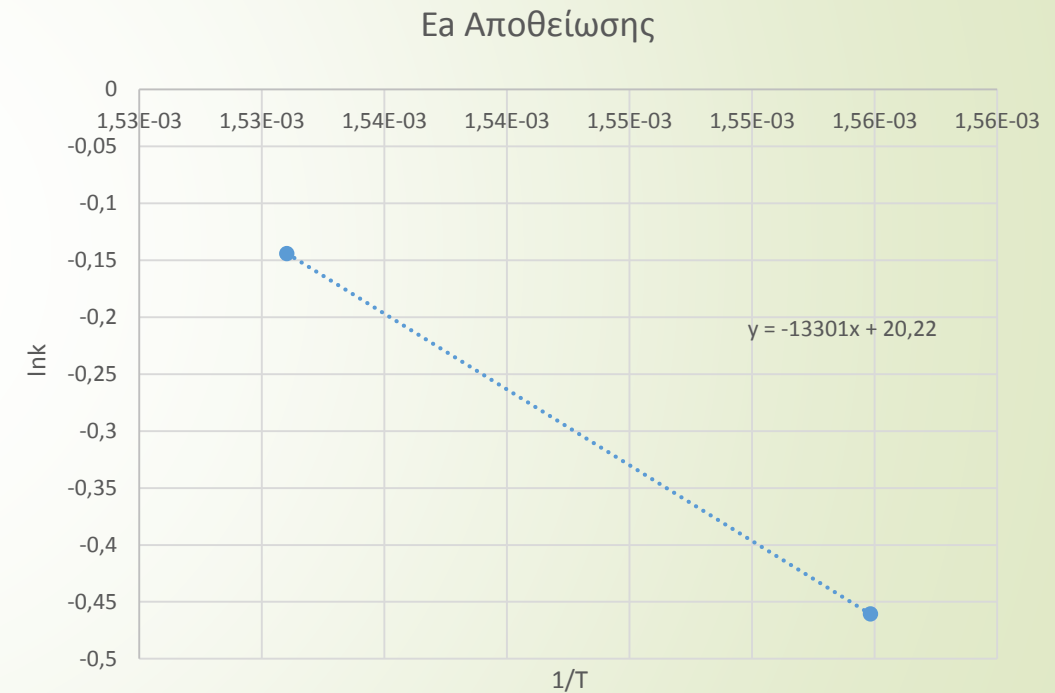
Ενέργεια Ενεργοποίησης Αποθείωσης

Α'-Σειρά	Τάξη Αντίδρασης, n	E _a (kcal/mol)
Εύρος 270→310°C	2.4	25.42



Ενέργεια Ενεργοποίησης Αποθείωσης

A'-Σειρά	Τάξη Αντίδρασης, n	E _a (kcal/mol)
Εύρος 370→380°C	1.2	26.43



Σύνθετο Κινητικό Μοντέλο 1

- Μελέτη της επίδρασης της παρουσίας H_2S και H_2 στο ρυθμό της αντίδρασης αποθείωσης
- Η κινητική σταθερά εκφράζεται:

$$k_{HDS} = \frac{k_o \cdot e^{-E_a/(RT)} \cdot P_{H_2}^a}{1 + k_{H_2S} \cdot P_{H_2S} + k_{H_2} \cdot P_{H_2}}$$

- Η κινητική σταθερά εκφράζεται και από το ισοζύγιο μάζας:

$$k_{HDS} = \frac{\left[\frac{1}{C_{S_{out}}^{n-1}} - \frac{1}{C_{S_{in}}^{n-1}} \right] \cdot WHSV}{(n - 1)}$$

- Κρατήθηκαν σταθερές η θερμοκρασία (310 ή 370°C) και το $WHSV=1$ ενώ μεταβάλλονταν η πίεση και η αέρια παροχή H_2
- Η ανάσχεση εκφράζεται από την σταθερά προσρόφησης του υδροθείου (k_{H_2S}), τη σταθερά προσρόφησης του υδρογόνου (k_{H_2}) και την τάξη αντίδρασης του υδρογόνου (a)

Σύνθετο Κινητικό Μοντέλο 1

- Έπειτα από αριστοποίηση προέκυψαν τα αποτελέσματα
- Υπάρχει ανάσχεση του ρυθμού αποθείωσης
- Η τάξη της μερικής πίεσης του H_2 είναι μηδενική

Θερμοκρασία	310°C	370°C
k_{H_2} (bar ⁻¹)	0.001	0.001
k_{H_2S} (bar ⁻¹)	0.79	0.40
a	0	0
n	2.4	1.2

Σύνθετο Κινητικό Μοντέλο 2

- Μελέτη της επίδρασης της παρουσίας H_2S και H_2 στο ρυθμό της αντίδρασης αποθείωσης
- Η κινητική σταθερά εκφράζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$k_{HDS} = \frac{k_o \cdot e^{-E_a/(RT)} \cdot P_{H_2}^a}{1 + k_{H_2S} \cdot P_{H_2S}}$$

- Η κινητική σταθερά εκφράζεται και από το ισοζύγιο μάζας ως εξής:

$$k_{HDS} = \frac{\left[\frac{1}{C_{S_{out}}^{n-1}} - \frac{1}{C_{S_{in}}^{n-1}} \right] \cdot WHSV}{(n - 1)}$$

- Κρατήθηκαν σταθερές η θερμοκρασία (310 ή 370°C) και το $WHSV=1$ ενώ μεταβάλλονταν η πίεση και η αέρια παροχή H_2
- Η ανάσχεση εκφράζεται από την κινητική σταθερά προσρόφησης του υδροθείου (k_{H_2S}) και την τάξη αντίδρασης του υδρογόνου (a)

Σύνθετο Κινητικό Μοντέλο 2

- Έπειτα από αριστοποίηση προέκυψαν τα αποτελέσματα
- Υπάρχει ανάσχεση του ρυθμού αποθείωσης
- Η τάξη της μερικής πίεσης του H_2 λαμβάνει σχεδόν μηδενικές τιμές

Θερμοκρασία	310°C	370°C
k_{H_2S} (bar ⁻¹)	0.76	0.38
a	0.001	10 ⁻⁵
n	2.4	1.2

Κινητική Αντίδρασης Απαζώτωσης

➤ Η αντίδραση απαζώτωσης ακολουθεί κινητική αντίδρασης πρώτης τάξης

➤ Η εξίσωση της κινητικής είναι:

$$\ln \frac{C_{in}}{C_{out}} = k \cdot \frac{1}{WHSV} \cdot P_{H_2}$$

➤ Μορφή:

$$y = a \cdot x$$

➤ Γνωστά C_{out} , C_{in} , $WHSV$ και η πίεση υδρογόνου (P_{H_2})

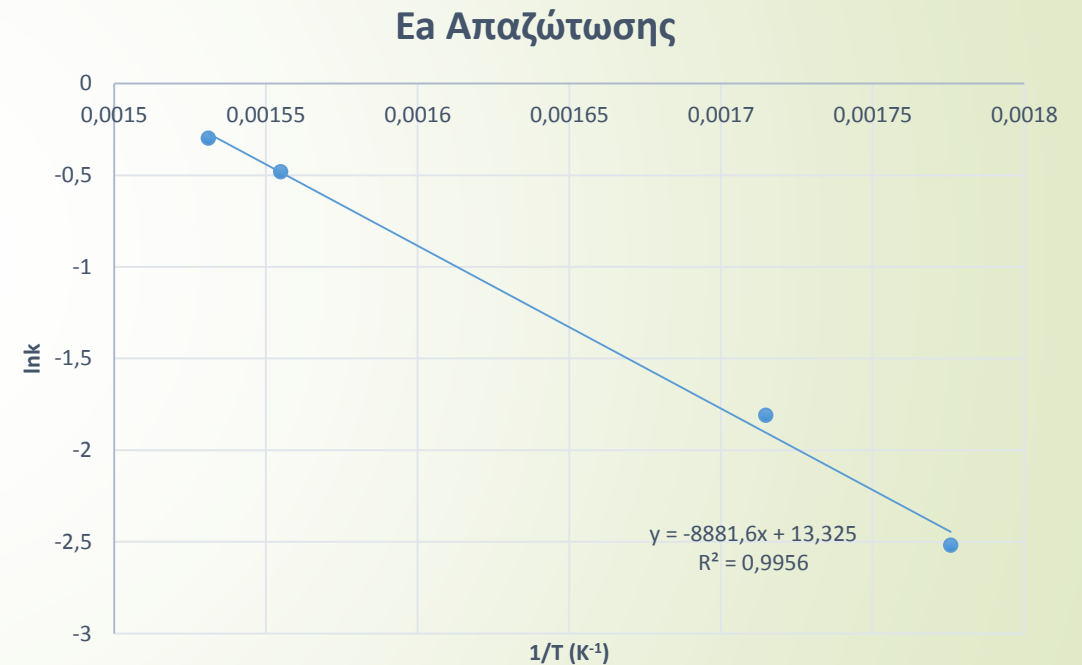
➤ Με προσαρμογή των παραπάνω δεδομένων στην εξίσωση προκύπτει μια κινητική σταθερά k για κάθε θερμοκρασία


T (°C)	290	310	370	380
k	0.08	0.16	0.62	0.74

Ενέργεια Ενεργοποίησης Απαζώτωσης

- Υπολογισμός από την εξίσωση Arrhenius
- Η τιμή της Ενέργειας Ενεργοποίησης (E_a) προκύπτει από την κλίση της ευθείας


A'-Σειρά	Τάξη Αντίδρασης, n	E_a (kcal/mol)
Εύρος 290→380°C	1	17.64





Συγκέντρωση Αρωματικών Ενώσεων

- Μεγάλη αβεβαιότητα των μετρήσεων συγκέντρωσης αρωματικών
- Αδυναμία προσαρμογής κινητικού μοντέλου
- Η συγκέντρωση των μονο-αρωματικών και τρι-αρωματικών έχει την τάση να αυξηθεί με άνοδο της θερμοκρασίας
- Η συγκέντρωση των δι-αρωματικών έχει την τάση να μειωθεί με άνοδο της θερμοκρασίας



Συγκέντρωση Ολεφινικών Ενώσεων

- Είναι ανάλογη του αριθμού βρωμίου
- Μείωση της συγκέντρωσης ολεφινικών ύστερα από την επεξεργασία από 6.8 στο μίγμα → σε τιμές 1.7-3.5
- Οφείλεται στην μετατροπή των ολεφινικών σε παραφινικές ενώσεις
- Μεγάλη αβεβαιότητα των μετρήσεων του αριθμού βρωμίου
- Αδυναμία εξαγωγής κινητικού μοντέλου για της αντιδράσεις κορεσμού

Β'-Σειρά Πειραμάτων

- Τροφοδοσία: Mild Hydrotreated Product (PRODUCT 310)
- Υδρογονοεπεξεργασία του προϊόντος, της επεξεργασίας του μίγματος HCGO-Diesel Auto στους 310°C
- Επεξεργασία σε σταθερή θερμοκρασία 370°C
- Εύρεση της τάξης (n) , της κινητικής σταθεράς (k) στους 370°C και της ενέργειας ενεργοποίησης της αποθείωσης
- Εύρεση της τάξης (n) , της κινητικής σταθεράς (k) στους 370°C και της ενέργειας ενεργοποίησης της απαζώτωσης
- Μελέτη μεταβολής σύστασης σε ακόρεστες και αρωματικές ενώσεις

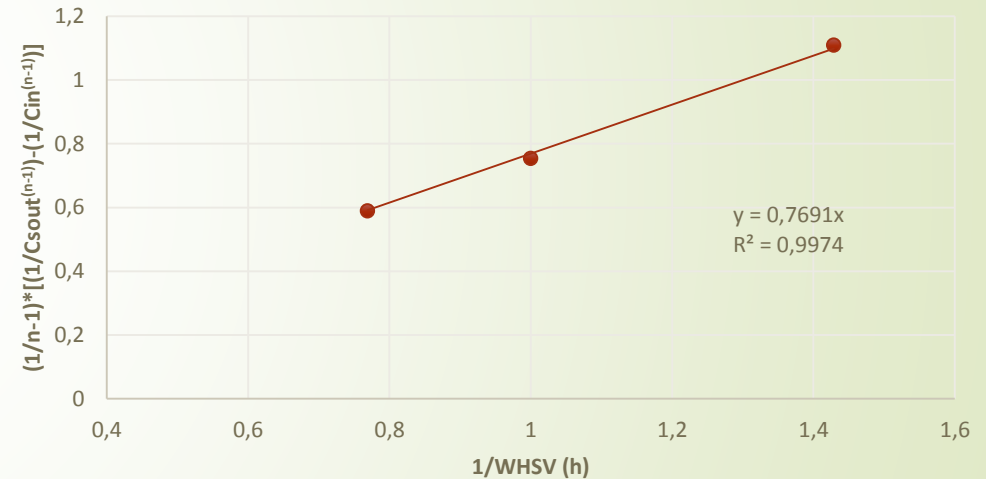
Κινητική Αντίδρασης Αποθείωσης

- Ισοζύγιο μάζας:

$$\frac{1}{(n-1)} \cdot \left[\frac{1}{C_{S_{out}}^{n-1}} - \frac{1}{C_{S_{in}}^{n-1}} \right] = k_{HDS} \cdot \frac{1}{WHSV}$$

- Γνωστά: C_{out} , C_{in} , $WHSV$ και η πίεση υδρογόνου (P_{H_2})
- Αλλάζοντας την τιμή του n βρέθηκε η βέλτιστη ευθεία
- Η κλίση της ευθείας δίνει απευθείας την τιμή της κινητικής σταθεράς (k_{HDS})

Προϊόν 310-HDS 370°C



Θερμοκρασία: 370°C Πίεση: 40 (bar)
Παροχή H_2 : 20 (NI/h) $WHSV$: 1-1.3 (h^{-1})

Κινητική Αντίδρασης Απαζώτωσης

➤ Η αντίδραση απαζώτωσης ακολουθεί κινητική αντίδρασης πρώτης τάξης

➤ Η εξίσωση της κινητικής είναι:

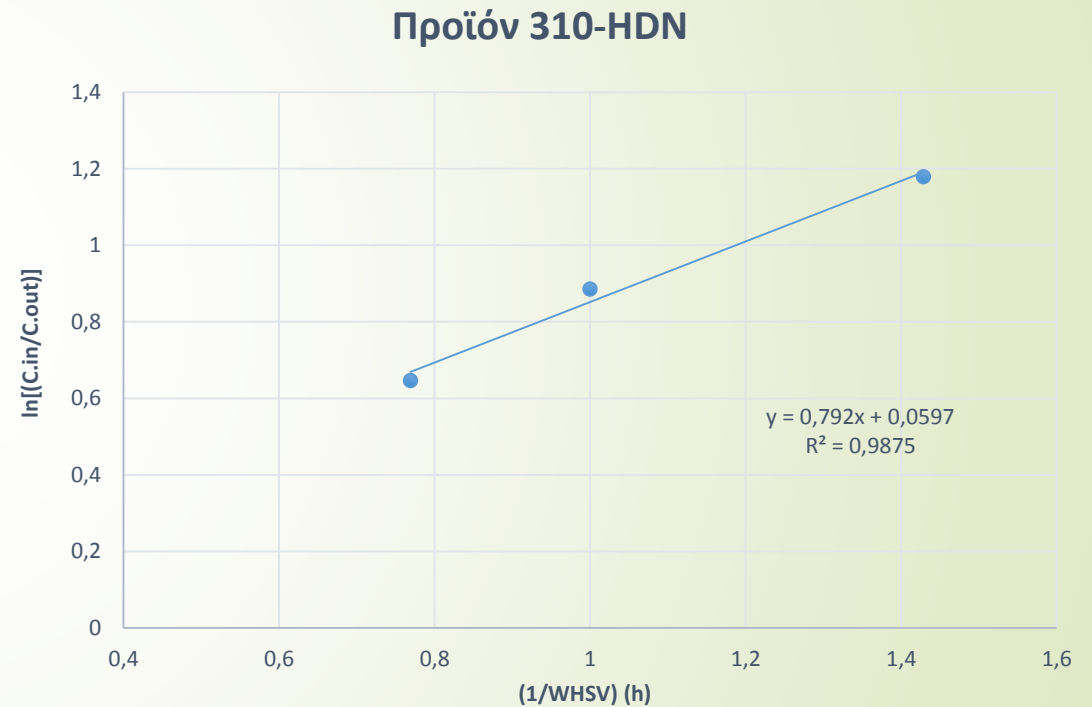
$$\ln \frac{C_{in}}{C_{out}} = k \cdot \frac{1}{WHSV} \cdot P_{H_2}$$

➤ Μορφή:

$$y = a \cdot x$$

➤ Γνωστά: C_{out} , C_{in} , $WHSV$ και η πίεση υδρογόνου (P_{H_2})

➤ Με προσαρμογή των παραπάνω δεδομένων στην εξίσωση προκύπτει η τιμή της σταθεράς k



Θερμοκρασία: 370°C Πίεση: 40 (bar)
Παροχή H₂: 20 (NI/h) $WHSV$: 1-1.3 (h⁻¹)


Απενεργοποίηση Καταλύτη

- Μία φόρτωση καταλύτη
- 4 κύκλοι πειραμάτων σε θερμοκρασιακό εύρος 270-380°C
- 1200 ώρες λειτουργίας
- 1 άστοχο πείραμα λόγω βλάβης της κάρτας ελέγχου της τροφοδοσίας των αντιστάσεων θέρμανσης
- Έλεγχος δραστηριότητας → Standard πείραμα σε συνθήκες: Θερμοκρασία 270°C, πίεση 40 (bar), και παροχή H₂ 20 (NI/h)
- Συνολική πτώση δραστηριότητας 5.5% (κρίνεται αμελητέα)

Αριθμός Πειράματος	Ημερομηνία	C _s (ppm)
-	13/5/14	4321.00
18	24/9/14	4431.70
28	14/10/14	5015.65
38	30/10/14	4561.22

Συμπεράσματα

- Η τάξη της αντίδρασης αποθείωσης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Σε θερμοκρασιακό εύρος 270-310°C η τάξη αντίδρασης είναι $n=2.4$ ενώ σε θερμοκρασιακό εύρος 370-380°C είναι $n=1,2$
- Οι ενέργειες ενεργοποίησης αποθείωσης υπολογίστηκαν σε $E_a=25.42$ (kcal/mol) και $E_a=26.43$ (kcal/mol) αντίστοιχα
- Υπάρχει ανάσχεση λόγω της παρουσίας H_2S και H_2 στο ρυθμό της αντίδρασης αποθείωσης
- Η αντίδραση απαζώτωσης ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης ($n=1$) σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών
- Η ενέργεια ενεργοποίησης για την απαζώτωση υπολογίστηκε ίση με $E_a=17.65$ (kcal/mol)



Συμπεράσματα

- Ο αριθμός βρωμίου, μετά την υδρογονοεπεξεργασία σε θερμοκρασία 310°C του μίγματος HCGO/Diesel Auto, μειώθηκε από 6.8 σε 3.5 ενώ μετά την επεξεργασία, στους 370 και 380°C υπέστη περαιτέρω μείωση σε τιμές 1.5-2.5
- Η συγκέντρωση των μονο-αρωματικών και τρι-αρωματικών παρουσιάζει αύξηση ενώ των διαρωματικών μειώνεται ελαφρά με αύξηση της θερμοκρασίας υδρογονοεπεξεργασίας
- Η κατανάλωση υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία τόσο του μίγματος HCGO/Diesel Auto όσο και του ενδιάμεσου προϊόντος κυμάνθηκε γενικά σε ένα εύρος τιμών 10-30 (NI/kg)
- Η αποδραστικοποίηση του καταλύτη κρίθηκε αμελητέα μετά το πέρας των πειραμάτων τόσο σε ήπιες όσο και έντονες συνθήκες

Ευχαριστώ για την προσοχή σας!

