

Τεχνολογίες Εκμετάλλευσης και Αξιοποίησης Υδρογονανθράκων

Μάθημα 4^ο

Υδρογονοκατεργασία

- > Υδρογονοεπεξεργασία
- > Υδρογονοπυρόλυση

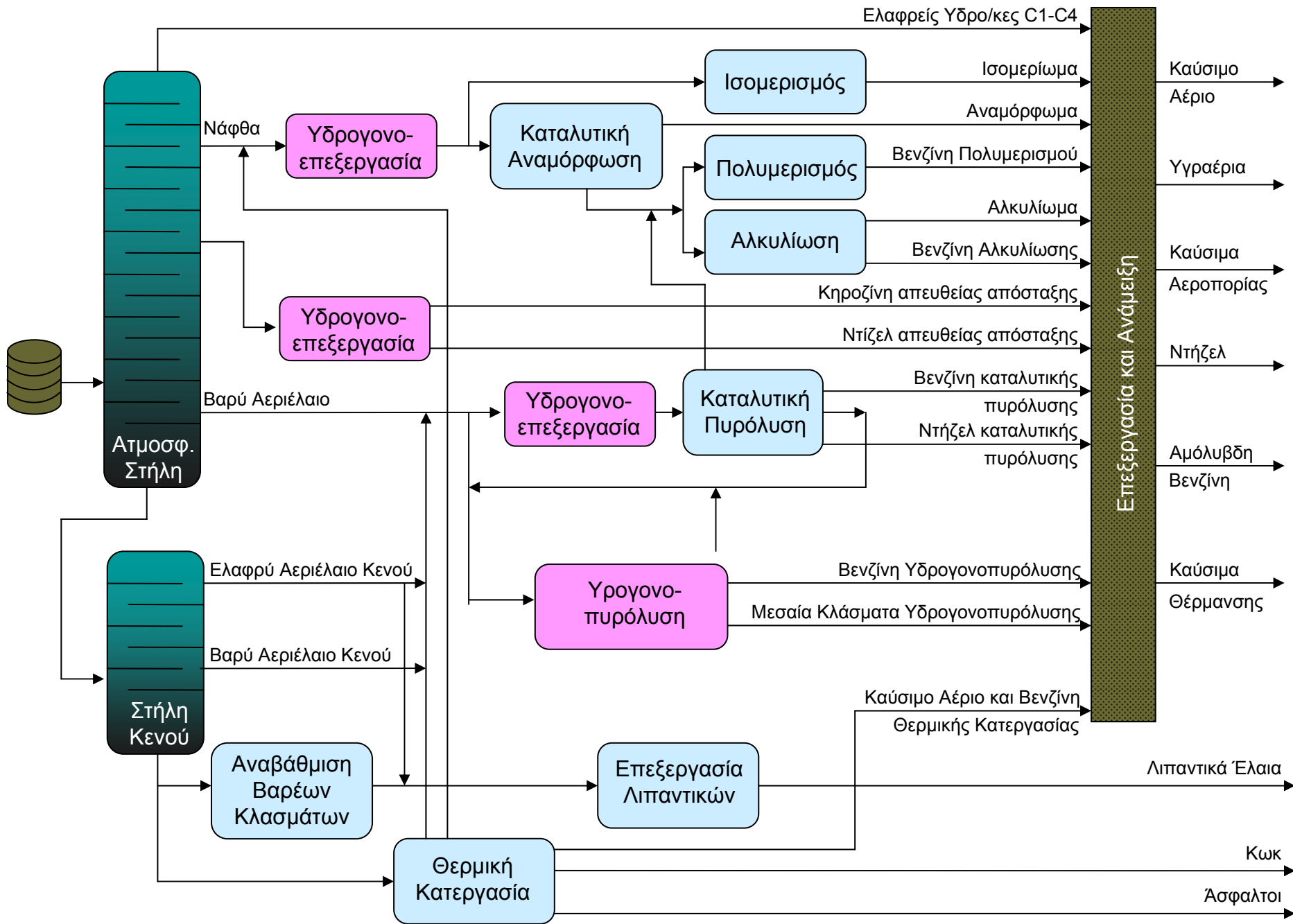
Δρ. Στέλλα Μπεζεργιάννη

Υδρογονοκατεργασία (Hydroprocessing)

- Υδρογονοκατεργασία
 - Διεργασίες μετατροπής με καταλυτική προσθήκη H_2
 - Καταλύτης + H_2
- Στόχοι:
 - Αύξηση λόγου H:C
 - Μείωση ετεροατόμων S, N, O, μετάλλων
 - Ελάττωση σ.ζ.

Υδρογονοκατεργασία (Hydroprocessing)

- Τύποι διεργασιών
 - Υδρογονοεπεξεργασία:
 - Υδρογονοαποθείωση, υδρογονοαπαζώτωση, υδρογονοαποξυγόνωση, υδρογονοαπομετάλλωση
 - Υδρογονοπυρόλυση
- Εφαρμογή σε
 - ενδιάμεσα προϊόντα (αεριέλαιο, αεριέλαιο κενού)
 - τελικά προϊόντα (π.χ. ντίζελ, νάφθα)
- Σε τυπικά διυλιστήρια υπάρχουν αρκετές μονάδες υδρογονοκατεργασίας



Υδρογονοεπεξεργασία (Hydrotreating)



- Πολλά πετρελαϊκά κλάσματα περιέχουν σημαντικά ποσοστά S, N, O, και μετάλλων
 - Νάφθα, ντίζελ, καύσιμο θέρμανσης, μεσαία και βαριά κλάσματα (αεριέλαιο, αεριέλαιο κενού)
- Προδιαγραφές καυσίμων γίνονται αυστηρότερες
 - Ντίζελ 10ppm S
 - Λιγότερες αρωματικές ενώσεις
 - Μεγαλύτερος αριθμός οκτανίου
- Ανάγκη προεπεξεργασίας ενδιάμεσων κλασμάτων
 - Υδρογονοεπεξεργασία τροφοδοσίας καταλυτικής πυρόλυσης, τροφοδοσίας υδρογονοπυρόλυσης, νάφθας πριν την αναμόρφωση

Ιδιότητες Κλασμάτων

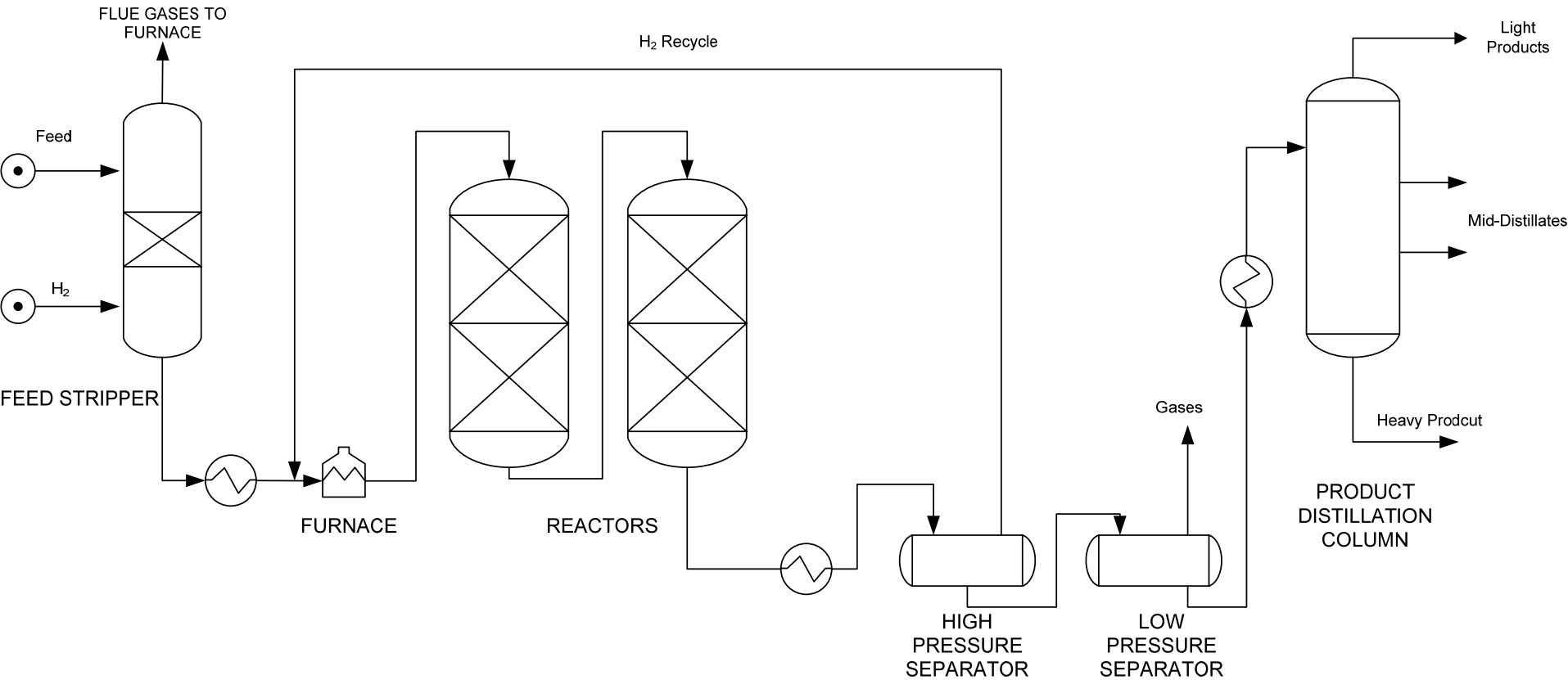


	Θείο (% wt.)	Άζωτο (% wt.)	Αρωματικά (% vol.)
<u>Κλάσματα απόσταξης</u>			
Νάφθα (C ₅ -221°C)	0,02-0,1	Αμελητέο	--
Ντίζελ (149-288°C)	0,5-1,5	--	2-10
Αερίλαιο κενού (343-565°C)	0,5-3,0	0,1-0,2	20-60
<u>Κλάσματα καταλυτικής πυρόλυσης</u>			
Νάφθα (C ₅ -221°C)	0,1-0,5	0,003-0,01	--
Ελαφρύ αερίλαιο (177-371°C)	0,5-2,5	0,01-0,05	30-70
Βαρύ αερίλαιο (343-565°C)	1,5-3,5	0,1-0,2	80-95
<u>Κλάσματα εξανθράκωσης</u>			
Νάφθα (C ₅ -221°C)	0,1-0,5	0,005-0,02	--
Ελαφρύ αερίλαιο (149-371°C)	1,0-2,5	0,02-0,1	--
Βαρύ αερίλαιο (268-565°C)	1,5-4,0	0,1-0,5	--

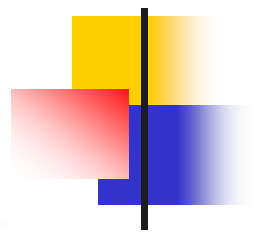
Υδρογονοεπεξεργασία (Hydrotreating)

- Υδρογονοαποθείωση (hydrodesulfurization ή HDS)
 - Αφαίρεση S από θειούχες ενώσεις με έκλυση H_2S
- Υδρογονοαπαζώτωση (hydrodenitrogenation ή HDN)
 - Αφαίρεση N από αζωτούχες ενώσεις με έκλυση NH_3
- Υδρογονοαποξυγόνωση (hydrodeoxygenation ή HDO)
 - Αφαίρεση O από οξυγονούχες ενώσεις με έκλυση H_2O
- Υδρογονοαπομετάλλωση (hydrodemetallization)
 - Απομάκρυνση μετάλλων (προσρόφηση στον καταλύτη)
- Κορεσμός ολεφίνων και αρωματικών (saturation)

Διάγραμμα Ροής Υδρογονοεπεξεργασίας



Αντιδράσεις Υδρογονοεπεξεργασίας



- Στοχεύουν στην απομάκρυνση S, N, O, μετάλλων καθώς και στον κορεσμό των ακόρεστων δεσμών
- Εξώθερμες αντιδράσεις

Αντιδράσεις Υδρογονοεπεξεργασίας 1

Υδρογονοαποθείωση

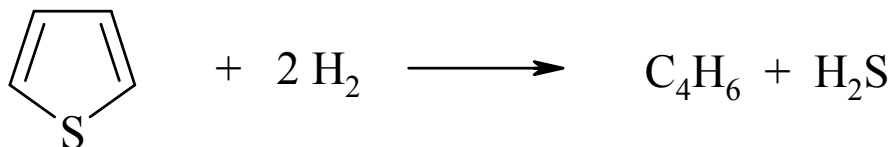
Μερκαπτάνες



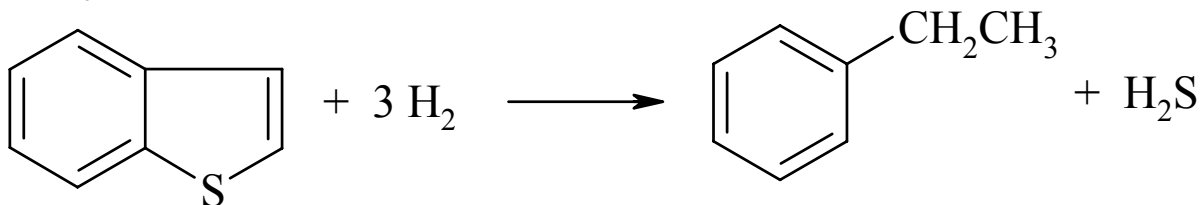
Σουλφίδια



Θειοφαίνια



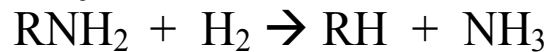
Βενζοθειοφαίνια



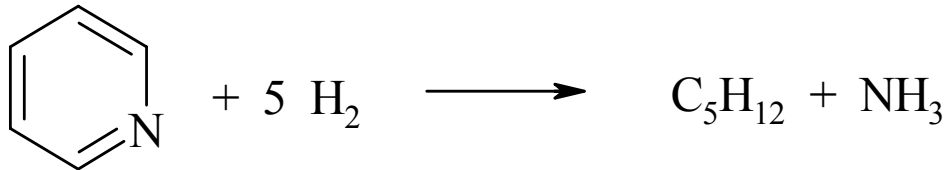
Αντιδράσεις Υδρογονοεπεξεργασίας 2

Υδρογονοαπαζώτωση

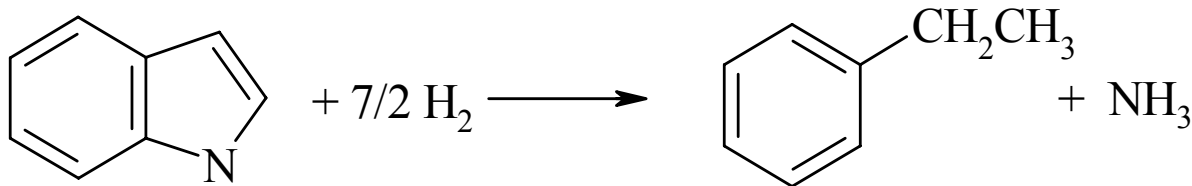
Αμίνες



Πυριδίνες



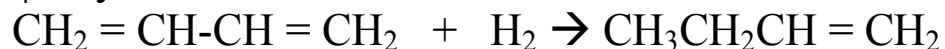
Ινδόλες



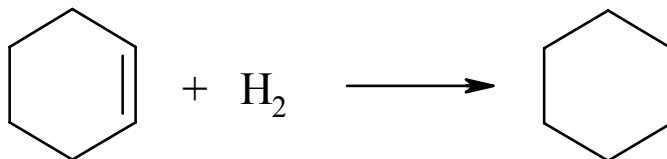
Αντιδράσεις Υδρογονοεπεξεργασίας 3

Κορεσμός ολεφίνων και αρωματικών ενώσεων

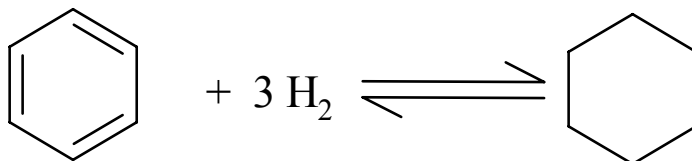
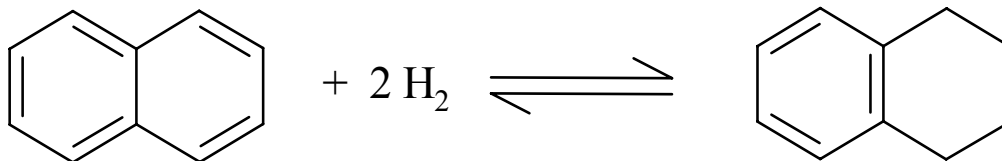
Διολεφίνες



Ολεφίνες



Αρωματικά



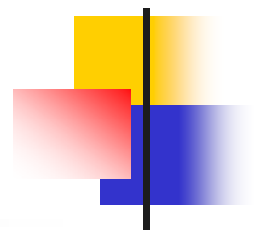
Θερμοδυναμική Αντιδράσεων HDT



- Όλες οι αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας είναι εξώθερμες και αμφίδρομες
 - ⇒ Ευνοούνται από αύξηση μερικής πίεσης υδρογόνου και θερμοκρασίας
- Παρουσία S και N περιορίζουν την κινητική των αντιδράσεων

Reaction	Enthalpy (kJ/mol)
$R-S-R + 2H_2 \rightarrow 2RH + H_2S$	-117
$R-S-S-R + 3H_2 \rightarrow 2RH + 2H_2S$	-209
Thiophene + $4H_2 \rightarrow$ n-Butane + H_2S	-284,2
$R-NH_2 + H_2 \rightarrow RH + NH_3$	-79,4
Indole + $3H_2 \rightarrow$ ethyl-benzene + NH_3	-204,8
Benzene + $H_2 \rightarrow$ Cyclohexane	-209,0
Naphthalene + $3H_2 \rightarrow$ Tetraline	-125,4

Κινητική Υδρογονοαποθείωσης



$$\ln \frac{W_i}{W} = \frac{kAP_{H_2}}{[LHSV] \cdot [1 - a + (a + H/M)P_V/P] \cdot [1 + K_{HS}P_{HS} + K_{AR}P_{AR}]^2}$$

W_i : % wt S στην τροφοδοσία

W : % wt S στο προϊόν

$LHSV$: ταχύτητα χώρου = ρυθμός τροφοδοσίας (kg/h) / μάζα καταλύτη (kg)

A : ενεργότητα καταλύτη

P_{H_2} : Μερική πίεση H_2

P_{HS} : Μερική πίεση H_2S

P_{AR} : Μερική πίεση αρωματικών ενώσεων

P_V : Μερική πίεση αρωματικών θειούχων ενώσεων

P : Πίεση αντίδρασης

a : γραμμομοριακό κλάσμα τροφοδοσίας στην αέρια φάση

H/M : γραμμομοριακό κλάσμα H_2 / hydrocarbon

k : κινητική σταθερά της αντίδρασης

K_{HS}, K_{AR} : σταθερές απορρόφησης

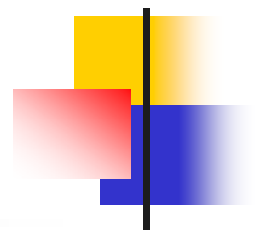
$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$K_{HS} = K_{HS0} e^{-\frac{\Delta H_{HS}}{RT}}$$

$$K_{AR} = K_{AR0} e^{-\frac{\Delta H_{AR}}{RT}}$$

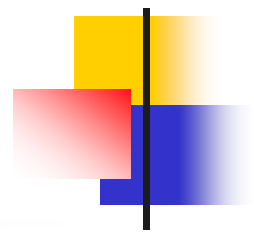
Πηγή: C.G. Frye, J.F. Mosby, *Kinetics of Hydrodesulfurization*, Chem. Eng. Progress, 63 (1967) 66

Καταλύτες Υδρογονοεπεξεργασίας

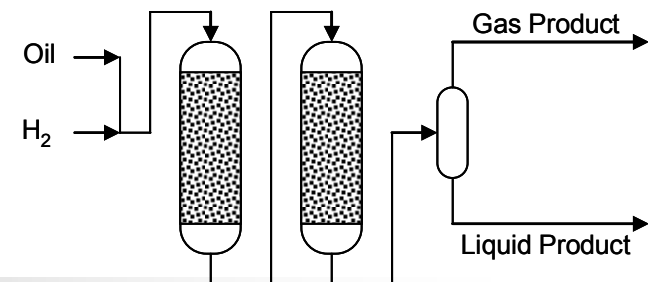


- Οι πιο δημοφιλείς καταλύτες αποτελούνται από μέταλλα σε υπόστρωμα αλούμινας
 - CoMo/Al₂O₃ και NiMo/Al₂O₃
- Παρουσιάζουν διαφορετική ενεργότητα για διαφόρους τύπους αντιδράσεων
 - CoMo/Al₂O₃ για υδρογονοαποθείωση και κορεσμό αρωματικών ενώσεων
 - NiMo/Al₂O₃ για υδρογονοαπταζώτωση και κορεσμό αρωματικών ενώσεων
- Ζωή καταλύτη
 - Δηλητηρίαση καταλύτη από εναποθέσεις μεγάλων μορίων κωκ (catalyst coking)

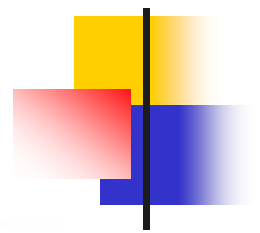
Παράμετροι Λειτουργίας HDT



- Θερμοκρασία : 320-400°C
- Πίεση : 50-60atm
- H₂/oil : 50-500 Nm³/m³
- Τροφοδοσία
 - Περιεκτικότητα S
 - Περιεκτικότητα αρωματικών



Εφαρμογές Υδρογονοεπεξεργασίας

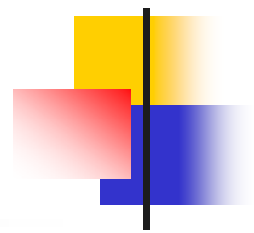


- Υδρογονοεπεξεργασία προϊόντων
 - Υδρογονοαποθείωση ντίζελ
- Υδρογονοεπεξεργασία ενδιάμεσων προϊόντων
 - Υδρογονοεπεξεργασίας νάθφας
 - Υδρογονοεπεξεργασία τροφοδοσίας καταλυτικής πυρόλυσης ή υδρογονοπυρόλυσης



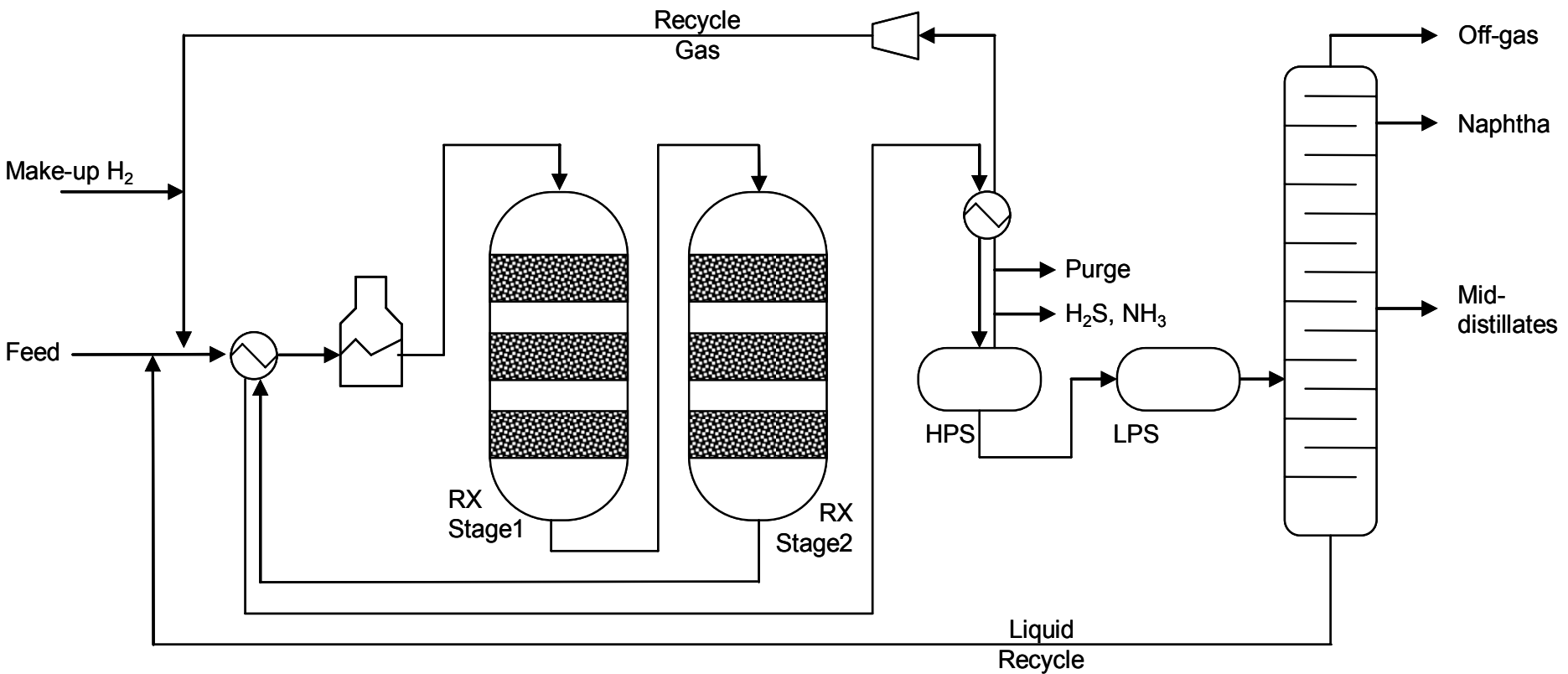
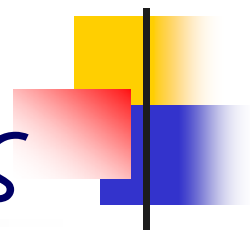
Υδρογονοπιρόλυση

Υδρογονοπυρόλυση (Hydrocracking)

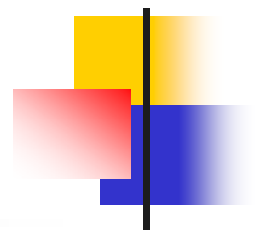


- Διεργασία που προσφέρει ευελιξία και υψηλό βαθμό απόδοσης στο διυλιστήριο
- Αναβάθμιση βαριών πετρελαϊκών κλασμάτων
 - Βαρύ αερίελλαιο, βαρύ αερίελλαιο κενού, Νάφθα, ντίζελ, καύσιμο θέρμανσης, μεσαία και βαριά κλάσματα (αερίελλαιο, αερίελλαιο κενού, αερίελλαιο εξανθράκωσης)
- Ανάκτηση ελαφριών μορίων υδρογονανθράκων
 - Βενζίνη, κηροζίνη, ντίζελ
 - Χωρίς παραγωγή κωκ και βαριών μορίων υπολειμμάτων

Διάγραμμα Ροής Υδρογονοπυρόλυσης



Αντιδράσεις Υδρογονοπυρόλυσης

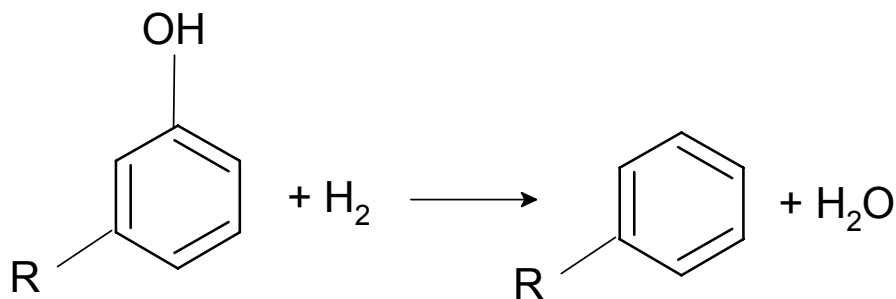
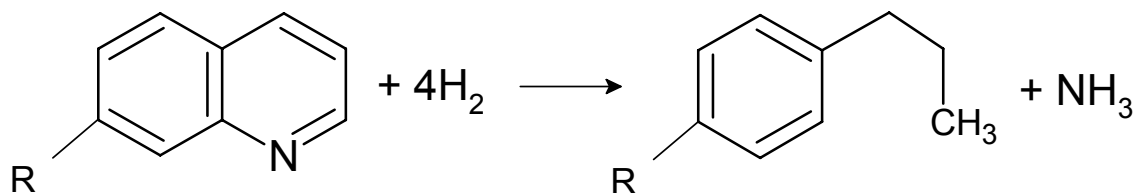
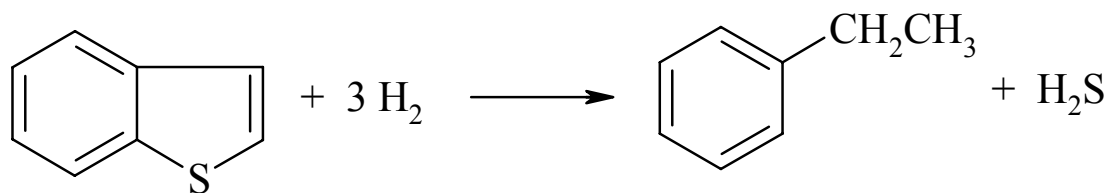


- Απομάκρυνση ετεροατόμων
 - S, N, O, μετάλλων
- Κορεσμός ολεφινών και αρωματικών ενώσεων
- Ισομερίωση και διάσπαση

Αντιδράσεις Υδρογονοπυρόλυσης 1



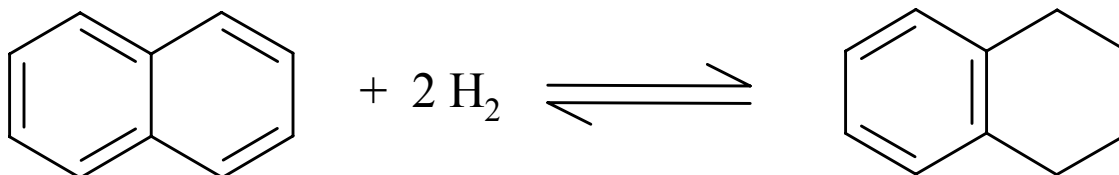
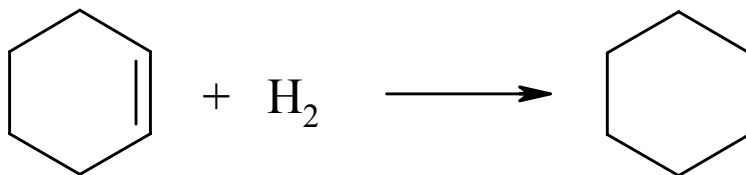
Απομάκρυνση ετεροατόμων



Αντιδράσεις Υδρογονοπυρόλυσης 2



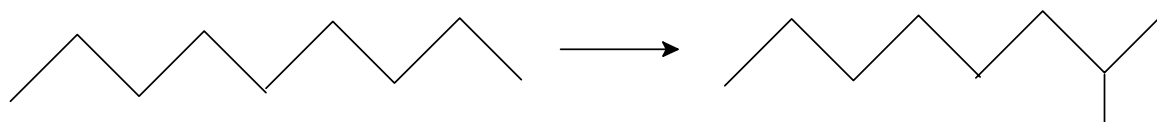
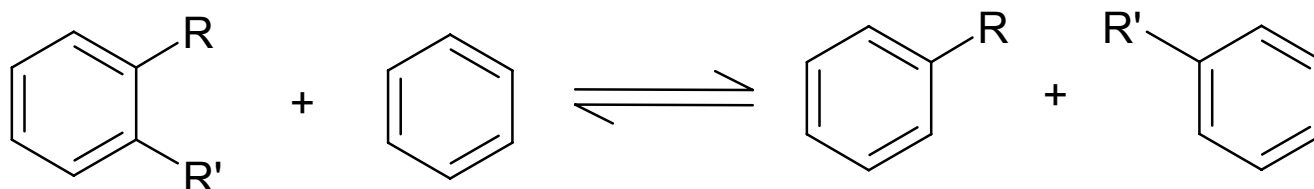
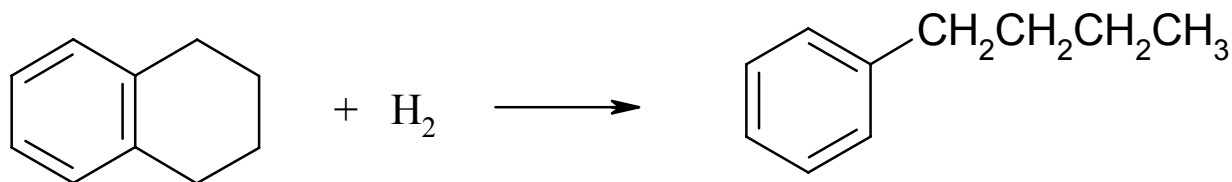
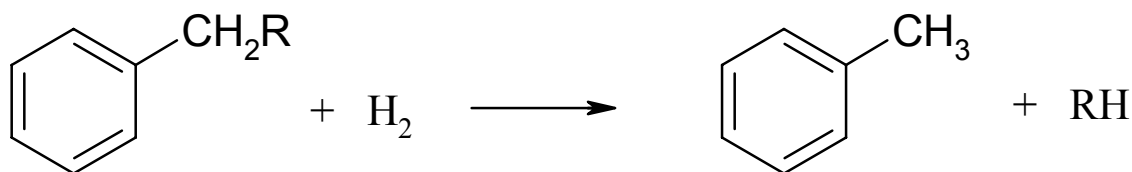
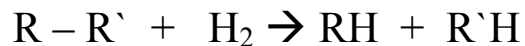
Κορεσμός ολεφινών και αρωματικών



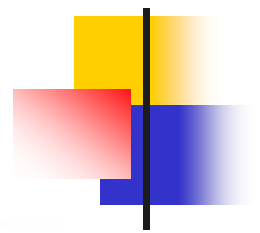
Αντιδράσεις Υδρογονοπυρόλυσης 3



Ισομερισμός και διάσπαση



Κινητική Υδρογονοπυρόλυσης



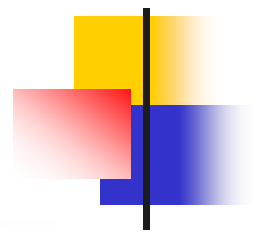
- Συνήθως είναι αντιδράσεις πρώτου βαθμού

$$r = k_o \exp\left(\frac{-E_o}{RT}\right) \quad \text{όπου } E_o \approx 47.7 \text{ kcal/gmol}$$

- Κάθε καταλυτική κλίση προσεγγίζει αντιδραστήρα τύπου PFR

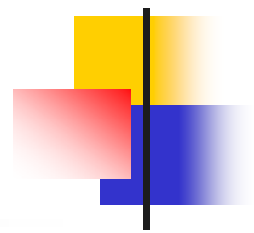
$$\text{conversion} = 1 - \exp\left(-\frac{r}{\text{LHSV}}\right)$$

Καταλύτες Υδρογονοπυρόλυσης

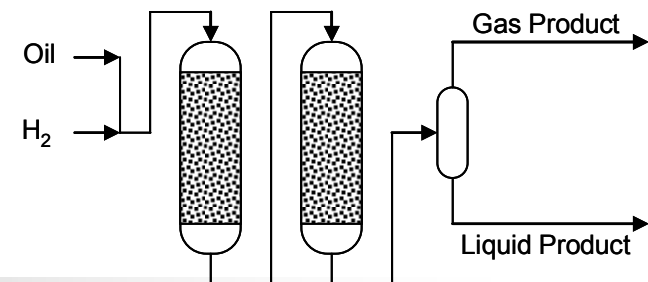


- Καταλύτες διπλής δράσης (dual function catalysts)
 - Μεταλλικές θέσεις
 - Όξινες θέσεις
- Υδρογόνωση (hydrogenation)
 - Ενεργοποιείται στις μεταλλικές θέσεις
 - Ευγενή μέταλλα (Pt, Pa)
 - Μη-ευγενή μέταλλα (Co, Ni, Mo, W)
 - Ενεργότητα (activity) εξαρτάται από το είδος των μετάλλων και της περιεκτικότητάς του
- Διάσπαση (cracking)
 - Ενεργοποιείται στις όξινες θέσεις
 - Άμορφα οξειδία του αλουμινίου
- Δηλητηρίαση καταλυτών από ενώσεις N και μεγάλων μορίων υδρογονανθράκων

Παράμετροι Λειτουργίας HDC



- Θερμοκρασία : 350-450°C
- Πίεση : 30-200atm
- H₂/oil : 1000-2000Nm³/m³
- Τροφοδοσία
 - Αερίελαιο, αερίελαιο κενού, αερίελαιο εξανθράκωσης κτλ
 - Πυκνότητα=0.88-0.91gr/ml
 - Περιεκτικότητα αρωματικών
 - 30-80%



Βαθμός Μετατροπής (Conversion)

- Χαρακτηρισμός απόδοσης μετατροπής βαριών μορίων σε ελαφρύτερα μόρια υδρ/κων

$$\text{conversion}(\%) = \frac{\text{Feed}_{\text{EP}+} - \text{Product}_{\text{EP}+}}{\text{Feed}_{\text{EP}+}} \times 100$$

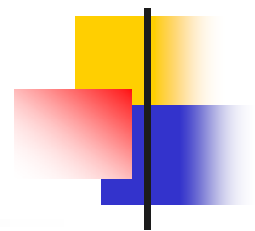
όπου EP = χαρακτηριστικό σημείο ζέσεως (συνήθως 350-360°C)

Feed_{EP+} = ποσοστό τροφοδοσίας με σημείο ζέσεως πάνω από EP

Product_{EP+} = ποσοστό προϊόντος με σημείο ζέσεως πάνω από EP

- Εύρος βαθμού μετατροπής: 30-100%
 - Ανάλογα με τύπο τροφοδοσίας και τύπο διεργασίας
 - Με υγρή ανακύκλωση μεγαλύτερος βαθμός απόδοσης από διεργασίες χωρίς υγρή ανακύκλωση
 - Μικρότερος βαθμός απόδοσης για ήπια υδρογονοπυρόλυση (mild hydrocracking)

Βαθμός Μετατροπής - Παράδειγμα



Εύρος σημείου ζέσεως	Τροφοδοσία (% κ.ο.)	Προϊόν (% κ.ο.)
< 200°C	0	5
200-250°C	5	20
250-320°C	10	30
320-360°C	15	25
360-400°C	30	15
> 400°C	40	5

$$\text{βαθμός μετατροπής (\%)} = \frac{\text{Τροφοδοσία}_{360+} - \text{Προϊόν}_{360+}}{\text{Τροφοδοσία}_{360+}} \times 100$$

Υπολογίζουμε:

$$\text{Τροφοδοσία}_{360+} = 30 + 40 = 70\%$$

$$\text{Προϊόν}_{360+} = 15 + 5 = 20\%$$

Έτσι ο βαθμός μετατροπής θα είναι: $\text{βαθμός μετατροπής (\%)} = \frac{70 - 20}{70} \times 100 = 71,4\%$

Βελτιστοποίηση



- Μεγιστοποίηση οικονομικών κριτηρίων ρυθμίζοντας θερμοκρασία αντιδραστήρων υδρογονοκατεργασίας, ροή υδρογόνου, αποδόσεις και ποιότητα προϊόντων και ενεργειακές απαιτήσεις, λαμβάνοντας υπ' όψη τους σχεδιαστικούς περιορισμούς της μονάδας
- Αύξηση απόδοσης προϊόντων
 - Αύξηση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα
 - Αύξηση μερικής πίεσης υδρογόνου
 - Αύξηση πίεσης ή προσθήκης H_2 υψηλής καθαρότητας (make-up H_2)
 - Παράμετροι αύξησης απόδοσης της αποστακτικής στήλης προϊόντων