

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΑΠΟ ΣΥΝΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΦΥΤΙΚΟΥ ΛΑΔΙΟΥ

Σ. Μπεξεργιάννη, Α. Καλογιάννη, Α. Δημητριάδης
Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων & Υδρογονανθράκων (ΕΠΚΥ)
Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών (ΕΚΕΤΑ/ΙΤΧΗΔ)
Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ανάγκη για εύρεση εναλλακτικών μεθόδων παραγωγής καθαρών καυσίμων και οι σαφείς κοινοτικές οδηγίες για αντικατάσταση ολοένα και μεγαλύτερου ποσοστού των συμβατικών καυσίμων από βιοκαύσιμα, αποτέλεσαν το κίνητρο για να γίνει η παρούσα μελέτη. Η μελέτη αυτή διερευνά την τεχνολογία της υδρογοπυρόλυσης (hydrocracking) μιγμάτων πετρελαϊκών κλασμάτων & φυτικών ελαίων και κατά πόσο η διεργασία αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Η διεργασία της υδρογοπυρόλυσης, η οποία στοχεύει στη μετατροπή βαριών κλασμάτων του πετρελαίου σε μικρότερα και ελαφρύτερα κλάσματα, εφαρμόστηκε σε μικτή τροφοδοσία κλάσματος βαριού αερίλαιου κενού (VGO - Vacuum Gas Oil) ορυκτής προέλευσης και ακατέργαστου ηλιέλαιου, προς παραγωγή υβριδικών καυσίμων (ορυκτής και οργανικής προέλευσης). Τα πειράματα εκτελέστηκαν στη μονάδα πιλοτικής κλίμακας VB01 του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Καυσίμων και Υδρογονανθράκων του Ινστιτούτου Τεχνικής Τεχνικών Διεργασιών (ΙΤΧΗΔ) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ). Για την παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν δύο εμπορικοί καταλύτες υδρογοπυρόλυσης σε σταθερή θερμοκρασία (662°F) για δύο διαφορετικές τροφοδοσίες VGO και σε μίγματα δύο διαφορετικών αναλογιών VGO/φυτικού λαδιού (70/30 και 90/10). Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων της τροφοδοσίας και των προϊόντων (πυκνότητα, περιεκτικότητα θείου, περιεκτικότητα αζώτου, λόγος υδρογόνου προς άνθρακα) καθώς και ο βαθμός μετατροπής και η εκλεκτικότητα που προσδιορίστηκαν σε κάθε περίπτωση. Από τη μελέτη συμπεραίνουμε ότι η εκλεκτικότητα σε «λευκά προϊόντα» (βενζίνη και ντίζελ) είναι αντιστρόφως ανάλογη του ποσοστού φυτικού λαδιού στην τροφοδοσία. Επίσης, η επιλογή του καταλύτη επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της διεργασίας, καθώς κάποιοι καταλύτες στοχεύουν στη μεγιστοποίηση της ποσότητας του ντίζελ στο προϊόν, ενώ άλλοι στη μεγιστοποίηση της ποσότητας της βενζίνης. Ο βαθμός μετατροπής φαίνεται να επηρεάζεται από την ποιότητα του ορυκτού μέρους της τροφοδοσίας (VGO), ενώ βρέθηκε ανάλογος του ποσοστού φυτικού λαδιού που περιέχεται στην τροφοδοσία. Δηλαδή, το μεγαλύτερο ποσοστό φυτικών ελαίων στην τροφοδοσία (~30%) επέφερε τη μέγιστη συνολική μετατροπή σε «λευκά προϊόντα», η οποία έφτασε το 85%. Τα προϊόντα αυτά παρουσιάζουν σημαντικά ελαττωμένες συγκεντρώσεις θείου και αζώτου. Από τα παραπάνω αποτελέσματα προέκυψε ότι η υδρογοπυρόλυση είναι μια τεχνολογία που μπορεί να εφαρμοσθεί για τη μετατροπή μικτής τροφοδοσίας VGO (Vacuum Gas Oil) και φυτικού ελαίου σε καύσιμα μεταφορών (βενζίνη+ντίζελ).

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα βιοκαύσιμα εξελίσσονται σε μια ολοένα και περισσότερο υποσχόμενη πηγή ενέργειας μεταφορών, ειδικά όταν η διαδικασία παραγωγής τους εξασφαλίζει την αειφορία και την οικονομική βιωσιμότητα. Στην Ευρώπη τα φυτικά έλαια αποτελούν την κύρια τροφοδοσία για την παραγωγή βιοκαυσίμων και ειδικότερα του βιοντίζελ [1] ενώ μετά το 2010 αναμένονται να παίξουν ένα ακόμα σημαντικότερο ρόλο στην επίτευξη του στόχου αντικατάστασης 5,75% των καυσίμων μεταφορών. Επί του παρόντος η τεχνολογία παραγωγής βιοντίζελ στηρίζεται στην

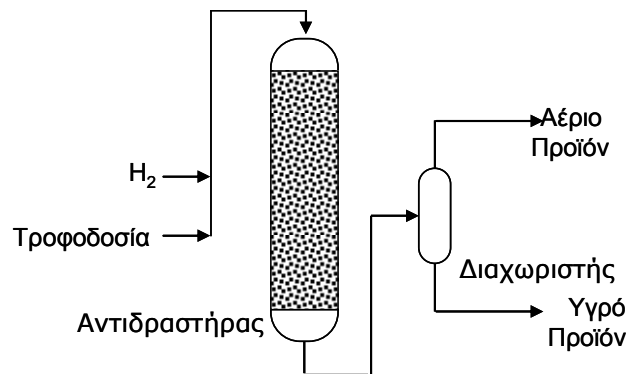
μετεστεροποίηση φυτικών ελαίων, η οποία παρουσιάζει αρκετούς ενδιαασμούς ως προς την οικονομικότητά της ως διεργασία καθώς και ως προς την διάθεση του παραπροϊόντος γλυκερίνης. Επίσης η τεχνολογία αυτή για να είναι βιώσιμη απαιτεί μεγάλες επενδύσεις [2].

Μια εναλλακτική χρήση των φυτικών ελαίων, ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοκαυσίμων, είναι η υδρογονοεπεξεργασία η οποία αξιοποιεί την υπάρχουσα υποδομή διυλιστηρίων [3] και [4]. Η υδρογονοεπεξεργασία εμπεριέχει αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης, υδρογονοαπαζώτωσης, καθώς κορεσμού και υδρογονοδιάσπασης προς την παραγωγή μορίων βενζίνης και ντίζελ υψηλής ποιότητας [5]. Έγκυρες επιστημονικές μελέτες εξέτασαν την προοπτική της υδρογονοεπεξεργασίας για την παραγωγή βιοκαυσίμων μέσω πειραματικών διατάξεων μικρής κλίμακας που ενσωματώνουν αντιδραστήρες ασυνεχούς λειτουργίας [6],[7],[8] και [9]. Η διεργασία αυτή ωστόσο παρουσιάζει κάποιους προβληματισμούς σχετικά με την απενεργοποίηση του καταλύτη που προκαλεί η παρουσία νερού.

Η παρούσα εργασία διερευνά την υδρογονοπυρόλυση μιγμάτων βαριού αεριέλαιου κενού (Vacuum Gas Oil ή VGO) με φυτικό λάδι, καθώς και τις κύριες παραμέτρους που επηρεάζουν την ποσότητα και την ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας του ΙΤΧΗΔ/ΕΚΕΤΑ που χρησιμοποιήθηκε είναι μια πιλοτική μονάδα πιλοτικής κλίμακας, η οποία χρησιμοποιείται για υδρογονοαποθείωση/υδρογονοαπαζώτωση και υδρογονοπυρόλυση διάφορων τροφοδοσιών, από ελαφρύ αεριέλαιο μέχρι βαρύ αεριέλαιο κενού. Αυτή η μονάδα αποτελείται από ένα τμήμα τροφοδοσίας, ένα τμήμα αντίδρασης και ένα τμήμα διαχωρισμού προϊόντων, όπως φαίνεται στο απλοποιημένο Σχήμα 1. Το τμήμα της τροφοδοσίας διατηρεί σταθερή ποιότητα τροφοδοσίας και λόγω H₂/τροφοδοσία μέσω μιας αντλίας και ενός ρυθμιστή ροής αερίου. Το τμήμα της αντίδρασης αποτελείται από έναν αντιδραστήρα σταθερής κλίνης (L=70cm, ID=14.7mm) που έχει έξι ανεξάρτητες ζώνες θέρμανσης για να διατηρείται το επιθυμητό θερμοκρασιακό προφίλ μέσα στον αντιδραστήρα. Καθώς το προϊόν περνά μέσα από το τμήμα διαχωρισμού προϊόντων, αφού ψυχθεί διαχωρίζεται σε μέσο ενός διαχωριστή υψηλής πίεσης – χαμηλής θερμοκρασίας. Η ροή του αερίου προϊόντος ρυθμίζει την πίεση του συστήματος μέσω μια πνευματικής ρυθμιστικής βάνας. Η ροή του υγρού προϊόντος ρυθμίζεται με μια ρυθμιστική πνευματική βάνα για την στάθμη του υγρού.



Σχήμα 1. Απλοποιημένο διάγραμμα μονάδας υδρογονοπυρόλυσης του ΙΤΧΗΔ/ΕΚΕΤΑ

Το υγρό προϊόν συλλέγεται και υφίσταται διάφορες αναλύσεις στο αναλυτικό εργαστήριο του ΙΤΧΗΔ/ΕΚΕΤΑ. Οι αναλύσεις συμπεριλαμβάνουν προσομοίωση απόσταξης (ASTM D-7213), πυκνότητα (ASTM D-1052), περιεκτικότητα θείου (ASTM D5453-93) και αζώτου (ASTM D4629), συνολικό άνθρακα μέσω ενός αναλυτή CHN LECO 800 και υδρογόνο μέσω NMR (MQA 7020). Η περιεκτικότητα του οξυγόνου υπολογίζεται έμμεσα από την διαφορά των άλλων στοιχείων (C, H, S, N), θεωρώντας ότι το οξυγόνο είναι το μόνο σημαντικό στοιχείο που υπολείπεται πέρα των C, H, S και N.

Για όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν εμπορικοί καταλύτες υδρογονοπυρόλυσης. Οι καταλύτες προθειώθηκαν σύμφωνα με τις προδιαγραφές των κατασκευαστών τους. Επίσης, για να διατηρηθεί σταθερή η ενεργότητα του καταλύτη, προστέθηκαν διμεθυλο-δισουλφίδιο (DMDS) και τετρα-βουτυλαμίνη (TBA) ώστε να διατηρείται σταθερή περιεκτικότητα θείου και αζώτου στην τροφοδοσία αντίστοιχα, και μετά την προθείωση. Ένα πείραμα θεωρείται ολοκληρωμένο αν οι αντιδράσεις έχουν σταθεροποιηθεί, γεγονός που συμβαίνει σε 5-6 ημέρες. Η σταθεροποίηση των αντιδράσεων ελέγχεται ημερησίως εξετάζοντας την πυκνότητα του προϊόντος. Μόνο αν η πυκνότητα σταθεροποιηθεί μπορεί να θεωρηθεί μια πειραματική συνθήκη σταθερή, και το τελικό προϊόν στο τέλος της 5^{ης} ή 6^{ης} αναλόγως ημέρας αναλύεται πιο διεξοδικά.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Για τη μελέτη αυτή εκπονήθηκαν μια σειρά πειραμάτων για να προσδιοριστούν τα αποτελέσματα διαφορετικών τροφοδοσιών και καταλυτών. Τρεις τροφοδοσίες χρησιμοποιήθηκαν, δύο ορυκτής και μια βιολογικής προέλευσης. Η πρώτη τροφοδοσία ορυκτής προέλευσης είναι βαρύ αερίελλαιο καενού (VGO) που δεν έχει υποστεί υδρογονοκαταεργασία για την απομάκρυνση ετεροατόμων (θείου και αζώτου) και η δεύτερη είναι VGO το οποίο έχει υποστεί υδρογονοεπεξεργασία για την απομάκρυνση του θείου και του αζώτου. Η τροφοδοσία βιολογικής προέλευσης είναι ακατέργαστο ηλιέλαιο που συλλέχθηκε από πειραματικές καλλιέργειες του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Οι ιδιότητες των δύο τροφοδοσιών φαίνονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά των τριών τροφοδοσιών

	Ηλιέλαιο	Μη επεξεργασμένο VGO	VGO
Πυκνότητα (kg/m³)	0.8912	0.8936	0.8501
S (wppm)	0.4	23570	166.4
N (wppm)	5.35	1053	29.04
H (wt%)	11.64	11.94	13.08
C (wt%)	77.43	83.67	85.12
O (wt%)	10.93	1.94	1.79
IBP (°C)	382.2	204.6	165.0
5% (°C)	532.2	286.0	242.2
10% (°C)	596.4	319.8	276.0
20% (°C)	598.4	362.6	320.8
30% (°C)	603.0	392.6	354.6
40% (°C)	603.6	416.0	381.2
50% (°C)	604.2	435.2	404.4
60% (°C)	604.4	452.4	425.0
70% (°C)	604.8	469.6	445.0
80% (°C)	605.0	488.8	467.0
90% (°C)	605.4	514.0	495.2
95% (°C)	608.2	533.0	516.8
FBP (°C)	638.6	574.8	563.8

Με τις παραπάνω τροφοδοσίες δημιουργήθηκαν 4 διαφορετικά μίγματα. Δύο που περιείχαν υδρονοπεξεργασμένο VGO και φυτικό λάδι σε αναλογία 90/10 και 70/30 αντίστοιχα και δύο που περιείχαν μη υδρογονοεπεξεργασμένο VGO και φυτικό λάδι σε αναλογίες 90/10 και 70/30.

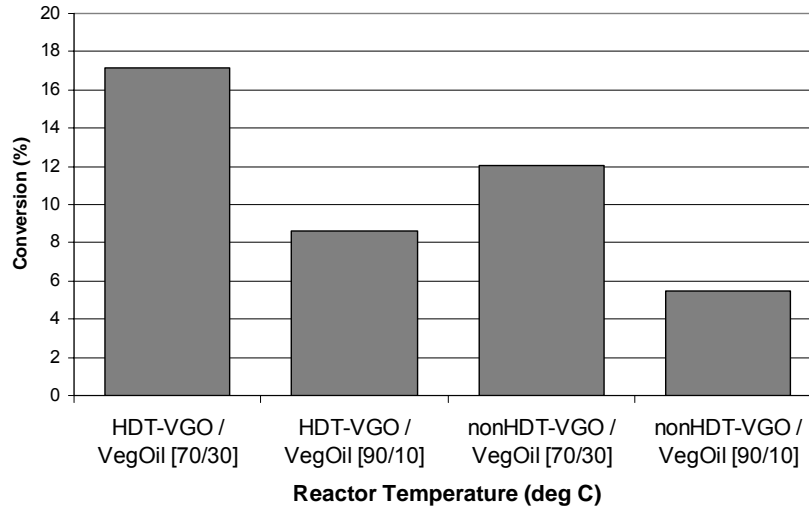
Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται 3 καταλύτες. Ο καταλύτης Α είναι ένας καταλύτης υδρογονοπυρόλυσης μέσης δράσης και που παρουσιάζει μικρά ποσοστά μετατροπής (<30%) και χρησιμοποιείται συνήθως σε μεσαίες πιέσεις. Ο καταλύτης Β είναι ένας καταλύτης υδρογονοπυρόλυσης που ευνοεί την παραγωγή νάφθας. Ο καταλύτης C είναι επίσης ένας καταλύτης υδρογονοπυρόλυσης που ευνοεί την παραγωγή ντίζελ.

Η επιλογή του καταλύτη είναι η βασικότερη παράμετρος που επηρεάζει την απόδοση και την ποιότητα των διαφόρων προϊόντων που μπορούν να παραχθούν (νάφθα, κηροζίνη/τζέτ, ντίζελ κτλ). Για τη σύγκριση διαφόρων καταλυτών πρέπει να χρησιμοποιείται ίδια τροφοδοσία και ίδιες λειτουργικές συνθήκες (κυρίως θερμοκρασία και πίεση στον αντιδραστήρα, LHSV και λόγος H₂/υγρή τροφοδοσίας). Η αποτελεσματικότητα του καταλύτη μπορεί να ποσοτικοποιηθεί μέσω του βαθμού απόδοσης (conversion) που υποδηλώνει το ποσοστό των βαριών μορίων της τροφοδοσίας που έχουν μετατραπεί σε ελαφρύτερα μόρια. Ο βαθμός απόδοσης υπολογίζεται από την καμπύλη απόσταξης της τροφοδοσίας και του προϊόντος και ορίζεται ως:

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{\text{Feed}_{360+} - \text{Product}_{360+}}{\text{Feed}_{360+}} \cdot 100 \quad (1)$$

όπου Feed₃₆₀₊ και Product₃₆₀₊ είναι το ποσοστό %κ.β. της τροφοδοσίας και του προϊόντος που έχουν σημείο βρασμού υψηλότερο από 360°C.

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζονται οι βαθμοί μετατροπής τεσσάρων προϊόντων. Παρόλο που χρησιμοποιήθηκε καταλύτης Α που είναι ένας ήπιος καταλύτης υδρογονοπυρόλυσης, είναι εμφανές ότι οι μεγάλες αναλογίες φυτικού λαδιού στην τροφοδοσία δίνουν υψηλότερους βαθμούς μετατροπής, όπως έχει σημειωθεί και στην βιβλιογραφία [10],[11]. Επιπλέον, οι βαθμοί μετατροπής των μιγμάτων υδρογονοεπεξεργασμένου VGO-φυτικού λαδιού είναι υψηλότεροι από αυτούς των μιγμάτων μη-υδρογονοεπεξεργασμένου VGO-φυτικού λαδιού. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την αναγκαιότητα για ένα στάδιο προ-κατεργασίας (υδρογονοεπεξεργασίας) της τροφοδοσίας ορυκτής προέλευσης πριν την συν-υδρογονοπυρόλυση με φυτικό λάδι.



Σχήμα 2. Σύγκριση βαθμού μετατροπής δύο μιγμάτων υδρογονοεπεξεργασμένου VGO – φυτικού λαδιού (70/30 and 90/10) και δύο μιγμάτων μη-υδρογονοποιημένου VGO – φυτικού λαδιού (70/30 and 90/10).

Παράλληλα η αποτελεσματικότητα του καταλύτη σε συγκεκριμένα προϊόντα μπορεί να αξιολογηθεί με την εκλεκτικότητα (selectivity). Η εκλεκτικότητα μπορεί να οριστεί για κάθε ένα προϊόν. Συγκεκριμένα η εκλεκτικότητα του ντίζελ, της κηροζίνης/τζέτ και της νάφθας ορίζεται ως εξής:

$$\text{Diesel selectivity (\%)} = \frac{\text{Product}_{180-360} - \text{Feed}_{180-360}}{\text{Feed}_{360+} - \text{Product}_{360+}} \cdot 100 \quad (2)$$

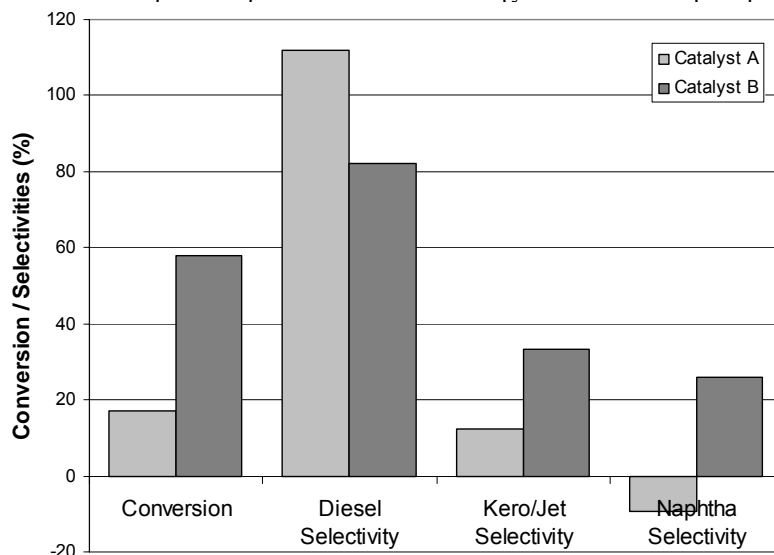
$$\text{Kero/Jet selectivity (\%)} = \frac{\text{Product}_{170-270} - \text{Feed}_{170-270}}{\text{Feed}_{360+} - \text{Product}_{360+}} \cdot 100 \quad (3)$$

$$\text{Naphtha selectivity (\%)} = \frac{\text{Product}_{40-200} - \text{Feed}_{40-200}}{\text{Feed}_{360+} - \text{Product}_{360+}} \cdot 100 \quad (4)$$

όπου Feed_{360+} και Product_{360+} είναι το %κ.β. της τροφοδοσίας και του προϊόντος αντίστοιχα που έχουν σημείο βρασμού πάνω από 360°C, $\text{Feed}_{180-360}$ και $\text{Product}_{180-360}$ είναι το %κ.β. της τροφοδοσίας και του προϊόντος που έχουν σημείο βρασμού μεταξύ 180-360°C (κλάσμα ντίζελ), $\text{Feed}_{170-270}$ και $\text{Product}_{170-270}$ είναι το %κ.β. της τροφοδοσίας και του προϊόντος που έχουν σημείο βρασμού μεταξύ 170-270°C (κλάσμα κηροζίνη/τζετ) και Feed_{40-200} και Product_{40-200} είναι το %κ.β. της τροφοδοσίας και του προϊόντος αντίστοιχα που έχουν σημείο βρασμού μεταξύ 40-200°C (κλάσμα νάφθα).

Για να μελετηθεί η επίδραση του τύπου καταλύτη στη δραστικότητα της υδρογονοεπεξεργασίας, έγιναν πειράματα χρησιμοποιώντας την ίδια τροφοδοσία και τις ίδιες λειτουργικές συνθήκες. Η τροφοδοσία είναι μίγμα υδρογονοεπεξεργασμένου VGO – φυτικού λαδιού σε αναλογία 70/30 v/v. Οι λειτουργικές συνθήκες των πειραμάτων είναι $T=350^\circ\text{C}$, $\text{LHSV}=1.5 \text{ hr}^{-1}$ και $\text{H}_2/\text{oil}=6000 \text{ scfb}$ ($1068 \text{ nm}^3/\text{m}^3$). Ωστόσο τα πειράματα διεξήχθησαν σε δύο πιέσεις. Ο καταλύτης A συνήθως απαιτεί χαμηλές πιέσεις και συγκρίθηκε με τον B σε πίεση 1000psig. Ο καταλύτης B συγκρίθηκε με τον καταλύτη C σε πίεση 2000psig.

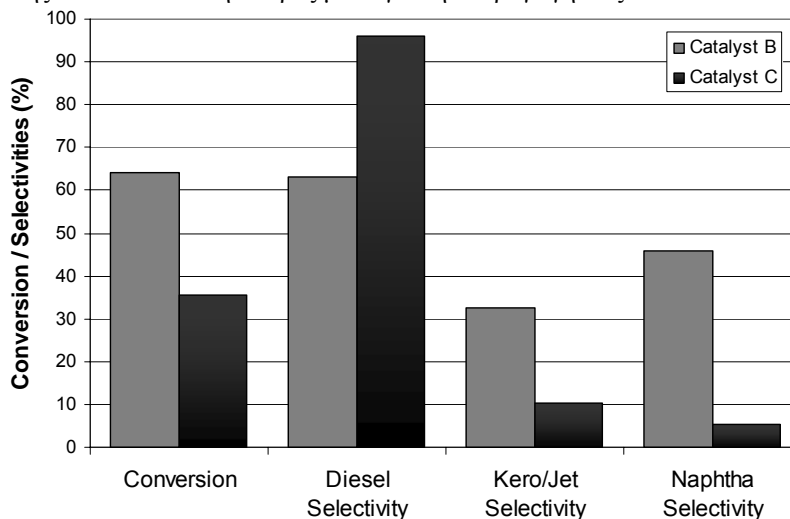
Η πρώτη σύγκριση μεταξύ των καταλυτών A και B σε μεσαίες πιέσεις φαίνεται στο Σχήμα 3, όπου πέραν του βαθμού απόδοσης αντιπαρατίθενται και οι εκλεκτικότητες στα τρία προϊόντα (ντίζελ, κηροζίνη/τζετ και νάφθα). Ο βαθμός απόδοσης του καταλύτη B είναι εμφανέστερα υψηλότερος, υποδηλώνοντας ότι ο καταλύτης αυτός μπορεί να μετατρέψει 58% των βαριών μορίων της τροφοδοσίας σε ελαφρύτερα μόρια (με σημείο βρασμού $> 360^\circ\text{C}$). Ωστόσο αν η παραγωγή ντίζελ ενδιαφέρει περισσότερο, τότε ο καταλύτης A είναι πιο κατάλληλος αφού εμφανίζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα στο ντίζελ. Το αντίθετο συμβαίνει όμως για τα άλλα δύο προϊόντα για τα οποία ο καταλύτης B είναι καταλληλότερος.



Σχήμα 3. Σύγκριση καταλυτών A και B για υδρογονοπυρόλυση VGO-φυτικού λαδιού 70/30 σε $T=350^\circ\text{C}$, $P=1000 \text{ psig}$, $\text{LHSV}=1.5 \text{ hr}^{-1}$ και $\text{H}_2/\text{oil}=6000 \text{ scfb}$

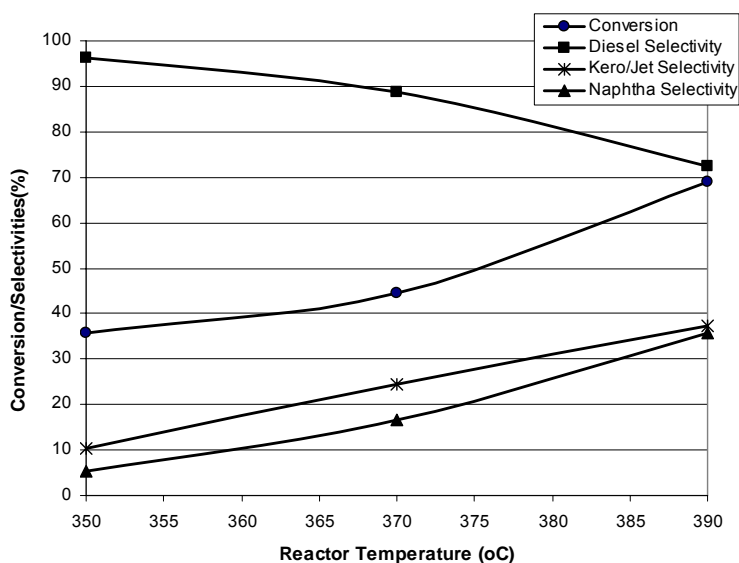
Η δεύτερη σύγκριση των καταλυτών B και C σε πειράματα που έγιναν σε υψηλές πιέσεις φαίνεται κατ' αντιστοιχία στο Σχήμα 4. Ο καταλύτης B παρουσιάζει και πάλι το μεγαλύτερο βαθμό απόδοσης (64%) σε σχέση με αυτό του καταλύτη C (37.5%), δείχνοντας την ικανότητα του καταλύτη αυτού να μετατρέψει βαριά μόρια σε ελαφρύτερα. Ο καταλύτης B

είναι καταλληλότερος για την παραγωγή ελαφρύτερων προϊόντων (κηροζίνη/τζετ και νάφθα) όπως φαίνεται από την σύγκριση των εκλεκτικότητων των δύο καταλυτών. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς ο καταλύτης B έχει στόχο την μεγιστοποίηση της παραγωγής της νάφθας. Ο καταλύτης C είναι καταλληλότερος μόνο για την παραγωγή ντίζελ.



Σχήμα 4. Σύγκριση καταλυτών A και B για υδρογονοπυρόλυση VGO-φυτικού λαδιού 70/30 σε $T=350^{\circ}\text{C}$, $P=1000\text{psig}$, $LHSV=1.5\text{hr}^{-1}$ και $H_2/\text{oil}=6000\text{scfb}$

Η επίδραση της θερμοκρασίας στο βαθμό απόδοσης και στις εκλεκτικότητες προϊόντων φαίνεται στο Σχήμα 5. Είναι φανερό ότι καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα, αυξάνεται κι ο βαθμός απόδοσης. Στην μεγαλύτερη θερμοκρασία (390°C) ο βαθμός απόδοσης έφτασε το 70% δείχνοντας την υψηλή δράση του συγκεκριμένου καταλύτη για μετατροπή βαρέων κλασμάτων σε ελαφρύτερα και πιο πολύτιμα κλάσματα. Ωστόσο για την περίπτωση της εκλεκτικότητας του ντίζελ, είναι εμφανές ότι η θερμοκρασία δεν την ευνοεί, ενώ αυτό που ευνοεί είναι την διάσπαση σε ελαφρύτερα κλάσματα κηροζίνης/τζετ και νάφθας. Για το λόγο αυτό και η εκλεκτικότητα της νάφθας και της κηροζίνης/τζετ αυξάνονται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα.



Σχήμα 5. Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στον βαθμό απόδοσης και στις εκλεκτικότητες προϊόντων.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η υδρογονοπυρόλυση μιγμάτων VGO-φυτικών ελαίων είναι μια υποσχόμενη τεχνολογία για την παραγωγή υβριδικών βιοκαυσίμων. Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκαν μίγματα υδρογονοεπεξεργασμένου και μη-υδρογονοεπεξεργασμένου VGO με ηλιέλαιο καθώς και η επίδραση του τύπου καταλύτη και της θερμοκρασίας αντίδρασης. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το στάδιο της υδρογονοεπεξεργασίας του VGO είναι απαραίτητο πριν γίνει η συν-υδρογονοπυρόλυση με φυτικό λάδι. Επιπλέον, ο βαθμός απόδοσης των μιγμάτων με τη μεγαλύτερη αναλογία σε φυτικό λάδι είναι υψηλότερος, υποδηλώνοντας ότι η παρουσία του φυτικού λαδιού δε δρα ανασταλτικά στην ενεργότητα του καταλύτη.

Πέραν της επίδρασης του τύπου της τροφοδοσίας, και ο τύπος του καταλύτη έχει μεγάλη επίδραση στις αποδόσεις των τελικών προϊόντων. Ο καταλύτης που μεγιστοποιεί την παραγωγή νάφθας επέδειξε τον υψηλότερο βαθμό απόδοσης (~65%) καθώς και την υψηλότερη εκλεκτικότητα σε νάφθα (~50%). Σε όλες τις περιπτώσεις πάνω από το 95% του φυτικού λαδιού της τροφοδοσίας μετατράπηκε σε ελαφρύτερα και πολυτιμότερα προϊόντα (νάφθα, βενζίνη και ντίζελ). Επομένως, όχι μόνο το ντίζελ αλλά και η βενζίνη μπορούν να παραχθούν μέσω της υδρογονοπυρόλυσης μιγμάτων VGO – φυτικών ελαίων.

Τέλος η θερμοκρασία είναι μια σημαντική παράμετρος για την απόδοση των τελικών προϊόντων της υδρογονοπυρόλυσης. Σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία αλλά και με την παρούσα μελέτη, ο βαθμός απόδοσης αυξάνεται με αυξανόμενη θερμοκρασία, καθώς ο καταλύτης γίνεται περισσότερο ενεργός. Πολύ ενδιαφέρον παρουσιάζει η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του ντίζελ η οποία ελαττώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Επίσης η μελέτη καταλήγει στο ενδιαφέρον συμπέρασμα ότι οι υψηλές θερμοκρασίες είναι πιο ελκυστικές, αν ο στόχος είναι η παραγωγή βενζίνης, ενώ οι χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι κατάλληλότερες για παραγωγή ντίζελ.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Panorama of Energy – Energy statistics to support EU policies and solutions, 2007, KS-76-06-604-EN-N, Eurostat statistics books.
- [2]. Knothe, G., Gerpen, J. Van, and Krahl, J., 2005, The biodiesel handbook, AOCS press, Campaign, IL.
- [3]. Huber, G. W. and Corma, A., 2007, Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7184-7201.
- [4]. Stumborg, M., Wong, A., and Hogan, E., 1996, Hydroprocessed vegetable oils for diesel fuel improvement, *Bioresource Technology*, **56**(1), 13-18.
- [5]. Scherzer, J. and Gruia, A. J., 1996, *Hydrocracking Science and Technology*, Marcel Dekker Inc, New York.
- [6]. Gusmão, J., Brodzki, D., Djéga-Mariadassou, G., and Frety, R., 1989, Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: hydrocracking on reduced Ni/SiO₂ and sulphided Ni-Mo/γ-Al₂O₃, *Catalysis Today*, **5**, 553-544.
- [7]. da Rocha Filho, G. N., Bentes, M. H. S., Brodzki, D., and Djéga-Mariadassou, G., 1992, Catalytic conversion of Hevea brasiliensis and Virola sebifera oils to hydrocarbon fuels, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**(3), 266-271.
- [8]. da Rocha Filho, G.N., Brodzki, D., and Djéga-Mariadassou, G., 1993, Formation of alkanes, alkylcycloalkanes and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils, *Fuel*, **72**(4), 543-549.
- [9]. Kubičková, I., Snáre, M., Eränen, K., Mäki-Arvela, P., and Murzin, D. Y., 2005, Hydrocarbons for diesel fuel via decarbonylation of vegetable oils, *Catalysis Today*, **106**, 197-200.
- [10]. Huber, G. W., O'Connor, P., and Corma, A., 2007, Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures, *Applied Catalysis A: General*, **329**, 120-129.
- [11]. Bezergianni, S., Kalogianni, A., Vasalos, I.A., Hydrocracking of vacuum gas oil-vegetable oil mixtures for biofuels production, Accepted to *Bioresource Technology* (13 January 2009)