

ΥΔΡΟΓΟΝΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΑΕΡΙΕΛΑΙΟΥ ΚΕΝΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΔΙΕΣΠΑΡΜΕΝΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΣΕ ΜΟΝΑΔΑ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΜΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΤΥΠΟΥ ΙΛΥΟΣ

Φλώρα Παπαδοπούλου^{1,2}, Ξανθή Κλαρνέτση¹, Παναγιώτης Καραγεώργος¹, Ελένη Ηρακλέους^{1,2}, Άγγελος Α. Λάμπας¹

¹ Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων & Υδρογονανθράκων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

² Σχολή Επιστήμης & Τεχνολογίας, Διεθνές Πανεπιστήμιο της Ελλάδος, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

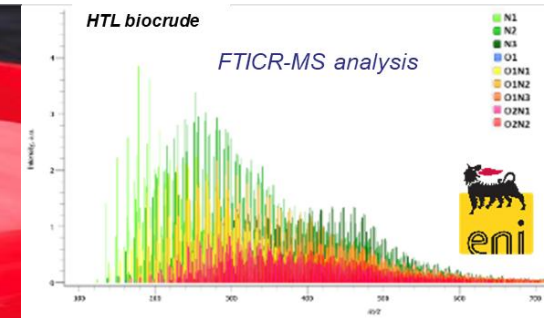


3^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Βιοκαυσίμων & Εναλλακτικών Καυσίμων

15 & 16 Μαΐου 2025, Λίμνη Πλαστήρα

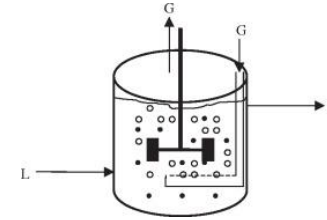
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

- **Βαρέα κλάσματα (Heavy oils) πετρελαίου ή/και βιομάζας:** μέταλλα, ετεροάτομα (S, N, O), προσμίξεις, οξυγονούχες ενώσεις κλπ.
- **Καταλυτική υδρογονοκατεργασία**
 - **Καταλύτες:** NiMo ή CoMo
 - **Τύπος αντιδραστήρα:** Σταθερής κλίνης
- **Προκλήσεις στην κατεργασία βαρέων κλασμάτων**
 - Σχηματισμός κωκ και εναπόθεση μετάλλων
 - Απενεργοποίηση καταλύτη
 - Έμφραξη αντιδραστήρα σταθερής κλίνης

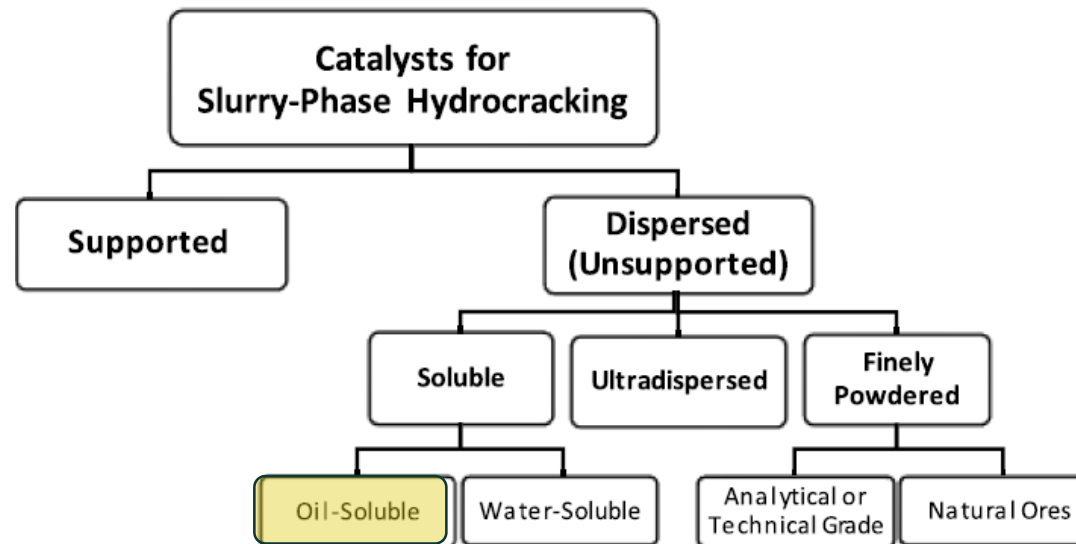


ΕΙΣΑΓΩΓΗ

○ Υδρογονοκατεργασία σε αντιδραστήρα τύπου ιλύος



- Παραγωγή αναβαθμισμένων προϊόντων, με υψηλή μετατροπή του υπολείμματος και μειωμένη παραγωγή αερίων και κωκ
- Με τη χρήση διεσπαρμένων καταλυτών βασισμένων σε θειούχες ενώσεις μετάλλων μετάπτωσης αποφεύγεται η δημιουργία κωκ και η έμφραξη του αντιδραστήρα.



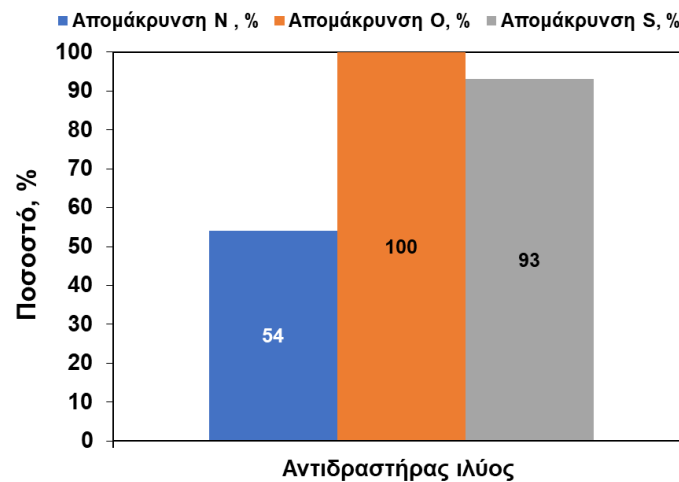
Al-Attas T.A. et al., "Recent advances in heavy oil upgrading using dispersed catalysts", Energy & Fuels 33 (2019) 7917

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

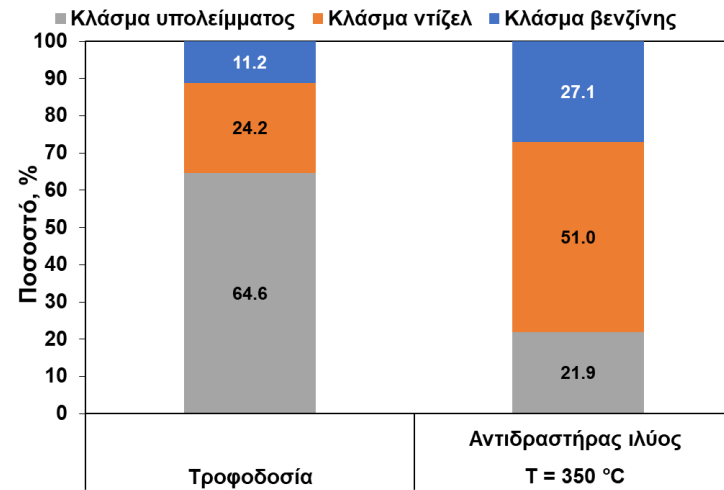
○ Υδρογονοκατεργασία σε αντιδραστήρα τύπου ιλύος (slurry phase hydrocracking)

1. Συμβατικοί στερεοί καταλύτες

Υδρογονοκατεργασία βιοελαίου προερχόμενου από υδροθερμική κατεργασία λυματολάσπης σε αντιδραστήρα ιλύος με τη χρήση στερεών NiMo καταλυτών



Υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης ετεροατόμων



~ 78% κλάσματα ντίζελ και βενζίνης



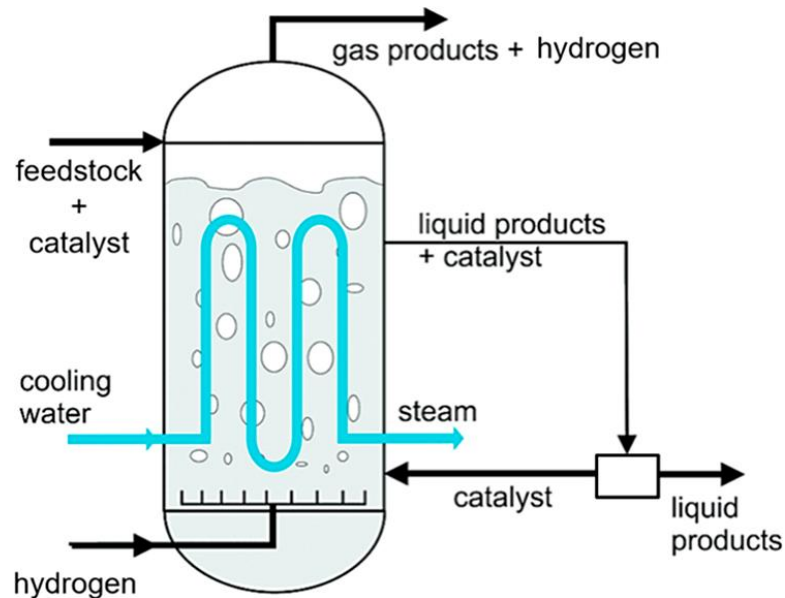
E. Heracleous, F. Papadopoulou, and A. A. Lappas, "Continuous slurry hydrotreating of sewage sludge-derived hydrothermal liquefaction biocrude on pilot-scale: Comparison with fixed-bed reactor operation," *Fuel Process. Technol.* (2023). doi: 10.1016/j.fuproc.2023.108006.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

- Υδρογονοκατεργασία σε αντιδραστήρα τύπου ιλύος (slurry phase hydrocracking)

2. Διεσπαρμένοι καταλύτες Mo

In situ σχηματισμός της ενεργής καταλυτικής φάσης (MoS_2) από πρόδρομες ενώσεις μετάλλων μετάπτωσης



Al-Attas T.A. et al., "Recent advances in heavy oil upgrading using dispersed catalysts", *Energy & Fuels* (2019). DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b01532

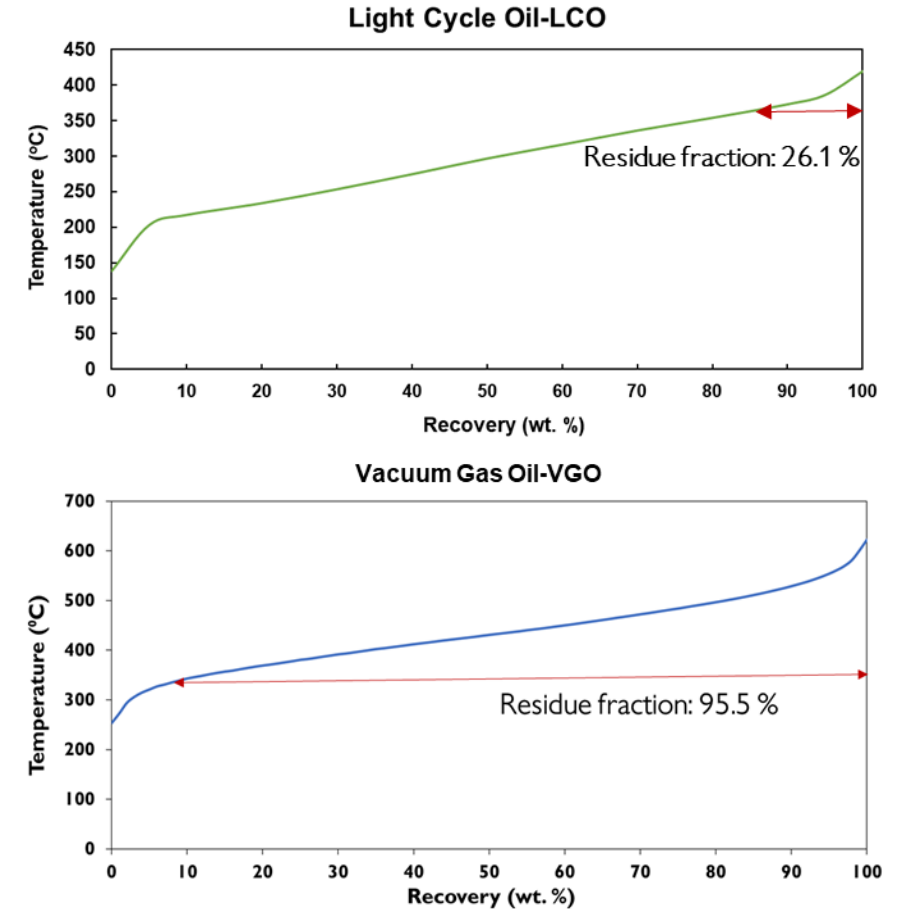
Σκοπός της εργασίας

- Διερεύνηση του μηχανισμού *in situ* σχηματισμού των νανοσωματιδίων MoS_2
- Μελέτη της υδρογονοκατεργασίας απουσία και παρουσία διεσπαρμένου καταλύτη MoS_2
- Αξιολόγηση της σταθερότητας της διεργασίας συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Τροφοδοσίες

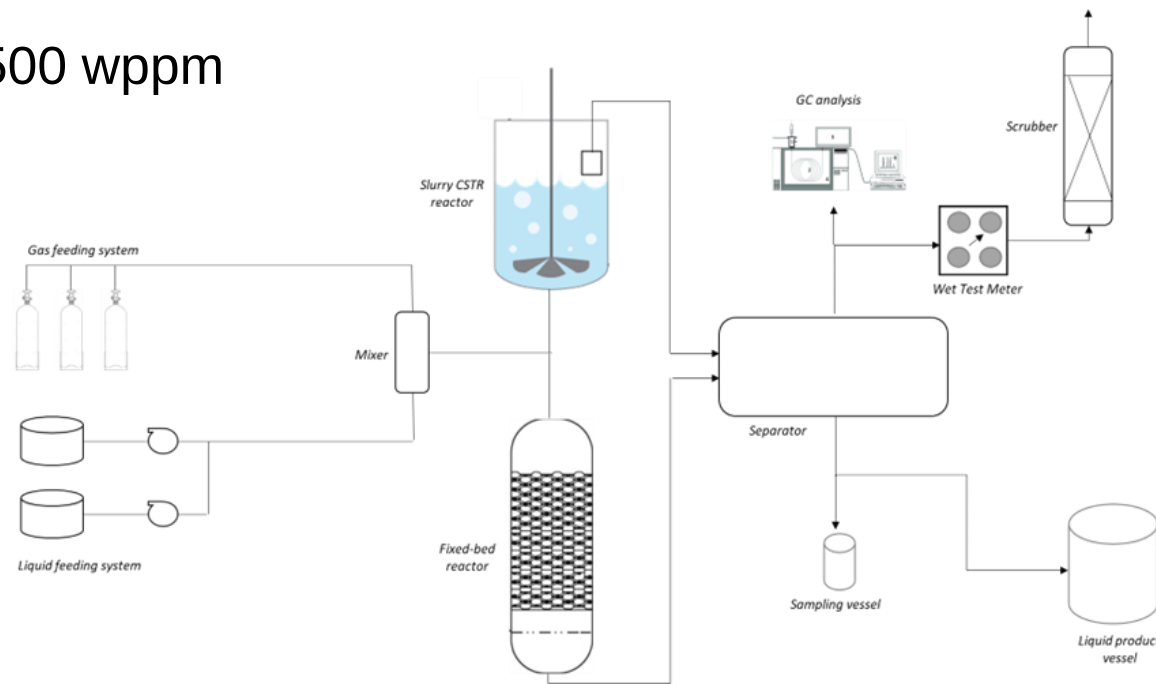
Ιδιότητα	Light Cycle Oil (LCO)	Vacuum Gas Oil (VGO)
Πυκνότητα 15 °C, g/cm ³	0.92	0.93
Στοιχειακή ανάλυση, κ.β.% επί ξηρής βάσης		
Άνθρακας, C	88.7	85.1
Υδρογόνο, H	10.8	11.9
Θείο, S	0.4	2.9
Άζωτο, N	0.1	0.1
Σύνολο	100.0	100.0



ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Πειράματα συνεχούς λειτουργίας

- **Καταλύτης:** Οργανικό άλας Mo-octoate ($C_{32}H_{60}MoO_8$)
- 1000 wppm
- 3500 wppm



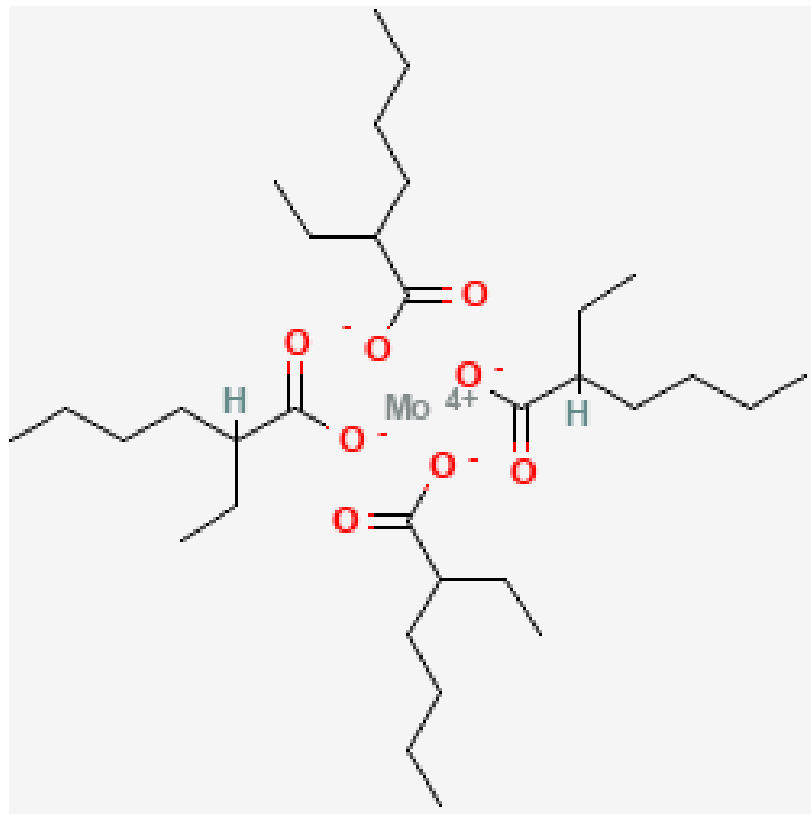
○ Συνθήκες πειράματος

- $T = 250 - 400 \text{ } ^\circ\text{C}$
- $P = 100 \text{ bar H}_2$
- $H_2 / \text{oil} = 950 \text{ NL / L}$
- $LHSV = 0.17 \text{ h}^{-1}$

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

1. Μελέτη *in-situ* σχηματισμού των σωματιδίων MoS₂

- Θερμοβαρυτική ανάλυση (TG-MS) της πρόδρομης ένωσης



- Mo-octoate ή Mo 2-ethylhexanoate

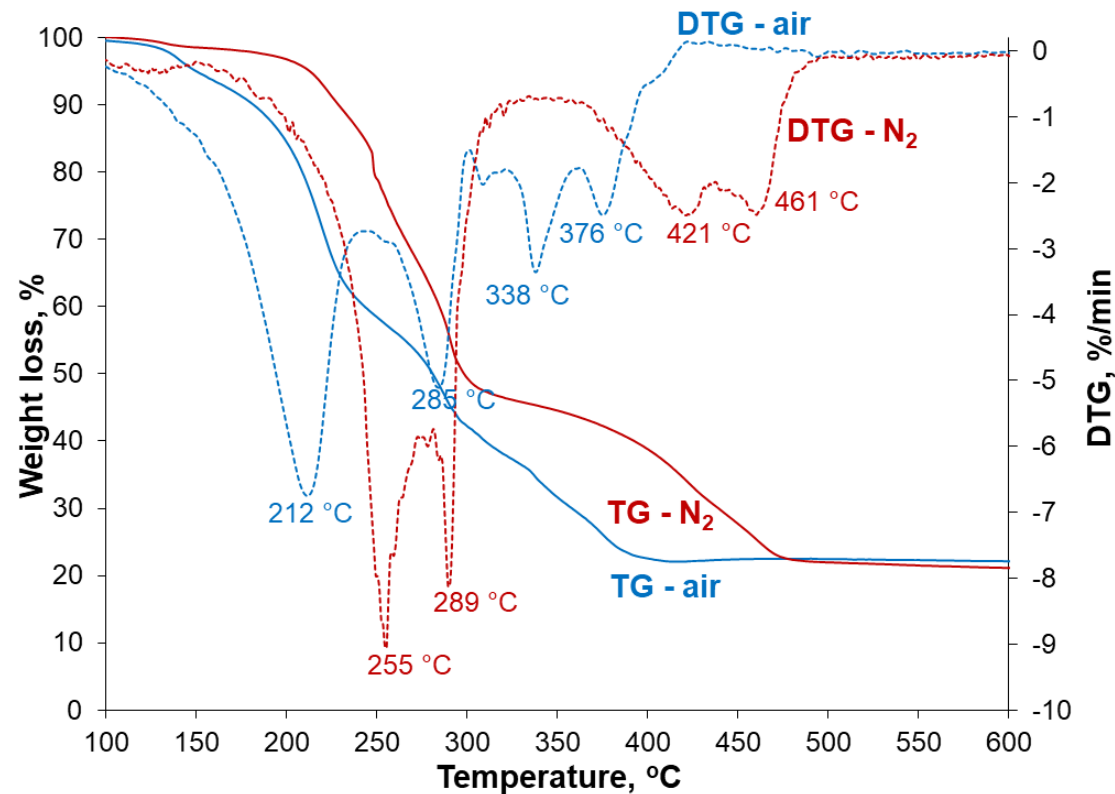
Οργανομεταλλική ένωση στην οποία το άτομο του μολυβδαινίου δεσμεύεται με τέσσερα ανιόντα 2-αιθυλοεξανοϊκού εστέρα

Κάθε εστερικό ανιόν προέρχεται από το 2-αιθυλοεξανοϊκό οξύ και δεσμεύεται με το μολυβδαίνιο μέσω του καρβοξυλικού ανιόντος.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

1. Μελέτη *in-situ* σχηματισμού των σωματιδίων MoS₂

○ Θερμοβαρυτική ανάλυση (TG-MS) της πρόδρομης ένωσης

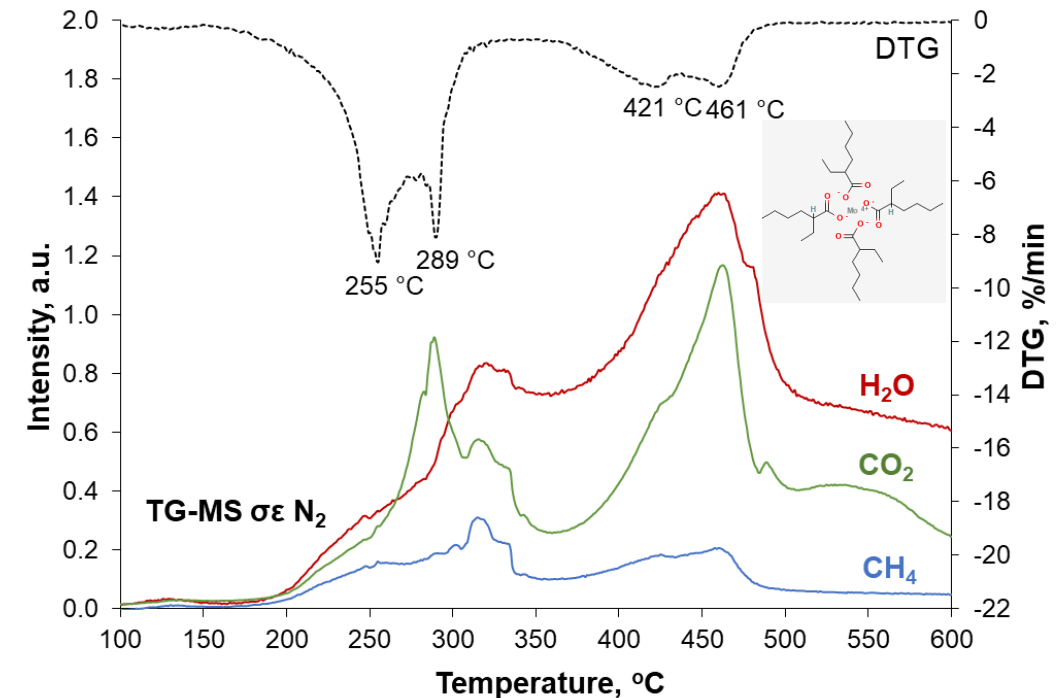
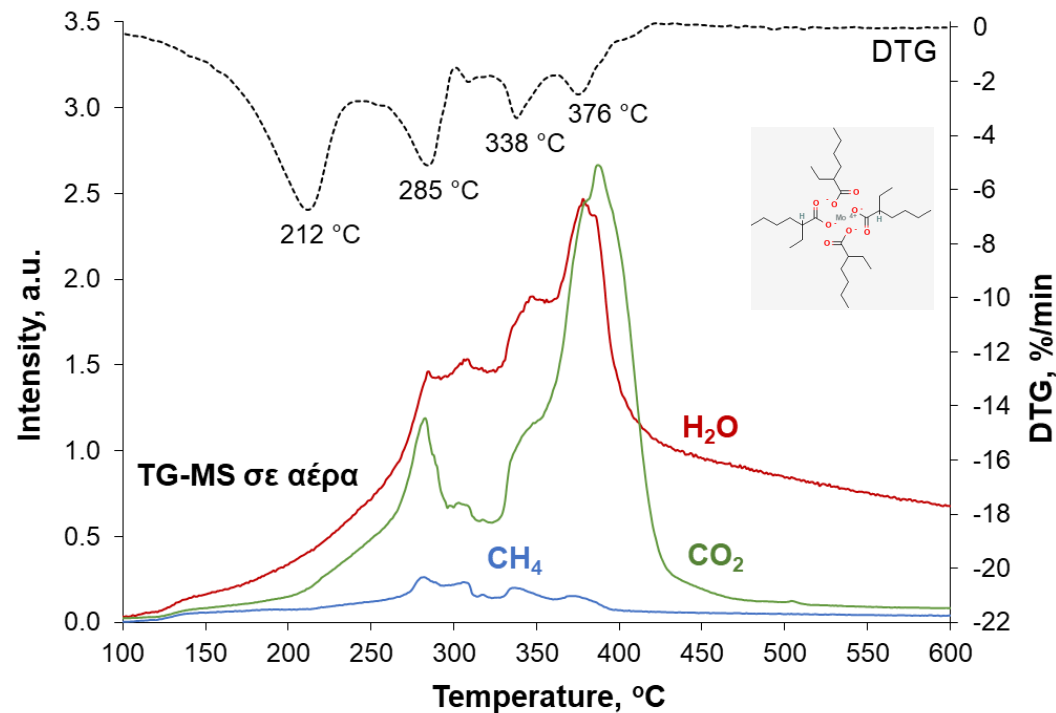


- Πλήρης διάσπαση Mo-octoate < 500 °C
- Απώλεια βάρους κατά 80% → Σχηματισμός MoO₂
- Διάσπαση Mo-octoate σε χαμηλότερη θερμοκρασία παρουσία αέρα

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

1. Μελέτη *in-situ* σχηματισμού των σωματιδίων MoS₂

○ Θερμοβαρυτική ανάλυση (TG-MS) της πρόδρομης ένωσης – Φάσματα μάζας



Η ταυτόχρονη έκλυση H₂O, CH₄ και CO₂ υποδηλώνει τη σταδιακή διάσπαση των καρβοξυλικών ριζών (ligands)

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

1. Μελέτη *in-situ* σχηματισμού των σωματιδίων MoS_2

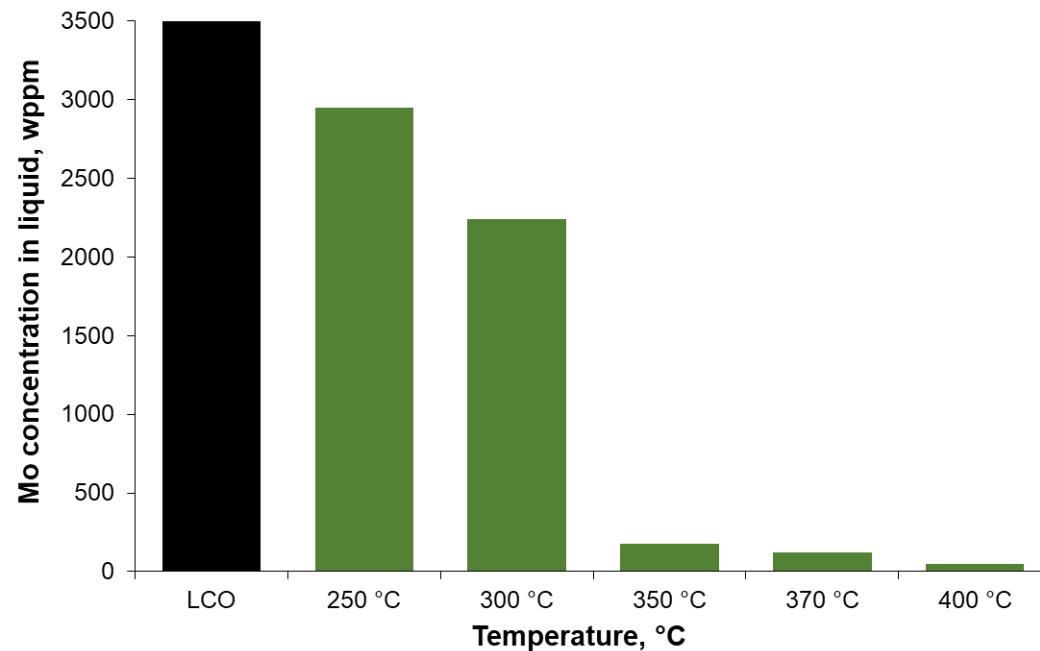
- Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στο σχηματισμό νανοσωματιδίων MoS_2

Τροφοδοσία LCO

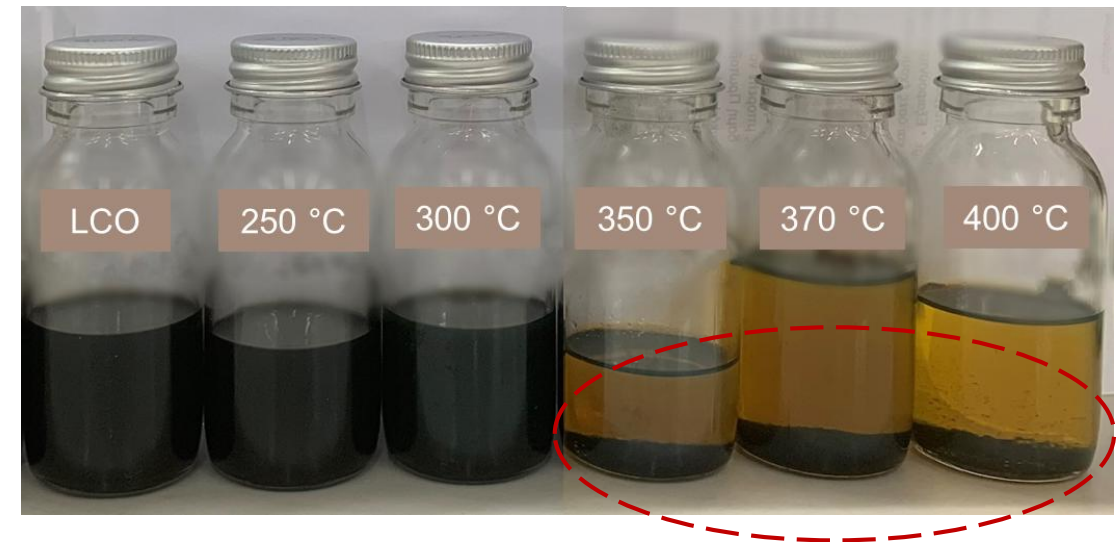
3500 wppm Mo

$T = 250 - 400\text{ }^\circ\text{C}$

$P = 100\text{ bar}$



Αυξάνοντας τη θερμοκρασία μειώνεται η συγκέντρωση του Mo στο υγρό προϊόν



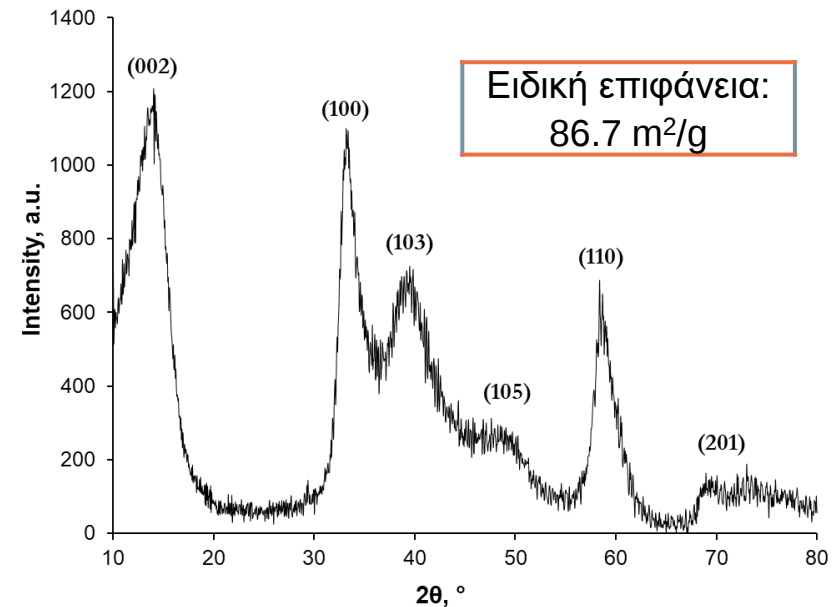
Σχηματισμός στερεών σωματιδίων σε $T \geq 350\text{ }^\circ\text{C}$

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

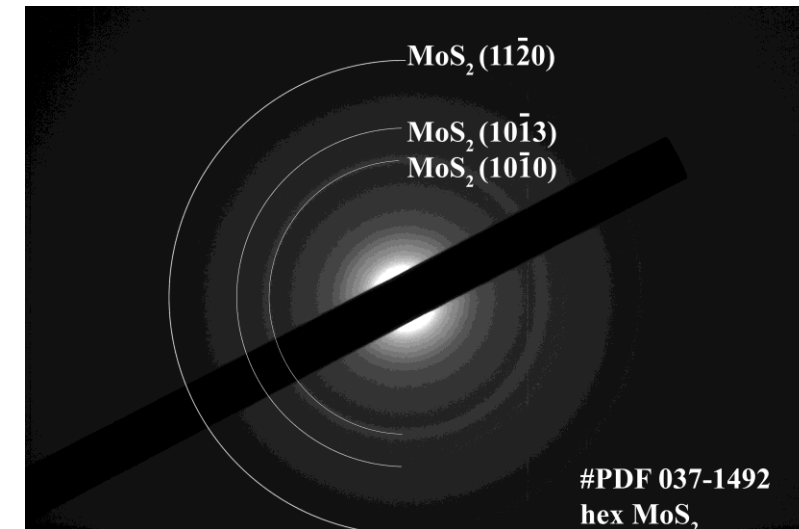
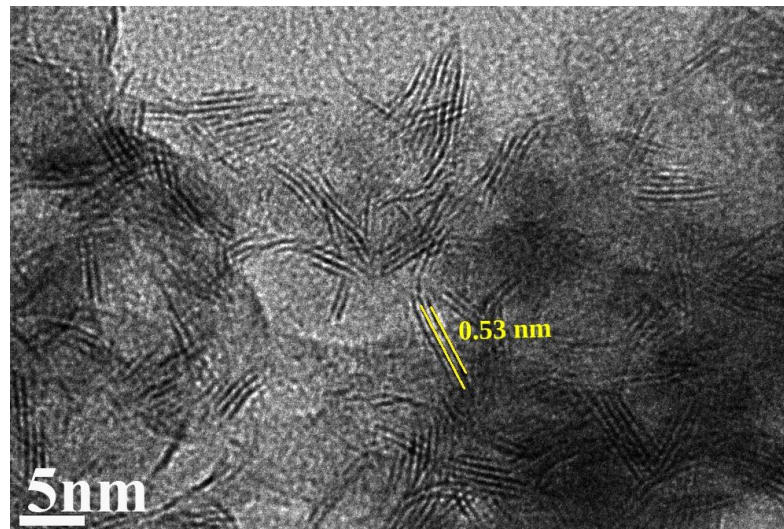
1. Μελέτη *in-situ* σχηματισμού των σωματιδίων MoS_2 Σχηματιζόμενος καταλύτης υδρογονοκατεργασίας

Τροφοδοσία LCO
3500 wrpm Mo
$T = 250 - 400^\circ\text{C}$
$P = 100\text{ bar}$

Ακτινογράφημα XRD



Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας TEM



Σχηματισμός νανოსωματιδίων MoS_2 εξαγωνικής δομής με μορφολογία παράλληλων επιπέδων (layered structure)

P = 100 bar

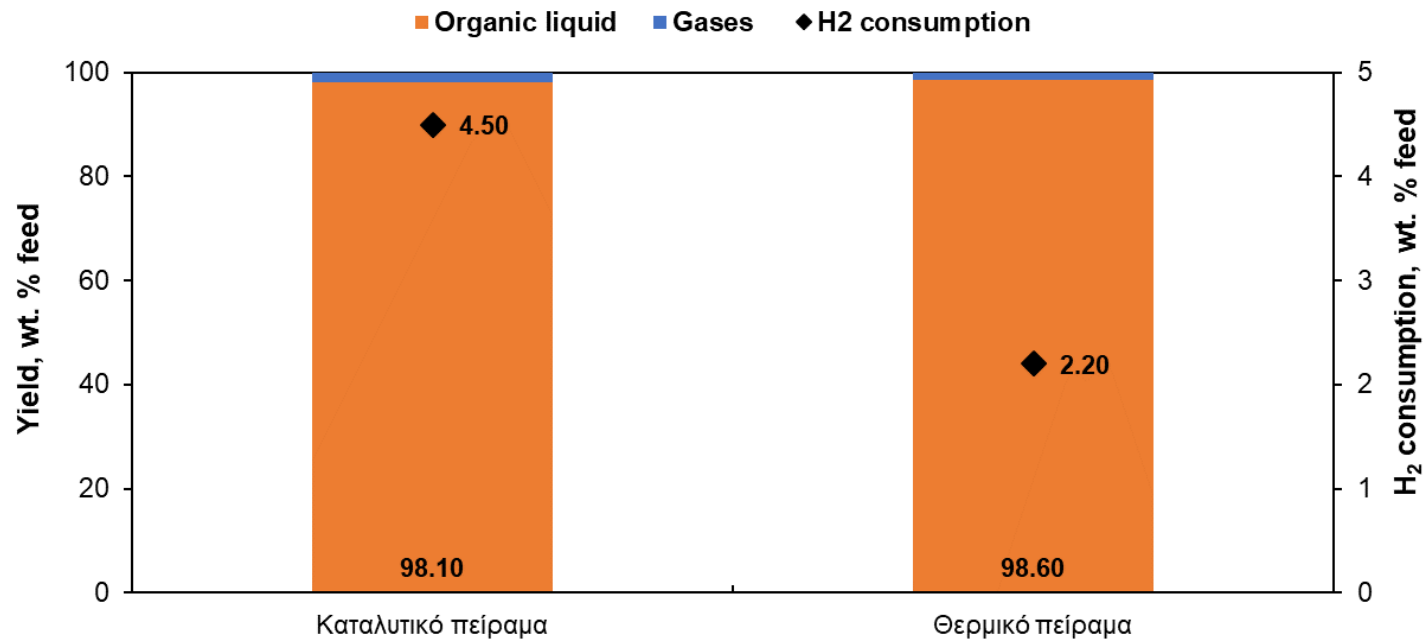
T = 400 ° C

1000 wppm Mo

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

2. Υδρογονοκατεργασία VGO απουσία και παρουσία διεσπαρμένου καταλύτη

Απόδοση στα προϊόντα της αντίδρασης



- Υψηλές αποδόσεις σε υγρό οργανικό προϊόν > 98 κ.β.%
- Χαμηλή παραγωγή αέριων προϊόντων
- Μεγαλύτερη κατανάλωση υδρογόνου παρουσία καταλύτη

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

2. Υδρογονοκατεργασία VGO απουσία και παρουσία διεσπαρμένου καταλύτη

Ανάλυση αέριων προϊόντων αντίδρασης (GC)

Σύσταση αερίων (vol %)	Καταλυτικό πείραμα	Θερμικό πείραμα
H ₂	97.94	98.77
CH ₄	0.50	0.32
C ₂ H ₆	0.25	0.26
C ₃ H ₈	0.21	0.17
C ₄ H ₁₀	0.12	0.10
C ₅ H ₁₂	0.06	0.04
C6+	0.06	0.05
H ₂ S	0.85	0.28
Total	100.00	100.00

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

2. Υδρογονοκατεργασία VGO απουσία και παρουσία διεσπαρμένου καταλύτη

Υδρογονοαποθείωση της τροφοδοσίας

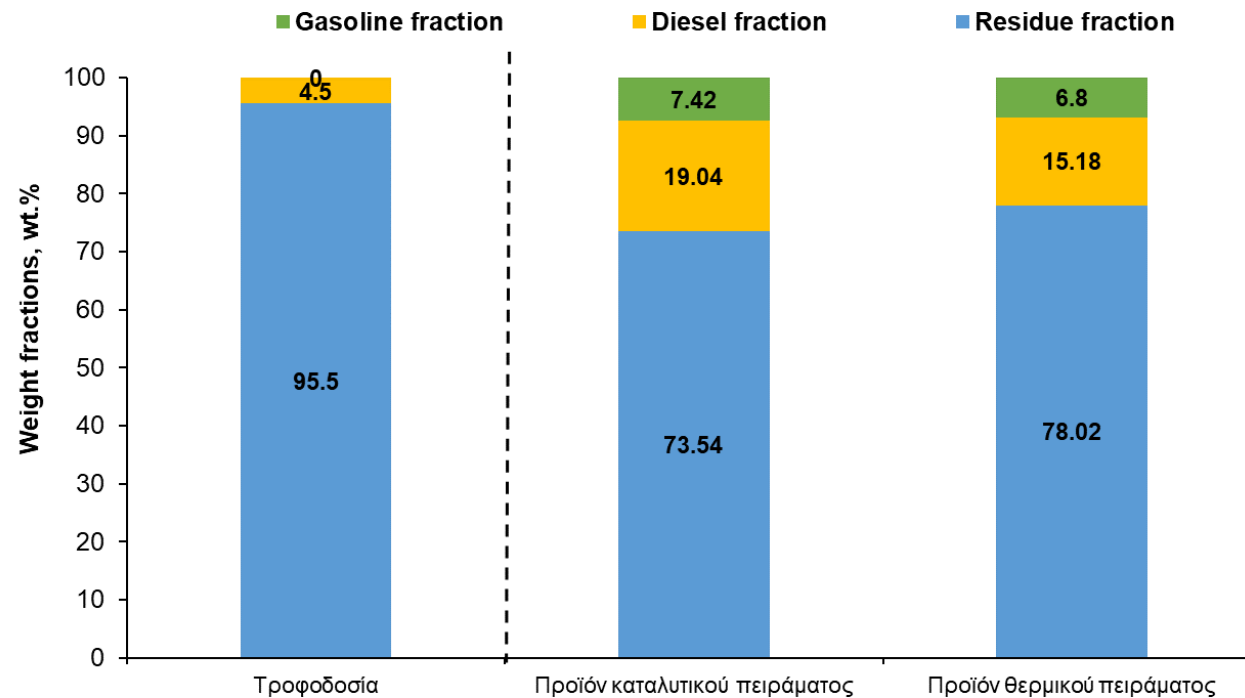
Στοιχειακή ανάλυση, κ.β% επί ξηρής βάσης	Τροφοδοσία	Καταλυτικό πείραμα	Θερμικό πείραμα
Άνθρακας, C	85.12	86.12	85.57
Υδρογόνο, H	11.92	12.49	12.09
Θείο, S	2.86	1.31	2.29
Άζωτο, N	0.10	0.08	0.05

Η απομάκρυνση του θείου από τη τροφοδοσία είναι υψηλότερη παρουσία καταλύτη

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

2. Υδρογονοκατεργασία VGO απουσία και παρουσία διεσπαρμένου καταλύτη

Ανάλυση υγρού προϊόντος με Simulated Distillation



Η υδρογονοδιάσπαση της τροφοδοσίας σε βενζίνη και ντίζελ είναι συγκρίσιμη παρουσία και απουσία καταλύτη

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

2. Υδρογονοκατεργασία VGO απουσία και παρουσία διεσπαρμένου καταλύτη

Ανάλυση στερεού προϊόντος της αντίδρασης

Στοιχειακή ανάλυση, κ.β% επί ξηρής βάσης	Καταλυτικό πείραμα	Θερμικό πείραμα
Μολυβδαίνιο, Mo	54.8	-
Άνθρακας, C	9.5	-
Υδρογόνο, H	1.3	-
Θείο, S	34.4	-
Σύνολο	100.0	-

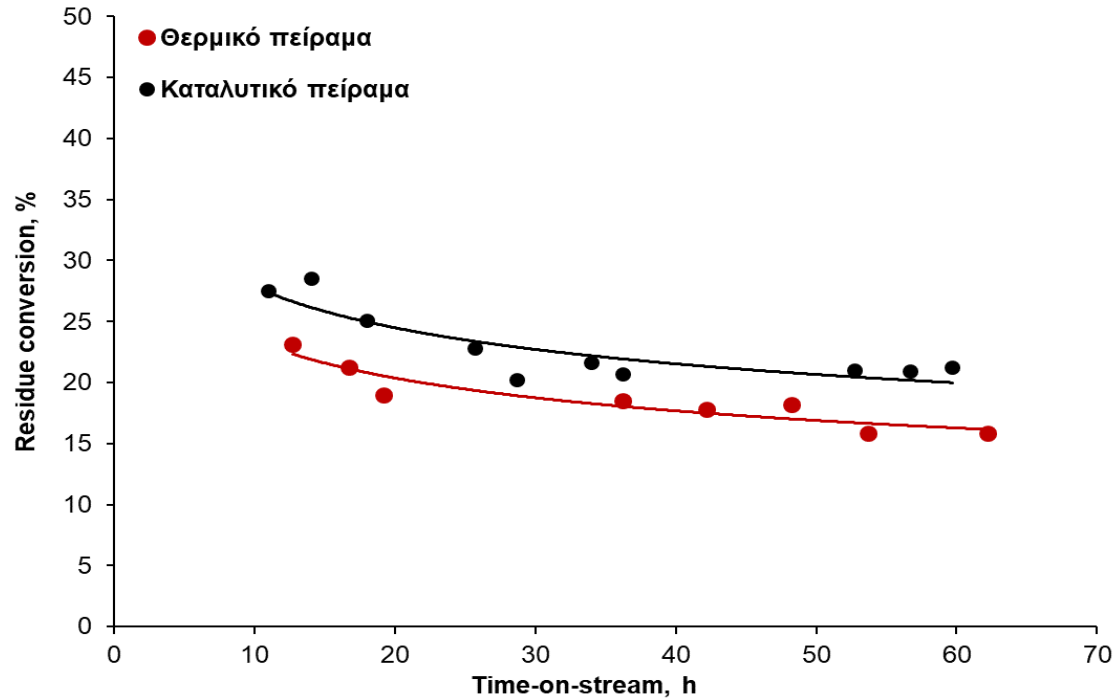
- Υψηλό ποσοστό S $\longrightarrow$ Σχηματισμός MoS_2
- Ποσοστό C $\longrightarrow$ Σχηματισμός κωκ

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3. Μελέτη σταθερότητας συναρτήσεως του χρόνου λειτουργίας

Μετατροπή υπολείμματος

Τροφοδοσία VGO
1000 wppm Mo
$T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$
$P = 100\text{ bar}$



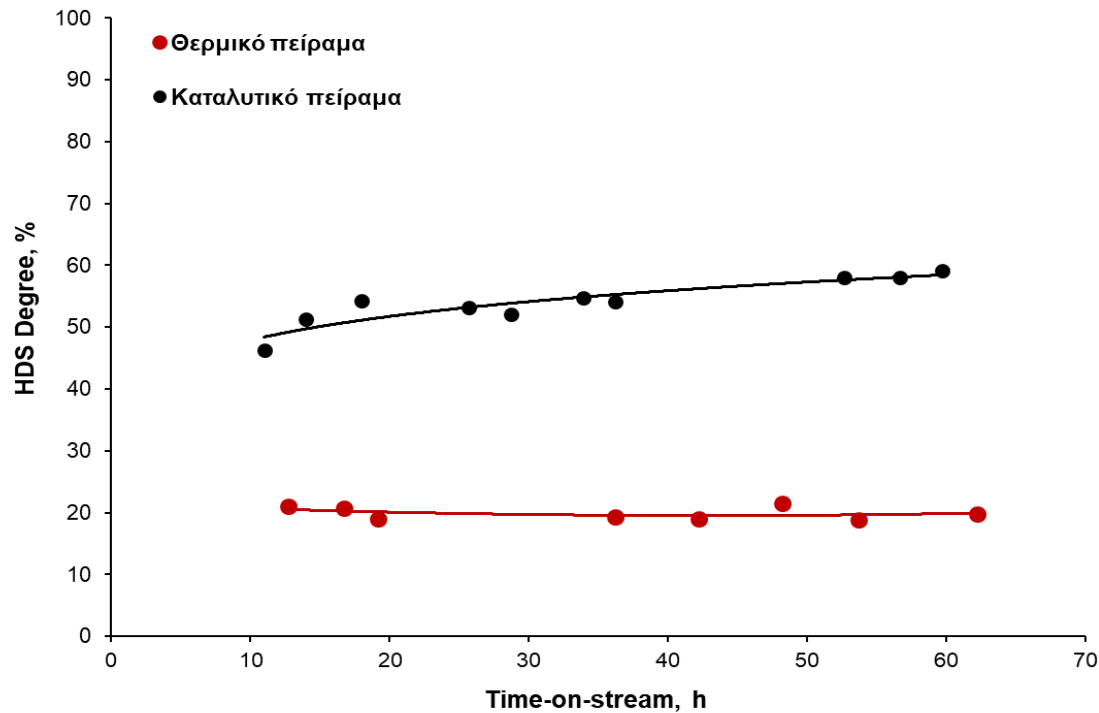
- Μειούμενο ποσοστό μετατροπής του υπολείμματος και σταθεροποίηση μετά από 50 ώρες
- Η μετατροπή του υπολείμματος παρουσία και απουσία καταλύτη είναι συγκρίσιμη
- Η διάσπαση του υπολείμματος σε βενζίνη και ντίζελ γίνεται κυρίως θερμικά μέσω του μηχανισμού ελευθέρων ριζών (free radical mechanism)

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3. Μελέτη σταθερότητας συναρτήσεως του χρόνου λειτουργίας

Βαθμός αποθείωσης (HDS Degree)

Τροφοδοσία VGO
1000 wppm Mo
$T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$
$P = 100\text{ bar}$

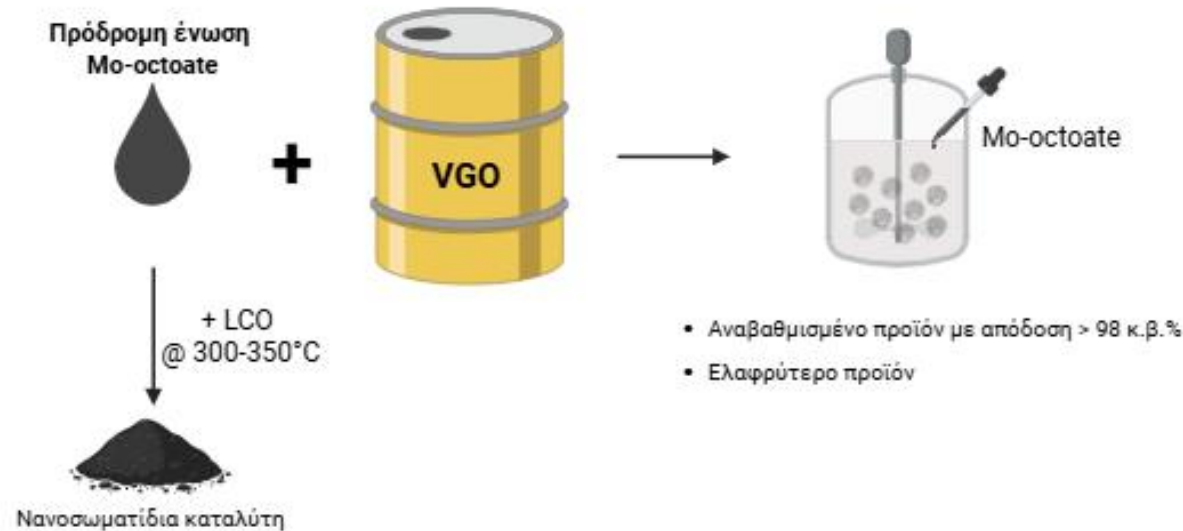


- Διαρκής αύξηση ποσοστού απομάκρυνσης θείου παρουσία καταλύτη
- Υψηλότερη απομάκρυνση θείου στο καταλυτικό πείραμα
- Σταθερή λειτουργία της διεργασίας καθ' όλη τη διάρκεια των 60 ωρών συνεχούς λειτουργίας

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

In-situ σχηματισμός των σωματιδίων MoS₂

Υδρογονοκατεργασία σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας

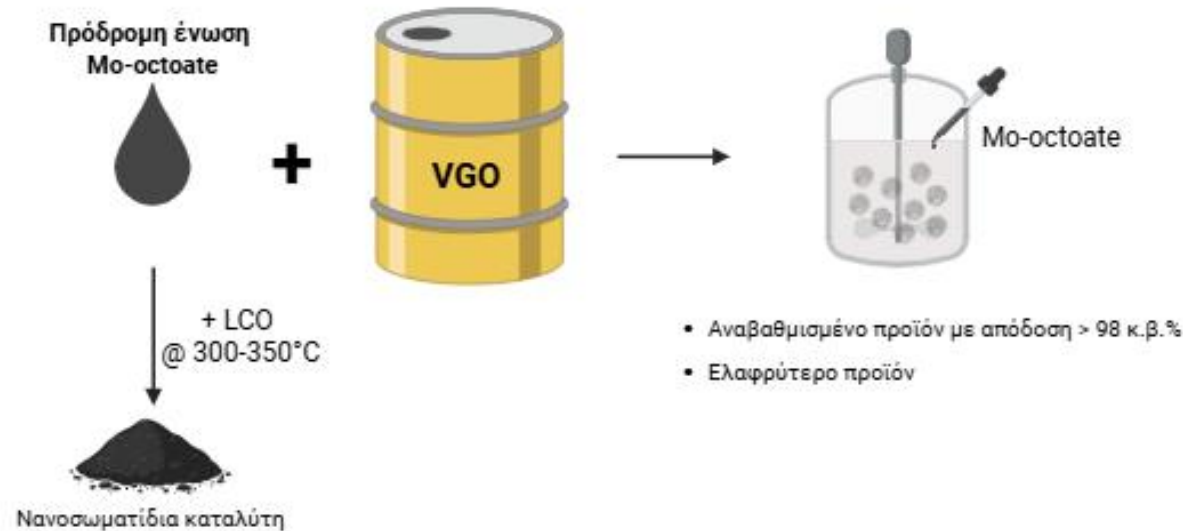


- ✓ Η υδρογονοκατεργασία σε αντιδραστήρα τύπου ιλύος (slurry phase hydrocracking) φαίνεται υποσχόμενη τεχνολογία για την αναβάθμιση βαρέων κλασμάτων
- ✓ *In situ* σχηματισμός της ενεργής φάσης του καταλύτη (νανοσωματίδια MoS₂) από τους 350 °C
- ✓ Η διάσπαση του υπολείμματος σε βενζίνη και ντίζελ (hydrocracking) γίνεται κυρίως θερμικά
- ✓ Η παρουσία του καταλύτη ευνοεί σημαντικά τις αντιδράσεις αποθείωσης

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

In-situ σχηματισμός των σωματιδίων MoS₂

Υδρογονοκατεργασία σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας



✓ Μελλοντικά σχέδια

- Υδρογονοκατεργασία βιοελαίων προερχόμενων από βιομάζα και υπολειμματικές τροφοδοσίες
- Χρήση διεσπαρμένων υγρών καταλυτών διαφορετικών μετάλλων (πχ Co, Ni)



ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΟΧΗ ΣΑΣ



Funded by
the European Union

This Project is funded by the European Union under the EU Programme HORIZON-CL5-2022-D3-02 under Grant Agreement Number: 101118265. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily reflect those of the European Union or European Climate Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the CINEA can be held responsible for them.