



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ
ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών

Διπλωματική Εργασία

Καταλυτική Υδρογονοεπεξεργασία Δύο Σταδίων Μείγματος Heavy Coker Gas Oil και Diesel Auto



Ριζόπουλος Ιωάννης

Επιβλέπων Καθηγητής:
Νικόλαος Παπαγιαννάκος

Αθήνα
Σεπτέμβριος 2014

Αφιερωμένη στον παππού μου, Γιάννη

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αρχικώς, επιθυμώ να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Νικόλαο Παπαγιαννάκο για την ανάθεση του θέματος, την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου αλλά και για την καθοδήγηση, την βοήθεια και τις πολύτιμες συμβουλές του καθ' όλη τη διάρκεια της συγγραφής της διπλωματικής εργασίας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον συμφοιτητή μου Αθανάσιο Βάρσο για την πολύτιμη βοήθεια και την υποστήριξή του στη διεξαγωγή του πειραματικού μέρους αλλά και για το άψογο κλίμα συνεργασίας που είχαμε.

Θέλω να ευχαριστήσω με τη σειρά τους, τον κ. Στυλιανό Κυριάκου, Διευθυντή Τεχνικών Υπηρεσιών Ελληνικών Πετρελαίων Α.Ε., εγκαταστάσεων Νότου, καθώς και τον κ. Αλέξανδρο Χατζηγάκη, Επικεφαλή Χημείων Ελληνικών Πετρελαίων Α.Ε., εγκαταστάσεων Νότου, για την άριστη συνεργασία και την βοήθεια που μου προσέφεραν στις πειραματικές μετρήσεις.

Ευχαριστώ επίσης τον υποψήφιο διδάκτορα Χρυσοβαλάντη Τέμπλη για τη φιλική και επιστημονική υποστήριξη, καθώς επίσης και τους υποψήφιους διδάκτορες Νατάσα Παπαηλιοπούλου, Ευάγγελο Πουλάκη αλλά και την διδάκτορα ΕΜΠ Κατερίνα Ζέρβα, για την παρέα και την ευχάριστη συντροφιά κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Οφείλω ένα τεράστιο ευχαριστώ στους γονείς μου, Μιχάλη και Άννυ, οι οποίοι με στηρίζουν και με βοηθούν να πραγματοποιήσω τα όνειρά μου.

Δεν ξεχνώ να ευχαριστήσω τους καλούς μου φίλους Φωκίων και Άννα, δύο άνθρωποι πολύ σημαντικοί για εμένα, οι οποίοι ήταν και είναι δίπλα μου στις εύκολες αλλά και στις δύσκολες στιγμές.

Επιπλέον, ευχαριστώ πολύ τη Στέλλα που δεν έπαψε ποτέ να με ενθαρρύνει και που μου έδινε πάντα τη δύναμη να συνεχίζω.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου όλους τους παλιούς αλλά και τους νέους φίλους που απέκτησα μέσα από τη σχολή των Χημικών Μηχανικών, οι οποίοι μου πρόσφεραν αλησμόνητες εμπειρίες σε όλο αυτό το ταξίδι.

Ιωάννης Ριζόπουλος

Σεπτέμβριος 2014

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία σε ήπιες συνθήκες λειτουργίας του προϊόντος Heavy Coker Gas Oil της μονάδας FlexiCoker των ΕΛΠΕ Ελευσίνας. Στόχος της μελέτης ήταν η ήπια προ-επεξεργασία του προϊόντος όπως παράγεται από το FlexiCoker, το οποίο έχει αποδειχθεί ότι προκαλεί λειτουργικά προβλήματα όταν συν-τροφοδοτείται στις μονάδες υδρογονοεπεξεργασίας του διωλιστηρίου. Στα εργαστηριακά πειράματα ήπιας υδρογονοεπεξεργασίας μείγματος ΗΚΓΟ και Diesel χρησιμοποιήθηκε εμπορικός καταλύτης NiMo/γ-Al₂O₃ και μετά τη θείωσή του πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραμάτων με την ίδια φόρτωση της καταλυτικής κλίνης.

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων διεξήχθησαν συνολικά 29 πειράματα συνολικής διάρκειας 324 ωρών σε ήπιες συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας του μείγματος ΗΚΓΟ 25% σε αδρανή μήτρα Diesel Auto και θερμοκρασίες 230, 250, 270 και 290 °C. Τα πειράματα διακρίθηκαν σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη αφορούσε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή πίεση 40 bar, σταθερή αέρια παροχή υδρογόνου 20 Nlt/h και μεταβλητές παραμέτρους τη θερμοκρασία (270 και 290 °C) και την ταχύτητα χώρου/WHSV (0.7, 1 και 1.3 h⁻¹). Μετρήθηκαν τα κύρια χαρακτηριστικά των προϊόντων (αριθμός βρωμίου και περιεκτικότητα σε αρωματικά), και προσδιορίστηκε η τάξη των αντιδράσεων αποθείωσης (n=2.4) και απαζώτωσης (n=1) αλλά και των αντίστοιχων κινητικών σταθερών σε κάθε θερμοκρασία. Επίσης υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση αποθείωσης (E_a=33.4 kcal/mol). Η δεύτερη κατηγορία αφορούσε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για τη διερεύνηση της ανάσχεσης στην αντίδραση αποθείωσης των θειούχων ενώσεων του μείγματος ΗΚΓΟ/Diesel Auto από το παραγόμενο υδρόθειο και το αέριο υδρογόνο. Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή ταχύτητα χώρου 1h⁻¹, σε θερμοκρασίες 270 και 290°C και μεταβλητές παραμέτρους την αέρια παροχή υδρογόνου (13, 20 και 30 Nlt/h) αλλά και την πίεση λειτουργίας της μονάδας (30, 40 και 50 bar). Μελετήθηκαν δύο διαφορετικά κινητικά μοντέλα, τα οποία κρίθηκαν αξιόπιστα και υπολογίστηκε ότι τόσο το υδρόθειο όσο και το υδρογόνο προκαλούν ανάσχεση σε κάθε θερμοκρασία.

Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων διεξήχθησαν συνολικά 18 πειράματα συνολικής διάρκειας 200 ωρών σε έντονες συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας των προϊόντων της ήπιας υδρογονο-επεξεργασίας PRODUCT 270°C και PRODUCT 290°C σε σταθερή πίεση 40 bar και σταθερή αέρια παροχή υδρογόνου 20 Nlt/h, ενώ οι θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν ήταν 360 και 370 °C. Από τα πειράματα αυτά μετρήθηκαν τα κύρια χαρακτηριστικά των τελικών προϊόντων, η τάξη των αντιδράσεων αποθείωσης (n=1.3 και για τα δύο προϊόντα) και απαζώτωσης (n=1 και για τα δύο προϊόντα), καθώς και οι αντίστοιχες κινητικές σταθερές σε κάθε θερμοκρασία. Ακόμα, υπολογίστηκαν οι ενέργειες ενεργοποίησης για την αντίδραση αποθείωσης (E_{a,product270}= 18.9 kcal/mol και E_{a,product290}= 31.1 kcal/mol) και την αντίδραση απαζώτωσης (E_{a,product270}= 22.1 kcal/mol και E_{a,product290}= 19.6 kcal/mol).

Τέλος, εκτιμήθηκε η κατανάλωση υδρογόνου στα πειράματα και των δύο σειρών και παρακολούθηθηκε η ενεργότητα του καταλύτη, η οποία δεν εμφάνισε πτώση όσον αφορά την αποθείωση.

Λέξεις κλειδιά: καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία, HCGO, FlexiCoking, αποθείωση, απαζώτωση, κορεσμός αλειφατικών, αρωματικές ενώσεις, ενέργεια ενεργοποίησης, κατανάλωση υδρογόνου, κινητικά μοντέλα

Abstract

The present thesis studies the catalytic hydrotreating under mild operating conditions of the Heavy Coker Gas Oil fraction, produced from Hellenic Petroleum S.A Refinery's FlexiCoking unit. The aim of this study was the mild pre-treatment of FlexiCoking unit's product which has been proved to cause operating problems when it is co-fed into the refinery's hydroprocessing units. A commercial catalyst $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was used for the mild hydrotreating experiments of the HCGO and Diesel Auto mixture, where after it was sulfidized, two different sets of experiments were conducted with the same loading of the catalytic bed.

During the first set, a total of 29 experiments were conducted for 324 experimental hours in total under mild hydrotreating conditions for the mixture HCGO 25% into non-reacting Diesel Auto mixture, at temperatures 230, 250, 270 and 290 °C. These experiments were divided into two categories. The first category of experiments was performed under constant pressure of 40 bar, steady flow of hydrogen at the unit's inlet of 20 Nlt/h, by varying temperature (270 and 290 °C) and space velocity WHSV (0.7, 1 and 1.3 h⁻¹). Upon these experiments, the final products' properties (bromine number and total aromatics content) were determined before estimating the order of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation reactions ($n=2.4$ and 1 respectively) and kinetic constants at each temperature respectively. The activation energy for the hydrodesulfurization reaction was calculated as well ($E_a=33.4$ kcal/mol). The second category of experiments was performed to investigate the hydrodesulphurization reaction (HDS) inhibition of HCGO/Diesel Auto's sulfur compounds by hydrogen sulphide produced by the hydrodesulfurization reactions. These experiments were conducted under constant space velocity 1h⁻¹, constant temperatures at 270 and 290 °C, when varying the inlet hydrogen flow (13, 20 and 30 Nlt/h) as well as the reactor pressure (30, 40, 50 bar). Adding to that, the experimental process was simulated through two different kinetic models both of which produced reliable predictions on the experimental data. Both models indicated that both hydrogen sulphide and hydrogen affected inhibition considerably, at all temperatures.

During the second set, 18 experiments were conducted for 200 experimental hours in total under severe hydrotreating conditions of the mild-hydrotreated products of the HCGO/Diesel Auto mixture (PRODUCT 270°C and PRODUCT 290°C) at constant pressure 40 bar and steady hydrogen flow at 20 Nlt/h, while temperature was set at 360 and up to 370 °C. These experiments were performed to assess the properties of final products, the order of hydrodesulfurization ($n=1.3$ for both products) and hydrodenitrogenation ($n=1$ for both products) reactions as well as the kinetic constants at each temperature respectively. In addition, the activation energies for hydrode-sulfurization ($E_{a,\text{product}270}= 18.9$ kcal/mol and $E_{a,\text{product}290}= 31.1$ kcal/mol) and hydrodenitrogenation reactions ($E_{a,\text{product}270}= 22.1$ kcal/mol and $E_{a,\text{product}290}= 19.6$ kcal/mol) were calculated.

Closing, this study calculated the hydrogen consumption during the progress of the desulfurization process from mild to severe conditions while monitoring the catalyst's reactivity, where, notably no deactivation concerning HDS reaction was observed.

Πίνακας Περιεχομένων

Πρόλογος	i
Περίληψη	ii
Abstract.....	iv
Ευρετήριο Πινάκων	x
Ευρετήριο Εικόνων	xii
Ευρετήριο Σχημάτων	xiii
1. Εισαγωγή.....	1
2. Coker Gas Oil	3
2.1. Ορισμός.....	3
2.1.1. Μοριακή ανάλυση και δομή Heavy Gas Oil.....	3
2.1.2. Μοριακή ανάλυση και δομή Heavy Coker Gas Oil	6
3. Διεργασία Coking.....	10
3.1. Ορισμός.....	10
3.2. Delayed Coking.....	10
3.3. Fluid Coking.....	13
3.4. FlexiCoking	14
3.5. Σύγκριση τεχνολογιών	16
4. Διεργασία Hydrotreating.....	18
5. Καταλυτικοί αντιδραστήρες Σταθερής κλίνης	23
5.1. Περιγραφή	23
5.2. Σύγκριση αντιδραστήρων σταθερής και ρευστοαιωρούμενης κλίνης.....	23
6. Τριφασικοί Καταλυτικοί Αντιδραστήρες Διαβρεχόμενης κλίνης (Trickle-Bed Reactors).....	26
6.1. Περιγραφή και εφαρμογές	26
6.2. Υδροδυναμικά χαρακτηριστικά	27
6.3. Ανωροή (κλίνη πλημμυρισμού) και Κατωροή (δια-βρεχόμενη κλίνη).....	28
7. Καταλύτες Hydrotreating	31
7.1. Τύποι καταλύτη.....	31
7.2. Ενεργότητα καταλύτη	33

7.3. Απενεργοποίηση καταλύτη	34
7.4. Αναγέννηση καταλύτη	35
8. Coke Πετρελαίου (Petroleum Coke)	36
8.1. Ορισμός.....	36
8.2. Green Petroleum Coke και Calcined Petroleum Coke	37
9. Πειραματικό Μέρος	39
9.1. Περιγραφή Εργαστηριακής Μονάδας	39
9.1.1. Γενική περιγραφή διάταξης και διαγράμματος ροής.....	39
9.1.2. Κυριότερα εξαρτήματα της διάταξης	41
9.1.2.1. Αντιδραστήρας-θερμοστοιχεία	41
9.1.2.2. Μηχανολογικός εξοπλισμός	42
Α) Δοσομετρική αντλία (Proportioning Pump)	42
Β) Διαχωριστής υγρού-αερίου (Separator)	42
Γ) Πλυντρίδες NaOH (Scrubbers)	43
Δ) Μανόμετρο πίεσης εισόδου (PI)	44
Ε) Πνευματική βάνα ασφαλείας (p-valve).....	44
9.1.2.3. Ηλεκτρολογικός εξοπλισμός	44
Α) Μετρητικό όργανο μαζικής ροής και ελέγχου Brooks (Mass Flow Indicator Controller – FIC)	44
Β) Μετρητικό όργανο μαζικής ροής Brooks (Mass Flow Indicator-FI).....	45
Γ) Μετρητικό όργανο ανωρρευματικής πίεσης και ελέγχου Brooks (Back Pressure Indicator Controller-PIC).....	45
Δ) Μετρητικό όργανο πίεσης εισόδου (Pressure Indicator-PI-transmitter).....	46
Ε) Μετρητικό διαφορικής πίεσης (ΔP-transducer)	46
ΣΤ) Ηλεκτροβάνα (E-valve).....	46
Ζ) Τρίοδη ηλεκτροβάνα πνευματικής οδήγησης (3way E-valve).....	47
9.2. Προετοιμασία Αντιδραστήρα	48
9.2.1. Φόρτωση καταλυτικής κλίνης - Καταλύτης NiMo/γ-Al ₂ O ₃	48
9.2.2. Θείωση και σταθεροποίηση του καταλύτη	50
9.2.2.1. Διαδικασία θείωσης του καταλύτη	53
9.3. Πειραματική διαδικασία.....	55
9.3.1. Σκοπός.....	55
9.3.2. Σχεδιασμός πειραμάτων	56
9.3.2.1. Καταλύτης NiMo/γ-Al ₂ O ₃ – ΠΡΩΤΗ ΣΕΙΡΑ (Α)	56

9.3.2.2. Καταλύτης NiMo/γ-Al ₂ O ₃ - ΔΕΥΤΕΡΗ ΣΕΙΡΑ (B)	58
9.3.3. Διεξαγωγή πειραμάτων, λήψη δειγμάτων και μετρήσεις	59
9.3.3.1. Μετρήσεις αποθείωσης.....	60
10. Αποτελέσματα	61
10.1. Παρουσίαση αποτελεσμάτων.....	61
10.1.1. Καταλύτης NiMo/γ-Al ₂ O ₃ – ΠΡΩΤΗ ΣΕΙΡΑ (A)	61
10.1.1.1. Αποθείωση HCGO/Diesel Auto (25%).....	61
10.1.1.2. Αποτελέσματα υδρογονοεπεξεργασίας μείγματος HCGO/Diesel Auto (25%).....	62
10.1.1.3. Μεταβολή των αρωματικών ενώσεων κατά την υδρογονο-επεξεργασία του μείγματος HCGO/Diesel Auto	63
10.1.1.4. Αποδραστικοποίηση του καταλυτή.....	65
10.1.2. Καταλύτης NiMo/γ-Al ₂ O ₃ – ΔΕΥΤΕΡΗ ΣΕΙΡΑ (B)	67
10.1.2.1. Αποθείωση υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων HCGO	67
10.1.2.2. Αποτελέσματα έντονης υδρογονοεπεξεργασίας των Mild-Hydrotreated προϊόντων του HCGO/Diesel Auto (25%).....	69
10.1.2.3. Μεταβολή των αρωματικών ενώσεων κατά την υδρογονο-επεξεργασία των Mild-Hydrotreated HCGO	70
10.1.2.4. Αποδραστικοποίηση του καταλυτή.....	71
10.2. Επεξεργασία αποτελεσμάτων	73
10.2.1. Μελέτη Κινητικών Παραμέτρων των αντιδράσεων αποθείωσης, απαζώτωσης και κορεσμού αλειφατικών υδρογονανθράκων.....	75
10.2.1.1. Πρώτη Σειρά (A)	76
10.2.1.2. Δεύτερη Σειρά (B)	80
10.2.1.3. Συνοπτικά αποτελέσματα μελέτης τάξης αντιδράσεων	86
10.2.2. Μελέτη κατανάλωσης Υδρογόνου, H ₂	88
10.2.3. Μελέτη ανάσχεσης του ρυθμού της αντίδρασης αποθείωσης λόγω παρουσίας H ₂ S και H ₂	91
10.2.3.1. Σύνθετο Κινητικό μοντέλο 1	92
10.2.3.2. Σύνθετο Κινητικό μοντέλο 2	98
10.2.3.3. Συνοπτικά αποτελέσματα μελέτης ανάσχεσης του ρυθμού της αντίδρασης αποθείωσης	102
11. Συμπεράσματα	104
12. Προτάσεις.....	106
Βιβλιογραφία	107
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	110

Παράρτημα Α: Πρωτόκολλα ασφαλούς λειτουργίας	111
Παρ. Α.1. Πρωτόκολλο έναρξης διάταξης (Start Up)	111
Παρ. Α.2. Πρωτόκολλο τερματισμού διάταξης (Shut Down)	112
Παρ. Α.3. Διαδικασία αλλαγής καταλύτη	112
Παρ. Α.4. Αλλαγή πλυντρίδας κατά τη διάρκεια πειράματος	113
Παρ. Α.5. Διαδικασία έναρξης στοιχειακού αναλυτή θείου ANTEK 9000 S (από κλείσιμο)	114
Παρ. Α.6. Διαδικασία έναρξης για μέτρηση του στοιχειακού αναλυτή θείου ANTEK 9000 S (από standby)	114
Παρ. Α.7. Διαδικασία τερματισμού στοιχειακού αναλυτή θείου ANTEK 9000 S (για παύση μετρήσεων μεγαλύτερη των 3 ημερών)	115
Παράρτημα Β: Πρωτογενή αποτελέσματα αποθείωσης.....	116
Παρ. Β.1. Θείωσης και σταθεροποίησης καταλύτη	116
Παρ. Β.2. Πρωτογενή αποτελέσματα αποθείωσης μείγματος HCGO/ Diesel Auto	118
Παράρτημα Γ: Πρωτογενή αποτελέσματα κατανάλωση υδρογόνου	128
Παρ. Γ.1. Πρωτογενή αποτελέσματα κατανάλωσης υδρογόνου για υδρογονο-επεξεργασία HCGO/Diesel Auto.....	128
Παρ. Γ.2. Πρωτογενή αποτελέσματα κατανάλωσης υδρογόνου για υδρογονοεπεξεργασία των Mild-Hydrotreated HCGO/Diesel Auto	139
Παράρτημα Δ: Πρωτογενή αποτελέσματα από τις μετρή-σεις του Χημείου των Ελληνικών Πετρελαίων, Διυλι-στηρίου Ασπροπύργου Α.Ε.	147

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1: Τυπικές ιδιότητες του πετρελαϊκού κλάσματος Heavy Gas Oil	4
Πίνακας 2: Κατανομή των χημικών ομάδων του HGO σύμφωνα με ανάλυση σε Liquid Chromatography-MS.....	6
Πίνακας 3: Αποτελέσματα μοριακής δομής των κορεσμένων ενώσεων του HCGO	8
Πίνακας 4 και Πίνακας 5: Αποτελέσματα μοριακής δομής των μονο και δι-αρωματικών ενώσεων (αριστερά και δεξιά) του HCGO	8
Πίνακας 6 και Πίνακας 7: Αποτελέσματα μοριακής δομής των τρι και τετρα-αρωματικών ενώσεων (αριστερά και δεξιά αντίστοιχα) του HCGO	8
Πίνακας 8 και Πίνακας 9: Αποτελέσματα μοριακής δομής των μονο και δι-πολικών ενώσεων αντίστοιχα του HCGO.....	9
Πίνακας 10: Ιδιότητες Diesel Auto από τις αναλύσεις του Χημείου των Ελληνικών Πετρελαίων, διυλιστήριο Ασπροπύργου Α.Ε.	51
Πίνακας 11: Σύνοψη διαδικασίας θείωσης και σταθεροποίησης του καταλύτη	54
Πίνακας 12: Ιδιότητες του μείγματος HCGO-Diesel Auto (25%) από τις αναλύσεις του Χημείου των Ελληνικών Πετρελαίων, διυλιστήριο Ασπροπύργου Α.Ε.....	60
Πίνακας 13: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων αποθείωσης της πρώτης σειράς πειραμάτων	61
Πίνακας 14: Ιδιότητες αρχικού μείγματος HCGO/Diesel Auto (25%)	62
Πίνακας 15: Ιδιότητες τελικού προϊόντος από την υδρογονοεπεξεργασία μείγματος HCGO/Diesel Auto (25%) με καταλύτη NiMo/γ-Al ₂ O ₃	63
Πίνακας 16: Περιεκτικότητα σε αρωματικά των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων του μείγματος HCGO/Diesel Auto (25%)	64
Πίνακας 17: Πρότυπα πειράματα σε συνθήκες 270 °C και 290 °C αντίστοιχα 40 bar και WHSV 1 h ⁻¹ για καταλύτη NiMo/γ- Al ₂ O ₃	65
Πίνακας 18: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων αποθείωσης της δεύτερης σειράς πειραμάτων	68
Πίνακας 19: Ιδιότητες Mild-Hydrotreated HCGO/Diesel Auto (25%) στους 270°C και 290°C	69

Πίνακας 20: Ιδιότητες τελικών προϊόντων από την υδρογονοεπεξεργασία των Mild-Hydrotreated HCGO/Diesel Auto (25%) στους 270°C και 290°C με καταλύτη NiMo/γ-Al ₂ O ₃ .	69
Πίνακας 21: Περιεκτικότητα σε αρωματικά των υδρονοεπεξεργασμένων προϊόντων των Mild-Hydrotreated HCGO/Diesel Auto (25%) στους 270°C και 290°C	70
Πίνακας 22: Πρότυπα πειράματα σε συνθήκες 370 °C αντίστοιχα 40 bar και WHSV 1 h ⁻¹ για καταλύτη NiMo/γ- Al ₂ O ₃ .	71
Πίνακας 23: Συγκεντρωτικός πίνακας των πειραμάτων της πρώτης σειράς που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη της τάξης των αντιδράσεων αποθείωσης, απαζώτωσης και κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων	76
Πίνακας 24: Ενέργεια ενεργοποίησης αντίδρασης αποθείωσης για την πρώτη σειρά πειραμάτων .	78
Πίνακας 25: Συγκεντρωτικός πίνακας των πειραμάτων της δεύτερης σειράς που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη της τάξης των αντιδράσεων αποθείωσης, απαζώτωσης και κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων	80
Πίνακας 26: Ενέργεια ενεργοποίησης αντίδρασης αποθείωσης για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων	82
Πίνακας 27: Ενέργεια ενεργοποίησης αντίδραση απαζώτωσης για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων .	84
Πίνακας 28: Συγκεντρωτικός πίνακας μελέτης κινητικών παραμέτρων (1)	86
Πίνακας 29: Συγκεντρωτικός πίνακας μελέτης κινητικών παραμέτρων (2)	88
Πίνακας 30: Αποτελέσματα καταναλώσεων υδρογόνου για κάθε πείραμα	89
Πίνακας 31: Συγκεντρωτικός πίνακας των πειραμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη της ανάσχεσης του ρυθμού της αντίδρασης αποθείωσης	91
Πίνακας 32: Αποτελέσματα κινητικών σταθερών υδρογονοαποθείωσης για κάθε πείραμα, σύνθετο κινητικό μοντέλο 1	92
Πίνακας 33: Μεταβολή της τιμής της σταθεράς προσρόφησης H ₂ S και του H ₂ συναρτήσει της T για το κινητικό μοντέλο 1	94
Πίνακας 34: Υπολογισμός μερικής πίεσης H ₂ S και k' για το κινητικό μοντέλο 1	94
Πίνακας 35: Αποτελέσματα πειραματικών και υπολογιστικών τιμών συγκεντρώσεων θείου και σφάλμα μεταξύ τους για το σύνθετο κινητικό μοντέλο 1	96
Πίνακας 36: Μεταβολή της τιμής της σταθεράς προσρόφησης του H ₂ S και της τάξης αντίδρασης του H ₂ συναρτήσει της T για το κινητικό μοντέλο 2	99
Πίνακας 37: Υπολογισμός μερικής πίεσης H ₂ S και k' για κινητικό μοντέλο 2	99
Πίνακας 38: Αποτελέσματα πειραματικών και υπολογιστικών τιμών συγκεντρώσεων θείου και σφάλμα μεταξύ τους για το σύνθετο κινητικό μοντέλο 2	100
Πίνακας 39: Συγκεντρωτικός πίνακας μελέτης ανάσχεσης ρυθμού της αντίδρασης απόθιωσης ..	102

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1: Φάσματα NMR του ^{13}C για HGO.....	5
Εικόνα 2: Φάσματα NMR του ^1H για HGO.	5
Εικόνα 3: Χημική σύσταση και δομή Heavy Coker Gas Oil σύμφωνα με ανάλυση υγρής χρωματογραφίας HPLC.	6
Εικόνα 4: Μοριακή δομή και μοριακά βάρη των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στην τροφοδοσία Heavy Coker Gas Oil.	7
Εικόνα 5: Διάγραμμα ροής τυπικής μονάδας Delayed Coking.	12
Εικόνα 6: Ποσοστά συστατικών πετρελαϊκού coke/green coke που παράγεται από τη μονάδα Delayed Coking καθώς και του αναβαθμισμένου coke/calcined coke που χρησιμοποιείται για την παραγωγή αλουμινίου.....	13
Εικόνα 7: Απλοποιημένο διάγραμμα διεργασίας Fluid Coking.....	14
Εικόνα 8: Απλοποιημένο διάγραμμα διεργασίας FlexiCoking.	16
Εικόνα 9: Σύγκριση οικονομικών αποτελεσμάτων τεχνολογιών Delayed Coking - Fluid Coking σε επεξεργασία βαρέων πετρελαϊκών κλασμάτων.....	17
Εικόνα 10: Αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης.	19
Εικόνα 11: Αντιδράσεις υδρογονοαπαζώτωσης 20	20
Εικόνα 12: Αντιδράσεις κορεσμού ολεφίνων και αρωματικών ενώσεων 20	20
Εικόνα 13: Σχηματική απεικόνιση αντιδραστήρων σταθερής κλίνης (ομορορή υγρού-αερίου και αντιρορή υγρού-αερίου), αιωρήματος και φυσαλίδων.	25
Εικόνα 14: Είδη ροής υγρού κατά τη λειτουργία κατωροής σε ένα αντιδραστήρα διαβρεχόμενης κλίνης.	28
Εικόνα 15: Τυπικά σχήματα καταλυτικών σωματιδίων.	32
Εικόνα 16: Τυπικές τιμές ιδιοτήτων του Green Coke με προδιαγραφές καύσιμης ύλης.	37
Εικόνα 17: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής διεργασίας παραγωγής Calcined Coke από Green Coke.	37
Εικόνα 18: Τυπικές τιμές ιδιοτήτων Calcined Coke για χρήση σε ανόδους άνθρακα.	38

Ευρετήριο Σχημάτων

Σχήμα 1: Σύνδεση λόγου H/C και μέσου αριθμού ατόμων άνθρακα ανά μόριο για τα κύρια πετρελαϊκά κλάσματα που παράγονται σε ένα διυλιστήριο.	18
Σχήμα 2: Κατανάλωση υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία διαφορετικών διυλιστηριακών κλασμάτων.	21
Σχήμα 3: Απλουστευμένο διάγραμμα ροής της διεργασίας Hydrotreating-Hydrode-sulfurization των βαρέων κλασμάτων Gasoil.	22
Σχήμα 4: Σύγκριση ex-situ και in-situ προθείωσης του καταλύτη	33
Σχήμα 5: Τυπικές καμπύλες απενεργοποίησης του καταλύτη και όρια κύκλου λειτουργίας για της εφαρμογές υδρογονοεπεξεργασίας.	34
Σχήμα 6: Επίδραση περιεχόμενων μετάλλων τροφοδοσίας στην απενεργοποίηση του καταλύτη....	34
Σχήμα 7: Διάγραμμα ροής εργαστηριακής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία.	39
Σχήμα 8: Επίπεδα πλήρωσης του αντιδραστήρα για καταλύτη NiMo/γ-Al ₂ O ₃ της παρούσας διπλωματικής εργασίας.	50
Σχήμα 9: Χρονοδιάγραμμα θείωσης που ακολουθήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία.	54
Σχήμα 10: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης αποθείωσης για 270 °C.	77
Σχήμα 11: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης αποθείωσης για 290 °C.	77
Σχήμα 12: Διάγραμμα Arrhenius της αντίδρασης αποθείωσης HCGO/Diesel Auto για υδρογονοεπεξεργασία 270→290°C.	78
Σχήμα 13: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης απαζώτωσης για 280°C.	79
Σχήμα 14: Αδυναμία προσαρμογής πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση των αντιδράσεων κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων για 280 °C.	79
Σχήμα 15: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης αποθείωσης για 370 °C, PRODUCT 270.	81
Σχήμα 16: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης αποθείωσης για 370 °C, PRODUCT 290.	81

Σχήμα 17 και Σχήμα 18: Διαγράμματα Arrhenius της αντίδρασης αποθείωσης για υδρογονοεπεξεργασία PRODUCT 270 και PRODUCT 290 σε $270 \rightarrow 370^\circ\text{C}$ και $290 \rightarrow 370^\circ\text{C}$	82
Σχήμα 19: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης απαζώτωσης για 370°C , PRODUCT 270.	83
Σχήμα 20: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης απαζώτωσης για 370°C , PRODUCT 290.	83
Σχήμα 21 και Σχήμα 22: Διαγράμματα Arrhenius της αντίδρασης απαζώτωσης για υδρογονοεπεξεργασία PRODUCT 270 και PRODUCT 290 σε $270 \rightarrow 370^\circ\text{C}$ και $290 \rightarrow 370^\circ\text{C}$	84
Σχήμα 23: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση των αντιδράσεων κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων για 370°C , PRODUCT 270.	85
Σχήμα 24: Αδυναμία προσαρμογής πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση των αντιδράσεων κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων για 370°C , PRODUCT 290	85
Σχήμα 25: Επίδραση αέριας παροχής H_2 στον ρυθμό αποθείωσης του HCGO.	94
Σχήμα 26: Υπολογισμός παραμέτρου K' και περαιτέρω αριστοποίησή της για θερμοκρασία λειτουργίας 270°C , σύνθετο κινητικό μοντέλο 1.....	95
Σχήμα 27: Υπολογισμός παραμέτρου K' και περαιτέρω αριστοποίησή της για θερμοκρασία λειτουργίας 290°C , σύνθετο κινητικό μοντέλο 1.....	96
Σχήμα 28: Parity Chart μεταξύ πειραματικών και υπολογιστικών συγκεντρώσεων θείου για θερμοκρασία λειτουργίας 270°C (παραμέτροι WHSV και πίεση λειτουργίας, P_{H_2}) - σύνθετο κινητικό μοντέλο 1.	97
Σχήμα 29: Parity Chart μεταξύ πειραματικών και υπολογιστικών συγκεντρώσεων θείου για θερμοκρασία λειτουργίας 290°C (παραμέτροι WHSV και πίεση λειτουργίας, P_{H_2}) - σύνθετο κινητικό μοντέλο 1.	97
Σχήμα 30: Υπολογισμός παραμέτρου K' και περαιτέρω αριστοποίησή της για θερμοκρασία λειτουργίας 270°C , σύνθετο κινητικό μοντέλο 2.....	100
Σχήμα 31: Υπολογισμός παραμέτρου K' και περαιτέρω αριστοποίησή της για θερμοκρασία λειτουργίας 290°C , σύνθετο κινητικό μοντέλο 2.....	100
Σχήμα 32: Parity Chart μεταξύ πειραματικών και υπολογιστικών συγκεντρώσεων θείου για θερμοκρασία λειτουργίας 270°C (παραμέτροι WHSV και πίεση λειτουργίας, P_{H_2})- σύνθετο κινητικό μοντέλο 2.	101
Σχήμα 33: Parity Chart μεταξύ πειραματικών και υπολογιστικών συγκεντρώσεων θείου για θερμοκρασία λειτουργίας 290°C (παραμέτροι WHSV και πίεση λειτουργίας, P_{H_2})- σύνθετο κινητικό μοντέλο 2.	102

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Η συνεχής ανακάλυψη των νέων κοιτασμάτων αργού πετρελαίου παγκοσμίως προοιωνίζει μία τάση μείωσης της διαθεσιμότητας των συμβατικών κοιτασμάτων αργού πετρελαίου, η οποία αντισταθμίζεται από την αύξηση του αριθμού των κοιτασμάτων βαρέων αργών πετρελαίων. Η απόδοση των τελευταίων σε υγρά πετρελαϊκά κλάσματα μπορεί να αυξηθεί μέσω της αναβάθμισης των υπολειμμάτων της απόσταξης.

Παραδοσιακά, τα υπολείμματα αναμειγνύονταν με βαριάς μορφής καύσιμα, όπως το μαζούτ, το diesel θέρμανσης αλλά και την άσφαλτο. Όμως, η αγορά αυτή έχει συρρικνωθεί σε μεγάλο βαθμό τα τελευταία χρόνια εξαιτίας των αυστηρών περιβαλλοντικών νομοθεσιών, οι οποίες έχουν θεσμοθετηθεί για τα καύσιμα κίνησης και συγκεκριμένα τα αυστηρά πρότυπα που οφείλουν να τηρούνται σε χαμηλή περιεκτικότητα θείου στα καύσιμα. Συνεπώς, η βιομηχανία διύλισης έχει στρέψει το ενδιαφέρον της σε διεργασίες μετατροπής/αναβάθμισης των υπολειμμάτων. Οι επιλογές που χρησιμοποιούνται σε εμπορική κλίμακα τις τελευταίες δεκαετίες είναι δύο: οι θερμικές διεργασίες, επονομαζόμενες και ως διεργασίες απορρίψεως άνθρακα και οι διεργασίες υδρογονοεπεξεργασίας ή αλλιώς διεργασίες προσθήκης υδρογόνου. Τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερα έχουν προταθεί μέθοδοι συνδυασμού των δύο παραπάνω διεργασιών που αποσκοπούν σε αύξηση της απόδοσης σε ελαφρύτερα πετρελαϊκά κλάσματα.

Οι πιο διαδεδομένες διεργασίες απορρίψεως άνθρακα είναι τέσσερις: Visbreaking, Delayed-, Fluid- και Flexi-Coking. Από την άλλη, οι διεργασίες υδρογονοεπεξεργασίας διακρίνονται από τις συνθήκες λειτουργίας, την ποσότητα υδρογόνου και τον τύπο καταλύτη που χρησιμοποιούνται σε Hydrotreating και Hydrocracking. Σε σύγκριση με τις θερμικές, οι διεργασίες προσθήκης υδρογόνου είναι πιο ευέλικτες παρέχοντας υψηλότερες αποδόσεις σε υγρά πετρελαϊκά κλάσματα, τα οποία είναι φιλικότερα προς το περιβάλλον. Στις διεργασίες υδρογονοεπεξεργασίας χρησιμοποιούνται σήμερα σε ευρεία κλίμακα διάφοροι τύποι καταλυτικών αντιδραστήρων, οι πιο δεδομένοι από αυτούς είναι οι αντιδραστήρες σταθερής-, κινούμενης και ρευστοαιωρούμενης κλίνης.

Παρά της ομοιότητας, η υδρογονοεπεξεργασία βαρέων πετρελαϊκών κλασμάτων διαφέρει σημαντικά από αυτή των ελαφριών κλασμάτων. Αυτό ανακύπτει από την πολυπλοκότητα του μείγματος των υδρογονανθράκων, οι οποίοι αποτελούνται από ακόρεστα ασφαλούχα μόρια υψηλού μοριακού βάρους αλλά και από πολλές ετεροατομικές ενώσεις αζώτου, θείου και οξυγόνου. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι η παρουσία πληθώρας αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την διεργασία υδρογονοκατεργασίας. Οι πιο σημαντικές από αυτές είναι οι αντιδράσεις υδρογόνωσης, υδρογονοαποθείωσης (HDS), υδρογονοαπαζώτωσης (HDN) και υδρογονοαπομετάλλωσης. Επομένως, ο σχεδιασμός του εκάστοτε καταλύτη είναι ιδιαίτερα σημαντικός στις

διεργασίες προσθήκης υδρογόνου. Παράμετροι όπως η διάμετρο και ο όγκος των πόρων του καταλύτη αλλά και το σχήμα και το μέγεθος των καταλυτικών σωματιδίων παίζουν πρωταρχικό ρόλο στην αποτελεσματική λειτουργία της διεργασίας. Ακόμα, ιδιαίτερα σημαντική είναι η ανθεκτικότητα του καταλύτη σε φαινόμενα απενεργοποίησης που οφείλονται κυρίως στην παρουσία πετρελαϊκού coke, το οποίο αποτελεί το κύριο παραπροϊόν των παραπάνω αντιδράσεων, καθώς και στις αποθέσεις μετάλλων. Ο μεγάλος αυτός αριθμός παραμέτρων, οι οποίες εμπλέκονται κατά τη διάρκεια παρασκευής των καταλυτών, έχει ως άμεση συνέπεια το κόστος των καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας βαρέων τροφοδοσιών να είναι πολύ μεγαλύτερο από το αντίστοιχο για την υδρογονοεπεξεργασία των ελαφριών τροφοδοσιών που προέρχονται από συμβατικά κοιτάσματα αργού πετρελαίου.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, πρέπει να τονιστεί η σημασία των συνθηκών που εφαρμόζονται κατά τη διάρκεια της παρασκευής του καταλύτη, καθώς και των συνθηκών λειτουργίας της εκάστοτε μονάδας υδρογονοεπεξεργασίας, ώστε να παρατείνεται ο κύκλος ζωής της δραστηριότητας του καταλύτη και κατά συνέπεια να παραμένει σε υψηλά επίπεδα η απόδοση σε ελαφρύτερα πετρελαϊκά κλάσματα.

Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολείται με τη μελέτη των συνθηκών λειτουργίας μονάδας ήπιας υδρογονοεπεξεργασίας (Hydrotreating) με σκοπό την εύρεση του βέλτιστου συνδυασμού των μονάδων θερμικής διεργασίας Flexi-Coking και διεργασίας έντονης υδρογόνωσης Hydrocracking. Συγκεκριμένα, μελετάται η εγκατάσταση μονάδας ήπιας υδρογονοεπεξεργασίας μεταξύ των δύο παραπάνω μονάδων προκειμένου να επιτευχθεί ομαλή μετάβαση του προϊόντος της πρώτης (Flexi-Coking) στη δεύτερη (Hydrocracking) χωρίς τη δημιουργία αντιδράσεων εναπόθεσης coke και απενεργοποίησης, οι οποίες έχουν ως άμεση συνέπεια τη μείωση της συνολικής απόδοσης των μονάδων.

Κεφάλαιο 2

Coker Gas Oil

2.1. Ορισμός

Κατά τις διεργασίες θερμικής πυρόλυσεως (Thermal Cracking) και συγκεκριμένα στις μονάδες Coking παράγεται πληθώρα προϊόντων μαζί με την παραγωγή coke. Τα σημαντικότερα προϊόντα, τα οποία υπόκεινται σε περαιτέρω επεξεργασία ώστε να παραχθούν εμπορεύσιμα τελικά προϊόντα (βενζίνη, diesel κ.α.) είναι τα εξής: 11 κ.β.% αέριο προϊόν βουτάνιο (reactor gas C_4), 15-20 κ.β.% Coker Naphta, 12-14 κ.β.% Light Coker Gas Oil και 35-36 κ.β.% Heavy Coker Gas Oil. Επομένως, το Coker Gasoil αποτελεί το βασικότερο προϊόν των μονάδων Coking με συνολικό ποσοστό που φτάνει το 50%. Όπως ήδη αναφέρθηκε, το Coker Gas Oil ταξινομείται περαιτέρω σε Light και Heavy Coker Gas Oil. Το Light Coker Gas Oil αποτελεί ένα πλευρικό προϊόν των μονάδων Coking, το οποίο χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία στις μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης (Fluid Catalytic Cracking), υδρογονοεπεξεργασίας (Hydrocracking Units), καθώς και στις πετροχημικές μονάδες (Petrochemical Units). Το Heavy Coker Gas Oil αποτελεί το προϊόν πυθμένα των μονάδων Coking, είναι το κύριο προϊόν των μονάδων αυτών αλλά και το πιο βαρύ τους. Χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία στις μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης και υδρογονοεπεξεργασίας και μπορεί να λειτουργήσει και ως καύσιμη ύλη στους φούρνους και στους λέβητες των διυλιστηρίων. ^[1]

Σύνηθες φαινόμενο στη βιβλιογραφία είναι η σύγχυση του όρου Heavy Coker Gas Oil (HCGO) και του όρου Coker Heavy Gas Oil ή χάριν συντομίας Heavy Gas Oil (HGO). Στις επόμενες δύο υποενότητες γίνεται μία προσπάθεια αποσαφήνισης των δύο διαφορετικών μιγμάτων υδρογονάνθρακα μέσω μιας εκτενούς ανάλυσης της μοριακής δομής και των ιδιοτήτων τόσο του Heavy Gas Oil όσο και του Heavy Coker Gas Oil. Τέλος, πρέπει να επισημανθεί ότι τα πειράματα της εν λόγω διπλωματικής πραγματοποιήθηκαν με τροφοδοσία διυλιστηριακού Heavy Coker Gas Oil (HCGO), προϊόντος της μονάδας Flexicoking των Ελληνικών Πετρελαίων, διυλιστήριο Ελευσίνας Α.Ε..

2.1.1. Μοριακή ανάλυση και δομή Heavy Gas Oil

Το Heavy Gas Oil ή εν συντομία HGO έχει ορισμένα μοναδικά χαρακτηριστικά, τα οποία συνοψίζονται στον Πίνακα 1. Καταρχάς, μία τυπική τιμή της συγκέντρωσης του HGO είναι 1.1, δηλαδή ξεπερνά την μονάδα λόγω του υψηλού περιεχομένου σε αρωματικές ενώσεις. Επίσης περιέχει υψηλά ποσοστά σε ετεροάτομα και συγκεκριμένα άτομα θείου και αζώτου. Όπως είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία αλλά και από πειράματα, οι καταλύτες παρουσιάζουν ευαισθησία σε ετεροατομικές ενώσεις οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν απενεργοποίηση ή και δηλητηριασμό του καταλύτη. ^[2]

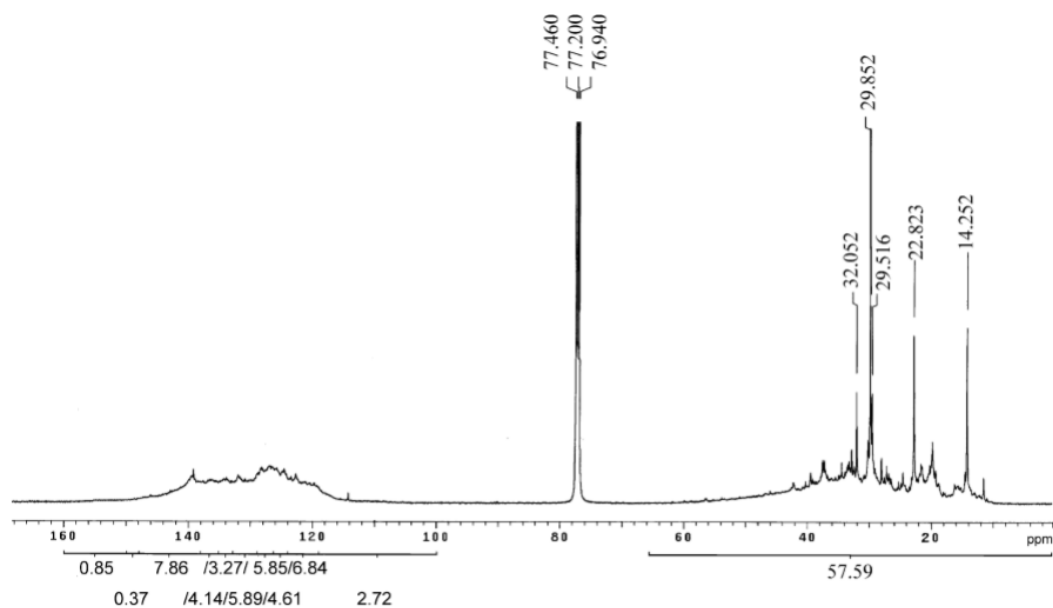
Πίνακας 1: Τυπικές ιδιότητες του πετρελαϊκού κλάσματος *Heavy Gas Oil*.^[2]

Properties	Data
Density (g/cm ³ at 20 °C)	1.103
<i>Elemental analysis (wt%)</i>	
Carbon	84.10
Hydrogen	10.61
Sulphur	5.03
Nitrogen	0.55
H/C	1.46
Average molecular weight (VOP method)	360

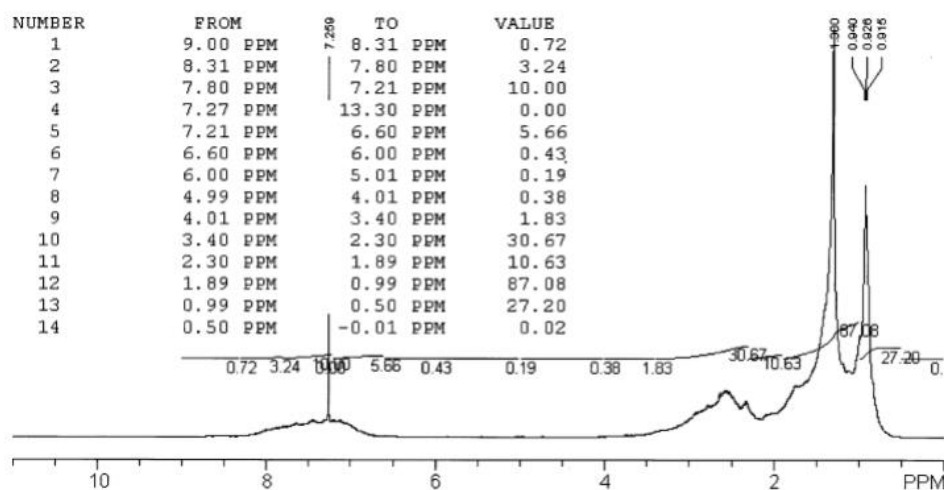
Ένα πετρελαϊκό δείγμα είναι ένα αρκετά σύνθετο μείγμα, η δομή του οποίου μπορεί να καθοριστεί με μεθόδους φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (nuclear magnetic spectrometry – NMR), φασματοσκοπίας υπέρυθρου και μάζας (infra red – IR , mass spectrometry – MS). Οι παραπάνω μέθοδοι παρέχουν αναλυτικότερες πληροφορίες για τη μοριακή δομή σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους. Όμως, η μέθοδος φασματοσκοπίας NMR έχει γίνει η πιο διαδεδομένη μέθοδος «χαρτογράφησης» της χημικής δομής των βαρέων υδρογονανθράκων, δεδομένου ότι οι χημικές μετατοπίσεις στους πυρήνες άνθρακα ή υδρογόνου είναι διαφορετικές.

Στις Εικόνες 1 και 2 παρουσιάζονται τα φάσματα NMR του ¹H και ¹³C, τα οποία ελήφθησαν από σχετική βιβλιογραφία για HGO. Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα που μελετήθηκαν ελήφθησαν από τα κοιτάσματα της Athabasca, στην βορειοανατολική Alberta στον Καναδά. Τα συγκεκριμένα υπόγεια κοιτάσματα υδρογονανθράκων αποτελούνται κατά το πλείστον από ιδιαίτερα βαρείς υδρογονάνθρακες και μεγάλες ποσότητες πίσσας. Το κοιτάσμα της Athabasca θεωρείται το μεγαλύτερο γνωστό reservoir πολύ βαρέος αργού πετρελαίου (crude bitumen reservoir) παγκοσμίως και το μεγαλύτερο κοιτάσμα ερήμου (oil sand) της περιοχής Alberta, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα κοιτάσματα, Peace River και Cold Lake. Πρέπει να τονιστεί ότι τα φάσματα διαφορετικών χημικών μεταθέσεων αντιστοιχούν σε σήματα διαφορετικών χημικών ομάδων άνθρακα και υδρογόνου.

Ακόμα, στην ίδια επιστημονική βιβλιογραφία πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις των χημικών ομάδων που περιέχει το HGO με τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας μάζας (liquid chromatography (LC)- MS measurement). Η κατανομή των χημικών ομάδων του HGO παρουσιάζεται στον Πίνακα 2. Το περιεχόμενο σε παραφινικούς υδρογονάνθρακες είναι μόνο 1.9 %, το συνολικό περιεχόμενο σε ναφθενικούς είναι 19.1%, ενώ το συνολικό περιεχόμενο σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες μονών και διπλών δακτυλίων φτάνει το 43.1%.^[2]

Fig. 1. NMR ^{13}C spectrum of HGO.**Εικόνα 1:** Φάσματα NMR του ^{13}C για HGO.^[2]

A. Duan et al. / Journal of Molecular Structure 734 (2005) 89–97

**Εικόνα 2:** Φάσματα NMR του ^1H για HGO.^[2]

Πίνακας 2: Κατανομή των χημικών ομάδων του HGO σύμφωνα με ανάλυση σε Liquid Chromatography-MS.^[2]

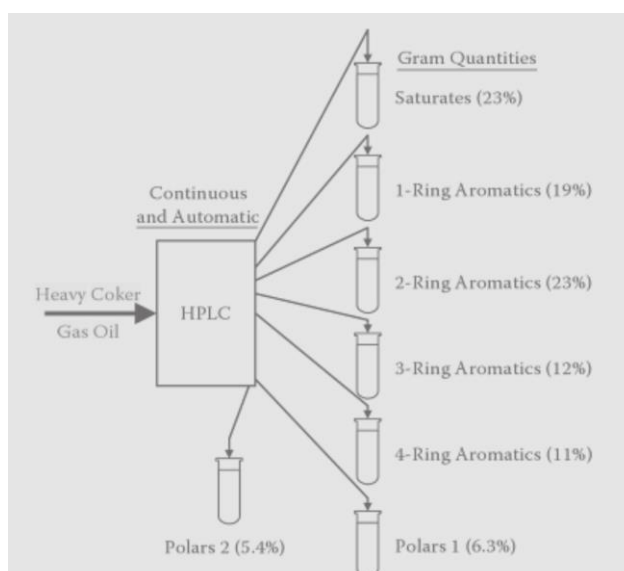
Compositions	Contents (wt%)
Chain paraffin	1.9
<i>No. of naphthene</i>	
1	3.3
2	5.3
3	4.5
4	2.6
5	1.9
6	1.5
Total	19.1
<i>No. of aromatic</i>	
1	20.1
2	19.6
3	2.6
4	0.4
5	0.4
Benzothiophene	6.2
Dibenzothiophene	5.8
Naphthbenzothiophene	0.5
Total	12.5
Unknown aromatics	0.2

2.1.2. Μοριακή ανάλυση και δομή Heavy Coker Gas Oil

Το Heavy Coker Gas Oil, όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 2.1.1, είναι το βασικό προϊόν των διεργασιών θερμικής πυρολύσεως Coking. Επομένως, η βασική διαφορά μεταξύ των δύο μιγμάτων υδρογονανθράκων HCGO και HGO είναι ότι το πρώτο αποτελεί προϊόν διωλισταριακής διεργασίας ενώ το δεύτερο αποτελεί μείγμα πολύ βαρέων υδρογονανθράκων αργού πετρελαίου που διωλίζεται από το υπέδαφος τόσο των χερσαίων εκτάσεων όσο και των ωκεανών.

Στη διπλανή εικόνα 3 παρουσιάζεται η χημική σύσταση και η δομή του Heavy Coker Gas Oil σύμφωνα με σχετική βιβλιογραφία.^[3]

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων υγρής χρωματογραφίας HPLC με σκοπό τον υπολογισμό του ποσοστού σε κορεσμένες, αρωματικές και πολικές ενώσεις, τη χημική δομή κάθε ομάδας, τα αντίστοιχα μοριακά βάρη, καθώς και τα κ.β.% σε υδρογόνο και άνθρακα.



Εικόνα 3: Χημική σύσταση και δομή Heavy Coker Gas Oil σύμφωνα με ανάλυση υγρής χρωματογραφίας HPLC.^[3]

Οι Εικόνες 4 παρουσιάζουν τη μοριακή δομή και τα μοριακά βάρη των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στην τροφοδοσία Heavy Coker Gas Oil. Συγκεκριμένα, βρέθηκαν κορεσμένες ενώσεις, ενώσεις μονο-αρωματικών, δι-αρωματικών, τρι-αρωματικών, τετρα-αρωματικών δακτυλίων, καθώς επίσης και μονο-πολικές και δι-πολικές ενώσεις. [3]

<p><u>1-Ring Aromatics</u></p> <div data-bbox="92 533 287 638"> <p>I $C_{20}H_{32}$ MW = 272.5</p> </div> <div data-bbox="466 555 667 638"> <p>II $C_{13}H_{20}S$ MW = 208.4</p> </div>	<p><u>2-Ring Aromatics</u></p> <div data-bbox="901 593 1141 683"> <p>I $C_{21}H_{30}S$ MW = 314.5</p> </div> <div data-bbox="1204 470 1396 660"> <p>II $C_{27}H_{38}$ MW = 362.6</p> </div>
<p><u>Saturates</u></p> <div data-bbox="63 974 239 1064"> <p>I $C_{28}H_{56}$ MW = 392.7</p> </div> <div data-bbox="263 974 438 1064"> <p>II $C_{25}H_{50}$ MW = 350.6</p> </div> <div data-bbox="462 952 638 1064"> <p>III $C_{29}H_{52}$ MW = 400.7</p> </div> <div data-bbox="662 952 837 1064"> <p>IV $C_{29}H_{52}$ MW = 400.7</p> </div>	<p><u>3-Ring Aromatics</u></p> <div data-bbox="853 952 1125 1086"> <p>I $C_{20}H_{22}S$ MW = 294.4</p> </div> <p><u>4-Ring Aromatics</u></p> <div data-bbox="1157 952 1476 1086"> <p>I $C_{24}H_{26}S$ MW = 346.5</p> </div>
<p><u>Polars 2</u></p> <div data-bbox="135 1288 438 1422"> <p>I $C_{24}H_{27}N$ MW = 329.5</p> </div> <div data-bbox="454 1288 758 1422"> <p>II $C_{22}H_{24}O_2S$ MW = 352.5</p> </div> <div data-bbox="135 1534 438 1668"> <p>III $C_{22}H_{26}O$ MW = 306.4</p> </div> <div data-bbox="454 1534 758 1668"> <p>IV $C_{20}H_{23}SN$ MW = 311.4</p> </div>	<p><u>Polars 1</u></p> <div data-bbox="901 1265 1252 1444"> <p>I $C_{24}H_{22}S$ MW = 392.5</p> </div> <div data-bbox="901 1444 1252 1579"> <p>II $C_{24}H_{24}S$ MW = 344.5</p> </div> <div data-bbox="901 1601 1252 1780"> <p>III $C_{24}H_{23}N$ MW = 325.4</p> </div>

Εικόνα 4: Μοριακή δομή και μοριακά βάρη των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στην τροφοδοσία Heavy Coker Gas Oil. [3]

Οι Πίνακες 3, 4, 5, 6, 7, 8 και 9 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα των ανωτέρω ενώσεων σε ποσοστό % σε αρωματικά και κανονικά μόρια υδρογόνου (%arom. H, H wt%), ποσοστό % σε αρωματικά και κανονικά μόρια άνθρακα (%arom. C, C wt%), το λόγο υδρογόνου προς άνθρακα (H/C atomic), καθώς επίσης και τα ποσοστά κ.β.% σε θείο, άζωτο και οξυγόνο, τα τελευταία δύο όπου υπάρχουν.^[3]

Πίνακας 3: Αποτελέσματα μοριακής δομής των κορεσμένων ενώσεων του HCGO.^[3]

Property	Structure I	Structure II	Structure III	Structure IV	.3I + .25II + .25III + .2IV Composite	Measured
% Arom. H	0.0	0.0	1.92	0.0	0.48	0.5
% Arom. C	0.0	8.0	20.7	20.7	11.3	11.4
H, wt%	14.37	13.88	13.08	13.08	13.67	13.63
C, wt%	85.63	86.12	86.92	86.92	86.33	85.66
H/C atomic	2.00	1.92	1.79	1.79	1.88	1.90

Πίνακας 4 και Πίνακας 5: Αποτελέσματα μοριακής δομής των μονο και δι-αρωματικών ενώσεων (πάνω και κάτω αντίστοιχα) του HCGO.^[3]

Property	Structure I	Structure II	.75I + .25II Composite	Measured
% Arom. H	6.25	5.0	6.0	6.2
% Arom. C	30.0	30.8	30.2	30.6
H, wt%	11.84	9.68	11.30	11.27
C, wt%	88.15	74.94	84.84	85.04
H/C atomic	1.60	1.46	1.58	1.58
S, wt%	0.00	15.39	3.85	4.17

Property	Structure I	Structure II	I + II Composite	Measured
% Arom. H	10.0	7.89	8.9	9.6
% Arom. C	38.1	37.0	37.6	37.4
H, wt%	9.62	10.56	10.09	10.06
C, wt%	80.19	89.43	84.81	84.51
H/C atomic	1.42	1.41	1.42	1.42
S, wt%	10.19	0.0	5.10	4.67

Πίνακας 6 και Πίνακας 7: Αποτελέσματα μοριακής δομής των τρι και τετρα-αρωματικών ενώσεων (αριστερά και δεξιά αντίστοιχα) του HCGO.^[3]

Property	Structure	Measured
% Arom. H	23.5	22.7
% Arom. C	60.0	60.9
H, wt%	7.53	7.80
C, wt%	81.58	84.04
H/C atomic	1.10	1.11
S, wt%	10.89	8.23

Property	Structure	Measured
% Arom. H	7.56	7.50
% Arom. C	66.7	66.6
H, wt%	7.56	7.50
C, wt%	83.19	84.44
H/C atomic	1.08	1.06
S, wt%	9.25	8.06

Πίνακας 8 και Πίνακας 9: Αποτελέσματα μοριακής δομής των μονο και δι-πολικών ενώσεων (πάνω και κάτω αντίστοιχα) του HCGO.^[3]

Property	Structure I	Structure II	Structure III	Composite Average	Measured
% Arom. H	27.3	25.0	26.1	26.1	26.8
% Arom. C	66.7	66.7	66.7	66.7	67.1
H, wt%	6.47	7.02	7.12	6.87	6.75
C, wt%	84.16	83.69	88.58	85.48	83.70
H/C atomic	0.917	1.00	0.958	0.958	0.961
S, wt%	9.36	9.31	0.0	6.22	5.71
N, wt%	0.0	0.0	4.31	1.44	1.13

Property	Structure I	Structure II	Structure III	Structure IV	Composite Average	Measured
% Arom. H	22.2	16.7	19.2	17.4	18.9	18.2
% Arom. C	54.1	54.5	54.5	55.0	54.5	53.1
H, wt%	8.26	6.86	8.55	7.45	7.78	7.80
C, wt%	87.48	74.96	86.23	77.14	81.45	81.80
H/C atomic	1.12	1.09	1.18	1.15	1.14	1.14
S, wt%	0.00	9.10	0.00	10.30	4.85	4.52
N, wt%	4.25	0.00	0.00	4.50	2.19	2.80
O, wt%	0.00	9.08	5.22	0.00	3.58	3.80

Κεφάλαιο 3

Διεργασία Coking

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται εκτενώς οι διάφορες τεχνολογίες coking που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία σήμερα. Το συγκεκριμένο κεφάλαιο συμπεριλήφθηκε στην παρούσα διπλωματική, καθώς κρίθηκε απαραίτητη η κατανόηση της διεργασίας θερμικής πυρολύσεως, από την οποία προέρχεται το προς μελέτη προϊόν που χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία του εργαστηριακού αντιδραστήρα υδρογονοκατεργασίας.

3.1. Ορισμός

Το Coking ορίζεται ως η διεργασία μονάδας θερμικής πυρολύσεως του διυλιστηρίου κατά την οποία τα προϊόντα του πυθμένα της ατμοσφαιρικής και της υπό κενού απόσταξης «αναβαθμίζονται» σε προϊόντα μεγαλύτερης αξίας, παράγοντας παράλληλα σημαντική ποσότητα πετρελαϊκού coke. Μέχρι σήμερα, υπάρχουν τρεις διαφορετικές τεχνολογίες Coking: Delayed Coking, Fluid Coking και Flexicoking. Και οι τρεις τεχνολογίες αποτελούν φυσικές διεργασίες που πραγματοποιούνται σε πιέσεις ελαφρώς υψηλότερες της ατμοσφαιρικής και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 480°C, συνθήκες κατά τις οποίες η βαριά τροφοδοσία υφίσταται θερμικό Cracking, παράγοντας προϊόντα όπως η νάφθα και αφήνοντας πίσω ποσότητα πετρελαϊκού coke.

Όπως όλες οι δευτερογενείς μονάδες, έτσι και η διεργασία αυτή μπορεί να παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στα οικονομικά του διυλιστηρίου, λαμβάνοντας υπόψη το είδος και το κόστος του εκάστοτε αργού πετρελαίου που διαχειρίζεται το διυλιστήριο. Όσο η ποιότητα των αποθεμάτων αργού πετρελαίου, που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη στο διυλιστήριο, πέφτει τόσο οι διεργασίες coking αποκτούν πρωταρχικό ρόλο στην κάλυψη των αναγκών σε καύσιμα μεταφορών αλλά και στην αύξηση της παραγωγής των ποικίλων ειδών πετρελαϊκού coke.^[4]

3.2. Delayed Coking

Η τεχνολογία Delayed Coking είναι η κυρίαρχη στη συγκεκριμένη διεργασία, καταλαμβάνοντας το μεγαλύτερο μέρος της αγοράς παγκοσμίως και έχοντας εκτενή βιβλιογραφία τόσο πειραματικών όσο και θεωρητικών αποτελεσμάτων. Η τεχνολογία αυτή είναι σχετικά πιο φτηνή σε σύγκριση με τις υπόλοιπες δύο.

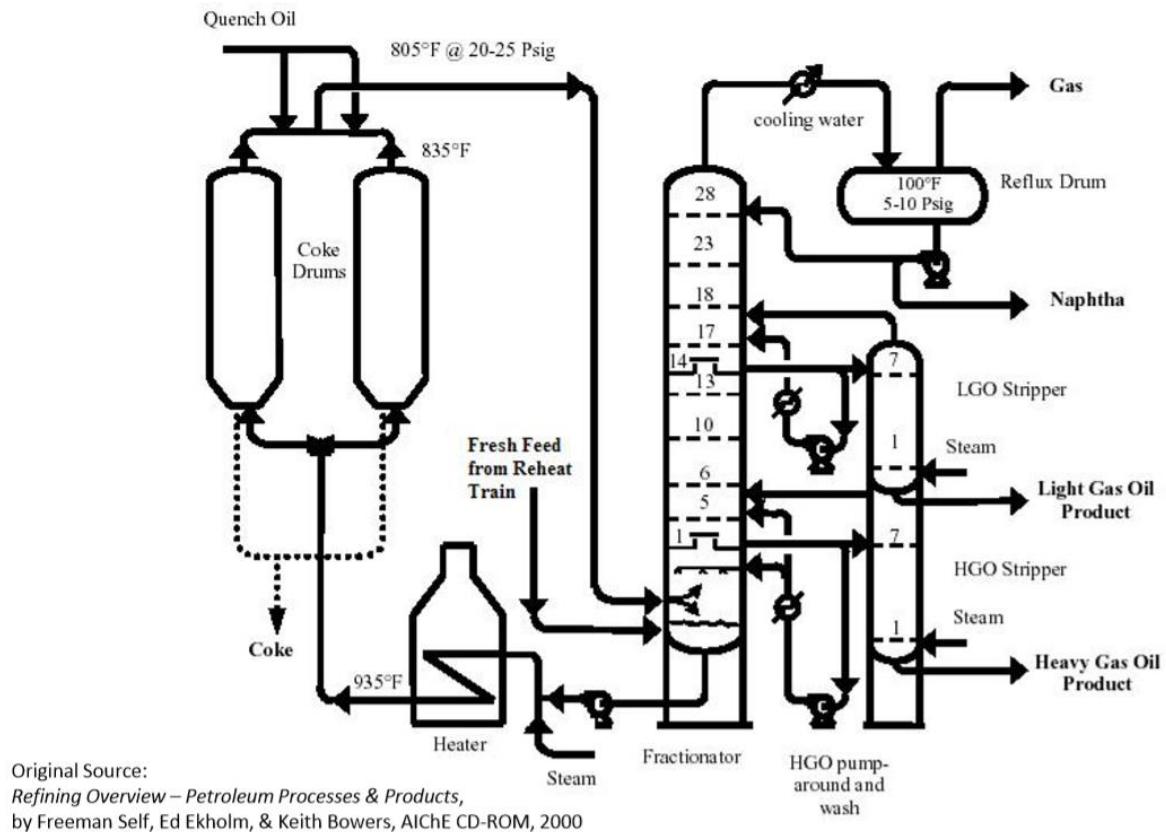
Το φάσμα της τροφοδοσίας του Delayed Coker είναι ευρύ, δουλεύοντας συγχρόνως αποδοτικά σε μεγάλες συγκεντρώσεις μετάλλων (νικέλιο και βανάδιο), θείου και ασφατενίων. Το μεγαλύτερο ποσοστό των μολυσματικών αυτών στοιχείων φεύγει μέσω του coke που παράγεται κατά τη

διεργασία. Η συνήθης τροφοδοσία της μονάδας delayed coking είναι το προϊόν πυθμένα της αποστάξεως υπό κενό, χωρίς να αποκλείεται και η δυνατότητα χρησιμοποίησης του προϊόντος πυθμένα της ατμοσφαιρικής αποστάξεως, όταν η τελευταία κριθεί ως οικονομικά αποδεκτή. Παρόλα αυτά, η επιλογή της εκάστοτε τροφοδοσίας βασίζεται αποκλειστικά στο συγκεκριμένο τύπο πετρελαϊκού coke που επιθυμεί το διυλιστήριο να παραχθεί τη συγκεκριμένη χρονική περίοδο.

Τα προϊόντα της μονάδας Delayed Coking ταξινομούνται σε στερεά και ελαφριά. Ως στερεά προϊόντα θεωρούνται οι διάφορες μορφές πετρελαϊκού coke, ενώ ως ελαφριά προϊόντα τόσο τα υγρά όσο και τα αέρια τελικά προϊόντα που παράγονται από τη στήλη διαχωρισμού (Fractionator) της εν λόγω διεργασίας. Αναλυτικότερα, στη στήλη διαχωρισμού παράγεται προϊόν κορυφής, το οποίο υφίσταται συμπύκνωση με αποτέλεσμα η αέρια φάση του να πηγαίνει στις διεργασίες επεξεργασίας αερίων ενώ η υγρή φάση του, δηλαδή η νάφθα, να επεξεργάζεται περαιτέρω στις μονάδες Hydrotreatment. Ακόμα, από τη στήλη διαχωρισμού παράγονται πλευρικά προϊόντα γνωστά και ως Light και Heavy Coker Gas Oils και από τον πυθμένα το υγρό προϊόν (Flash Zone Gas Oil) επιστρέφει στον φούρνο για να επεξεργαστεί από την αρχή. Τα πλευρικά προϊόντα συνεχίζουν στις μονάδες Hydrocracking ή/ και Fluid Catalytic Cracking (FCC) ενώ το προϊόν πυθμένα ανακυκλοφορεί στο φούρνο, με σκοπό να αυξήσει το ποσοστό του υγρού της διεργασίας αλλά κυρίως για να μειώσει τη συνολική παραγόμενη ποσότητα πετρελαϊκού coke.^[5]

Η συνολική ποιότητα των τελικών προϊόντων της διεργασίας Delayed Coking είναι από τις χαμηλότερες συγκριτικά με τις υπόλοιπες διεργασίες του διυλιστηρίου. Αυτός είναι και ο κύριος λόγος που όλα τα προϊόντα της υφίστανται περαιτέρω επεξεργασία σε λοιπές μονάδες. Επίσης, τα προϊόντα έχουν χαμηλά ποσοστά αρωματικών ενώσεων, αλλά υψηλό περιεχόμενο σε ολεφινικές ενώσεις και σε θείο, παρά το γεγονός ότι η πλειοψηφία των ετεροατόμων συγκεντρώνεται στο πετρελαϊκό coke, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.^[5]

Μία τυπική μονάδα Delayed Coking παρουσιάζεται στην Εικόνα 5 που ακολουθεί.



Εικόνα 5: Διάγραμμα ροής τυπικής μονάδας Delayed Coking.^[5]

Κοιτώντας το παραπάνω διάγραμμα της εν λόγω διεργασίας εύκολα διακρίνονται τα τρία κύρια στάδια, στα οποία αυτή είναι χωρισμένη. Τα στάδια, από δεξιά προς τα αριστερά, είναι τα εξής: στήλη διαχωρισμού (Fractionator), φούρνος (Heater) και δοχεία Coking (Coke Drums).

Περιγράφοντας συνοπτικά τη διεργασία, αρχικά «φρέσκια» υγρή τροφοδοσία εισάγεται στον πυθμένα της στήλης διαχωρισμού. Στη συνέχεια, η φρέσκια τροφοδοσία μαζί με το προϊόν Flash Gas Oil του πυθμένα περνούν στο φούρνο, όπου θερμαίνονται μέχρι τους 496°C, και από εκεί συνεχίζουν προς τα Coking Drums. Πρέπει να τονιστεί ότι οι αντιδράσεις θερμικής πυρολύσεως ξεκινούν ήδη από τους 426°C. Η υπέρθερμη κατάσταση επιτρέπει την πραγματοποίηση αργών αντιδράσεων πυρολύσεως, με αποτέλεσμα αυτές να συνεχίζονται και στα Coking Drums. Το ιδιαίτερο αυτό φαινόμενο, των αργών αντιδράσεων, προσδίδει και στη συγκεκριμένη διεργασία το όνομά της (DELAYED Coking). Ακόμα, κατά την καύση εισάγεται και ποσότητα ατμού προκειμένου να μειώσει τη μερική πίεση του υγρού υδρογονάνθρακα, να αυξήσει την εξάτμισή του και να διατηρήσει την υψηλή ταχύτητα του ρευστού. Κατά την έξοδο από τα Coking Drums οι αντιδράσεις πυρολύσεως λαμβάνουν τέλος και το υγρό, το οποίο έχει μετατραπεί σε αέριο φεύγει από την κορυφή των δοχείων και εισάγεται στη στήλη διαχωρισμού. Ο αριθμός των δοχείων είναι ζυγός με πιο συνήθη τη χρησιμοποίηση δύο ή τεσσάρων δοχείων. Η λειτουργία των Coking Drums είναι εναλλασσόμενη και αλληλένδετη, κατά την οποία το ένα δοχείο γεμίζει και παράγει αέριο προϊόν και Coke ενώ το άλλο πραγματοποιεί λειτουργία αποβολής του εναποτιθέμενου coke (Decoking Operation). Η αποβολή του πετρελαϊκού Coke πραγματοποιείται με εισαγωγή νερού υψηλής πίεσης

από την κορυφή και το Coke, το οποίο αποβάλλεται από τον πυθμένα, συλλέγεται σε σιλό και στη συνέχεια μεταφέρεται σε άλλες εγκαταστάσεις του διυλιστηρίου. ^[5]

Στη διπλανή Εικόνα 6 παρουσιάζονται τα ποσοστά των συστατικών του πετρελαϊκού coke/green coke που παράγεται από τη μονάδα Delayed Coking, καθώς και τα αντίστοιχα ποσοστά για το αναβαθμισμένο coke/calced coke που χρησιμοποιείται για την παραγωγή αλουμινίου. ^[5]

	Green Coke	Calcined Coke
Fixed carbon	86% - 92%	99.5%
Moisture	6% - 14%	0.1%
Volatile matter	8% - 14%	0.5%
Sulfur	1% - 6%	1% - 6%
Ash	0.25%	0.40%
Silicon	0.02%	0.02%
Nickel	0.02%	0.03%
Vanadium	0.02%	0.03%
Iron	0.01%	0.02%

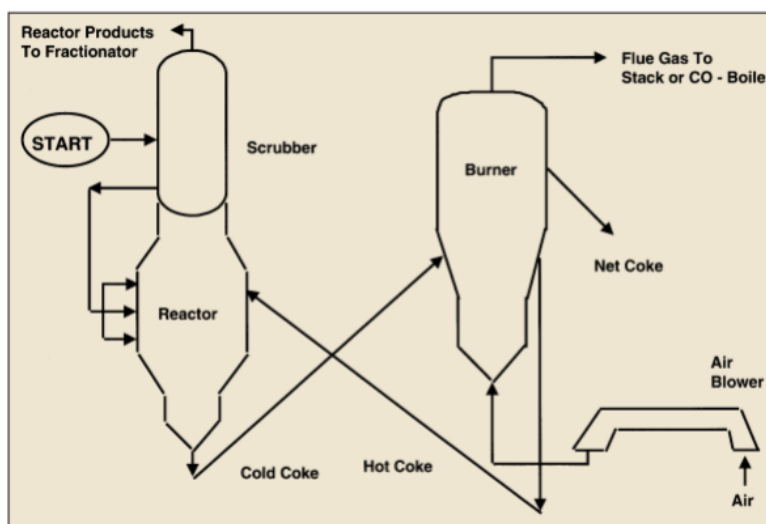
Εικόνα 6: Ποσοστά συστατικών πετρελαϊκού coke/green coke που παράγεται από τη μονάδα delayed coking, καθώς και του αναβαθμισμένου coke/calced coke που χρησιμοποιείται για την παραγωγή αλουμινίου. ^[5]

3.3. Fluid Coking

Η διαφορά της τεχνολογίας Fluid Coking σε σύγκριση με την Delayed Coking έγκειται στην αρχή λειτουργίας κατά την οποία η θερμική πυρόλυση της βαριάς τροφοδοσίας της απόσταξης υπό κενό πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα – ρευστοποιημένη κλίνη- αιωρούμενων σωματιδίων Coke.

Η διεργασία αυτή, μπορεί να χωριστεί σε τρία κύρια τμήματα: τον αντιδραστήρα (Reactor), την πλυντηρίδα (Scrubber) και τον καυστήρα (Burner). Αρχικά, η βαριά τροφοδοσία της απόσταξης υπό κενό εισάγεται στον πυθμένα του Scrubber, βοηθώντας στην προθέρμανση της τροφοδοσίας του Reactor και στη διατήρηση της σταθερής ποσότητας υγρού στη διεργασία. Το υγρό του πυθμένα της πλυντηρίδας αποτελείται τόσο από «φρέσκια» τροφοδοσία τόσο και από βαρύ ανακυκλοφορούν υγρό, το οποίο επιστρέφει ξανά με τη σειρά του στον Reactor, προκειμένου να υποστεί περαιτέρω μετατροπή. Στη συνέχεια, η τροφοδοσία εισάγεται στο τμήμα του Reactor σε μία πληθώρα διαφορετικών περιοχών προκειμένου να επιτευχθεί η ομοιόμορφη διάχυσή της στο εσωτερικό της τεραστίων διαστάσεων ρευστοποιημένης κλίνης. Τα προϊόντα μετατροπής εξατμίζονται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και στη συνέχεια εξέρχονται από την κορυφή του αφού περάσουν πρώτα μέσα από ένα σύστημα κυκλώνων. Το τμήμα του Scrubber είναι συνδεδεμένο με την κορυφή του Reactor ώστε να διατηρείται μία ισορροπία μεταξύ των εξερχόμενων παραγόμενων προϊόντων και της βαριάς τροφοδοσίας που πρέπει να επιστρέψει στον αντιδραστήρα, προκειμένου να υποστεί περαιτέρω μετατροπή. Επίσης, τα σωματίδια coke ανακτώνται και στην ανακυκλοφορία και επιστρέφουν στον αντιδραστήρα. Κατά το σχηματισμό του, το coke εναποτίθεται πάνω στα αιωρούμενα σωματίδια της ρευστοποιημένης κλίνης του Reactor και αποχωρεί από αυτόν μέσω της γραμμής μεταφοράς «κρύου» Coke (Cold Coke Transfer Line), η οποία βρίσκεται στον πυθμένα του. Στο τμήμα του Burner, ένα ποσοστό του πετρελαϊκού

Coke που σχηματίζεται στον Reactor (περίπου 20%) καίγεται μαζί με αέρα, ο οποίος εισάγεται στον πυθμένα του καυστήρα, με σκοπό να καλύψει τις θερμικές ανάγκες της διεργασίας. Η θερμότητα επιστρέφει στον Reactor μέσω της μεταφοράς των σωματιδίων «θερμού» Coke στις γραμμές μεταφοράς πυκνής φάσης (Dense Phase Transfer Lines). Το υπόλοιπο ποσοστό του παραγόμενου πετρελαϊκού Coke εξέρχεται από την μονάδα, αφού πρώτα ψυχθεί, και μεταφέρεται με πνευματικές βάνες σε ειδικά διαμορφωμένα σιλό αποθήκευσης. Η καύση του Coke στον Burner παράγει ένα αέριο καύσιμο, το οποίο συνήθως οδηγείται σε ένα καυστήρα μονοξειδίου του άνθρακα (CO Burner). ^[6] Η εικόνα 7 συνοψίζει τη διεργασία Fluid Coking.



Εικόνα 7: Απλοποιημένο διάγραμμα διεργασίας Fluid Coking.^[6]

3.4. FlexiCoking

Η τεχνολογία FlexiCoking θεωρείται σχετικά σύγχρονη σε σύγκριση με την αντίστοιχη Fluid Coking αλλά και με την ευρέως διαδεδομένη Delayed Coking. Αυτό ενισχύεται από το γεγονός ότι όλες οι μονάδες χτίστηκαν μεταξύ 1980 – 1990. Οι συνολικές εγκατεστημένες μονάδες παγκοσμίως είναι μόνο έξι (6), συμπεριλαμβανομένης της πρόσφατα εγκατεστημένης μονάδας των ΕΛΠΕ Ελευσίνας. Το υψηλό αρχικό κόστος επένδυσης, το υψηλό μηχανικό κόστος κατά το turnaround αλλά και το σύντομο λειτουργικό διάστημα είναι οι αιτίες που η τεχνολογία αυτή δεν έχει ακόμα μεγάλη απήχηση. Παρόλα αυτά, η σταδιακή επέκταση της σχετικής βιβλιογραφίας αλλά και η συγκέντρωση πειραματικών αποτελεσμάτων αναμένεται να καταρρίψουν τα προαναφερθέντα εμπόδια.

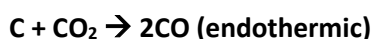
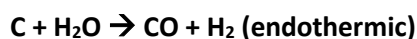
Η αρχή λειτουργίας της τεχνολογίας Flexicoking βασίζεται στη θερμική πυρόλυση της βαριάς τροφοδοσίας του πυθμένα της απόσταξης υπό κενό μέσα σε έναν αντιδραστήρα – ρευστοποιημένη κλίνη- αιωρούμενων σωματιδίων Coke. Ουσιαστικά, η τεχνολογία αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως ο απόγονος της Fluid Coking αφού βασίζεται στην ίδια τεχνοτροπία με κύρια διαφορά την προσθήκη του δοχείου αεριοποίησης (Gasifier) του πετρελαϊκού coke που παράγεται με σκοπό την κάλυψη των θερμικών αναγκών της μονάδας. Το φάσμα της τροφοδοσίας όσο και τα προϊόντα που παράγονται από την τεχνολογία Flexicoking είναι τα ίδια σε σύγκριση με τις προαναφερθέντες τεχνολογίες Coking. ^[7]

Περιγράφοντας συνοπτικά τη διεργασία Flexicoking, αυτή μπορεί να χωριστεί σε τρία (3) στάδια: τον αντιδραστήρα (Reactor), το φούρνο (Heater) και τον αεριοποιητή (Gasifier). Αρχικά, η βαριά τροφοδοσία εισάγεται πλευρικά στον Reactor σε έξι διαφορετικά επίπεδα με τη βοήθεια συστημάτων ψεκασμού (feed nozzles). Σε αντίθεση με την τεχνολογία Delayed Coking, εδώ οι αντιδράσεις θερμικής πυρολύσεως αρχίζουν και τελειώνουν στον Reactor, σε θερμοκρασία περίπου 525°C, χωρίς να μεταφέρονται στον Heater και στον Gasifier. Η αιώρηση των σωματιδίων coke πραγματοποιείται αφενός μεν με την προσθήκη ατμού, αφετέρου δε από τα παραγόμενα αέρια που επιστρέφουν στον Reactor από τον Heater. Το απαιτούμενο θερμικό περιεχόμενο του αντιδραστήρα προέρχεται από τη μεταφορά του θερμού coke από το φούρνο προς αυτόν. Τα προϊόντα των αντιδράσεων θερμικής πυρολύσεως εγκαταλείπουν τον αντιδραστήρα από την κορυφή, εφόσον περάσουν πρώτα από ένα σύστημα κυκλώνων και ενός Scrubber, όπου και συγκρατούνται τυχόν παρασυρμένα Coke. ^[7]

Πρέπει να τονιστεί ότι είναι σημαντική η σωστή ρύθμιση των θερμοκρασιών λειτουργίας του αντιδραστήρα, αφού πολύ υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να προκαλέσουν μείωση του ποσοστού σε υγρά τελικά προϊόντα λόγω Over-Cracking, ενώ πολύ χαμηλές θερμοκρασίες μπορεί να προκαλέσουν αύξηση του εναποτεθέντος coke στα τοιχώματα του αντιδραστήρα ακόμα και βούλωμα (boggling). ^[7]

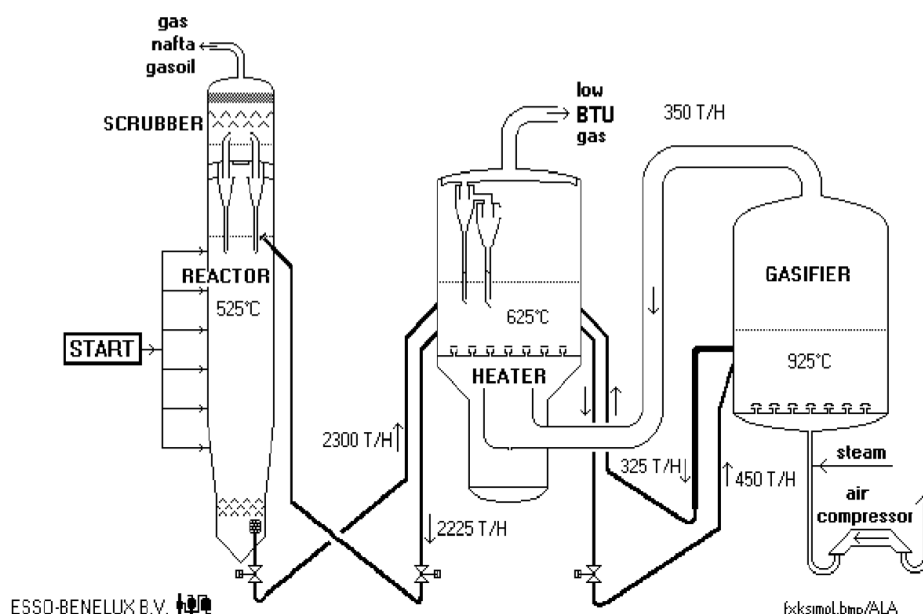
Το τμήμα του Heater αποτελεί και αυτό μία ρευστοποιημένη κλίνη αιωρούμενων σωματιδίων. Η αιώρηση των σωματιδίων Coke πραγματοποιείται με την προσθήκη χαμηλού θερμικού περιεχομένου αερίου (Low Joule Gas-LJG) που προέρχεται από το τμήμα του Gasifier. Κατά την προσθήκη του LJG πραγματοποιούνται φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας μεταξύ του ζεστού αερίου του Gasifier και του κρύου Coke που έρχεται από την πλευρά του Reactor. Η θερμοκρασία λειτουργίας του Heater κυμαίνεται μεταξύ 600 - 630 °C και η σωστή ρύθμισή της απαιτεί και προσθήκη μικρής ποσότητας αέρα. Το εν λόγω δοχείο περιέχει έναν ιδιαίτερα πολύπλοκο μηχανολογικό εξοπλισμό, αποτελούμενο από ένα μεγάλο αριθμό γραμμών μεταφοράς ρευστών αλλά και δεκαεσάρων (14) κυκλώνων δύο σταδίων.

Το τμήμα του Gasifier αποτελείται από μία ρευστοποιημένη κλίνη αιωρούμενων σωματιδίων συνολικής διαμέτρου που ξεπερνά τα 16 μέτρα και φτάνει σε ύψος τα 7 μέτρα. Η θερμοκρασία λειτουργίας του εν λόγω δοχείου κυμαίνεται μεταξύ 900 – 950 °C όπου και πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις καύσης και αεριοποίησης του παραγόμενου πετρελαϊκού Coke. Η προσθήκη ελεγχόμενης ποσότητας ατμού είναι απαραίτητη για τη σωστή ρύθμιση της θερμοκρασίας του δοχείου Gasifier. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στον τμήμα αυτό είναι οι ακόλουθες:



Στο τμήμα του Gasifier αεριοποιείται περίπου το 85 – 90% του παραγόμενου πετρελαϊκού coke παράγοντας χαμηλού θερμικού περιεχομένου αέριο (Low Joule Gas- LJG), το οποίο με τη σειρά του περιέχει 50% άζωτο, H₂, CO, CO₂, H₂S και NH₃. Τέλος, η συνεχής κυκλοφορία των σωματιδίων coke μέσα στον Gasifier βοηθά στην καλύτερη μεταφορά θερμότητας αλλά και εμποδίζει το σχηματισμό πολύ μικρών σωματιδίων coke. ^[7]

Η Εικόνα 8 συνοψίζει τη διεργασία της μονάδας Flexicoking:

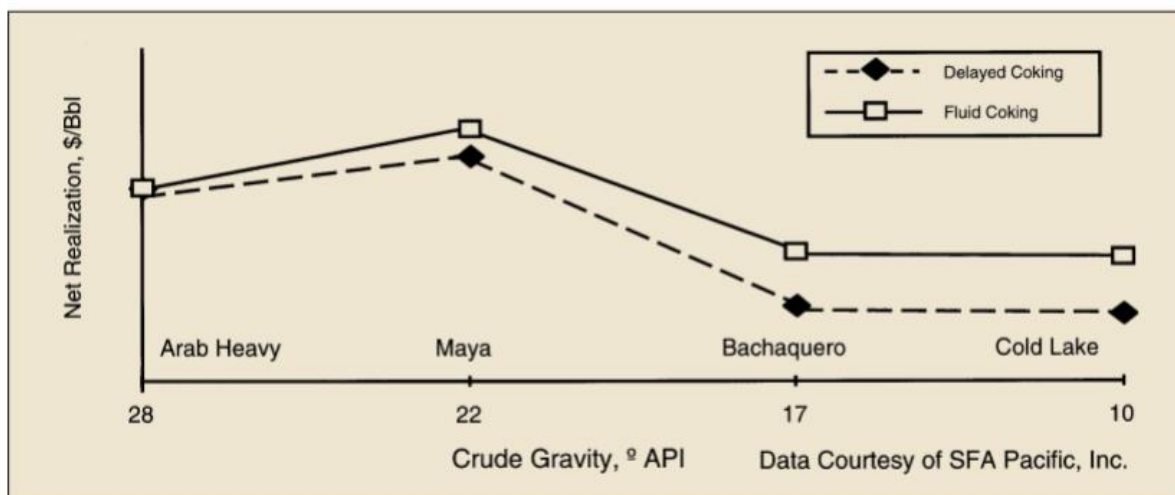


Εικόνα 8: Απλοποιημένο διάγραμμα διεργασίας FlexiCoking.^[7]

3.5. Σύγκριση τεχνολογιών

Μία επίσημη έρευνα συγκρίνει τις διάφορες διεργασίες αναβάθμισης των βαρέων Crude Oils και των υπολειμμάτων σε καύσιμα μεταφοράς. Η αναφορά αυτή περιλαμβάνει και μία οικονομική εκτίμηση των τεχνολογιών Fluid και Delayed Coking, με βάση την τροφοδοσία από το προϊόν πυθμένα της απόσταξης υπό κενό, διαφορετικών βαρέων Crude Oils. Η Εικόνα 9 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της αναφοράς, σύμφωνα με την οποία η τεχνολογία Fluid Coking αποδίδει ίσα ή καλύτερα οικονομικά αποτελέσματα σε σχέση με την αντίστοιχη Delayed Coking. Στη σύγκριση των δύο τεχνολογιών, η έρευνα αναφέρει ότι τα οικονομικά τους αποτελέσματα εξαρτώνται άμεσα από την επιθυμητή ποσότητα υγρού τελικού προϊόντος, την ποιότητα του αποστάγματος της απόσταξης υπό κενό αλλά και από την επιθυμητή ποιότητα των τελικών προϊόντων. Η έρευνα αυτή χρηματοδοτήθηκε από ένα μεγάλο αριθμό χορηγών και ολοκληρώθηκε από έναν ανεξάρτητο φορέα/σύμβουλο. Επίσης, ένα σημαντικό πλεονέκτημα της τεχνολογίας Fluid Coking έναντι της αντίστοιχης Delayed Coking είναι η ικανότητα της πρώτης να επεξεργάζεται πιο «βαρείς» τροφοδοσίες.^[8]

Πρέπει να τονιστεί ότι στην παραπάνω έρευνα, η τεχνολογία Fluid Coking περιλαμβάνει τόσο την αντίστοιχη Fluid Coking όσο και την FlexiCoking.



Εικόνα 9: Σύγκριση οικονομικών αποτελεσμάτων τεχνολογιών Delayed Coking - Fluid Coking σε επεξεργασία βαρέων πετρελαϊκών κλασμάτων.^[8]

Με βάση την ποιότητα του παραγόμενου πετρελαϊκού Coke, μία άλλη έρευνα συμπεραίνει ότι το Coke που παράγεται από τις τεχνολογίες Fluid Coking δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές που έχουν σχέση με καύση εκτεθειμένη στο περιβάλλον εξαιτίας του μεγάλου περιεχομένου σε μέταλλα και θείο. Επίσης, είναι ευρέως γνωστό ότι τα Cokes των τεχνολογιών Fluid Coking (Fluid-Cokes, Flexi-Cokes) συγκαταλέγονται μεταξύ των λιγότερο ενεργών προϊόντων άνθρακα καθιστώντας ιδιαίτερα δύσκολη την ανάφλεξή τους, λόγω του χαμηλού περιεχομένου σε πτητικά, παρόλο το συγκεντρωμένο θερμικό τους περιεχόμενο. Το γεγονός αυτό μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στη διατήρηση της φλόγας κατά την καύση. Παρόλα αυτά, τα προβλήματα αυτά μπορούν να υπερκεραστούν με το σχεδιασμό ειδικών καυστήρων, οι οποίοι διασφαλίζουν την αποδοτική ανάμειξη αέρα και Coke, παρέχοντας επαρκή ποσότητα οξυγόνου. Τέλος, μία ακόμη λύση στο πρόβλημα είναι η ανάμειξη του παραγόμενου Coke με κάρβουνο (Coal), το οποίο μπορεί να προσδώσει το απαραίτητο περιεχόμενο σε πτητικές ουσίες.^[9]

Ακόμα, συγκρίνοντας τις δύο τεχνολογίες Fluid Coking και FlexiCoking, η ίδια έρευνα εστιάζει στη σύγκριση αυτών με βάση τη μελέτη του παραγόμενου πετρελαϊκού coke. Σύμφωνα λοιπόν με την έρευνα αυτή, η διεργασία FlexiCoking λειτουργεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες παράγοντας πετρελαϊκό Coke με διαφορετικό περιεχόμενο σε άνθρακα, υδρογόνο, θείο, πτητικά, λόγο H/C αλλά και διαφορετικής ενεργής επιφάνειας και μεγέθους. Με βάση ίδια τροφοδοσία το περιεχόμενο στάχτης (ash), συμπεριλαμβανομένων και των μετάλλων (κυρίως νικέλιο και βανάδιο), του Flexi-coke πρέπει να είναι πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με το αντίστοιχο του Fluid-coke. Επιπροσθέτως, οι εντονότερες συνθήκες που επικρατούν στον Gasifier της διεργασίας FlexiCoking αποδίδουν πετρελαϊκό Flexi-coke, το οποίο έχει υψηλότερη εμπορική ζήτηση σε σύγκριση με το αντίστοιχο Fluid-coke.^[9]

Κεφάλαιο 4

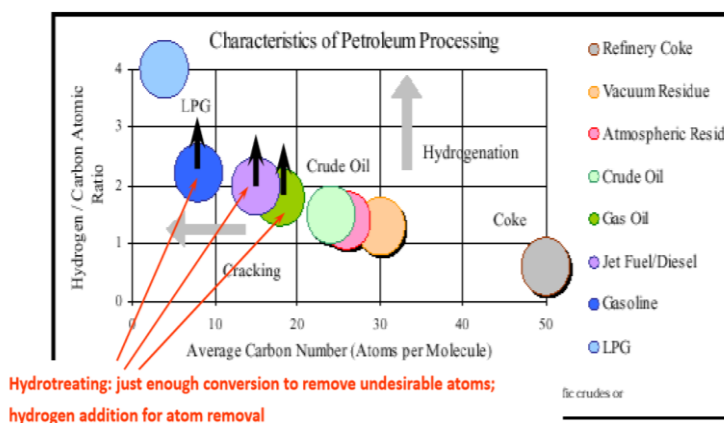
Διεργασία Hydrotreating

Σκοπός του παρόντος κεφαλαίου είναι η βιβλιογραφική ανασκόπηση της μεθόδου Υδρογονοεπεξεργασίας- Hydrotreating, καθώς η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται τη μελέτη εισαγωγής μονάδας προεπεξεργασίας Hydrotreating του προϊόντος Heavy Coker Gasoil της μονάδας FlexiCoking, πριν από την τελική επεξεργασία σε μονάδα Hydrocracking.

Σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο, το προϊόν της θερμικής πυρόλυσης είναι απαραίτητο να επεξεργαστεί περαιτέρω προκειμένου να πληροί τις αυστηρές προδιαγραφές που έχουν θεσπιστεί παγκοσμίως τα τελευταία χρόνια. Ανάλογα με τις ανάγκες τις εκάστοτε αγορές, το διυλιστήριο έχει στη διάθεσή του δύο εναλλακτικές οδούς αναβάθμισης του προϊόντος. Αν υπάρχει υψηλή ζήτηση σε βενζίνη/gasoline τότε η οικονομικά αποδοτικότερη επιλογή είναι η επεξεργασία του προϊόντος στη μονάδα Καταλυτικής Πυρόλυσης (Fluid Catalytic Cracking Unit-FFC). Όμως, αν η ζήτηση είναι υψηλή σε diesel τότε η οικονομικά αποδοτικότερη επιλογή είναι η επεξεργασία στη μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας (Hydrotreating ή/και Hydrocracking Unit). Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου επεξεργασίας βασίζεται αποκλειστικά στα εκάστοτε οικονομικά σχέδια του διυλιστηρίου.

Σκοπός της μονάδας υδρογονοεπεξεργασίας Hydrotreating είναι η απομάκρυνση των ετεροατόμων (θείο, άζωτο, οξυγόνο και μέταλλα) και ο κορεσμός των ολεφινικών και αρωματικών δεσμών, από «βαρέα» προϊόντα ενός διυλιστηρίου. Κατά τη διεργασία Hydrotreating η τροφοδοσία υπόκειται και σε ελαφρύ Cracking λόγω των υψηλών συνθηκών λειτουργίας. Επίσης, το μικρότερο τυπικό ποσοστό μετατροπής κυμαίνεται μεταξύ 10-20%. Τα προϊόντα της μονάδας αυτής μπορούν εύκολα να επεξεργαστούν σε μονάδες Hydrocracking, Fluid Catalytic Cracking και Reforming. Επομένως, σύμφωνα με τα παραπάνω, πρόκειται για μία μονάδα, η οποία δεν παράγει τελικά προϊόντα εντός των αυστηρών προδιαγραφών που έχουν θεσπιστεί τα τελευταία χρόνια.^[10]

Η διπλανό Σχήμα 1 παρουσιάζει τη σχέση μεταξύ του λόγου H/C και το μέσο αριθμό ατόμων άνθρακα ανά μόριο για τα κύρια κλάσματα που παράγονται σε ένα διυλιστήριο. Εύκολα παρατηρείται ότι η υδρογόνωση (Hydrogenation) των κλασμάτων του διυλιστηρίου προσδίδει σε αυτά περισσότερα μόρια υδρογόνου στις αλυσίδες τους, αυξάνοντας



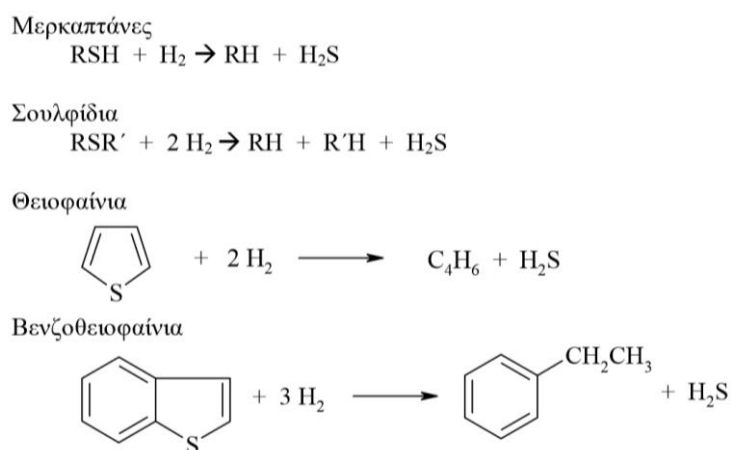
Σχήμα 1: Σύνδεση λόγου H/C και μέσου αριθμού ατόμων άνθρακα ανά μόριο για τα κύρια πετρελαϊκά κλάσματα που παράγονται σε ένα διυλιστήριο.^[10]

έτσι το λόγο H/C, με αποτέλεσμα να μετατοπίζονται τελικά σε υψηλότερες, πιο εξευγενισμένες καταστάσεις. Από την άλλη, η διεργασία Hydrocracking μειώνει το μέσο αριθμό ατόμων άνθρακα σε κάθε αλυσίδα, «σπάζοντας» πρακτικά της κύριες μακροσκελείς αλυσίδες σε αντίστοιχες μικρότερες, δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο πιο «ελαφριά» τελικά προϊόντα. ^[10]

Η πιο συνήθης εφαρμογή της διεργασίας Hydrotreating είναι αυτή της απομάκρυνσης των ετεροατόμων θείου από τις βαριές τροφοδοσίες. Ο πρωταρχικός λόγος είναι η τήρηση των αυστηρών προδιαγραφών που έχουν θεσπιστεί τα τελευταία χρόνια παγκοσμίως για την προστασία του περιβάλλοντος, οι οποίες ορίζουν πολύ χαμηλά ποσοστά (σε ppm) θείου στα τελικά εμπορεύσιμα προϊόντα diesel. Όμως, ένας εξίσου σημαντικός λόγος αυτής της απομάκρυνσης είναι η δηλητηρίαση πληθώρας καταλυτών της βιομηχανίας και κυρίως του διυλιστηρίου, από τα ετεροάτομα θείου.

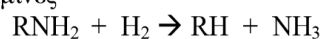
Επομένως, κατά τη διεργασία Hydrotreating-Hydrosulfurization το θείο, το οποίο βρίσκεται υπό τη μορφή μερκαπτανών και σουλφιδίων στη νάφθα αλλά και δυσουλφιδίων και θειοφενείων σε βαρύτερα κλάσματα, απομακρύνεται από την εκάστοτε τροφοδοσία αφού μετατραπεί πρώτα σε αέριο υδρόθειο (H_2S). Ακόμα κατά τη διεργασία αυτή οι ακόρεστοι δεσμοί, κυρίως μόρια ολεφίνων, μετατρέπονται σε κορεσμένοι μετά από την προσθήκη υδρογόνου σε κάθε διπλό δεσμό, ενώ οι αρωματικοί δακτύλιοι υδρογονώνονται σε κυκλοπαραφίνες (ναφθένια). Πρέπει να αναφερθεί ότι ο κορεσμός των ολεφίνων στα προϊόντα diesel αυξάνει και τον αριθμό κετανίου. ^[10]

Στις εικόνες 10, 11 και 12 παρουσιάζονται οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την υδρογονοεπεξεργασία:

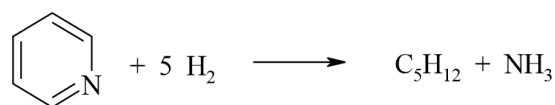


Εικόνα 10: Αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης. ^[10]

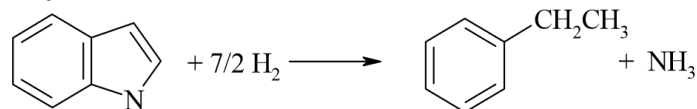
Αμίνες



Πυριδίνες



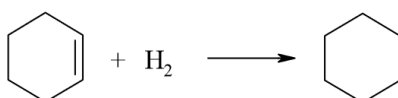
Ινδόλες

**Εικόνα 11:** Αντιδράσεις υδρογονοαπαζώτωσης.^[10]

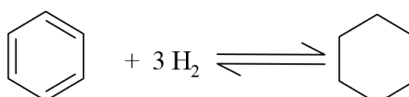
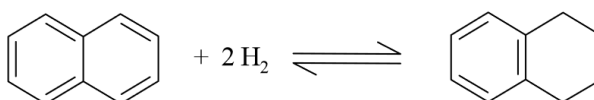
Διολεφίνες



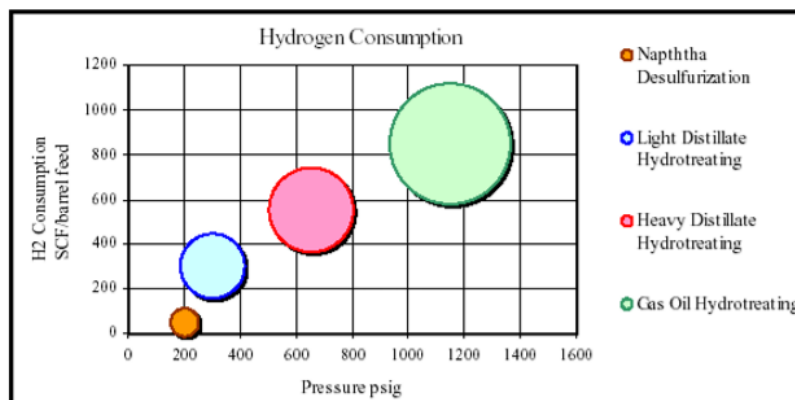
Ολεφίνες



Αρωματικά

**Εικόνα 12:** Αντιδράσεις κορεσμού ολεφίνων και αρωματικών ενώσεων.^[10]

Το Σχήμα 2 που ακολουθεί παρουσιάζει μία γενική ιδέα για την απαραίτητη ποσότητα υδρογόνου που χρειάζονται διαφορετικά διυλιστηριακά κλάσματα κατά τη διεργασία αποθείωσης Hydrotreating-Hydrodesulfurization.



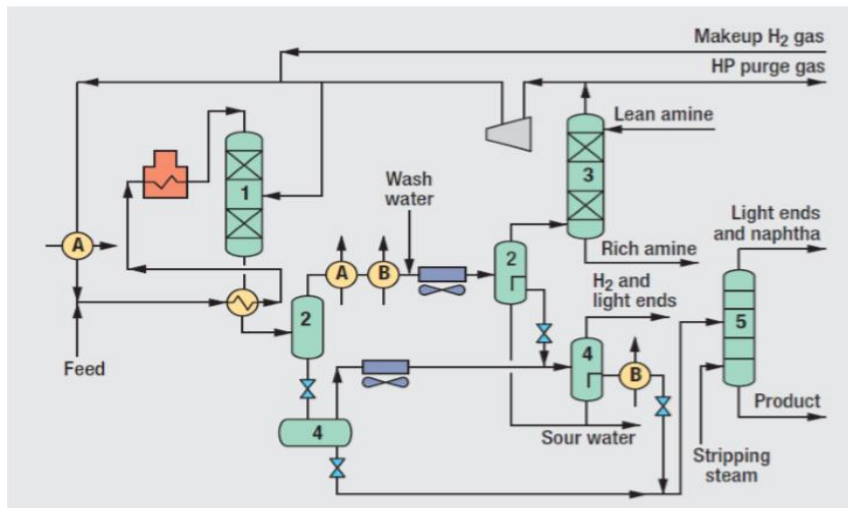
Refining Overview – Petroleum Processes & Products,
by Freeman Self, Ed Ekholm, & Keith Bowers, AIChE CD-ROM, 2000

Σχήμα 2: Κατανάλωση υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία διαφορετικών διυλιστηριακών κλασμάτων.^[10]

Από το παραπάνω Σχήμα 2 παρατηρείται πως η κατανάλωση υδρογόνου είναι ένας ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας της εν λόγω διεργασίας με έντονη επίδραση στα οικονομικά του διυλιστηρίου. Η σωστή αναβάθμιση των βαρέων κλασμάτων πετρελαίου με ελαχιστοποίηση της κατανάλωσης του υδρογόνου είναι ένας από τους πρωταρχικούς στόχους που προσπαθεί να επιτύχει το εκάστοτε διυλιστήριο.

Περιγράφοντας συνοπτικά τη διεργασία, η τροφοδοσία εισάγεται σε ένα αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με τουλάχιστον δύο (2) διαφορετικά καταλυτικά στρώματα, σε συνθήκες κατω-ροής. Ο λόγος που εγκαθίστανται πολλά διαφορετικά καταλυτικά στρώματα και όχι ένα ενιαίο στρώμα είναι ο βέλτιστος έλεγχος της ανόδου της θερμοκρασίας από το κάθε στρώμα και η αποφυγή μη ελεγχόμενων εξώθερμων. Τα καταλυτικά στρώματα αποτελούνται από στερεό καταλύτη σύνθεσης Νικελίου-Μολυβδενίου ή/και Κοβαλτίου-Μολυβδενίου. Στον αντιδραστήρα εισάγεται ακόμα αέριο υδρογόνο προκειμένου να πραγματοποιηθούν, στο εσωτερικό αυτού, οι αντιδράσεις υδρογονώσεως και υδρογονοαποθειώσεως. Το υδρογονωμένο μείγμα εξέρχεται από τον αντιδραστήρα και εισέρχεται σε ένα διαχωριστή πολλαπλών σταδίων (Flash Separator) όπου και διαχωρίζεται το αέριο υδρόθειο από το υγρό προϊόν. Το αέριο υδρόθειο συνεχίζει προς τις μονάδες αμίνης, προκειμένου να ανακτηθεί το αέριο υδρογόνο και να ανατροφοδοτηθεί στη διεργασία, ενώ το θείο επεξεργάζεται περαιτέρω στις μονάδες Claus προς παραγωγή στερεού στοιχειακού θείου. Από την άλλη, το υγρό προϊόν του διαχωριστή συνεχίζει προς μονάδες περαιτέρω επεξεργασίας με σκοπό την παραγωγή τελικών εμπορεύσιμων προϊόντων.^[10]

Το Σχήμα 3 παρουσιάζει μία απλουστευμένη εικόνα της διεργασίας Hydrotreating – Hydro-desulfurization των βαρέων κλασμάτων Gasoil:



Chevron Lummus Global LLC process flow
 2011 Refining Processes Handbook
 Hydrocarbon Processing, 2011

Σχήμα 3: Απλουστευμένο διάγραμμα ροής της διεργασίας Hydrotreating-Hydrode-sulfurization των βαρέων κλασμάτων Gasoil.^[10]

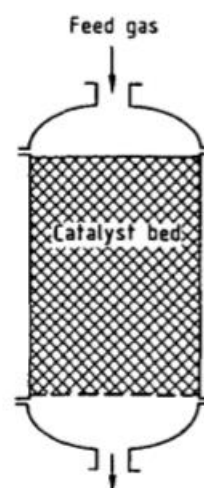
Κεφάλαιο 5

Καταλυτικοί αντιδραστήρες Σταθερής κλίνης

Τα πειράματα της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν σε καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει μία σύντομη περιγραφή της λειτουργίας ενός τέτοιου αντιδραστήρα, καθώς επίσης και μία σύγκριση μεταξύ των αντιδραστήρων σταθερής και ρευστοαιωρούμενης κλίνης.

5.1. Περιγραφή

Ο καταλυτικός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης είναι ο πιο σημαντικός τύπος αντιδραστήρα για τη σύνθεση βασικών και ενδιαμέσων χημικών σε μεγάλη κλίμακα. Σε αυτούς τους αντιδραστήρες, οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα υπό τη μορφή ετερογενούς καταλυόμενης αέριας αντίδρασης στην επιφάνεια των σωματιδίων του καταλύτη, τα οποία είναι τοποθετημένα σε μία σταθερή-συμπαγή διάταξη στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Ακόμα, πέραν της χρησιμότητας τους στη σύνθεση χρήσιμων χημικών, οι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης χρησιμοποιούνται ευρέως στην επεξεργασία τοξικών και βλαβερών ουσιών. Ένα τυπικό παράδειγμα είναι οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των οξειδίων του αζώτου από τους αέριους ρύπους των ηλεκτρικών σταθμών. Πρόκειται για το μεγαλύτερο τύπο αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, όσον αφορά στον όγκο αυτού και την ποσότητα που τροφοδοτείται. Τέλος, όσον αφορά στην κατασκευή και την εκάστοτε εφαρμογή, ο αντιδραστήρας σταθερής κλίνης μπορεί να διαχωριστεί σε δύο κατηγορίες: της αδιαβατικής και της μη αδιαβατικής λειτουργίας. ^[11]



5.2. Σύγκριση αντιδραστήρων σταθερής και ρευστοαιωρούμενης κλίνης

Η επαφή ενός αντιδρώντος αερίου και ενός στερεού καταλύτη μπορεί να επιτευχθεί με πολλούς τρόπους, καθένας από τους οποίους έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Παρόλα αυτά, αυτοί μπορούν να χωρισθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης και τους

αντιδραστήρες ρευστοαιωρούμενης κλίνης. Συγκρίνοντας τα προσόντα αυτών των τύπων αντιδραστήρων προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

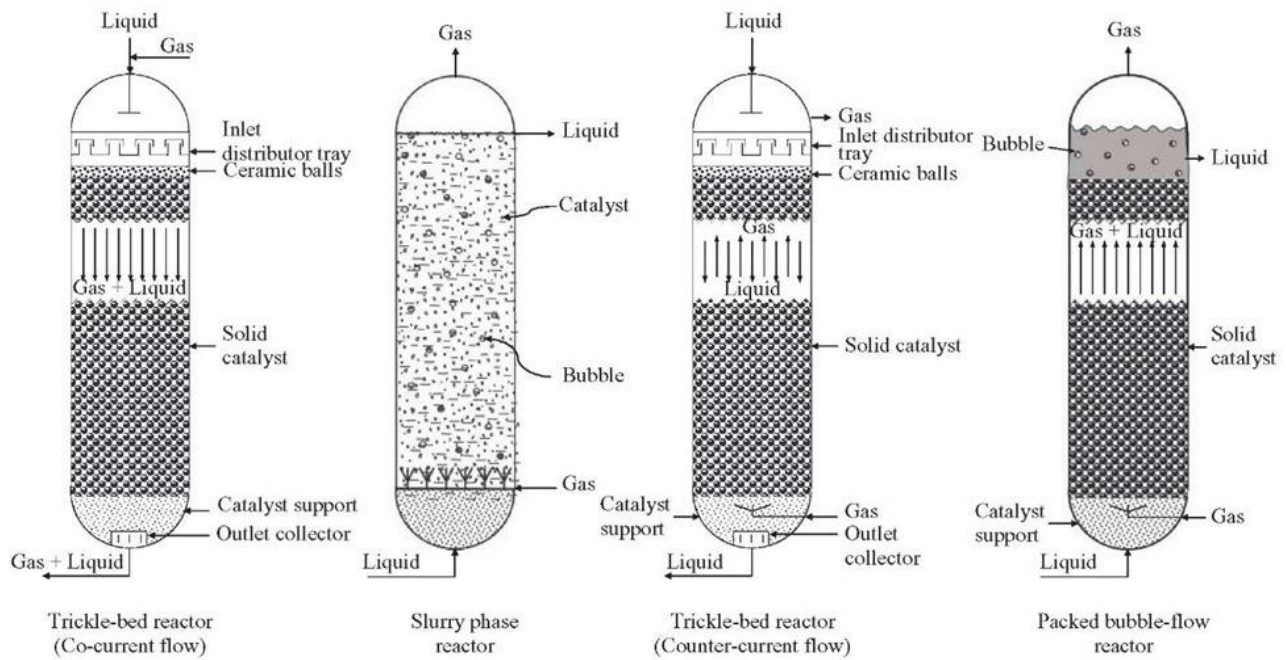
1. Η ροή των αερίων, που περνούν μέσα από σταθερές κλίνες, προσεγγίζει την εμβολική ροή. Η ροή είναι εντελώς διαφορετική από την αντίστοιχη στις ρευστοαιωρούμενες κλίνες φυσαλίδων, όπου η ροή είναι πολύπλοκη και όχι ικανοποιητικά γνωστή, αλλά σίγουρα διαφορετική από την εμβολική ροή, και εμφανίζει αρκετές φορές φαινόμενα παράκαμψης. Αυτή η συμπεριφορά δεν είναι ικανοποιητική, από άποψη αποτελεσματικής επαφής και απαιτεί πολύ περισσότερο καταλύτη για μεγάλες μετατροπές αερίου. Επιπλέον, μειώνει σημαντικά το ποσό των ενδιάμεσων, τα οποία μπορούν να σχηματισθούν λόγω αντιδράσεων σε σειρά. Από αυτά συμπεραίνεται ότι, αν σε έναν αντιδραστήρα είναι σημαντική η αποτελεσματική επαφή, τότε προτιμάται η χρήση αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. ^[12]

2. Ο αποτελεσματικός έλεγχος της θερμοκρασίας σε μεγάλους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης μπορεί να είναι δύσκολος, λόγω του ότι τέτοια συστήματα χαρακτηρίζονται από μικρή θερμική αγωγιμότητα. Έτσι σε έντονα εξώθερμες αντιδράσεις είναι πιθανόν να σχηματισθούν θερμά σημεία ή κινούμενα θερμά μέτωπα, τα οποία μπορεί να καταστρέψουν τον καταλύτη. Αντίθετα η γρήγορη ανάμειξη των στερεών στις ρευστοστερεές κλίνες επιτρέπει εύκολη και αξιόπιστα ελεγχόμενη, πρακτικά ισοθερμοκρασιακή, λειτουργία. Έτσι, αν η λειτουργία πρόκειται να περιορισθεί σε στενό θερμοκρασιακό εύρος, είτε λόγω της εκρηκτικής φύσης της αντίδρασης είτε για λόγους κατανομής των προσόντων, ευνοείται η χρήση των αντιδραστήρων ρευστοστερεάς κλίνης. ^[12]

3. Στις σταθερές κλίνες δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν καταλύτες μικρού μεγέθους, λόγω προβλημάτων φραγής και υψηλής πτώσης πίεσης είτε από τυχόν ακαθαρσίες της τροφοδοσίας είτε από αλληλεπίδραση των συστατικών του αντιδρώντος μείγματος με τον καταλύτη, όπως απόθεση coke κατά την επεξεργασία υδρογονανθράκων. Από την άλλη, στις ρευστοαιωρούμενες κλίνες μπορούν κάλλιστα να χρησιμοποιηθούν μικρού μεγέθους σωματίδια. Συνεπώς, για πολύ γρήγορες αντιδράσεις, στις οποίες η διάχυση στους πόρους και στο λεπτό στρώμα μπορεί να επηρεάσει το ρυθμό, οι ρευστοαιωρούμενες κλίνες, με την αποτελεσματική επαφή αερίου-στερεού και τα μικρά σωματίδια, επιτρέπουν την πολύ αποτελεσματικότερη χρήση του καταλύτη. ^[12]

4. Εάν ο καταλύτης απαιτεί συχνή αναγέννηση, λόγω ταχείας απενεργοποίησης, τότε η χρήση ρευστοαιωρούμενης κλίνης επιτρέπει την εύκολη μετακίνησή του από μονάδα σε μονάδα. Αυτό το χαρακτηριστικό της επαφής με ρευστοαιώρηση προσφέρει πληθώρα πλεονεκτημάτων, σε σύγκριση με τη λειτουργία της σταθερής κλίνης για τέτοιους στερεούς καταλύτες. ^[12]

Στην Εικόνα 10 απεικονίζονται ένας αντιδραστήρας σταθερής κλίνης (ομορροή υγρού-αερίου και αντιρροή υγρού-αερίου), ένας αντιδραστήρας αιωρήματος και ένας αντιδραστήρας φυσαλίδων.



Εικόνα 13: Σχηματική απεικόνιση αντιδραστήρων σταθερής κλίνης (ομορροή υγρού-αερίου και αντιρροή υγρού-αερίου), αιωρήματος και φυσαλίδων. ^[13]

Κεφάλαιο 6

Τριφασικοί Καταλυτικοί Αντιδραστήρες Διαβρεχόμενη κλίνης (Trickle-Bed Reactors)

Το παρόν κεφάλαιο ασχολείται με τους τριφασικούς καταλυτικούς αντιδραστήρες διαβρεχόμενης κλίνης ή αλλιώς έρπουσας ροής, γεγονός που βοηθά στην κατανόηση του εργαστηριακού αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε στην εν λόγω διπλωματική εργασία.

6.1. Περιγραφή και εφαρμογές

Ο όρος Αντιδραστήρας διαβρεχόμενης κλίνης/ έρπουσας ροής (Trickle-Bed Reactor) χρησιμοποιείται για να περιγράψει έναν αντιδραστήρα, στον οποίο μία υγρή φάση και μία αέρια φάση ρέουν σε κατωροή διαμέσου μίας σταθερής κλίνης καταλυτικών σωματιδίων, πραγματοποιώντας παράλληλα τις αντίστοιχες αντιδράσεις. Ο πρώτος «συγγενής» του αντιδραστήρα αυτού πιθανότατα ήταν ο επονομαζόμενος «Trickling Filter», ο οποίος είχε ευρεία εφαρμογή στην απομάκρυνση της οργανικής ύλης από τα ρεύματα υδατικών λυμάτων μέσω αερόβιας βακτηριδιακής δράσης. Οι βιολογικοί οργανισμοί που αναπτύσσονταν είχαν τη δυνατότητα να προσκολληθούν σε ένα μέσο στήριξης, αντίστοιχο της κλίνης, προκειμένου να έρθουν σε επαφή με το κατερχόμενο υδατικό λύμα (υγρή φάση) και τον αέρα (αέρια φάση). Ένας ακόμη «πρόγονος» του αντιδραστήρα εμφανίστηκε το 1930, όταν η βιομηχανία I.G. Farbenindustrie χρησιμοποίησε ψύξη με εξάτμιση λαδιού, το οποίο έρεε σε ανωροή διαμέσου μίας καταλυτικής κλίνης, με σκοπό τη μείωση της θερμότητας αντίδρασης της διεργασίας Fischer-Tropsch προς σύνθεση υγρών καυσίμων από υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα. ^[14]

Οι Trickle Bed Reactors χρησιμοποιούνται σε ευρεία έκταση στις χημικές διεργασίες και οι περισσότερες δημοσιοποιημένες πληροφορίες σχετικά με τις βιομηχανικές χρήσεις τους αναφέρονται σε διεργασίες υδρογόνωσης διαφόρων πετρελαϊκών κλασμάτων. Συγκεκριμένα, οι πιο διαδεδομένες διεργασίες είναι αυτές της υδρογονοαποθείωσης (Hydrodesulfurization) ή υδρογονοδιάσπασης (Hydrocracking) βαρέων κλασμάτων ή κλασμάτων υπολείμματος, καθώς επίσης και της υδρογονοκατεργασίας ή (Hydro-Finishing ή Hydrotreating) των λιπαντικών ελαίων. Η ανάπτυξη των διεργασιών υδρογονοδιάσπασης και υδρογονοαποθείωσης έχει περιγραφεί εκτενώς από εταιρίες κολοσούς στο χώρο της πετρελαιοβιομηχανίας, όπως οι Chevron, Esso (Exxon), Gulf, Union Oil και άλλες. ^[14]

Σε μία τυπική διάταξη, η ποσότητα του καταλύτη χωρίζεται σε ένα (1) με πέντε (5) στρώματα/κλίνες, το καθένα τρία (3) με έξι (6) μέτρα και φτάνοντας μέχρι και τρία (3) μέτρα διάμετρο. Στους αντιδραστήρες πολλαπλών κλινών το υδρογόνο τροφοδοτείται μεταξύ των διαφορετικών στρωμάτων, με σκοπό τη ρύθμιση της θερμοκρασίας, σύμφωνα με την επονομαζόμενη μέθοδο «cold shot cooling». Ακόμα, πολλές φορές σε έναν τέτοιο αντιδραστήρα τα στρώματα μεταξύ τους διαφέρουν σε ύψος, και πιο συγκεκριμένα, το ύψος μεγαλώνει προς την κατεύθυνση που συνεχίζει η αντίδραση. Επίσης, η ποσότητα του τροφοδοτούμενου υδρογόνου μεταξύ των στρωμάτων διαφοροποιείται και αυτή, προκειμένου να επιτευχθεί το επιθυμητό αξονικό θερμοκρασιακό προφίλ, με απώτερο σκοπό τον περιορισμό της αδιαβατικής αύξησης της θερμοκρασίας ανάμεσα στα στρώματα. Έτσι, ο λόγος του αερίου προς το υγρό αυξάνεται από στρώμα σε στρώμα σύμφωνα με τη διεύθυνση ροής. Η ποσότητα του υδρογόνου που παρέχεται τις περισσότερες φορές ξεπερνά κατά πολύ την αντίστοιχη για στοιχειομετρική αντίδραση και συνήθως υπολογίζεται εξ αρχής με βάση τις ανάγκες για έλεγχο της θερμοκρασίας. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ο προ-υπολογισμός αυτός έχει σκοπό την επίτευξη καλύτερης κατανομής του υγρού ή μπορεί να βοηθήσει στην παράταση του χρόνου ζωής ενός καταλύτη. Τέλος, το μέγιστο ύψος ενός καταλυτικού στρώματος καθορίζεται με βάση το βαθμό επίτευξης της ανακατανομής του υγρού και του αερίου σε ορισμένο βάθος του στρώματος ή με βάση το συνολικό βάρος που θα ασκήσουν τα καταλυτικά σωματίδια στον εκάστοτε χώρο.^[14]

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι, τόσο στις χημικές όσο και στις πετρελαϊκές βιομηχανίες, οι αντιδραστήρες σχεδιάζονται με σκοπό την επίτευξη αδιαβατικής λειτουργίας, μία σημαντική διαφορά με τον εργαστηριακό αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, ο οποίος είναι σχεδιασμένος για ισοθερμοκρασιακή λειτουργία.

6.2. Υδροδυναμικά χαρακτηριστικά

Μελετώντας τους αντιδραστήρες διαβρεχόμενης κλίνης ως προς τα υδροδυναμικά χαρακτηριστικά τους (hydrodynamic characteristics), μπορούν να αναφερθούν τα εξής:

1. Όσον αφορά στη ροή στους αντιδραστήρες διαβρεχόμενης κλίνης, σε αρκετά μικρές ροές υγρού και αερίου το υγρό «έρπει» πάνω στο πακτωμένο στρώμα του καταλύτη στη μορφή λεπτού υμενίου (φιλμ), καναλιών ή σταγονιδίων. Η λειτουργία αυτή χαρακτηρίζεται και ως περιοχή συνεχούς αερίου ή αλλιώς ομογενής ροή και είναι η πιο συνηθισμένη λειτουργία σε εργαστηριακής και πιλοτικής κλίμακας εφαρμογές. Καθώς οι ροές του αερίου ή/και του υγρού αυξάνονται μπορεί κανείς να παρατηρήσει ροή που συμπεριφέρεται κυματικά ή παλμικά - μία χαρακτηριστική συμπεριφορά ροής που συναντάται σε εμπορικές πετρελαϊκές διεργασίες. Σε υψηλές ροές υγρού και αρκετά χαμηλές ταχύτητες αερίου, η υγρή φάση γίνεται συνεχής και το αέριο περνά σε μορφή φυσαλίδων, μία λειτουργία που συχνά ορίζεται και ως διεσπαρμένη ροή φυσαλίδων.
2. Στους αντιδραστήρες διαβρεχόμενης κλίνης η πτώση πίεσης διαμέσου της κλίνης είναι σχετικά χαμηλή, μειώνοντας έτσι το κόστος άντλησης (rumping costs). Παρόλα αυτά, η πτώση πίεσης επηρεάζεται αισθητά από φαινόμενα αφρισμού, τα οποία μπορεί να δημιουργηθούν σε ορισμένα συστήματα με χαμηλές τιμές ταχύτητας υγρού και υψηλές τιμές διαλυτότητας αερίου, φαινόμενα που προκαλούν ακόμα και αστάθειες. Σε διεργασίες υδρογονοκατεργασίας

κλασμάτων υπολείμματος, ουσίες όπως το βανάδιο, το νικέλιο και τα σουλφίδια σιδήρου, που προέρχονται από τις μεταλλικές πορφυρίνες του αργού πετρελαίου και από τη διάβρωση του σιδήρου και του χάλυβα, μπορεί να συσσωρευτούν στα καταλυτικά στρώματα και κατά συνέπεια να προκαλέσουν αύξηση της πτώσης πίεσης. ^[14]

3. Το υγρό holdup είναι ένα μέγεθος μέτρησης της αποτελεσματικής επαφής μεταξύ της υγρής τροφοδοσίας και του στερεού καταλύτη της καταλυτικής κλίνης. Πληροφορίες σχετικές με το holdup μπορεί να απαιτούνται, επίσης, για την εκτίμηση του μέσου χρόνου παραμονής ή του μέσου πάχους φιλμ. Η μεταβλητή σχεδιασμού που επηρεάζει, κατά κύριο λόγο, το υγρό holdup είναι η ταχύτητα ροής του υγρού. Αξίζει να αναφερθούν, όμως, και ορισμένοι άλλοι παράγοντες που είναι υψίστης σημασίας:

- Ο διανομέας έγχυσης του υγρού (σε μεγάλες στήλες). Οι διανομείς που προσφέρουν καλή κατανομή του υγρού στις στήλες απορρόφησης, σε γενικές γραμμές, μπορούν να έχουν τα ίδια αποτελέσματα και στις εν λόγω στήλες.

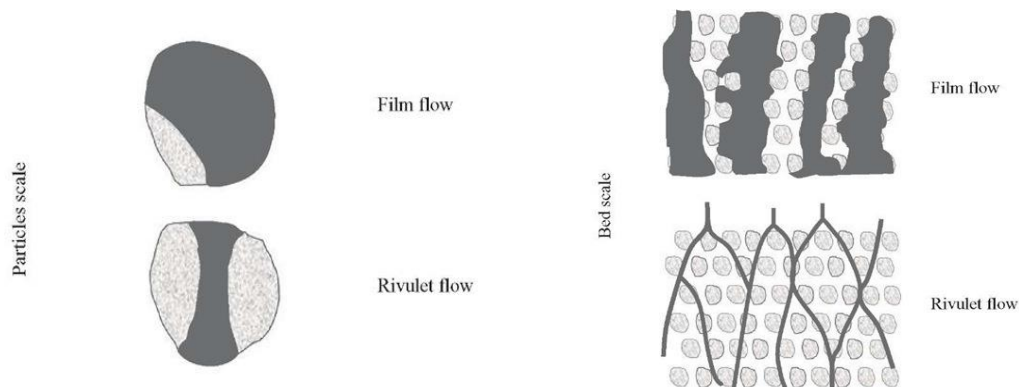
- Το σχήμα και το μέγεθος των καταλυτικών σωματιδίων.

- Το ύψος των καταλυτικών στρωμάτων.

- Τα χαρακτηριστικά διαβροχής του πακτωμένου καταλυτικού στρώματος και του τροφοδοτούμενου ρευστού.

- Ο ρυθμός ροής του αερίου. ^[14]

Η Εικόνα 11 που ακολουθεί απεικονίζει τα είδη ροής του υγρού κατά τη λειτουργία κατωρροής σε έναν αντιδραστήρα διαβρεχόμενης κλίνης (trickle bed reactor – TBR).



Εικόνα 14: Είδη ροής υγρού κατά τη λειτουργία κατωρροής σε έναν αντιδραστήρα διαβρεχόμενης κλίνης. ^[11]

6.3. Ανωρροή (κλίνη πλημμυρισμού) και Κατωρροή (διαβρεχόμενη κλίνη)

Μερικές φορές, σύμφωνα με το σχεδιασμό του χημικού συστήματος, το αέριο και το υγρό κινούνται ταυτόχρονα σε ανωρροή ή άλλες φορές το αέριο τροφοδοτείται αντίρροπα σε ανωρροή.

Στη συνέχεια, γίνεται μία σύγκριση μεταξύ των αντιδραστήρων διαβρεχόμενης κλίνης (κατωρροή) και των αντιδραστήρων κλίνης πλημμυρισμού (ανωρροή):

- Στην πιο απλουστευμένη περίπτωση, ένας αντιδραστήρα διαβρεχόμενης κλίνης θα συμπεριφερόταν παρόμοια με έναν αντιδραστήρα κλίνης πλημμυρισμού, για τους ίδιους ρυθμούς ροής, ίδιους όγκους αντιδραστήρα και ίδιες συνθήκες λειτουργίας. Παρόλα αυτά, η αποτελεσματικότητα επαφής του πρώτου (μη αποτελεσματική εξωτερική διαβροχή του καταλύτη) είναι σχετικά κακή σε χαμηλούς ρυθμούς ροής υγρών, φαινόμενο που δεν παρατηρείται στον ίδιο βαθμό σε έναν αντιδραστήρα κλίνης πλημμυρισμού, στον οποίο εμφανίζεται βελτιωμένος ρυθμός αντίδρασης. ^[14]

- Συγκριτικά πειράματα μεταξύ αντιδραστήρων ανωρροής και κατωρροής εργαστηριακής κλίμακας για υδρογονοαποθείωση Heavy Coker Gas Oil από τους Takematsu και Parsons (1972) παρουσίασαν ανώτερη απόδοση στην λειτουργία της ανωρροής. Σε αυτό το σύστημα τα συστατικά χαμηλού σημείου βρασμού (ελαφριά συστατικά), τα οποία είναι γενικά πιο δραστικά, περνούν στην αέρια φάση και φεύγουν πιο γρήγορα από τα αντίστοιχα υψηλών σημείων βρασμού (βαρέα συστατικά), τα οποία προχωρούν σχετικά πιο αργά μέσα στην κλίνη. Οι Takematsu και Parsons αποδίδουν την ανώτερη απόδοση της διεργασίας ανωρροής στο γεγονός ότι μεγιστοποιεί το χρόνο παραμονής των βαρέων υγρών κλασμάτων, με πολύ σημαντικό παράγοντα τα χαμηλά ποσοστά ροής υγρού που χρησιμοποιήθηκαν, μεταξύ 0.04 και 0.12 kg/m²s. ^[14]

- Η λειτουργία ανωρροής μπορεί να προσφέρει ορισμένα ακόμα πλεονεκτήματα. Εάν ο καταλύτης απενεργοποιείται σταδιακά από αποθέσεις πολυμερών και προϊόντων πίσσας και κάρβουνου, ο αντιδραστήρας κλίνης ανωρροής μπορεί να διατηρήσει τη δραστηριότητά του περισσότερο, λόγω καλύτερης παράσυρσης/έκπλυσης των αποθέσεων αυτών. Η ίδια προαναφερθείσα συγκριτική μελέτη των Takematsu και Parsons (AIChE Journal, Vol. 21, No. 2, 1972) έδειξε ότι σε 25 με 30 ώρες λειτουργίας καμμία απενεργοποίηση δεν παρουσιάστηκε στη λειτουργία ανωρροής, σε αντίθεση με μία αργή απενεργοποίηση στη λειτουργία κατωρροής. Ακόμα, η μεταφορά θερμότητας μεταξύ υγρού και στερεού ενδέχεται να είναι πιο αποτελεσματική στην λειτουργία ανωρροής σε σχέση με της κατωρροής, ιδιαίτερα στις περιπτώσεις ταχέων και εξαιρετικά εξώθερμων αντιδράσεων. ^[14]

- Παρόλα αυτά, η λειτουργία σε αντιδραστήρα διαβρεχόμενης κλίνης (Trickle Bed Reactor) παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα. Τα σημαντικότερα από αυτά αναφέρονται στη συνέχεια:

1. Η ροή υγρού προσεγγίζει τη συμπεριφορά εμβολικής ροής, η οποία οδηγεί σε υψηλές μετατροπές.
2. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η πτώση πίεσης διαμέσου της κλίνης είναι σχετικά χαμηλή, μειώνοντας έτσι το κόστος άντλησης.
3. Δυνατότητα λειτουργίας σε συνθήκες υψηλότερης πίεσης και θερμοκρασίας.
4. Χαμηλή αναλογία όγκου υγρού-στερεού, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται λιγότερα περιστατικά ομοιογενών παράπλευρων αντιδράσεων.
5. Σε περίπτωση εξώθερμων αντιδράσεων υπάρχει γρήγορη απαγωγή της θερμότητας που εκλύεται.
6. Σε λειτουργία ομορροής δεν υπάρχουν προβλήματα λόγω πλημμυρισμού, και οι ποσότητες της φάσης που μπορούν να περάσουν εξαρτώνται μόνο από την upstream πίεση, διαθέσιμη λόγω του φαινομένου της εξάτμισης.

7. Δυνατότητα μεταβολής της παροχής του υγρού, σύμφωνα με την διαβροχή του καταλύτη, τη θερμότητα και τις αντιστάσεις της μεταφοράς μάζας.
8. Η προς τα κάτω ροή βοηθά την κλίνη να κρατήσει τη σταθερή της θέση, σε περίπτωση καταλυτών, οι οποίοι είναι μαλακοί ή παραμορφώσιμοι, αυτό θα μπορούσε να επιταχύνει την τσιμεντοποίησή τους.
9. Μικρότερες απώλειες σε καταλύτη, το οποίο είναι σημαντικό, εφόσον οι διαθέσιμοι καταλύτες είναι ακριβοί.
10. Δυνατότητα κατασκευής μεγαλύτερου μεγέθους αντιδραστήρων, απλούστερων σε κατασκευή, λόγω μη εγκατάστασης κινούμενων μερών.
11. Χαμηλό κόστος επένδυσης και λειτουργίας. ^[11]

Κεφάλαιο 7

Καταλύτες Hydrotreating

7.1. Τύποι καταλύτη

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στη διεργασία Hydrotreating είναι υλικά μεγάλης ελεύθερης επιφάνειας που αποτελούνται από μία καταλυτικά ενεργή φάση και ένα προαγωγέα (Promoter), τα οποία είναι ομοιόμορφα διασπαρμένα σε ένα υπόστρωμα (support). Το σύνηθες υπόστρωμα των καταλυτών στις διεργασίες αυτές είναι η γάμα-αλούμινα ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), στην οποία μερικές φορές προστίθενται και μικρές ποσότητες σίλικα ή φωσφόρου, τα οποία παρασκευάζονται με τέτοιον τρόπο έτσι ώστε να αυξάνουν την ελεύθερη επιφάνεια και να δίνουν καλύτερη δομή στους πόρους του καταλύτη. Οι δύο επικρατέστεροι τύποι καταλύτη είναι: CoMo καταλύτες και NiMo καταλύτες.

- CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ καταλύτες

Οι καταλύτες κοβαλτίου-μολυβδενίου έχουν σχεδιαστεί κυρίως για αντιδράσεις αποθείωσης, αλλά σε ένα ποσοστό επιτυγχάνονται επίσης αντιδράσεις απαζώτωσης και απομετάλλωσης. Αυτός ο τύπος καταλύτη παρουσιάζει τα υψηλότερα ποσοστά αφαίρεσης θείου ανά μονάδα υδρογόνου που καταναλώνεται, συνεπώς είναι ο καταλληλότερος για αντιδράσεις αποθείωσης.^[15]

- NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ καταλύτες

Οι καταλύτες νικελίου-μολυβδενίου έχουν σχεδιαστεί και αυτοί για αντιδράσεις αποθείωσης αλλά παρουσιάζουν καλύτερη απόδοση σε αντιδράσεις υδρογόνωσης και απαζώτωσης, σε σύγκριση με τους αντίστοιχους CoMo καταλύτες. Επίσης, με τους καταλύτες αυτούς επιτυγχάνεται και αφαίρεση μετάλλων από την υγρή πετρελαϊκή τροφοδοσία.^[15]

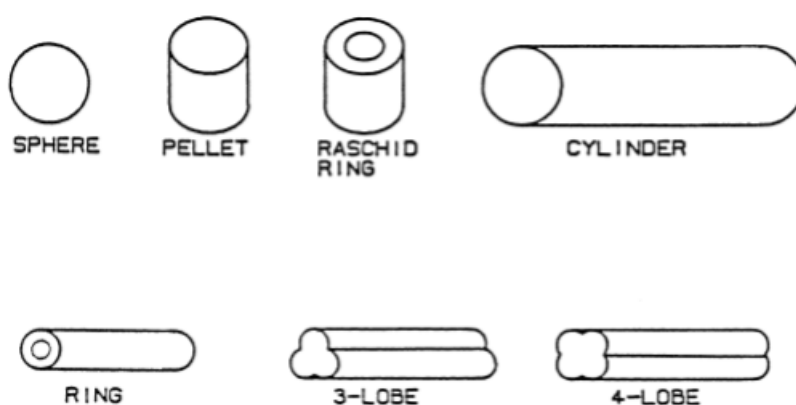
- Άλλοι καταλύτες

Άλλοι τύποι καταλυτών που χρησιμοποιούνται σε μικρότερη κλίμακα στις διεργασίες Hydrotreating είναι οι NiW και NiCoMo καταλύτες. Οι συγκεκριμένοι τύποι συναντώνται σε εφαρμογές που απαιτείται υψηλότερη δραστηριότητα στις αντιδράσεις υδρογόνωσης από αυτή που μπορούν να προσφέρουν οι αντίστοιχοι NiMo ή CoMo.^[15]

Ωστόσο, αυτό δεν σημαίνει ότι οι καταλύτες τύπου CoMo είναι πάντα προτιμότεροι για υδρογονοαποθείώσεις (HDS). Σε ορισμένες περιπτώσεις, όπως οι πυρολυμένες τροφοδοσίες (Cracked Feeds) ή μείγματα των πυρολυμένων και απευθείας αποσταγμάτων (blends of the Cracked and Straight Run Distillates), οι NiMo καταλύτες εμφανίζουν καλύτερες επιδόσεις από τους

αντίστοιχους καταλύτες CoMo. Στην περίπτωση αυτή, η αύξηση της θερμοκρασίας που απαιτείται για την επίτευξη 1 ppm θείου στα προϊόντα ήταν πέντε φορές υψηλότερη για τον καταλύτη CoMo. Επιπλέον, η υψηλότερη δραστηριότητα στις υδρογονοαπομεταλλώσεις (HYD) των καταλυτών NiMo παίζει σημαντικό ρόλο εάν τα πυρολυμένα αποστάγματα χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια ως τροφοδοσία σε μονάδες FCC. Σε γενικές γραμμές, αν το άζωτο, που περιέχεται σε ένα απόσταγμα υπερβαίνει, ένα ορισμένο επίπεδο, ο καταλύτης NiMo θα πρέπει να προτιμάται, δεδομένου ότι παρέχει την απαιτούμενη δραστηριότητα στις υδρογονοαπασζωτώσεις (HDN). Διαφορετικά, εάν χρησιμοποιηθεί ένας καταλύτης CoMo σε τροφοδοσία με υψηλό περιεχόμενο αζώτου, η δηλητηρίαση του καταλύτη από αζωτούχες ενώσεις θα μπορούσε να επηρεάσει τη λειτουργία. Τυπικά παραδείγματα αποσταγμάτων με υψηλό περιεχόμενο σε άζωτο είναι εκείνα που προέρχονται από συνθετικά προϊόντα αργού πετρελαίου και σχιστόλιθους (oil shale). Σε αυτή την περίπτωση, ένας καταλύτης NiMo θα ήταν μια βέλτιστη επιλογή.^[15]

Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην επιλογή του βέλτιστου μεγέθους και σχήματος του καταλύτη. Συνεπώς, ο τύπος του καταλυτικού αντιδραστήρα και οι ιδιότητες της τροφοδοσίας παίζουν σημαντικό ρόλο. Η λειτουργία μπορεί να επηρεαστεί σημαντικά εάν το μέγεθος και το σχήμα των καταλυτικών σωματιδίων δεν ταιριάζουν σωστά με την τροφοδοσία και τον αντιδραστήρα. Διάφορα σχήματα καταλύτη έχουν προταθεί και μελετηθεί στη βιβλιογραφία, τα κυριότερα από αυτά παρουσιάζονται στην Εικόνα 12. Κοινά σχήματα όπως σφαιρίδια και κύλινδροι είναι κατάλληλα για υδρογονοεπεξεργασία ελαφριών κλασμάτων τροφοδοσίας, ωστόσο, στην περίπτωση βαρέων τροφοδοσιών, η επιλογή του σωστού μεγέθους και σχήματος είναι ιδιαίτερα περίπλοκη. Παρόλα αυτά έχει παρατηρηθεί ότι τα μικρά σε μέγεθος σωματίδια υπερισχύουν, επειδή αποδίδουν μικρότερη διαδρομή προς το εσωτερικό του καταλύτη και, κατά συνέπεια, πιο αποτελεσματική αξιοποίηση της ενεργούς επιφάνειας. Ωστόσο, στην περίπτωση σταθερής καταλυτικής κλίνης, το μικρό μέγεθος σωματιδίων επηρεάζει αρνητικά τη λειτουργία λόγω της εμφάνισης ανεπιθύμητων πτώσεων πίεσης. Τέλος, τα σωματίδια με πολλαπλούς λοβούς (polylobe catalytic particles) αναπτύχθηκαν με στόχο την αύξηση της εξωτερικής επιφάνειας και κατά συνέπεια τη βελτίωση της προσβασιμότητας στο εσωτερικό του καταλύτη.^[15]



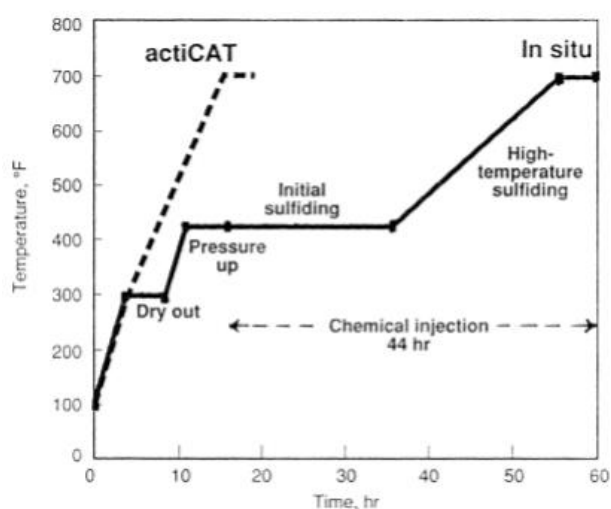
Εικόνα 15: Τυπικά σχήματα καταλυτικών σωματιδίων.^[15]

7.2. Ενεργότητα καταλύτη

Τα μέταλλα που περιέχουν οι καταλύτες είναι σε μορφή οξειδίου κατά το πέρας της διεργασίας παραγωγής τους. Προκειμένου οι καταλύτες να αποκτήσουν την ενεργότητά τους, τα καταλυτικά ανενεργά οξείδια του μετάλλου τους μετατρέπονται στα αντίστοιχα ενεργά σουλφίδια μετάλλων (εξ' αυτού και το όνομα θείωση/sulfiding που λαμβάνει η διεργασία σταθεροποίησης της ενεργότητας των καταλυτών).

In-situ θείωση μπορεί να επιτευχθεί είτε σε αέρια είτε σε υγρή φάση. Στην θείωση αέριας φάσης, η ενεργοποίηση του καταλύτη πραγματοποιείται με έγχυση ενός χημικού, το οποίο αποσυντίθεται εύκολα σε H_2S , όπως το δι-μεθυλο-δι-σουλφίδιο (DMDS) ή το δι-μεθυλ-σουλφίδιο (DMS) ή το SULFRZOL. Η θείωση υγρής φάσης πραγματοποιείται με την προσθήκη μίας τροφοδοσίας πετρελαιοειδούς τύπου που περιέχει ενώσεις θείου, που κυμαίνονται από μερικές χιλιάδες έως και είκοσι χιλιάδες (20.000) ppm.

Στην περίπτωση της ex-situ προθείωσης του καταλύτη, ενώσεις θείου φορτώνονται εξ αρχής στον καταλύτη. Η ενεργοποίηση λαμβάνει χώρα όταν ο καταλύτης, ο οποίος έχει φορτωθεί στην καταλυτική κλίνη, θερμαίνεται υπό την παρουσία αέριας τροφοδοσίας υδρογόνου. Οι δύο αυτές μέθοδοι συγκρίνονται στο Σχήμα 4 που ακολουθεί. Είναι προφανές ότι τουλάχιστον 40 ώρες χρόνου λειτουργίας μπορούν να εξοικονομηθούν με τη χρήση της ex-situ προθείωσης του καταλύτη.^[15]



Σχήμα 4: Σύγκριση ex-situ και in-situ προθείωσης του καταλύτη.^[15]

Τέλος, πρέπει να τονιστεί ότι στην παρούσα διπλωματική εργασία ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου $NiMo/\gamma-Al_2O_3$, ο οποίος δεν ήταν προθειωμένος, με αποτέλεσμα να πραγματοποιηθεί διεργασία in-situ θείωσής του αρχικά στην υγρή φάση με τη βοήθεια υγρής τροφοδοσίας VGO και εν συνέχεια στην αέρια φάση με το χημικό SULFRZOL. Στη συνέχεια, προκειμένου να επιτευχθεί η σταθεροποίηση της ενεργότητας του καταλύτη, πραγματοποιήθηκε πρωτόκολλο σειράς πειραμάτων με υγρή τροφοδοσία δύο διαφορετικών λαδιών περιεκτικότητας 25% σε αδρανές τολουόλιο με περιεκτικότητες σε θειάφι: 217 και 414 ppm αντίστοιχα.

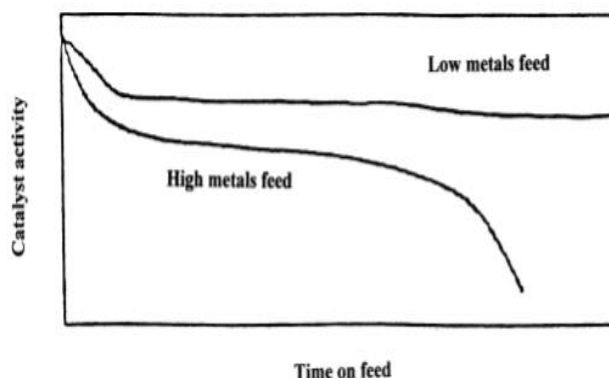
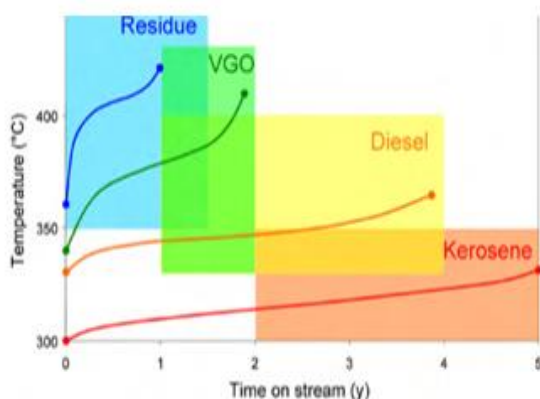
7.3. Απενεργοποίηση καταλύτη

Ως απενεργοποίηση του καταλύτη ορίζεται η σταδιακή μείωση της ικανότητας αυτού να παράγει το επιθυμητό προϊόν προδιαγραφής.

Ο κύκλος ζωής του καταλύτη επηρεάζεται έντονα από τον τύπο της εφαρμογής. Το Σχήμα 5 (αριστερό σχήμα) παρουσιάζει τυπικές καμπύλες απενεργοποίησης του καταλύτη, για διαφορετικές κατηγορίες τροφοδοσίας. Η επεξεργασία των βαρύτερων τροφοδοσιών απαιτεί υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας (και πιέσεις), η οποία γενικά συνοδεύεται από έναν ταχύτερο ρυθμό απενεργοποίησης του καταλύτη. Αυτό οδηγεί σε ένα μικρότερο κύκλο ζωής, αν και η υψηλότερη πίεση μετριάξει σε ορισμένο βαθμό την απενεργοποίηση. Μια καλύτερη κατανόηση της απενεργοποίησης θα μπορούσε να παρατείνει τη διάρκεια ζωής του καταλύτη και συνεπώς θα επέφερε τεράστια οικονομικά οφέλη. Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται στις διεργασίες Hydro-treating χάνει την δραστικότητά του εάν ένα από τα ακόλουθα φαινόμενα πραγματοποιηθεί: ^[16]

- Εναπόθεση coke (Coke deposition).
- Εναπόθεση μετάλλων (Metals deposition). – Σχήμα 6 (δεξί σχήμα)
- Συσσωμάτωση των ενεργών μετάλλων στο υποστηρικτικό υλικό/ σύντηξη ενεργούς φάσης (Catalyst active metals sintering).

Η εναπόθεση coke πραγματοποιείται στην ενεργή καταλυτική επιφάνεια, με συνέπεια να μειώνει τον αριθμό των διαθέσιμων ενεργών κέντρων. Η εναπόθεση μετάλλων, άπαξ και πραγματοποιηθεί, δεν είναι αντιστρεψίμη ούτε με διεργασία αναγέννησης του καταλύτη. Τέλος, η συσσωμάτωση πραγματοποιείται σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών όπου και καταστρέφεται η δομή και το πορώδες του καταλύτη. ^[16]



Σχήμα 5 και Σχήμα 6: Τυπικές καμπύλες απενεργοποίησης του καταλύτη και όρια κύκλου λειτουργίας για της εφαρμογές υδρογονοεπεξεργασίας (αριστερό σχήμα). Επίδραση περιεχόμενων μετάλλων τροφοδοσίας στην απενεργοποίηση του καταλύτη (δεξί σχήμα). ^[16]

7.4. Αναγέννηση καταλύτη

Με τον όρο αναγέννηση καταλύτη καλούνται όλες εκείνες οι διεργασίες που βοηθούν στην επανάκτηση της δραστηρότητας του καταλύτη, πολλές φορές σε επίπεδα ίδια με αυτά του φρέσκου καταλύτη. Στις διεργασίες Hydrotreating, όπου η απενεργοποίηση οφείλεται σε μεγάλο ποσοστό στην εναπόθεση coke, η δραστηρότητα μπορεί να ανακτηθεί με την καύση της περίσσειας του coke σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Κατά την καύση το coke μετατρέπεται σε CO_2 και H_2O . Σε περίπτωση απουσίας περίσσειας οξυγόνου, CO μπορεί επίσης να σχηματιστεί. Κατά τη διαδικασία αναγέννησης, τα σουλφίδια των μετάλλων μετατρέπονται στα αντίστοιχα οξείδια του μετάλλου και το θείο εκπέμπεται ως SO_2 .

Η αναγέννηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με τρεις διαφορετικούς τρόπους: in-situ με χρήση ατμού-αέρα, in-situ με χρήση αζώτου-αέρα ή ex-situ με επιστροφή της παρτίδας του καταλύτη στον αντίστοιχο κατασκευαστή του. ^[17]

Κεφάλαιο 8

Coke Πετρελαίου (Petroleum Coke)

8.1. Ορισμός

Το πετρελαϊκό Coke/Petroleum Coke είναι ένα παραπροϊόν των διεργασιών του διυλιστηρίου και κατά κύριο λόγο αυτών της θερμικής πυρολύσεως Coking: Delayed-, Fluid- και Flexi-Coking. Καθώς οι βιομηχανίες πετρελαίου προσπαθούν να λειτουργήσουν πιο αποτελεσματικά, παράγοντας περισσότερη βενζίνη και άλλα προϊόντα υψηλής αξίας (diesel fuel, jet fuel, kerozine κ.α.) από κάθε βαρέλι αργού πετρελαίου, παράγεται παράλληλα και μία σημαντική ποσότητα από ένα στερεό υλικό άνθρακα, γνωστό και ως πετρελαϊκό Coke (Petcoke). ^[18]

Συγκεκριμένα, κατά τη διεργασία θερμικής πυρολύσεως τα πολύ βαριά πετρελαϊκά κλάσματα του πυθμένα (Bottom Residues), που προέρχονται κατά κύριο λόγο από τις διεργασίες ατμοσφαιρικής και υπό κενό απόσταξης, διασπώνται κάτω από υψηλές θερμοκρασίες (από 500 °C μέχρι και 700 °C), με σκοπό τη διάσπαση των μακρών αλυσίδων αλκανίων σε μικρότερα, ευθύγραμμα τμήματα αλκανίων και αλκενίων. Όμως, μαζί με τις μικρότερες και λιγότερο διακλαδισμένες αλυσίδες υδρογονανθράκων παράγεται και ένα μεγάλο ποσοστό πετρελαϊκού Coke. Από τις προαναφερθείσες τεχνολογίες, η τεχνολογία Delayed Coking χρησιμοποιείται σχεδόν στο 49% των διυλιστηρίων της Αμερικής. Τόσο η τεχνολογία Fluid Coking όσο και η Flexicoking χρησιμοποιούνται σε μεγάλη δυναμικότητα τόσο στην Αμερική όσο και παγκοσμίως. ^{[18], [19]}

Τα προϊόντα coke κατηγοριοποιούνται με βάση τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά τους. Οι κατηγορίες είναι οι εξής:

- Shot Coke
- Sponge Coke (μερικές φορές αναφέρονται και ως honeycomb coke)
- Needle Coke

Το Shot Coke είναι σκληρό υλικό, σφαιρικής μορφής και παράγεται φυσικά μέσω της καθιζήσεως των ασφατενίων. Το Sponge Coke είναι θαμπό και μαύρο, έχοντας πορώδης και άμορφη δομή και θεωρείται ως ένα μείγμα των Shot και Needle Cokes. Το Needle Coke είναι χρώματος ασημί-γκρι, έχοντας κρυσταλλική δομή που αποτελείται από σπασμένες βελόνες και παράγεται χημικά, μέσω της πολλαπλής σύνδεσης των συνοπτικών αρωματικών υδρογονανθράκων κατά τις αντιδράσεις coking. ^{[18], [19], [20]}

8.2. Green Petroleum Coke και Calcined Petroleum Coke

Το καθαρό προϊόν Coke που παράγεται απευθείας από τις διεργασίες του διυλιστηρίου ονομάζεται «πράσινο» πετρελαϊκό Coke (Green Petroleum Coke) και αποτελεί την πρώτη ύλη για την παραγωγή του «πυρωμένου» Coke (Calcined Petroleum Coke), το οποίο, με τη σειρά του, αποτελεί το κυριότερο συστατικό για την παραγωγή αλουμινίου. Τα Green Cokes χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο ποσοστό ως καύσιμη ύλη (περίπου το 73%), για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και την παραγωγή τσιμέντου, και το υπόλοιπο ποσοστό (περίπου 27%) χρησιμοποιείται για την περαιτέρω αναβάθμισή τους σε Calcined Coke. Οι χρήσεις των Calcined Cokes, με τη σειρά τους, είναι οι εξής: 71% για την παραγωγή ανοδίων με σκοπό την τελική παραγωγή αλουμινίου, 9% για την παραγωγή ηλεκτροδίων γραφίτη βελονοειδούς δομής, 8% για την παραγωγή χρωστικών ουσιών διοξειδίου του τιτανίου, 6% για την προσθήκη ποσοστού άνθρακα σε όλκιμα προϊόντα σιδήρου και 6% σε άλλες εφαρμογές (παραγωγή chlorine, phosphorous, silicon carbide, calcium carbide κ.α.)^[19]

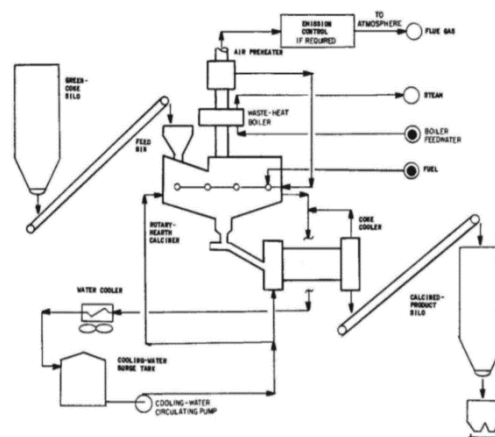
Ανάλογα με το εκάστοτε διυλιστήριο, το ποσοστό θείου του Green Petroleum Coke που χρησιμοποιείται ως καύσιμη ύλη, κυμαίνεται από 2.25 έως 4.95 κ.β.%. Οι τιμές των ιδιοτήτων του Green Coke με προδιαγραφές καύσιμης ύλης παρουσιάζονται στην Εικόνα 13:

13,000-15,000 Btu/lb
2.5-5.5+ wt% sulfur
200-400+ ppm vanadium
9-12 wt% volatile matter
0.1-0.3 wt% ash
100 HGI

Εικόνα 16: Τυπικές τιμές ιδιοτήτων του Green Coke με προδιαγραφές καύσιμης ύλης.^[19]

Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων τα green cokes αναμειγνύονται με άλλους άνθρακες σε ποσοστό 10-20%, πριν καούν στους διυλιστηριακούς φούρνους – λέβητες, εξαιτίας της μικρής περιεκτικότητας τους σε πτητική ύλη και της υψηλής περιεκτικότητας σε θείο. Κατά τη χρήση τους στην τσιμεντοβιομηχανία, και συγκεκριμένα στις κλίνες τσιμέντου, χρησιμοποιείται ποσοστό μεγαλύτερο του 50% ως καύσιμη ύλη, διεξάγοντας συνεχή τεστ προκειμένου να ελέγχεται το περιεχόμενο του σκυροδέματος σε θείο και βανάδιο, συστατικά με επιζήμια αποτελέσματα στην ποιότητα του τελικού προϊόντος. Η επιμόλυνση από θείο μπορεί να προκαλέσει ρωγμές στο σκυρόδεμα και έμφραξη του προθερμαντήρα, ενώ αντίστοιχα το υψηλά ποσοστά σε βανάδιο (μεγαλύτερα από 500 ppm) μπορεί να «αποδυναμώσουν» το σκυρόδεμα.^[19]

Η διεργασία αναβάθμισης του Green Coke σε Calcination Coke βασίζεται στην απομάκρυνση της πτητικής ύλης και ποσοστού του συνολικού θείου, με αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, μετατρέποντάς το σε υλικό κατάλληλο για την παραγωγή ανόδων άνθρακα με σκοπό την τελική παραγωγή αλουμινίου. Στην διπλανή Εικόνα 14 απεικονίζεται



Εικόνα 17: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής διεργασίας παραγωγής Calcined Coke από Green Coke.^[19]

ένα απλοποιημένο διάγραμμα της διεργασίας παραγωγής Calcined Coke από Green Coke. ^[19]

Οι τυπικές τιμές των ιδιοτήτων του Calcined Coke για χρήση σε ανόδους άνθρακα παρουσιάζονται στην Εικόνα 15: ^[19]

Property	Green	Calcined
wt% S	2.5	2.5 (1.7-3.0)
wt% ash	0.25	0.30 (0.1-0.3)
ppm V	150	200 (165-350)
ppm Ni	150	200(120-350)
wt% Si	0.02	0.02
wt% VM	10-12	<0.25
resistivity, microomega-m		950
real density, g/cu-cm		2.06
bulk density, g/cu-cm		0.80
coefficient of thermal expansion per deg C		2 x 10 to -6

Εικόνα 18: Τυπικές τιμές ιδιοτήτων Calcined Coke για χρήση σε ανόδους άνθρακα. ^[19]

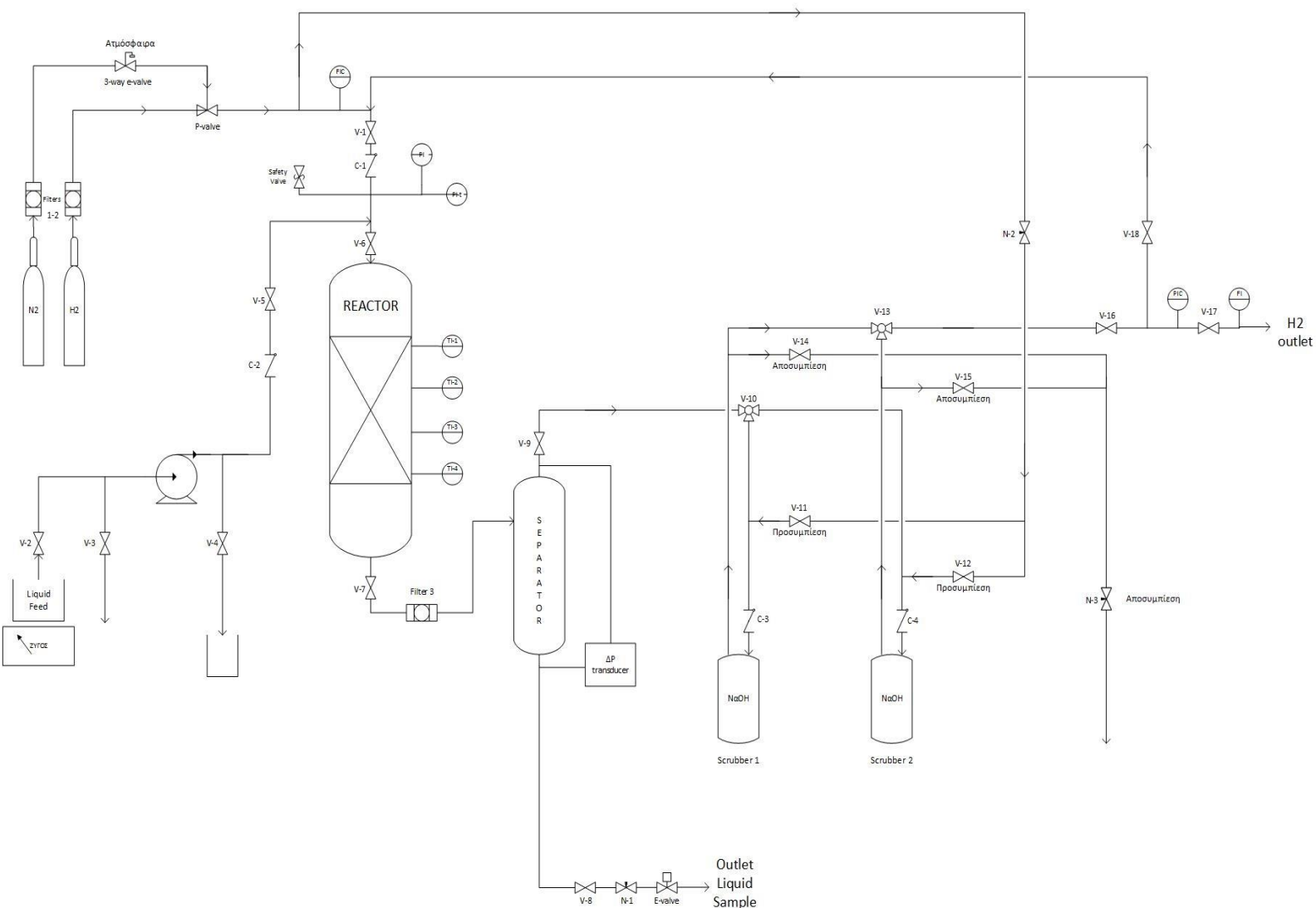
Κεφάλαιο 9

Πειραματικό Μέρος

9.1. Περιγραφή Εργαστηριακής Μονάδας

9.1.1. Γενική περιγραφή διάταξης και διαγράμματος ροής

Στο επόμενο Σχήμα 7 απεικονίζεται το διάγραμμα ροής της εργαστηριακής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία:



Σχήμα 7: Διάγραμμα ροής εργαστηριακής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε υδρογόνο βιομηχανικής καθαρότητας (στο παραπάνω διάγραμμα απεικονίζεται ως μπουκάλι H_2). Η αέρια παροχή περνά πρώτα από το μειωτήρα της μπουκάλας, όπου ρυθμίζεται κατωρρευματικά και σε δεύτερη φάση διέρχεται μέσα από ανοξείδωτο φίλτρο $10\mu m$ (Filter 1). Στη συνέχεια, η αέρια παροχή περνά από την πνευματική βάνα (P-valve) για να καταλήξει στο ρυθμιστικό μαζικής παροχής εισόδου Brooks (FIC). Η πνευματική βάνα οδηγείται από τρίοδη ηλεκτροβάνα (3-way e-valve) με τη βοήθεια αδρανούς αερίου αζώτου (μπουκάλι N_2). Μετά το ρυθμιστή παροχής εισόδου FIC το υδρογόνο διέρχεται πρώτα από βάνα ON/OFF (V-1), στη συνέχεια από αντεπίστροφη βάνα (C-1) και καταλήγει σε ταφ-σωλήνωση, όπου και πραγματοποιείται η ανάμειξη της αέριας με την υγρή φάση. Πρέπει να τονιστεί ότι πριν το ταφ-ανάμειξης παρεμβάλλονται το ασφαλιστικό εκτόνωσης (με όριο ασφαλείας τα 100bar), το μηχανολογικό μανόμετρο Bourdon (PI) και το ηλεκτρονικό transmitter (PI-t), τα οποία μετρούν την πίεση του συστήματος πριν τον αντιδραστήρα.

Η υγρή παροχή εισάγεται σε γυάλινο δοχείο, το οποίο είναι τοποθετημένο πάνω σε ζυγό (ΖΥΓΟΣ) και διοχετεύεται στην διάταξη μέσω της αντλίας. Πριν και μετά τις κεφαλές της αντλίας υπάρχουν δύο ON/OFF βάνες (V-3 και V-4), οι οποίες βοηθούν στην απαέρωση τόσο της γραμμής όσο και της ίδιας της αντλίας. Στη γραμμή κατάθλιψης, υπάρχει αντεπίστροφη βάνα (C-2) και βάνα ON/OFF (V-5). Περνώντας τις δύο αυτές βάνες, η υγρή παροχή καταλήγει στην ταφ-σωλήνωση όπου και αναμειγνύεται με την αέρια παροχή.

Μετά την ανάμειξή τους, οι δύο φάσεις κατευθύνονται προς τον αντιδραστήρα. Πριν αλλά και μετά τον αντιδραστήρα υπάρχουν δύο βάνες ON/OFF (V-6 και V-7), οι οποίες βοηθούν στην απομόνωση του αντιδραστήρα για την πραγματοποίηση τεστ πίεσης (pressure leakage test). Ο αντιδραστήρας θερμαίνεται με τη βοήθεια τεσσάρων αντιστάσεων (R_1 , R_2 , R_3 , R_4) και η θερμοκρασία μετριέται από τέσσερα θερμοστοιχεία κατά μήκος του. Μετά το πέρας του αντιδραστήρα, το διφασικό μείγμα (αέρια και υγρή φάση) διέρχεται αρχικά από φίλτρο $10\mu m$ (Filter 3), το οποίο κατακρατά τυχόν στερεά σωματίδια που ενδεχομένως έχουν παρασυρθεί από την κλίνη και καταλήγει στο διαχωριστή υγρής και αέριας φάσης (Separator). Η στάθμη του υγρού στο εσωτερικό του διαχωριστή μετριέται με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού διαφορικού πίεσης (ΔP -transducer). Το όργανο αυτό μετρά την πίεση του αερίου στην κορυφή της στήλης διαχωρισμού και την πίεση του υγρού στον πυθμένα αυτής. Στην έξοδο του πυθμένα του διαχωριστή, δηλαδή στη γραμμή παραλαβής του υγρού προϊόντος, υπάρχουν μία βάνα ON/OFF (V-8), μία βελονοειδής βάνα (N-1) και μία ηλεκτροβάνα ON/OFF (E-valve) και στο πέρας αυτών λαμβάνεται το υγρό τελικό προϊόν. Στην έξοδο κορυφής του διαχωριστή, δηλαδή στην γραμμή παραλαβής του αερίου, υπάρχει μία βάνα ON/OFF (V-9).

Από την κορυφή του διαχωριστή το αέριο οδηγείται, μέσω τρίοδης βάνας (V-10), σε μία εκ των δύο πλυντρίδων (scrubber). Στην γραμμή εισόδου κάθε πλυντρίδας υπάρχει αντεπίστροφη βάνα (C-3 και C-4), καθώς και μία ταφ-σωλήνωση, η οποία βοηθάει στην συμπίεσή τους όταν είναι απαραίτητο. Η προσυμπίεση των πλυντρίδων γίνεται από γραμμή by-pass, η οποία βρίσκεται ανάμεσα στην πνευματική βάνα (P-valve) και τον controller εισόδου αέριας παροχής FIC. Το αέριο H_2 περνά αρχικά μέσα από την χειροκίνητη βελονοειδή βάνα (N-2) και στη συνέχεια μέσα από δύο παράλληλες βάνες ON/OFF (V-11, V-12) που ελέγχουν ποιο δοχείο scrubber θα συμπιεστεί κάθε φορά.

Το αέριο που έχει «πλυθεί» από το υδρόθειο (το υδρόθειο έχει δεσμευθεί στην υδατική φάση του διαλύματος καυστικού νατρίου της πλυντρίδας) εξέρχεται από την πλυντρίδα και διέρχεται μέσω της τρίοδης βάνας (V-13), η οποία ελέγχει την αντίστοιχη έξοδο από το δοχείο που είναι σε λειτουργία. Στη γραμμή εξόδου της δεύτερης πλυντρίδας υπάρχει η γραμμή by-pass, η οποία βοηθά στην αποσυμπίεση των δύο δοχείων. Η λογική της διαδικασίας αποσυμπίεσης είναι παρόμοια με αυτή της συμπίεσης. Αναλυτικότερα, το αέριο της πλυντρίδας που πρόκειται να αποσυμπιεστεί οδηγείται σε βάνα ON/OFF (V-14, V-15), αντίστοιχη για κάθε δοχείο, και στη συνέχεια μέσω μίας χειροκίνητης βελονοειδούς βάνας (N-3) που το αποσυμπιέζει ελεγχόμενα στην ατμόσφαιρα.

Μετά την τρίοδη βάνα (V-13), το αέριο καθαρό υδρογόνο διέρχεται μέσω μίας βάνας ON/OFF (V-16) και στην συνέχεια μέσω του ηλεκτρονικού αντιρρευματικού ρυθμιστή πίεσης (PIC), για να καταλήξει στην ατμόσφαιρα σε πίεση περιβάλλοντος μέσω της βάνας ON/OFF (V-17) και στη συνέχεια μέσω του ηλεκτρονικού μετρητή παροχής H_2 (FI).

Αμέσως μετά τον FIC, στην είσοδο της διάταξης, και αμέσως πριν τον PIC στην έξοδο της διάταξης, υπάρχει μια βάνα ON/OFF (V-18), η οποία σε συνδυασμό με τις βάνες ON/OFF (V-1, V-16), επιτρέπει στο αέριο μείγμα την παράκαμψη όλης της διάταξης, προκειμένου να πραγματοποιηθεί η εν σειρά βαθμονόμηση των δύο ηλεκτρονικών ροομέτρων, FIC και FI.

9.1.2. Κυριότερα εξαρτήματα της διάταξης

9.1.2.1. Αντιδραστήρας-θερμοστοιχεία

Ο αντιδραστήρας είναι γερμανικής κατασκευής από την Franz Bergmann K.G. Πρόκειται για αυλωτό αντιδραστήρα εσωτερικής διαμέτρου 2.54cm (1"), μήκους 49.3cm και όγκου 0.25 lt. Η μεταλλική κατασκευή του είναι από ανοξείδωτο χάλυβα, προκειμένου να είναι ανθεκτικός σε παρουσία διαβρωτικών ουσιών αλλά και σε λειτουργία υψηλών πιέσεων ή/και θερμοκρασιών. Η μέγιστη πίεση λειτουργίας είναι 100 ATU. Η μονάδα είναι κατασκευασμένη για λειτουργία κατωρροής τόσο του υγρής όσο και της αέριας παροχής. Ο αντιδραστήρας στεγανώνει πάνω και κάτω με ανοξείδωτες φλάντζες. Η κάτω φλάντζα επιτρέπει τη χρήση ειδικής θήκης (thermowell) από ατσάλι εσωτερικής διαμέτρου 6mm προς το εσωτερικό του αντιδραστήρα για την τοποθέτηση των θερμοστοιχείων. Στο εσωτερικό της θήκης αυτής τοποθετούνται τα τέσσερα θερμοστοιχεία σε συγκεκριμένα ύψη του αντιδραστήρα, με σκοπό τη σωστή ρύθμιση της ισοθερμοκρασιακής λειτουργίας αυτού. Κατά μήκος του αντιδραστήρα είναι τοποθετημένες οι τέσσερις αντιστάσεις (R1, R2, R3 και R4) μέγιστης ονομαστικής ισχύος 500 Watt, οι οποίες παρέχουν την απαιτούμενη θερμότητα για διατήρηση της θερμοκρασίας στα επίπεδα που ορίζει το εκάστοτε πείραμα. Οι αντιστάσεις καλύπτουν περιμετρικά το κύριο σώμα του αντιδραστήρα προσφέροντας κατά το δυνατόν ομοιόμορφα τη θερμότητα στο σύστημα. Αναλυτικότερα, υπάρχει ένας PID ρυθμιστής για κάθε αντίσταση, ο οποίος ελέγχει σε διαστήματα των 20 δευτερολέπτων το θερμοκρασιακό προφίλ και ρυθμίζει την απαιτούμενη ισχύ που δίνει η αντίστοιχη αντίσταση, με σκοπό την άνοδο της θερμοκρασίας ή την διατήρησή της κατά μήκος του αντιδραστήρα. Προκειμένου το σύστημα να λειτουργεί κατά το βέλτιστο δυνατό τρόπο, πρέπει η τοποθέτηση του κάθε θερμοστοιχείου στο εσωτερικό της θερμοθήκης να είναι σε αντικριστά επίπεδα με την εκάστοτε αντίσταση. Ακόμα, υπάρχει η δυνατότητα τοποθέτησης ενός ακόμα, πέμπτου, θερμοστοιχείου στο εσωτερικό της

θερμοθήκης, το οποίο μπορεί να λειτουργήσει ως ενδεικτικό της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα και όχι ως ρυθμιστής.

Το πρόγραμμα ρύθμισης της θερμοκρασίας των θερμοστοιχείων δίνει τη δυνατότητα της αύξησης της θερμοκρασίας με συγκεκριμένο βήμα ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), δηλαδή τη δημιουργία μίας θερμοκρασιακής ράμπας. Τέλος περιμετρικά του εξωτερικού καπακιού και στο εσωτερικό αυτού υπάρχει μόνωση για μείωση των απωλειών θερμότητας προς το περιβάλλον.

9.1.2.2. Μηχανολογικός εξοπλισμός

A) Δοσομετρική αντλία (Proportioning Pump)

Η δοσομετρική αντλία χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση της παροχής του υγρού αλλά και την ισοστάθμιση της πίεσης της αέριας τροφοδοσίας προκειμένου να πραγματοποιηθεί ομαλή ανάμειξη αερίου και υγρού. Η λειτουργία της αντλίας στηρίζεται στη μετατροπή της περιστροφικής κίνησης της κινητήρια μηχανής σε παλινδρομική κίνηση του εμβόλου μέσα στον κύλινδρο της αντλίας και επιτυγχάνεται μέσω ενός συστήματος διωστήρα-στροφάλου. Το αποτέλεσμα της κίνησης αυτής είναι η εισροή υγρού σε ατμοσφαιρική πίεση από τη σωλήνωση αναρρόφησης στον κύλινδρο, μέσω της βαλβίδας αναρρόφησης, η συμπίεσή του στην επιθυμητή πίεση και η προώθησή του στη σωλήνωση κατάθλιψης, μέσω της βαλβίδας κατάθλιψης. Η ροή του υγρού είναι περιοδική και η ρύθμιση της επιθυμητής παροχής πραγματοποιείται με τη βοήθεια του βερνιέρου που φέρει η αντλία. Η κλίμακα του βερνιέρου είναι από 0-10.00 με ακρίβεια δεύτερου δεκαδικού ψηφίου. Η εν λόγω αντλία μπορεί να δώσει τιμές παροχής μέχρι και τα 400g/h για ορισμένα υγρά.

Η βαθμονόμηση της αντλίας είναι απλή και πραγματοποιείται ορίζοντας το βερνιέρο σε διαφορετικές τιμές και μετρώντας κάθε φορά την απώλεια βάρους του υγρού σε καθορισμένα χρονικά διαστήματα, με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού ζυγού και χρονομέτρου. Φυσικά, η καμπύλη βαθμονόμησης διαφέρει για υγρά διαφορετικής πυκνότητας.

Πρέπει να τονιστεί ότι η μαζική παροχή είναι ιδιαίτερα σημαντική παράμετρος στα εν λόγω πειράματα, συνεπώς είναι κρίσιμη η κατά το δυνατόν καλύτερη ρύθμισή της στην επιθυμητή τιμή του εκάστοτε πειράματος με τακτικούς ελέγχους της τιμής, ανεξαρτήτως της βαθμονόμησης. Ο έλεγχος αυτός πραγματοποιείται με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού ζυγού, πάνω στον οποίο είναι τοποθετημένο το γυάλινο δοχείο με την εκάστοτε υγρή τροφοδοσία. Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι για την άρτια λειτουργία της αντλίας απαιτείται κάθε φορά η διήθηση της εκάστοτε τροφοδοσίας, προκειμένου να απαλλαχθεί από τυχών στερεά σωματίδια, τα οποία πιθανότατα μπορούν να οδηγήσουν σε μπουκώμα της αντλίας με την πάροδο του χρόνου.

B) Διαχωριστής υγρού-αερίου (Separator)

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, μετά την έξοδο του αντιδραστήρα, το διφασικό μείγμα αερίου-υγρού οδηγείται στο διαχωριστή υγρού-αερίου (separator) προς διαχωρισμό της υγρής από την αέρια φάση. Πρόκειται για ένα κύλινδρο εσωτερικής διαμέτρου 2.1cm και μήκους 40.8cm. Όπως και ο αντιδραστήρας έτσι και ο διαχωριστής είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα, προκειμένου να αντέχει στην παρουσία διαβρωτικών ενώσεων αλλά και των υψηλών πιέσεων

λειτουργίας. Η μέγιστη πίεση λειτουργίας του διαχωριστή είναι τα 100bar. Μετρώντας από κάτω προς τα πάνω, στα 28.6cm βρίσκεται η είσοδος του διαχωριστή και στην κορυφή και στον πυθμένα βρίσκονται οι δύο εξοδοί του. Στις σωληνώσεις και των δύο εξόδων του διαχωριστή (πυθμένα και κορυφής) υπάρχουν ταφ-σύνδεσμοι που οδηγούν στο καταγραφικό διαφορικής πίεσης (ΔΡ transducer) η λειτουργία, του οποίου θα αναλυθεί σε επόμενη ενότητα. Μετά το διαχωριστή και συγκεκριμένα από την έξοδο του πυθμένα λαμβάνεται το τελικό υγρό προϊόν του πειράματος.

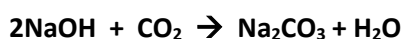
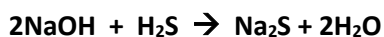
Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι, επειδή το σύστημα δίνει περιοδικά μικρές ποσότητες υγρού δείγματος στην έξοδο του πυθμένα, χρειάζεται ένα χρονικό διάστημα μεταξύ 5-7 ωρών, ώστε να «ξεπλυθεί» τελείως το περιεχόμενο του υγρού του προηγούμενου πειράματος και τελικά το προϊόν του επόμενου πειράματος να καθίσταται αντιπροσωπευτικό. Το γεγονός αυτό οφείλεται στον μεγάλο όγκο του διαχωριστή σε σύγκριση με τις παροχές υγρής τροφοδοσίας που λειτουργεί η μονάδα, καθώς στο ύψος λειτουργίας που έχουμε ρυθμίσει τον διαχωριστή.

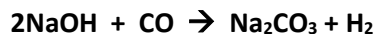
Γ) Πλυντρίδες NaOH (Scrubbers)

Όπως έχει αναφερθεί, το αέριο ρεύμα που φεύγει από την κορυφή της στήλης του διαχωριστή κατευθύνεται στην αντίστοιχη πλυντρίδα που είναι εν ενεργεία, δηλαδή αυτή που είναι συνδεδεμένη στη διάταξη. Στο εσωτερικό τους και οι δύο πλυντρίδες περιέχουν πυκνό διάλυμα 6M καυστικού νατρίου (NaOH). Αναλυτικότερα, το ρεύμα αερίου που φθάνει στην είσοδο της πλυντρίδας εμβαπτίζεται στο πυκνό διάλυμα του καυστικού νατρίου από όπου και φιλτράρεται, αφού αντιδρούν τα περιεχόμενα μόρια H_2S , CO και CO_2 προς τα αντίστοιχα άλατα (Na_2S και $NaCO_3$). Έτσι το καθαρό υδρογόνο φεύγει από έξοδο της πλυντρίδας που βρίσκεται πάνω από την ελεύθερη επιφάνεια του διαλύματος και οδηγείται προς τους PIC και FI και τελικά εκλύεται στην ατμόσφαιρα. Όπως και τα προηγούμενα κύρια εξαρτήματα της διάταξης (αντιδραστήρας και διαχωριστής) έτσι και η πλυντρίδα είναι κατασκευασμένη από ανοξείδωτο χάλυβα ώστε να αντέχει τις υψηλές πιέσεις αλλά και τον οξειδωτικό χαρακτήρα του καυστικού νατρίου. Η μέγιστη επιτρεπόμενη πίεση λειτουργίας είναι τα 110 bar. Στην περίπτωση εξουδετέρωσης του διαλύματος καυστικού νατρίου, με την πάροδο του χρόνου, πραγματοποιείται με κατάλληλους χειρισμούς η αλλαγή πλυντρίδων στο σύστημα. Έτσι, η εφεδρική πλυντρίδα συνδέεται στη διάταξη και αναλαμβάνει το ρόλο της κύριας ενώ αντίστοιχα η κύρια πλυντρίδα απομονώνεται από το σύστημα προκειμένου να καθαριστεί και να είναι έτοιμη για την επόμενη αλλαγή.

Το δοχείο της πλυντρίδας εξυπηρετεί δύο σκοπούς στην παρούσα διάταξη. Πρώτος και κυριότερος είναι η παροχή προστασίας των ευπαθών τμημάτων της διάταξης, δηλαδή των ηλεκτρονικών οργάνων (ρυθμιστής ανωρευματικής πίεσης και ροόμετρο εξόδου), από το παραγόμενο αέριο υδρόθειο (H_2S). Το υδρόθειο όπως και υπόλοιποι αέριοι ρύποι αλλοιώνουν την ένδειξη του ροομέτρου εξόδου (FI), με αποτέλεσμα την λήψη λανθασμένων πειραματικών ενδείξεων. Δεύτερος σκοπός είναι η δέσμευση των αερίων ρυπαντών που παράγονται λόγω των αντιδράσεων στην κλίνη (CO , CO_2 , H_2S) και η αποφυγή της έκλυσής τους στην ατμόσφαιρα.

Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στην πλυντρίδα παρουσιάζονται στην συνέχεια:





Περισσότερες λεπτομέρειες, σύμφωνα με το πρωτόκολλο αλλαγής και καθαρισμού πλυντρίδων, δίνονται στο παράρτημα: «Αλλαγή και καθάρισμα πλυντρίδων». Πρέπει να τονιστεί ότι, παρόλο που δεν χρειάζεται να αποσυμπιεστεί όλη η διάταξη για την αλλαγή των πλυντρίδων, είναι απαραίτητη η διακοπή του πειράματος και συγκεκριμένα της αέριας και υγρής παροχής προκειμένου να πραγματοποιηθεί με ασφάλεια η μετάβαση από την κύρια στην εφεδρική πλυντρίδα. Επομένως, είναι συνετό η αλλαγή να πραγματοποιείται πριν την εκτέλεση του ημερήσιου πειράματος ή μετά τη λήξη αυτού. Οι εικόνες που ακολουθούν απεικονίζουν τις δύο πλυντρίδες, καθώς και το σύστημα βανών και σωληνώσεων που χρησιμεύουν για την αλλαγή της κύριας με την εφεδρική πλυντρίδα στο σύστημα.

Δ) Μανόμετρο πίεσης εισόδου (PI)

Ακριβώς πριν την ταφ-σωλήνωση της ανάμειξης υγρής και αέριας τροφοδοσίας υπάρχει το εν λόγω μανόμετρο τύπου Bourdon που μετρά την πίεση εισόδου με βαθμονόμηση από 0 έως 100bar.

Ε) Πνευματική βάνα ασφαλείας (p-valve)

Η πνευματική βάνα ασφαλείας είναι τοποθετημένη ακριβώς μετά το φίλτρο στη γραμμή της μπουκάλας υδρογόνου (H_2), με σκοπό την απομόνωση της μπουκάλας και συνεπώς τη διακοπή της αέριας παροχής σε περίπτωση ατυχήματος.

Η λειτουργία της βασίζεται στη συμπίεση συγκεκριμένου χώρου της με αέριο άζωτο, ώστε σε περίπτωση ανάγκης, με τη διακοπή του αερίου αζώτου να φράσσεται η διόδος του αερίου υδρογόνου και τελικά να διακόπτεται η αέρια παροχή στο σύστημα. Η οδήγησή της γίνεται από τρίοδη ηλεκτροβάννα, η λειτουργία της οποίας περιγράφεται σε επόμενη υπο-ενότητα. Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι το λογισμικό παρακολούθησης της λειτουργίας της μονάδας παρέχει τη δυνατότητα χειροκίνητης ενεργοποίησης της πνευματικής βάνας αν κρίνεται απαραίτητο.

9.1.2.3. Ηλεκτρολογικός εξοπλισμός

A) Μετρητικό όργανο μαζικής ροής και ελέγχου Brooks (Mass Flow Indicator Controller – FIC)

Στην είσοδο της αέριας παροχής στην μονάδα γίνεται χρήση του μετρητικού και ρυθμιστικού οργάνου μαζικής παροχής υδρογόνου, Brooks Mass Flow Indicator. Συγκεκριμένα το όργανο αυτό επικοινωνεί με τον υπολογιστή μέσω κάρτας ADAM-4017 και ADAM-4024, από όπου καθίσταται δυνατή η επιλογή της επιθυμητής παροχής υδρογόνου που περνάει από αυτό. Αναλυτικότερα για τη λειτουργία του οργάνου, στην έξοδό του υπάρχει μία ρυθμιστική βελονοειδής βαλβίδα που ρυθμίζει την ροή αερίου μέσα από αυτό, έτσι ώστε με τη διαδικασία ανατροφοδότησης να αυτορυθμίζεται και η ροή που μετράει το όργανο να είναι ίδια με αυτή που δίδεται στο πρόγραμμα παρακολούθησης της μονάδας. Με τον τρόπο αυτόν καθορίζεται εύκολα και γρήγορα η επιθυμητή παροχή εισόδου του αερίου υδρογόνου.

Πρέπει να τονιστεί ότι το μετρητικό Brooks είναι ένα πολύ ευαίσθητο και εκλεκτικό όργανο όσον αφορά στα είδη των παροχών που δύναται να μετρήσει. Έτσι υπάρχουν διαφορετικά μετρητικά Brooks για διαφορετικά αέρια αντίστοιχα, παραδείγματος χάρη μετρητικό Brooks υδρογόνου, μετρητικό Brooks αζώτου και λοιπά. Η εκλεκτικότητα αυτή βασίζεται στον τρόπο λειτουργίας του. Συγκεκριμένα, το όργανο αυτό επιτρέπει την δίοδο του αερίου από το εσωτερικό τους, δεσμεύοντας ταυτοχρόνως πολύ μικρή ποσότητα από αυτό. Στο εσωτερικό του μία αντίσταση παρέχει συγκεκριμένη ποσότητα θερμότητας ανά ώρα, θερμαίνοντας έτσι την ποσότητα του δεσμευμένου υδρογόνου. Μετρώντας την διαφορά θερμοκρασίας της ποσότητας, πριν και μετά την θέρμανσή της, μπορεί να υπολογίσει τελικά τη μαζική παροχή. Φυσικά, η εκλεκτικότητά του έγκειται στο γεγονός ότι το όργανο λαμβάνει μία δεδομένη θερμοχωρητικότητα που αντιστοιχεί σε ένα ορισμένο αέριο προκειμένου να πραγματοποιήσει τους παραπάνω υπολογισμούς. Ακόμα, επειδή το όργανο λειτουργεί σε κανονικές συνθήκες μέσω της πυκνότητας του υδρογόνου δίνεται τελικά η παροχή σε NI/h .

Επίσης, απαγορευτική καθίσταται η δίοδος οποιασδήποτε ποσότητας υγρού, όπως τα πετρελαιοειδή που χρησιμοποιούνται στα συγκεκριμένα πειράματα, επειδή είναι πιθανή η παρουσίαση καταστροφικών βλαβών στα όργανα αυτά (απόθεση σταγονιδίων πάνω στα φίλτρα, στην αντίσταση και στα στόμια). Επομένως, κρίνεται αναγκαία η τοποθέτηση αντεπίστροφων βαλβίδων μετά από κάθε τέτοιο μετρητικό σύστημα, προκειμένου να παρεμποδίζεται η κατά λάθος επιστροφή υγρού σε αυτό.

B) Μετρητικό όργανο μαζικής ροής Brooks (Mass Flow Indicator-FI)

Στην έξοδο της διάταξης και συγκεκριμένα στην έξοδο της αέριας γραμμής είναι εγκατεστημένο το μετρητικό όργανο μαζικής παροχής υδρογόνου, Brooks Mass Flow Indicator (FI). Το όργανο επικοινωνεί μέσω κάρτας ADAM-4017 με τον υπολογιστή, όπου και καταγράφεται η παροχή υδρογόνου σε NI/hr . Πρέπει να τονιστεί ότι το συγκεκριμένο όργανο είναι μόνο μετρητικό και καταγραφικό, συνεπώς δεν υπάρχει η δυνατότητα καμμίας ρύθμισης στην παροχή εξόδου. Γνωρίζοντας την παροχή υδρογόνου στην είσοδο και την έξοδο, καθίσταται εφικτός ο υπολογισμός της κατανάλωσης υδρογόνου της διεργασίας του εκάστοτε πειράματος. Φυσικά, όπως τονίστηκε και στην προηγούμενη υπο-ενότητα, πρέπει να διέρχεται από το όργανο μόνο αέριο υδρογόνο. Για το λόγο αυτόν, πριν από τον μετρητή FI είναι εγκατεστημένη η πλυντρίδα που καθαρίζει το αέριο μείγμα από H_2S , CO και CO_2 που, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, αποτελούν τα κύρια αέρια προϊόντα των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στους κύκλους πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Τέλος, η μικρή περιεκτικότητα σε προπάνιο και μεθάνιο θεωρείται ότι δεν επηρεάζει τη μέτρηση του οργάνου.

Γ) Μετρητικό όργανο ανωρρευματικής πίεσης και ελέγχου Brooks (Back Pressure Indicator Controller-PIC)

Στην έξοδο της αέριας γραμμής της διάταξης, εκτός από το μετρητικό όργανο μαζικής παροχής υδρογόνου (ροόμετρο υδρογόνου- FI), βρίσκεται ο ανωρρευματικός ρυθμιστής πίεσης και ελέγχου, Brooks Back pressure indicator controller (PIC). Ο ρυθμιστής αυτός είναι τοποθετημένος ακριβώς πριν το ρόμετρο FI. Η λειτουργία του ορίζει τον έλεγχο της πίεσης λειτουργίας της διάταξης και την επικοινωνία μέσω των καρτών ADAM-4017 και ADAM-4024 με τον υπολογιστή ώστε να καθίσταται

δυνατή η επιλογή της επιθυμητής τιμής πίεσης στο εκάστοτε πείραμα. Το όργανο αυτό έχει τη δυνατότητα να ρυθμίζει με ακρίβεια δευτέρου δεκαδικού ψηφίου πιέσεις λειτουργίας από 5 έως 70bar.

Ακόμα, μέσω του λογισμικού παρακολούθησης της μονάδας διατίθεται χειροκίνητη λειτουργία, με την οποία παρακάμπτεται η επιθυμητή πίεση που έχει ορίσει ο πειραματιστής, προκειμένου να δοθεί στο σύστημα η μέγιστη παροχή υδρογόνου στην έξοδό του, δηλαδή το κάτω όριο πίεσης στην καμπύλη βαθμονόμησής του (full open operation).

Δ) Μετρητικό όργανο πίεσης εισόδου (Pressure Indicator-PI-transmitter)

Ακριβώς πριν την ταφ-σωλήνωση στην οποία πραγματοποιείται η ανάμειξη υγρής και αέριας τροφοδοσίας είναι τοποθετημένος το μετρητικό όργανο πίεσης εισόδου, PI-transmitter, το οποίο μετρά την πίεση εισόδου στη διάταξη και επικοινωνεί με τον Η/Υ μέσω κάρτας ADAM-4017, ώστε να καταγραφεί η τιμή αυτή στο λογισμικό παρακολούθησης της διάταξης.

Ε) Μετρητικό διαφορικής πίεσης (ΔP-transducer)

Στις δύο εξόδους του διαχωριστή (κορυφής και πυθμένα) είναι συνδεδεμένο το μετρητικό διαφορικό πίεσης, ΔP transducer. Το μετρητικό αυτό σύστημα λαμβάνει δεδομένα από τις γραμμές αερίου και υγρού προϊόντος του διαχωριστή και δίνει πληροφορίες για το ύψος του υγρού στο εσωτερικό της στήλης του διαχωριστή. Όπως και τα παραπάνω μετρητικά όργανα που αναφέρθηκαν, έτσι και αυτό συνδέεται στον υπολογιστή μέσω κάρτας ADAM-4017, η οποία μεταφράζει τα σήματα σε τιμές πίεσης στο λογισμικό του παρακολούθησης της μονάδας. Πρέπει να τονιστεί ότι στην πραγματικότητα το μετρητικό διαφορικής πίεσης μετράει τη μεταβολή πίεσης μεταξύ πυθμένα (γραμμή που βγαίνει το υγρό) και κορυφής (γραμμή που βγαίνει το αέριο) του διαχωριστή. Επομένως, λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω και θεωρώντας ότι η πίεση του αερίου είναι σταθερή και ίση με την πίεση που ασκείται στην ελεύθερη επιφάνεια του υγρού, η μεταβολή της πίεσης εξαρτάται τελικά από την υδροστατική πίεση που αναπτύσσεται με την αλλαγή της στάθμης του υγρού, καθώς το τελευταίο συσσωρεύεται με την πάροδο του χρόνου στον πυθμένα της στήλης.

Κάθε μεταβολή της πίεσης στο διαχωριστή αντιστοιχεί σε ένα ηλεκτρικό σήμα του ΔP transducer, το οποίο, λαμβάνοντας ως δεδομένη τη μέση πυκνότητα του υγρού και εφαρμόζοντας την αρχή της υδροστατικής πίεσης ($P-P_0 = \rho gh$), υπολογίζει και επιστρέφει στο λογισμικό παρακολούθησης της μονάδας την αντίστοιχη τιμή της στάθμης του διαχωριστή για τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή.

ΣΤ) Ηλεκτροβάννα (E-valve)

Στην γραμμή που φεύγει από τον πυθμένα του διαχωριστή και ακριβώς πριν το σημείο συλλογής των υγρών δειγμάτων είναι εγκατεστημένη η ηλεκτροβάννα, E-valve. Η ηλεκτροβάννα παρέχει δυνατότητα λειτουργίας ON/OFF. Σε κανονικές συνθήκες είναι σε λειτουργία OFF και ανοίγει μόνο μέσω ηλεκτρονικού σήματος που προέρχεται από κάρτα ADAM-4069. Η λειτουργία της βασίζεται στη σύγκριση της τρέχουσας τιμής της στάθμης του υγρού στο εσωτερικό του διαχωριστή με μία δεδομένη τιμή που ορίζει κάθε φορά ο χειριστής στο λογισμικό παρακολούθησης της μονάδας. Όσο η στάθμη του υγρού στον διαχωριστή (που μετριέται όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη υπο-

ενότητα με την βοήθεια του ΔΡ transducer) είναι μικρότερη από την οριζόμενη τιμή τότε η ηλεκτροβάννα είναι κλειστή και δεν επιτρέπει την έξοδο του υγρού από τον διαχωριστή. Αντίθετα, όταν το ύψος του υγρού στον διαχωριστή παραμένει για χρόνο $t=15\text{sec}$ σε τιμή μεγαλύτερη από την οριζόμενη τότε ηλεκτροβάννα ανοίγει και ποσότητα υγρού φεύγει από το διαχωριστή, με αποτέλεσμα τη μείωση της στάθμης έως ότου φτάσει σε τιμή μικρότερη από την οριζόμενη όπου και η ηλεκτροβάννα κλείνει ξανά.

Πρέπει να τονιστεί ότι η λειτουργία της εν λόγω ηλεκτροβάννας (ON/OFF) καθιστά αδύνατη τη ρύθμιση της ποσότητας του υγρού που διαφεύγει με κάθε άνοιγμα της ηλεκτροβάννας από το εσωτερικό του διαχωριστή. Για τον λόγο αυτόν, η ποσότητα του υγρού που διαφεύγει με κάθε άνοιγμά της καθορίζεται από τον χειριστή με χειροκίνητη επέμβαση σε μια βελονοειδή βάννα που είναι εγκατεστημένη ακριβώς πριν την ηλεκτροβάννα. Από τα παραπάνω, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η σωστή ρύθμιση της ποσότητας του υγρού που θα εξέρχεται από τον διαχωριστή σε κάθε άνοιγμα της ηλεκτροβάννας είναι σημαντική για την ομαλή λειτουργία του συστήματος. Επίσης, ακόμα και με βέλτιστη ρύθμιση της βελονοειδούς η εκροή του υγρού στην έξοδο πραγματοποιείται σε μεγάλο ποσοστό ασυνεχώς.

Τέλος, με την πάροδο του χρόνου η συσσώρευση του υγρού στον διαχωριστή προκαλεί μια αντίστοιχη συνεχόμενη απομάκρυνση αερίου από την γραμμή κορυφής του διαχωριστή. Επομένως, το άνοιγμα της ηλεκτροβάννας, προκειμένου να εξέλθει υγρό και να επανέρθει η στάθμη του διαχωριστή στην οριζόμενη τιμή, αποσυμπιέζει σε ένα πολύ μικρό βαθμό την μονάδα. Άμεση συνέπεια αυτού είναι η ελάττωση της ποσότητας υδρογόνου που εξέρχεται από τη διάταξη ώστε η πίεση λειτουργίας να παραμένει αμετάβλητη.

Ζ) Τρίοδη ηλεκτροβάννα πνευματικής οδήγησης (3way E-valve)

Αμέσως μετά το φίλτρο της μπουκάλας του αζώτου είναι εγκατεστημένη στη διάταξη η τρίοδη ηλεκτροβάννα πνευματικής οδήγησης, 3way E-valve. Η ηλεκτροβάννα αυτή, όπως και τα προηγούμενα εξαρτήματα, επικοινωνεί με τον υπολογιστή μέσω κάρτας ADAM-4069 και έχει τροφοδοσία 220V. Η λειτουργία της είναι ιδιαίτερα σημαντική για θέματα ασφαλείας αφού οδηγεί/ελέγχει την πνευματική βάννα στη γραμμή του υδρογόνου και επομένως είναι σε θέση να κόψει ανά πάσα στιγμή τη ροή του συμπιεσμένου αερίου στη διάταξη. Συγκεκριμένα, σε περίπτωση ανάγκης ο χειριστής είναι σε θέση να διακόψει την παροχή ρεύματος της ηλεκτροβάννας, μέσω του λογισμικού παρακολούθησης της μονάδας, με αποτέλεσμα την άμεση αποσυμπίεση της πνευματικής βάννας στην ατμόσφαιρα που με τη σειρά της η τελευταία απομονώνει την μπουκάλα υδρογόνου. Σε φυσιολογική λειτουργία η ηλεκτροβάννα έχει συνεχή παροχή ρεύματος, οπότε αφήνει συμπιεσμένο το χώρο της πνευματικής βάννας με άζωτο, η οποία με τη σειρά της επιτρέπει την κανονική ροή υδρογόνου στη διάταξη.

9.2. Προετοιμασία Αντιδραστήρα

Για το σύνολο των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε συνολικά μία φόρτωση του αντιδραστήρα για τις τέσσερις διαφορετικές σειρές πειραμάτων με καταλύτη Α τύπου NiMo/γ-Al₂O₃.

9.2.1. Φόρτωση καταλυτικής κλίνης - Καταλύτης NiMo/γ-Al₂O₃

Στην υπο-ενότητα αυτή περιγράφεται αναλυτικά η φόρτωση της καταλυτικής κλίνης. Στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα τοποθετήθηκε συρμάτινη σίτα ώστε να αποφευχθεί η παράσυρση τμημάτων/κομματιών της κλίνης, τα οποία θα φρακάρουν τα φίλτρα μετά τον αντιδραστήρα και θα προκαλέσουν διαφορά πίεσης στις γραμμές της μονάδας. Μετά τη σίτα τοποθετήθηκε υαλοβάμβακας για αποφυγή παράσυρσης τμημάτων ή θραυσμάτων του καταλύτη. Μετά τον υαλοβάμβακα τοποθετήθηκαν με τη σειρά γυάλινα σφαιρίδια των 5mm, των 4mm και των 3mm για εξομάλυνση της ροής εξόδου και ανέβασμα του ύψους της κλίνης. Έπειτα τοποθετήθηκε υαλοβάμβακας, και ακολούθως ένα στρώμα από γυάλινα σφαιρίδια των 2mm αλλά και ακόμα ένα στρώμα υαλοβάμβακα που κρατάει το μεγαλύτερο μέρος του παρασυρόμενου αραιωτικού carborundum (SiC) και τμημάτων του καταλύτη.

Ακολουθεί το σώμα του καταλύτη, το οποίο τοποθετήθηκε σε στρώσεις. Η συνολική μάζα CoMo/γ-Al₂O₃ είναι 40g και εισήχθη σε 20 στρώσεις των 2g. Για τη μείωση του πορώδους και επίτευξη καλύτερης διαβροχής των καταλυτικών σωματιδίων, πραγματοποιήθηκε αραίωση της κλίνης με λεπτόκοκκο carborundum (Ανθρακούχο Πυρίτιο-SiC), επιτυγχάνοντας έτσι μείωση της μη ιδανικής ροής στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, γεγονός που προκαλεί μείωση του φαινομένου ρυθμού αντίδρασης. Με την αραίωση της κλίνης επιτυγχάνεται καλύτερη ακτινική διασπορά κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης και προσομοιάζονται καλύτερα καταστάσεις εμβολικής ροής. Έτσι οι 20 στρώσεις του καταλύτη πραγματοποιήθηκαν εισάγοντας πρώτα 2g καταλύτη και μετά 2.4g carborundum και στη συνέχεια με ελαφρά χτυπήματα στον αντιδραστήρα γίνεται η ομογενοποίηση της σύστασης της καταλυτικής κλίνης.

Στο πάνω μέρος της καταλυτικής κλίνης τοποθετήθηκε ένα στρώμα υαλοβάμβακα και πάνω από τον υαλοβάμβακα διαδοχικά δύο στρώματα καταλυτών απομετάλλωσης (de-metallization), με σκοπό την παρεμπόδιση της εισαγωγής μετάλλων στην καταλυτική κλίνη. Πάνω από τα στρώματα de-metallization τοποθετήθηκαν διαδοχικά ένα στρώμα αδρανών γυάλινων σφαιριδίων των 3mm και των 5mm. Στη συνέχεια, ακολουθεί άλλο ένα στρώμα υαλοβάμβακα πάνω από τα γυάλινα σφαιρίδια και μετά από αυτό τοποθετήθηκε και ένα στρώμα γυάλινων σφαιρικών σωματιδίων των 2mm. Τέλος, συμπληρώνεται άλλο ένα στρώμα υαλοβάμβακα πάνω από τα γυάλινα σφαιρίδια και η φόρτωση ολοκληρώνεται αφήνοντας ένα πολύ μικρό κενό στρώμα. Όλα τα στρώματα πάνω από την καταλυτική κλίνη, με εξαίρεση τα δύο στρώματα καταλύτη de-metallization (υαλοβάμβακας και γυάλινα σφαιρίδια), παίζουν καταλυτικό ρόλο στην αύξηση της ακτινικής διασποράς και επίτευξη καλύτερης διαβροχής όλων των καταλυτικών σωματιδίων.

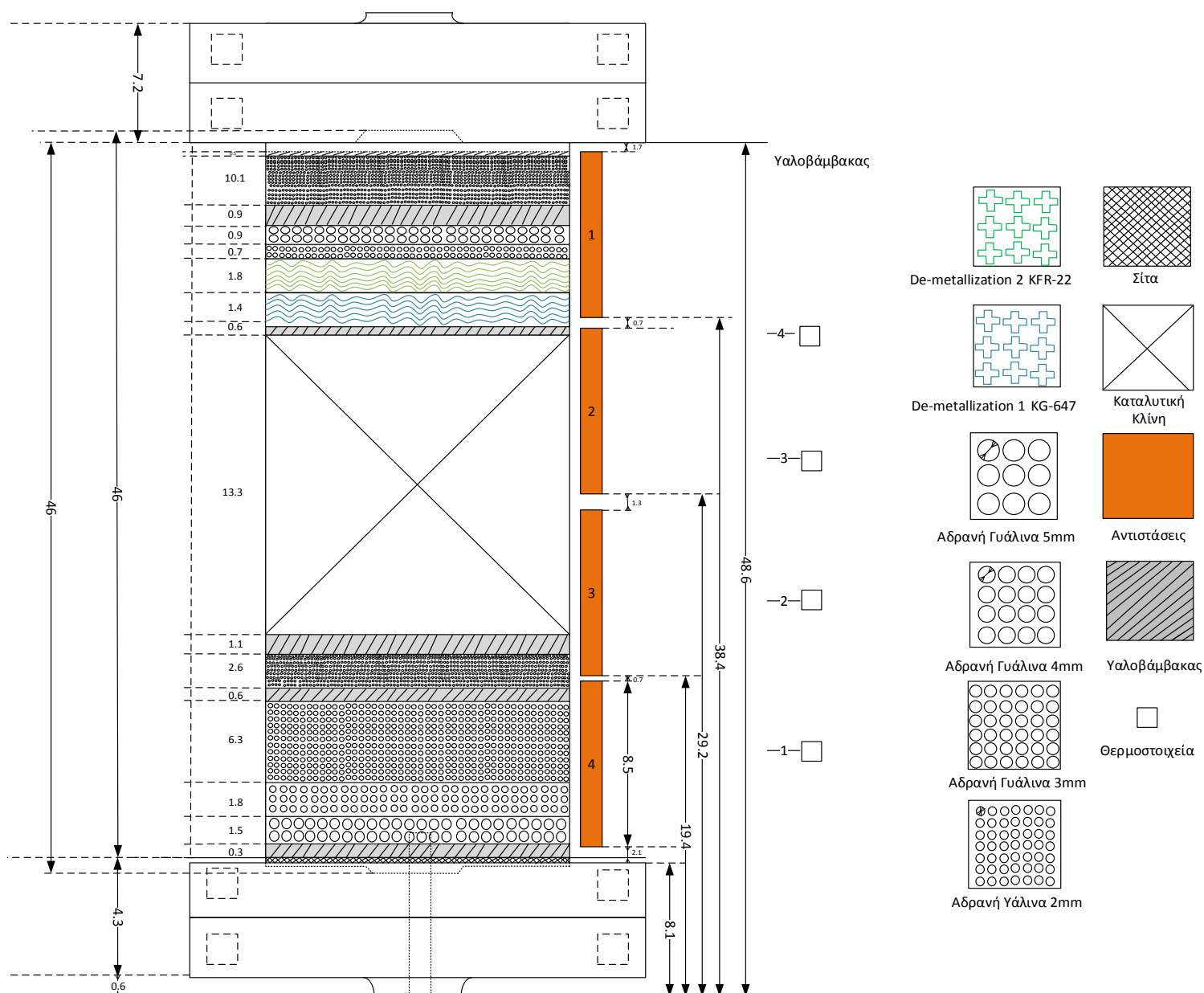
Κατά τον πλημμυρισμό, η καταλυτική κλίνη πρέπει να διαβραχεί ομοιόμορφα, γεγονός που εξαρτάται κυρίως από τον τρόπο φόρτωσης. Έτσι πρέπει να αποφεύγεται, σε κάθε περίπτωση, ο

σχηματισμός καναλιών (channeling) που μπορούν να οδηγήσουν σε μειωμένη μεταφορά ενέργειας και χαμηλές μετατροπές που, με τη σειρά τους, μπορούν να βλάψουν τον καταλύτη λόγω δημιουργίας θερμών σημείων (hot spots).

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι η επιλογή του αδρανούς λεπτού carborundum έγινε λόγω του μηδενικού του πορώδους αλλά και επειδή δεν επηρεάζει καθόλου το εν λόγω καταλυτικό σύστημα.

Μετά το πέρας της φόρτωσης του αντιδραστήρα κλείνεται η πάνω φλάντζα και γίνεται δεύτερο τεστ πίεσης, ώστε να αποφευχθούν οι διαρροές υγρού ή αερίου κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Αφού περιοριστούν τυχόν διαρροές, γίνεται πλημμυρισμός της κλίνης και γέμισμα του διαχωριστή στο επιθυμητό ύψος λειτουργίας.

Το Σχήμα 8 απεικονίζει τα διαφορετικά επίπεδα πλήρωσης του αντιδραστήρα για καταλύτη NiMo/ γ - Al_2O_3 .



Σχήμα 8: Επίπεδα πλήρωσης του αντιδραστήρα για καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

9.2.2. Θείωση και σταθεροποίηση του καταλύτη

Μετά τη φόρτωση του αντιδραστήρα ακολουθεί η ενεργοποίηση του καταλύτη με τη μέθοδο της θείωσης. Η διαδικασία θείωσης και σταθεροποίησης του καταλύτη πραγματοποιήθηκε προκειμένου να ενεργοποιηθεί ο εν λόγω καταλύτης και στη συνέχεια να σταθεροποιηθεί η δραστηριότητά του, η οποία στην αρχή είναι ιδιαίτερα υψηλή αλλά ασταθής.

Στο στάδιο της θείωσης, ο καταλύτης τροφοδοτείται με επαρκή ποσότητα θειαφιού, η οποία παρέχεται από την ένωση SULFRZOL όταν η τελευταία διασπάται δίνοντας H_2S . Το μείγμα θείωσης SULFRZOL-VGO, συνολικής ποσότητας 1375g, περιέχει 19000 ppm θειαφιού και αποτελείται από 42.75g SULFRZOL και 1332.24g VGO.

Αρχικά, ο καταλύτης σε τετράεδρη μορφή έχει έντονο μπλε χρώμα και στο τέλος της διαδικασίας θείωσης το χρώμα αυτού μετατρέπεται σε μαύρο, σημάδι έντονης θείωσης. Καθ' όλη τη διαδικασία θείωσης παρακολουθείται η ικανότητα της αποθείωσης του καταλύτη, μετρώντας τη συνολική περιεκτικότητα θειαφιού του προϊόντος της πειραματικής διαδικασίας (το υγρό προϊόν που βγαίνει από τον πυθμένα του διαχωριστή). Επίσης, σε όλα τα στάδια θείωσης μετρείται και η συνολική κατανάλωση υδρογόνου (H_2), η οποία αναμένεται αυξημένη σε σύγκριση με την κανονική λειτουργία της διάταξης.

Συνολικά, η διαδικασία της θείωσης και σταθεροποίησης του καταλύτη διήρκεσε έντεκα (11) ημέρες, σύνολο **62.5 πειραματικές ώρες**. Ο Πίνακας 10 παρουσιάζει τις ιδιότητες του VGO, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στη διαδικασία θείωσης.

Πίνακας 10: Ιδιότητες Diesel Auto από τις αναλύσεις του Χημείου των Ελληνικών Πετρελαίων, διυλιστήριο Ασπροπύργου Α.Ε.

TANK No	2
Sampling Date	03/04/2014
Product	DIESEL_FEED_STOCK
Density at 15 oC Kg/l	0.8405
Colour ASTM	<0.5
Colour dil. ASTM	
Flash point oC	76.0
Kin Viscosity cst at 40oC	3.2860
Kin Viscosity cst at 50oC	
Kin Viscosity cst at 100oC	
Pour point oC	-12.0
Cloud point oC	-3.4
C.F.P.P. oC	
Sulphur wt%	0.7
Sulphur mg/kg	
Copper corrosion	Class 1a
Distillation	
IBP oC	194.0
10% oC	231.0
20% oC	245.0
50% oC	276.0
60% oC	
65% oC	295.0
70% oC	
80% oC	

85% oC	327.0
90% oC	338.0
95% oC	354.0
FBP oC	367.0
Residue vol%	
Recovered vol%	
Cetane index	53.2
Ash wt%	
C, H %m/m	
N, S %m/m	
Micro carbon residue wt%	
Micro carbon residue (10% dist) wt%	0.0
Water content ppm	188.0
Chlorides mg/kg	Pt Created
Asphaltenes wt%	0.0
Total aromatic % wt	30.0
Tri+ aromatic % wt	0.6
Bromine number	
Bromine number (at 360 deg. C dist.)	Pt Created
Refractive index at 80 deg. C	
Total nitrogen ppm	88.1
V mg/kg	0.0
Ni mg/kg	0.0
Sodium mg/kg	0.1
Aniline point oC	71.0
Fe,Cu,Pb,Si mg/kg	

9.2.2.1. Διαδικασία θείωσης του καταλύτη

Στάδιο 1ο

Πλύσιμο καταλύτη με υδρογόνο, έτσι ώστε να φύγει η προσροφημένη υγρασία

1. Πίεση: 40 bar.
2. Θερμοκρασία: 100 °C.
3. Παροχή υδρογόνου: 20 NI/h.
4. Χωρίς υγρή τροφοδοσία.

Στάδιο 2ο (11 ώρες)

1. Πίεση: 40 bar.
2. Παροχή υδρογόνου: 20 NI/h.
3. Υγρή τροφοδοσία: Flushing Oil VGO, 40 g/h (WHSV=h⁻¹).
 - i. Αύξηση της θερμοκρασίας από 20°C στους 110 °C με 17 °C /h.
 - ii. Αύξηση της θερμοκρασίας από 110 °C στους 200 °C με 17 °C /h.

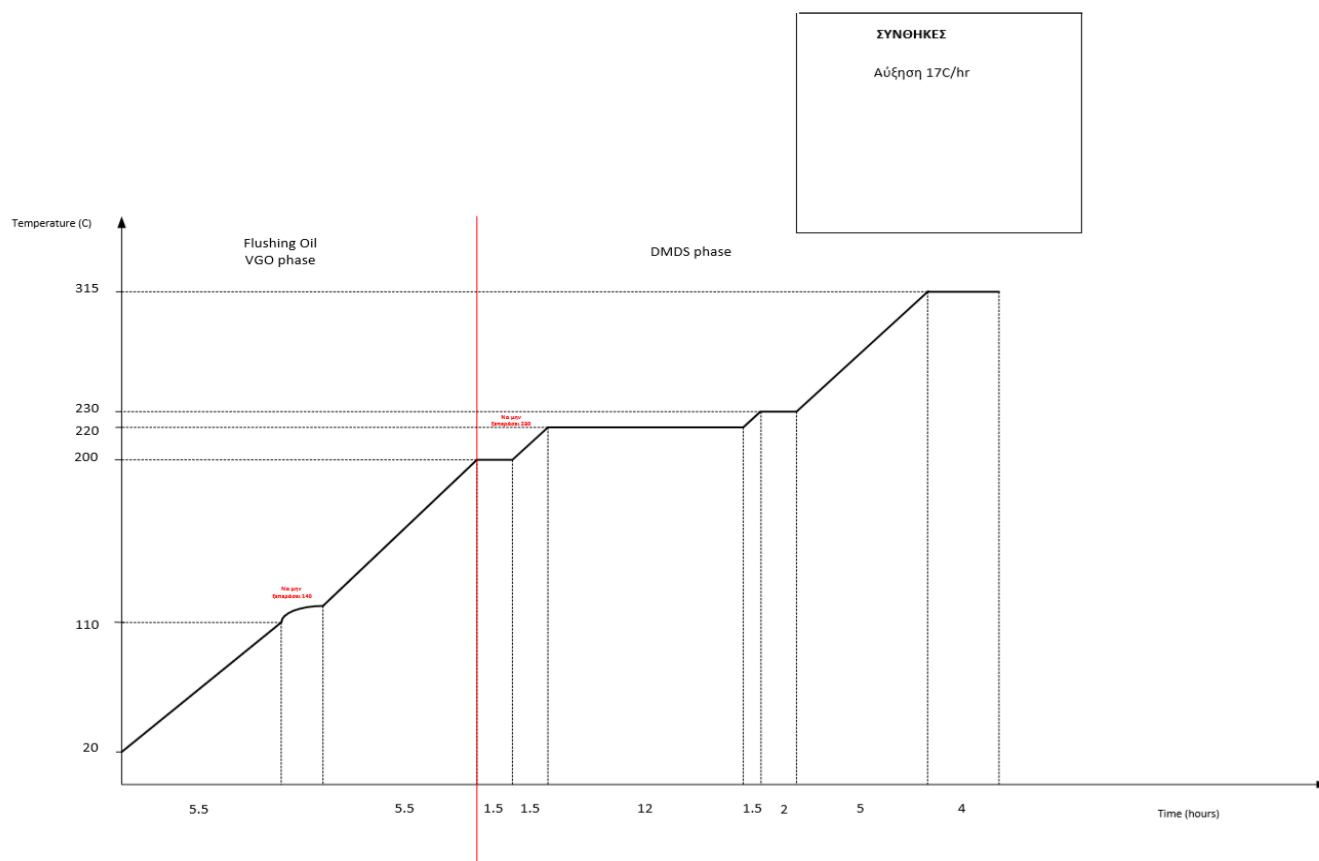
Στάδιο 3ο (27.5 ώρες)

1. Πίεση: 40 bar.
2. Παροχή υδρογόνου: 20 NI/h.
3. Υγρή τροφοδοσία: μείγμα SULFRZOL-VGO, 40 g/h (WHSV=h⁻¹).
 - i. Σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στους 200 °C για 1.5 ώρα.
 - ii. Αύξηση της θερμοκρασίας από 200°C στους 220 °C με 17 °C /h.
 - iii. Σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στους 220 °C για 12 ώρες.
 - iv. Αύξηση της θερμοκρασίας από 220°C στους 230 °C με 17 °C /h.
 - v. Σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στους 230 °C για 2 ώρες.
 - vi. Αύξηση της θερμοκρασίας από 230°C στους 315 °C με 17 °C /h.
 - vii. Σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στους 315 °C για 4 ώρες.

Στάδιο 4ο (24 ώρες)

1. Πίεση: 40 bar.
2. Παροχή υδρογόνου: 20 NI/h.
3. Υγρή τροφοδοσία: 40 g/h (WHSV=h⁻¹).

Στο στάδιο αυτό πραγματοποιήθηκαν δύο (2) διαδοχικά πειράματα, στα οποία χρησιμοποιήθηκαν, ως υγρή τροφοδοσία, λάδια (oils) και συγκεκριμένα ένα light oil και ένα heavy oil, προκειμένου να επέλθει μία σταθεροποίηση στη δραστηρότητα του καταλύτη.



Σχήμα 9: Χρονοδιάγραμμα θείωσης που ακολουθήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Συνοψίζοντας τη διαδικασία θείωσης και σταθεροποίησης του καταλύτη, ο Πίνακας 11 παρουσιάζει εν συντομία το σύνολο της διαδικασίας:

Πίνακας 11: Σύνοψη διαδικασίας θείωσης και σταθεροποίησης του καταλύτη

Διαδικασία Θείωσης και Σταθεροποίησης		
Μέρες	Τύπος υγρής τροφοδοσίας	Συνθήκες Λειτουργίας
1	VGO	
2	Μείγμα SULFRZOL-VGO (19000 ppm)	
4	VGO	1. 315°C - 10 NI/h – 33.3 bar 2. 315°C - 20 NI/h – 33.3 bar 3. 340°C - 20 NI/h – 33.3 bar 4. 340°C - 20 NI/h – 40 bar
2	Light Oil	
2	Heavy Oil	
Σύνολο 11 ημέρες θείωσης και σταθεροποίησης του καταλύτη		

Ύστερα από την ολοκλήρωση της διαδικασίας της θείωσης ο καταλύτης είναι έτοιμος για την πραγματοποίηση των πρότυπων πειραμάτων για τη μέτρηση της δραστηρότητας αναφοράς και εν συνεχεία για την απαρχή των κυρίων πειραμάτων.

9.3. Πειραματική διαδικασία

9.3.1. Σκοπός

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι:

A. Με τη χρήση εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃:

1. Η μελέτη των ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων της ταυτόχρονης αποθείωσης και της υδρογονοεπεξεργασίας, σε ήπιες συνθήκες, πετρελαϊκού κλάσματος Heavy Coker Gas Oil (HCGO) και η σύγκρισή τους με τις ιδιότητες του αρχικού κλάσματος του πετρελαϊκού Heavy Coker Gas Oil.
2. Η μελέτη των αρωματικών πριν και μετά την υδρογονοεπεξεργασία του HCGO σε εύρος θερμοκρασιών (270°C– 290°C).
3. Η μελέτη της κατανάλωσης του υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία του πετρελαϊκού κλάσματος HCGO.
4. Η μελέτη της αποδραστικοποίησης του καταλυτή.
5. Η εύρεση της τάξης των αντιδράσεων αποθείωσης, απαζώτωσης και κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων του HCGO σε εύρος θερμοκρασιών (270°C– 290°C).
6. Η εύρεση των ενεργειών ενεργοποίησης της αποθείωσης, απαζώτωσης και κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων του HCGO σε εύρος θερμοκρασιών (270°C– 290°C).
7. Η μελέτη της ανάσχεσης του ρυθμού της αποθείωσης του πετρελαϊκού Heavy Coker Gas Oil λόγω της παρουσίας H₂S ή/και H₂.

B. Με τη χρήση του ίδιου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ υπό την ίδια καταλυτική κλίνη (ίδια φόρτωση):

1. Η μελέτη των ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων της ταυτόχρονης αποθείωσης και υδρογονοεπεξεργασίας σε έντονες συνθήκες του προϊόντος των ήπιων συνθηκών υδρογονοεπεξεργασίας Mild-Hydrotreated HCGO και η σύγκρισή τους με τις ιδιότητες τόσο του αρχικού κλάσματος του πετρελαϊκού Heavy Coker Gas Oil όσο και με του Mild-Hydrotreated HCGO.
2. Η μελέτη των αρωματικών πριν και μετά την υδρογονοεπεξεργασία του Mild-Hydrotreated HCGO σε έντονες συνθήκες (360 - 370°C).
3. Η μελέτη της κατανάλωσης του υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία του προϊόντος Mild-Hydrotreated HCGO.
4. Η μελέτη της αποδραστικοποίησης του καταλυτή.
5. Η εύρεση της τάξης των αντιδράσεων αποθείωσης, απαζώτωσης και κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων του Mild-Hydrotreated HCGO σε έντονες συνθήκες (360 - 370°C).
6. Η εύρεση των ενεργειών ενεργοποίησης της αποθείωσης, απαζώτωσης και κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων του Mild-Hydrotreated HCGO σε έντονες συνθήκες (360 - 370°C).

9.3.2. Σχεδιασμός πειραμάτων

9.3.2.1. Καταλύτης NiMo/γ-Al₂O₃ – ΠΡΩΤΗ ΣΕΙΡΑ (Α)

Η πρώτη σειρά πειραμάτων σε ήπιες συνθήκες σχεδιάστηκε με σκοπό την μελέτη των παραμέτρων που αναφέρθηκαν στην υπο-ενότητα 9.3.1 Σκοπός, μέρος Α. Στη συνέχεια, περιγράφονται αναλυτικά οι προς μελέτη παράμετροι, καθώς και τα αντίστοιχα πειράματά τους:

➤ **Μελέτη των ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων της ταυτόχρονης αποθείωσης και της υδρογονοεπεξεργασίας σε ήπιες συνθήκες του HCGO**

Τα εν λόγω πειράματα πραγματοποιήθηκαν για σταθερή πίεση λειτουργίας της μονάδας στα 40 bar, τροφοδοσία μείγμα HCGO με αδρανή μήτρα Diesel Auto 25% περιεκτικότητας σε HCGO και παροχή εισόδου υδρογόνου 20NI/h. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν είναι η θερμοκρασία λειτουργίας και η ταχύτητα χώρου (Weight Hour Space Velocity) σε ($g_{\text{Τροφ}}/(g_{\text{ΚΑΤ}} \cdot h)$). Έτσι τα πειράματα διεξήχθησαν για δύο θερμοκρασίες, 270°C και 290°C και σε τρία WHSV, 0.7 h⁻¹, 1 h⁻¹ και 1.3 h⁻¹.

➤ **Μελέτη των αρωματικών πριν και μετά την υδρογονοεπεξεργασία**

Για τη μελέτη των αρωματικών πριν και μετά την υδρογονοεπεξεργασία του HCGO λήφθηκαν πειραματικά δεδομένα από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο Χημείο του διυλιστηρίου Ελευσίνας των Ελληνικών Πετρελαίων.

➤ **Μελέτη της κατανάλωσης του υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία**

Για τη μελέτη της κατανάλωσης υδρογόνου πραγματοποιήθηκε συνεχής καταγραφή των αέριων παροχών εισόδου και εξόδου κάθε πειράματος της πρώτης σειράς με σκοπό τον τελικό ποσοτικό υπολογισμό του αερίου υδρογόνου που καταναλίσκεται κατά την αποθείωση και υδρογονοεπεξεργασία του πετρελαϊκού κλάσματος HCGO.

➤ **Μελέτη της αποδραστικοποίησης του καταλύτη**

Κατά τη διεξαγωγή των κυρίως πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν κατά διαστήματα ορισμένα πρότυπα πειράματα, πέντε σε αριθμό, τόσο για τους 270 °C όσο και για τους 290°C (δέκα συνολικά) με συνθήκες λειτουργίας: WHSV 1 h⁻¹, 40 bar και 20 NI/h. Επίσης, ως τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκε το μείγμα HCGO-Diesel Auto (25%), αφού κατόπιν πειραμάτων βρέθηκε ότι η αρχική επιλογή τροφοδοσίας πρότυπου πειράματος με VGO αλλοίωνε τα πειραματικά αποτελέσματα που ακολουθούσαν κάθε φορά. Τα πρώτα πρότυπα πειράματα σε κάθε θερμοκρασία λειτουργίας έγιναν ώστε να καταγραφεί η τιμή της αρχικής δραστηριότητας του καταλύτη, ενώ τα υπόλοιπα έγιναν ενδιάμεσα μεταξύ των κυρίων πειραμάτων για τη μελέτη της αποδραστικοποίησης του καταλύτη στη διάρκεια της λειτουργίας του.

➤ Εύρεση της τάξης των αντιδράσεων αποθείωσης, απαζώτωσης και κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων του HCGO και των αντίστοιχων ενεργειών ενεργοποίησής τους

Για την εύρεση της τάξης της αντίδρασης αποθείωσης του HCGO, χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν από τα παραπάνω πειράματα στις τρεις τιμές ταχύτητας χώρου (WHSV, 0.7 h^{-1} , 1 h^{-1} και 1.3 h^{-1}) για τους 270°C και όμοια για τους 290°C . Για την εύρεση της τάξης των αντιδράσεων απαζώτωσης και κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων του HCGO, λήφθηκαν πειραματικά δεδομένα από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο Χημείο των Ελληνικών Πετρελαίων, διυλιστήριο Ελευσίνα Α.Ε.

Για την εύρεση των ενεργειών ενεργοποίησης των αντιδράσεων αποθείωσης, απαζώτωσης και κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν από τα πειράματα για την εύρεση της τάξης των αντιδράσεων. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν ως δεδομένα οι υπολογισμένες τάξεις των αντιδράσεων.

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι για κάθε ζεύγος τιμών θερμοκρασίας-WHSV λήφθηκε αρκετή ποσότητα προϊόντος δείγματος προκειμένου να αναμειχθεί και να ομογενοποιηθεί σε ένα τελικό δοχείο και τελικά χρησιμοποιηθεί στον επόμενο κύκλο πειραμάτων υδρογονοεπεξεργασίας υπό έντονες συνθήκες του Mild-Hydrotreated HCGO. Έτσι για κάθε ώρα λειτουργίας, σε μόνιμες συνθήκες λειτουργίας, ήταν δυνατή η συλλογή 28g, 40g ή 51g δείγματος αντίστοιχα (ανάλογα του διαφορετικού WHSV). Τελικά συλλέχθηκαν 2907.8 g και 2966.6 g από τα προϊόντα των 270°C και των 290°C αντίστοιχα.

➤ Μελέτη της ανάσχεσης του ρυθμού της αποθείωσης του HCGO, λόγω της παρουσίας H_2S ή/και H_2

Μία υπόθεση, η οποία μπορεί να εξηγήσει το φαινόμενο της ανάσχεσης του ρυθμού αποθείωσης στον συγκεκριμένο καταλύτη είναι η ύπαρξη του αερίου προϊόντος H_2S της υδρογονοκατεργασίας του HCGO. Για το λόγο αυτόν διεξήχθησαν πειράματα, στα οποία διαφοροποιούνταν η πίεση του αντιδραστήρα και κατά συνέπεια η μερική πίεση του αερίου υδρογόνου στο εσωτερικού αυτού, αλλά και πειράματα σε διαφορετικές αέριες παροχές εισόδου υδρογόνου. Έτσι, υπολογίστηκαν ποσοτικά οι συμβολές του θείου αλλά και του υδρογόνου στην ανάσχεση του ρυθμού της αποθείωσης.

Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν δύο διαφορετικοί κύκλοι πειραμάτων με βάση τη θερμοκρασία λειτουργίας. Κατά τον πρώτο κύκλο πειραμάτων διεξήχθησαν πειράματα με σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας στους 270°C και ταχύτητας χώρου 1 h^{-1} . Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν η αέρια παροχή εισόδου του υδρογόνου (Gas Flow), υπό σταθερή πίεση λειτουργίας της μονάδας, και στη συνέχεια η πίεση λειτουργίας (Pressure), υπό σταθερή αέρια παροχή εισόδου του υδρογόνου. Οι αέριες παροχές εισόδου που μελετήθηκαν ήταν 13 NI/h , 20 NI/h και 30 NI/h σε σταθερή πίεση λειτουργίας 40 bar. Οι πιέσεις λειτουργίας που μελετήθηκαν ήταν 30 bar, 40 bar και 50 bar σε σταθερή αέρια παροχή 20 NI/h . Κατά τον δεύτερο κύκλο πειραμάτων διεξήχθησαν πειράματα με σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας στους 290°C και ταχύτητας χώρου 1 h^{-1} . Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν όμοιες με αυτούς του πρώτου κύκλου, δηλαδή η αέρια παροχή εισόδου του υδρογόνου και η πίεση λειτουργίας της μονάδας.

Στον πρώτο και δεύτερο κύκλο πειραμάτων, για τη μελέτη σε διαφορετικές αέριες παροχές πραγματοποιήθηκαν συνολικά και αντίστοιχα 3 πειράματα μέσου χρόνου διάρκειας 12 ωρών, ενώ για τη μελέτη σε διαφορετικές πιέσεις λειτουργίας της μονάδας πραγματοποιήθηκαν συνολικά και αντίστοιχα 3 πειράματα μέσου χρόνου διάρκειας 12 ωρών.

9.3.2.2. Καταλύτης NiMo/γ-Al₂O₃ - ΔΕΥΤΕΡΗ ΣΕΙΡΑ (B)

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων σχεδιάστηκε με στόχο τη μελέτη των τελικών χαρακτηριστικών των μειγμάτων Mild-Hydrotreated HCGO, τα οποία υπέστησαν υδρογονοεπεξεργασία σε έντονες συνθήκες λειτουργίας. Δηλαδή, τα συνολικά μείγματα Mild-Hydrotreated HCGO που παρήχθησαν από την επεξεργασία του μείγματος HCGO στις θερμοκρασίες λειτουργίας 270°C και 290°C αντίστοιχα, επεξεργάστηκαν περαιτέρω σε εντονότερες θερμοκρασίες λειτουργίας (τρίτος και τέταρτος κύκλος πειραμάτων αντίστοιχα). Στη συνέχεια ακολουθεί η αναλυτική περιγραφή των παραμέτρων και των αντίστοιχων πειραμάτων τους:

- Μελέτη των ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων της ταυτόχρονης αποθείωσης και υδρογονοεπεξεργασίας σε έντονες συνθήκες του προϊόντος των ήπιων συνθηκών υδρογονοεπεξεργασίας Mild-Hydrotreated HCGO

Τα εν λόγω πειράματα πραγματοποιήθηκαν για σταθερή πίεση λειτουργίας της μονάδας στα 40 bar, τροφοδοσία μείγμα Mild-Hydrotreated HCGO και παροχή εισόδου υδρογόνου 20NI/h. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν είναι η θερμοκρασία λειτουργίας και η ταχύτητα χώρου (Weight Hour Space Velocity) σε ($g_{\text{τροφ}}/(g_{\text{κατ}} \cdot h)$). Έτσι τα πειράματα διεξήχθησαν για δύο θερμοκρασίες, 360°C και 370°C και σε τρία WHSV, 0.7 h⁻¹, 1 h⁻¹ και 1.3 h⁻¹.

- Μελέτη των αρωματικών πριν και μετά την υδρογονοεπεξεργασία του Mild-Hydrotreated HCGO

Για τη μελέτη των αρωματικών πριν και μετά την υδρογονοεπεξεργασία του HCGO λήφθηκαν πειραματικά δεδομένα από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο Χημείο του διυλιστηρίου Ελευσίνας των Ελληνικών Πετρελαίων.

- Μελέτη της κατανάλωσης του υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία του προϊόντος Mild-Hydrotreated HCGO

Για τη μελέτη της κατανάλωσης υδρογόνου πραγματοποιήθηκε συνεχής καταγραφή των αέριων παροχών εισόδου και εξόδου κάθε πειράματος της πρώτης σειράς, με σκοπό τον τελικό ποσοτικό υπολογισμό του αερίου υδρογόνου που καταναλίσκεται κατά την αποθείωση και υδρογονοεπεξεργασία του πετρελαϊκού κλάσματος HCGO.

- Μελέτη της αποδραστικοποίησης του καταλυτή

Κατά τη διεξαγωγή των κυρίως πειραμάτων σε κάθε διαφορετικό κύκλο πραγματοποιήθηκαν κατά διαστήματα ορισμένα πρότυπα πειράματα, 2 για τον τρίτο κύκλο και 3 για τον τέταρτο κύκλο

αντίστοιχα, με συνθήκες λειτουργίας: 370°C, WHSV 1 h⁻¹, 40 bar και 20 NI/h. Ως τροφοδοσία των πρότυπων πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε το αντίστοιχο υδρογονοεπεξεργασμένο προϊόν του πρώτου και δεύτερου κύκλου αντίστοιχα, για τους λόγους που αναφέρθηκαν στην πρώτη σειρά (σειρά Α) πειραμάτων. Τα πρώτα πρότυπα πειράματα σε κάθε κύκλο πειραμάτων έγιναν ώστε να καταγραφεί η τιμή της αρχικής δραστηριότητας του καταλύτη, ενώ τα υπόλοιπα έγιναν ενδιάμεσα και στο τέλος των κυρίων πειραμάτων για τη μελέτη της αποδραστικοποίησης του καταλύτη στη διάρκεια της λειτουργίας του.

➤ **Εύρεση της τάξης των αντιδράσεων αποθείωσης, απαζώτωσης και κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων του Mild-Hydrotreated HCGO και των αντίστοιχων ενεργειών ενεργοποίησης τους**

Για την εύρεση της τάξης της αντίδρασης αποθείωσης των Mild-Hydrotreated HCGO σε κάθε κύκλο πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν από τα παραπάνω πειράματα για τους 370°C στις τρεις τιμές ταχύτητας χώρου (WHSV, 0.7 h⁻¹, 1 h⁻¹ και 1.3 h⁻¹). Για την εύρεση της τάξης των αντιδράσεων απαζώτωσης και κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων του HCGO λήφθηκαν πειραματικά δεδομένα από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο Χημείο του διυλιστηρίου Ελευσίνας των Ελληνικών Πετρελαίων.

Για την εύρεση των ενεργειών ενεργοποίησης των αντιδράσεων αποθείωσης, απαζώτωσης και κορεσμού του αλειφατικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν από τα πειράματα για την εύρεση της τάξης των αντιδράσεων. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν ως δεδομένα οι υπολογισμένες τάξεις των αντιδράσεων.

9.3.3. Διεξαγωγή πειραμάτων, λήψη δειγμάτων και μετρήσεις

Για τη διεξαγωγή της πρώτης σειράς πειραμάτων (σειρά Α) με τον καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃, ως υγρή τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκε πετρελαϊκό κλάσμα HCGO προερχόμενο από τη μονάδα FlexiCoker του διυλιστηρίου ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΩΝ Α.Ε. αναμεμιγμένο με αδρανή μήτρα αποθειωμένο Diesel Auto (25% HCGO και 75% Diesel Auto). Αντίστοιχα, για τη διεξαγωγή της δεύτερης σειράς πειραμάτων (σειρά Β) με την ίδια καταλυτική κλίνη καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ χρησιμοποιήθηκαν τα προϊόντα της πρώτης σειράς Mild-Hydrotreated HCGO/Diesel Auto στους 270°C και 290°C αντίστοιχα.

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι είναι ιδιαίτερα σημαντικό τόσο από πλευράς διεξαγωγής πειράματος όσο και ασφάλειας να τηρείται πιστά το πρωτόκολλο εκκίνησης και τερματισμού του πειράματος. Τα πρωτόκολλα αυτά παρουσιάζονται αναλυτικά στο παράρτημα.

Πίνακας 12: Ιδιότητες του μείγματος HCGO-Diesel Auto (25%) από τις αναλύσεις του Χημείου των Ελληνικών Πετρελαίων, διυλιστήριο Ασπροπύργου Α.Ε.

Ιδιότητες HCGO-Diesel Auto (25%)	
Θείο, C _s (ppm)	6300
Πυκνότητα (kg/lt)	0.878
Άζωτο, C _N (mg/kg)	1332
Αριθμός Βρωμίου	6.8

9.3.3.1. Μετρήσεις αποθείωσης

Οι μετρήσεις υδρογονοαποθείωσης αποτελούν τον «πυρήνα» της εν λόγω διπλωματικής εργασίας, όπου τα πρωτογενή αποτελέσματα αυτών συμβάλλουν καθ' ολοκληρία στη μετέπειτα επεξεργασία και εύρεση των επιθυμητών μεταβλητών.

Για τη μέτρηση του ποσοστού υδρογονοαποθείωσης ύστερα από 7-8 ώρες λειτουργίας της μονάδας γίνεται λήψη 3 δειγμάτων σε διάστημα μισής ή μίας ώρας μεταξύ τους. Σε κάθε δείγμα μετρίεται η συγκέντρωσή του σε περιεχόμενο θείο (C_s - ppm) με χρήση του στοιχειακού αναλυτή θείου ANTEK 9000 S. Όταν δύο συνεχόμενα δείγματα έχουν απόκλιση στη συγκέντρωση μικρότερη του 2%, ποσοστό που έγκειται στα όρια του σφάλματος της μέτρησης, θεωρείται ότι αποτελεί αντιπροσωπευτική συγκέντρωση του τελικού προϊόντος για το εκάστοτε πείραμα. Ο στοιχειακός αναλυτής θείου ANTEK 9000 S μπορεί να μετρήσει ποσότητες θείου σε ευρεία κλίμακα ppm, λόγω της υφιστάμενης βαθμονόμησής του.

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί η εξής πειραματική παρατήρηση. Παρότι το υγρό δείγμα έχει περάσει από τον διαχωριστή υγρού – αερίου εντούτοις εμπεριέχει ακόμα υπολογίσιμη ποσότητα υδροθείου, H₂S, διαλυμένη στην υγρή του φάση. Προκειμένου να αποφευχθούν σφάλματα κατά τη μέτρηση του περιεχόμενου θείου στον στοιχειακό αναλυτή θείου ANTEK 9000 S, η δειγματοληψία πραγματοποιείται με ταυτόχρονη χρήση περίσσειας διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου, NaOH (3M), στο εσωτερικό κάθε γυάλινου μπουκαλιού συλλογής. Με τον τρόπο αυτό επιταχύνεται η απομάκρυνση του H₂S προς παραγωγή στερεού ιζήματος Na₂S. Έτσι στο τελικό δείγμα παρουσιάζονται δύο φάσεις, στο κάτω μέρος η υδατική φάση και στο πάνω μέρος η φάση των υδρογονανθράκων. Στην δεύτερη φάση, δηλαδή αυτή που θα μετρηθεί στον στοιχειακό αναλυτή, υπάρχει μονάχα θείο που περιέχεται στις ενώσεις του πετρελαίου που δεν μπόρεσε να αποθιωθεί.

Τέλος, πρέπει να τονιστεί για άλλη μία φορά ότι είναι ιδιαίτερα σημαντικό τόσο από πλευράς διεξαγωγής πειράματος όσο και ασφάλειας να τηρούνται πιστά τα πρωτόκολλα έναρξης και τερματισμού του στοιχειακού αναλυτή θείου ANTEK 9000 S. Τα προαναφερθέντα πρωτόκολλα παρουσιάζονται αναλυτικά στο παράρτημα.

Κεφάλαιο 10

Αποτελέσματα

10.1. Παρουσίαση αποτελεσμάτων

10.1.1. Καταλύτης NiMo/γ-Al₂O₃ – ΠΡΩΤΗ ΣΕΙΡΑ (Α)

10.1.1.1. Αποθείωση HCGO/Diesel Auto (25%)

Στον Πίνακα 13 παρουσιάζονται όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της πρώτης σειράς (Α), καθώς και τα αντίστοιχα αποτελέσματα για την αποθείωση του μείγματος HCGO/Diesel Auto (25%), η οποία μετρήθηκε στο εργαστήριο με χρήση στοιχειακού αναλυτή θείου ANTEK 9000 S, όπως αναφέρθηκε στην υπο-ενότητα 9.3.3.1.

Πίνακας 13: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων αποθείωσης της πρώτης σειράς πειραμάτων.

Exp No.	Date	Τύπος Τροφοδοσίας	T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	Αέρια παροχή (Nlt/kg)	Θείο, C _s (ppm)
1	09/05/2014	HCGO/Diesel Auto*	230	40	1	20	5674
2	12/05/2014	HCGO/Diesel Auto	250	40	1	20	5305
3	13/05/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	20	4321
4	14/05/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	0.7	20	3809
5	15/05/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	1.3	20	4783
6	20/05/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	20	3916
7	21/05/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	20	4200
8	22/05/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	13	4424
9	23/05/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	30	4102
10	26/05/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	1.3	20	4622
11	27/05/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	20	4238
12	28/05/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	20	4232
13	29/05/2014	HCGO/Diesel Auto	270	50	1	20	4122
14	30/05/2014	HCGO/Diesel Auto	270	30	1	20	4369

15	02/06/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	20	4237
16	03/06/2014	HCGO/Diesel Auto	290	40	1	20	3010
17	04/06/2014	HCGO/Diesel Auto	290	40	0.7	20	2485
18	05/06/2014	HCGO/Diesel Auto	290	40	1.3	20	3300
19	06/06/2014	HCGO/Diesel Auto	290	40	1	20	3045
20	10/06/2014	HCGO/Diesel Auto	290	50	1	20	2865
21	11/06/2014	HCGO/Diesel Auto	290	30	1	20	3134
22	12/06/2014	HCGO/Diesel Auto	290	40	1	20	2953
23	13/06/2014	HCGO/Diesel Auto	290	40	1	20	2945
24	16/06/2014	HCGO/Diesel Auto	290	40	1.3	20	3327
25	17/06/2014	HCGO/Diesel Auto	290	40	1	13	3055
26	18/06/2014	HCGO/Diesel Auto	290	40	1	30	2728
27	19/06/2014	HCGO/Diesel Auto	290	40	1.3	20	3281
28	20/06/2014	HCGO/Diesel Auto	290	40	1	20	2880
29	23/06/2014	HCGO/Diesel Auto	290	40	1.3	20	3280

* HCGO/Diesel Auto: 25% HCGO αναμεμιγμένο σε αδρανή μήτρα Diesel Auto

Από τα παραπάνω αποτελέσματα της περιεκτικότητας σε θείο για υδρογονοεπεξεργασία μείγματος HCGO/Diesel Auto φαίνεται ότι ρυθμός αποθείωσης του πετρελαϊκού κλάσματος HCGO αυξήθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης, παρατηρείται πως η μείωση της ταχύτητας χώρου (WHSV) προκαλεί αύξηση του ρυθμού της αποθείωσης και κατά συνέπεια επιτυγχάνονται χαμηλότερες συγκεντρώσεις θείου στα προϊόντα. Η ταχύτητα χώρου είναι σημαντική παράμετρος, η οποία καθορίζει την ένταση της αντίδρασης και την απόδοση της υδρογονοκατεργασίας. Σε σχετική βιβλιογραφία αναφέρεται ότι με μείωση της επιτυγχάνεται αύξηση της υδρογονο-αποθείωσης αφού αυξάνεται ο χρόνος παραμονής και γίνονται εντονότερες οι αντιδράσεις.

10.1.1.2. Αποτελέσματα υδρογονοεπεξεργασίας μείγματος HCGO/Diesel Auto (25%)

Οι Πίνακες 14 και 15 παρουσιάζουν τις τιμές των κυριότερων ιδιοτήτων τόσο του αρχικού μείγματος HCGO-Diesel Auto (25%) όσο και των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων του. Όλες οι τιμές των ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων μετρήθηκαν από το Χημείο των ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΩΝ διυλιστήριο Ασπροπύργου Α.Ε.

Πίνακας 14: Ιδιότητες αρχικού μείγματος HCGO/Diesel Auto (25%).

Ιδιότητες HCGO/Diesel Auto (25%)	
Θείο, C _s (ppm)	6300
Πυκνότητα (kg/l)	0.878
Άζωτο, C _N (mg/kg)	1332
Αριθμός Βρωμίου	6.8

Πίνακας 15: Ιδιότητες τελικού προϊόντος από την υδρογονοεπεξεργασία μείγματος HCGO/Diesel Auto (25%) με καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃.

Exp No.	T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	Αέρια παροχή (Nlt/kg)	Πυκνότητα (kg/lt)	Άζωτο, C _N (mg/kg)	Αριθμός Βρωμίου
1	230	40	1	20	0.873	1142	3.9
2	250	40	1	20	0.8559	1208	3.6
4	270	40	0.7	20	0.8538	1166	2.5
12	270	40	1	20	0.8549	1261	3.2
5	270	40	1.3	20	0.8557	1226	3.2
14	270	30	1	20	0.8557	1241	3.1
13	270	50	1	20	0.8552	1232	3
15	270	40	1	20	0.8557	1250	3.7
17	290	40	0.7	20	0.8503	1187.0	2.8
16	290	40	1	20	0.8514	1214	3.3
18	290	40	1.3	20	0.8517	1272.3	3.0
21	290	30	1	20	0.8517	1274.0	3.1
20	290	50	1	20	0.851	1239.5	3.2
25	290	40	1	13	0.8511	1240.5	3.4
26	290	40	1	30	0.8505	1237.0	3.1
28	270	40	1	20	0.8508	1210	3

Όπως παρατηρείται από τη σύγκριση των ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων του υδρογονοεπεξεργασμένου μείγματος HCGO/Diesel Auto (25%) με εκείνων του αρχικού μείγματος HCGO/Diesel Auto (25%), η περιεκτικότητα σε άζωτο φαίνεται να είναι ανεπηρέαστη σε χαμηλές/ήπιες θερμοκρασίες υδρογονοεπεξεργασίας. Όμως, η πυκνότητα των προϊόντων ήπιας υδρογονοεπεξεργασίας μειώθηκε περίπου 3% σε σύγκριση με την αρχική πυκνότητα της τροφοδοσίας μείγματος HCGO/Diesel Auto (25%). Ακόμα, ο αριθμός βρωμίου φαίνεται να επηρεάστηκε σημαντικά αφού μειώθηκε κατά 50%. Η μείωση του αριθμού βρωμίου, ο οποίος αποτελεί το δείκτη ακορεστότητας της τροφοδοσίας, υποδεικνύει την υδρογόνωση των ολεφίνων και την μετατροπή τους σε παραφινικά μόρια.

10.1.1.3. Μεταβολή των αρωματικών ενώσεων κατά την υδρογονοεπεξεργασία του μείγματος HCGO/Diesel Auto

Οι τιμές των αρωματικών μετρήθηκαν από το Χημείο των ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΩΝ, διυλιστήριο Ασπροπύργου Α.Ε. Το ποσοστό των αρωματικών ενώσεων στο αρχικό μείγμα τροφοδοσίας HCGO/Diesel Auto (25%) είναι **12.4 %wt.**

Στον Πίνακα 16 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες σε αρωματικές ενώσεις που μετρήθηκαν στα υδρογονοεπεξεργασμένα προϊόντα του μείγματος HCGO/Diesel Auto (25%). Πρέπει να αναφερθεί

ότι για τα προϊόντα των 290 °C μετρήθηκαν συγκεκριμένα τα μονο-αρωματικά, τα δι-αρωματικά και τα τρι-αρωματικά ενώ για τα υπόλοιπα πειράματα μετρήθηκε η συνολική ποσότητα σε αρωματικές ενώσεις.

Πίνακας 16: Περιεκτικότητα σε αρωματικά των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων του μείγματος HCGO/Diesel Auto (25%).

Exp No.	T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	Αέρια παροχή (Nlt/kg)	Συνολικά Αρωματικά %wt	Μονοαρωματικά %wt	Διαρωματικά %wt	Τριαρωματικά %wt
1	230	40	1	20	11.4	-	-	-
2	250	40	1	20	12.3	-	-	-
4	270	40	0.7	20	12.9	-	-	-
12	270	40	1	20	13.1	-	-	-
5	270	40	1.3	20	12.5	-	-	-
14	270	30	1	20	13	-	-	-
13	270	50	1	20	14	-	-	-
15	270	40	1	20	13.3	-	-	-
17	290	40	0.7	20	18.2	13.5	4.7	-
16	290	40	1	20	18.6	12.8	5.8	-
18	290	40	1.3	20	16.8	12.5	4.3	-
21	290	30	1	20	17.3	12.5	4.8	-
20	290	50	1	20	18.4	13	5.4	-
25	290	40	1	13	16.4	11.8	4.6	-
26	290	40	1	30	15.7	12.6	3.1	-
28	270	40	1	20	16.2	12.2	4	-

Όπως παρατηρείται από τη σύγκριση της περιεκτικότητας σε αρωματικές ενώσεις των τελικών προϊόντων του υδρογονοεπεξεργασμένου μείγματος HCGO/Diesel Auto (25%) με εκείνης του αρχικού μείγματος HCGO/Diesel Auto (25%), φαίνεται να επηρεάστηκε ελάχιστα στις ήπιες θερμοκρασίες υδρογονώσεως 230 °C, 250 °C και 270 °C, ενώ στους 290 °C παρουσίασε αύξηση της τάξης του 38%.

10.1.1.4. Αποδραστικοποίηση του καταλύτη

Στον Πίνακα 17 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα πειράματα, τα οποία πραγματοποιήθηκαν στην αρχή κάθε κύκλου πειραμάτων για τη δραστικότητα του καταλύτη, ενδιάμεσως, αλλά και στο τέλος των αντίστοιχων πειραμάτων για τη μελέτη της ενδεχόμενης αποδραστικοποίησής του.

Πίνακας 17: Πρότυπα πειράματα σε συνθήκες 270 °C και 290 °C αντίστοιχα 40 bar και WHSV 1 h⁻¹ για καταλύτη NiMo/γ- Al₂O₃.

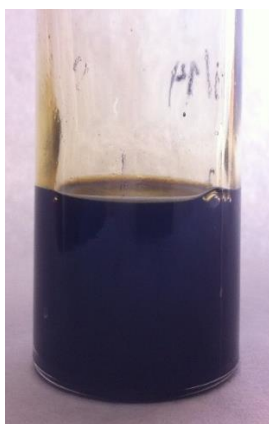
Exp No.	Date	T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	Θείο, C _s %wt (ppm)
3	13/05/2014	270	40	1	4321
7	21/05/2014	270	40	1	4200
11	27/05/2014	270	40	1	4238
12	28/05/2014	270	40	1	4232
15	02/06/2014	270	40	1	4237
16	03/06/2014	290	40	1	3010
19	06/06/2014	290	40	1	3045
22	12/06/2014	290	40	1	2954
23	13/06/2014	290	40	1	2945
28	20/06/2014	290	40	1	2880

Από τα πρότυπα πειράματα που συγκεντρώνονται στον παραπάνω πίνακα παρατηρείται πως ο καταλύτης δεν έχασε την δραστικότητά του μετά το πέρας κάθε κύκλου πειραμάτων (τόσο στους 270 °C όσο και στους 290 °C αντίστοιχα). Ακόμα, συμπεραίνεται πως τα στρώματα καταλύτη απομετάλλωσης (de-metallization cat) που τοποθετήθηκαν στο εσωτερικό της κλίνης πριν το κύριο στρώμα του καταλύτη ήταν δραστικά, παρεμποδίζοντας της εισαγωγή μετάλλων και κατά συνέπεια την ταχεία απενεργοποίηση του καταλύτη. Οι μικρές αποκλίσεις μεταξύ των πειραμάτων, και συγκεκριμένα, η μικρή μείωση που εμφανίστηκε μεταξύ των πειραμάτων κάθε κύκλου οφείλεται πιθανότατα σε πειραματικό σφάλμα, δεν υπονοείται δηλαδή ότι ο καταλύτης έγινε πιο ενεργός κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Στο παράρτημα συγκεντρώνονται τα πρωτογενή αποτελέσματα κάθε πειραματικής ημέρας.

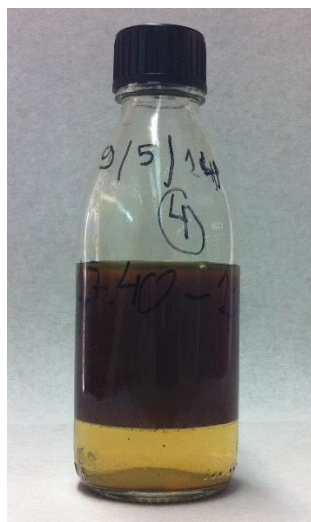
Τέλος, παρατίθενται φωτογραφίες τόσο των τελικών υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων HCGO/Diesel Auto όσο και του αρχικού μείγματος τροφοδοσίας HCGO/Diesel Auto. Πρέπει να τονιστεί ότι στις εικόνες που εμφανίζεται διφασικό μείγμα η κάτω υγρή φάση αντιπροσωπεύει την υδατική φάση που αποτελείται από καυστικό νάτριο και το δεσμευμένο υδρόθειο.

Τροφοδοσία μείγμα HCGO/Diesel Auto (25%):

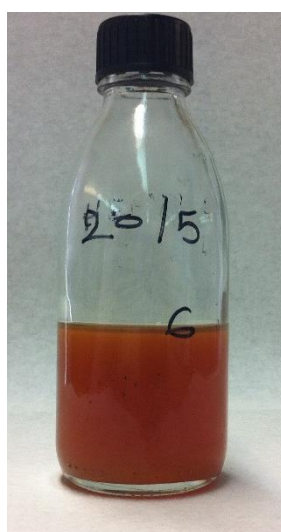
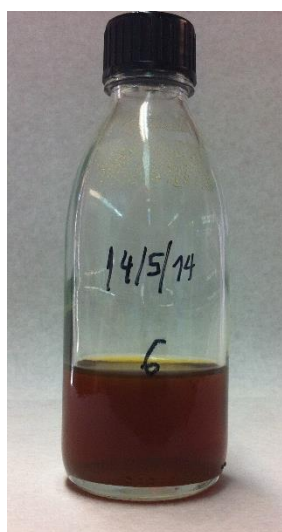


Υδρογονοεπεξεργασμένα προϊόντα μείγματος HCGO/Diesel Auto (25%)

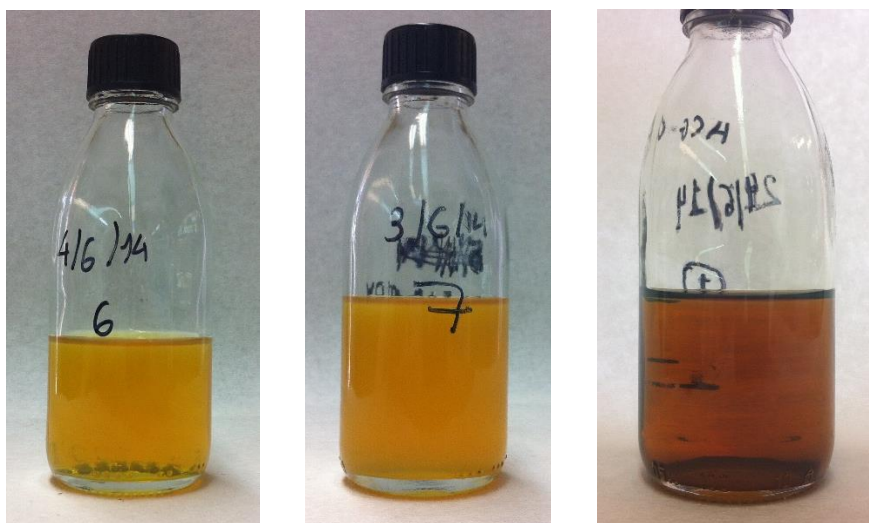
Για 230 °C και WHSV 1 h⁻¹ (αριστερή εικόνα) και 250 °C και WHSV 1 h⁻¹ (δεξιά εικόνα)



Για 270 °C και WHSV 0.7 h⁻¹, 1 h⁻¹ και 1.3 h⁻¹ (από αριστερά προς τα δεξιά)



Για 290 °C και WHSV 0.7 h⁻¹, 1 h⁻¹ και 1.3 h⁻¹ (από αριστερά προς τα δεξιά)



Παρατηρείται ότι το χρώμα των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων διαφέρει αρκετά από το χρώμα της αρχικής τροφοδοσίας, και συγκεκριμένα τείνει να παίρνει πιο ανοικτό χρωματισμό με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας. Επίσης, τα προϊόντα των θερμοκρασιών 270 °C και 290 °C είναι διαυγή σε σύγκριση με το αρχικό μείγμα τροφοδοσίας, γεγονός που σηματοδοτεί μία ικανοποιητική μετατροπή των μορίων σε αλκάνια. Παρόλα αυτά η μη απόλυτη διαύγεια, καθώς και τα υψηλά ποσοστά σε θείο καθιστούν τα προϊόντα μη αποδεκτά εμπορικά, κατά συνέπεια συνιστάται η περαιτέρω επεξεργασία τους. Τέλος, κατά την οπτική παρακολούθηση των δειγμάτων, παρατηρήθηκε σταδιακή αλλαγή του χρώματος και της διαύγειας στα δείγματα που δεν είχαν υποστεί ανάμειξη/πλύση με καυστικό νάτριο, προκειμένου να δεσμευθεί το εναπομείναν υδρόθειο, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη αντιδράσεων επανασχηματισμού (Recombination Reactions) των θειούχων ενώσεων. Η τελευταία παρατήρηση επιβεβαιώθηκε και πειραματικά με τη μέτρηση της τελικής περιεκτικότητας σε θείο ίδιων δειγμάτων «πλυμένων» και μη με καυστικό νάτριο με τη βοήθεια του στοιχειακού αναλυτή θείου ANTEK 9000 S.

10.1.2. Καταλύτης NiMo/γ-Al₂O₃ – ΔΕΥΤΕΡΗ ΣΕΙΡΑ (B)

10.1.2.1. Αποθείωση υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων HCGO

Στον Πίνακα 18 παρουσιάζονται όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της δεύτερης σειράς (B), καθώς και τα αντίστοιχα αποτελέσματα για την αποθείωση των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων HCGO/Diesel Auto (PRODUCT 270 και PRODUCT 290 αντίστοιχα), η οποία μετρήθηκε στο εργαστήριο με χρήση στοιχειακού αναλυτή θείου ANTEK 9000 S, όπως αναφέρθηκε στην υπο-ενότητα 9.3.3.1.

Πίνακας 18: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων αποθείωσης της δεύτερης σειράς πειραμάτων.

Exp No.	Date	Τύπος Τροφοδοσίας	T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	Αέρια παροχή (Nlt/kg)	Θείο, C _s (ppm)
30	24/06/2014	PRODUCT 270	370	40	1	20	97.09
31	25/06/2014	PRODUCT 270	360	40	1	20	158.72
32	26/06/2014	PRODUCT 270	370	40	1.3	20	174.64
33	27/06/2014	PRODUCT 270	370	40	0.7	20	31.74
34	30/06/2014	PRODUCT 270	370	40	0.7	20	40.84
35	01/07/2014	PRODUCT 270	370	40	0.7	20	37.09
36	02/07/2014	PRODUCT 270	370	40	0.7	20	230.22*
37	03/07/2014	PRODUCT 270	370	40	0.7	20	125.64*
38	04/07/2014	PRODUCT 270	370	40	1	20	290.06*
39	07/07/2014	PRODUCT 290	370	40	1	20	179.55*
40	08/07/2014	PRODUCT 290	360	40	1	20	197.77
41	09/07/2014	PRODUCT 290	370	40	0.7	20	42.12
42	10/07/2014	PRODUCT 290	370	40	1	20	83.42
43	11/07/2014	PRODUCT 290	370	40	1.3	20	211.01
44	14/07/2014	PRODUCT 290	370	40	0.7	20	39.77
45	15/07/2014	PRODUCT 290	370	40	0.7	20	58.71
46	18/07/2014	PRODUCT 290	370	40	0.7	20	64.78**
47	21/07/2014	PRODUCT 290	370	40	1	20	197.88**

Πρέπει να τονιστεί ότι ο τύπος τροφοδοσίας με όνομα PRODUCT 270 αντιστοιχεί στο προϊόν υδρογονοεπεξεργασίας του μείγματος HCGO/Diesel Auto (25%) σε θερμοκρασία λειτουργίας 270 °C, ενώ το PRODUCT 290 αντιστοιχεί όμοια στο προϊόν υδρογονοεπεξεργασίας του μείγματος HCGO/Diesel Auto (25%) σε θερμοκρασία λειτουργίας 290 °C.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων της περιεκτικότητας σε θείο των τελικών προϊόντων της έντονης υδρογονοεπεξεργασίας με αυτά της ήπιας, τα οποία παρουσιάστηκαν στην υπο-ενότητα 10.1.1, παρατηρείται σημαντική αύξηση το ρυθμού αποθείωσης από τις ήπιες (πρώτη σειρά πειραμάτων) στις έντονες συνθήκες (δεύτερη σειρά πειραμάτων).

* Για τα πειράματα από 02/07/2014 έως και 07/07/2014, λόγω τεχνικών δυσκολιών δεν ήταν δυνατή η μέτρηση της περιεκτικότητας σε θείο την ίδια μέρα, με συνέπεια τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων θείου να είναι εσφαλμένα αφού δεν υπήρξε ποτέ απότομη απενεργοποίηση του καταλύτη κατά τη διάρκεια κάθε κύκλου πειραμάτων. Τα σφάλματα αυτά οφείλονται ενδεχομένως στις αντιδράσεις επανασχηματισμού των θειούχων ενώσεων που αναφέρθηκαν στην ενότητα 10.1.1.4.

** Στα πειράματα 18/07/2014 και 21/07/2014 παρουσιάστηκε μηχανική βλάβη στα δύο άνω θερμοστοιχεία, με επακόλουθη την απότομη και υπερβολική αύξηση των πρώτων δύο στρωμάτων της καταλυτικής κλίνης. Το γεγονός αυτό επηρέασε σημαντικά τη δραστηριότητα του καταλύτη

αφού, όπως παρατηρείται και στα αντίστοιχα πειράματα, η περιεκτικότητα σε θείο υπέστηκε αύξηση 100% σε σύγκριση με ίδια πειράματα του τετάρτου κύκλου.

10.1.2.2. Αποτελέσματα έντονης υδρογονοεπεξεργασίας των Mild-Hydrotreated προϊόντων του HCGO/Diesel Auto (25%)

Οι Πίνακες 19 και 20 παρουσιάζουν τις τιμές των κυριότερων ιδιοτήτων τόσο των διαφορετικών τύπων τροφοδοσίας PRODUCT 270 και PRODUCT 290 όσο και των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων τους. Όλες οι τιμές των ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων μετρήθηκαν από το Χημείο των ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΩΝ, διυλιστήριο Ασπροπύργου Α.Ε.

Πίνακας 19: Ιδιότητες Mild-Hydrotreated HCGO/Diesel Auto (25%) στους 270°C και 290°C.

	PRODUCT 270	PRODUCT 290
Θείο, C _s (ppm)	4681.9	3618.2
Πυκνότητα (kg/lt)	0.86	0.85
Άζωτο, C _N (mg/kg)	1229.33	1234.29
Αριθμός Βρωμίου	3.12	3.11

Πίνακας 20: Ιδιότητες τελικών προϊόντων από την υδρογονοεπεξεργασία των Mild-Hydrotreated HCGO/Diesel Auto (25%) στους 270°C και 290°C με καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃.

Τύπος Τροφοδοσίας	Exp No.	T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	Πυκνότητα (kg/lt)	Άζωτο, C _N (mg/kg)	Αριθμός Βρωμίου
PRODUCT 270	31	360	40	1	0.8435	388.1	1.6
	35	370	40	0.7	0.8408	174.5	1.4
	30	370	40	1	0.8434	358.7	1.6
	32	370	40	1.3	0.8442	442.7	1.9
PRODUCT 290	40	360	40	1	0.844	583	1.5
	41	370	40	0.7	0.8426	289.2	1.5
	44 (Επαναληπτικό του 41)	370	40	0.7	0.8423	250.3	3.4
	39	370	40	1	0.8439	407.4	1.2
	42 (Επαναληπτικό του 39)	370	40	1	0.8434	388.6	2.1
	43	370	40	1.3	0.8451	604.4	2.8

Όπως παρατηρείται από τη σύγκριση των ιδιοτήτων των τελικών υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων με αυτές των αρχικών μιγμάτων PRODUCT 270 και PRODUCT 290 αντίστοιχα, όλες μεταβλήθηκαν μετά τη διαδικασία της υδρογονοεπεξεργασίας σε έντονες συνθήκες. Συγκεκριμένα, η πυκνότητα των προϊόντων έντονης υδρογονοεπεξεργασίας μειώθηκε περίπου 1.5-2% σε σύγκριση με την αρχική πυκνότητα των τροφοδοσιών PRODUCT 270 και PRODUCT 290. Ο αριθμός βρωμίου, όπως αναφέρθηκε και στην πρώτη σειρά πειραμάτων, μειώθηκε και άλλο φτάνοντας από 6.8 (αρχική τιμή μείγματος HCGO/Diesel Auto) σε 1.92 για το προϊόν PRODUCT 270 και σε 2.23 για το προϊόν PRODUCT 290 αντίστοιχα. Επομένως, παρατηρείται περαιτέρω κορεσμός των ολεφίνων και μετατροπή τους σε παραφίνες. Ακόμα, στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων παρατηρείται μείωση της περιεκτικότητας του αζώτου με την αύξηση της θερμοκρασίας και στα δύο προϊόντα. Η αύξηση της απαζώτωσης σε υψηλότερες συνθήκες λειτουργίας μπορεί να αποδοθεί σε διάφορες αιτίες. Οι ανενεργές ενώσεις που περιέχουν άζωτο πιθανότατα ενεργοποιούνται και αντιδρούν με το υδρογόνο. Επίσης, οι μακριές αλυσίδες μορίων «σπάνε» σε μικρότερες, οι οποίες με τη σειρά τους μπορούν ευκολότερα να διαχυθούν στο εσωτερικό των πόρων του καταλύτη και κατά συνέπεια να φτάσουν τα εσωτερικά ενεργά κέντρα όπου και πραγματοποιείται η αντίδραση υδρογονοκατεργασίας.

10.1.2.3. Μεταβολή των αρωματικών ενώσεων κατά την υδρογονοεπεξεργασία των Mild-Hydrotreated HCGO

Οι τιμές των αρωματικών μετρήθηκαν από το Χημείο των ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΩΝ, διυλιστήριο Ασπροπύργου Α.Ε. Το ποσοστό των αρωματικών ενώσεων στον τύπο τροφοδοσίας PRODUCT 270 είναι **13.1 %wt**, ενώ της τροφοδοσίας PRODUCT 290 είναι **17.2 %wt**.

Στον Πίνακα 21 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες σε αρωματικές ενώσεις που μετρήθηκαν στα υδρογονοεπεξεργασμένα προϊόντα των Mild-Hydrotreated HCGO/Diesel Auto (25%) στους 270°C και 290°C (PRODUCT 270 και PRODUCT 290 αντίστοιχα).

Πίνακας 21: Περιεκτικότητα σε αρωματικά των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων των Mild-Hydrotreated HCGO/Diesel Auto (25%) στους 270°C και 290°C.

Τύπος Τροφοδοσίας	Exp No.	T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	Συνολικά Αρωματικά %wt	Μονοαρωματικά %wt	Διααρωματικά %wt	Τριαρωματικά %wt
PRODUCT 270	31	360	40	1	19.5	15.4	3.6	0.5
	35	370	40	0.7	20.9	16.7	3.7	0.5
	30	370	40	1	19.6	15.7	3.6	0.3
	32	370	40	1.3	19.6	15.1	4.1	0.4
PRODUCT 290	40	360	40	1	19.1	15.4	3.5	0.2
	41	370	40	0.7	20.4	16.5	3.6	0.3
	44 (επ.41)	370	40	0.7	20.4	16.4	3.6	0.4

PRODUCT 290	39	370	40	1	19.6	15.7	3.6	0.3
	42 (Επ.39)	370	40	1	19.7	15.8	3.6	0.3
	43	370	40	1.3	19.3	15.1	3.9	0.3

Από τα αποτελέσματα του πίνακα των αρωματικών ενώσεων παρατηρείται ότι τα προϊόντα έντονης υδρογονοεπεξεργασίας και των δύο τροφοδοσιών (PRODUCT 270 και PRODUCT 290 αντίστοιχα) υπέστησαν σημαντική αύξηση. Συγκεκριμένα, για την τροφοδοσία PRODUCT 270 το ποσοστό αρωματικών από 13.1 %wt. αυξήθηκε σε 20 %wt., ενώ για την τροφοδοσία PRODUCT 290 από 17.2 %wt. αυξήθηκε σε 19.61%wt. Πρέπει να τονιστεί πως η αύξηση των αρωματικών ενώσεων με την υδρογόνωση σε εντονότερες συνθήκες λειτουργίας ήταν αναμενόμενη, κατά συνέπεια τα πειράματα επιβεβαιώνουν τη βιβλιογραφία. Παρόλα αυτά, η επίτευξη ποσοστού συνολικής αύξησης μεγαλύτερης από 50% μετά το πέρας των δύο σειρών πειραμάτων (ήπιας και έντονης HDT) ήταν ιδιαίτερα σημαντικό αποτέλεσμα στη μελέτη της εν λόγω διπλωματικής εργασίας.

10.1.2.4. Αποδραστικοποίηση του καταλύτη

Στον Πίνακα 22 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα πρότυπα πειράματα, τα οποία πραγματοποιήθηκαν στην αρχή κάθε κύκλου πειραμάτων για τη δραστικότητα του καταλύτη, ενδιάμεσα αλλά και στο τέλος των αντίστοιχων πειραμάτων για τη μελέτη της ενδεχόμενης αποδραστικοποίησής του.

Πίνακας 22: Πρότυπα πειράματα σε συνθήκες 370 °C αντίστοιχα 40 bar και WHSV 1 h⁻¹ για καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃.

Exp No.	Date	Τύπος Τροφοδοσίας	T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	Θείο, C _s %wt (ppm)
30	24/06/2014	PRODUCT 270	370	40	1	97.09
38	04/07/2014	PRODUCT 270	370	40	1	290.06*
39	07/07/2014	PRODUCT 290	370	40	1	179.55*
42	10/07/2014	PRODUCT 290	370	40	1	83.42
47	21/07/2014	PRODUCT 290	370	40	1	197.88**

* Από τα παραπάνω πρότυπα πειράματα δεν είναι εφικτή η μελέτη της αποδραστικοποίησης του καταλύτη για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων με τύπο τροφοδοσίας PRODUCT 270, αφού, όπως αναφέρθηκε και στην υπο-ενότητα 10.1.2.1., τα αποτελέσματα των μετρήσεων περιεκτικότητας θείου στις ημερομηνίες 04/07/2014 και 07/07/2014, κρίθηκαν εσφαλμένα λόγω αδυναμίας in situ αναλύσεων με τον στοιχειακού αναλυτή θείου ANTEK 9000 S.

** Παρατηρείται αδυναμία μελέτης της αποδραστικοποίησης του καταλύτη για τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων με τύπο τροφοδοσίας PRODUCT 290 λόγω εσφαλμένης μέτρησης περιεκτικότητας

θείου στην ημερομηνία 21/07/2014. Η αδυναμία εντοπίζεται, όπως αναφέρθηκε και στην υπό-ενότητα 10.1.2.1., σε μηχανική βλάβη των θερμοστοιχείων, απότομη και υπερβολική αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας με αποτέλεσμα την ταχεία μείωση του ποσοστού δραστηκότητας του καταλύτη της καταλυτικής κλίνης και τελικά την εσφαλμένη μέτρηση θείου.

Τα μοναδικά πρότυπα πειράματα που μπορούν να θεωρηθούν αξιόπιστα είναι αυτά που εμφανίζονται στον πίνακα με κόκκινο χρώμα. Παρόλα αυτά, με μία γενική εικόνα και των τεσσάρων κύκλων πειραμάτων, ο καταλύτης δεν δείχνει να παρουσιάζει σημαντική αποδραστικοποίηση ύστερα από αρχικά ήπια και εν συνεχεία έντονη υδρογονοεπεξεργασία βαρέων πετρελαϊκών κλασμάτων τροφοδοσίας.

Τέλος, παρατίθενται φωτογραφίες τόσο των τελικών υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων HCGO όσο και του αρχικού μείγματος τροφοδοσίας HCGO. Πρέπει να τονιστεί ότι όμοια με τις εικόνες της πρώτης σειράς πειραμάτων, όπου εμφανίζεται διφασικό μείγμα, η κάτω υγρή φάση αντιπροσωπεύει την υδατική φάση που αποτελείται από καυστικό νάτριο και το δεσμευμένο υδρόθειο.

Τροφοδοσίες Mild-Hydrotreated HCGO (25% σε Diesel Auto) για 370 °C

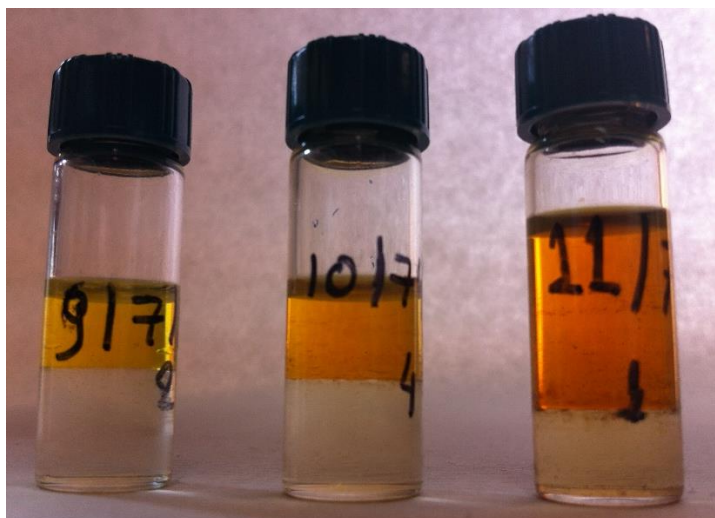


Υδρογονοεπεξεργασμένα προϊόντα των Mild-Hydrotreated HCGO (25% σε Diesel Auto)

Προϊόντα τροφοδοσίας PRODUCT 270 για 370 °C και WHSV 0.7 h⁻¹, 1 h⁻¹ και 1.3 h⁻¹ (από αριστερά προς τα δεξιά)



Προϊόντα τροφοδοσίας PRODUCT 290 για 370 °C και WHSV 0.7 h⁻¹, 1 h⁻¹ και 1.3 h⁻¹ (από αριστερά προς τα δεξιά)



Παρατηρείται ότι το χρώμα των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων των PRODUCT 270 και PRODUCT 290 αντίστοιχα διαφέρει από το χρώμα της αρχικής τροφοδοσίας, και συγκεκριμένα τείνει να παίρνει πιο ανοικτό χρωματισμό (προς το χρώμα του Diesel) στις εντονότερες συνθήκες λειτουργίας των 370 °C. Επίσης, όλα τα παραπάνω προϊόντα της έντονης υδρογονοεπεξεργασίας είναι περισσότερο διαυγή σε σύγκριση με τους πρώτους δύο κύκλους της πρώτης σειράς πειραμάτων, γεγονός που σηματοδοτεί μία περαιτέρω μετατροπή των μορίων σε αλκάνια. Παρόλα αυτά, λαμβάνοντας υπόψιν το αυστηρό νομοθετικό πλαίσιο που έχει θεσμοθετηθεί για τη χαμηλή περιεκτικότητα θείου στα καύσιμα κίνησης, τα προαναφερθέντα ποσοστά θείο καθιστούν τα παραπάνω προϊόντα ως μη αποδεκτά εμπορικά και κατά συνέπεια συνιστάται η περαιτέρω επεξεργασία τους. Τέλος, όπως τονίστηκε και στα δείγματα της πρώτης σειράς πειραμάτων η μη ανάμειξη/πλύση τους με καυστικό νάτριο επιφέρει σταδιακή αλλαγή χρώματος και διαύγειας. Συνεπώς, παρατηρούνται και στη δεύτερη σειρά πειραμάτων αντιδράσεις επανασχηματισμού (recombination reactions) των θειούχων ενώσεων και συγκεκριμένα εντονότερα σε σύγκριση με τις ήπιες συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας της πρώτης σειράς.

10.2. Επεξεργασία αποτελεσμάτων

Για τον υπολογισμό των κινητικών παραμέτρων, την τάξη της αντίδρασης και την ενέργεια ενεργοποίησης των αντιδράσεων υδρογονοαποθείωσης, υδρογονοαπαζώτωσης και κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκε το μαθηματικό μοντέλο που προκύπτει από το Ισοζύγιο Μάζας για την κατανάλωση θείου. Οι παραδοχές που έγιναν για την εφαρμογή των Ισοζυγίων Μάζας είναι οι ακόλουθες:

- Θεώρηση εμβολικής ροής, επομένως δεν λαμβάνονται υπόψη φαινόμενα αξονικής διασποράς.
- Θεώρηση ισοθερμοκρασιακής λειτουργίας.

- Θεώρηση πλήρους διαβροχής του καταλύτη, όπου οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στα ενεργά του κέντρα.
- Θεώρηση ψευδο-ομογενούς διφασικής ροής, δηλαδή μία αέρια φάση υδρογόνου και μία υγρή φάση τροφοδοσίας, χωρίς να πραγματοποιείται υγροποίηση του πρώτου και εξάτμιση του δευτέρου.
- Θεώρηση σταθερών τιμών K_{H_2S} και K_{H_2} κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης.

Έτσι για έναν ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα εμβολικής ροής ισχύει:

$$\text{Είσοδος} - \text{Έξοδος} + \text{Παραγωγή} - \text{Κατανάλωση} = \text{Συσσώρευση}$$

$$F_A - (F_A + dF_A) + 0 - (r_{HDS} * dm_{cat}) = 0$$

$$-dF_A = r_{HDS} * dm_{cat}$$

$$-d(m_{feed} * C_s) = r_{HDS} * dm_{cat}$$

$$-dC_s = (r_{HDS} * dm_{cat}) / m_{feed}$$

Όμως για το ρυθμό αποθείωσης ισχύει: $r_{HDS} = -k_{HDS} * P_{H_2} * C_s^n$

$$\text{και: } \frac{1}{WHSV} = \frac{dm_{cat}}{m_{feed}}$$

όπου:

- r_{HDS} : ρυθμός αποθείωσης, $[(rpm * g_{feed}) / (h * g_{cat})]$
- m_{cat} : μάζα καταλύτη, $[g_{cat}]$
- m_{feed} : παροχή υγρής τροφοδοσίας, $[g_{feed}/h]$
- C_s : τελική συγκέντρωση θείου
- k_{HDS} : κινητική σταθερά υδρογονοαποθείωσης, $[(g_{feed} * rpm_s^{1-n}) / (h * g_{cat} * bar)]$
- P_{H_2} : πίεση υδρογόνου, $[bar]$
- n : τάξη της αντίδρασης

Έτσι το ισοζύγιο μάζας εκφρασμένο σε συγκέντρωση θείου κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης παίρνει τελικά την μορφή:

$$-dC_s = \frac{-k_{HDS} * P_{H_2} * C_s^n * dm_{cat}}{m_{feed}} \quad (\text{Εξίσωση 10.1})$$

Ολοκληρώνοντας την τελευταία σχέση για συγκέντρωση θείου από $C_{s_{in}}$, που αποτελεί την αρχική συγκέντρωση της τροφοδοσίας σε θείο, μέχρι το $C_{s_{out}}$, που αποτελεί την πειραματική συγκέντρωση εξόδου σε θείο και για μάζα καταλύτη από 0g έως τα 40g που φορτώθηκαν στην κλίνη, προκύπτει η παρακάτω σχέση:

$$\frac{1}{C_{S_{out}}^{n-1}} - \frac{1}{C_{S_{in}}^{n-1}} = (n-1) * k_{HDS} * \frac{1}{WHSV} * P_{H_2} \quad (\text{Εξίσωση 10.2})$$

10.2.1. Μελέτη Κινητικών Παραμέτρων των αντιδράσεων αποθείωσης, απαζώτωσης και κορεσμού αλειφατικών υδρογονανθράκων

Για τη μελέτη της τάξης των αντιδράσεων χρησιμοποιήθηκε το μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει η σχέση (10.2).

Συγκεκριμένα, για την εύρεση της τάξης της αντίδρασης αποθείωσης κατά την υδρογονοεπεξεργασία του HCGO και στη συνέχεια των PRODUCT 270 και PRODUCT 290 αρχικά μελετήθηκε και αποδείχτηκε ότι δεν ακολουθεί πρώτης τάξης. Με δεδομένο ότι όλα τα παραπάνω πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή πίεση 40 bar, η σχέση (10.2) μπορεί να μετασχηματιστεί στην ακόλουθη συνεπτυγμένη μορφή:

$$\frac{1}{C_{S_{out}}^{n-1}} - \frac{1}{C_{S_{in}}^{n-1}} = (n-1) * k_{HDS} * \frac{1}{WHSV} \quad (\text{Εξίσωση 10.3})$$

Η σχέση (10.3) είναι απαλλαγμένη από τον όρο της πίεσης του υδρογόνου, ο οποίος έχει προσαρτηθεί στην κινητική παράμετρο k_{HDS} .

Για την εύρεση της τάξης των αντιδράσεων απαζώτωσης και κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων, κατά την υδρογονοεπεξεργασία του HCGO και στη συνέχεια των PRODUCT 270 και PRODUCT 290, μελετήθηκε το ακόλουθο μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει αντιδράσεις πρώτης τάξης:

$$\ln \frac{C_{in}}{C_{out}} = k * \frac{1}{WHSV} * P_{H_2} \quad (\text{Εξίσωση 10.4})$$

Το παραπάνω μαθηματικό μοντέλο της σχέσης (4) προέρχεται από αντιδράσεις πρώτης τάξης όπου ο ρυθμός της αντίδρασης έχει τη μορφή: $r = -k * P_{H_2} * C_s$

Με δεδομένο ότι όλα τα παραπάνω πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή πίεση 40 bar, ο όρος της πίεσης του υδρογόνου προσαρτάται στην κινητική σταθερά και η σχέση (10.4) μπορεί να μετασχηματιστεί στην ακόλουθη συνεπτυγμένη μορφή:

$$\ln \frac{C_{in}}{C_{out}} = k * \frac{1}{WHSV} \quad (\text{Εξίσωση 10.5})$$

Στη συνέχεια, για τη μελέτη των ενεργειών ενεργοποίησης των παραπάνω αντιδράσεων χρησιμοποιήθηκε ο τύπος του Arrhenius:

$$k = k_o * e^{-E_a/(RT)} \quad (\text{Εξίσωση 10.6})$$

Από την εξίσωση (10.6) του Arrhenius ισχύει ότι η κινητική σταθερά ενός ρυθμού εξαρτάται μόνον από τη θερμοκρασία. Επομένως, γνωρίζοντας πλέον την τάξη των αντιδράσεων αλλά και τις αντίστοιχες κινητικές σταθερές τους καθίσταται δυνατός ο υπολογισμός των αντίστοιχων ενεργειών

ενεργοποίησης για κάθε σειρά πειραμάτων. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ενεργειών ενεργοποίησης κάθε σειράς πειραμάτων για κάθε αντίδραση αντίστοιχα.

10.2.1.1. Πρώτη Σειρά (Α)

Στο Πίνακα 23 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν στην πρώτη σειρά πειραμάτων με θερμοκρασίες λειτουργίας 270 °C και 290 °C αντίστοιχα και με σταθερή πίεση λειτουργίας της μονάδας στα 40 bar, τροφοδοσία μείγμα HCGO με αδρανή μήτρα Diesel Auto 25% περιεκτικότητας σε HCGO και παροχή εισόδου υδρογόνου 20NI/h.

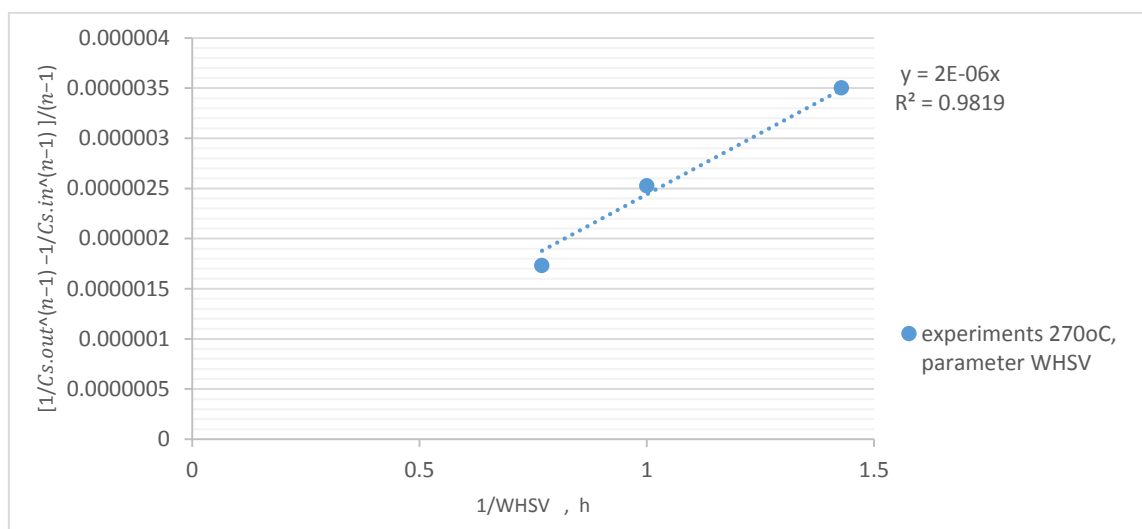
Πίνακας 23: Συγκεντρωτικός πίνακας των πειραμάτων της πρώτης σειράς που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της τάξης των αντιδράσεων αποθείωσης, απαζώτωσης και κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων.

Exp No.	Τύπος Τροφοδοσίας	T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	Αέρια παροχή (NIlt/kg)	Θείο, C _s (ppm)	Άζωτο, C _N (mg/kg)	Αριθμός Βρωμίου
3	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	20	4321	-	-
4	HCGO/Diesel Auto	270	40	0.7	20	3809	1166	2.5
5	HCGO/Diesel Auto	270	40	1.3	20	4783	1226	3.2
6	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	20	3916	-	-
7	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	20	4200	-	-
10	HCGO/Diesel Auto	270	40	1.3	20	4622	-	-
11	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	20	4238	-	-
12	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	20	4232	1261	3.2
15	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	20	4237	1250	3.7
16	HCGO/Diesel Auto	290	40	1	20	3010	1214	3.3
17	HCGO/Diesel Auto	290	40	0.7	20	2485	1187.0	2.8
18	HCGO/Diesel Auto	290	40	1.3	20	3300	1272.3	3.0
19	HCGO/Diesel Auto	290	40	1	20	3045	-	-
22	HCGO/Diesel Auto	290	40	1	20	2953	-	-
23	HCGO/Diesel Auto	290	40	1	20	2945	-	-
24	HCGO/Diesel Auto	290	40	1.3	20	3327	-	-
27	HCGO/Diesel Auto	290	40	1.3	20	3281	-	-
28	HCGO/Diesel Auto	290	40	1	20	2880	1210	3
29	HCGO/Diesel Auto	290	40	1.3	20	3280	-	-

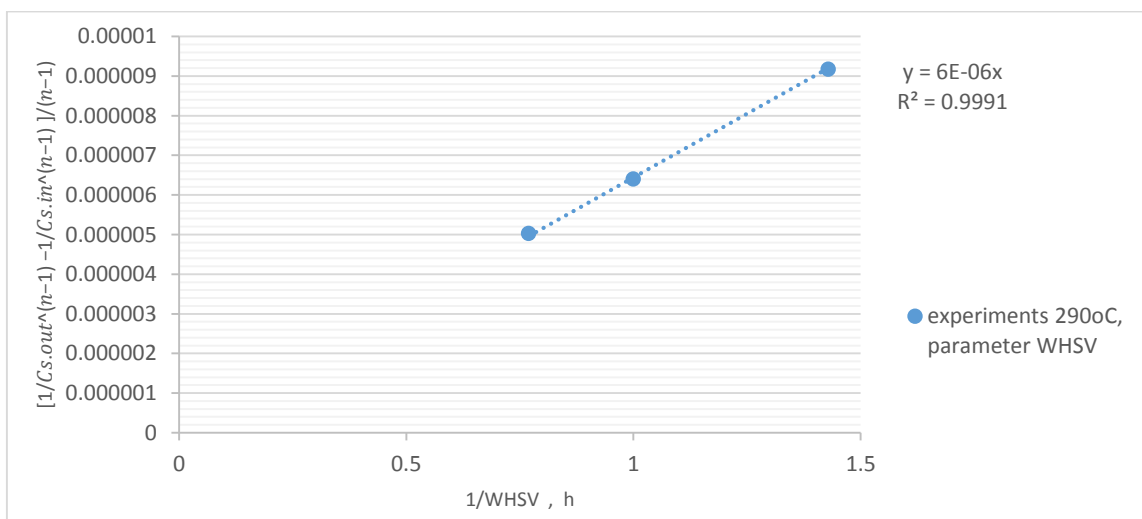
Πρέπει να τονιστεί ότι, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, οι μετρήσεις για άζωτο και αριθμό βρωμίου πραγματοποιήθηκαν από το Χημείο των ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΩΝ, Διυλιστηρίου Ασπροπύργου Α.Ε., συνεπώς είναι περιορισμένες σε αριθμό και αντιστοιχούν στα πειράματα που κρίθηκαν σημαντικότερα για περαιτέρω επεξεργασία.

Αντίδραση Αποθείωσης

Από τη σχέση (10.3), γνωρίζοντας το εκάστοτε $C_{s_{out}}$ (από τα πειραματικά αποτελέσματα), το $C_{s_{in}}$ (για κάθε τροφοδοσία), το WHSV, την πίεση υδρογόνου (P_{H_2}), υπολογίστηκε μέσω αριστοποίησης η τάξη της αντίδρασης αποθείωσης για τις θερμοκρασίες 270 °C και 290 °C, καθώς και οι κινητικές σταθερές αποθείωσης του HCGO/Diesel Auto. Επομένως, η τάξη αντίδρασης είναι **2.4**, ενώ οι κινητικές σταθερές είναι **$2.00 \cdot 10^{-6}$** ($R^2=0.9819$) για τη θερμοκρασία λειτουργίας 270 °C και **$6.00 \cdot 10^{-6}$** ($R^2=0.9991$) για τη θερμοκρασία λειτουργίας 290 °C αντίστοιχα. Τα διαγράμματα που ακολουθούν, απεικονίζουν την επαλήθευση των παραπάνω υπολογισμών για την τάξη και τις κινητικές σταθερές.



Σχήμα 10: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης αποθείωσης για 270 °C.

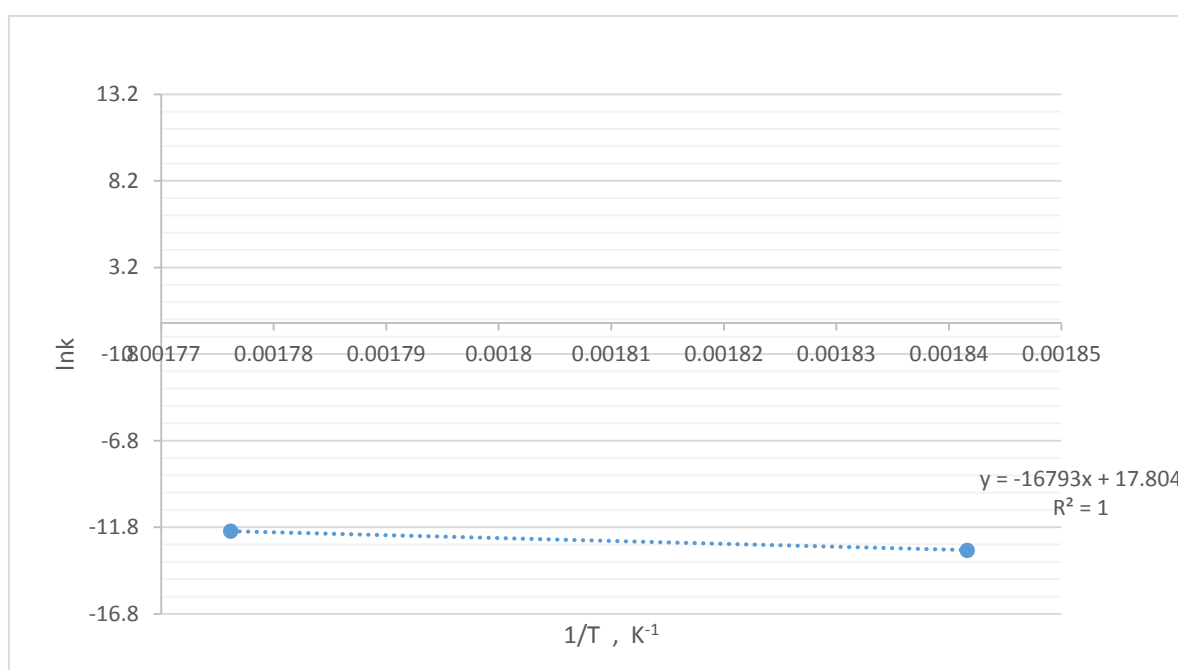


Σχήμα 11: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης αποθείωσης για 290 °C.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται η ενέργεια ενεργοποίησης που υπολογίστηκε για την αντίδραση αποθείωσης της πρώτης σειράς πειραμάτων, καθώς και το αντίστοιχο διάγραμμα υπολογισμού της.

Πίνακας 24: Ενέργεια ενεργοποίησης αντίδρασης αποθείωσης για την πρώτη σειρά πειραμάτων.

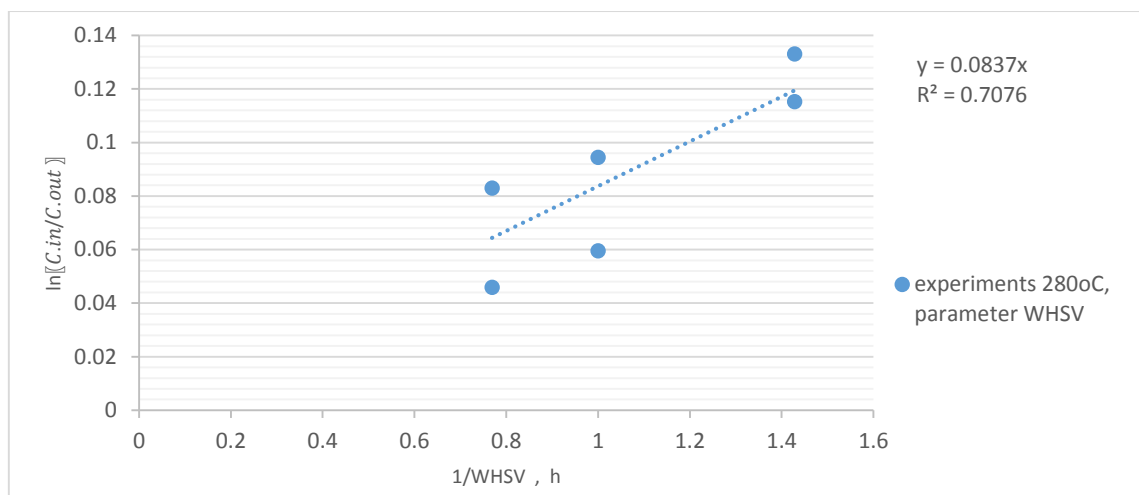
Σειρά Πειραμάτων - Συνθήκες	Τύπος Τροφοδοσίας	Τάξη Αντίδρασης, n	Ενέργεια Ενεργοποίησης, E_a (kcal/mol)
Πρώτη Σειρά (Α) 270→290	HCGO/Diesel Auto	2.4	33.4



Σχήμα 12: Διάγραμμα Arrhenius της αντίδρασης αποθείωσης HCGO/Diesel Auto για υδρογονοεπεξεργασία 270→290°C.

Αντίδραση Απαζώτωσης

Από τη σχέση (10.5), γνωρίζοντας το εκάστοτε C_{out} (από τα πειραματικά αποτελέσματα), το C_{in} (για κάθε τροφοδοσία), το WHSV, την πίεση υδρογόνου (P_{H_2}), παρατηρήθηκε ότι η αντίδραση απαζώτωσης ακολουθεί κινητική αντίδρασης πρώτης τάξης και υπολογίστηκαν οι κινητικές σταθερές απαζώτωσης του HCGO/Diesel Auto. Πρέπει να αναφερθεί ότι έγινε η παραδοχή ότι τα πειράματα και των δύο θερμοκρασιών ακολουθούν κοινή κινητική σε μέση θερμοκρασία $T=280$ °C (μέσος όρος των δύο θερμοκρασιών), επειδή οι μεταβολές στη συγκέντρωση του αζώτου ήταν μικρές. Επομένως, η τάξη αντίδρασης απαζώτωσης είναι **1**, ενώ οι κινητικές σταθερές είναι **0.0837** ($R^2=0.7076$) για τη θερμοκρασία λειτουργίας 280 °C. Όμως, λόγω της παραπάνω παραδοχής, δεν κατέστη δυνατός ο υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης για την αντίδραση απαζώτωσης στην πρώτη σειρά πειραμάτων.

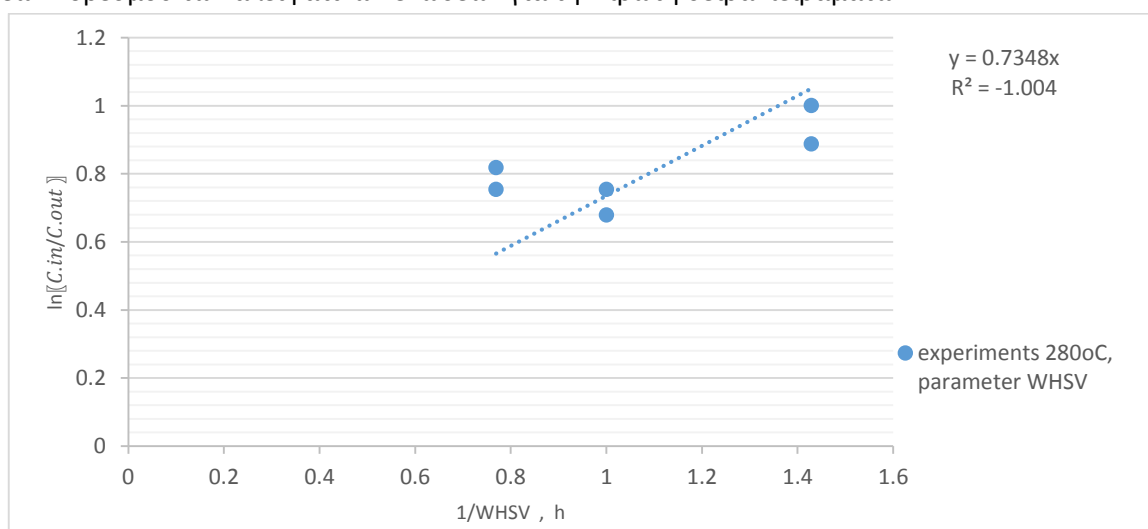


Σχήμα 13: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης απαζώτωσης για 280°C.

Αντιδράσεις κορεσμού αλειφατικών υδρογονανθράκων

Θεωρώντας ότι ο Αριθμός Βρωμίου αντιπροσωπεύει και είναι ανάλογος της συγκέντρωσης των διπλών δεσμών (C_{out} και C_{in}) σε αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, όμοια με την μελέτη για την αντίδραση απαζώτωσης, χρησιμοποιείται η σχέση (10.5), γνωρίζοντας το εκάστοτε C_{out} (από τα πειραματικά αποτελέσματα), το C_{in} (για κάθε τροφοδοσία), το WHSV και την πίεση υδρογόνου (P_{H_2}). Παρατηρείται ότι οι αντιδράσεις κορεσμού στις θερμοκρασίες 270 °C και 290 °C δεν ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης. Η διαπίστωση αυτή οφείλεται στις μεγάλες αποκλίσεις των πειραματικών αποτελεσμάτων, δηλαδή στη μεγάλη διασπορά και αβεβαιότητα των τελευταίων. Επομένως, δεν ήταν δυνατή η προσαρμογή κάποιου κινητικού μοντέλου στην εν λόγω αντίδραση.

Η αδυναμία προσαρμογής κάποιου κινητικού μοντέλου και η μη εύρεση της τάξης της αντίδρασης κατέστησε, με τη σειρά, της αδύνατον τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης των αντιδράσεων κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων για την πρώτη σειρά πειραμάτων.



Σχήμα 14: Αδυναμία προσαρμογής πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση των αντιδράσεων κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων για 280 °C.

10.2.1.2. Δεύτερη Σειρά (B)

Στον Πίνακα 25 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν στην δεύτερη σειρά πειραμάτων με θερμοκρασίες λειτουργίας 370 °C και με σταθερή πίεση λειτουργίας της μονάδας στα 40 bar, παροχή εισόδου υδρογόνου 20NI/h και τροφοδοσίες τα προϊόντα ήπιας υδρογονοπεξεργασίας του HCGO/Diesel Auto στους 270 °C (PRODUCT 270) και 290°C (PRODUCT 290) αντίστοιχα.

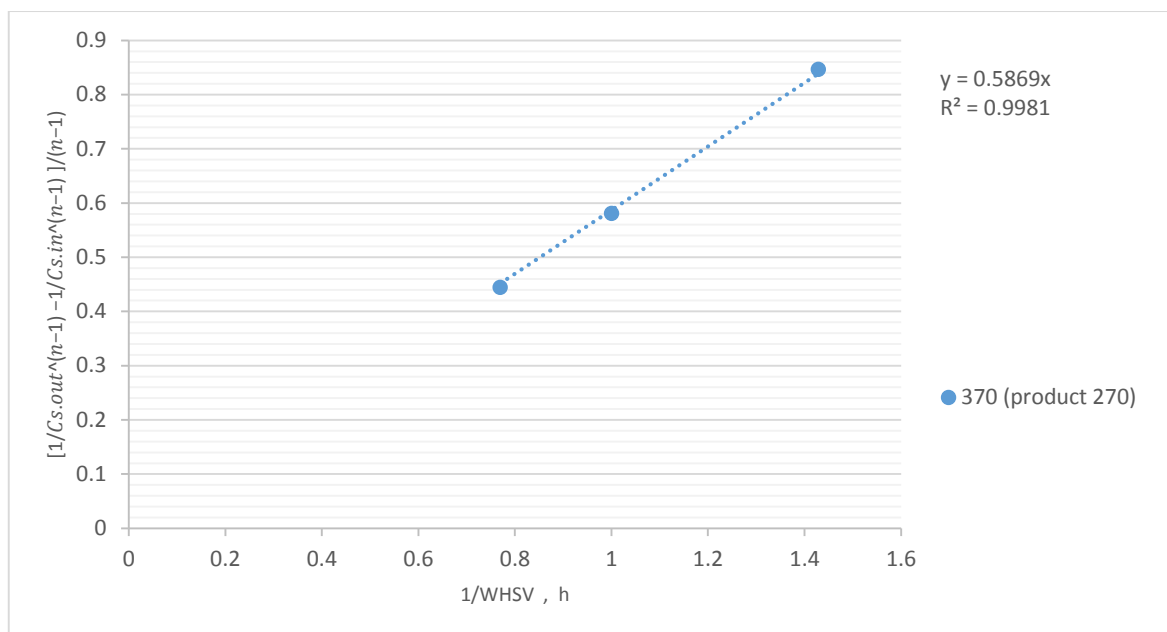
Πίνακας 25: Συγκεντρωτικός πίνακας των πειραμάτων της δεύτερης σειράς που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη της τάξης των αντιδράσεων αποθείωσης, απαζώτωσης και κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων.

Exp No.	Τύπος Τροφοδοσίας	T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	Αέρια παροχή (NIlt/kg)	Θείο, C _s (ppm)	Άζωτο, C _N (mg/kg)	Αριθμός Βρωμίου
33	PRODUCT 270	370	40	0.7	20	31.74	174.5	1.4
30	PRODUCT 270	370	40	1	20	97.09	358.7	1.6
32	PRODUCT 270	370	40	1.3	20	174.64	442.7	1.9
40	PRODUCT 290	370	40	0.7	20	42.12	289.2	1.5
41 (Επαναληπτικό του 40)	PRODUCT 290	370	40	0.7	20	39.77	250.3	3.4
39	PRODUCT 290	370	40	1	20	83.42	388.6	2.1
44 (Επαναληπτικό του 39)	PRODUCT 290	370	40	1	20	179.55	407.4	1.2
42	PRODUCT 290	370	40	1.3	20	211.01	604.4	2.8

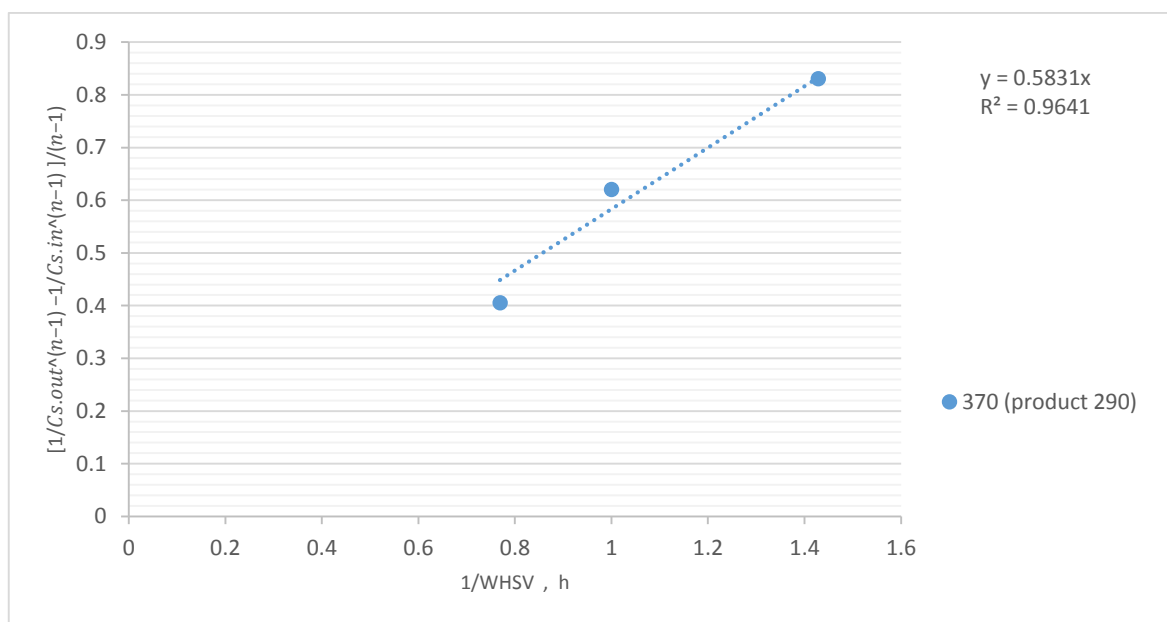
Όμοια και με τα πειράματα της πρώτης σειράς, οι μετρήσεις για άζωτο και αριθμό βρωμίου πραγματοποιήθηκαν από το Χημείο των ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΩΝ, Διυλιστηρίου Ασπροπύργου Α.Ε., συνεπώς είναι περιορισμένες σε αριθμό και αντιστοιχούν στα πειράματα που κρίθηκαν σημαντικότερα για περαιτέρω επεξεργασία.

Αντίδραση Αποθείωσης

Όμοια με τα πειράματα της πρώτης σειράς χρησιμοποιήθηκε η σχέση (10.3) στον υπολογισμό της τάξης της αντίδρασης αποθείωσης για τη θερμοκρασία 370 °C αλλά και στον υπολογισμό των κινητικών σταθερών αποθείωσης του κάθε τύπου τροφοδοσίας (PRODUCT 270 και PRODUCT 290 αντίστοιχα). Μέσω αριστοποίησης, η τάξη αντίδρασης είναι **1.3** τόσο για την τροφοδοσία Mild-Hydrotreated PRODUCT 270 όσο και για την PRODUCT 290 , ενώ οι κινητικές σταθερές είναι **0.5869** (R²=0.9981) για την PRODUCT 270 και **0.5831** (R²=0.9641) για την PRODUCT 290 αντίστοιχα. Τα διαγράμματα που ακολουθούν απεικονίζουν την επαλήθευση των παραπάνω υπολογισμών για την τάξη και τις κινητικές σταθερές.



Σχήμα 15: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης αποθείωσης για 370 °C, PRODUCT 270.

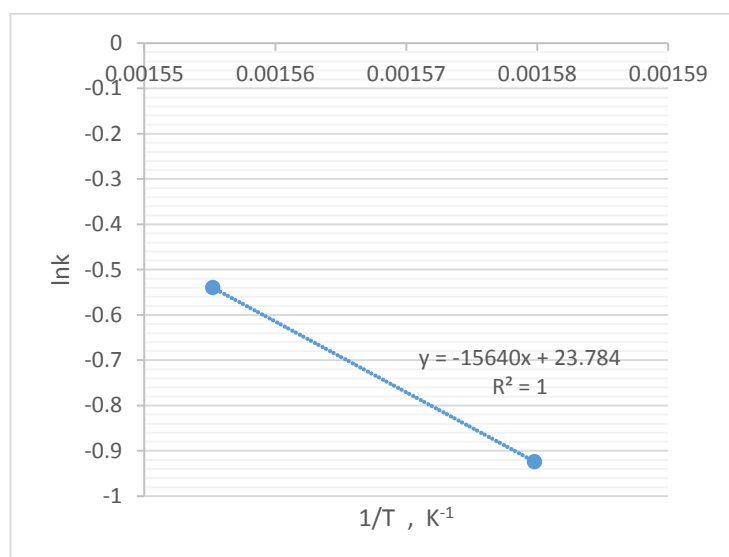
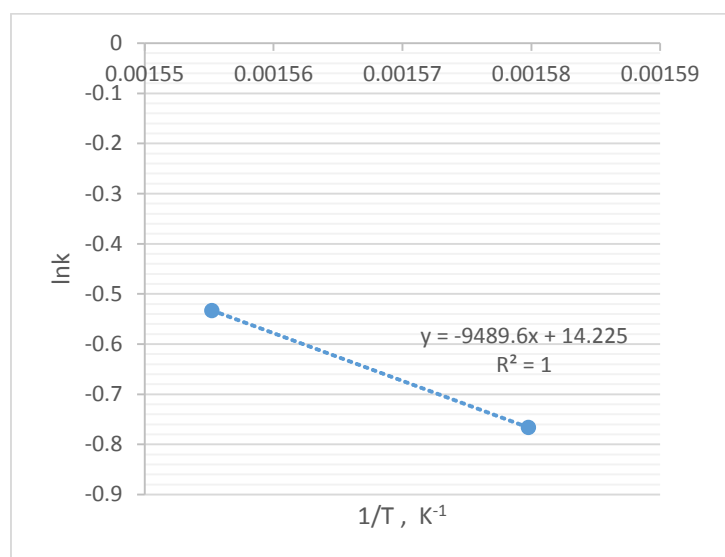


Σχήμα 16: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης αποθείωσης για 370 °C, PRODUCT 290.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι ενέργειες ενεργοποίησης που υπολογίστηκαν για την αντίδραση αποθείωσης της δεύτερης σειράς πειραμάτων για κάθε τύπο τροφοδοσίας, καθώς και τα αντίστοιχα διαγράμματα υπολογισμού τους.

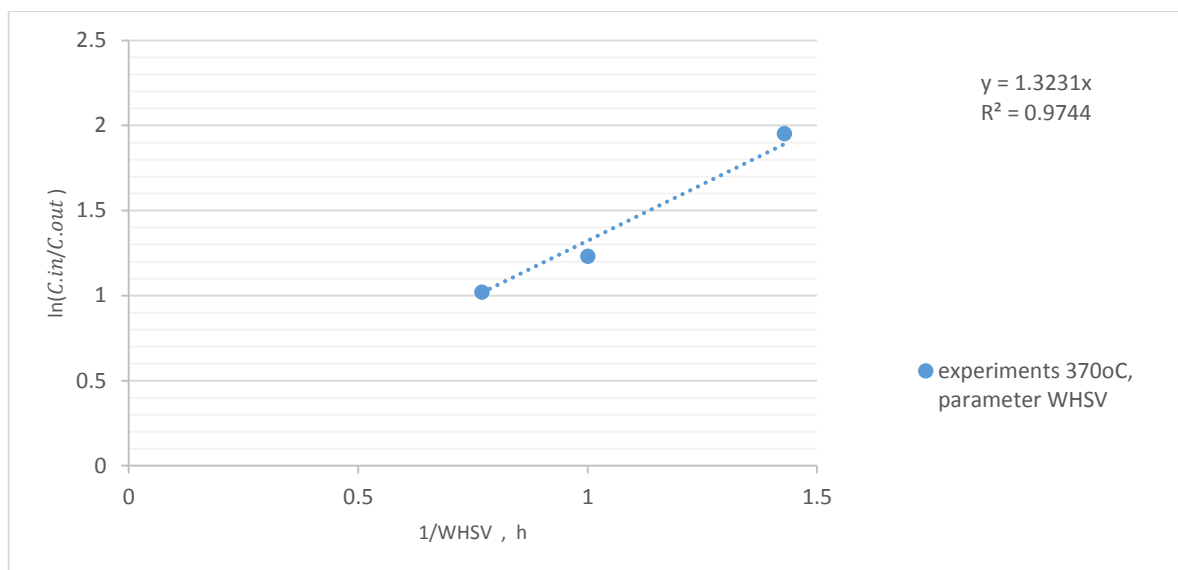
Πίνακας 26: Ενέργεια ενεργοποίησης αντίδρασης αποθείωσης για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων.

Σειρά Πειραμάτων - Συνθήκες	Τύπος Τροφοδοσίας	Τάξη Αντίδρασης, n	Ενέργεια Ενεργοποίησης, E_a (kcal/mol)
Δεύτερη Σειρά (B) 360→370	PRODUCT 270	1.3	18.9
Δεύτερη Σειρά (B) 360→370	PRODUCT 290	1.3	31.1

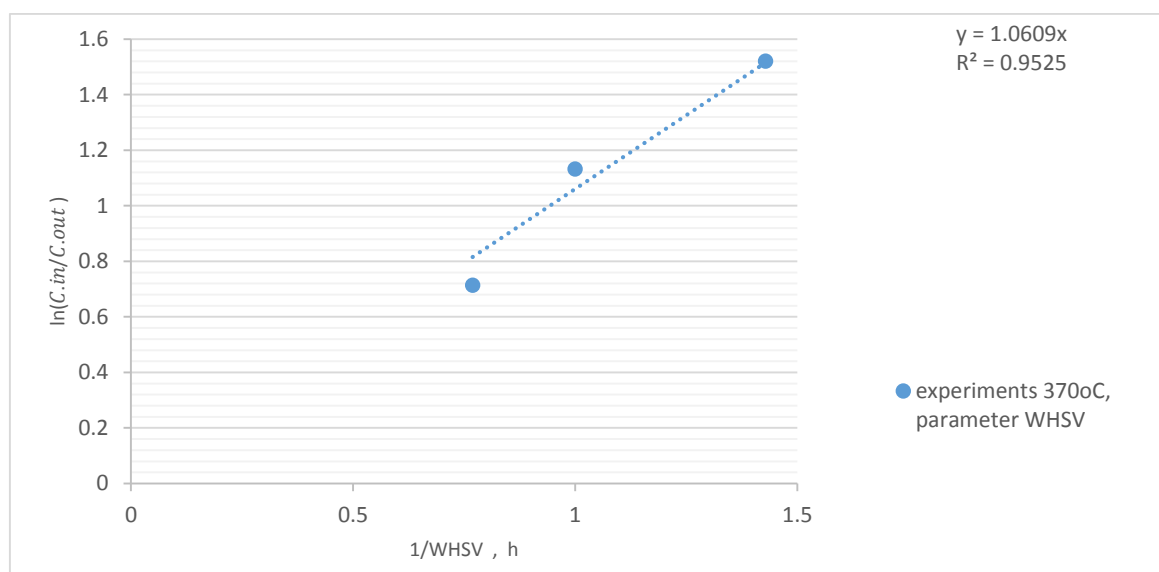
**Σχήμα 17 και Σχήμα 18:** Διαγράμματα Arrhenius της αντίδρασης αποθείωσης για υδρογονοεπεξεργασία PRODUCT 270 και PRODUCT 290 σε 270→370°C και 290→370°C αντίστοιχα.

Αντίδραση Απαζώτωσης

Όμοια με τα πειράματα της πρώτης σειράς, για τη μελέτη της τάξης αντίδρασης απαζώτωσης χρησιμοποιήθηκε η σχέση (10.5), επιβεβαιώθηκε ότι η εν λόγω αντίδραση ακολουθεί κινητική αντίδρασης πρώτης τάξης στη θερμοκρασία λειτουργίας 370 °C και υπολογίστηκαν οι κινητικές σταθερές απαζώτωσης για κάθε τύπο τροφοδοσίας (PRODUCT 270 και PRODUCT 290 αντίστοιχα). Επομένως, η τάξη αντίδρασης απαζώτωσης είναι **1** τόσο για την τροφοδοσία Mild-Hydrotreated PRODUCT 270 όσο και για την PRODUCT 290, ενώ οι κινητικές σταθερές είναι **1.3231** ($R^2=0.9744$) για την θερμοκρασία λειτουργίας 370 °C του PRODUCT 270 και **1.0609** ($R^2=0.9525$) για την θερμοκρασία λειτουργίας 370 °C του PRODUCT 290 αντίστοιχα.



Σχήμα 19: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης απαζώτωσης για 370 °C, PRODUCT 270.

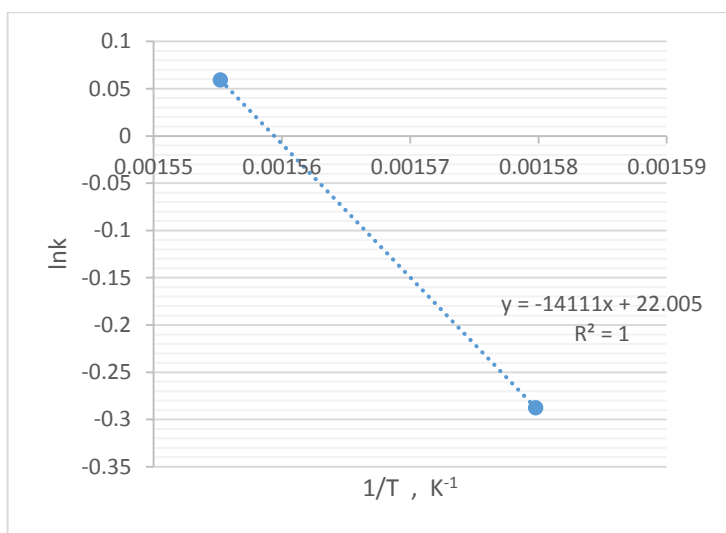
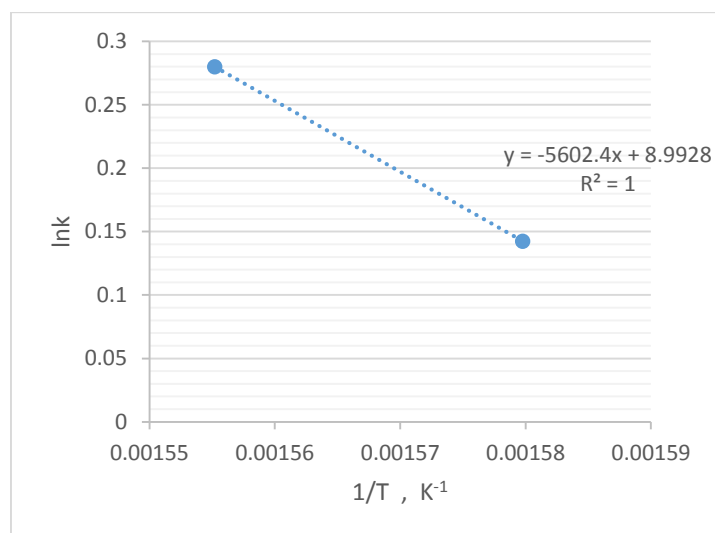


Σχήμα 20: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης απαζώτωσης για 370 °C, PRODUCT 290.

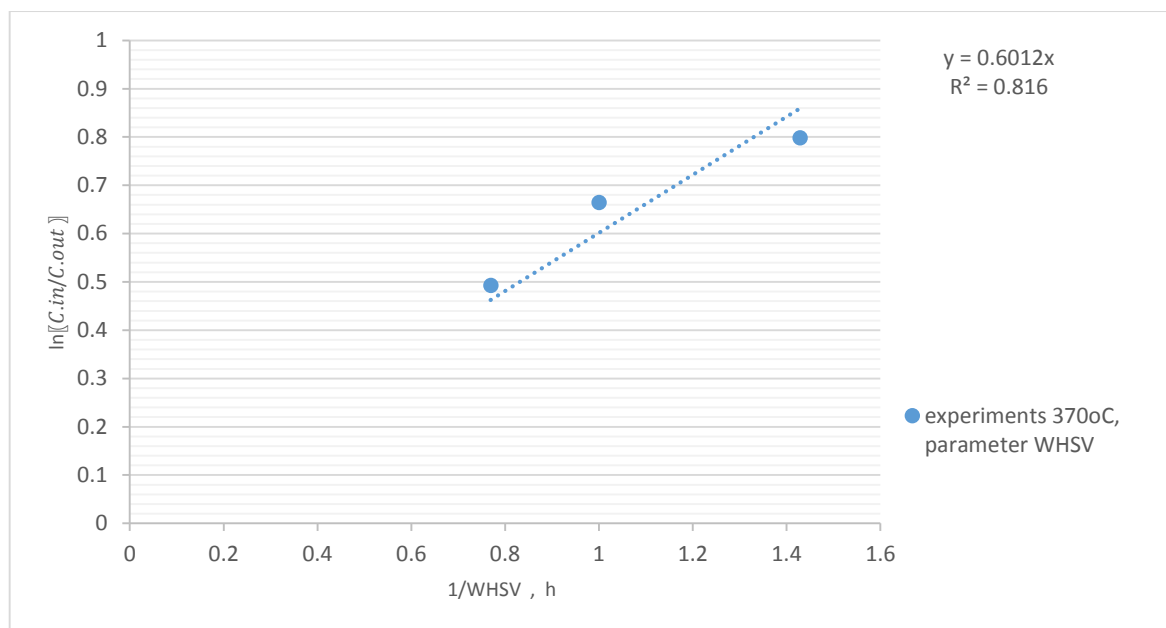
Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι ενέργειες ενεργοποίησης που υπολογίστηκαν για την αντίδραση απαζώτωσης της δεύτερης σειράς πειραμάτων, καθώς και τα αντίστοιχα διαγράμματα υπολογισμού τους.

Πίνακας 27: Ενέργεια ενεργοποίησης αντίδρασης απαζώτωσης για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων.

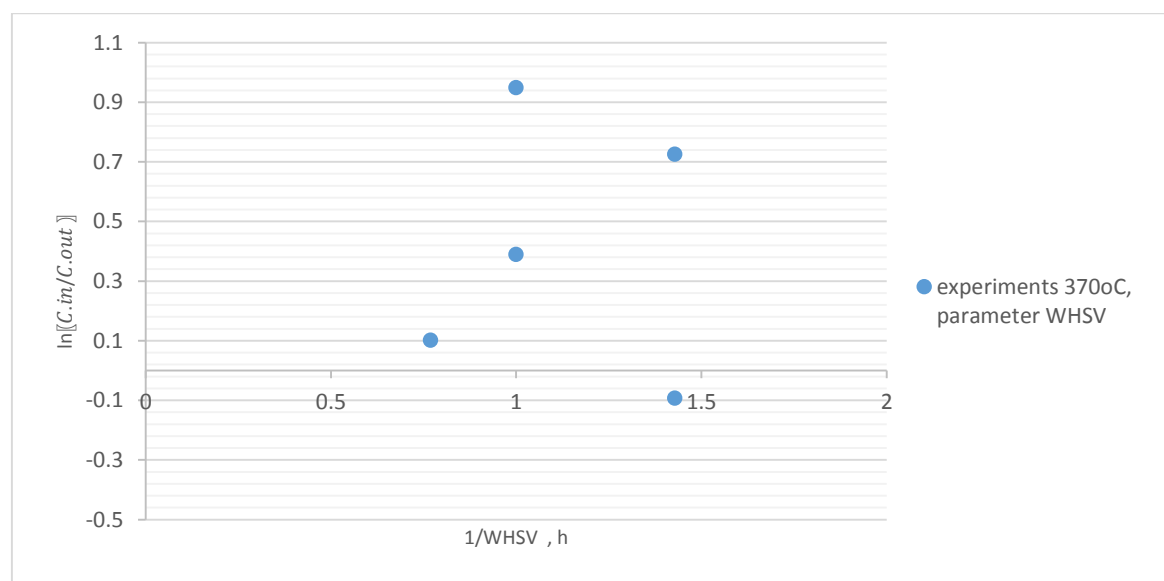
Σειρά Πειραμάτων - Συνθήκες	Τύπος Τροφοδοσίας	Τάξη Αντίδρασης, n	Ενέργεια Ενεργοποίησης, E_a (kcal/mol)
Δεύτερη Σειρά (B) 360→370	PRODUCT 270	1	22.1
Δεύτερη Σειρά (B) 360→370	PRODUCT 290	1	19.6

**Σχήμα 21 και Σχήμα 22:** Διαγράμματα Arrhenius της αντίδρασης απαζώτωσης για υδρογονοεπεξεργασία PRODUCT 270 και PRODUCT 290 σε $270 \rightarrow 370^\circ C$ και $290 \rightarrow 370^\circ C$ αντίστοιχα.**Αντιδράσεις κορεσμού αλειφατικών υδρογονανθράκων**

Όμοια με την πρώτη σειρά πειραμάτων θεωρήθηκε ότι ο Αριθμός Βρωμίου αντιπροσωπεύει και είναι ανάλογος της συγκέντρωσης μόνο των διπλών δεσμών (C_{out} και C_{in}) σε μη κυκλικούς υδρογονάνθρακες. Χρησιμοποιώντας τη σχέση (10.5), δηλαδή την προσαρμογή σε κινητική πρώτης τάξης στη θερμοκρασία λειτουργίας $370^\circ C$, υπολογίστηκε η εν λόγω κινητική σταθερά κορεσμού για την τροφοδοσία PRODUCT 270. Επομένως, η τάξη αντιδράσεων κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων είναι **1** για την τροφοδοσία Mild-Hydrotreated PRODUCT 270, ενώ η κινητική σταθερά είναι **0.6012** ($R^2=0.816$) για την θερμοκρασία λειτουργίας $370^\circ C$ του PRODUCT 270. Για τις αντιδράσεις κορεσμού της τροφοδοσίας Mild-Hydrotreated PRODUCT 290 παρατηρήθηκε αδυναμία προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση πρώτης τάξης λόγω μεγάλης διασποράς και αβεβαιότητας των πειραματικών μετρήσεων. Τέλος, λόγω της αβεβαιότητας δεν υπολογίστηκαν οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης τόσο για το PRODUCT 270, στο οποίο υπολογίστηκε η τάξη της αντίδρασης, όσο και για το PRODUCT 290.



Σχήμα 23: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση των αντιδράσεων κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων για 370 °C, PRODUCT 270.



Σχήμα 24: Αδυναμία προσαρμογής πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση των αντιδράσεων κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων για 370 °C, PRODUCT 290 .

10.2.1.3. Συνοπτικά αποτελέσματα μελέτης τάξης αντιδράσεων

Στην υπο-ενότητα αυτή συγκεντρώνονται τα αποτελέσματα της μελέτης των κινητικών παραμέτρων των αντιδράσεων αποθείωσης, απαζώτωσης και κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων για κάθε σειρά πειραμάτων.

Πίνακας 28: Συγκεντρωτικός πίνακας μελέτης κινητικών παραμέτρων (1).

	ΠΡΩΤΗ ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ			ΔΕΥΤΕΡΗ ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ		
Τύπος Αντίδρασης	Θερμοκρασία-Τύπος Τροφοδοσίας	k	Τάξη αντίδρασης	Θερμοκρασία-Τύπος Τροφοδοσίας	k	Τάξη αντίδρασης
Αποθείωση	270 °C – HCGO/Diesel Auto	$2.00 \cdot 10^{-6}$	2.4	370 °C – PRODUCT 270	0.5869	1.3
	290 °C – HCGO/Diesel Auto	$6.00 \cdot 10^{-6}$	2.4	370 °C – PRODUCT 290	0.5831	1.3
Απαζώτωση	280 °C – HCGO/Diesel Auto	0.0837	1	370 °C – PRODUCT 270	1.3231	1
				370 °C – PRODUCT 290	1.0609	1
Αντιδράσεις Κορεσμού Αλειφατικών Ενώσεων	280 °C – HCGO/Diesel Auto	-	-	370 °C – PRODUCT 270	0.6012	1
				370 °C – PRODUCT 290	-	-

Από το συγκεντρωτικό Πίνακα 28, η τάξη της αντίδρασης για υδρογονοαποθείωση σε ήπιες συνθήκες λειτουργίας του μείγματος HCGO/Diesel Auto είναι 2.4. Η τιμή αυτή συμφωνεί με αντίστοιχες τιμές που βρέθηκαν σε σχετική βιβλιογραφία ^[21] για υδρογονοεπεξεργασία υπολειμμάτων. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ^{[22] [23] [24]}, η τάξη της αντίδρασης σε σχέση με τη συνολική περιεκτικότητα σε θείο εξαρτάται από τον τύπο και τη σύσταση των μεμονωμένων ενώσεων θείου. Για υδρογονοαποθείωση υπολειμμάτων έχει αναφερθεί ότι παίρνει τιμές κοντά στο 2 για διάφορους τύπους καταλύτη, ενώ υψηλότερες τιμές τάξης πιθανόν να υποδεικνύουν την παρουσία ενός ευρέως φάσματος ενώσεων θείου. Επίσης, ο υψηλός αριθμός τάξης αντίδρασης υποδεικνύει την ύπαρξη μορίων ασφατενίων, τα οποία περιέχουν ενώσεις θείου με μεγάλο εύρος ενεργητήτων^[25]. Κατά τη δεύτερη σειρά πειραμάτων παρατηρείται πως η τάξη αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης μειώνεται σε 1.3. Η διαφορά αυτή των τάξεων πιθανότατα οφείλεται στη σταδιακή μείωση των ασφατενίων κατά την πορεία της υδρογονοαποθείωσης και στην αύξηση του ποσοστού των κορεσμένων ενώσεων.

Στον ίδιο πίνακα παρατηρείται ότι για τις ήπιες συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας του HCGO/Diesel Auto του πρώτου κύκλου πειραμάτων υπολογίστηκαν πολύ χαμηλές τιμές του k_{HDS} , γεγονός που οδηγεί σε ένα πρώτο συμπέρασμα ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης δεν ήταν τόσο δραστικός για ταυτόχρονη αποθείωση και υδρογονοεπεξεργασία του πετρελαϊκού κλάσματος HCGO. Το ίδιο συμπέρασμα εξάγεται και από τη σύγκριση της τελικής συγκέντρωσης θείου στο προϊόν, εάν ληφθεί υπόψη ότι η αρχική περιεκτικότητα σε θείο της τροφοδοσίας HCGO/Diesel Auto αρχικά ήταν 6300 ppm, ενώ μετά την ήπια υδρογονοεπεξεργασία το θείο μειώθηκε στις τιμές 4245.6 ppm για τους 270 °C και 2966.6 ppm για τους 290 °C αντίστοιχα. Αντίθετα, στις έντονες συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας των Mild-Hydrotreated προϊόντων του HCGO/Diesel Auto του δεύτερου κύκλου πειραμάτων υπολογίστηκαν υψηλότερες τιμές του k_{HDS} , γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο καταλύτης παρουσίασε υψηλότερη δραστικότητα κατά τις δεδομένες συνθήκες. Τα πειραματικά αποτελέσματα για την περιεκτικότητα σε θείο επαληθεύουν τον προηγούμενο ισχυρισμό, αφού από 4681.9 ppm μειώθηκε στα 97.1 ppm για την τροφοδοσία PRODUCT 270 και από 3618.9 ppm μειώθηκε στα 83.4 ppm για την τροφοδοσία PRODUCT 290 αντίστοιχα.

Για την αντίδραση απαζώτωσης υπολογίστηκε ότι ακολουθεί 1^η τάξη τόσο στις ήπιες όσο και στις έντονες συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας, και συμφωνεί απόλυτα με σχετική βιβλιογραφία που αναφέρεται σε ταυτόχρονες αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης, υδρογονοαπαζώτωσης και υδρογόνωσης κλασμάτων μονάδας Coker. ^{[26] [27]} Ακόμα, στις ήπιες συνθήκες παρουσιάστηκε μεγαλύτερη δραστικότητα σε σύγκριση με την αντίδραση αποθείωσης, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στο τύπο του συγκεκριμένου καταλύτη, NiMo, ο οποίος σε σχετική βιβλιογραφία εμφανίζει καλύτερα ποσοστά απαζώτωσης από αυτά της αποθείωσης. Για τις έντονες συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας του δεύτερου κύκλου πειραμάτων, οι τιμές των k παρουσίασαν σημαντική αύξηση, γεγονός που επιβεβαιώνει τον προηγούμενο ισχυρισμό περί μεγαλύτερης δραστικότητας σε αντιδράσεις απαζώτωσης, σε σύγκριση με τις αντιδράσεις αποθείωσης, του καταλύτη NiMo.

Για τις αντιδράσεις κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων στις ήπιες συνθήκες δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα, αφού οι μικρές μεταβολές στις τιμές του αριθμού βρωμίου δημιούργησαν αβεβαιότητα. Αντίθετα, στις έντονες συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας υπολογίζεται η τιμή του k για την τροφοδοσία PRODUCT 270, η οποία δεν μπορεί να συγκριθεί με τις ήπιες συνθήκες. Παρόλα αυτά, η τιμή αυτή είναι αντίστοιχου μεγέθους με αυτού της αντιδράσεως αποθείωσης, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο καταλύτης ήταν εξίσου δραστικός σε υδρογονοαποθείωση και κορεσμό των αλειφατικών ενώσεων σε έντονες συνθήκες. Τέλος, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, δεν κατέστη δυνατός ο υπολογισμός της τιμής του k για την τροφοδοσία PRODUCT 290, λόγω αβεβαιότητας των πρωτογενών αποτελεσμάτων.

Πίνακας 29: Συγκεντρωτικός πίνακας μελέτης κινητικών παραμέτρων (2).

Τύπος Αντίδρασης	Θερμοκρασία-Τύπος Τροφοδοσίας	Τάξη αντίδρασης	Ενέργεια Ενεργοποίησης, E_a (kcal/mol)
Αποθείωση	270 °C → 290 °C HCGO/Diesel Auto	2.4	33.4
	270 °C → 370 °C PRODUCT 270	1.3	18.9
	290 °C → 370 °C PRODUCT 290	1.3	31.1
Απαζώτωση	280 °C HCGO/Diesel Auto	1	-
	270 °C → 370 °C PRODUCT 270	1	22.1
	290 °C → 370 °C PRODUCT 290	1	19.6
Αντιδράσεις Κορεσμού Αλειφατικών Ενώσεων	280 °C HCGO/Diesel Auto	-	-
	270 °C → 370 °C PRODUCT 270	1	-
	290 °C → 370 °C PRODUCT 290	-	-

Οι τιμές για τις ενέργειες ενεργοποίησης, τόσο στις ήπιες συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας του μείγματος HCGO/Diesel Auto όσο και στις έντονες συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας των προϊόντων αυτού (PRODUCT 270 και PRODUCT 290), είναι μέσα στο εύρος τιμών για ενέργειες ενεργοποίησης αντιδράσεων βαρέων υπολειμμάτων, σύμφωνα με σχετική βιβλιογραφία ^{[21] [28]}. Το εύρος αυτό κυμαίνεται από 27.5 Kcal/mol μέχρι 41 Kcal/mol. Οι διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ των τιμών των ενεργειών ενεργοποίησης της αντίδρασης αποθείωσης πιθανότατα οφείλονται στη διαφορά της δύναμης προσρόφησης. ^[29] Τέλος, οι διαφορές ανάμεσα στις τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης των αντιδράσεων αποθείωσης και απαζώτωσης στις έντονες συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας οφείλονται στη διαφορετική ρόφηση των ενώσεων θείου και αζώτου στον καταλύτη αλλά και στην παρουσία του προαγωγέα Ni (promoter) του καταλύτη. Σε σχετική βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η προσθήκη προαγωγέα Ni ή Co στη σύνθεση του καταλύτη μειώνει τις παραπάνω ενέργειες ενεργοποίησης ^[26].

10.2.2. Μελέτη κατανάλωσης Υδρογόνου, H₂

Για τη μελέτη της κατανάλωσης υδρογόνου χρησιμοποιήθηκε το σύνολο των πρωτογενών μετρήσεων υδρογόνου, οι οποίες ελήφθησαν από το λογισμικό παρακολούθησης της μονάδας, AdamView. Αναλυτικότερα, μέσω των μετρητικών οργάνων μαζικής ροής εισόδου και εξόδου, καταγράφηκαν οι αντίστοιχες μαζικές παροχές εισόδου και εξόδου του υδρογόνου αλλά και οι τιμές της υγρής παροχής τροφοδοσίας, ανά δευτερόλεπτο λειτουργίας της μονάδας.

Κάνοντας χρήση του ακόλουθου μαθηματικού τύπου, μετρήθηκαν οι καταναλώσεις υδρογόνου ανά δευτερόλεπτο λειτουργίας:

$$H_{consumption} = \frac{H_{cons,in} - H_{cons,out}}{m_{feed}} \quad [\text{Nlt/kg}] \quad (\text{Εξίσωση 10.7})$$

Στη συνέχεια, σχεδιάστηκαν τα διαγράμματα της κατανάλωσης υδρογόνου με το χρόνο, $H_{consumption}$ (Nlt/kg) / time(sec) και μέσω αυτών βρέθηκαν οι χρονικές περίοδοι στις οποίες το κάθε πείραμα πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες μόνιμης λειτουργίας (Steady State). Τέλος, επιλέγοντας τις αντίστοιχες τιμές των καταναλώσεων υδρογόνου ανά δευτερόλεπτο για τις συνθήκες μόνιμης λειτουργίας, υπολογίστηκαν οι μέσοι όροι των καταναλώσεων υδρογόνου για κάθε πείραμα. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται συγκεντρωμένα στον Πίνακα 30. Οι αναλυτικές μετρήσεις και τα διαγράμματα για την κατανάλωση υδρογόνου βρίσκονται στο Παράρτημα.

Πίνακας 30: Αποτελέσματα καταναλώσεων υδρογόνου για κάθε πείραμα.

Exp No.	Date	Τύπος Τροφοδοσίας	T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	Αέρια παροχή (Nlt/kg)	Θείο, C _s (ppm)	Κατανάλωση Υδρογόνου (Nlt/kg)
1	09/05/14	HCGO/Diesel Auto	230	40	1	20	5674	1.25
2	12/05/14	HCGO/Diesel Auto	250	40	1	20	5305	5.50
3	13/05/14	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	20	4321	8.50
4	14/05/14	HCGO/Diesel Auto	270	40	0.7	20	3809	6.43
5	15/05/14	HCGO/Diesel Auto	270	40	1.3	20	4783	10.38
6	20/05/14	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	20	3916	10.25
7	21/05/14	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	20	4200	6.75
8	22/05/14	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	13	4424	7.50
9	23/05/14	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	30	4102	37.00
10	26/05/14	HCGO/Diesel Auto	270	40	1.3	20	4622	8.27
11	27/05/14	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	20	4238	2.00
12	28/05/14	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	20	4232	4.50
13	29/05/14	HCGO/Diesel Auto	270	50	1	20	4122	10.00
14	30/05/14	HCGO/Diesel Auto	270	30	1	20	4369	0.75
15	02/06/14	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	20	4237	4.75
16	03/06/14	HCGO/Diesel Auto	290	40	1	20	3010	14.50
17	04/06/14	HCGO/Diesel Auto	290	40	0.7	20	2485	9.29
18	05/06/14	HCGO/Diesel Auto	290	40	1.3	20	3300	13.08
19	06/06/14	HCGO/Diesel Auto	290	40	1	20	3045	13.75
20	10/06/14	HCGO/Diesel Auto	290	50	1	20	2865	13.75
21	11/06/14	HCGO/Diesel Auto	290	30	1	20	3134	5.25
22	12/06/14	HCGO/Diesel Auto	290	40	1	20	2953	9.25
23	13/06/14	HCGO/Diesel Auto	290	40	1	20	2945	12.00

24	16/06/14	HCGO/Diesel Auto	290	40	1.3	20	3327	10.96
25	17/06/14	HCGO/Diesel Auto	290	40	1	13	3055	12.50
26	18/06/14	HCGO/Diesel Auto	290	40	1	30	2728	38.75
27	19/06/14	HCGO/Diesel Auto	290	40	1.3	20	3281	14.04
28	20/06/14	HCGO/Diesel Auto	290	40	1	20	2880	11.00
29	23/06/14	HCGO/Diesel Auto	290	40	1.3	20	3280	15.00
30	24/06/14	PRODUCT 270	370	40	1	20	97.09	13.75
31	25/06/14	PRODUCT 270	360	40	1	20	158.72	13.00
32	26/06/14	PRODUCT 270	370	40	1.3	20	174.64	7.12
33	27/06/14	PRODUCT 270	370	40	0.7	20	31.74	2.50
34	30/06/14	PRODUCT 270	370	40	0.7	20	40.84	5.00
35	01/07/14	PRODUCT 270	370	40	0.7	20	37.09	6.43
36	02/07/14	PRODUCT 270	370	40	0.7	20	230.22	5.71
37	03/07/14	PRODUCT 270	370	40	0.7	20	125.64	1.43
38	04/07/14	PRODUCT 270	370	40	1	20	290.06	7.00
39	07/07/14	PRODUCT 290	370	40	1	20	179.55	0.00
40	08/07/14	PRODUCT 290	360	40	1	20	197.77	-0.25
41	09/07/14	PRODUCT 290	370	40	0.7	20	42.12	2.50
42	10/07/14	PRODUCT 290	370	40	1	20	83.42	25.50
43	11/07/14	PRODUCT 290	370	40	1.3	20	211.01	4.62
44	14/07/14	PRODUCT 290	370	40	0.7	20	39.77	-2.86
45	15/07/14	PRODUCT 290	370	40	0.7	20	58.71	-23.57
46	18/07/14	PRODUCT 290	370	40	0.7	20	64.78	-2.86
47	21/07/14	PRODUCT 290	370	40	1	20	197.88	-1.75

Για την πρώτη σειρά πειραμάτων (ήπιας υδρογονοεπεξεργασίας) σε θερμοκρασία 270 °C, η κατανάλωση υδρογόνου κυμαίνεται από 5 μέχρι 10 Nlt/kg, με μέσο όρο 7.01 Nlt/kg, ενώ σε θερμοκρασία 290 °C κυμαίνεται αντίστοιχα από 9 έως 15 Nlt/kg, με μέσο όρο 11.87 Nlt/kg. Παρατηρείται, δηλαδή, μία αύξηση της κατανάλωσης υδρογόνου στα πειράματα ήπιας υδρογόνωσης με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης, στην ίδια σειρά πειραμάτων, για αύξηση της αέριας παροχής υδρογόνου (Gas Flow), παρατηρείται αύξηση στην κατανάλωση υδρογόνου (πειράματα 23/05/2014 και 18/06/2014). Ακόμα, για υψηλές τιμές ταχύτητας χώρου (WHSV=1.3), η κατανάλωση κυμαίνεται από 10-13 Nlt/kg, δηλαδή παρουσιάζεται και εδώ αύξηση της κατανάλωσης υδρογόνου.

Για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων (έντονες συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας) παρουσιάζεται χαμηλή κατανάλωση στα πειράματα υδρογόνωσης του PRODUCT 270 και σχεδόν μηδενική κατανάλωση στην υδρογόνωση του PRODUCT 290. Όμως, πρέπει να τονιστεί ότι οι αρνητικές τιμές στα πειράματα που έχουν υπογραμμιστεί με κόκκινο δείκτη δεν υπονοούν ότι υπήρχε παραγωγή υδρογόνου κατά τη διάρκεια των συγκεκριμένων πειραμάτων. Αντιθέτως, η κατανάλωση υδρογόνου ήταν χαμηλή και εντός των ορίων μέτρησής της (± 3 Nlt/kg. Επιπροσθέτως, το πείραμα

10/7/2014 που είναι υπογραμμισμένο με πράσινο δείκτη κρίνεται εσφαλμένο γιατί παρουσιάζει δυσανάλογα αποτελέσματα, σε σύγκριση με πειράματα ιδίων συνθηκών (07/07/2014 και 21/07/2014).

Τέλος, παρατηρείται ότι, ενώ η κατανάλωση υδρογόνου είναι μικρότερη στις συνθήκες ήπιας υδρογονοεπεξεργασίας των 270 °C, σε σύγκριση με τους 290 °C, στη συνέχεια, κατά την έντονη υδρογονοεπεξεργασία του PRODUCT 270, η υδρογόνωση συνεχίζεται. Αντίθετα, για το PRODUCT 290, οι μηδενικές τιμές καταναλώσεων υποδεικνύουν ότι η υδρογόνωση έχει σταματήσει. Επομένως, συμπεραίνεται ότι στο τέλος της υδρογονοεπεξεργασίας των 270 °C έχουν απομείνει ακόρεστες ενώσεις στο μείγμα του προϊόντος PRODUCT 270, ενώ στο τέλος των 290 °C ο κορεσμός έχει τελειώσει.

10.2.3. Μελέτη ανάσχεσης του ρυθμού της αντίδρασης αποθείωσης, λόγω παρουσίας H_2S και H_2

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, μια υπόθεση, η οποία μπορεί να εξηγήσει το φαινόμενο της ανάσχεσης του ρυθμού αποθείωσης στον συγκεκριμένο καταλύτη είναι η ύπαρξη του αέριου προϊόντος H_2S της υδρογονοκατεργασίας, καθώς και το αέριο H_2 που τροφοδοτείται ως αέρια παροχή. Κατά τον υπολογισμό των τιμών των σταθερών ανασχέσεων του ρυθμού της αντίδρασης αποθείωσης μελετήθηκαν δύο κινητικά μοντέλα, τα οποία και θα αναλυθούν στη συνέχεια. Ο Πίνακας 31 παρουσιάζει τα πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτό το στάδιο της επεξεργασίας.

Πίνακας 31: Συγκεντρωτικός πίνακας των πειραμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της ανάσχεσης του ρυθμού της αντίδρασης αποθείωσης.

Exp No.	Date	Τύπος Τροφοδοσίας	T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	Αέρια παροχή (Nlt/kg)	Θείο, C _s (ppm)
7	21/05/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	20	4200
8	22/05/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	13	4424
9	23/05/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	30	4102
13	29/05/2014	HCGO/Diesel Auto	270	50	1	20	4122
14	30/05/2014	HCGO/Diesel Auto	270	30	1	20	4369
15	02/06/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	20	4237
20	10/06/2014	HCGO/Diesel Auto	290	50	1	20	2865
21	11/06/2014	HCGO/Diesel Auto	290	30	1	20	3134
22	12/06/2014	HCGO/Diesel Auto	290	40	1	20	2953
23	13/06/2014	HCGO/Diesel Auto	290	40	1	20	2945
25	17/06/2014	HCGO/Diesel Auto	290	40	1	13	3055
26	18/06/2014	HCGO/Diesel Auto	290	40	1	30	2728

10.2.3.1. Σύνθετο Κινητικό μοντέλο 1

Το πρώτο κινητικό μοντέλο που μελετήθηκε εξάγεται από το ρυθμό της αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης για τάξη διάφορη της μονάδας, όπως αποδείχτηκε ότι ισχύει για τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας μείγματος HCGO/Diesel Auto σε θερμοκρασίες λειτουργίας 270 °C και 290 °C. Το μοντέλο περιγράφεται από την παρακάτω σχέση:

$$r_{HDS} = \frac{k_o * e^{-\frac{E_a}{RT}} * P_{H_2} * C^n}{1 + k_{H_2S} * P_{H_2S} + k_{H_2} * P_{H_2}} \quad (\text{Εξίσωση 10.8})$$

όπου η κινητική σταθερά υδρογονοαποθείωσης είναι:

$$k_{HDS} = \frac{k_o * e^{-E_a/(RT)} * P_{H_2}}{1 + k_{H_2S} * P_{H_2S} + k_{H_2} * P_{H_2}} \quad (\text{Εξίσωση 10.9})$$

Η κινητική σταθερά συμπεριλαμβάνει τόσο την σταθερά προσρόφησης υδροθείου, k_{H_2S} , όσο και την σταθερά προσρόφησης υδρογόνου, k_{H_2} .

Αρχικά, υπολογίστηκαν οι κινητικές σταθερές υδρογονοαποθείωσης μέσω της σχέσης (10.2) που εξάγεται από το ισοζύγιο μάζας για ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα εμβολικής ροής:

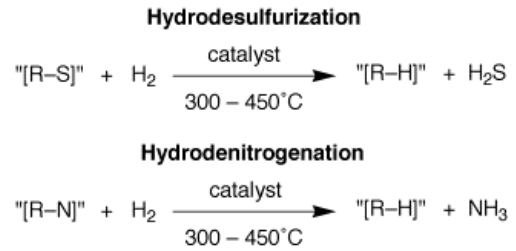
$$k_{HDS} = \frac{\left[\frac{1}{C_{S_{out}}^{n-1}} - \frac{1}{C_{S_{in}}^{n-1}} \right] * WHSV}{(n-1) * P_{H_2}} \quad (\text{Εξίσωση 10.10})$$

Πίνακας 32: Αποτελέσματα κινητικών σταθερών υδρογονοαποθείωσης για κάθε πείραμα, σύνθετο κινητικό μοντέλο 1.

Exp. No	T (°C)	P (bar)	Gas Flow (Nlt/h)	Θείο, C _s (ppm)	k _{HDS} .
7	270	40	13	4424	5.4619E-08
8	270	40	20	4245.6	6.292E-08
9	270	40	30	4102	7.02144E-08
13	270	30	20	4369.0	7.60039E-08
14	270	40	20	4245.6	6.292E-08
15	270	50	20	4122.0	6.292E-08
20	290	40	13	3055	1.49583E-07
21	290	40	20	2966.6	1.59444E-07
22	290	40	30	2728	1.8992E-07
23	290	30	20	3144.0	1.86918E-07
25	290	40	20	2966.6	1.59444E-07
26	290	50	20	2865.0	1.37094E-07

Από τα παραπάνω πειράματα παρατηρήθηκε ότι η κινητική σταθερά αποθείωσης εξαρτάται έντονα από τη μερική πίεση του υδροθείου, γεγονός που αποδεικνύεται και από την απόκλιση των τιμών σε κάθε θερμοκρασία.

Στη συνέχεια, υπολογίστηκαν πόσα mol/h H₂S περνούν από την υγρή στην αέρια φάση, μέσω της στοιχειομετρίας της αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης και με δεδομένο το γραμμομοριακό κλάσμα για το θείο υπολογίστηκαν οι μερικές πιέσεις του H₂S για κάθε διαφορετικό πείραμα (Πίνακας 34).



Έστω ότι:

$$k' = \frac{k_{HDS}}{k_o * e^{-E_a/(RT)}} \quad (\text{Εξίσωση 10.11})$$

Η παραπάνω σχέση προκύπτει από την σχέση (10.9) υπολογισμού της σταθεράς υδρογονοαποθείωσης του κινητικού μοντέλου 1.

Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα των παραπάνω πειραμάτων για την μελέτη ανάσχεσης δημιουργήθηκαν με τη βοήθεια των σχέσεων (10.10) και (10.11) οι 4 λόγοι k_i/k_j και 4 λόγοι k'_i/k'_j αντίστοιχα:

$$\frac{k_{i,HDS}}{k_{j,HDS}} = \frac{\left[\frac{1}{CS_i^{n-1}} - \frac{1}{CS_o^{n-1}} \right] * WHSV_i * P_{j,H2}}{\left[\frac{1}{CS_j^{n-1}} - \frac{1}{CS_o^{n-1}} \right] * WHSV_j * P_{i,H2}} \quad (\text{Εξίσωση 10.12})$$

$$\frac{k'_i}{k'_j} = \frac{(1 + k_{H2S} * P_{j,H2S} + k_{H2} * P_{j,H2}) * P_{i,H2}}{(1 + k_{H2S} * P_{i,H2S} + k_{H2} * P_{i,H2}) * P_{j,H2}} \quad (\text{Εξίσωση 10.13})$$

k_1/k_2	k'_1/k'_2	Abs($k_1/k_2 - k'_1/k'_2$)
k_1/k_3	k'_1/k'_3	Abs($k_1/k_2 - k'_1/k'_2$)
k_1/k_4	k'_1/k'_4	Abs($k_1/k_2 - k'_1/k'_2$)
k_1/k_5	k'_1/k'_5	Abs($k_1/k_2 - k'_1/k'_2$)
		Sum Abs

Για τον υπολογισμό των σταθερών προσρόφησης του υδροθείου και του υδρογόνου από τους λόγους των σχέσεων (10.12) και (10.13), δημιουργήθηκε συνάρτηση βελτιστοποίησης με στόχο την ελαχιστοποίηση του αθροίσματος των απολύτων τιμών της διαφοράς των λόγων (Sum Abs) μεταβάλλοντας κάθε φορά τις προς μελέτη παραμέτρους k_{H2S} και k_{H2} .

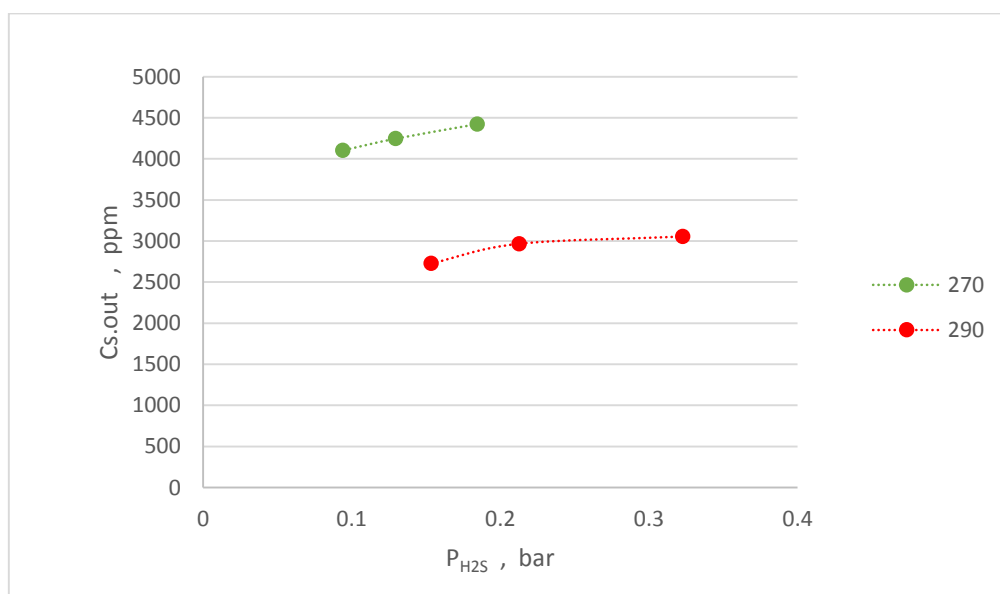
Πίνακας 33: Μεταβολή της τιμής της σταθεράς προσρόφησης του H_2S και του H_2 συναρτήσει της T για το κινητικό μοντέλο 1.

T ($^{\circ}C$)	k_{H_2S} (bar^{-1})	k_{H_2} (bar^{-1})
270	7.2097	0.0151
290	1.3809	0.0252

Πίνακας 34: Υπολογισμός μερικής πίεσης H_2S και k' για το κινητικό μοντέλο 1.

Exp. No	T ($^{\circ}C$)	P (bar)	Gas Flow (Nlt/h)	Θείο, C_s (ppm)	Μερική πίεση H_2S , p_{H_2S}	k'
7	270	40	13	4424	0.184277	13.68308935
8	270	40	20	4245.6	0.129339	15.8170328
9	270	40	30	4102	0.093820	17.59470383
13	270	30	20	4369.0	0.090911	14.29029161
14	270	40	20	4245.6	0.129339	15.8170328
15	270	50	20	4122.0	0.172632	16.74216534
20	290	40	13	3055	0.322639	16.3358039
21	290	40	20	2966.6	0.212487	17.41203723
22	290	40	30	2728	0.153370	18.05066771
23	290	30	20	3144.0	0.149924	15.32525556
25	290	40	20	2966.6	0.212487	17.41203723
26	290	50	20	2865.0	0.274631	18.99228778

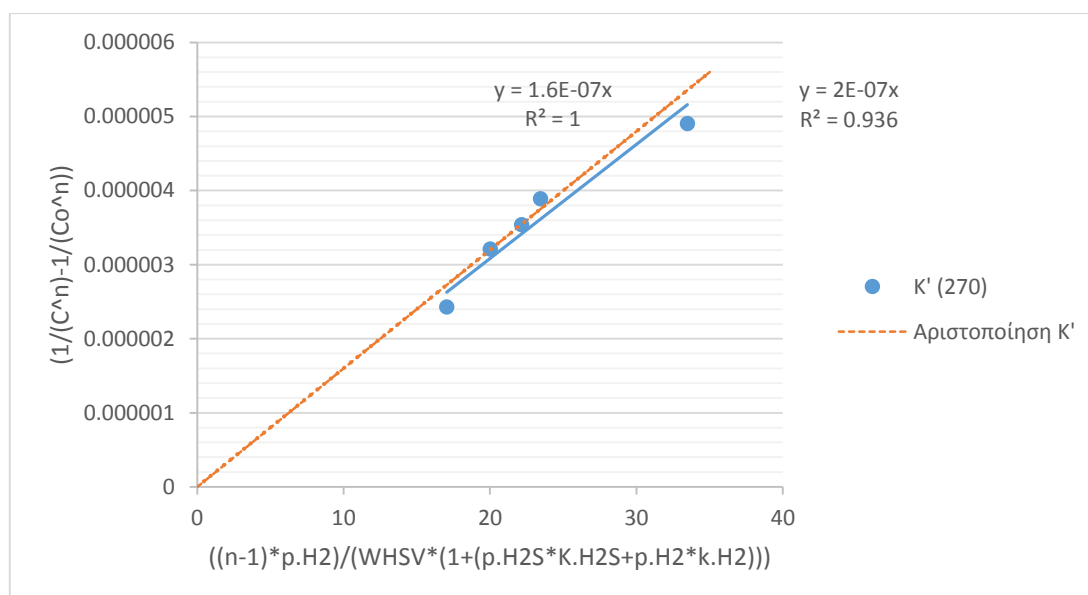
Στον παραπάνω πίνακα τα πειράματα 2 και 5, καθώς και τα πειράματα 8 και 11 αντίστοιχα είναι όμοια ώστε να γίνονται ευκολότερα κατανοητές οι μεταβολές των αποτελεσμάτων. Για ευκολότερη ανάγνωση των αποτελεσμάτων κατασκευάστηκε το διάγραμμα, το οποίο δείχνει την επίδραση της αέρια παροχής υδρογόνου στην ανάσχεση της αντίδρασης αποθείωση του HCGO/Diesel Auto.



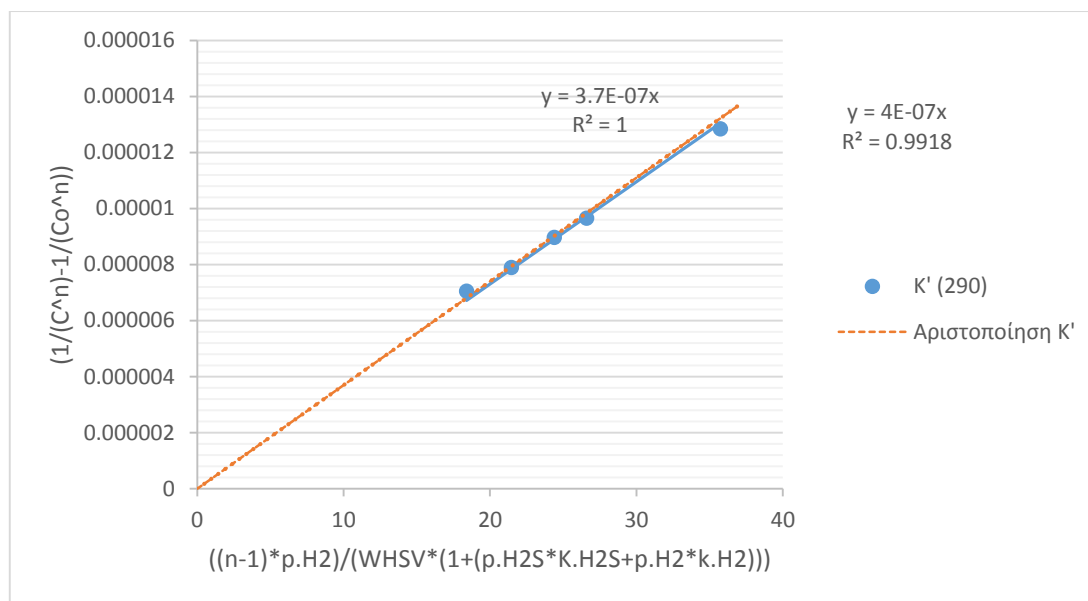
Σχήμα 25: Επίδραση αέριας παροχής H_2 στον ρυθμό αποθείωσης του HCGO.

Από το διάγραμμα παρατηρείται πως, για σταθερή θερμοκρασία και πίεση λειτουργίας, η αύξηση της αέριας παροχής H_2 μειώνει τη μερική πίεση του H_2S , με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται καλύτερη αποθείωση. Η παραπάνω παρατήρηση υποδεικνύει την επίδραση τόσο του υδροθείου όσο και του υδρογόνου στην ανάσχεση του ρυθμού της αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης του μείγματος HCGO/Diesel Auto.

Για την επαλήθευση των σταθερών προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν τα πειράματα της πρώτης σειράς με σταθερή αέρια παροχή και μεταβλητές παραμέτρους WHSV και πίεση λειτουργίας P_{H_2} . Μέσω των πειραμάτων αυτών, υπολογίστηκαν οι παράμετροι $k_o * \exp(-\frac{E}{RT})$ για κάθε πείραμα, οι οποίες και φαίνονται στα ακόλουθα Σχήματα 26 και 27. Με περαιτέρω αριστοποίηση των παραμέτρων αυτών υπολογίστηκαν οι τιμές των συγκεντρώσεων θείου, για κάθε πείραμα, και συγκρίθηκαν με αυτές που είχαν μετρηθεί πειραματικά.



Σχήμα 26: Υπολογισμός παραμέτρου $k_o * \exp(-\frac{E}{RT})$ και περαιτέρω αριστοποίησή της για θερμοκρασία λειτουργίας 270 °C, σύνθετο κινητικό μοντέλο 1.



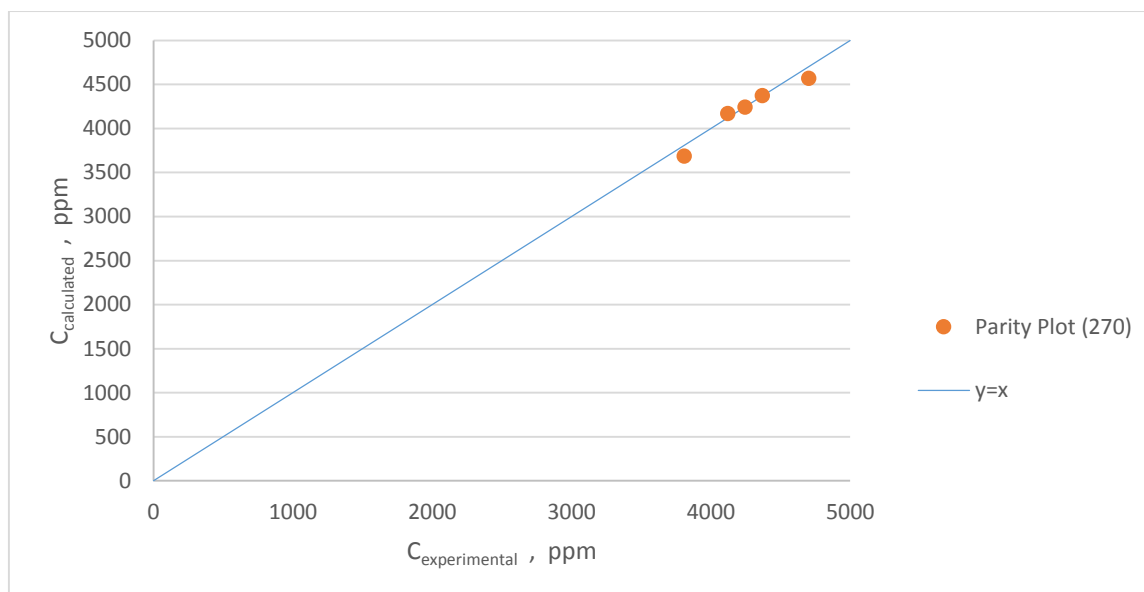
Σχήμα 27: Υπολογισμός παραμέτρου $k_o * \exp(-\frac{E}{RT})$ και περαιτέρω αριστοποίησή της για θερμοκρασία λειτουργίας 290 °C, σύνθετο κινητικό μοντέλο 1.

Πίνακας 35: Αποτελέσματα πειραματικών και υπολογιστικών τιμών συγκεντρώσεων θείου και σφάλμα μεταξύ τους για το σύνθετο κινητικό μοντέλο 1.

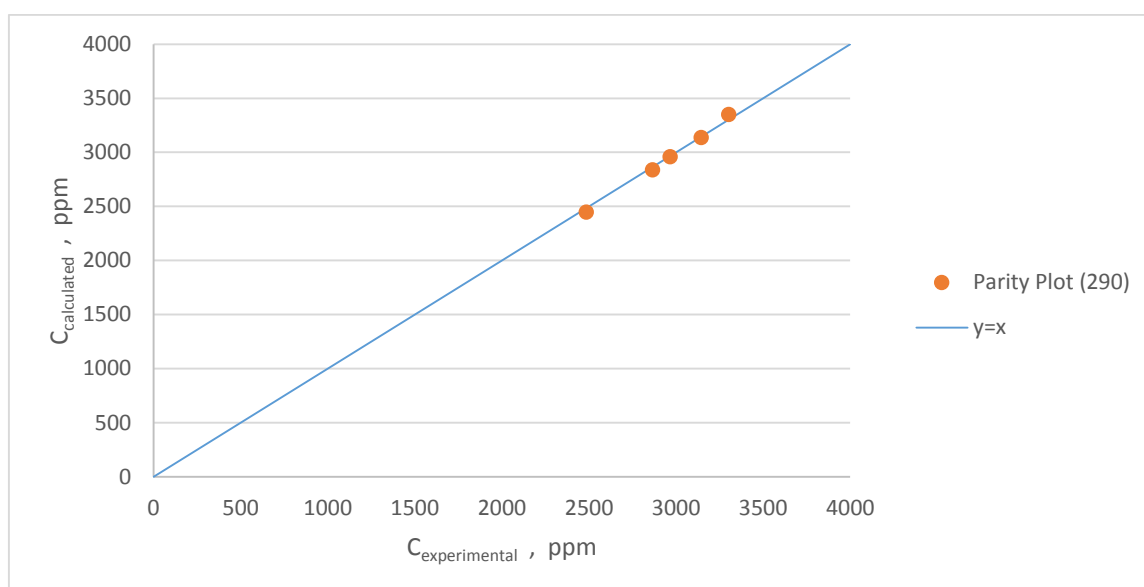
T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	Gas Flow (Nlt/h)	C _s calculated	C _s experimental	% Calc. Error
270	40	0.7	20	3687.6	3809	3.187176328
270	40	1	20	4243.821	4245.6	0.04190092
270	40	1.3	20	4568.183	4702.5	2.856284056
270	30	1	20	4372.668	4369.0	0.083955263
270	50	1	20	4170.065	4122.0	1.166056978
290	40	0.7	20	2447.685	2485	1.501619374
290	40	1	20	2959.084	2966.6	0.253366912
290	40	1.3	20	3351.82	3302.7	1.488300094
290	30	1	20	3136.39	3144.0	0.242044133
290	50	1	20	2839.891	2865.0	0.876401648

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρείται ότι, με τη χρήση του κινητικού μοντέλου 1, το συνολικό σφάλμα μεταξύ των πειραματικών και υπολογιστικών δεδομένων για τους 270 °C είναι 1.47% , ενώ για τους 290 °C είναι 0.87% , γεγονός που υποδεικνύει ότι το συγκεκριμένο μοντέλο μπορεί να θεωρηθεί αξιόπιστο στα εν λόγω πειράματα.

Στο σημείο αυτό για ευκολότερη ανάγνωση των αποτελεσμάτων σχεδιάστηκαν τα ακόλουθα Parity Charts μεταξύ των πειραματικών και των υπολογιστικών συγκεντρώσεων θείου του προηγούμενου πίνακα για κάθε θερμοκρασία λειτουργίας (παράμετροι WHSV και πίεση λειτουργίας, P_{H2}).



Σχήμα 28: Parity Chart μεταξύ πειραματικών και υπολογιστικών συγκεντρώσεων θείου για θερμοκρασία λειτουργίας 270 °C (παράμετροι WHSV και πίεση λειτουργίας, P_{H_2}) - σύνθετο κινητικό μοντέλο 1.



Σχήμα 29: Parity Chart μεταξύ πειραματικών και υπολογιστικών συγκεντρώσεων θείου για θερμοκρασία λειτουργίας 290 °C (παράμετροι WHSV και πίεση λειτουργίας, P_{H_2}) - σύνθετο κινητικό μοντέλο 1.

Από τα παραπάνω Parity Charts, καθώς και από τον πίνακα των συγκεντρώσεων επαληθεύονται οι τιμές των ανασχέσεων του H_2S και του H_2 , αφού τα πειραματικά σημεία συγκεντρώσεων (experimental, x άξονας) έχουν καλή συσχέτιση με τα υπολογιστικά σημεία συγκεντρώσεων (calculated, y άξονας) αλλά και τα αντίστοιχα σφάλματά τους είναι μέσα στα επιτρεπόμενα όρια.

10.2.3.2. Σύνθετο Κινητικό μοντέλο 2

Το δεύτερο κινητικό μοντέλο που μελετήθηκε για τη διερεύνηση της ανάσχεσης του ρυθμού της αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης για τάξη διάφορη της μονάδας, όπως αποδείχτηκε ότι ισχύει για τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας μείγματος HCGO/Diesel Auto σε θερμοκρασίες λειτουργίας 270 °C και 290 °C είναι το ακόλουθο:

$$r_{HDS} = \frac{k_o * e^{-\frac{E_a}{RT}} * P_{H_2}^a * C^n}{1 + K_{H_2S} * P_{H_2S}} \quad (\text{Εξίσωση 10.14})$$

όπου η κινητική σταθερά υδρογονοαποθείωσης είναι:

$$k_{HDS} = \frac{k_o * e^{-E_a/(RT)} * P_{H_2}^a}{1 + K_{H_2S} * P_{H_2S}} \quad (\text{Εξίσωση 10.15})$$

Το παραπάνω κινητικό μοντέλο εισάγει στον όρο της κινητικής σταθεράς υδρογονοαποθείωσης την τάξη αντίδρασης του υδρογόνου, α_{H_2} , και αμελεί τη σταθερά προσρόφησης του υδρογόνου στον παρονομαστή της σχέσης (10.15).

Αρχικά, υπολογίστηκαν οι κινητικές σταθερές υδρογονοαποθείωσης, μέσω της σχέσης (10.2) που εξάγεται από το ισοζύγιο μάζας για ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα εμβολικής ροής.

Στη συνέχεια, υπολογίστηκαν πόσα mol/h H_2S περνούν από την υγρή στην αέρια φάση, μέσω της στοιχειομετρίας της αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης, και, κατά συνέπεια, οι μερικές πιέσεις του H_2S για κάθε διαφορετικό πείραμα.

Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα των παραπάνω πειραμάτων, για τη μελέτη ανάσχεσης, δημιουργήθηκαν, με τη βοήθεια των σχέσεων (10.10) και (10.11), οι 4 λόγοι k_i/k_j και 4 λόγοι k'_i/k'_j αντίστοιχα:

$$\frac{k_{i,HDS}}{k_{j,HDS}} = \frac{\left[\frac{1}{C_{S_i}^{n-1}} - \frac{1}{C_{S_o}^{n-1}} \right] * WHSV_i * P_{j,H_2}}{\left[\frac{1}{C_{S_j}^{n-1}} - \frac{1}{C_{S_o}^{n-1}} \right] * WHSV_j * P_{i,H_2}} \quad (\text{Εξίσωση 10.16})$$

$$\frac{k'_i}{k'_j} = \frac{(1 + K_{H_2S} * P_{j,H_2S}) * P_{i,H_2}^{\alpha_{H_2}}}{(1 + K_{H_2S} * P_{i,H_2S}) * P_{j,H_2}^{\alpha_{H_2}}} \quad (\text{Εξίσωση 10.17})$$

k_1/k_2	k'_1/k'_2	$\text{Abs}(k_1/k_2 - k'_1/k'_2)$
k_1/k_3	k'_1/k'_3	$\text{Abs}(k_1/k_2 - k'_1/k'_2)$
k_1/k_4	k'_1/k'_4	$\text{Abs}(k_1/k_2 - k'_1/k'_2)$
k_1/k_5	k'_1/k'_5	$\text{Abs}(k_1/k_2 - k'_1/k'_2)$
		Sum Abs

Για τον υπολογισμό της σταθεράς προσρόφησης του υδροθείου και της τάξης αντίδρασης του υδρογόνου από τους λόγους των σχέσεων (10.16) και (10.17), δημιουργήθηκε συνάρτηση βελτιστοποίησης, με στόχο την ελαχιστοποίηση του αθροίσματος των απολύτων τιμών της διαφοράς των λόγων (Sum Abs), μεταβάλλοντας κάθε φορά τις προς μελέτη παραμέτρους k_{H_2S} και a_{H_2} .

Πίνακας 36: Μεταβολή της τιμής της σταθεράς προσρόφησης του H_2S και της τάξης αντίδρασης του H_2 συναρτήσει της T για το κινητικό μοντέλο 2.

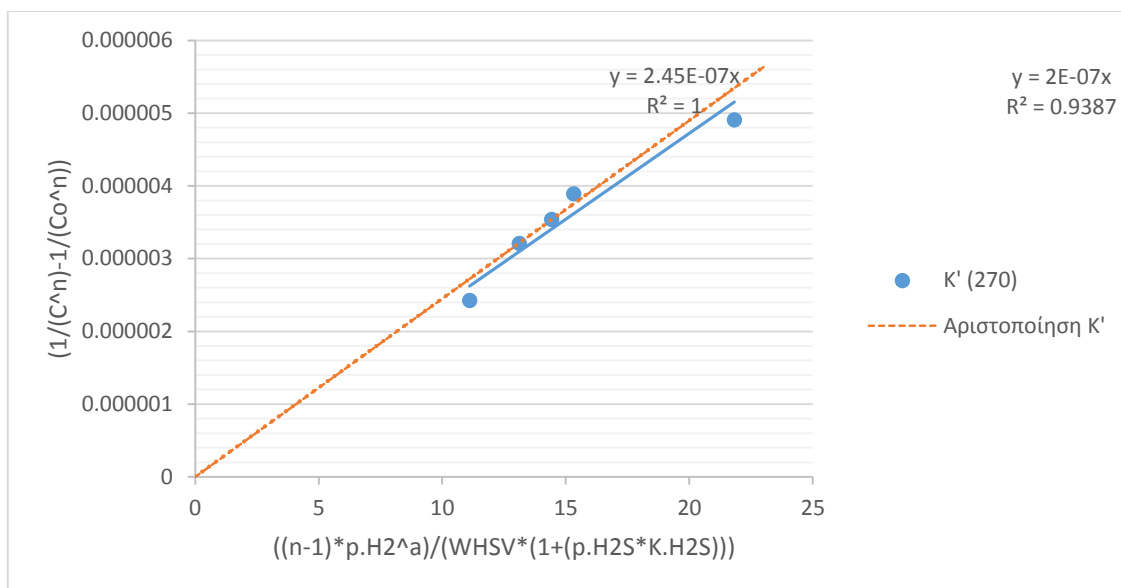
T (°C)	k_{H_2S} (bar ⁻¹)	a_{H_2}
270	4.4864	0.7570
290	0.6853	0.5784

Πίνακας 37: Υπολογισμός μερικής πίεσης H_2S και k' για κινητικό μοντέλο 2.

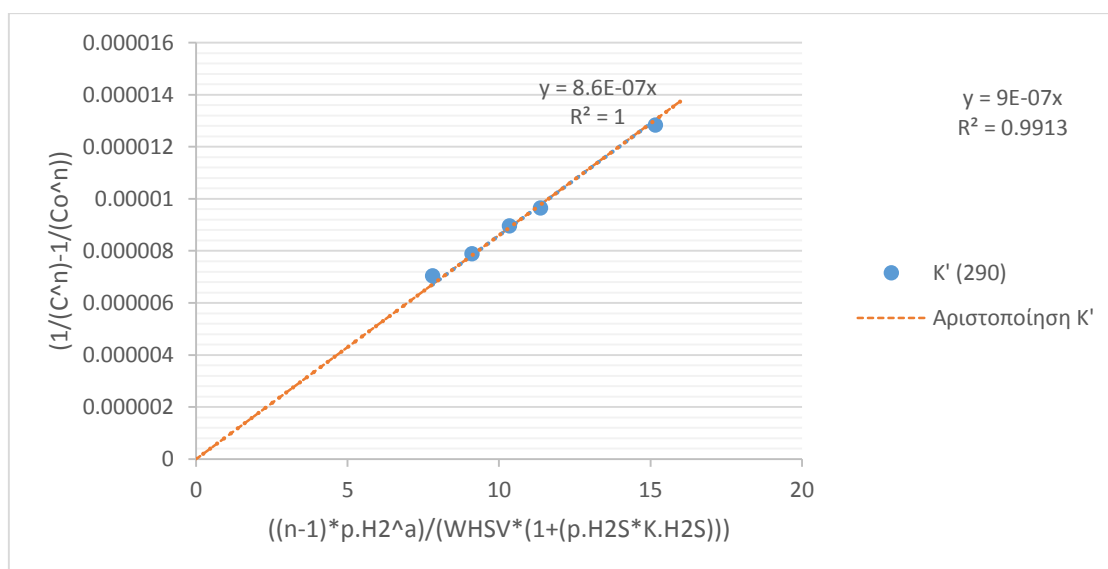
Exp. No	T (°C)	P (bar)	Gas Flow (Nlt/h)	Θείο, C_s (ppm)	Μερική πίεση H_2S , p_{H_2S}	k'
7	270	40	13	4424	0.184277	8.963929
8	270	40	20	4245.6	0.129339	10.361863
9	270	40	30	4102	0.093820	11.526466
13	270	30	20	4369.0	0.090911	9.365712
14	270	40	20	4245.6	0.129339	10.361863
15	270	50	20	4122.0	0.172632	10.942153
20	290	40	13	3055	0.322639	6.935129
21	290	40	20	2966.6	0.212487	7.391917
22	290	40	30	2728	0.153370	7.662968
23	290	30	20	3144.0	0.149924	6.506098
25	290	40	20	2966.6	0.212487	7.391917
26	290	50	20	2865.0	0.274631	8.117349

Όπως και στον πίνακα αποτελεσμάτων του κινητικού μοντέλου 1, τα πειράματα με αριθμό 2 και 5, καθώς και τα πειράματα 8 και 11 αντίστοιχα είναι όμοια ώστε να γίνονται ευκολότερα κατανοητές οι μεταβολές των αποτελεσμάτων.

Για την επαλήθευση της σταθεράς προσρόφησης και της τάξης της αντίδρασης, χρησιμοποιήθηκαν τα πειράματα της πρώτης σειράς με σταθερή αέρια παροχή και μεταβλητές παραμέτρους WHSV και πίεση λειτουργίας. Μέσω των πειραμάτων αυτών υπολογίστηκαν οι παράμετροι $k_o * \exp(-\frac{E}{RT})$ για κάθε πείραμα, οι οποίες και φαίνονται στα Σχήματα 30 και 31. Με περαιτέρω αριστοποίηση των παραμέτρων αυτών, υπολογίστηκαν οι τιμές των συγκεντρώσεων θείου για κάθε πείραμα και συγκρίθηκαν με αυτές που είχαν μετρηθεί πειραματικά.



Σχήμα 30: Υπολογισμός παραμέτρου $k_o \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ και περαιτέρω αριστοποίησή της για θερμοκρασία λειτουργίας 270 °C, σύνθετο κινητικό μοντέλο 2.



Σχήμα 31: Υπολογισμός παραμέτρου $k_o \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ και περαιτέρω αριστοποίησή της για θερμοκρασία λειτουργίας 290 °C, σύνθετο κινητικό μοντέλο 2.

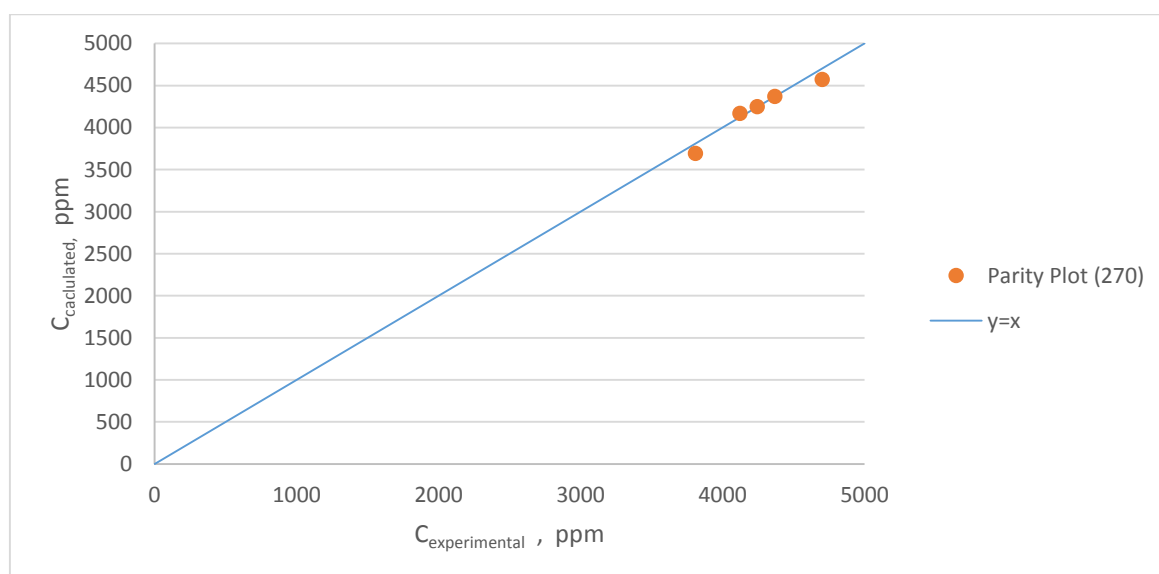
Πίνακας 38: Αποτελέσματα πειραματικών και υπολογιστικών τιμών συγκεντρώσεων θείου και σφάλμα μεταξύ τους για το σύνθετο κινητικό μοντέλο 2.

T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	Gas Flow (Nlt/h)	C _s calculated	C _s experimental	% Calc. Error
270	40	0.7	20	3690.336	3809	3.115351235
270	40	1	20	4246.669	4245.6	0.025171226
270	40	1.3	20	4570.38	4702.5	2.809573444
270	30	1	20	4368.216	4369.0	0.017947843
270	50	1	20	4169.05	4122.0	1.14143191

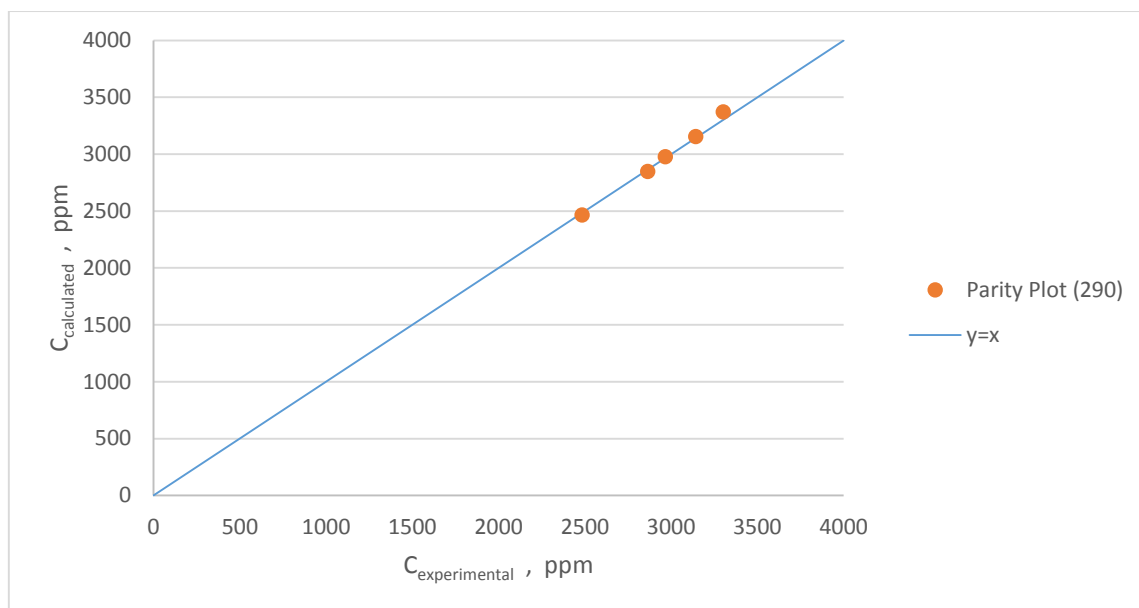
290	40	0.7	20	2465.507	2485	0.784441399
290	40	1	20	2978.175	2966.6	0.390183517
290	40	1.3	20	3371.054	3302.7	2.070683124
290	30	1	20	3155.018	3144.0	0.350437553
290	50	1	20	2848.896	2865.0	0.56210544

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρείται ότι, με τη χρήση του κινητικού μοντέλου 2, το συνολικό σφάλμα μεταξύ των πειραματικών και υπολογιστικών δεδομένων για τους 270 °C είναι 1.42% , ενώ για τους 290 °C είναι 0.83% , γεγονός που υποδεικνύει ότι και το μοντέλο αυτό μπορεί να θεωρηθεί αξιόπιστο στα εν λόγω πειράματα.

Στο σημείο αυτό, για ευκολότερη ανάγνωση των αποτελεσμάτων, σχεδιάστηκαν τα ακόλουθα Parity Charts μεταξύ των πειραματικών και των υπολογιστικών συγκεντρώσεων θείου του προηγούμενου πίνακα για κάθε θερμοκρασία λειτουργίας (παράμετροι WHSV και πίεση λειτουργίας, P_{H_2}).



Σχήμα 32: Parity Chart μεταξύ πειραματικών και υπολογιστικών συγκεντρώσεων θείου για θερμοκρασία λειτουργίας 270 °C (παράμετροι WHSV και πίεση λειτουργίας, P_{H_2})- σύνθετο κινητικό μοντέλο 2.



Σχήμα 33: Parity Chart μεταξύ πειραματικών και υπολογιστικών συγκεντρώσεων θείου για θερμοκρασία λειτουργίας 290 °C (παράμετροι WHSV και πίεση λειτουργίας, P_{H_2})- σύνθετο κινητικό μοντέλο 2.

10.2.3.3. Συνοπτικά αποτελέσματα μελέτης ανάσχεσης του ρυθμού της αντίδρασης αποθείωσης

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα για τη μελέτη του ρυθμού της αντίδρασης για τα δύο κινητικά μοντέλα που μελετήθηκαν.

Πίνακας 39: Συγκεντρωτικός πίνακας μελέτης ανάσχεσης ρυθμού της αντίδρασης αποθείωσης.

Κινητικό Μοντέλο	Θερμοκρασία (°C)	$k_o * \exp(-\frac{E}{RT})$	k_{H_2S} (bar ⁻¹)	$\frac{1.k_{H_2}}{2.a_{H_2}}$ (bar ⁻¹)	% Πειραματικό Σφάλμα (βασισμένο στις C_s)
1	270	1.6e-07	7.2097	0.0151	1.47%
	290	3.7e-07	1.3809	0.0252	0.87%
2	270	2.45e-07	4.4864	0.7570	1.42%
	290	8.6e-07	0.6853	0.5784	0.83%

Από τον παραπάνω Πίνακα 39 παρατηρείται πως και στα δύο κινητικά μοντέλα, με την αύξηση της θερμοκρασίας, μειώνεται σημαντικά η τιμή της σταθεράς προσρόφησης του υδροθείου. Επίσης, για το κινητικό μοντέλο 1, η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση της σταθεράς προσρόφησης του υδρογόνου, ενώ αντίθετα για το κινητικό μοντέλο 2 επιφέρει μείωση της τάξης αντίδρασης του υδρογόνου. Επομένως, και τα δύο κινητικά μοντέλα υπολόγισαν μείωση της ανάσχεσης υδροθείου και αύξηση της ανάσχεσης υδρογόνου σε υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας. Τέλος, από την τελευταία στήλη του πίνακα παρατηρείται το μικρό πειραματικό σφάλμα που υπολογίστηκε κατά την εφαρμογή και των δύο κινητικών μοντέλων. Φαίνεται πως και τα δύο κινητικά μοντέλα παρουσιάζουν αξιόπιστα αποτελέσματα για την αντίδραση υδρογονοαποθείωσης και συγκεκριμένα το κινητικό μοντέλο 2 παρουσιάζει ελαφρώς καλύτερα από αυτά του κινητικού μοντέλου 1.

Κεφάλαιο 11

Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα, στα οποία κατέληξε η μελέτη των διαδοχικών σταδίων υδρογονοεπεξεργασίας σε ήπιες και έντονες συνθήκες λειτουργίας, είναι τα ακόλουθα:

- Ο ρυθμός της αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης του μείγματος HCGO/Diesel Auto αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και ιδιαίτερα από τις ήπιες στις έντονες συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας.
- Ο ρυθμός της αντίδρασης υδρογονοαπαζώτωσης αυξάνεται με τη μετάβαση από τις ήπιες (270 °C, 290 °C) στις έντονες συνθήκες (360 °C, 370 °C) υδρογονοεπεξεργασίας. Όμως, στις έντονες συνθήκες παρατηρείται μικρότερος ρυθμός για την υδρογονοαπαζώτωση του PRODUCT 290, σε σύγκριση με αυτή του PRODUCT 270.
- Δεν υπήρξε αποδραστικοποίηση του καταλύτη μετά το πέρας των διαδοχικών σταδίων/σειρών υδρογονοεπεξεργασίας σε ήπιες και έντονες συνθήκες.
- Η κατανάλωση υδρογόνου υπολογίστηκε ότι ενώ είναι μικρότερη στις συνθήκες ήπιας υδρογονοεπεξεργασίας των 270 °C (7.01 Nlt/kg), σε σύγκριση με τους 290 °C (11.87 Nlt/kg), στη συνέχεια κατά την έντονη υδρογονοεπεξεργασία του PRODUCT 270 η υδρογόνωση συνεχίζεται. Αντίθετα, για το PRODUCT 290, οι μηδενικές τιμές καταναλώσεων υποδεικνύουν ότι η υδρογόνωση έχει σταματήσει. Επομένως, συμπεραίνεται ότι στο τέλος της ήπιας υδρογονοεπεξεργασίας των 270 °C έχουν απομείνει ακόρεστες ενώσεις στο μείγμα του προϊόντος PRODUCT 270, ενώ στο τέλος των 290 °C ο κορεσμός έχει τελειώσει.
- Η περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις των τελικών προϊόντων έντονης υδρογονοεπεξεργασίας παρουσίασε αύξηση της τάξης 60%. Από 12.4 %wt αυξήθηκε σε 20 %wt για το προϊόν του PRODUCT 270, ενώ αυξήθηκε σε 19.61%wt για το προϊόν του PRODUCT 290.
- Ο αριθμός βρωμίου, μετά την ήπια υδρογονοεπεξεργασία του μείγματος HCGO/Diesel Auto, μειώθηκε από 6.8 σε 3.2 και στη συνέχεια, μετά την έντονη υδρογονοεπεξεργασία, υπέστη περαιτέρω μείωση σε 1.92 (για το PRODUCT 270) και 2.23 (για το PRODUCT 290). Επομένως, παρατηρείται υδρογόνωση των ολεφίνων και μετατροπή τους σε παραφίνες.

- Η τάξη του ρυθμού της αποθείωσης για ήπια υδρογονοεπεξεργασία μείγματος HCGO/Diesel Auto σε 270 και 290 °C υπολογίστηκε ίση με 2.4 και η αντίστοιχη ενέργεια ενεργοποίησης (σε 270-290 °C) υπολογίστηκε ίση με 33.4 kcal/mol.
- Η τάξη του ρυθμού της αποθείωσης για έντονη υδρογονοεπεξεργασία των Mild-Hydrotreated προϊόντων του μείγματος HCGO/Diesel Auto (PRODUCT 270 και PRODUCT 290) σε 370 °C υπολογίστηκε ίση με 1.3, ενώ οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης (σε 360-370 °C) υπολογίστηκαν ίσες με 18.9 kcal/mol και 31.1 kcal/mol αντίστοιχα.
- Η τάξη του ρυθμού απαζώωσης για ήπια αλλά και έντονη υδρογονοεπεξεργασία υπολογίστηκε ίση με 1, ενώ οι ενέργειες ενεργοποίησης (σε 360-370 °C) για έντονη υδρογονοεπεξεργασία υπολογίστηκαν ίσες με 22.1 kcal/mol (PRODUCT 270) και 19.6 kcal/mol (PRODUCT 290), αντίστοιχα.
- Για τις αντιδράσεις κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων δεν μπόρεσαν να εξαχθούν συνολικά συμπεράσματα, όσον αφορά στις κινητικές παραμέτρους σε καμμία σειρά πειραμάτων, λόγω αβεβαιότητας των πειραματικών μετρήσεων.
- Και τα δύο κινητικά μοντέλα παρουσίασαν αξιόπιστα αποτελέσματα (μικρό πειραματικό σφάλμα) κατά τη μελέτη του ρυθμού ανάσχεσης της αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης. Επίσης, και τα δύο κινητικά μοντέλα υπολόγισαν μείωση της ανάσχεσης υδροθείου και αύξηση της ανάσχεσης υδρογόνου σε υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας.

Κεφάλαιο 12

Προτάσεις

1. Διεξαγωγή πειραμάτων υδρογονοεπεξεργασίας μείγματος HCGO/Diesel Auto με καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε έντονες συνθήκες 300-330 °C, περαιτέρω υδρογονοεπεξεργασία των προϊόντων στις έντονες συνθήκες 360-370 °C και σύγκριση των αποτελεσμάτων αποθείωσης, απαζώτωσης, αποδραστικοποίησης καταλύτη, κατανάλωση υδρογόνου και μεταβολής αρωματικών ενώσεων.
2. Διεξαγωγή πειραμάτων μεταβολής πίεσης λειτουργίας και αέριας σύστασης υδρογόνου στη δεύτερη σειρά πειραμάτων έντονης υδρογονοεπεξεργασίας των Mild-hydrotreated προϊόντων του μείγματος HCGO/Diesel Auto, με σκοπό τη μελέτη της ανάσχεσης του ρυθμού της αντίδρασης αποθείωσης.

Βιβλιογραφία

- [1] Exxon Research and Engineering, Flexicoking Conversion Technology, available online <http://www.exxonmobil.com/refiningtechnologies.html>, 2014.
- [2] Aijun Duan, Chumming Xu, Jinsen Gao, Shixiong Lin and Keng H. Chung, “*Molecular simulation for catalytic hydrotreatment of coker heavy gas oil derived from Athabasca bitumen*”, Journal of Molecular Structure 734, (2005), pp. 89 – 97.
- [3] Irwin A. Wiehe, *Process Chemistry of Petroleum Macromolecules*, CRC Press Taylor and Francis Group, 2008.
- [4] Independent Statistics and Analysis, Energy Information Administration <http://www.eia.gov.U.S>.
- [5] Freeman Self, Ed Ekholm and Keith Bowers, “*Refining Overview-Petroleum Processes & Products*”, AIChE CD-ROM, 2000.
- [6] D. S. McCaffrey, D. G. Hammond and V. R. Patel, “*Fluidised bed coking – utilising bottom of the barrel*”, PTQ Q4, 1998.
- [7] Aad Rooijmans, “*FlexiCoking at Esso Rotterdam*”, TU delft, available online, http://www.tnw.tudelft.nl/fileadmin/Faculteit/TNW/Over_de_faculteit/Afdelingen/Chemical_Engineering/Research/Catalysis_Engineering/Education/Miscellaneous/doc/exxonmobil_2003.pdf, 2003.
- [8] Edward Furimsky, “*Characterization of cokes from fluid/flexi-coking of heavy feeds*”, Fuel Processing Technology 67, (2000), pp. 205–230.
- [9] Fluidized bed coking, Exxon Research and Engineering Company, available online <http://www.digitalrefining.com/article/1000236>, 1998.
- [10] Chevron LummusGlobal, “*Refining Processes Handbook Hydrocarbon Processing*”, available online <http://coloradoschoolofmines>, 2011.

- [11] Gerhart Eigenberger, *"Fixed-Bed Reactors"*, Volume B4, (1992), pp.199-205.
- [12] Octave Levenspiel, *"Μηχανική Χημικών Διεργασιών"*, Εκδόσεις Κωσταράκη, 2011.
- [13] Sie S. T. and Krishna R., *"Process Development and Scale-up: III Scale-up and Scale down of trickle bed reactors"*, Reviews in Chemical Engineering. Volume 14, Issue 3, (Sep 1998), pp. 203–252.
- [14] Charles N. Satterfield, *"Trickle Bed Reactors"*, AIChE Journal, Vol. 21, No. 2, (1975), pp. 209-228
- [15] Edward Furimsky, *"Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing"*, Applied Catalysis A: General 171, Elsevier, (1998), pp. 177 – 206.
- [16] Bas M. Vogelaar, Sonja Eijsbouts, Jaap A. Bergwerff, Johan J. Heiszwolf, *"Hydroprocessing catalyst deactivation in commercial practice"*, Catalysis today 154, (2010), pp. 256 – 263.
- [17] M.A.Gerber, J.G.Frye, L.E.Bowman, J.L. Fulton, L.J.Silva. C.M.Wai (a), *"Regeneration of Hydrotreating and FCC Catalysts"*, prepared for the U.S. Department of Energy under Contract, 1999.
- [18] Oxbow online books
https://www.oxbow.com/Products_Energy_Products_Petroleum_Coke.html.
- [19] W, James J. Baker, Daniel Murray, Robert Llerena, Jeffrey G. Rolle A. J. Edmond Co, *"Quality Analysis of Petroleum Cokes and Coals for export specifications required in use of specialty products and utility fuels"*, available online,
https://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/42_3_LAS%20VEGAS_09-97_0844.pdf, 1997.
- [20] N. P. Lieberman, Oil & Gas Journal, Mar. 27, (1989), pp. 67- 69.
- [21] Nickos Papayannakos and John Marangozis, *"Kinetics of catalytic hydrodesulfurization of a petroleum residue in a batch-recycle trickle bed reactor"*, Chemical Engineering Science Vol.39, No.6, (1984), 1051-1061.
- [22] Cecil R. R., Mayer F. X. and Cart E. N., Paper 12a presented at the 61st A.I.Ch.E. Annual Meeting, Los Angeles, 1-5 Dec. 1968.
- [23] De Bruijn A., Naka I. and Soonernans J. W. M., Ind. Engng Chem. Prof. Des. Den. 1981 pp. 20-40.
- [24] Scamangas A., Papayannakos N. and Marangozis J., Chem. Engng Sci. vol. 37, No. 12, pp. 1810.
- [25] A. De Bruijn, Proceedings of the 6th International Congress on Catalysis, (1976), pp. 95.

- [26] R. Ranganathan, M. Ternan and B.I. Parsons, "*Competing Reactions in hydrotreating coker distilled from Athabasca Bitumen on unpromoted and promoted catalyst*", pp. 159 – 174, available online,
http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/21_6_SAN%20FRANCISCO_08-76_0159.pdf.
- [27] R.A. Flinn, O.A. Larson and H. Beuther, "*Hydrocarbon Processing*", vol.42, No.9, (1963), pp. 129.
- [28] Alex Scamangas, Nickos Papayannakos and John Marangozis, "*Catalytic hydrodesulfurization of a petroleum residue*", Chemical Engineering Science Vol.37, No.12, (1982), pp. 1812-1814.
- [29] Cremer E., "*Advances in Catalysis*", vol.1, (1955), pp.83.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Παράρτημα Α: Πρωτόκολλα ασφαλούς λειτουργίας

Παρ. Α.1. Πρωτόκολλο έναρξης διάταξης (Start Up)

Για την ασφαλή και ορθή εκκίνηση της μονάδας ο πειραματιστής οφείλει να ακολουθεί τα παρακάτω βήματα:

1. Παρασκευή της τροφοδοσίας.
2. Τοποθέτηση της τροφοδοσίας πάνω στον ζυγό.
3. Ρύθμιση του βερνιέρου της αντλίας.
4. Άνοιγμα της μπουκάλας υδρογόνου και ρύθμιση της κατωρευματικής πίεσης του μειωτήρα στα 50 bar (10 bar περισσότερα από την πίεση λειτουργίας).
5. Άνοιγμα της μπουκάλας αζώτου και ρύθμιση της κατωρευματικής πίεσης του μειωτήρα στα 5 bar.
6. Άνοιγμα των διακοπών 4 και 6 στον ηλεκτρικό πίνακα ελέγχου για παροχή ηλεκτρικού ρεύματος στα ηλεκτρονικά τμήματα της διάταξης.
7. Έναρξη Η/Υ.
8. Άνοιγμα του ζυγού.
9. Έναρξη του προγράμματος ADAMView Builder.
10. Ρύθμιση της παροχής υδρογόνου στην είσοδο στην επιθυμητή τιμή (FIC=20 NI/h).
11. Ρύθμιση της πίεσης λειτουργίας στην επιθυμητή τιμή (PIC=40 bar).
12. Άνοιγμα της ON/OFF βάνας πριν τον FI
13. Άνοιγμα της ON/OFF βάνας πάνω από τον διαχωριστή, όταν Plin>PIC
14. Σταδιακή ρύθμιση της θερμοκρασίας έως την επιθυμητή τιμή (όχι απότομες μεταβολές ώστε ο ρυθμιστής να αποκρίνεται σωστά).
15. Άνοιγμα της ON/OFF βάνας στην γραμμή της αντλίας (παραπλεύρως του αντιδραστήρα).
16. Εκκίνηση της αντλίας από την εντολή PUMP του λογισμικού ADAMView Builder.
17. Ρύθμιση της στάθμης του διαχωριστή (350 mm).

Όταν ολοκληρωθεί το Start Up της μονάδας, το σύστημα αφήνεται να έρθει σε μόνιμες συνθήκες και αφού ξεπλυθεί ο διαχωριστής από το προηγούμενο προϊόν του εκάστοτε πειράματος (αναμονή 5 με 7 ώρες), αρχίζει η δειγματοληψία υγρού προϊόντος ή/και του αέριου προϊόντος.

Παρ. Α.2. Πρωτόκολλο τερματισμού διάταξης (Shut Down)

Για τον ασφαλή και ορθό τερματισμό της μονάδας ο πειραματιστής οφείλει να ακολουθεί τα παρακάτω βήματα:

1. Ρύθμιση της θερμοκρασίας λειτουργίας (20°C).
2. Ενεργοποίηση εντολής MANUAL στο λογισμικό ADAMView Builder (κόβεται η παροχή ρεύματος στις αντιστάσεις).
3. Τερματισμός λειτουργίας της αντλίας από την εντολή PUMP του λογισμικού ADAMView Builder.
4. Κλείσιμο της ON/OFF βάνας στην γραμμή της αντλίας (παραπλεύρως του αντιδραστήρα).
5. Ρύθμιση της στάθμης του διαχωριστή (500mm).
6. Ρύθμιση της παροχής υδρογόνου στην είσοδο (FIC=0 NI/h), εφόσον οι θερμοκρασίες και των τεσσάρων θερμοστοιχείων είναι <200°C.
7. Τερματισμός του προγράμματος.
8. Τερματισμός του Η/Υ.
9. Τερματισμός του ζυγού.
10. Κλείσιμο της ON/OFF βάνας πάνω από τον διαχωριστή.
11. Κλείσιμο των διακοπών 4 και 6 από τον ηλεκτρικό πίνακα ελέγχου.
12. Κλείσιμο της ON/OFF βάνας πίσω από τον FI.
13. Κλείσιμο του μειωτήρα της μπουκάλας υδρογόνου και κλείσιμο της μπουκάλας.

Παρ. Α.3. Διαδικασία αλλαγής καταλύτη

Για το σύνολο των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε συνολικά μία φόρτωση του αντιδραστήρα για τις τέσσερις διαφορετικές σειρές πειραμάτων με καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα βήματα που ακολουθήθηκαν για τη διαδικασία φόρτωσης του καταλύτη:

1. Τερματισμός του Η/Υ και του πίνακα ρεύματος της διάταξης.
2. Απομόνωση του αντιδραστήρα. Κλείσιμο των βανών V-6 και V-7.
3. Απομάκρυνση των γραμμών/σωληνώσεων εισόδου και εξόδου του αντιδραστήρα.
4. Αφαίρεση των αντιστάσεων.
5. Αφαίρεση των θερμοστοιχείων.
6. Ξεβίδωμα της κάτω φλάντζας (ΑΛΛΑ ΟΧΙ ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΤΗΣ).

7. Ξεβίδωμα πάνω φλάντζας (ΑΛΛΑ ΟΧΙ ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΤΗΣ).
8. Απομάκρυνση του αντιδραστήρα από την διάταξη.
9. Αφαίρεση του εσωτερικού του αντιδραστήρα με απομάκρυνση πρώτα της πάνω και μετά της κάτω φλάντζας.
10. Εκτενής καθαρισμός του αντιδραστήρα με ιδιαίτερη προσοχή στα χείλη εισόδου και εξόδου όπου και στεγανώνει.
11. Επανατοποθέτηση του αντιδραστήρα στην διάταξη.
12. Τεστ πίεσης για τυχόν διαρροές ιδιαίτερα στο κάτω τμήμα του. (συμπιέζεται η διάταξη και αφήνεται 1 βράδυ με κλειστές τις βάνες V-6 και V-7).
13. Αποσυμπίεση της διάταξης, τερματισμός του Η/Υ και κλείσιμο του πίνακα ρεύματος.
14. Άνοιγμα της πάνω φλάντζας.
15. Φόρτωση της καταλυτικής κλίνης.
16. Κλείσιμο και συμπίεση στα 40 bar.

Παρ. Α.4. Αλλαγή πλυντρίδας κατά τη διάρκεια πειράματος

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, από τις δύο διαθέσιμες πλυντρίδες η μία είναι συνδεδεμένη στη διάταξη, ενώ η άλλη παίζει το ρόλο της εφεδρικής πλυντρίδας.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα βήματα που ακολουθήθηκαν σε κάθε αλλαγή πλυντρίδας:

1. Κλείσιμο του μειωτήρα της μπουκάλας του υδρογόνου.
2. Αναμονή μέχρι το μετρητικό FIC να μην μπορεί να δώσει παροχή υδρογόνου στη διάταξη.
3. Ρύθμιση του μετρητικού $FIC=0 \text{ NI/h}$.
4. Μικρό άνοιγμα της βελονοειδούς βάνας εισόδου (needle valve inlet), από τον πίνακα διαχείρισης της πλυντρίδας, για αποσυμπίεση της γραμμής μέσα στην πλυντρίδα που θα χρησιμοποιηθεί, ανοίγοντας την αντίστοιχη ON/OFF βάνα.
5. Άνοιγμα του μειωτήρα του υδρογόνου μέχρι να έχει ένδειξη κοντά στην πίεση λειτουργίας της διάταξης (περίπου 40 bar).
6. Κλείσιμο της ON/OFF βάνας και της βελονοειδούς βάνας εισόδου.
7. Άνοιγμα του μειωτήρα της μπουκάλας του υδρογόνου (50bar).
8. Ρύθμιση του μετρητικού FIC στην επιθυμητή πειραματική τιμή ($FIC=20 \text{ NI/h}$).
9. Αλλαγή πορείας τριόδων βανών για επιλογή δοχείου πλυντρίδας που θα χρησιμοποιηθεί (needle valve inlet και needle valve outlet)
10. Αποσυμπίεση της άλλης πλυντρίδας που αφαιρέθηκε από την διάταξη μέσω της ON/OFF βάνας (ball valve decompression) και της βελονοειδούς βάνας εξόδου (needle valve outlet).

Παρ. Α.5. Διαδικασία έναρξης στοιχειακού αναλυτή θείου ANTEK 9000 S (από κλείσιμο)

Για την ασφαλή και ορθή εκκίνηση της αναλυτικής συσκευής ο πειραματιστής οφείλει να ακολουθεί τα παρακάτω βήματα:

1. Άνοιγμα του 735 Controlled Rate Sample Drive.
2. Άνοιγμα του φούρνου και του ηλεκτρονικού τμήματος της συσκευής (2 διακόπτες στο πίσω μέρος της συσκευής).
3. Άνοιγμα παροχών των αερίων (Ar, O₂) και ρύθμιση της καττωρευματικής πίεσης των μειωτήρων στα 2.5 – 3 bar.
4. Εκκίνηση του Software και φόρτωση της μεθόδου “Long_Shutdown.mthd” (file→open file→Long_Shutdown.mthd).
5. Άνοιγμα της λυχνίας UV από το Software και αναμονή 30 λεπτών για να σταθεροποιηθεί (Edit→Edit Hardware Settings).
6. Φόρτωση της μεθόδου “Standby.mthd” (file→open file→ Standby.mthd).
7. Ρύθμιση της θερμοκρασίας συσκευής στους 500°C.

Παρ. Α.6. Διαδικασία έναρξης για μέτρηση του στοιχειακού αναλυτή θείου ANTEK 9000 S (από standby)

1. Ρύθμιση της θερμοκρασίας συσκευής στους 1050 °C και αναμονή 30 λεπτών.
2. Φόρτωση της μεθόδου Economy και μετά από αναμονή λίγων λεπτών φόρτωση της επιθυμητής μεθόδου (file→open file→ Economy.mthd).
3. Δημιουργία νέας σειράς μετρήσεων (sample→run→sample→check τα πρώτα τρία κουτάκια→Next→New Sample→Ρύθμιση Multiplier 1.04→Next).

Κατά το γέμισμα της σύριγγας απαιτούνται 7mm υγρό δείγμα και 1 mm αέρα. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην αποφυγή δημιουργίας φυσαλίδων στο μέρος του υγρού δείγματος της σύριγγας, αφού μπορεί να προκαλέσει αλλοίωση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων.

Οι τρεις (3) πειραματικές μέθοδοι που έχουν δημιουργηθεί σύμφωνα με τη μέθοδο καμπύλης βαθμονόμησης με πρότυπα δείγματα είναι οι εξής:

1. High (250 – 10000 ppm)
2. Medium (50 – 250 ppm)
3. Low (0 – 50 ppm)

Παρ. Α.7. Διαδικασία τερματισμού στοιχειακού αναλυτή θείου ANTEK 9000 S (για παύση μετρήσεων μεγαλύτερη των 3 ημερών)

Για τον ασφαλή και ορθό τερματισμό της μονάδας ο πειραματιστής οφείλει να ακολουθεί τα παρακάτω βήματα:

1. Ρύθμιση της θερμοκρασίας συσκευής στους 500°C.
2. Φόρτωση της μεθόδου "Long_Shutdown" (file→open file→Long_Shutdown.mthd).
3. Κλείσιμο της λυχνίας UV από το Software (Edit→Edit Hardware Settings).
4. Κλείσιμο παροχών των αερίων (Ar, O₂).
5. Κλείσιμο του φούρνου και του ηλεκτρονικού τμήματος της συσκευής (2 διακόπτες στο πίσω μέρος της συσκευής).
6. Τερματισμός του Software και του H/Y.
7. Κλείσιμο του 735 Controlled Rate Sample Drive.

Παράρτημα Β: Πρωτογενή αποτελέσματα αποθείωσης

Παρ. Β.1. Θείωσης και σταθεροποίησης καταλύτη

VGO
T/P/Gas Flow/Liquid Flow
315/33.3/20/40

C _s (ppm)				
29/04/2014				
Injection	Sample	1	2	3
	1	40.73	42.15	41.42
	2	40.54	41.19	42.6
	3			

C _s (ppm)				
28/04/2014				
Injection	Sample	1	2	3
	1	40.75	39.7	42.97
	2	40.13	41.47	42.57
	3			

VGO
T/P/Gas Flow/Liquid Flow
340/33.3/20/40

C _s (ppm)				
30/04/2014				
Injection	Sample	1	2	3
	1	8.6	4.09	3.31
	2	5.48	4.54	4.09
	3			

Light Oil (1/4 with toluene)

T/P/Gas Flow/Liquid Flow
340/33.3/20/40

Heavy Oil (1/4 with toluene)

T/P/Gas Flow/Liquid Flow
340/33.3/20/40

C _s (ppm)		
30/04/2014		
Injection	Sample	1
	1	219.15
	2	215.09
	3	

C _s (ppm)		
30/04/2014		
Injection	Sample	1
	1	412.06
	2	417.34
	3	

Light Oil Total (1/4 with toluene)

T/P/Gas Flow/Liquid Flow
360/40/20/40

C _s (ppm)			
05/05/2014			
Injection	Sample	1	2
	1	15.5	9.33
	2	10.33	12.7
	3		10.25

HCGO (25% στο Diesel Auto)

T/P/Gas Flow/Liquid Flow

C _s (ppm)		
05/05/2014		
Injection	Sample	1
	1	6316.98
	2	6343.62
	3	

Light Oil Total (1/4 with toluene)

T/P/Gas Flow/Liquid Flow

C _s (ppm)				
05/05/2014				
Injection	Sample	1	2	3
	1	6.94	6.39	6.63
	2	6.42	5.64	6.24
	3			

Heavy Oil Total (1/4 with toluene)

T/P/Gas Flow/Liquid Flow

C _s (ppm)		
07/05/2014		
Sample		1
Injection	1	9.42
	2	7.49
	3	8.02

Heavy Oil (1/4 with toluene)

T/P/Gas Flow/Liquid Flow
360/40/20/40

C _s (ppm)				
06/05/2014				
Injection	Sample	1	2	3
	1	13.8	7.84	7.28
	2	13.73	6.87	6.29
	3			

Παρ. Β.2. Πρωτογενή αποτελέσματα αποθείωσης μείγματος HCGO/
Diesel Auto

VGO							
T/P/Gas Flow/Liquid Flow 315/40/20/40							

Cs (ppm)							
08/05/2104							
Sample		1	2	3	4	5	6
Injection	1	61.03	65.38	65.6	65.35	69.25	66.09
	2	61.93	67.36	66.5	66.20	70.88	66.62
	3						

HCGO							
T/P/Gas Flow/Liquid Flow 230/40/20/40							

Cs (ppm)							
09/05/2014							
Sample		1	2	3	4	5	
Injection	1	5526.13	5623.13	5719.83	5701.55	5754.90	
	2	5590.74	5606.85	5713.06	5703.58	5755.99	
	3		5631.85	5752.93		5780.66	

HCGO							
T/P/Gas Flow/Liquid Flow 250/40/20/40							

Cs (ppm)								
12/05/2014								
Sample		1	2	3	4	5	6	7
Injection	1	5276.14	5066.43	5297.03	5268.31	5399.63	5401.31	5318.19
	2	5261.28	5295.87	5296.21	5317.32	5399.63	5405.34	5351.98
	3	5290.6	5313.64	5276.49	5259.73	5399.63	5390.71	5418.18

HCGO							
T/P/Gas Flow/Liquid Flow 270/40/20/40							
Cs (ppm)							
13/05/2014							
Sample		1	2	3	4	5	6
Injection	1	4265.61	4338.03	4314.69	4245.37	4388.23	4289.02
	2	4284.87	4349.44		4285.03	4393.58	4360.37
	3	4327.26	4305.94		4313.68	4380.67	4319.26

Cs (ppm)					
20/05/2014					
Sample		1	2	3	4
Injection	1	3830.02	3888.99	3974.83	3938.60
	2	3858.74	3909.53	3969.61	3973.84
	3	3840.71	3907.72	3945.49	3958.42

Cs (ppm)					
21/05/2014					
Sample		1	2	3	4
Injection	1	4205	4199	4202	4196.00
	2	4209	4201	4201	4198.00
	3				

Cs (ppm)					
27/05/2014					
Sample		1	2	3	4
Injection	1	4295.82	4226.77	4249.2	4208.25
	2	4269.76	4252.22	4227.72	4210.22
	3	4267.71	4233.49	4209.01	

Cs (ppm)					
28/05/2014					
Sample		1	2	3	4
Injection	1	4271.97	4228.47	4220.37	4220.53
	2	4262.34	4227.43	4228.76	4222.45
	3	4255.89	4215.34	4220.12	

Cs (ppm)					
02/06/2014					
Sample		1	2	3	4
Injection	1	4241.5	4254.65	4211.97	4225.31
	2	4284.81	4238.18	4224.29	4209.67
	3	4272.63	4250.79	4221.12	

HCGO								
T/P/Gas Flow/Liquid Flow								
270/40/20/28								
Cs (ppm)								
14/05/2014								
Sample		1	2	3	4	5	6	7
Injection	1	3650.64	3890.38	3883.39	3787.94	3748.78	3786.65	3810.89
	2	3673.59	3912.07	3856.43	3812.77	3743.40	3881.82	3832.59
	3	3670.49	3925.29	3841.45	3822.76	3742.02	3881.72	3840.59

HCGO								
T/P/Gas Flow/Liquid Flow								
270/40/20/51								
Cs (ppm)								
15/05/2014								
Sample		1	2	3	4	5	6	7
Injection	1	4731.67	4733.46	4709.45	4695.87	4743.61	4875.11	4903.92
	2	4735.61	4733.31	4672.76	4756.23	4746.24	4908.37	4956.58
	3	4689.91	4748.84	4720.82	4804.77	4739.09	4909.07	4929.91

Cs (ppm)						
26/05/2014						
Sample		1	2	3	4	5
Injection	1	4616.87	4632.45	4638.09	4592.84	4625.33
	2	4643.06	4614.18	4658.5	4618.57	4604.27
	3	4640.64	4611.79	4621.81	4601.66	

HCGO
T/P/Gas Flow/Liquid Flow
270/40/13/40

Cs (ppm)					
22/05/2014					
Sample		1	2	3	4
Injection	1	4431.92	4425.76	4397.5	4409.47
	2	4462.65	4428.61	4369.03	4409.82
	3		4453.91	4417.24	4441.76

HCGO
T/P/Gas Flow/Liquid Flow
270/40/30/40

Cs (ppm)					
23/05/2014					
Sample		1	2	3	4
Injection	1	4136.97	4091.79	4095.9	4068.07
	2	4153.74	4088.09	4119.15	4073.02
	3	4137.11	4082.53	4107.33	4079.24

HCGO
T/P/Gas Flow/Liquid Flow
270/50/20/40

Cs (ppm)					
29/05/2014					
Sample		1	2	3	4
Injection	1	4126.07	4124.8	4124.23	4112.23
	2	4129.81	4123.93	4126.27	4120.79
	3	4131.15	4131.61	4103.15	

HCGO
T/P/Gas Flow/Liquid Flow
270/30/20/40

Cs (ppm)				
30/05/2014				
Sample		1	2	3
Injection	1	4379.53	4374.11	4340.68
	2	4371.72	4386.27	4373.15
	3	4374.88	4363.82	

HCGO				
T/P/Gas Flow/Liquid Flow				
290/40/20/40				

Cs (ppm)				
03/06/2014				
Sample	1	2	3	4
Injection	1	3030.23	2984.94	3012.95
	2	3046.98	3013.27	3007.77
	3	3038.1	2997.61	3020.78

Cs (ppm)			
06/06/2014			
Sample	1	2	3
Injection	1	3090.26	3032.65
	2	3059.74	3038.61
	3	3064.98	3037.97

Cs (ppm)			
12/06/2014			
Sample	1	2	3
Injection	1	2970.85	2931.61
	2	2985.32	2954.57
	3	2967.28	2961.82

Cs (ppm)			
13/06/2014			
Sample	1	2	3
Injection	1	2983.27	2915.53
	2	2970.15	2921.88
	3	2960.13	2922.27

Cs (ppm)			
20/06/2014			
Sample	1	2	3
Injection	1	2882.85	2883.21
	2	2886.64	2876
	3	2894.57	2881.54

HCGO						
T/P/Gas Flow/Liquid Flow						
290/40/20/28						

Cs (ppm)						
04/06/2014						
Sample		1	2	3	4	5
Injection	1	2505.24	2507.82	2474.26	2465.44	2481.43
	2	2500.1	2496.33	2475.14	2459.18	2479.86
	3	2509.42	2506.46	2470.91	2477.34	2471.33

HCGO						
T/P/Gas Flow/Liquid Flow						
290/40/20/51						

Cs (ppm)					
05/06/2014					
Sample		1	2	3	4
Injection	1	3434.67	3371.65	3362.6	3387.99
	2	3419.82	3388.1	3370.5	3380.97
	3	3421.55	3381.14	3399.92	3383.51

Cs (ppm)				
16/06/2014				
Sample		1	2	3
Injection	1	3360.84	3314.34	3305.09
	2	3382.04	3310.33	3299.34
	3	3366.98	3332.91	3279.83

Cs (ppm)				
19/06/2014				
Sample		1	2	3
Injection	1	3338.37	3282.7	3231.98
	2	3322.05	3276.85	3251.22
	3	3315.68	3289.49	3223.33

Cs (ppm)				
23/06/2014				
Sample		1	2	3
Injection	1	3290	3281.6	3279.98
	2	3321.04	3277.85	3282.22
	3	3316.68	3286.57	3283.33

HCGO T/P/Gas Flow/Liquid Flow 290/50/20/40				
Cs (ppm)				
10/06/2014				
Sample	1	2	3	4
Injection	1	2910.88	2859.88	2843.73
	2	2934.45	2873.94	2852.37
	3	2938	2866.99	2862.51

HCGO T/P/Gas Flow/Liquid Flow 290/30/20/40				
Cs (ppm)				
11/06/2014				
Sample	1	2	3	4
Injection	1	3168.37	3134.65	3101.18
	2	3166.8	3156.88	3117.93
	3	3178.26	3142.96	3113.74

HCGO T/P/Gas Flow/Liquid Flow 290/40/13/40			
Cs (ppm)			
17/06/2014			
Sample	1	2	3
Injection	1	3076.51	3042.82
	2	3067.44	3050.6
	3	3081.21	3042.75

HCGO T/P/Gas Flow/Liquid Flow 290/40/30/40			
Cs (ppm)			
18/06/2014			
Sample	1	2	3
Injection	1	2789.93	2734.67
	2	2772.77	2709.22
	3	2772.46	2703.94

7.2.3 Πρωτογενή αποτελέσματα αποθείωσης Milf-Hydotreated PRODUCT 270 και PRODUCT 290

PRODUCT 270 T/P/Gas Flow/Liquid Flow 370/40/20/40			
Cs (ppm)			
24/06/2014			
Sample	1	2	
Injection	1	96.13	97.73
	2	97.01	98.54
	3	95.8	97.3

Cs (ppm)		
04/07/2014		
Sample	1	2
Injection	1	298.03
	2	301.56
	3	294.79

PRODUCT 270 T/P/Gas Flow/Liquid Flow 360/40/20/40			
Cs (ppm)			
25/06/2014			
Sample	1	2	
Injection	1	161.45	158.32
	2	158.56	164.24
	3	158.51	151.24

PRODUCT 270 T/P/Gas Flow/Liquid Flow 370/40/20/51			
Cs (ppm)			
26/06/2014			
Sample	1	2	
Injection	1	172.22	173.3
	2	172.87	176.1
	3	177.05	176.28

PRODUCT 270 T/P/Gas Flow/Liquid Flow 370/40/20/28											
Cs (ppm)				Cs (ppm)				Cs (ppm)			
27/06/2014				01/07/2014				30/06/2014			
Sample	1	2		Sample	1	2		Sample	1	2	
Injection	1	34.68	30.74	Injection	1	43.36	35.09	Injection	1	40.06	46.7
	2	31.14	30.56		2	39.9	33.15		2	37.86	41.92
	3		30.39		3	39.25	31.77		3	37.02	41.49

Cs (ppm)			
02/07/2014			
Sample	1	2	
Injection	1	286.31	170.86
	2	284.26	175.99
	3	286.04	177.83

Cs (ppm)			
03/07/2014			
Sample	1	2	
Injection	1	126.04	127.32
	2	125.23	126.72
	3		

PRODUCT 290

T/P/Gas Flow/Liquid Flow
370/40/20/40

Cs (ppm)			
07/07/2014			
Sample		1	2
Injection	1	185.61	173.68
	2	185.75	174.62
	3	181.07	176.55

Cs (ppm)					
10/07/2014					
Sample		1	2	3	4
Injection	1	83.09	81.13	82.62	86.22
	2	82.04	81.07	84.64	86.53
	3				

Cs (ppm)						
21/07/2014						
Sample		1	2	3	4	5
Injection	1	210.01	197.71	200.08	198.67	192.92
	2	207.67	198.52	195.88	199.50	199.14
	3			201.02		193.91

PRODUCT 290

T/P/Gas Flow/Liquid Flow
360/40/20/40

Cs (ppm)				
08/07/2014				
Sample		1	2	3
Injection	1	197.93	197.48	198.75
	2	197.38	196.92	197.16
	3	197.47	197.58	199.23

PRODUCT 290

T/P/Gas Flow/Liquid Flow
370/40/20/51

Cs (ppm)				
11/07/2014				
Sample		1	2	3
Injection	1	217.01	208.59	207.99
	2	212.28	209.95	210.22
	3			

PRODUCT 290

T/P/Gas Flow/Liquid Flow
370/40/20/28

Cs (ppm)				
09/07/2014				
Sample		1	2	3
Injection	1	38.58	46.16	37.13
	2	38.88	44.86	37.74
	3			

Cs (ppm)					
14/07/2014					
Sample		1	2	3	4
Injection	1	45.33	38.83	39.83	38.96
	2	40.41	40.86	40.67	38.87
	3	41.48	40.76		

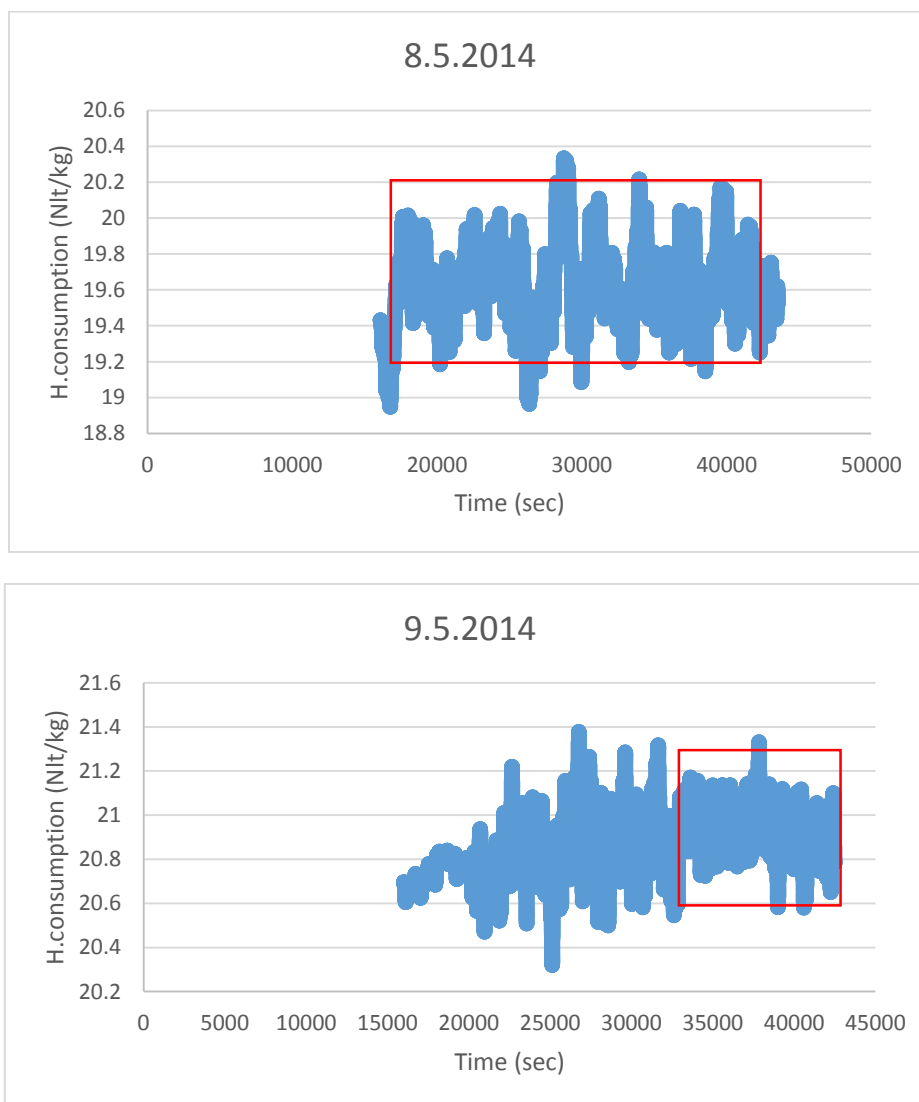
Cs (ppm)			
15/07/2014			
Sample		1	2
Injection	1	59.08	59.89
	2	57.12	59.02
	3	59.92	59.9

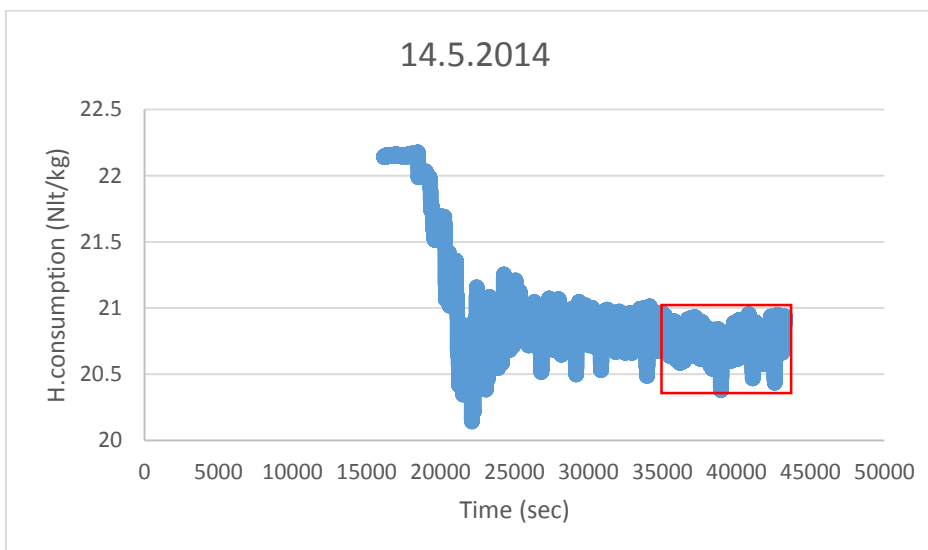
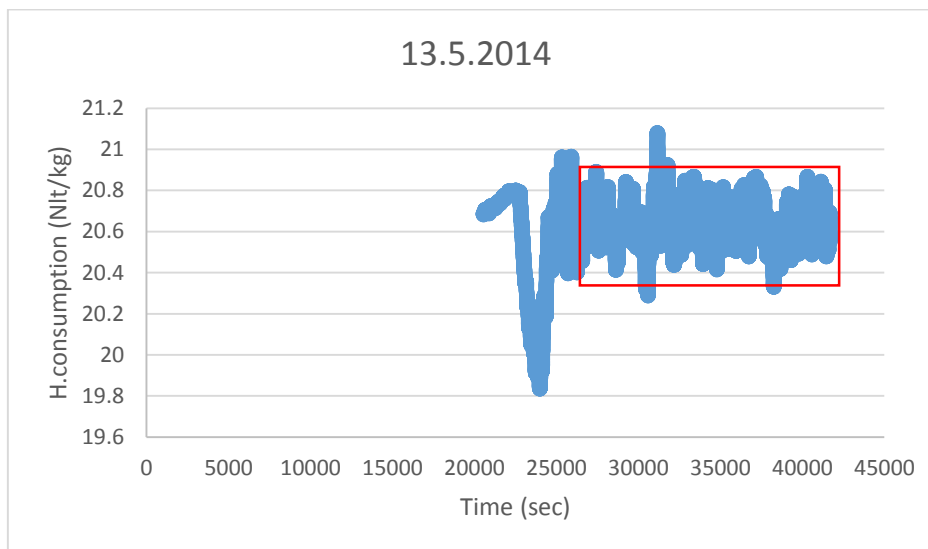
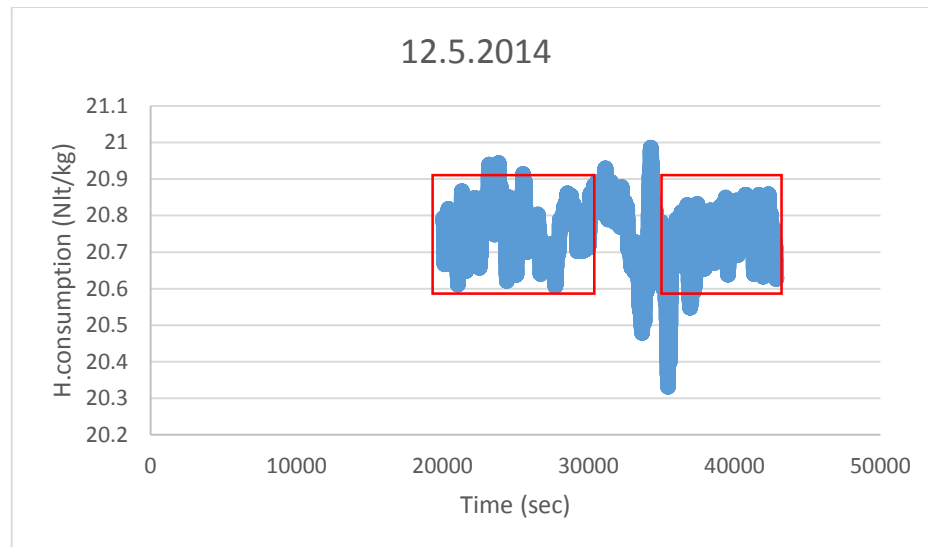
Cs (ppm)				
18/07/2014				
Sample		1	2	3
Injection	1	63.49	64.74	66.28
	2	61.5	64.94	67.43
	3	61.73	64.79	68.09

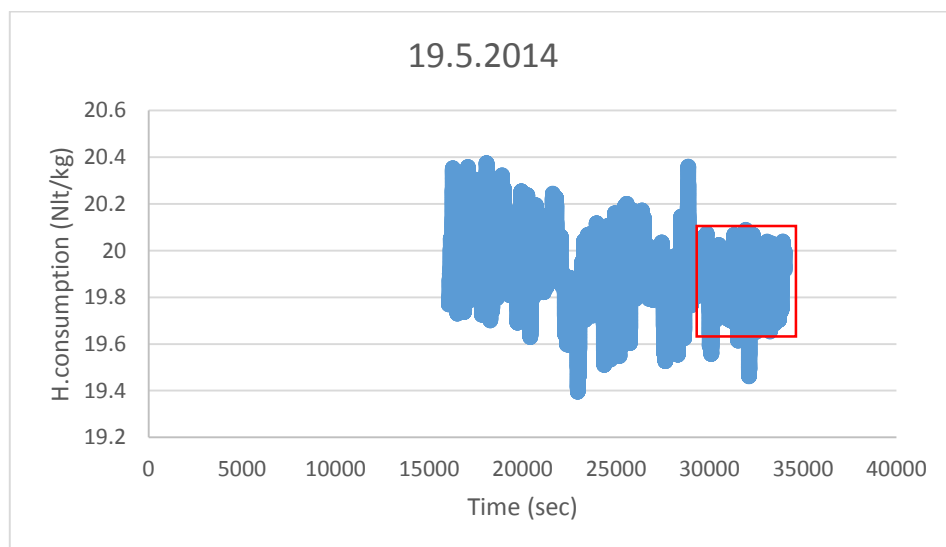
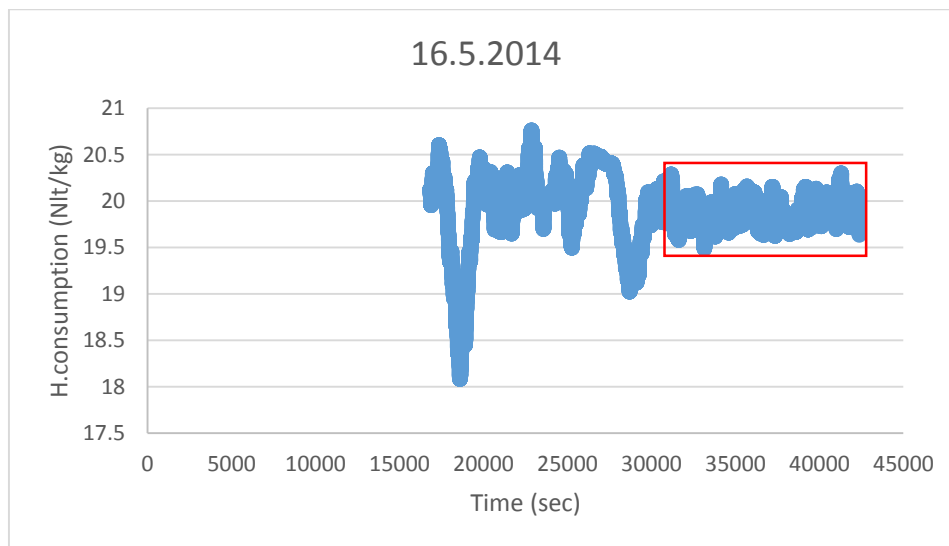
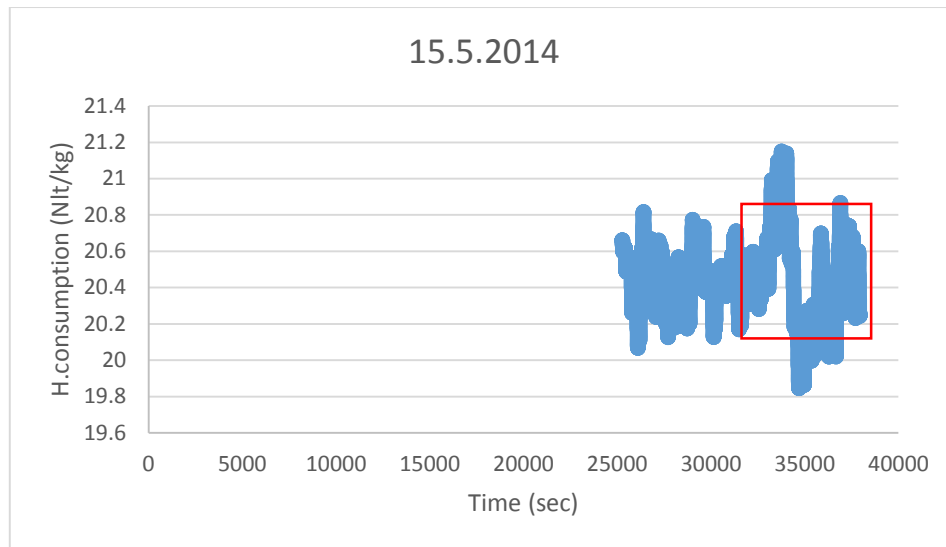
Παράρτημα Γ: Πρωτογενή αποτελέσματα κατανάλωση υδρογόνου

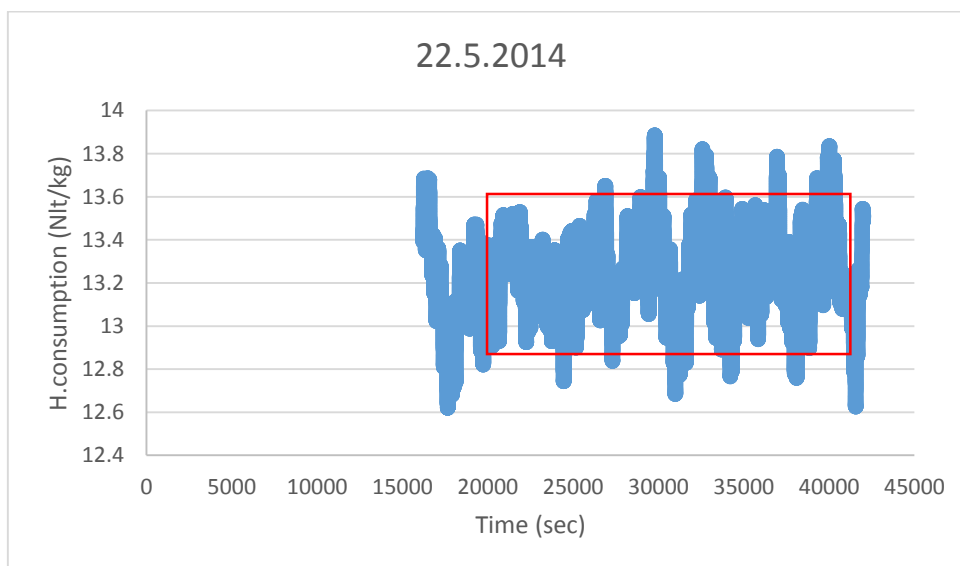
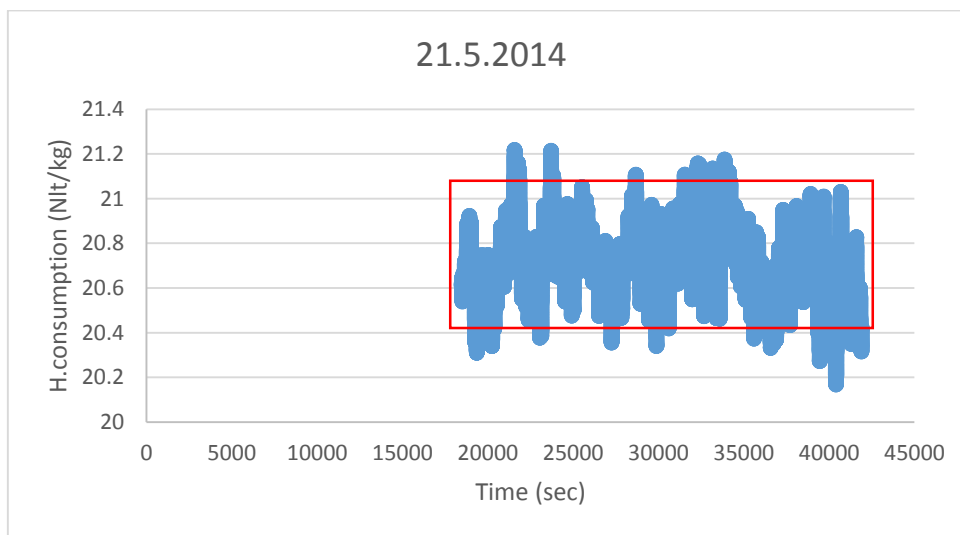
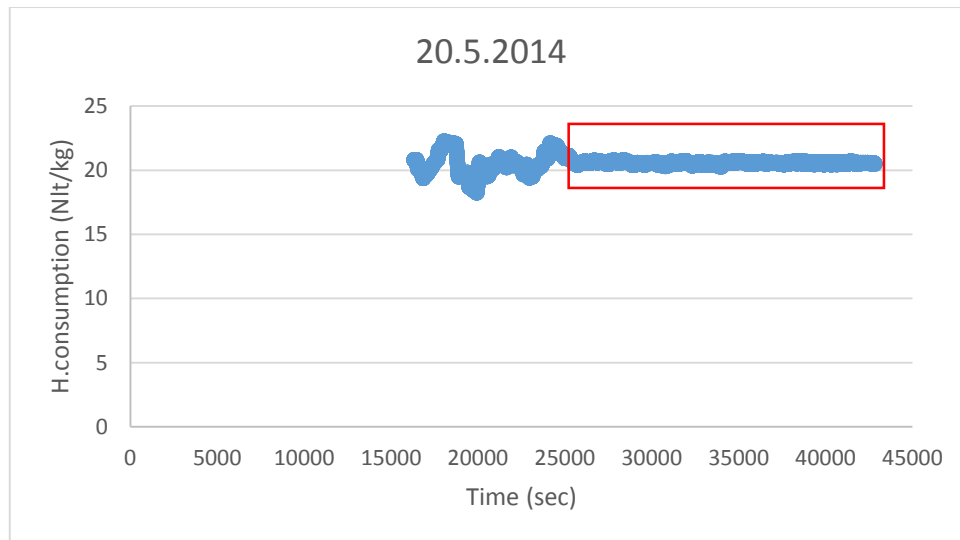
Παρ. Γ.1. Πρωτογενή αποτελέσματα κατανάλωσης υδρογόνου για υδρογονο-επεξεργασία HCGO/Diesel Auto

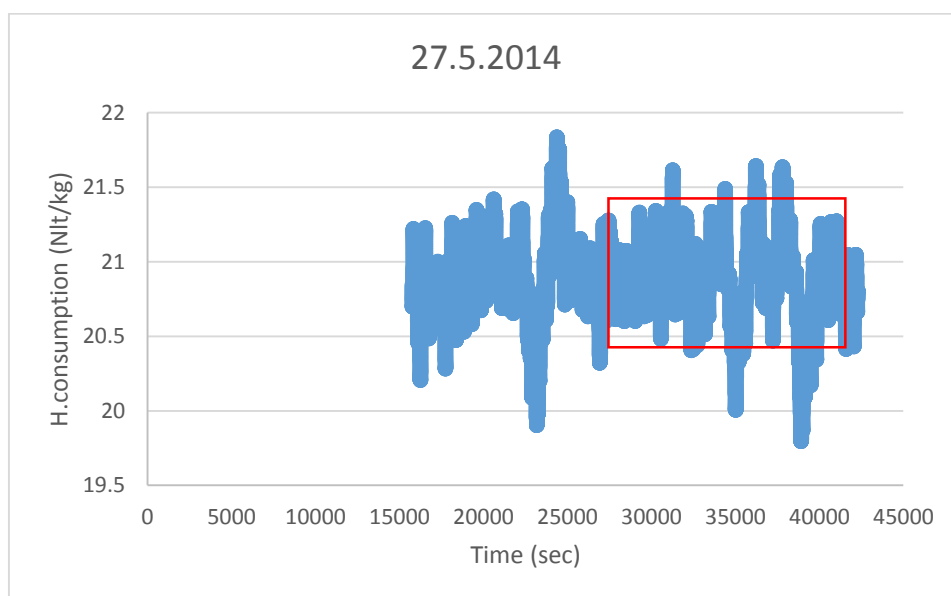
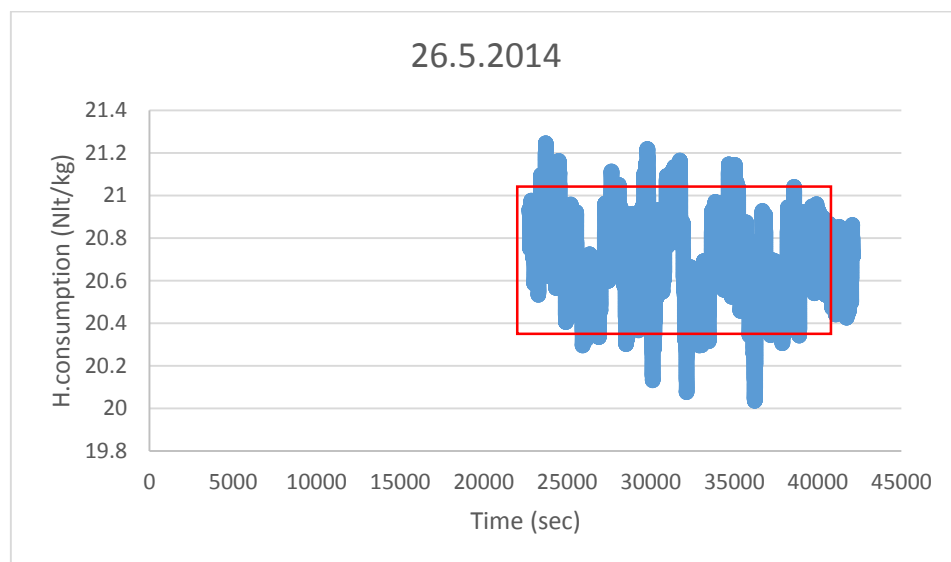
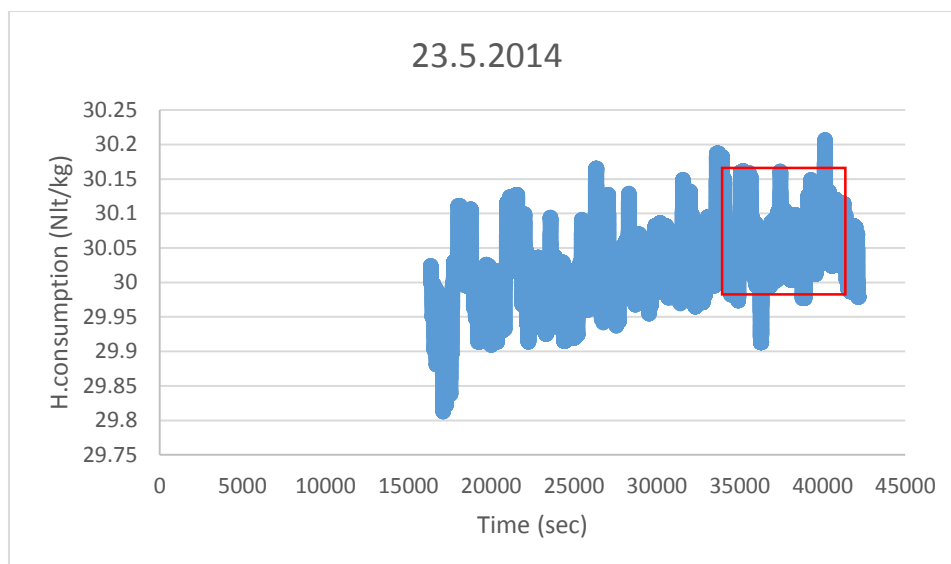
Στο παράρτημα αυτό παρατίθενται τα πρωτογενή αποτελέσματα για την κατανάλωση υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία της τροφοδοσίας. Πρέπει να αναφερθεί ότι οι περιοχές που περικλείονται στα κόκκινα πλαίσια επιλέχθηκαν ως κατάσταση μόνιμης λειτουργίας (steady-state) και τα δεδομένα αυτών χρησιμοποιήθηκαν για την εύρεση των συνολικών καταναλώσεων υδρογόνου κάθε πειράματος.

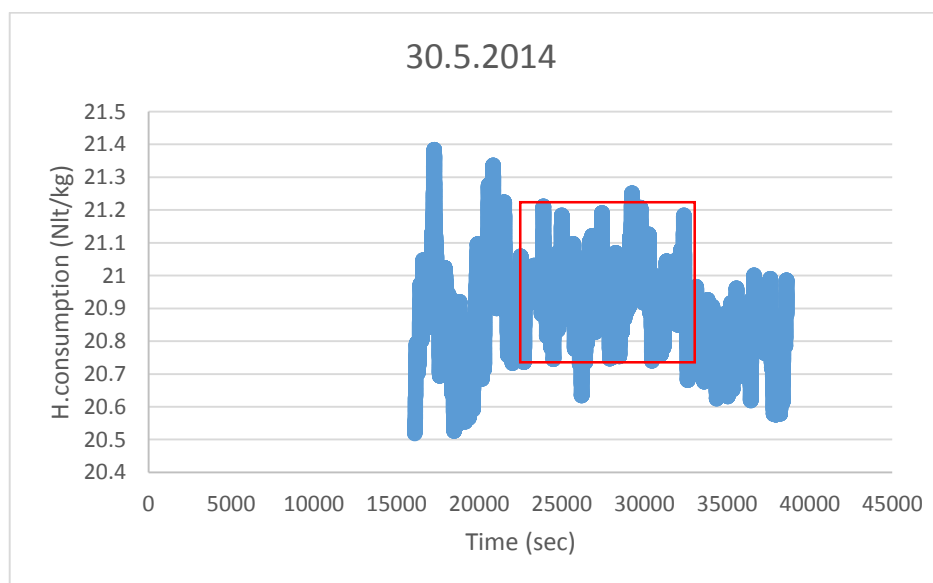
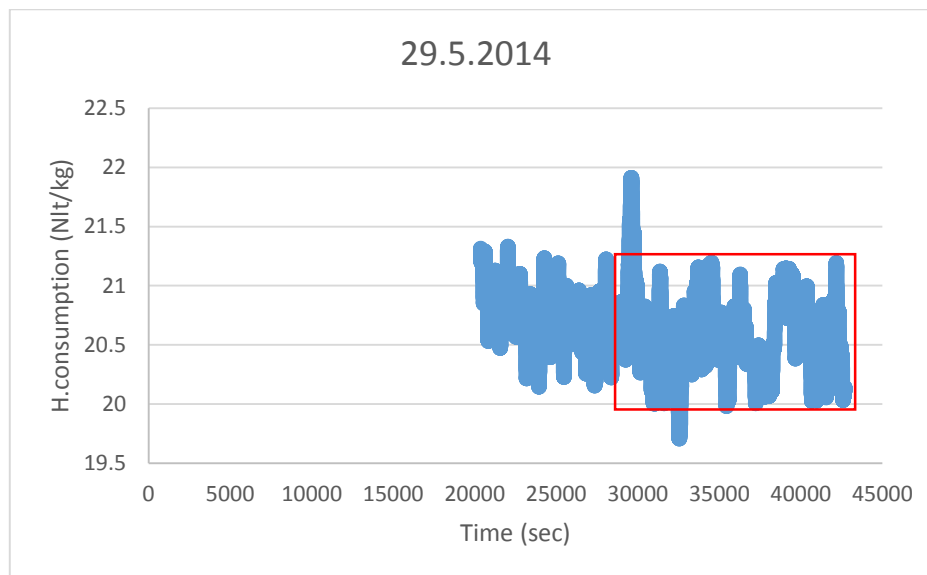
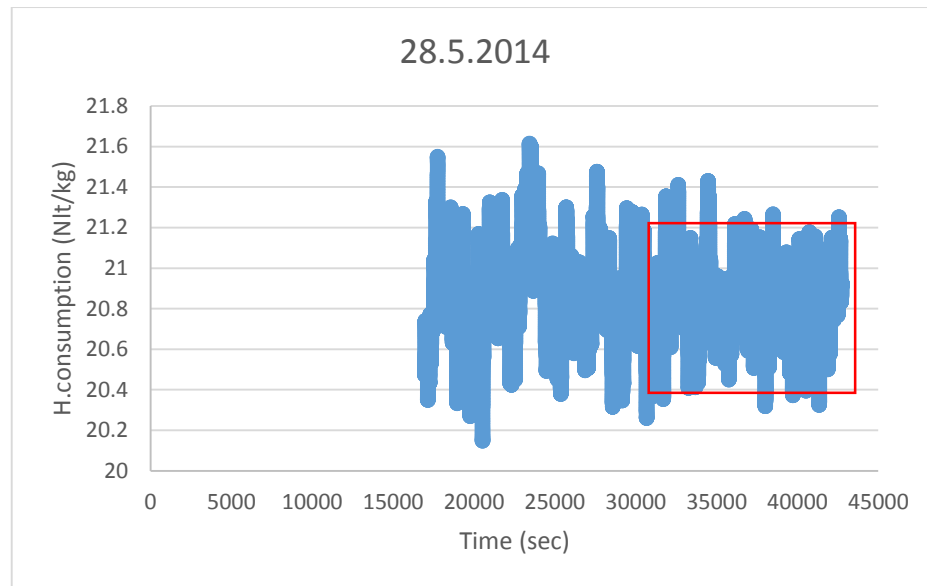


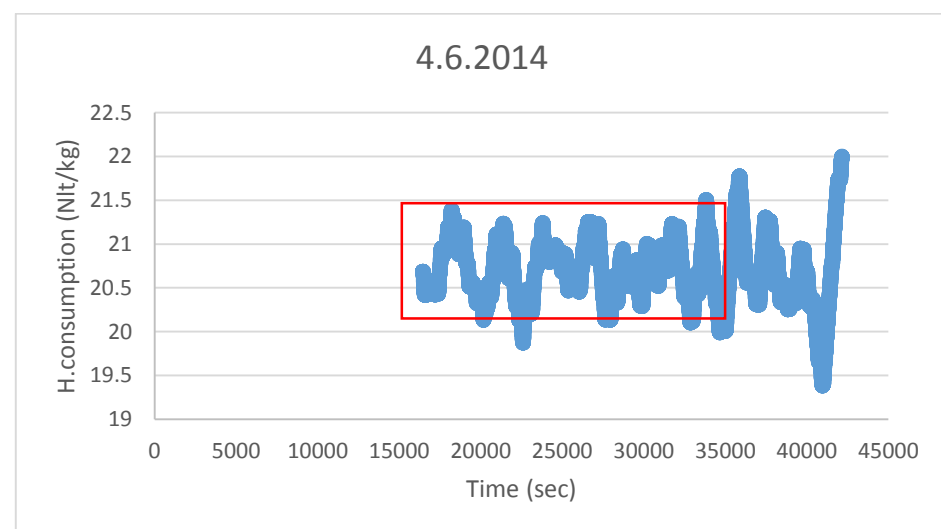
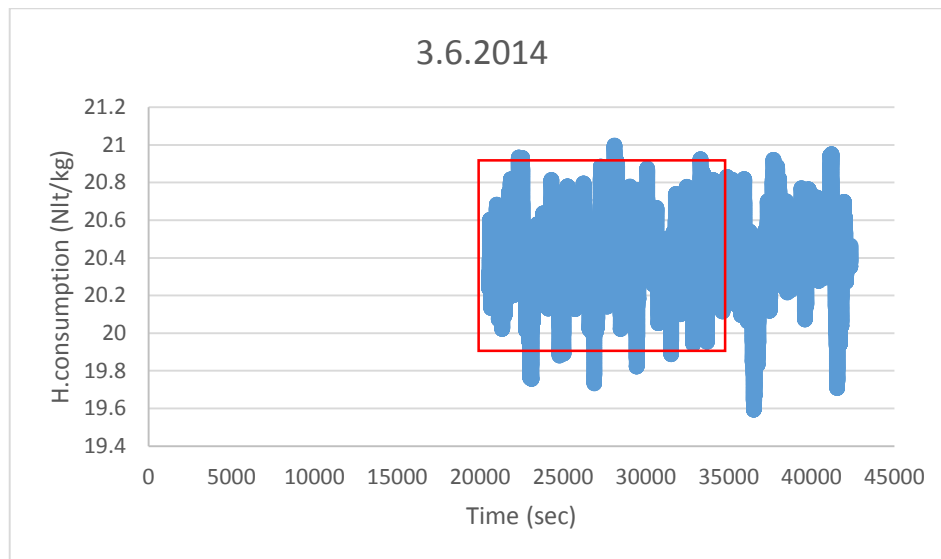
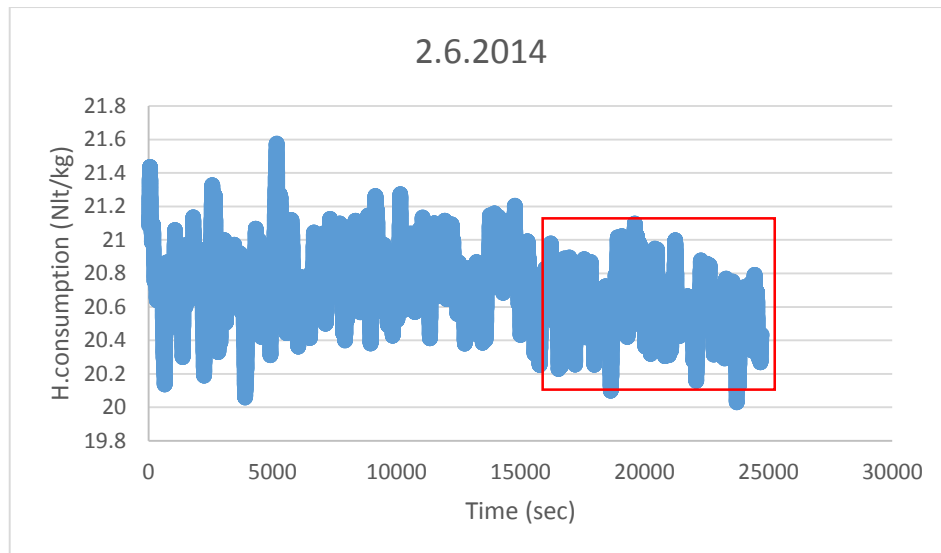


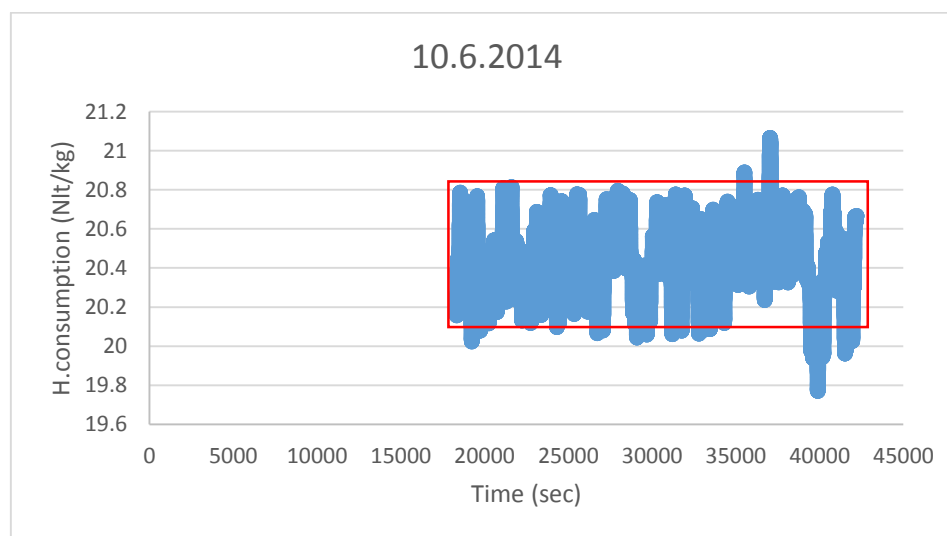
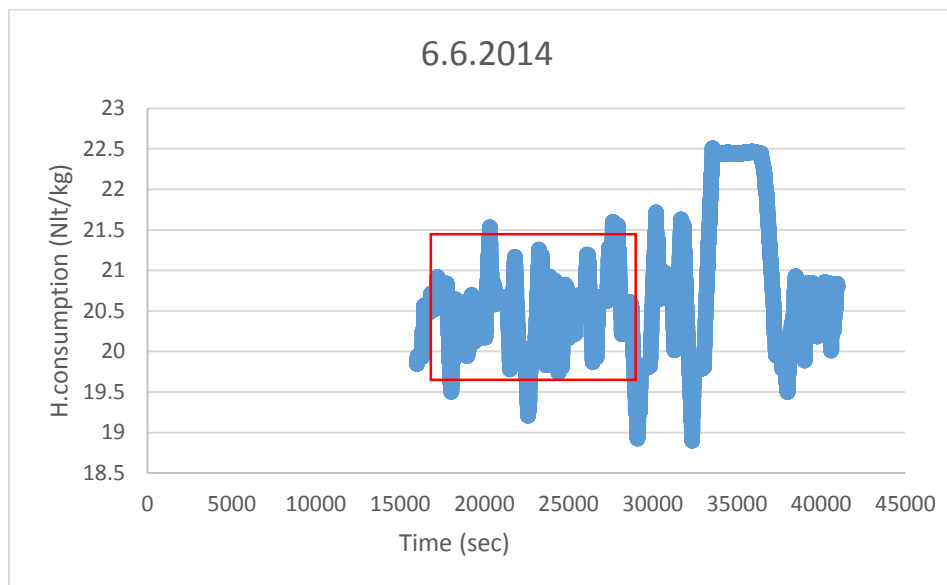
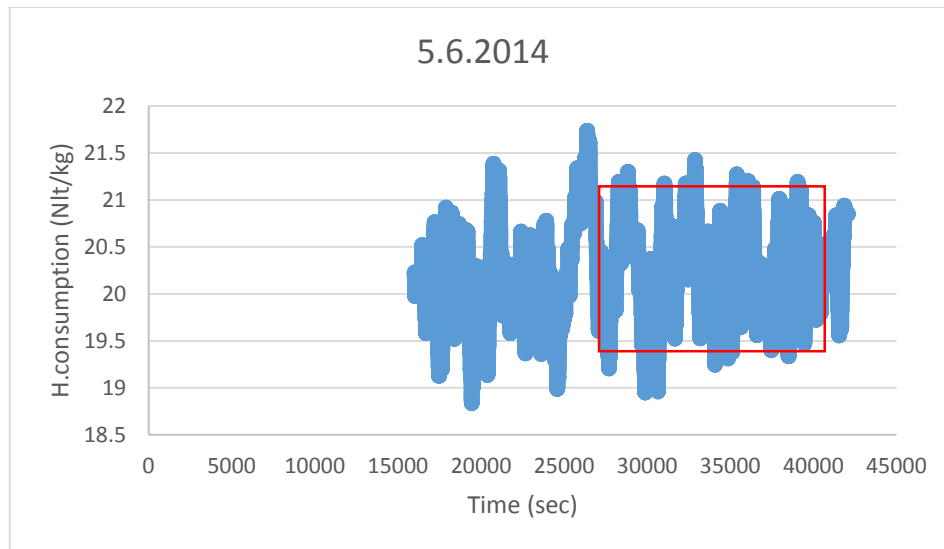


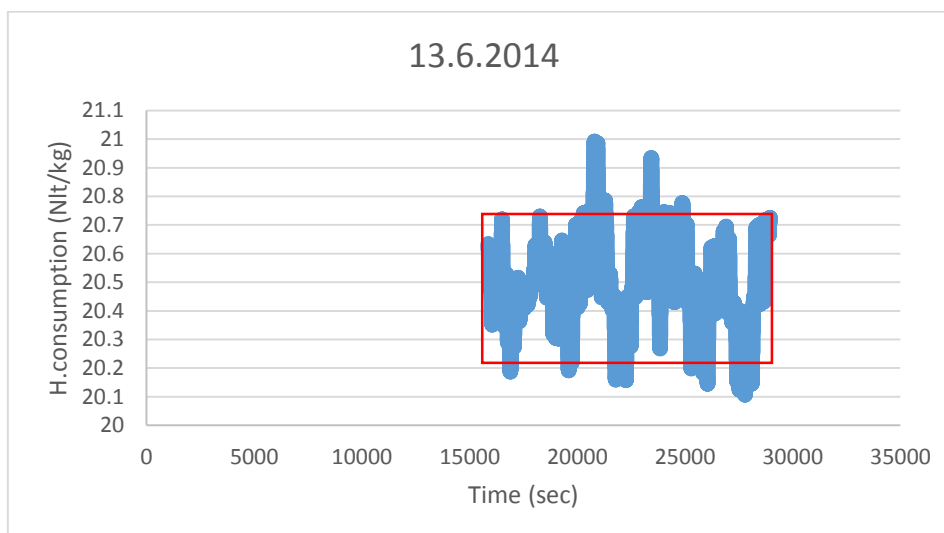
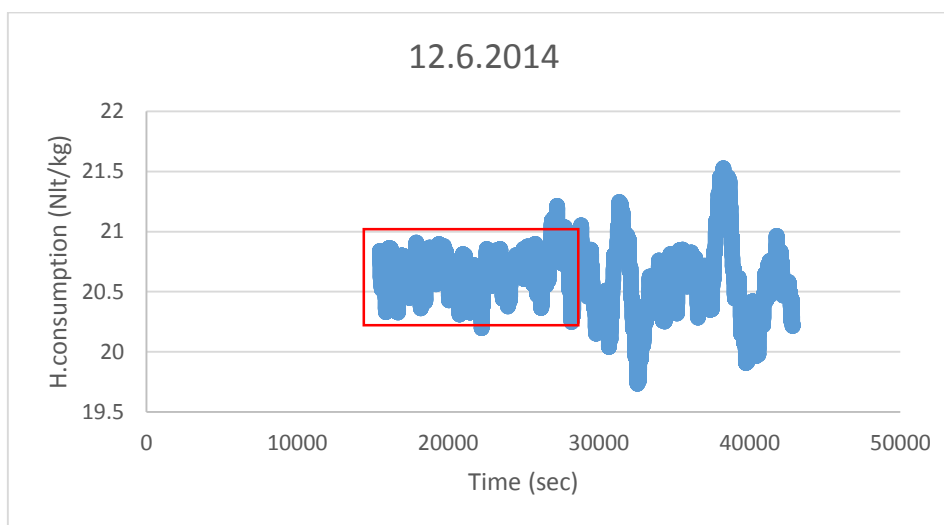
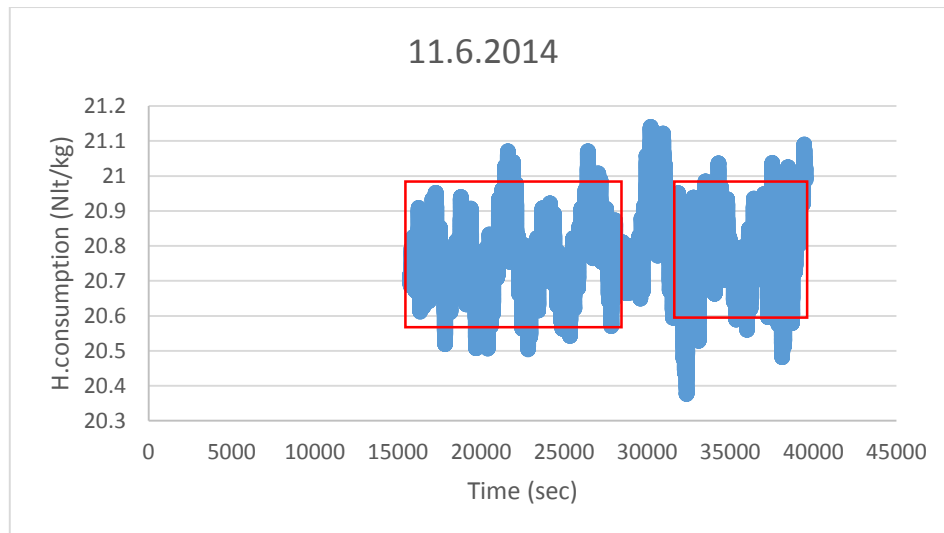


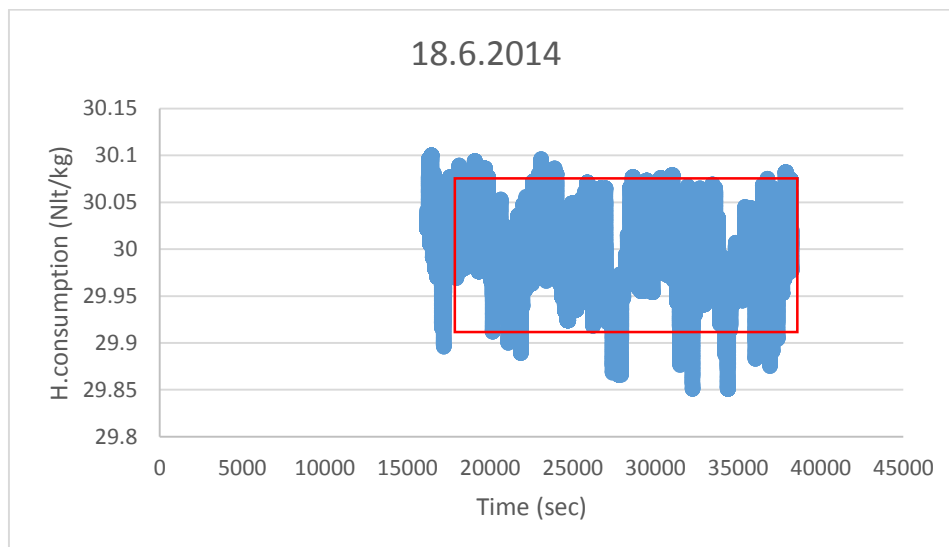
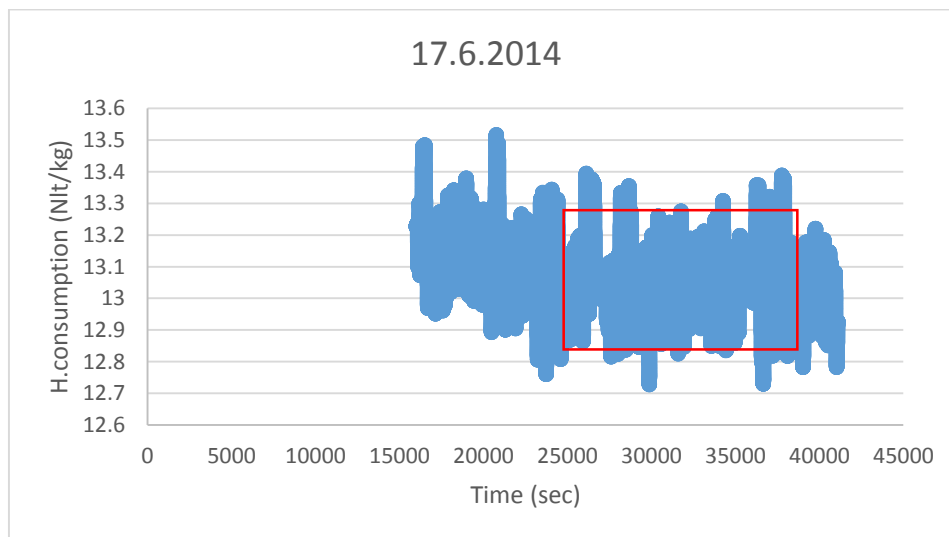
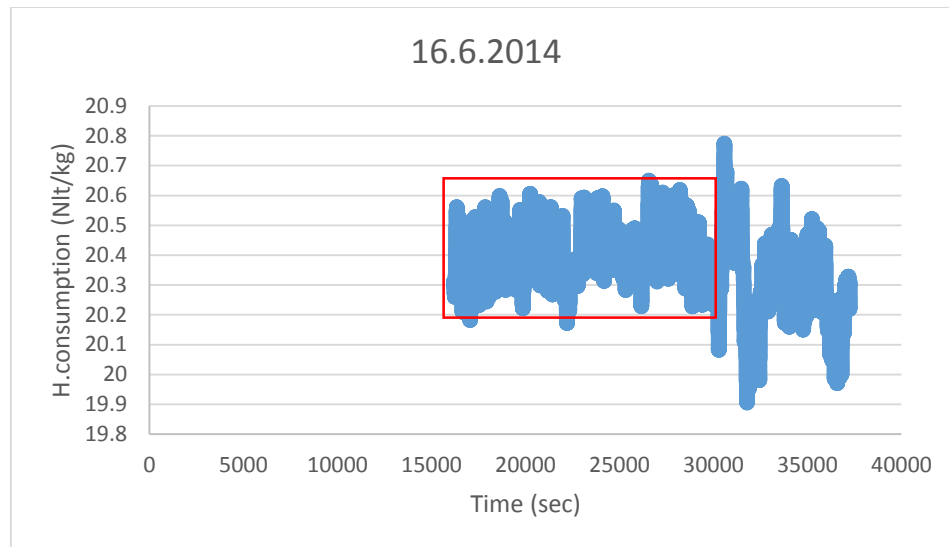


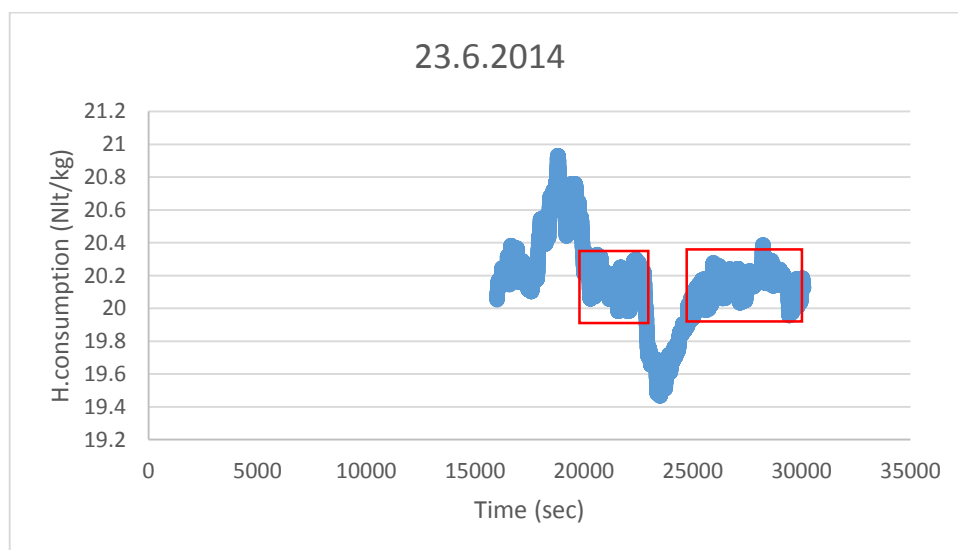
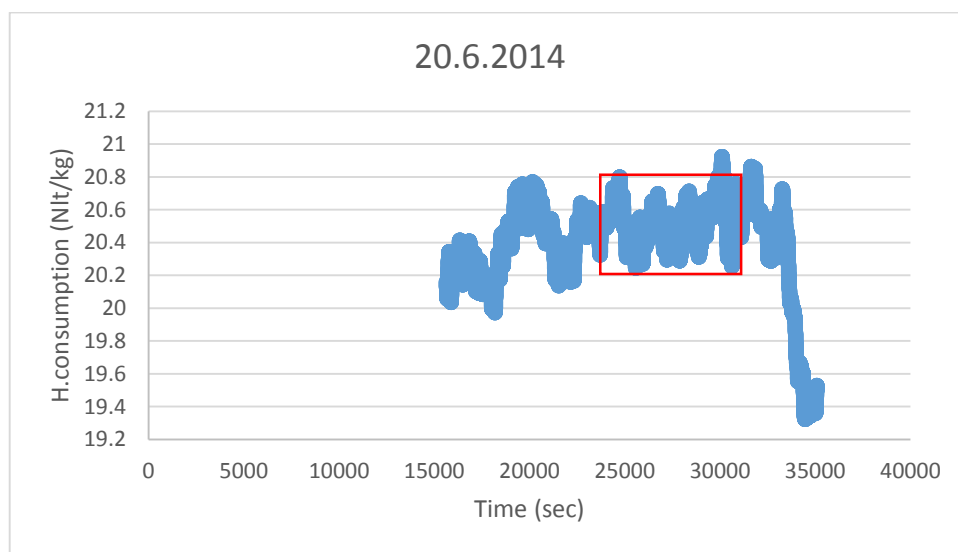
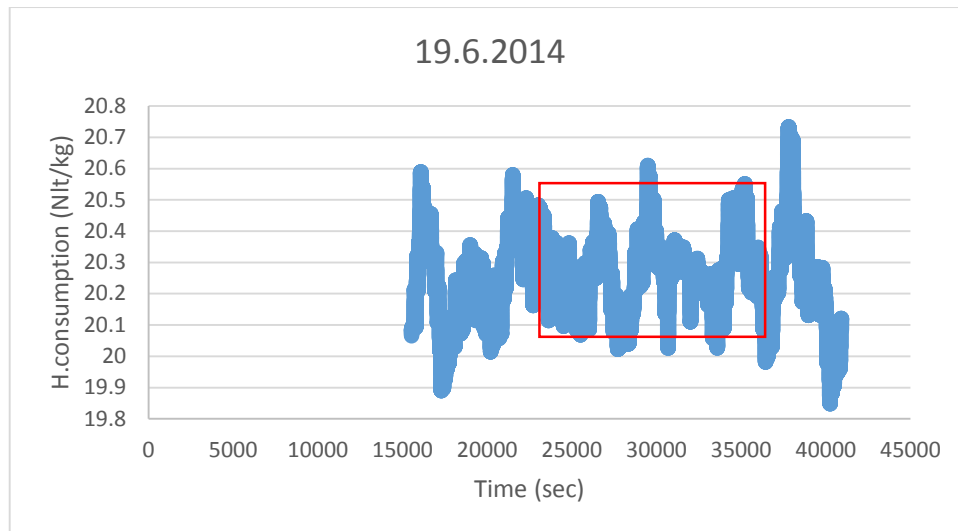




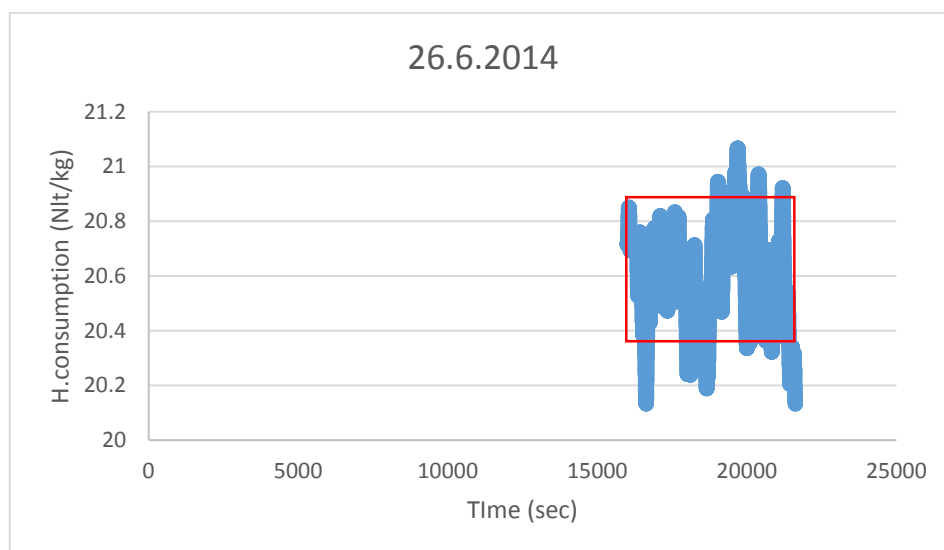
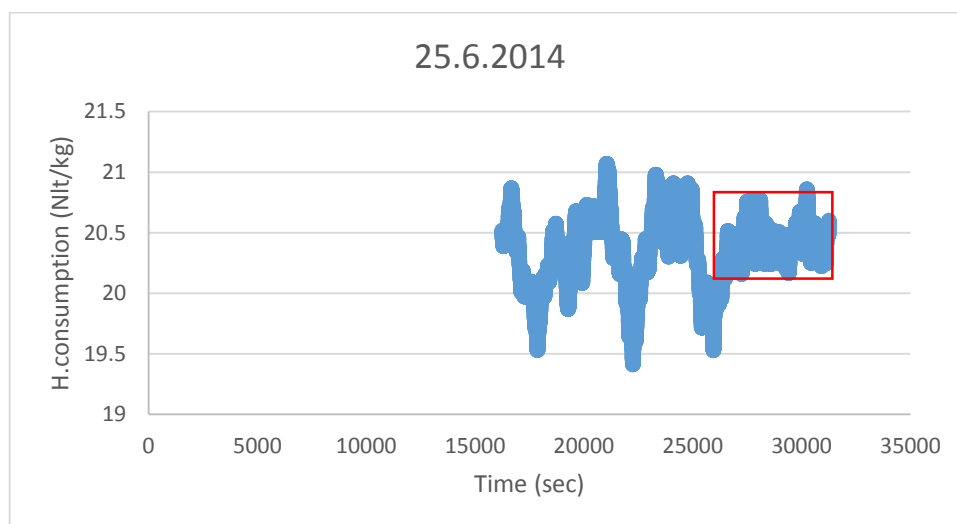
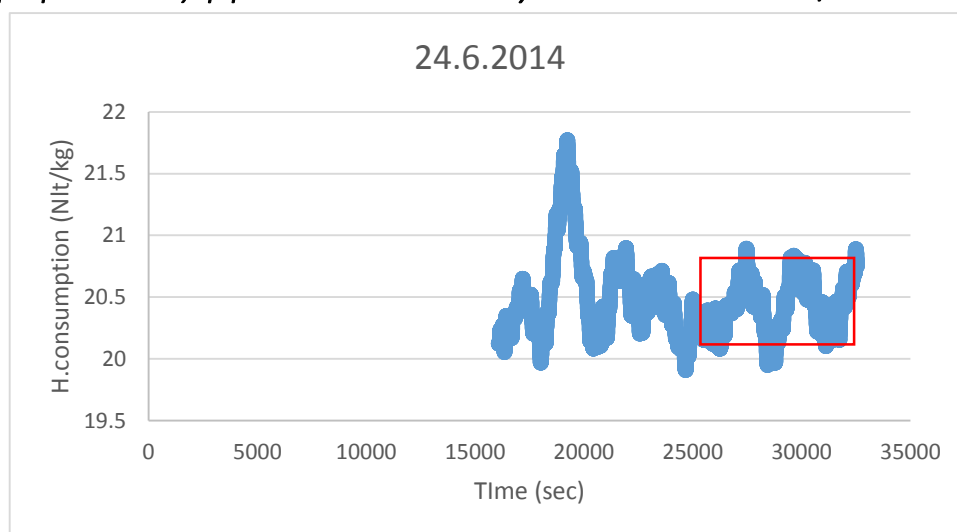


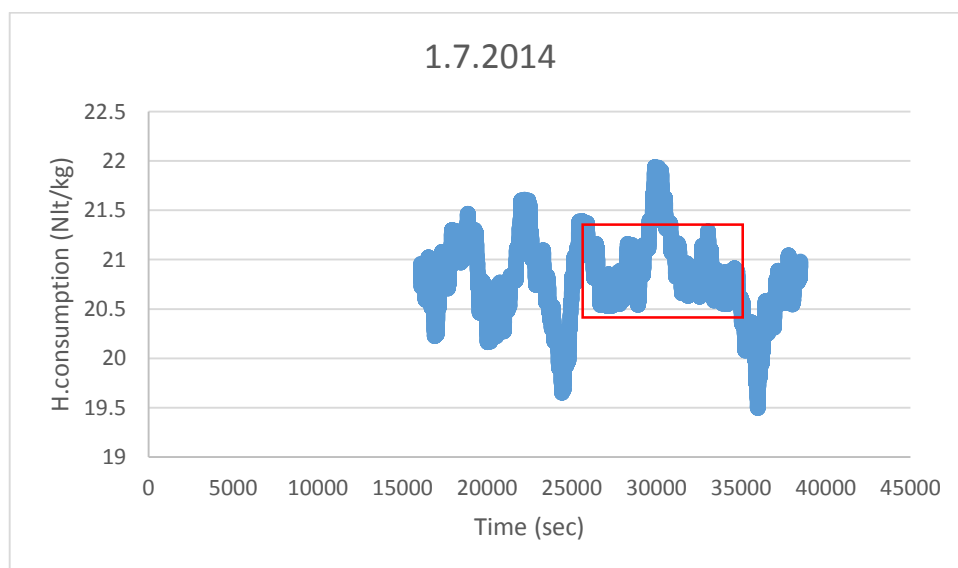
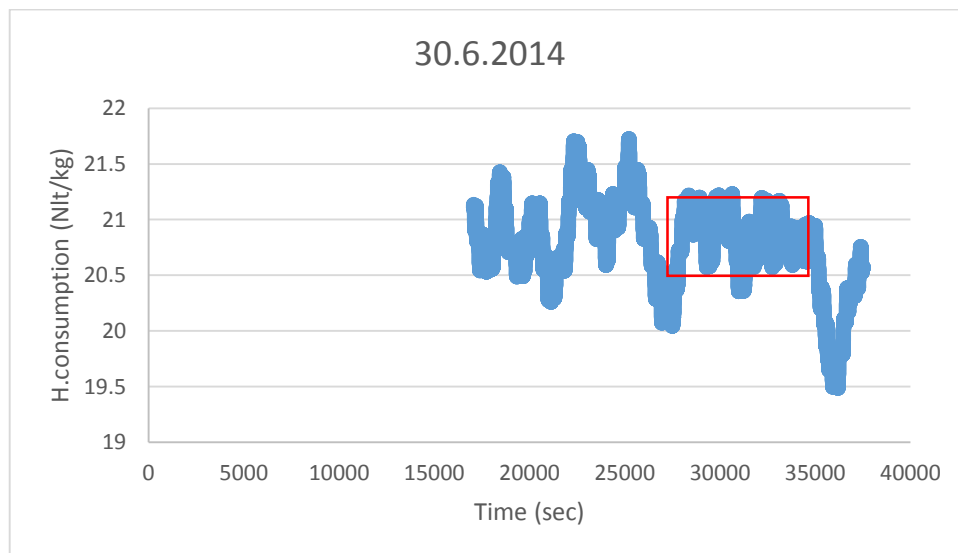
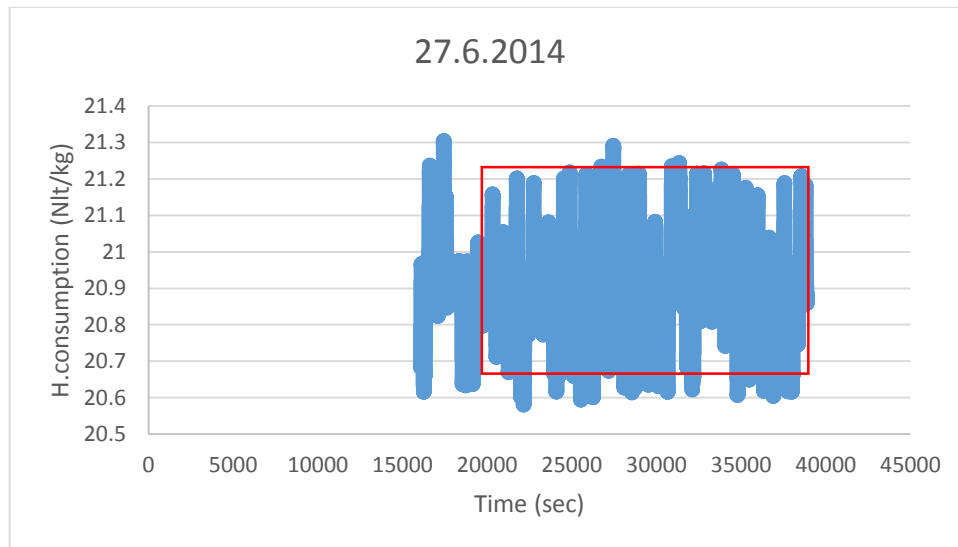


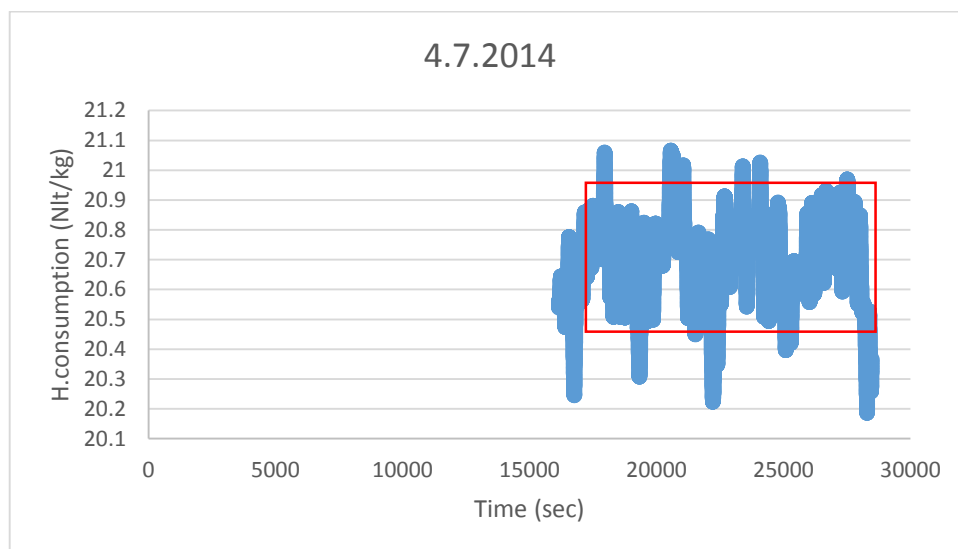
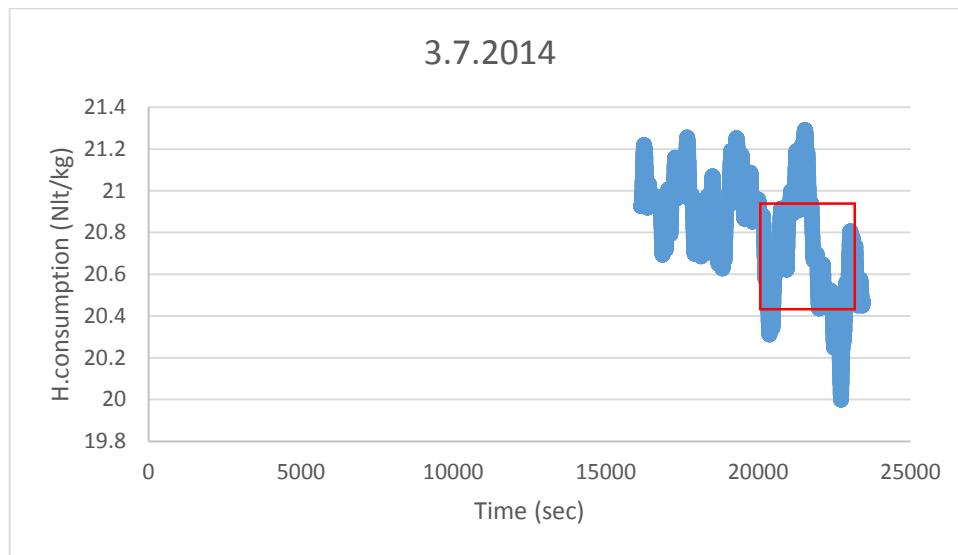
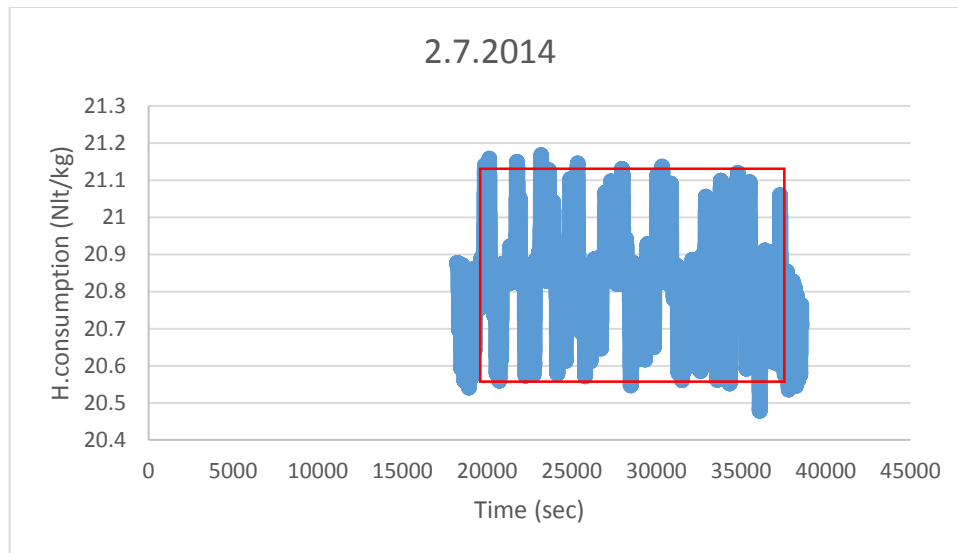


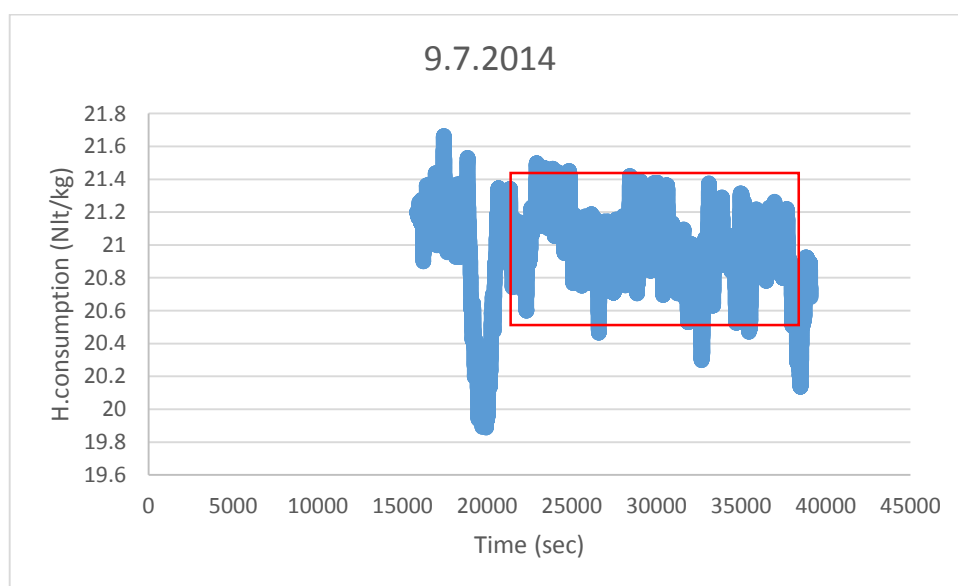
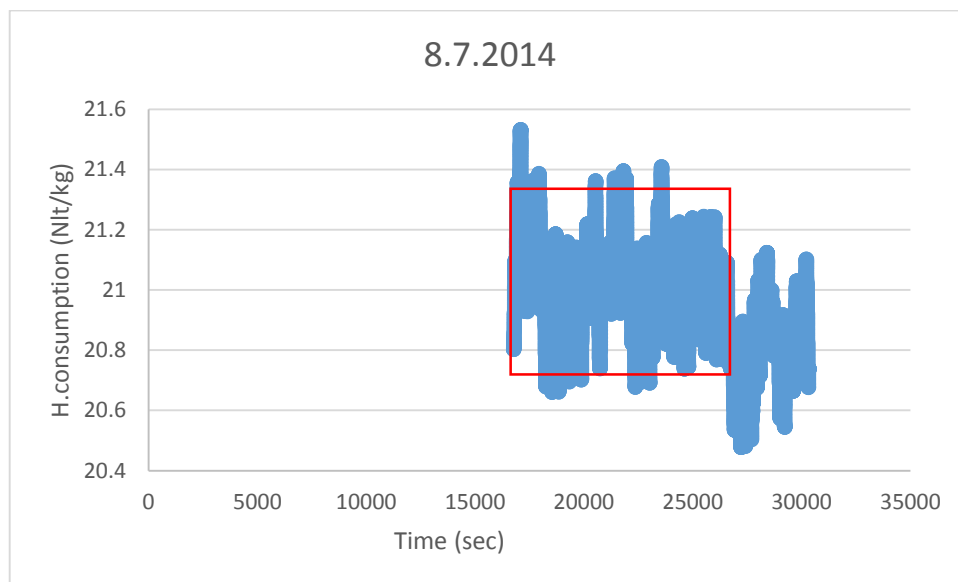
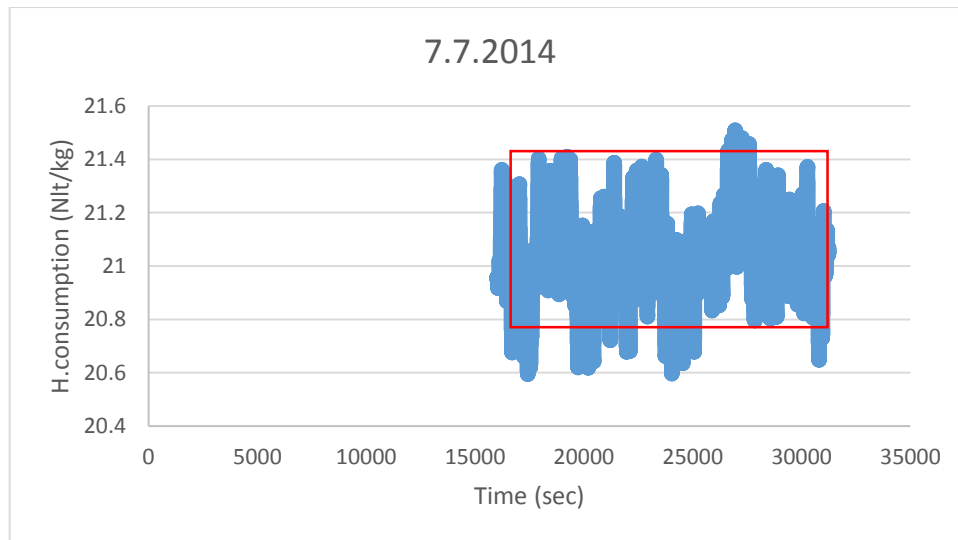


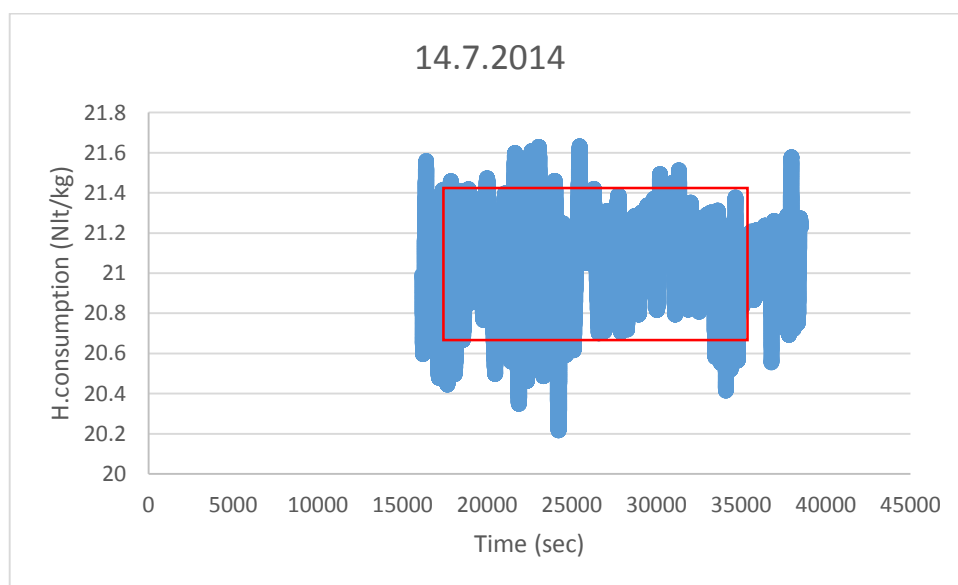
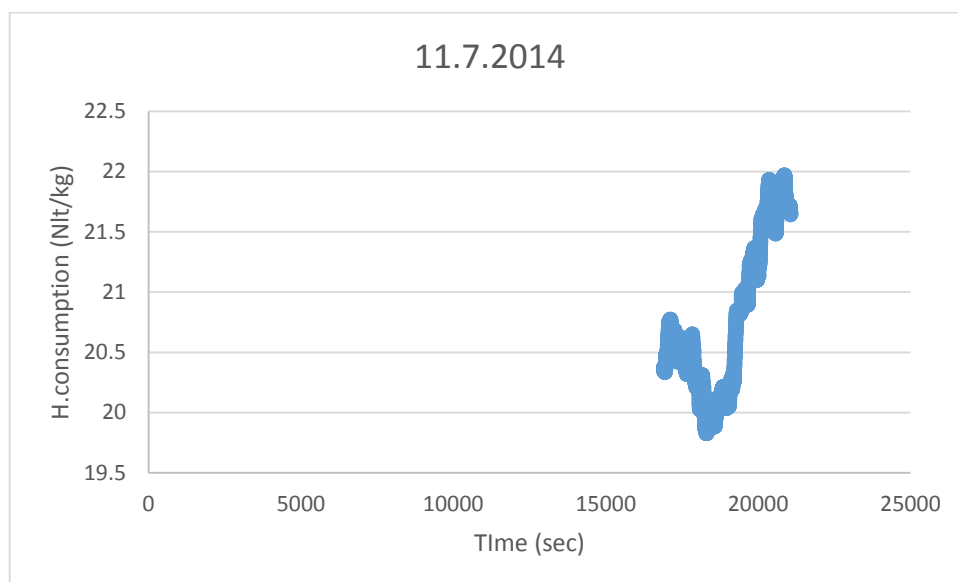
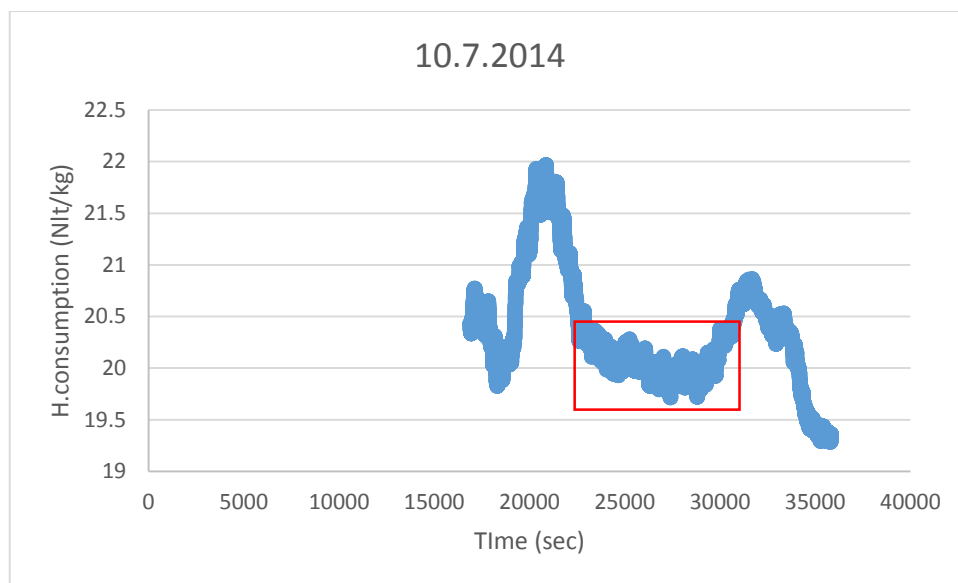
Παρ. Γ.2. Πρωτογενή αποτελέσματα κατανάλωσης υδρογόνου για υδρογονοεπεξεργασία των Mild-Hydrotreated HCGO/Diesel Auto

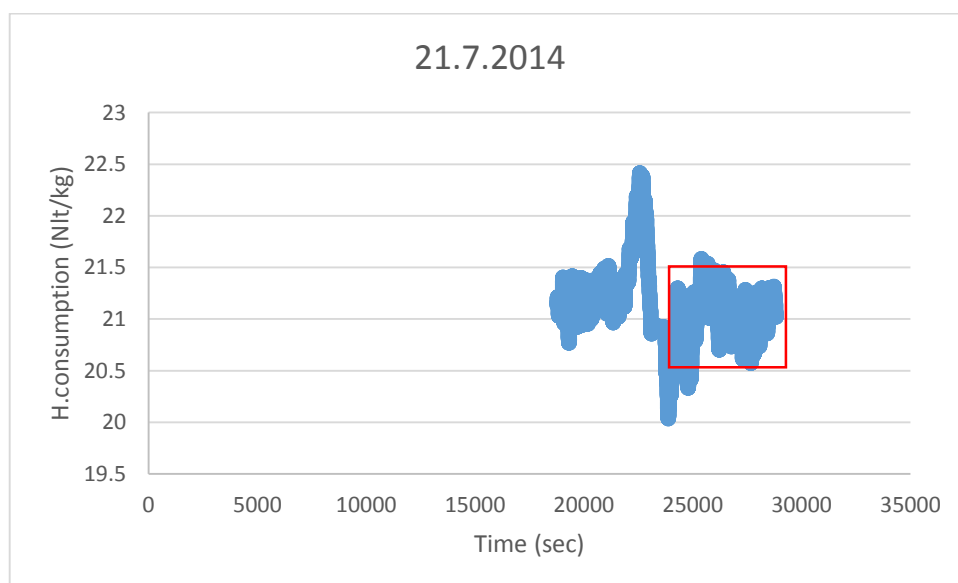
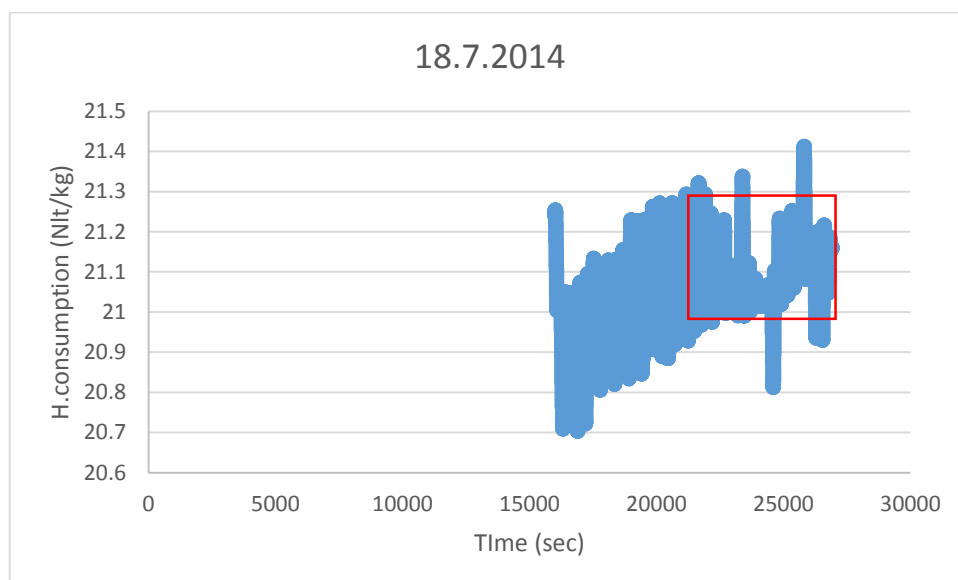
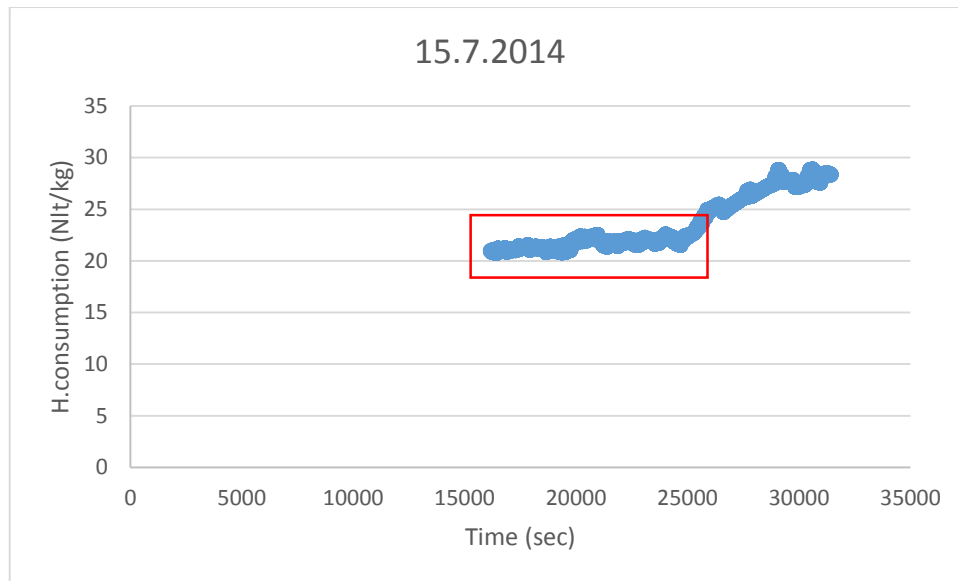












Date	Feed	DP average (bar)	Temperature ©	Pressure (bar)	Liquid Flow (g/h)	Gas Flow (Nl/h)	FI (Nlt/h)	FIC (Nlt/h)	Q (g/h)	HCON (Nlt/kg)	Average Flow
08/05/2014	VGO	0.55	315	40	40.2	20	20.98	19.63	40	33.75	20.31
09/05/2014	HCGO	0.55	230	40	40.36	20	20.98	20.93	40	1.25	20.96
12/05/2014	HCGO	0.61	250	40	40.5	20	20.98	20.76	40	5.50	20.87
13/05/2014	HCGO	0.58	270	40	39.84	20	20.98	20.64	40	8.50	20.81
14/05/2014	HCGO	0.59	270	40	28.95	20	20.98	20.8	28	6.43	20.89
15/05/2014	HCGO	0.57	270	40	51.85	20	20.98	20.44	52	10.38	20.71
16/05/2014	VGO	0.55	315	40	39.69	20	20.98	19.87	40	27.75	20.43
19/05/2014	VGO	0.63	315	40	40.09	20	20.98	19.83	40	28.75	20.41
20/05/2014	HCGO	0.58	270	40	40.32	20	20.98	20.57	40	10.25	20.78
21/05/2014	HCGO	0.59	270	40	40.61	20	20.98	20.71	40	6.75	20.85
22/05/2014	HCGO	0.61	270	40	40	13	13.56	13.26	40	7.50	13.41
23/05/2014	HCGO	0.62	270	40	40.5	30	31.54	30.06	40	37.00	30.80
26/05/2014	HCGO	0.62	270	40	51.91	20	20.98	20.55	52	8.27	20.77
27/05/2014	HCGO	0.61	270	40	40.4	20	20.98	20.9	40	2.00	20.94
28/05/2014	HCGO	0.60	270	40	40.5	20	20.98	20.8	40	4.50	20.89
29/05/2014	HCGO	0.73	270	50	40	20	20.98	20.58	40	10.00	20.78
30/05/2014	HCGO	0.60	270	30	39.69	20	20.98	20.95	40	0.75	20.97
02/06/2014	HCGO	0.63	270	40	40	20	20.98	20.79	40	4.75	20.89
03/06/2014	HCGO	0.61	290	40	40.17	20	20.98	20.4	40	14.50	20.69
04/06/2014	HCGO	0.62	290	40	28.2	20	20.98	20.72	28	9.29	20.85
05/06/2014	HCGO	0.63	290	40	51.6	20	20.98	20.3	52	13.08	20.64
06/06/2014	HCGO	0.64	290	40	40.8	20	20.98	20.43	40	13.75	20.71
10/06/2014	HCGO	0.76	290	50	40	20	20.98	20.43	40	13.75	20.71
11/06/2014	HCGO	0.60	290	30	40.6	20	20.98	20.77	40	5.25	20.88
12/06/2014	HCGO	0.64	290	40	39.6	20	20.98	20.61	40	9.25	20.80
13/06/2014	HCGO	0.66	290	40	40.36	20	20.98	20.5	40	12.00	20.74
16/06/2014	HCGO	0.67	290	40	51	20	20.98	20.41	52	10.96	20.70

Date	Feed	DP average (bar)	Temperature ©	Pressure (bar)	Liquid Flow (g/h)	Gas Flow (Nl/h)	FI (Nlt/h)	FIC (Nlt/h)	Q (g/h)	HCON (Nlt/kg)	Average Flow
17/06/2014	HCGO	0.64	290	40	39.6	13	13.56	13.06	40	12.50	13.31
18/06/2014	HCGO	0.64	290	40	39.5	30	31.54	29.99	40	38.75	30.77
19/06/2014	HCGO	0.64	290	40	52.15	20	20.98	20.25	52	14.04	20.62
20/06/2014	HCGO	0.65	290	40	39.8	20	20.98	20.54	40	11.00	20.76
23/06/2014	HCGO	0.65	290	40	51.6	20	20.98	20.2	52	15.00	20.59
24/06/2014	PRODUCT 270	0.65	370	40	39.6	20	20.98	20.43	40	13.75	20.71
25/06/2014	PRODUCT 270	0.67	360	40	39.6	20	20.98	20.46	40	13.00	20.72
26/06/2014	PRODUCT 270	0.72	370	40	52.3	20	20.98	20.61	52	7.12	20.80
27/06/2014	PRODUCT 270	0.69	370	40	29.49	20	20.98	20.91	28	2.50	20.95
30/06/2014	PRODUCT 270	0.66	370	40	29.64	20	20.98	20.84	28	5.00	20.91
01/07/2014	PRODUCT 270	0.65	370	40	28.2	20	20.98	20.8	28	6.43	20.89
02/07/2014	PRODUCT 270	0.64	370	40	28	20	20.98	20.82	28	5.71	20.90
03/07/2014	PRODUCT 270	0.69	370	40	27.6	20	20.98	20.94	28	1.43	20.96
04/07/2014	PRODUCT 270	0.69	370	40	40.5	20	20.98	20.7	40	7.00	20.84
07/07/2014	PRODUCT 290	0.73	370	40	40.45	20	21.02	21.02	40	0.00	21.02
08/07/2014	PRODUCT 290	0.74	360	40	40	20	21.02	21.03	40	-0.25	21.025
09/07/2014	PRODUCT 290	0.74	370	40	28	20	21.02	20.95	28	2.50	20.985
10/07/2014	PRODUCT 290	0.74	370	40	39	20	21.02	20	40	25.50	20.51
11/07/2014	PRODUCT 290	0.76	370	40	52.6	20	21.02	20.78	52	4.62	20.9
14/07/2014	PRODUCT 290	0.71	370	40	27.6	20	21.02	21.1	28	-2.86	21.06
15/07/2014	PRODUCT 290	0.73	370	40	28.2	20	21.02	21.68	28	-23.57	21.35
18/07/2014	PRODUCT 290	0.67	370	40	28.5	20	21.02	21.1	28	-2.86	21.06
21/07/2014	PRODUCT 290	0.67	370	40	40	20	21.02	21.09	40	-1.75	21.055

Παράρτημα Δ: Πρωτογενή αποτελέσματα από τις μετρήσεις του Χημείου των Ελληνικών Πετρελαίων, Διυλιστηρίου Ασπροπύργου Α.Ε.

Αναλύσεις Προγράμματος ΕΛΠΕ/ΕΜΠ									
Ημ/νία		12-May	14-May	15-May	29-May	30-May	02-Jun	28-May	28-May
								hydrotreated	
Δείγματα	HCGO A1 230/1/40/20	HCGO A2 250/1/40/20	HCGO A3 270/0,7/40/20	HCGO A4 270/1,3/40/20	HCGO A5 270/1/50/20	HCGO A6 270/1/30/20	HCGO A7 270/1/40/20	da/hkgo 270/1/40/20	mix hkgo- diesel auto 25%hkgo
Πυκνότητα kg/lit	0.873	0.8559	0.8538	0.8557	0.8552	0.8557	0.8557	0.8549	0.8594
Θείο %wt	0.44	0.66	0.47	0.57	0.51	0.52	0.52	0.51	0.88
Αζωτο mg/kg	1142	1208	1166	1226	1232	1241	1250	1261	1332
Αρ Βρωμίου	3.9	3.6	2.5	3.2	3	3.1	3.7	3.2	6.8
Αρωματικά %wt	11.4	12.3	12.9	12.5	13	14	13.3	13.1	12.4

Αναλύσεις Προγράμματος ΕΛΠΕ/ΕΜΠ						
ΠΑΡΑΛΑΒΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΡΙΤΗ 8 ΙΟΥΛΙΟΥ 2014						
Ημ/νία						
	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Δείγματα	290/1/40/20	290/1,3/40/20	290/0,7/40/20	290/1/30/20	290/1/50/20	290/1/40/13
Πυκνότητα, kg/lit	0.8514	0.8517	0.8503	0.8517	0.851	0.8511
Θείο, %wt	0.395	0.447	0.336	0.402	0.395	0.415
Αζωτο, mg/kg	1214.0	1272.3	1187.0	1274.0	1239.5	1240.5
Αρ Βρωμίου	3.3	3.0	2.8	3.1	3.2	3.4
Μονοαρωματικά, %wt	12.8	12.5	13.5	12.5	13.0	11.8
Διαρωματικά, %wt	5.8	4.3	4.7	4.8	5.4	4.6
Τριαρωματικά, %wt	—	—	—	—	—	—

Αναλύσεις Προγράμματος ΕΛΠΕ/ΕΜΠ						
ΠΑΡΑΛΑΒΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΡΙΤΗ 8 ΙΟΥΛΙΟΥ 2014						
Ημ/νία						
	B7	B8	C1	C2	C3	C4
Δείγματα	290/1/40/30	290/1/40/20	360/1/40/20	370/1/40/20	370/0,7/40/20	370/1,3/40/20
Πυκνότητα, kg/lt	0.8505	0.8508	0.8435	0.8434	0.8408	0.8442
Θείο ,%wt	0.358	0.402	0.035	0.05	0.027	0.047
Αζωτο ,mg/kg	1237.0	1210.0	388.1	358.7	174.5	442.7
Αρ Βρωμίου	3.1	3.0	1.6	1.6	1.4	1.9
Μονοαρωματικά,%wt	12.6	12.2	15.4	15.7	16.7	15.1
Διαρωματικά, %wt	3.1	4.0	3.6	3.6	3.7	4.1
Τριαρωματικά, %wt	–	–	0.5	0.3	0.5	0.4