



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών

**Καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία μιγμάτων
Heavy Coker Gasoil και Diesel Auto σε
τριφασικό αντιδραστήρα**

Αθανάσιος-Αντώνιος Βάρσος

Διπλωματική εργασία

Επιβλέπων:
Καθηγητής Ε.Μ.Π. Παπαγιαννάκος Νικόλαος

Μάρτιος 2015

Στη αδερφή μου, Δήμητρα

Πρόλογος-Ευχαριστίες

Το κείμενο που κρατάτε στα χέρια σας αποτελεί τη διπλωματική μου εργασία, που εκπονήθηκε στο εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών. Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Νικόλαο Παπαγιαννάκο για την καθοδήγηση και την υποστήριξη του τόσο στη συγγραφή, όσο και στη διεξαγωγή των πειραμάτων.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους συναδέλφους μου Ιωάννη Ριζόπουλο και Κώστα Πανόπουλο για την αμέριστη βοήθεια και την άψογη συνεργασία που είχαμε καθόλη τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων. Μαζί, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα μέλη του εργαστηρίου μου, τον υποψήφιο διδάκτορα Βαλάντη Τεμπλή για τη φιλική και επιστημονική υποστήριξη, καθώς επίσης και τους υποψήφιους διδάκτορες Νατάσα Παπαηλιοπούλου, Ευάγγελο Πουλιάκη αλλά και την διδάκτορα ΕΜΠ Κατερίνα Ζέρβα για την παρέα και το ευχάριστο κλίμα συνεργασίας.

Κλείνοντας αυτόν τον πενταετή κύκλο σπουδών, δε θα ήθελα να ξεχάσω να ευχαριστήσω τους καλούς μου φίλους Παναγιώτη, Γιώργο, Τάσο, Βασιλική, Δανάη και Χριστίνα καθώς και όλους τους στενούς μου φίλους που γνώρισα στη Σχολή, οι οποίοι με στήριξαν και με ενθάρρυναν δίνοντας μου όρεξη να συνεχίσω.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους γονείς μου Δήμο και Σταματίνα, που δεν έπαψαν ποτέ να πιστεύουν σε μένα και με στηρίζουν καθημερινά ώστε να πραγματοποιήσω τα όνειρα μου.

Αθανάσιος-Αντώνιος Βάρσος
Μάρτιος 2015

Περίληψη

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας σε έντονες συνθήκες του προϊόντος (Heavy Coker Gasoil) της μονάδας FlexiCoker των ΕΛ.ΠΕ. διυλιστήριο Ελευσίνας. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., σε αυλωτό καταλυτικό αντιδραστήρα εφοδιασμένο με εμπορικό καταλύτη $NiMo/\gamma-Al_2SO_3$. Μετά τη θείωση του καταλύτη πραγματοποιήθηκαν τέσσερις σειρές πειραμάτων σε ήπιες και έντονες συνθήκες με την ίδια φόρτωση. Από αυτές, οι δύο τελευταίες σειρές αποτέλεσαν το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν 18 πειράματα με τροφοδοσία μίγματος 25% wt. HCGO σε διαλύτη Diesel Auto σε θερμοκρασία 310° C. Σε αυτόν τον κύκλο πειραμάτων, αρχικά διατηρήθηκε σταθερή η πίεση στα 40 bar και μεταβαλλόταν από πείραμα σε πείραμα η ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα (WHSV) μεταξύ των τιμών 0,7, 1 και 1,3 h^{-1} . Με τα πειράματα αυτά, κατέστη δυνατός ο υπολογισμός της τάξης της αντίδρασης αποθείωσης ($n=2,4$) και της κινητικής σταθεράς $k = 10^{-5} \left(\frac{ppm^{-1.4} \times gr_{feed}}{bar \times gr_{cat}} \right)$ ενώ σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα από τις προηγούμενες σειρές πειραμάτων σε θερμοκρασίες 270° C και 290° C (που η τάξη της αντίδρασης ήταν η ίδια) πραγματοποιήθηκε υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της αποθείωσης ($E_a = 25,42(kcal/mol)$).

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν 15 πειράματα με τροφοδοσία μίγματος 25% wt. HCGO σε διαλύτη Diesel σε θερμοκρασίες 370 και 380° C. Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, υπολογίστηκαν η τάξη της αντίδρασης αποθείωσης ($n=1,2$) για αυτό το θερμοκρασιακό εύρος και οι κινητικές σταθερές για κάθε θερμοκρασία ($0,63 \left(\frac{ppm^{-0.2} \times gr_{feed}}{bar \times gr_{cat}} \right)$ και $0,86 \left(\frac{ppm^{-0.2} \times gr_{feed}}{bar \times gr_{cat}} \right)$ αντίστοιχα. Ακολούθως, η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης της αποθείωσης υπολογίστηκε με $E_a = 26,43(kcal/mol)$.

Στη συνέχεια, διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία 310° C και την ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα (WHSV=1 h^{-1}) διερευνήθηκε κατά πόσο το παραγόμενο H_2S όσο και το H_2 της τροφοδοσίας προκαλούν ανάσχεση στην αντίδραση αποθείωσης. Στην περίπτωση αυτή οι μεταβλητές παράμετροι ήταν η πίεση (30, 40 και 50 bar) και η παροχή τροφοδοσίας του H_2 (13, 20 και 30 (Nl/h)). Από τα παραπάνω, πειράματα μελετήθηκαν δύο κινητικά μοντέλα τα οποία κρίθηκαν αξιόπιστα και από τα οποία προέκυψε ότι τόσο το H_2S όσο και το H_2 προκαλούν ανάσχεση.

Ομοίως, και στα πειράματα σε θερμοκρασίες 370 και 380° C διατηρώντας την ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα (WHSV=1 h^{-1}) και μεταβάλλοντας την πίεση (30, 40 και 50 bar) και την παροχή τροφοδοσίας του H_2 (13, 20 και 30 (Nl/h)) παρατηρήθηκε και πάλι ανάσχεση από την παρουσία H_2S και H_2 .

Σχετικά με την αντίδραση απαζώτωσης, για την πρώτη σειρά πειραμάτων, αποδείχθηκε πως ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης ($n=1$) σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών και υπολογίστηκε μια κοινή ενέργεια ενεργοποίησης ($E_a = 17,65(kcal/mol)$). Τέλος, μελετήθηκαν οι τελικές ιδιότητες των προϊόντων υδρογονοεπεξεργασίας (Πυκνότητα, Συγκέντρωση Θείου, Συγκέντρωση Αζώτου, Συγκέντρωση Αρωματικών).

Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν 8 πειράματα σε έντονες συνθήκες. Τροφοδοσία σε αυτή τη σειρά πειραμάτων ήταν το προϊόν της υδρογονοεπεξεργασίας στους $310^\circ C$. Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία $370^\circ C$ ενώ μεταβάλλονταν η πίεση (30, 40 και 50 bar), η παροχή τροφοδοσίας του H_2 (13, 20 και 30 (Nl/h)) και ο χρόνος χώρου του αντιδραστήρα (0,7, 1, 1,3 h^{-1}). Από τα πειράματα αυτά, κατέσται δυνατός ο υπολογισμός της τάξης της αντίδρασης αποθείωσης ($n=1,2$) καθώς και της κινητικής σταθεράς υδρογονοαποθείωσης $0,77 \left(\frac{ppm^{-0.2} \times gr_{feed}}{bar \times gr_{cat}} \right)$ ενώ στη συνέχεια μελετήθηκαν και οι τελικές ιδιότητες των προϊόντων (Πυκνότητα, Συγκέντρωση Θείου, Συγκέντρωση Αζώτου, Συγκέντρωση Αρωματικών).

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 hydrotreatment under severe conditions of Heavy Coker Gas Oil derived from the Hellenic Petroleum Refineries' Flexi-Coking Unit. The experiments were carried out at the Chemical Process Laboratory in a catalytic plug flow reactor. A commercial catalyst $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ was used for the severe hydrotreating experiments. After it was sulfidation, four different sets of experiments were conducted with the same catalyst loading from which the last two are included in this thesis.

In the first set, 18 experiments were conducted for the mixture HCGO 25% w/w into non-reacting Diesel Auto mixture, at temperature of 310° C. At first, the pressure was kept constant at 40 bar, flow of hydrogen at the unit's inlet was constant too 20 Nl/h and the space velocity WHSV was changed from 0.7 to 1.3 h^{-1} . The order of hydrodesulfurization reactions was estimated ($n=2.4$) as well as the kinetic constant at this temperature. Subsequently, the activation energy for the hydrodesulfurization reaction was calculated $E_a=25.42$ kcal/mol.

Another 15 experiments were conducted for the mixture HCGO 25% into non-reacting Diesel Auto mixture, at 370 and 380° C. Following the same procedure, the order of hydrodesulfurization reactions and the activation energy were estimated ($n=1.2$ and $E_a=26.43$ (kcal/mol) respectively).

Furthermore, conducted some extra experiments were conducted in order to investigate the inhibition effect of the H_2S produced during by the hydrodesulfurization on the hydrodesulphurization reactions (HDS) of HCGO/Diesel Auto's sulfur compounds. These experiments were conducted under constant temperatures at 310, 370 and 380° C and constant WHSV at 1 h^{-1} , 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 by using two different kinetic models. Both models produced reliable predictions on the experimental data. Both models indicated that H_2S affected inhibition considerably, at all temperatures.

Concerning the hydrodenitrogenation reactions, for the first set, they were considered to be of first order whereas the activation energy was estimated $E_a = 17,65$ (kcal/mol). Finally, upon these experiments, were determined the final products' properties (bromine number and total aromatics content) were determined.

For the second set, 8 experiments were conducted under severe conditions. As feed, was used the the mild-hydrotreated products of the HCGO/Diesel Auto mixture hydrotreated at 310° C. These experiments were performed, to assess the properties of final products, the order of hydrodesulfurization ($n=1.2$) and hydrodenitrogenation ($n=1$) reactions. The experimental conditions for these experiments were, constant temperature at 370° C , hydrogen flow rate (13, 20 and 30 Nlt/h), pressure 30, 40 \times 50 bar and WHSV 0,7, 1, 1,3 h^{-1} .

Closing, this study calculated the hydrogen consumption during the progress of the desulfurization process while no deactivation concerning HDS reaction was observed.

Key words: hydrotreating, hydrodesulphurization, hydrodenitrogenation, HCGO, FlexiCoking, bromine number, total aromatics content, hydrogen consumption, activation energy.

Περιεχόμενα

Πρόλογος-Ευχαριστίες	i
Περίληψη	ii
Abstract	iv
Κατάλογος σχημάτων	ix
1 Εισαγωγή	1
2 Coker Gasoil	3
2.1 Ορισμός	3
2.2 Σύσταση Heavy Coker Gasoil	3
3 Διεργασία Coking	7
3.1 Ορισμός	7
3.2 Delayed Coking	7
3.3 Fluid Coking	9
3.4 Flexi Coking	10
4 Είδη Πετρελαϊκού κωκ	12
5 Διεργασία Hydrotreating	14
6 Καταλύτες Hydrotreating	18
6.1 Τύποι Καταλύτη	18
6.2 Ενεργοποίηση Καταλυτών	19
6.3 Απενεργοποίηση Καταλυτών	20
7 Τριφασικοί Καταλυτικοί Αντιδραστήρες	22
7.1 Γενικά Στοιχεία	22
7.2 Υδροδυναμικά Χαρακτηριστικά	23
7.3 Λειτουργία Ανω-ροής και Κατω-ροής	23

8	Πειραματικό Μέρος	24
8.1	Διάγραμμα ροής Μονάδας	24
8.2	Περιγραφή Διάταξης	25
8.3	Κυριότερα εξαρτήματα της διάταξης	26
8.3.1	Αντιδραστήρας-Θερμοστοιχεία	26
8.3.2	Μηχανολογικός Εξοπλισμός	27
8.3.3	Ηλεκτρολογικός Εξοπλισμός	29
8.4	Προετοιμασία Αντιδραστήρα	32
8.4.1	Φόρτωση καταλυτικής κλίνης - Καταλύτης $NiMo/\gamma-Al_2O_3$	32
8.4.2	Θείωση και σταθεροποίηση του καταλύτη	34
8.5	Πειραματική Διαδικασία	38
8.5.1	Σκοπός	38
8.5.2	Σχεδιασμός Πειραμάτων	39
8.5.3	Λεπτομέρειες Διεξαγωγής Πειραμάτων	43
9	Αποτελέσματα Πειραμάτων	45
9.1	Γενικές Σχέσεις	45
9.1.1	Αποθείωση	46
9.1.2	Απαζώτωση	46
9.1.3	Ενέργεια Ενεργοποίησης	47
9.2	Α'-Σειρά Πειραμάτων	47
9.2.1	Αποθείωση	47
9.2.2	Ενέργεια Ενεργοποίησης Αποθείωσης	50
9.2.3	Σύνθετο Κινητικό Μοντέλο 1	52
9.2.4	Σύνθετο Κινητικό Μοντέλο 2	55
9.2.5	Απαζώτωση	58
9.2.6	Ενέργεια Ενεργοποίησης Απαζώτωσης	61
9.2.7	Συγκεντρώσεις Αχόρεστων Ενώσεων	62
9.2.8	Συγκεντρώσεις Αρωματικών Ενώσεων	63
9.3	Δεύτερη Σειρά Πειραμάτων (B)	64
9.3.1	Αποθείωση	64
9.3.2	Απαζώτωση	65
9.3.3	Συγκεντρώσεις Αχόρεστων Ενώσεων	66
9.3.4	Συγκεντρώσεις Αρωματικών Ενώσεων	67
9.4	Καταναλώσεις H_2	67
10	Αποδραστικοποίηση Καταλύτη	70
11	Συμπεράσματα	72
	Βιβλιογραφία	73
A'	Πρωτόκολλα ασφαλούς λειτουργίας	76
A'.1	Πρωτόκολλο έναρξης διάταξης (Start Up)	76
A'.2	Πρωτόκολλο τερματισμού διάταξης (Shut Down)	77
A'.3	Διαδικασία αλλαγής καταλύτη	78

A'.4	Αλλαγή πλυντρίδας κατά τη διάρκεια πειράματος	78
A'.5	Διαδικασία έναρξης στοιχειακού αναλυτή θείου ANTEK 9000 S (από κλείσιμο)	79
A'.6	Διαδικασία έναρξης για μέτρηση του στοιχειακού αναλυτή θείου ANTEK 9000 S (από standby)	80
A'.7	Διαδικασία τερματισμού στοιχειακού αναλυτή θείου ANTEK 9000 S (για παύση μετρήσεων μεγαλύτερη των 3 ημερών)	80
A'.8	Διαδικασία βαθμονόμησης ροομέτρων FIC και FI	81
B'	Πρωτογενή αποτελέσματα αποθείωσης	82
B'.1	Πίνακες Αποθείωσης-A'Σειρα Πειραμάτων	82
Γ'	Πίνακες Αποθείωσης-B'Σειρα Πειραμάτων	86
Δ'	Καταλώσεις υδρογόνου	88
Ε'	Αποτελέσματα ΕΛ.ΠΕ.	108
ΣΤΣ	συγκεντρωτικοί Πίνακες	111

Κατάλογος σχημάτων

2.1	Χημική ανάλυση Heavy Coker Gas Oil με χρωματογραφία HPLC	4
2.2	Μοριακή δομή και μοριακά βάρη των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στην τροφο- δοσία Heavy Coker Gas Oil [Wiehe, 2008]	6
3.1	Διάγραμμα ροής διεργασίας Delayed Coking	8
3.2	Διάγραμμα ροής διεργασίας Fluid Coking	9
3.3	Διάγραμμα ροής διεργασίας Flexi Coking	10
4.1	Εφάρμογες του Coke ανά κατηγορία	12
4.2	Τυπικές Ιδιότητες Calcined Coke [Aliasghar Rohani and Golpasha, 2014] . .	13
5.1	Αντιδράσεις Υδρογονοαποθείωσης (HDS)	15
5.2	Αντιδράσεις Υδρογονοαπαζώτωσης (HDN)	15
5.3	Αντιδράσεις Κορεσμού Ολεφινών [D. Karonis, 2001]	16
5.4	Τυπικό διάγραμμα μονάδας Hydrotreating	16
6.1	Τυπικά σχήματα καταλυτών Hydrotreating	19
6.2	Σύγκριση Ex Situ και In Situ θείωσης	20
8.1	Διάγραμμα ροής της εργαστηριακής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε στην πα- ρούσα διπλωματική εργασία	24
8.2	Επίπεδα πλήρωσης του αντιδραστήρα για καταλύτη NiMo/γ – Al ₂ O ₃ της πα- ρούσας διπλωματικής εργασίας	34
8.3	Χρονικό διάγραμμα διαδικασίας θείωσης	38
9.1	Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης αποθείωσης για 310° C	49
9.2	Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης αποθείωσης για 370° C	49
9.3	Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης αποθείωσης για 380° C	50
9.4	Διάγραμμα Arrhenius της αντίδρασης αποθείωσης HCGO/Diesel Auto για υδρο- γονοεπεξεργασία 270-310° C	51
9.5	Διάγραμμα Arrhenius της αντίδρασης αποθείωσης HCGO/Diesel Auto για υδρο- γονοεπεξεργασία 370-380° C	52
9.6	Γενική μορφή χημικής εξίσωσης υδρογονοαποθείωσης και υδρογονοαπαζώτωσης	53

9.7	Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης απαζώτωσης για 270° C	59
9.8	Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης απαζώτωσης για 290° C	59
9.9	Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης απαζώτωσης για 310° C	60
9.10	Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης απαζώτωσης για 370° C	60
9.11	Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης απαζώτωσης για 380° C	61
9.12	Διάγραμμα Arrhenius της αντίδρασης απαζώτωσης HCGO/Diesel Auto για υδρογονοεπεξεργασία 290-380° C	62
9.13	Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης αποθείωσης για 370° C, PRODUCT 310	65
9.14	Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης απαζώτωσης για 370 (° C), PRODUCT 310	66

Κατάλογος πινάκων

8.1	Ιδιότητες Diesel Auto από τις αναλύσεις του Χημείου των Ελληνικών Πετρελαίων, διυλιστήριο Ασπροπύργου Α.Ε.	36
8.2	Ιδιότητες του μείγματος HCGO-Diesel Auto (25%), ανάλυση του Χημείου των ΕΛ.ΠΕ., διυλιστήριο Ασπροπύργου Α.Ε.	43
9.1	Συγκεντρωτικός πίνακας των πειραμάτων της πρώτης σειράς που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της τάξης της αντίδρασης αποθείωσης για θερμοκρασία 310° C	48
9.2	Συγκεντρωτικός πίνακας των πειραμάτων της πρώτης σειράς που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της τάξης της αντίδρασης αποθείωσης για θερμοκρασία 370° C	48
9.3	Συγκεντρωτικός πίνακας των πειραμάτων της πρώτης σειράς που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της τάξης της αντίδρασης αποθείωσης για θερμοκρασία 380° C	48
9.4	Δεδομένα Εξίσωσης Arrhenius για 270-310° C	51
9.5	Δεδομένα Εξίσωσης Arrhenius για 370-380° C	51
9.6	Ενέργεια ενεργοποίησης αντίδρασης αποθείωσης για την πρώτη σειρά πειραμάτων	52
9.7	Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για το κινητικό μοντέλο 1	54
9.8	Διαφορές Λόγων k_i/k_j για θερμοκρασία 310° C	54
9.9	Διαφορές Λόγων k_i/k_j για θερμοκρασία 370° C	55
9.10	Μεταβολή της τιμής της σταθεράς προσρόφησης του H ₂ S και H ₂ και της τάξης αντίδρασης του H ₂ συναρτήσει της T για το κινητικό μοντέλο 2	55
9.11	Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για το κινητικό μοντέλο 2	56
9.12	Διαφορές Λόγων k_i/k_j για θερμοκρασία 310° C	57
9.13	Διαφορές Λόγων k_i/k_j για θερμοκρασία 370° C	57
9.14	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	57
9.15	Συγκεντρωτικός πίνακας των πειραμάτων της πρώτης σειράς που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της τάξης των αντιδράσεων απαζώτωσης	58
9.16	Κινητικές σταθερές απαζώτωσης σε κάθε θερμοκρασία	61
9.17	Δεδομένα Εξίσωσης Arrhenius για 270-310° C για την απαζώτωση	62
9.18	Συγκεντρωτικός πίνακας αναλύσεων αριθμού βρωμίου της Α-Σειράς Πειραμάτων	63
9.19	Περιεκτικότητα σε αρωματικά των υδρονοεπεξεργασμένων προϊόντων του μείγματος HCGO/ Diesel Auto (25%)	64

9.20	Συγκεντρωτικός πίνακας των πειραμάτων της δεύτερης σειράς για τη μελέτη της τάξης των αντιδράσεων αποθείωσης για θερμοκρασία 370° C	64
9.21	Δεδομένα για τον υπολογισμό κινητικής απαζώτωσης PRODUCT 310	65
9.22	Συγκεντρωτικός πίνακας αναλύσεων αριθμού βρωμίου της Β'-Σειράς Πειραμάτων	66
9.23	Περιεκτικότητα σε αρωματικά των υδρονοεπεξεργασμένων προϊόντων του ενδιάμεσου προϊόντος PRODUCT 310	67
9.24	Συγκεντρωτικός Πίνακας Καταναλώσεων Η ₂	68
10.1	Πειράματα ελέγχου αποδραστικοποίησης	70
Β'.1	84
Β'.2	84
Ε'.1	1η Σειρά Δειγμάτων	108
Ε'.2	2η Σειρά Δειγμάτων	108
Ε'.3	3η Σειρά Δειγμάτων	109
Ε'.4	3η Σειρά Δειγμάτων	109
ΣΤ'.1	Πίνακας Αποτελεσμάτων ΕΛ.ΠΕ.-Α'Σειρά Πειραμάτων	111
ΣΤ'.2	Πίνακας Αποτελεσμάτων ΕΛ.ΠΕ.-Β'Σειρά Πειραμάτων	111
ΣΤ'.3	Πίνακας αποτελεσμάτων Ε.Μ.Π.-Α'Σειρά Πειραμάτων	112
ΣΤ'.4	Πίνακας αποτελεσμάτων Ε.Μ.Π.-Β'Σειρά Πειραμάτων	113
ΣΤ'.5	Πίνακας συνολικών πειραμάτων	113
ΣΤ'.6	Πίνακας συνολικών πειραμάτων	114

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Η συνεχής ανακάλυψη νέων κοιτασμάτων πετρελαίου παγκοσμίως και κυρίως η ανάγκη για εκμετάλευση βαρέων κοιτασμάτων δημιουργεί την ανάγκη για αναβάθμιση των υπολλειμάτων κυρίως της ατμοσφαιρικής απόσταξης.

Παραδοσιακά τα υπολείμματα αναμιγνύονταν με βαριάς μορφής καύσιμα όπως το μαζούτ. Τα τελευταία χρόνια όμως λόγω της θεσμοθέτησης αυστηρότερης περιβαλλοντικής νομοθεσίας σχετικά με την περιεκτικότητα των καυσίμων κίνησης σε θείο στην πλειοψηφία των χωρών, υφίστανται επιπλέον επεξεργασία για την παραγωγή λευκών προϊόντων (diesel κίνησης, βενζίνη) τα οποία έχουν και μεγαλύτερη εμπορική αξία.

Η βιομηχανία πετρελαίων προϊόντων τις τελευταίες δεκαετίες έχει στραφεί σε δύο κατηγορίες διεργασιών: Τις θερμικές διεργασίες, που στόχο έχουν τη μείωση του ιξώδους και του μοριακού βάρους του υπολείμματος, και τις διεργασίες υδρογονοκατεργασίας που κύριο στόχο τους έχουν την απομάκρυνση του θείου από τα βαριά αυτά κλάσματα με προσθήκη υδρογόνου.

Οι πιο διαδεδομένες θερμικές διεργασίες είναι οι Visbreaking, Delayed-Coking, Fluid-Coking και Flexi-Coking. Όσον αφορά τώρα τις διεργασίες υδρογονοκατεργασίας διακρίνονται στις διεργασίες Hydrotreating και Hydrocracking ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας και τον τύπο καταλύτη που επιλέγεται.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί πως οι διεργασίες υδρογονοκατεργασίας βαρέων κλασμάτων διαφέρουν σημαντικά από αυτές των ελαφρών λόγω της πολυπλοκότητας του μείγματος υδρογονανθράκων το οποίο αποτελείται από ασφαλούχα μόρια υψηλού μοριακού βάρους καθώς και ετεροάτομα αζώτου, οξυγόνου, θείου καθώς και μέταλλα. Οι κυριότερες κατηγορίες αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στις διατάξεις αυτές είναι η υδρογονοαποθείωση (HDS), υδρογονοαπαζώτωση (HDN) και η απομάκρυνση των μετάλλων.

Η σημαντικότερη παράμετρος στις διεργασίες αυτές είναι η επιλογή του καταλύτη καθώς αυτός επηρεάζει τόσο τη λειτουργία όσο και την απόδοση της διεργασίας. Για το λόγο αυτό είναι σημαντική η επιλογή του μεγέθους, του σχήματος, όσο και των πόρων του καταλύτη. Μία ακόμη σηnehήκη που εξετάζεται είναι η ανθεκτικότητα του καταλύτη στην παρουσία του coke που εμφανίζεται σαν παραπροϊόν των αντιδράσεων προσθήκης υδρογόνου όσο και στην απόθεση μετάλλων στην επιφάνεια του. Σε αντίθετη περίπτωση, ο καταλύτης απενεργοποιείται πολύ γρήγορα με συνέπεια την αντικατάστασή του, κάτι που θα αύξανε το κόστος των διεργασιών σε πολύ μεγάλο βαθμό.

Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολείται με τη μελέτη των συνθήκων λειτουργίας μονάδας υδρογονοεπεξεργασίας (Hydrotreating) σε έντονες συνθήκες 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) περιορίζοντας τις αντιδράσεις εναπόθεσης coke και απενεργοποίησης, οι οποίες έχουν ως άμεση συνέπεια τη μείωση της συνολικής απόδοσης των μονάδων.

Κεφάλαιο 2

Coker Gasoil

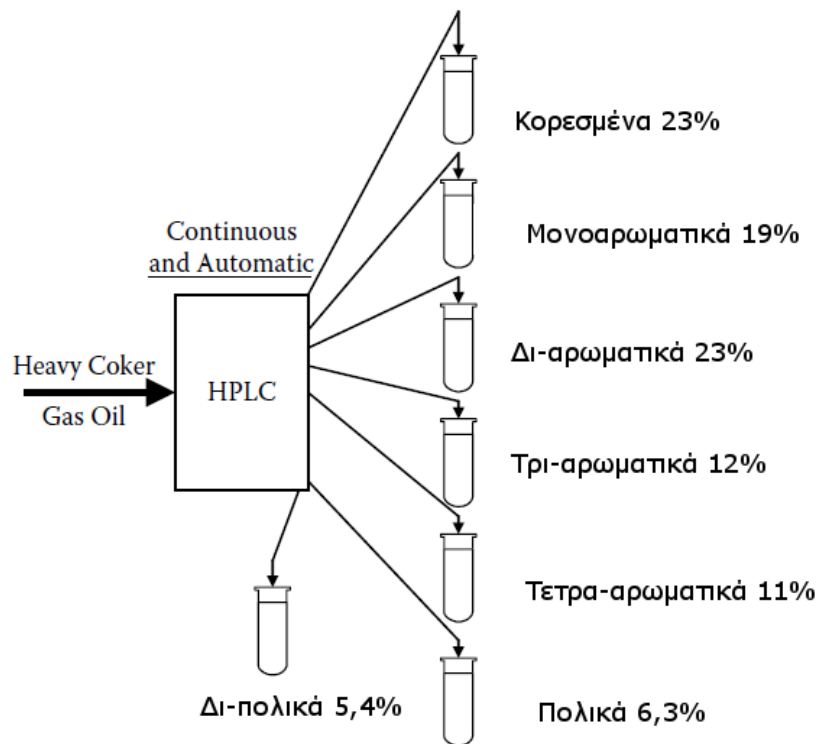
2.1 Ορισμός

Το Coker Gasoil, αποτελεί προϊόν της μονάδας εξανθράκωσης του διυλιστηρίου. Πιο συγκεκριμένα χωρίζεται σε δύο προϊόντα. Το Light Coker Gasoil, το οποίο είναι το πλευρικό προϊόν των μονάδων εξανθράκωσης και το Heavy Coker Gasoil το οποίο είναι το προϊόν του πυθμένα της διεργασίας εξανθράκωσης. Η ποσότητα Heavy Coker Gasoil που παράγεται εξαρτάται κυρίως από το είδος του υπολείμματος το οποίο τροφοδοτεί τη μονάδα. Και τα δύο αυτά προϊόντα οδηγούνται στη συνέχεια σε μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης (FCC) ή υδρογονοπυρόλυσης (hydrocracker) ώστε να παραχθούν τελικά προϊόντα στην περιοχή του Diesel. [Aijun Duana, 2005]

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί ότι δεν πρέπει να συγχέεται ο όρος Heavy Coker Gasoil (HCGO) με τον όρο Heavy Gasoil (HGO) καθώς το πρώτο αποτελεί διυλιστηριακό προϊόν της μονάδας εξανθράκωσης ενώ το δεύτερο είναι το βαρύτερο κλάσμα του αργού πετρελαίου το οποίο αντλείται από κάποια κοιτάσματα και αποτελεί προϊόν εξόρυξης.

2.2 Σύσταση Heavy Coker Gasoil

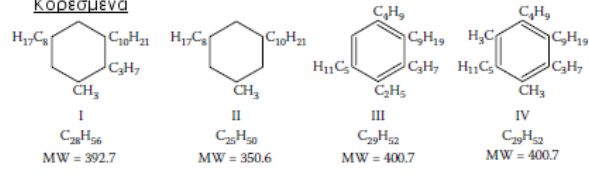
Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων υγρής χρωματογραφίας HPLC στο Heavy Coker Gasoil με σκοπό την εύρεση της σύστασής του σε κορεσμένες, αρωματικές και πολικές ενώσεις, τη χημική δομή κάθε ομάδας, τα αντίστοιχα μοριακά βάρη, καθώς και τα κ.β.% σε υδρογόνο και άνθρακα.



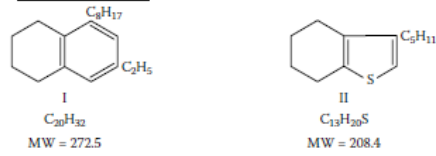
Σχήμα 2.1: Χημική ανάλυση Heavy Coker Gas Oil με χρωματογραφία HPLC

Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται η μοριακή δομή και τα μοριακά βάρη των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στην τροφοδοσία του 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. [Wiehe, 2008]

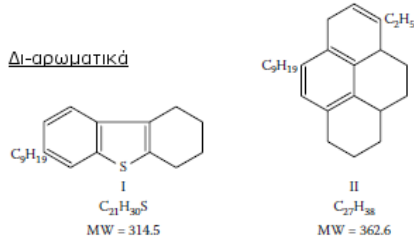
Κορεσμένα



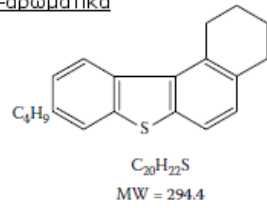
Μono-αρωματικά



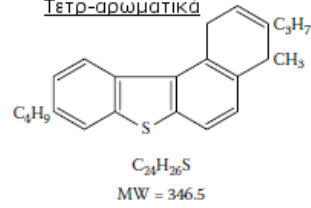
Δι-αρωματικά



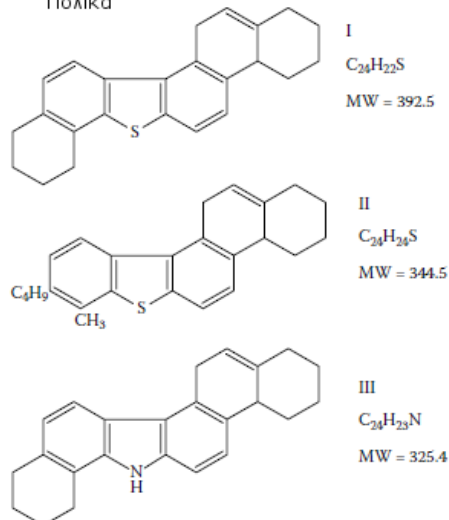
Τρι-αρωματικά

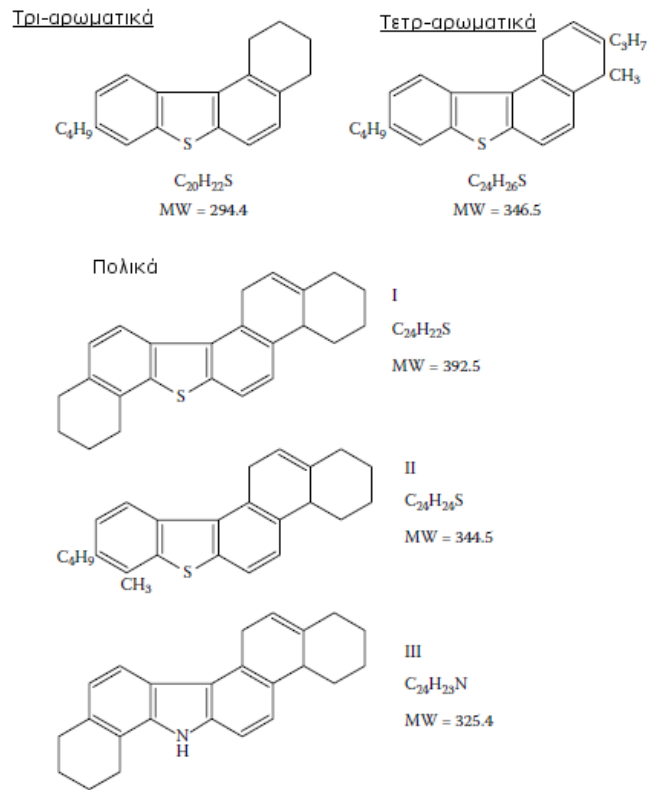


Τετρο-αρωματικά



Πολικά





Σχήμα 2.2: Μοριακή δομή και μοριακά βάρη των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στην τροφοδοσία Heavy Coker Gas Oil [Wiehe, 2008]

Κεφάλαιο 3

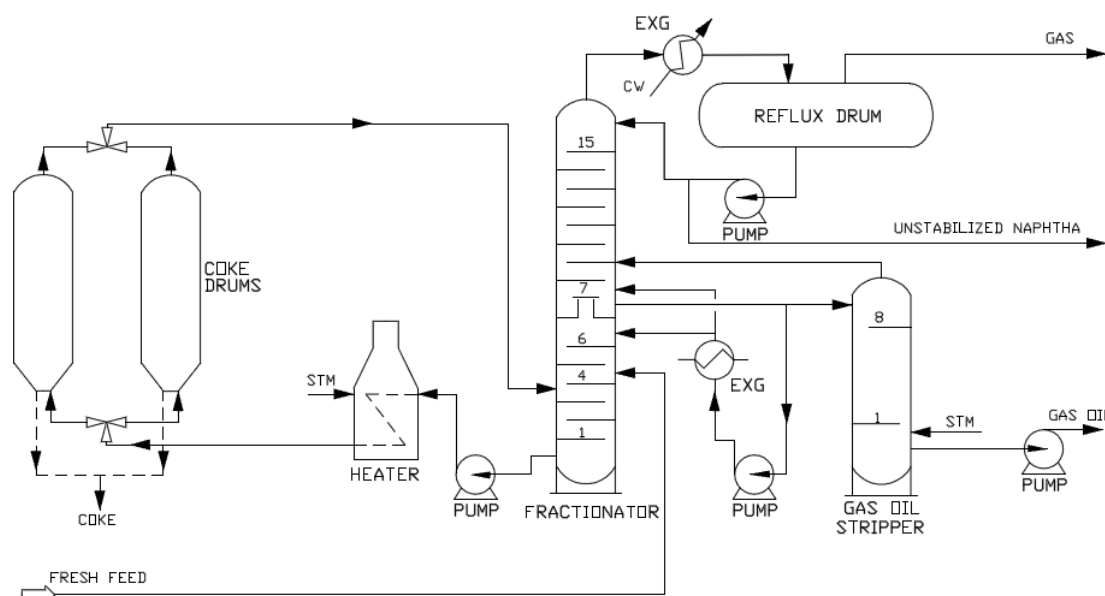
Διεργασία Coking

3.1 Ορισμός

Το Coking είναι διεργασία θερμικής πυρόλυσης κατά την οποία τα υπολείμματα, είτε της ατμοσφαιρικής απόσταξης, είτε της απόσταξης υπό κενό, μετατρέπονται σε ένα στερεό προϊόν που ονομάζεται κωκ καθώς και προϊόντα χαμηλότερης περιοχής βρασμού τα οποία στη συνέχεια μετατρέπονται σε λευκά προϊόντα. Το υδρογόνο από τα βαριά μόρια του υπολείμματος μεταφέρεται στα ελαφρύτερα προϊόντα αποβάλλοντας τον άνθρακα με τη μορφή κωκ. Αυξάνεται δηλαδή ο λόγος H/C στα ελαφρύτερα προϊόντα με αποβολή άνθρακα. [Gary, 2004] Σήμερα υπάρχουν τρεις διαδεδομένες τεχνολογίες coking: Delayed Coking, Fluid Coking και Flexi Coking. Οι τρεις αυτές τεχνολογίες ανήκουν στην οικογένεια των μη καταλυτικών διεργασιών επεξεργασίας υπολείμματος. Η θερμοκρασία της διεργασίας του Coking κυμαίνεται μεταξύ 480-525° C και η πίεση μεταξύ 1-7 atm.

3.2 Delayed Coking

Η τεχνική αυτή είναι η παλαιότερη και η πλέον διαδεδομένη. Στα πλεονεκτήματα της συγκαταλέγονται το ευρύ φάσμα υπολειμμάτων που μπορεί να δεχθεί ως τροφοδοσία, [Mohan S. Rana, 2007] καθώς και το γεγονός ότι τα μέταλλα συσσωρεύονται σχεδόν πλήρως στο κωκ μετατρέποντας παράλληλα το υπόλειμμα σε νάφθα και ντήζελ. Αντιθέτως όμως, η διεργασία του Delayed Coking έχει μικρότερη απόδοση σε υγρά προϊόντα και μεγάλη παραγωγή κωκ σε σχέση με τις άλλες δύο, αλλά παραμένει ελκυστική λόγω του χαμηλότερου κόστους της. L.C. Castaneda [2012] Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται το διάγραμμα ροής μιας τυπικής μονάδας Delayed Coking:



Σχήμα 3.1: Διάγραμμα ροής διεργασίας Delayed Coking

Η μονάδα του delayed coking δέχεται συνήθως ως τροφοδοσία το υπόλειμμα της απόσταξης υπό κενό. Η τροφοδοσία αυτή εισάγεται στον πυθμένα της στήλης κλασμάτωσης (fractionator) όπου και προθερμαίνεται. Στη συνέχεια διέρχεται μέσα από φούρνο όπου θερμαίνεται μέχρι τους 496°C και οδηγείται στον πυθμένα των δοχείων εξανθράκωσης (Coking Drums). Οι αντιδράσεις coking είναι ενδόθερμες και για το λόγο αυτό η θερμοκρασία μειώνεται στα δοχεία εξανθράκωσης καθώς οι αντιδράσεις προχωρούν. Τα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης εγκαταλείπουν τα δοχεία εξανθράκωσης σε θερμοκρασίες $435\text{-}460^{\circ}\text{C}$ και εισέρχονται στη στήλη κλασμάτωσης. [Gary, 2004]

Στη στήλη κλασμάτωσης (fractionator) παράγεται ένα αέριο προϊόν κορυφής, υγρά πλευρικά προϊόντα καθώς και υπόλειμμα. Όλα τα υγρά αυτά προϊόντα είναι πλούσια σε ολεφίνες και συνεπάγεται πως πρέπει να επεξεργαστούν περαιτέρω προκειμένου να αναβαθμιστεί η ποιότητά τους. Το αέριο προϊόν συμπυκνώνεται μερικώς και το αέριο κλάσμα του οδηγείται σε διεργασίες επεξεργασίας αερίων. Αντίστοιχα το υγρό κλάσμα το οποίο αποτελείται κυρίως από νάφθα προορίζεται για τροφοδοσία των μονάδων hydrotreatment. [Speight, 2004]

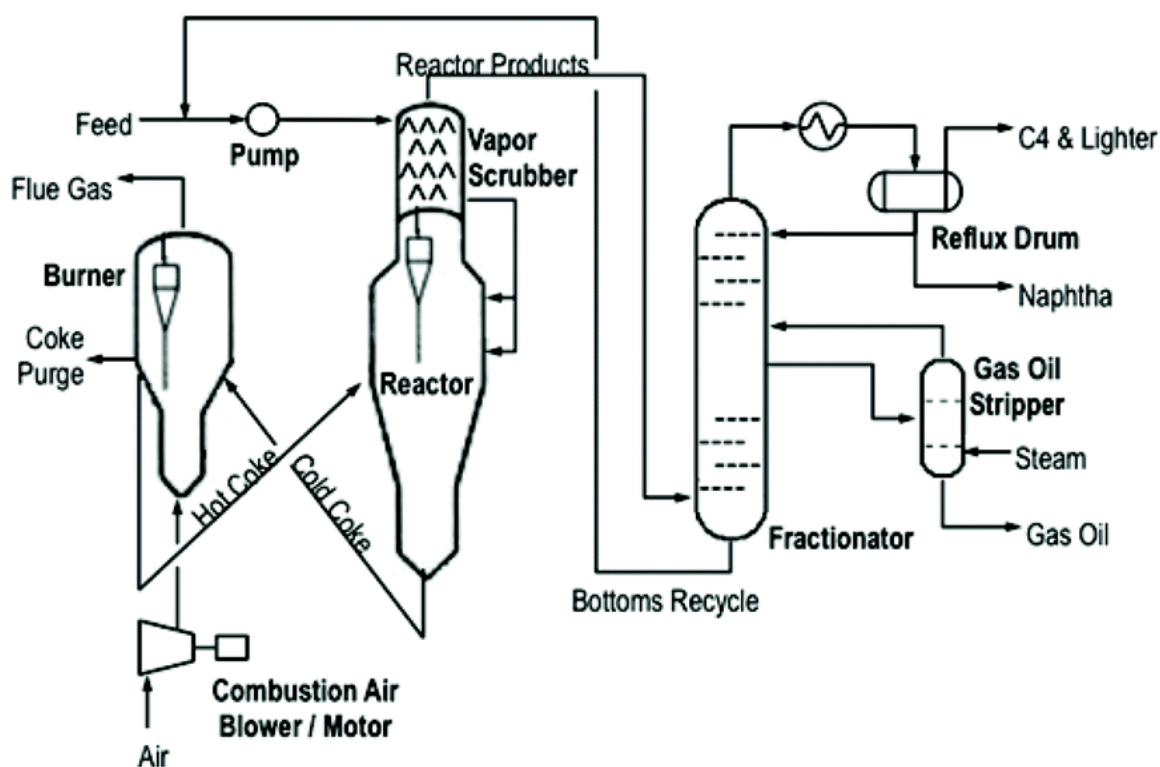
Τα πλευρικά προϊόντα είναι βαρύτερα gasoil (Heavy and Light Coker Gasoils) τα οποία πηγαίνουν στον FCC ή/και στον Hydrocracker προκειμένου να παραχθεί diesel. Το υγρό προϊόν του πυθμένα (Flash Gasoil) ανακυκλοφορείται μεταξύ του φούρνου και του πυθμένα προκειμένου να αυξήσει το ποσοστό του υγρού στη διεργασία.

Χαρακτηριστικό της διάταξης είναι πως τα δοχεία coking βρίσκονται πάντοτε σε ζυγό αριθμό καθότι λειτουργούν εναλλάξ προκειμένου η μονάδα Coking να λειτουργεί συνεχώς. Δηλαδή ενώ στο ένα παράγεται αέριο προϊόν πυρόλυσης και κωκ στο άλλο γίνεται αποβολή του συσσωρευμένου κωκ από προηγούμενη λειτουργία. [Speight, 2004] Το κωκ αυτό αποβάλλεται με παροχή νερού υψηλής πίεσης και οδηγείται σε σιλό αποθήκευσης. Το κωκ αυτό έχει και εμπορικές εφαρμογές τόσο ως καύσιμο όσο και στην παραγωγή αλουμινίου. Τέλος, πρέπει να τονιστεί

πως οι αντιδράσεις coking ξεκινούν σε θερμοκρασίες 425° C, ενώ οι υψηλότερες θερμοκρασίες επιτυγχάνουν την ολοκλήρωση και των πιο αργών αντιδράσεων (Delayed Coking).

3.3 Fluid Coking

Η διεργασία Fluid Coking (όπως και η διεργασία Flexi Coking) πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης συνεχούς λειτουργίας, σε αντίθεση με τη semi-batch λειτουργία της μονάδας Delayed Coking. Τα αιωρούμενα σωματίδια της κλίνης είναι τα σωματίδια του παραγόμενου κοκ και πάνω σε αυτά λαμβάνουν χώρα οι νέες αντιδράσεις εξανθράκωσης. Η τροφοδοσία αυτών των μονάδων είναι και πάλι τα υπολείμματα της απόσταξης υπό κενό αλλά η απόδοση σε gasoil είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτήν της Delayed Coking. Παρακάτω βλέπουμε ένα τυπικό διάγραμμα ροής της διεργασίας: [Speight, 2004]



Σχήμα 3.2: Διάγραμμα ροής διεργασίας Fluid Coking

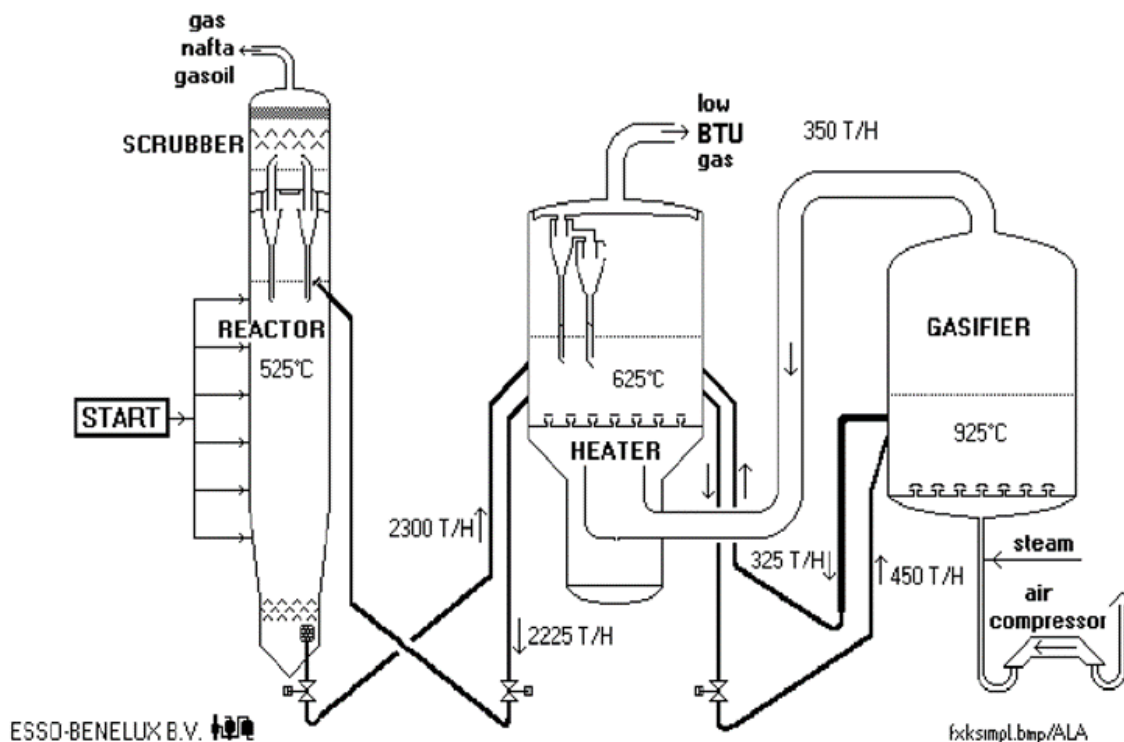
Στο διάγραμμα ροής διακρίνονται τρία βασικά block ο αντιδραστήρας (reactor), η πλυντήριδα (scrubber) και ο καυστήρας (burner). Η φρέσκια τροφοδοσία εισέρχεται πρώτα στον scrubber όπου και προθερμαίνεται και εν συνεχεία στον reactor με ψεκασμό σε διάφορα ύψη σε θερμοκρασία περίπου 300° C. Εκεί έρχεται σε επαφή με τα σωματίδια της κλίνης. Η εξανθράκωση πραγματοποιείται στην επιφάνεια αυτών των σωματιδίων σε θερμοκρασίες της τάξης των 480-550° C που είναι και η θερμοκρασία λειτουργίας του reactor. Τα προϊόντα αυτής της μετατροπής εξέρχονται μέσω ενός συστήματος κυκλώνων προς τον scrubber. Ένα κομμάτι του προϊόντος μαζί με φρέσκια τροφοδοσία επιστρέφει στον reactor προκειμένου να υποστεί

πραιτέρω μετατροπή. [Furimsky, 2000]

Τα σωματίδια της κλίνης πάνω στα οποία εναποτίθεται το κωκ (ονομάζεται και Cold Coke), που σχηματίζεται, οδηγούνται από τον πυθμένα του reactor στον burner όπου ένα μέρος του κωκ-περίπου το 20%- καίγεται. Η καύση δίνει την απαραίτητη ενέργεια για να καλύψει τις ανάγκες της διεργασίας (ενδόθερμες αντιδράσεις πυρόλυσης). Η θερμότητα μεταφέρεται πίσω στο reactor μέσω σωματιδίων κωκ, το λεγόμενο Hot Coke, μέσω αγωγών. Τέλος, η υπόλοιπη ποσότητα του σχηματιζόμενου (Product Coke) κωκ ψύχεται και εξέρχεται από τη μονάδα. [Furimsky, 2000]

3.4 Flexi Coking

Η τεχνολογία αυτή είναι προέκταση της τεχνολογίας του Fluid Coking. Πρόκειται για την πλέον σύγχρονη τεχνολογία εξαθράκωσης Όπως βλέπουμε και από το διάγραμμα ροής υπάρχει και πάλι ο αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης (reactor) αλλά ο καυστήρας έχει αντικατασταθεί από έναν θερμαντήρα(heater) ενώ στη διεργασία έχει προστεθεί και ένας εξαερωτής (gasifier). [Mohan S. Rana, 2007]



Σχήμα 3.3: Διάγραμμα ροής διεργασίας Flexi Coking

Το υπόλειμμα της απόσταξης υπό κενό πυρολύεται και πάλι με θερμική πυρόλυση σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης (reactor). Η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι ένα μέρος του παραγόμενου κωκ από τον αντιδραστήρα οδηγείται από τον πυθμένα του αντιδραστήρα στον εξαερωτή (gasifier). Εκεί αναμιγνύεται με αέρα και ατμό σε θερμοκρασία 900° C και έτσι

το κωκ μετατρέπεται σε αέριο μίγμα CO , CO_2 και H_2 . Το αέριο χαμηλής ενέργειας μαζί με το κωκ που δεν αντέδρασε εισέρχονται στο θερμαντήρα και μαζί με τα σωματίδια θερμού κωκ του θερμαντήρα αποτελούν την πηγή θερμότητας της διεργασίας. [Furimsky, 2000]

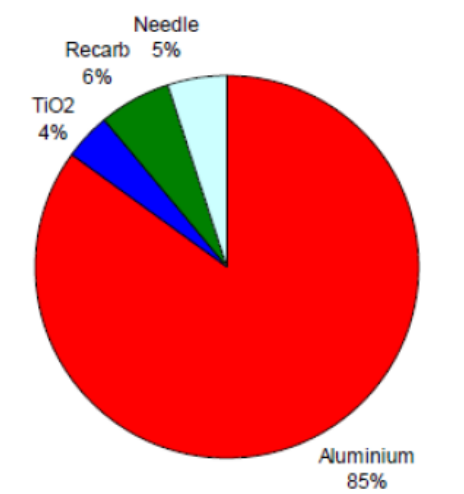
Όσον αφορά τα προϊόντα της αντίδρασης, το προϊόν κορυφής του αντιδραστήρα εξαανθράκωσης οδηγείται σε στήλη κλασμάτωσης, ενώ το αέριο το οποίο προέρχεται από τον εξαεριωτή περνά διαδοχικά μέσα από ένα σύστημα κυκλώνων (για απομάκρυνση του κωκ), πλυντρίδων (για την απομάκρυνση του θείου) και φίλτρων με το τελικό αέριο να χρησιμοποιείται ως καύσιμο χαμηλής θερμογόνου δύναμης.

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 εναποθεθέντος coke στα τοιχώματα του αντιδραστήρα ακόμα και φραγή του αντιδραστήρα (boggling). [Furimsky, 2000]

Κεφάλαιο 4

Είδη Πετρελαϊκού κωκ

Το πετρελαϊκό κωκ (Pet Coke) είναι ουσιαστικά ο υπολειμματικός άνθρακας από τα βαριά κλάσματα του πυθμένα της ατμοσφαιρικής απόσταξης και της απόσταξης υπό κενό, ο οποίος δε μπορεί να ανακτηθεί από τις διαδικασίες αναβάθμισης του υπολείμματος. Πλέον το κωκ αποτελεί εμπορικό προϊόν με ποικίλες εφαρμογές. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνονται οι παγκόσμιες ανάγκες για τις διάφορες εφαρμογές του κωκ:



Σχήμα 4.1: Εφαρμογές του Coke ανά κατηγορία

Ενδεικτικό είναι ότι το κωκ αποτελεί περίπου το 5-7% κατά βάρος ανά βαρέλι αργού πετρελαίου. Οι κυριώτερες πηγές από τις οποίες προέρχεται το κωκ είναι διεργασίες εξανθράκωσης δηλαδή το Delayed-coking, Flexi-coking και Fluid-coking. [Aliasghar Rohani and Golpasha, 2014]

Το πετρελαϊκό κωκ μπορεί να χωριστεί σε δύο κύριες κατηγορίες το Green Coke και το Calcined Coke. Το Green κωκ είναι το προϊόν το οποίο παράγεται απευθείας από τις διεργασίες του διυλιστηρίου και στη συνέχεια υφίσταται θερμική επεξεργασία ώστε να μετατραπεί σε Calcined κωκ. Το Calcined κωκ αποτελεί κύριο συστατικό στη βιομηχανία του αλουμινίου, χάλυβα και τιτανίου. Για να αποκτήσει αυτές τις ιδιότητες το green κωκ πρέπει να εκτεθεί σε

θερμοκρασίες 1200-1500° C ώστε να βελτιωθεί η κρυσταλλική δομή του. Οι τυπικές ιδιότητες που απαιτούνται για χρήση του Calcined Coke στις διάφορες βιομηχανίες φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Specification	UOM	Aluminium Industry	Steel Industry
Moisture	%	0.3	
Volatile Matter	%	0.3	0.5
Ash	%	0.5	0.5
Si	%	0.04	
Fe	%	0.06	
Nickel	%	0.025	
Vanadium	%	0.025	
S (Sulphur)	%	3	0.1
Real Density	gm/cc	2.050 - 2.085	
HGI		36 - 42	

Σχήμα 4.2: Τυπικές Ιδιότητες Calcined Coke [Aliasghar Rohani and Golpasha, 2014]

Επίσης το κωκ κατατάσσεται και με βάση την κρυσταλλική του δομή σε τρεις κατηγορίες:

- Shot Coke
- Sponge Coke
- Needle Coke

Το Shot Coke έχει σφαιρική μορφή και παράγεται από την καθίζηση των ασφατενίων. Το Sponge Coke είναι θαμπό και μαύρο ενώ έχει άμορφη δομή με πόρους. Τέλος το Needle Coke είναι ασημι-γκρι χρώματος και έχει βελλονοειδή δομή, παράγεται δε από τη σύνδεση των αρωματικών δακτυλίων κατά τις αντιδράσεις της εξανθράκωσης.

Κεφάλαιο 5

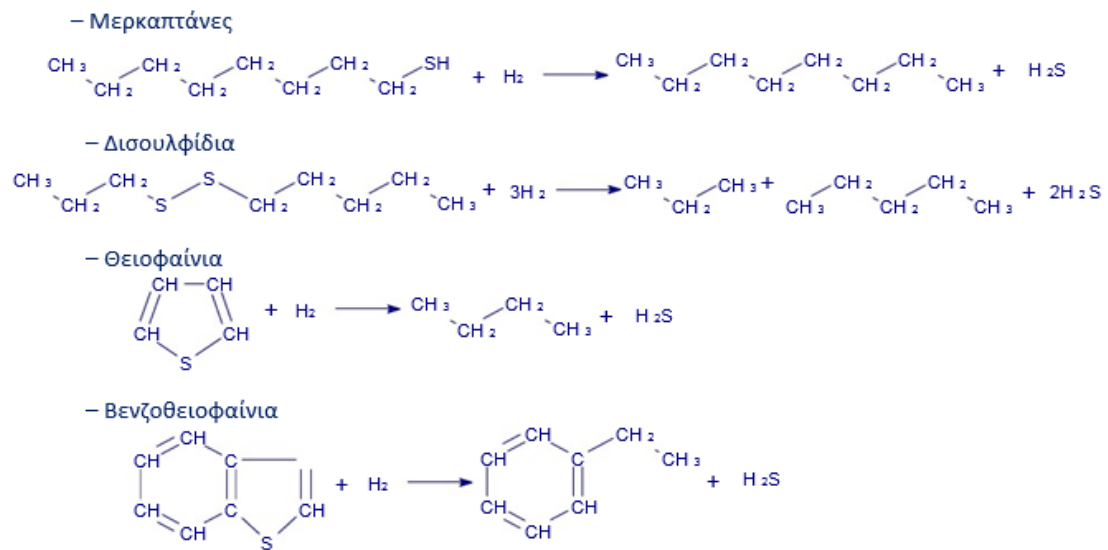
Διεργασία Hydrotreating

Τα τελευταία χρόνια, λόγω των αυστηρότερων προδιαγραφών που ορίζουν το ποσοστό του θείου στα καύσιμα κίνησης στα 10 ppm οι διεργασίες υδρογονοαποθείωσης (HDS) κατέχουν σημαντικό ρόλο στις διυλιστηριακές διεργασίες. Παρατηρήθηκε επίσης ότι είναι αδύνατη η επίτευξη τόσο χαμηλών συγκεντρώσεων θείου, αυτό γιατί σε πολύ χαμηλές ποσότητες θείου το άζωτο το οποίο επίσης περιέχεται στα βαριά πετρελαϊκά κλάσματα απορροφάται στα ίδια ενεργά κέντρα επάνω στους καταλύτες της υδρογονοαποθείωσης. Υπάρχει λοιπόν ανάγκη και για υδρογονοαπαζώτωση (HDN). Οι παραπάνω αυτοί στόχοι μπορούν να επιτευχθούν μέσω της διεργασίας του Hydrotreating.

Η διεργασία του Hydrotreating έχει ως κύριο σκοπό την απομάκρυνση των ετεροατόμων από τις οργανικές ενώσεις του προϊόντος της εξανθράκωσης (coking). Τα ετεροάτομα αυτά είναι κυρίως μέταλλα, θείο και άζωτο. Η απομάκρυνσή τους έχει ως σκοπό τη μείωση του παραγόμενου κωκ το οποίο φράζει τους πόρους των καταλυτών αναμόρφωσης. Τα μέταλλα που περιέχονται στις βαρύτερες τροφοδοσίες (κυρίως βανάδιο και νικέλιο) προκαλούν δηλητηρίαση στους καταλύτες του Hydrocracker. Αυτός είναι και ο λόγος που τοποθετείται συνήθως μια μονάδα Hydrotreating πριν από τον Hydrocracker.

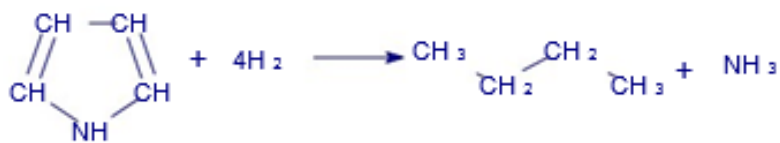
Πρέπει να τονιστεί πως η διεργασία του Hydrotreating δεν αποτελεί τελική διεργασία και τα προϊόντα της δεν αποτελούν άμεσα εμπορεύσιμα προϊόντα, αλλά υλικό για τροφοδοσία των μονάδων FCC και Hydrocracker. Αυτές οι δύο μονάδες παράγουν και τα τελικά προϊόντα με το FCC να παράγει ελαφρύτερα κλάσματα στην περιοχή της βενζίνης ενώ ο Hydrocracker στην περιοχή του diesel.

Το θείο εντοπίζεται με τη μορφή μερκαπτανών, σουλφιδίων, δισουλφιδίων, θειοφαινίων και βενζοθειοφαινίων. Τα τελευταία είναι και τα δυσκολότερα στην αποθείωσή τους λόγω του αρωματικού δακτυλίου ο οποίος εμποδίζει την προσρόφησή τους σε ενεργό κέντρο του καταλύτη. Το θείο απομακρύνεται με τη μορφή αέριου H_2S . Αντίστοιχα το άζωτο συναντάται με τη μορφή πυριδινών και πυρολών και μετά την απαζώτωση απομακρύνεται σαν NH_3 .

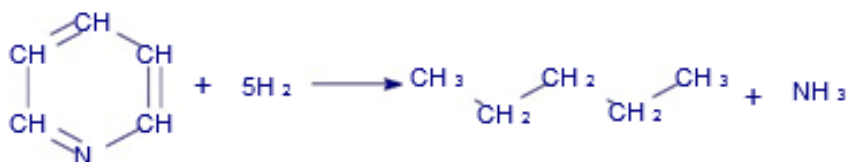


Σχήμα 5.1: Αντιδράσεις Υδρογονοαποθείωσης (HDS)

- Πυρόλες



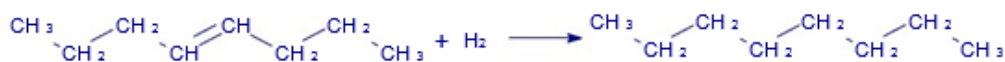
- Πυριδίνη



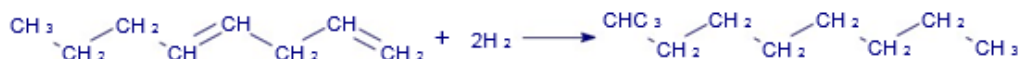
Σχήμα 5.2: Αντιδράσεις Υδρογονοαπαζώτωσης (HDN)

Ταυτόχρονα με τις αντιδράσεις αποθείωσης και απαζώτωσης πραγματοποιείται και σταθεροποίηση των προϊόντων. Οι ολεφίνες μετατρέπονται σε παραφίνες ενώ οι αρωματικοί δακτύλιοι σε ναφθένια.

- Μονο-ολεφίνες

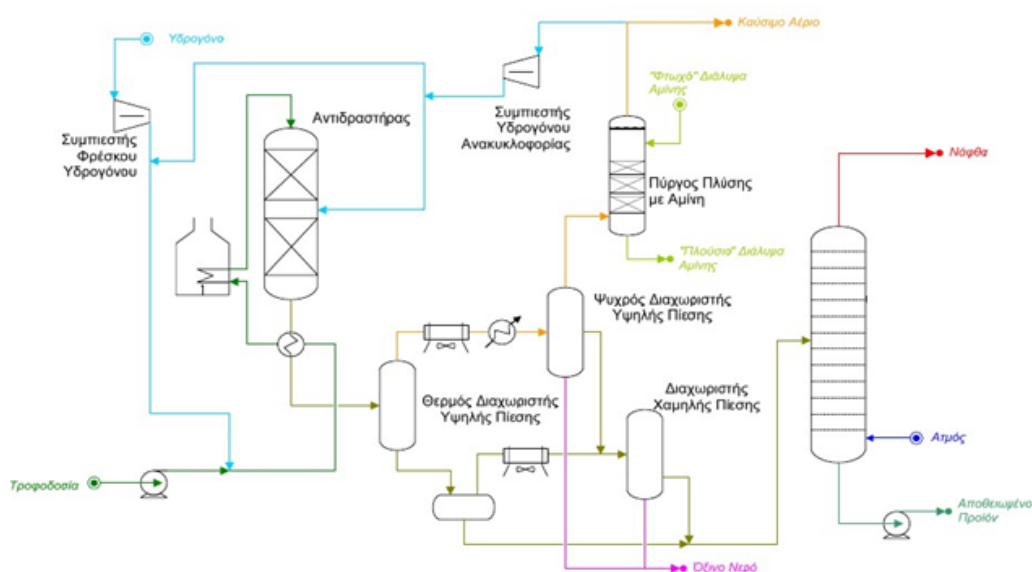


- Δι-ολεφίνες



Σχήμα 5.3: Αντιδράσεις Κορεσμού Ολεφινών [D. Karonis, 2001]

Ο αντιδραστήρας της διεργασίας είναι καταλυτικός-συνήθως σταθερής κλίνης- ο οποίος φέρει καταλύτη νικελίου-μολυβδαινίου (Ni-Mo) ή κοβαλτίου-μολυβδαινίου (Co-Mo). Η διεργασία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες 290-425° C και πιέσεις 10-150 atm ανάλογα με την επιθυμητή μετατροπή. Γενικότερα, πρέπει να αποφεύγονται μεγάλοι χρόνοι πρραμονής και υψηλές θερμοκρασίες γιατί ευνοείται ο σχηματισμός κωκ. Παρακάτω φαίνεται ένα τυπικό διάγραμμα της μονάδας Hydrotreating:



Σχήμα 5.4: Τυπικό διάγραμμα μονάδας Hydrotreating

Η τροφοδοσία εισάγεται μαζί με H_2 στην κορυφή του αντιδραστήρα. Οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται στις κλίνες του αντιδραστήρα. Το προϊόν της αντίδρασης, εξέρχεται από τον αντιδραστήρα και εισάγεται σε διαχωριστή ισορροπίας (flash separator). Το υγρό οδηγείται σε μονάδες περαιτέρω επεξεργασίας προκειμένου να παραχθούν τελικά προϊόντα. Το αέριο προϊόν αποτελείται από H_2S καθώς και H_2 που δεν αντέδρασε τα οποία στη συνέχεια διαχωρίζονται ξανά, το H_2 ανατροφοδοτείται στη διεργασία ενώ το H_2S συνεχίζει προς μονάδες Claus για

παραγωγή στοιχειακού θείου.

Κεφάλαιο 6

Καταλύτες Hydrotreating

6.1 Τύποι Καταλύτη

Όσον αφορά την επιλογή του καταλύτη είναι απαραίτητο να λάβουμε υπόψιν το είδος της τροφοδοσίας. Οι βαριές τροφοδοσίες ειδικότερα διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους όσον αφορά το ποσοστό των μετάλλων, των μορίων των ασφαλενίων και των ετεροατόμων που περιέχουν, ανάλογα από το είδος του αργού πετρελαίου από το οποίο προήλθαν. Τα συστατικά αυτά είναι που πρέπει να αφαιρεθούν κατά την υδρογονοκατεργασία ή/και αποτελούν αιτία απενεργοποίησης του καταλύτη. [Furimsky, 1998]

Γενικότερα οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία των βαρέων υπολλειμμάτων έχουν πόρους μεγάλης διαμέτρου ώστε να μην παρεμποδίζεται η διάχυση και να είναι ανθεκτικοί στη φραγή των πόρων. Όμως οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην υδρογονοκατεργασία έχουν μικρής διαμέτρου πόρους, μεγάλη ελεύθερη επιφάνεια. Με τον τρόπο αυτό έχουν μεγαλύτερη ενεργότητα. Για την προστασία τους από δηλητηρίαση λόγω εναπόθεσης μετάλλων τοποθετείται ένα στρώμα καταλυτών απομετάλλωσης (DeMet) πριν από τον καταλύτη υδρογονοκατεργασίας. [Spreight, 2004]

Στην πλειοψηφία τους οι εμπορικοί καταλύτες είναι Νικελίου-Μολυβδενίου (*NiMo*) ή Κοβαλτίου-Μολυβδαινίου (*CoMo*) οι οποίοι είναι διεσπαρμένοι σε ένα ευρύ φάσμα διαφορετικών φορέων όπως γ-αλούμινα ($\gamma\text{-Al}_2\text{SO}_3$), ζεόλιθο, σίλικα ή σιλικά αλούμινα.

- Καταλύτες *CoMo*/ $\gamma\text{-Al}_2\text{SO}_3$

Οι καταλύτες κοβαλτίου-μολυβδενίου είναι περισσότερο δραστικοί όσον αφορά την υδρογονοαποθείωση (HDS) επιτυγχάνοντας ταυτόχρονα και απαζώτωση και απομετάλλωση. Σε κάποιες όμως περιπτώσεις τροφοδοσιών, όπως τροφοδοσίες που περιέχουν υψηλά ποσοστά αζώτου, είναι πιθανό να προκληθεί δηλητηρίαση του καταλύτη. [Trawczynski, 2000]

- Καταλύτες *NiMo*/ $\gamma\text{-Al}_2\text{SO}_3$

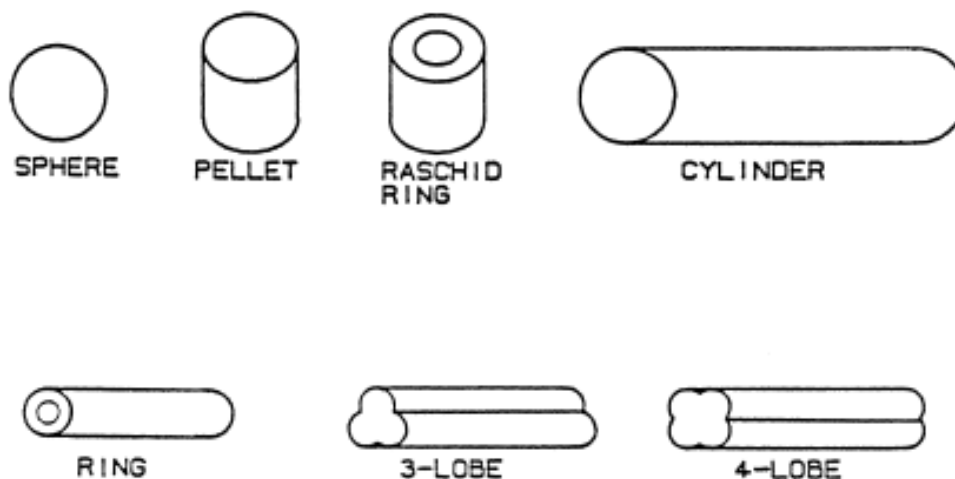
Οι καταλύτες νικελίου-μολυβδαινίου προσφέρουν μεγαλύτερη δραστικότητα στην περίπτωση που στόχος μας είναι η υδρογονοαπαζώτωση (HDN), επίσης προτιμούνται και σε περιπτώσεις που είναι επιθυμητή η πυρόλυση της τροφοδοσίας ώστε να μπορεί στη συνέχεια να επεξεργαστεί σε άλλες μονάδες του διυλιστηρίου όπως ο FCC.

- Άλλα είδη καταλυτών

Για συγκεκριμένες εφαρμογές είναι δυνατόν να απαιτούνται περισσότερο εξειδικευμένοι καταλύτες. Για υδρογόνωση των αρωματικών χρησιμοποιούνται καταλύτες από ευγενή μέταλλα. Επίσης, η ανάγκη σε κάποιες περιπτώσεις για ακόμα μεγαλύτερη δραστηριότητα οδηγεί στη χρήση καταλυτών όπως *NiW*.

Το μέγεθος και το σχήμα των καταλυτικών σωματιδίων είναι πολύ σημαντικό. Σημαντικό ρόλο σε αυτούς τους τομείς παίζει τόσο ο τύπος της τροφοδοσίας όσο και το είδος του αντιδραστήρα. Σύνηθης πρακτική είναι η φόρτωση του αντιδραστήρα σε στρώματα. Κάθε στρώμα προάγει και μία διαφορετική κατηγορία αντιδράσεων υδρογονοκατεργασίας. Ξεκινώντας από το επάνω μέρος, σε έναν αντιδραστήρα κάτω-ροής (downflow) το επάνω στρώμα είναι υπεύθυνο για την απομετάλλωση (HDM), το μεσαίο για την αποθείωση (HDS) και το τελευταίο για την πυρόλυση (HYD), την απαζώτωση (HDN) και αφαίρεση του εναπομείναντος θείου (HDS). Από πάνω προς τα κάτω το μέγεθος των πόρων των σωματιδίων μειώνεται. [Furimsky, 1998]

Για τις ελαφριές τροφοδοσίες γίνεται χρήση των απλών κυλινδρικών σωματιδίων ή σωματιδίων σε σχήμα πέλλετ. Αντίθετα, στις βαριές τροφοδοσίες το σχήμα των σωματιδίων είναι περισσότερο πολύπλοκο. Σωματίδια μικρού μεγέθους είναι επιθυμητά λόγω της μικρής απόστασης που διανύουν τα μόρια της τροφοδοσίας εντός των πόρων του καταλύτη, δηλαδή μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια για δεδομένο όγκο. Παρόλα αυτά, τέτοια σωματίδια δημιουργούν προβλήματα σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης καθώς αυξάνουν την πτώση πίεσης. Για την αποφυγή τέτοιων φαινομένων αναπτύχθηκαν σωματίδια με πολλαπλούς λοβούς αυξάνοντας την εξωτερική επιφάνεια και κατά συνέπεια την πρόσβαση στο εσωτερικό του καταλύτη. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται τυπικά σχήματα τέτοιων καταλυτών:



Σχήμα 6.1: Τυπικά σχήματα καταλυτών Hydrotreating

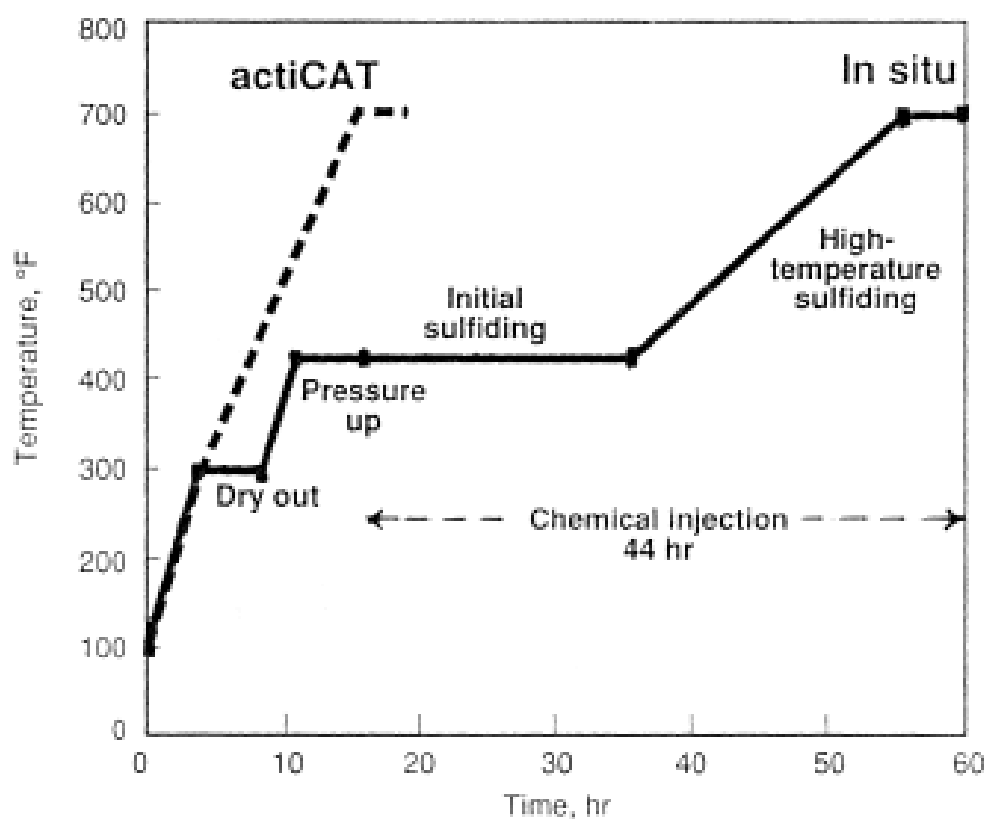
6.2 Ενεργοποίηση Καταλυτών

Τα μέταλλα των καταλυτών όταν αυτοί παράγονται βρίσκονται σε μορφή οξειδίου. Με τη διαδικασία θείωσης τα μέταλλα αυτά ενεργοποιούνται μετατρέπόμενα στα αντίστοιχα σουλφίδια

τους. Η θείωση είναι σημαντική γιατί σταθεροποιεί τη δραστηριότητα του καταλύτη και μειώνει το ρυθμό απενεργοποίησης του σε σχέση με τον μη προθεωμένο (οξειδοτικό) καταλύτη.

Η διαδικασία της θείωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους in-situ ή ex-situ. Στην πρώτη περίπτωση, η κλίνη του καταλύτη έρχεται σε επαφή με υγρή τροφοδοσία η οποία περιέχει θείο ή όξινο αέριο το οποίο αποτελείται από H_2S και H_2 . Τέτοιες τροφοδοσίες μπορεί να είναι το δι-μέθυλο-δι-σουλφίδιο (DMDS) ή το SULFRZOL.

Στη δεύτερη περίπτωση, η θείωση του καταλύτη έχει πραγματοποιηθεί πριν τη φόρτωση του στον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια πραγματοποιείται ενεργοποίηση του καταλύτη εντός του αντιδραστήρα με προσθήκη αερίου H_2 και ταυτόχρονη θέρμανση. Όπως φαίνεται και από το παρακάτω διάγραμμα η ex-situ ενεργοποίηση του καταλύτη έχει ως αποτέλεσμα την εξοικονόμηση περίπου 40 ωρών λειτουργίας.



Σχήμα 6.2: Σύγκριση Ex Situ και In Situ θείωσης

6.3 Απενεργοποίηση Καταλυτών

Κατά τη διάρκεια λειτουργίας της μονάδας υδρογονοεπεξεργασίας ο καταλύτης απενεργοποιείται. Η απενεργοποίηση του καταλύτη εμφανίζεται με τρεις τρόπους: [Furimsky, 1998], [Speight, 2004]

- Εναπόθεση κοκκίων στην επιφάνεια του φρέσκου καταλύτη (Coke deposition)

- Εναπόθεση μετάλλων, τα οποία περιέχονται στην τροφοδοσία, όπως βανάδιο και νικέλιο στα ενεργά κέντρα και τους πόρους του καταλύτη (Metal deposition)
- Ταχεία απενεργοποίηση λόγω συσσωμάτωσης των μετάλλων στους πόρους του καταλύτη με αποτέλεσμα την ολική καταστροφή του (Metal constriction)

Η συσσωμάτωση των μετάλλων συμβαίνει στους πόρους του καταλύτη όταν ο καταλύτης της απομετάλλωσης λειτουργεί σε πολύ υψηλή θερμοκρασία στην έναρξη του κύκλου λειτουργίας της μονάδας όπου και η ενεργότητα του είναι μεγάλη. Επίσης, μεγάλη οξύτητα του καταλύτη μπορεί να προκαλέσει και πάλι φραγή των πόρων του όταν έρθει σε επαφή με πολύ δραστικά μέταλλα της τροφοδοσίας.

Λόγω των εξώθερμων αντιδράσεων, η αύξηση της θερμοκρασίας εντός του αντιδραστήρα προωθεί τις αντιδράσεις υδρογονοκατεργασίας. Κάτι τέτοιο όμως προκαλεί και αύξηση στην παραγωγή του κωκ με αποτέλεσμα την εναπόθεση του στα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Ένας τρόπος αποφυγής τέτοιων φαινομένων είναι η μετατροπή των ασφατενίων-την κυριώτερη αιτία δημιουργίας κωκ- με αύξηση της μερικής πίεσης του H_2 στον αντιδραστήρα. Για τον έλεγχο της θερμοκρασίας ψεκάζεται επίσης H_2 ανάμεσα στις καταλυτικές κλίνες. [Furimsky, 1998]

Κεφάλαιο 7

Τριφασικοί Καταλυτικοί Αντιδραστήρες Διαβρεχόμενης Κλίνης

7.1 Γενικά Στοιχεία

Οι τριφασικοί αντιδραστήρες διαβρεχόμενης κλίνης (Trickle Bed Reactors) χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία για την υδρογονοεπεξεργασία κλασμάτων υψηλού σημείου βρασμού και μεγάλου ιξώδους. Συνήθως, ο καταλύτης του αντιδραστήρα μοιράζεται σε 1-5 κλίνες. Ανάμεσα στις κλίνες ψεκάζεται H_2 σε αναλογία πολύ μεγαλύτερη από τη στοιχειομετρική με σκοπό τον καλύτερο έλεγχο της θερμοκρασίας και καλύτερη κατανομή της υγρής φάσης γύρω από τα σωματίδια της κλίνης.

Η χρήση αντιδραστήρων διαβρεχόμενης κλίνης προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα τα κυριότερα από αυτά είναι τα παρακάτω:

- Μεγάλους ρυθμούς αντίδρασης ανά όγκο αντιδραστήρα
- Εύκολη ανάκτηση θερμότητας
- Ευελιξία επιλογής λειτουργίας μεταξύ συνεχούς ή διαλείποντος έργου
- Ευκολία στην αντικατάσταση και περιορισμός των απωλειών σε καταλύτη (επίδραση στο κόστος)

Οι αντιδραστήρες σχεδιάζονται με στόχο να λειτουργούν αδιαβατικά. Το σχεδιαστικό πλεονέκτημα των αντιδραστήρων αυτών είναι πως ακόμα και οι πιλοτικές μονάδες λειτουργούν με τους ίδιους χώρους χρόνου αντιδραστήρα όπως και οι πραγματικές μονάδες. Παρόλα αυτά είναι πιθανό στους πιλοτικούς αυτούς αντιδραστήρες να κάνουν την εμφάνισή τους δυσάρεστα φαινόμενα έντονων εξώθερμων αντιδράσεων. Κάτι τέτοιο θα είχε σαν αποτέλεσμα την εξάτμιση της υγρής φάσης με αποτέλεσμα να πραγματοποιούνται αντιδράσεις τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση που θα οδηγούσε σε λανθασμένα συμπεράσματα όσον αφορά τη συμπεριφορά του πραγματικού βιομηχανικού αντιδραστήρα. [Satterfield, 1975]

Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι στην παρούσα διπλωματική εργασία ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε είχε σχεδιαστεί για να λειτουργεί ισοθερμοκρασιακά.

7.2 Υδροδυναμικά Χαρακτηριστικά

Όσον αφορά τη ροή στους αντιδραστήρες διαβρεχόμενης κλίνης σε χαμηλές ροές υγρού και αερίου το υγρό ρέει γύρω από τα σωματίδια σχηματίζοντας ένα λεπτό στρώμα φιλμ. 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 πολύ υψηλές ροές υγρού και πολύ χαμηλές ροές αερίου, το αέριο έρχεται σε επαφή με το υγρό με τη μορφή φυσαλίδων (αναφέρεται ως μορφή "διασπαρμένων φυσαλίδων").

Το υγρό παρακράτημα (holdup) αποτελεί μέτρο της αποτελεσματικότητας της επαφής μεταξύ του υγρού και του στερεού καταλύτη. Συνήθως χρησιμοποιείται για να εκτιμηθεί ο μέσος χρόνος παραμονής ή/και το μέσο πάχος του φιλμ και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, κάποιιοι από αυτούς είναι το μέγεθος των σωματιδίων, η διάμετρος των πόρων και το ύψος της κλίνης.

Στους αντιδραστήρες διαβρεχόμενης κλίνης η πτώση πίεσης διαμέσου της κλίνης είναι σχετικά χαμηλή, μειώνοντας έτσι το κόστος άντλησης (pumping 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. [Satterfield, 1975]

7.3 Λειτουργία Ανω-ροής και Κατω-ροής

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

Συγκριτικά πειράματα μεταξύ αντιδραστήρων ανωροής και κατωροής εργαστηριακής κλίμακας για υδρογονοαποθείωση Heavy Coker Gas Oil από τους Takematsu και Parsons (1972) παρουσίασαν ανώτερη απόδοση στην λειτουργία της ανωροής. 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 ανωροής στο γεγονός ότι μεγιστοποιεί το χρόνο παραμονής των βαρέων υγρών κλασμάτων.

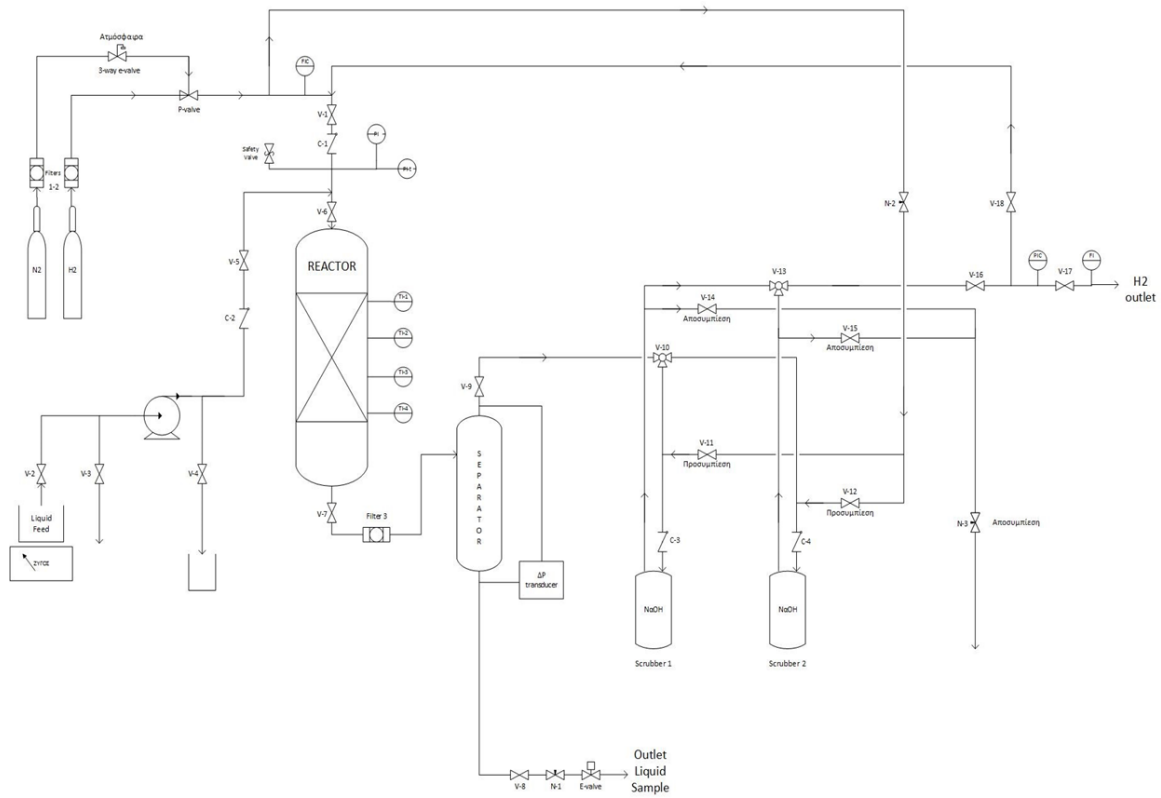
Επίσης, η μεταφορά θερμότητας μεταξύ και στερεής φάσης μπορεί να είναι αποτελεσματικότερη κατά τη λειτουργία της ανω-ροής κάτι το οποίο προσφέρει μεγάλο πλεονέκτημα στις περιπτώσεις έντονα εξώθερμων αντιδράσεων όπως είναι οι υδρογονοαποθειώσεις.

Αντίθετα, η κατω-ροή προσφέρει σημαντικά χαμηλότερο κόστος άντλησης του υγρού προϊόντος λόγω της φυσικής ροής λόγω βαρύτητας που οδηγεί και σε χαμηλότερη πτώση πίεσης κατά μήκος της κλίνης. Επίσης η επιλογή κατω-ροής βοηθά στο να παραμένει ο καταλύτης στη θέση του και να μην μετακινείται μέσα στον αντιδραστήρα.

Κεφάλαιο 8

Πειραματικό Μέρος

8.1 Διάγραμμα ροής Μονάδας



Σχήμα 8.1: Διάγραμμα ροής της εργαστηριακής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία

8.2 Περιγραφή Διάταξης

Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε υδρογόνο βιομηχανικής καθαρότητας (στο παραπάνω διάγραμμα απεικονίζεται ως μπουκάλα H_2). Η αέρια παροχή περνά πρώτα από το μειωτήρα της μπουκάλας, όπου ρυθμίζεται κατωρρευματικά και σε δεύτερη φάση διέρχεται μέσα από ανοξειδωτο φίλτρο 10 μ 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 (μπουκάλα 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/FF (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 (R1, R2, R3, R4) 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 μ m (Filter 3), το οποίο κατακρατά τυχόν στερεά σωματίδια που ενδεχομένως έχουν παρασυρθεί από την κλίση 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 (Δ P-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 μιας χειροκίνητης βελονοειδούς βάνας (N-3) που το αποσυμπιέζει ελεγχόμενα στην ατμόσφαιρα. Μετά την τρίοδη βάνα (V-13), το αέριο καθαρό υδρογόνο διέρχεται μέσω μιας 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 H₂ (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.

8.3 Κυριότερα εξαρτήματα της διάταξης

8.3.1 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 κατωροής 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 (oC/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.

8.3.2 Μηχανολογικός Εξοπλισμός

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 ανάμιξη 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 μπούκωμα της αντλίας με την πάροδο του χρόνου.

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 (ΔP 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.

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.

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.

Πνευματική βάννα ασφαλείας (p-valve)

Η πνευματική βάννα 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 δίοδος 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 βάννας αν κρίνεται απαραίτητο.

8.3.3 Ηλεκτρολογικός Εξοπλισμός

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 Nl/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.

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 Nl/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.

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).

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.

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 ΔΡ 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.

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 δυνα-τότητα 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 μετρείται 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 παραμείνει 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 απομάχρυνση 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 παραμείνει αμετάβλητη.

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 βάνα 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 ηλεκτροβάνας, μέσω του λογισμικού παρακολούθησης της μονάδας, με αποτέλεσμα την άμεση αποσυμπίεση της πνευματικής βάνας στην ατμόσφαιρα που με τη σειρά της η τελευταία απομονώνει την μπουκάλα υδρογόνου. Σε φυσιολογική λειτουργία η ηλεκτροβάνα έχει συνεχή παροχή ρεύματος, οπότε αφήνει συμπιεσμένο το χώρο της πνευματικής βάνας με άζωτο, η οποία με τη σειρά της επιτρέπει την κανονική ροή υδρογόνου στη διάταξη.

8.4 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 A τύπου $NiMo/\gamma-Al_2O_3$.

8.4.1 Φόρτωση καταλυτικής κλίνης - Καταλύτης $NiMo/\gamma-Al_2O_3$

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.

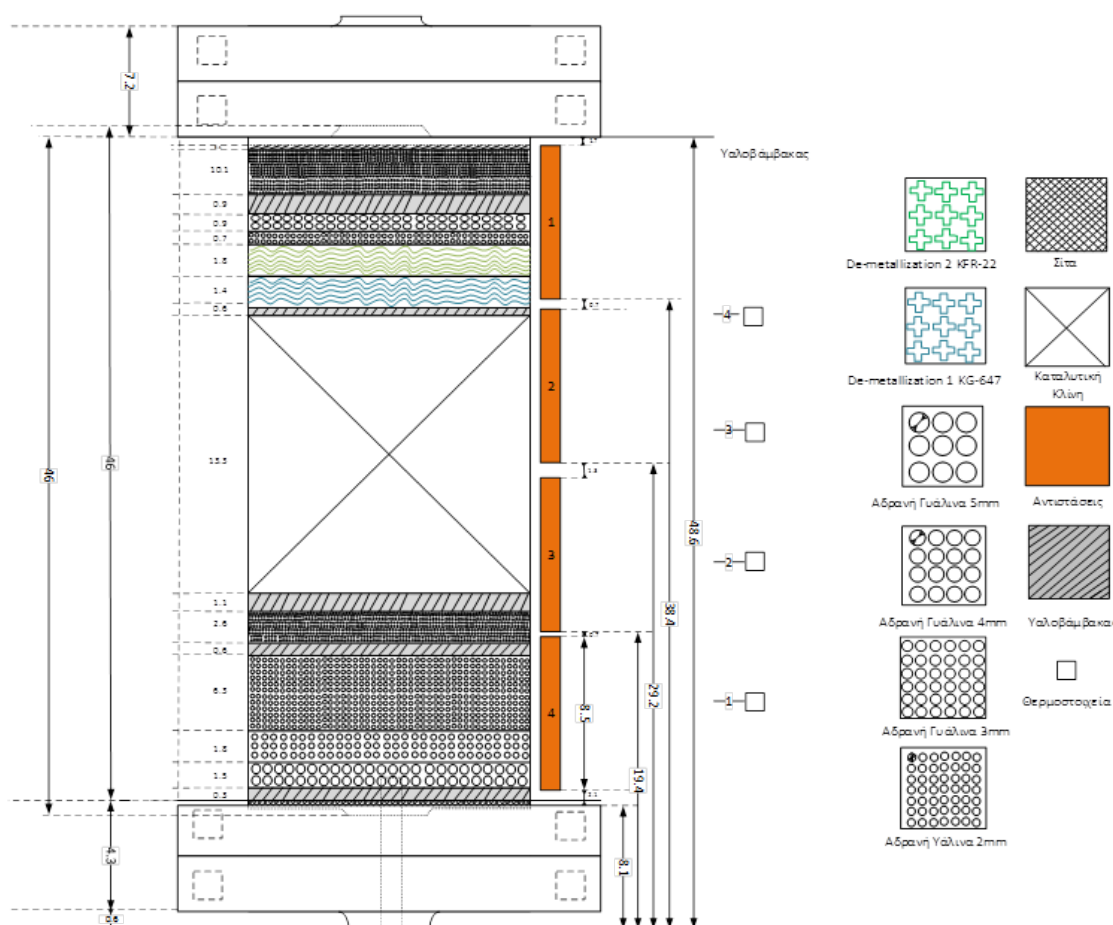
Ακολουθεί το σώμα του καταλύτη, το οποίο τοποθετήθηκε σε στρώσεις. Η συνολική μάζα $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ είναι 40g και εισήχθη σε 20 στρώσεις των 2g. Για τη μείωση του πορώδους και επίτευξη καλύτερης διαβροχής των καταλυτικών σωματιδίων, πραγματοποιήθηκε αραίωση της κλίνης με λεπτόκοκκο carborundum (Ανθρακούχο Πυρίτιο- SiC), επιτυγχάνοντας έτσι μείωση της μη ιδανικής ροής στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, γεγονός που προκαλεί μείωση του φαινόμενου 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 demetallization (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.



Σχήμα 8.2: Επίπεδα πλήρωσης του αντιδραστήρα για καταλύτη $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ της παρούσας διπλωματικής εργασίας

8.4.2 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. Κάτι τέτοιο θα οδηγούσε στην μεγάλη παραγωγή CO_x και κατα συνέπεια στη γρήγορη απενεργοποίησή του.

Στο στάδιο της θείωσης, ο καταλύτης τροφοδοτείται με επαρκή ποσότητα θείου, 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 μετριέται 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 διήρκησε έντεκα (11) ημέρες, σύνολο 62.5 πειραματικές ώρες. Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει τις ιδιότητες του VGO, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στη διαδικασία θείωσης.

Πίνακας 8.1: Ιδιότητες Diesel Auto από τις αναλύσεις του Χημείου των Ελληνικών Πετρελαίων, διυλιστήριο Ασπροπύργου Α.Ε.

TANK No	2
Sampling Date	3/4/2014
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	

Διαδικασία θείωσης του καταλύτη

● 1ο Στάδιο

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

● 2ο Στάδιο (11 ώρες)

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

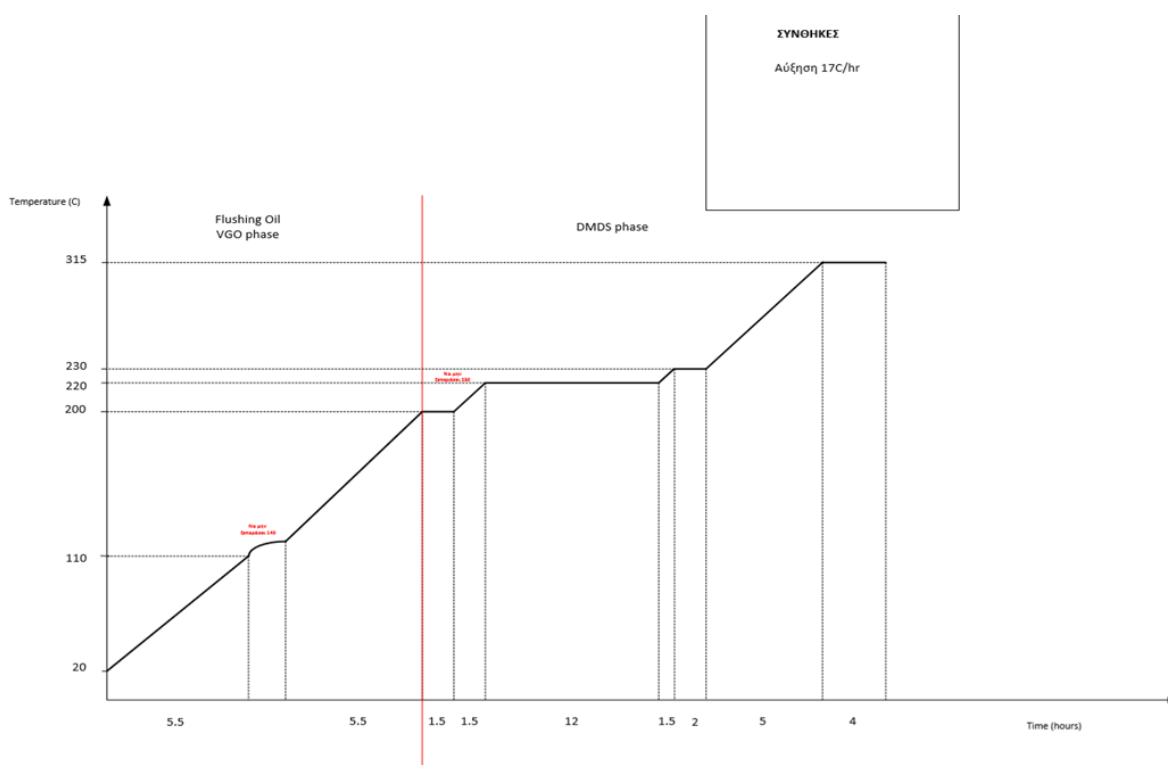
● 3ο Στάδιο (17,5 ώρες)

1. Πίεση: 40 bar
2. Παροχή υδρογόνου: 20 NI/h
3. Υγρή τροφοδοσία: μείγμα SULFRZOL-VGO, 40 g/h (WHSV= h^{-1})
 - (α') Σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στους 200° C για 1,5 h
 - (β') Αύξηση της θερμοκρασίας από 200° C στους 220° C με 17° C/h
 - (γ') Σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στους 220° C για 12h
 - (δ') Αύξηση της θερμοκρασίας από 220° C στους 230° C με 17° C/h
 - (ε') Σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στους 230° C για 2h
 - (στ') Αύξηση της θερμοκρασίας από 230°C στους 315° C με 17° C/h
 - (ζ') Σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στους 315° C για 4h

● 4ο Στάδιο (24 ώρες)

1. Πίεση: 40 bar
2. Παροχή υδρογόνου: 20 NI/h
3. Υγρή τροφοδοσία: υγρή τροφοδοσία 40 g/h (WHSV= h^{-1})

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η παραπάνω περιγραφή της διαδικασίας θείωσης:



Σχήμα 8.3: Χρονικό διάγραμμα διαδικασίας θείωσης

8.5 Πειραματική Διαδικασία

8.5.1 Σκοπός

Το αντικείμενο αυτής της διπλωματικής εργασίας ήταν αφενός η καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία βαρέως μίγματος Heavy Coker Gasoil (HCGO) 25 wt% σε διαλύτη Diesel Auto, αφετέρου η σύγκριση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν με αυτά που προέρχονταν από προηγούμενη διπλωματική εργασία η οποία μελετούσε το ίδιο μίγμα σε διαφορετικές συνθήκες επεξεργασίας. Όλες οι πρώτες ύλες προμηθεύτηκαν από τα ΕΛ.ΠΕ. διυλιστήριο Ελευσίνας και το μίγμα παρασκευάστηκε στο εργαστήριο της Σχολής. Ακολουθεί μια πιο αναλυτική παρουσίαση:

- Ο σκοπός των πειραμάτων με τη χρήση εμπορικού καταλύτη $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ ήταν:
 1. Η μελέτη των ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων της ταυτόχρονης αποθείωσης και της υδρογονοεπεξεργασίας, σε έντονες συνθήκες, πετρελαϊκού μίγματος Heavy Coker Gas Oil (HCGO)-Diesel Auto και η σύγκρισή τους με τις ιδιότητες του αρχικού μίγματος
 2. Η μελέτη της σύστασης του μίγματος σε αρωματικά πριν και μετά την υδρογονοεπεξεργασία του σε ένα εύρος θερμοκρασιών 310-380° C
 3. Η μελέτη της μεταβολής της περιεκτικότητας του μίγματος σε ακόρεστες ενώσεις και η μεταβολή της κατά την επεξεργασία

4. Η μεταβολή της πυκνότητας του μίγματος κατά την επεξεργασία
 5. Η εύρεση κινητικού μοντέλου για τις αντιδράσεις αποθείωσης, απαζώτωσης και κορεσμού των αλειφατικών υδρογονανθράκων σε εύρος θερμοκρασιών 270-310° C (με χρήση και των αποτελεσμάτων από προηγούμενη εργασία) και 370-380° C
 6. Η εύρεση της ενέργειας ενεργοποίησης της αποθείωσης, απαζώτωσης και κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων του HCGO σε εύρος θερμοκρασιών σε εύρος θερμοκρασιών 270-310° C (και πάλι με χρήση και των αποτελεσμάτων από προηγούμενη εργασία) και 370-380° C
 7. Η μελέτη της ανάσχεσης του ρυθμού της αποθείωσης του πετρελαϊκού Heavy Coker Gas Oil λόγω της παρουσίας H_2S ή/και H_2
 8. Η μελέτη της κατανάλωσης υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία του μίγματος
 9. Η μελέτη του βαθμού αποδραστικοποίησης του καταλύτη ανά ταχτά χρονικά διαστήματα
- Στη συνέχεια με τη χρήση του ίδιου εμπορικού καταλύτη $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ και την ίδια καταλυτική κλίση (ίδια φόρτωση) πραγματοποιήθηκαν πειράματα με υλικό τροφοδοσίας το ενδιάμεσο προϊόν (Mild-Hydrotreated HCGO) και είχαν ως σκοπό:
 1. Τη μελέτη των ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων της ταυτόχρονης αποθείωσης και της υδρογονοεπεξεργασίας, σε έντονες συνθήκες, του ήδη επεξεργασμένου προϊόντος (Mild-Hydrotreated HCGO) και η σύγκρισή τους με τις ιδιότητες του αρχικού μίγματος Heavy Coker Gas Oil (HCGO)-Diesel Auto, όσο και με του ενδιάμεσου προϊόντος
 2. Τη μεταβολή της συγκέντρωσης σε αρωματικά κατά την υδρογονοεπεξεργασία του ενδιάμεσου προϊόντος (Mild-Hydrotreated HCGO)
 3. Την εύρεση κινητικού μοντέλου για τις αντιδράσεις αποθείωσης, απαζώτωσης και κορεσμού των αλειφατικών υδρογονανθράκων
 4. Την εύρεση της ενέργειας ενεργοποίησης της αποθείωσης, απαζώτωσης και κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων
 5. Τη μελέτη της κατανάλωσης υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία του ενδιάμεσου προϊόντος (PRODUCT 310)
 6. Τη μελέτη του βαθμού αποδραστικοποίησης του καταλύτη ανά ταχτά χρονικά διαστήματα

8.5.2 Σχεδιασμός Πειραμάτων

Α-Σειρά Πειραμάτων

Η πρώτη σειρά πειραμάτων, όπως ήδη αναφέρθηκε, αφορούσε τη μελέτη συγκεκριμένων μεταβολών στο μίγμα Heavy Coker Gasoil (HCGO) 25 wt% σε διαλύτη Diesel Auto κατά την υδρογονοκατεργασία του σε έντονες συνθήκες. Στην ενότητα αυτή, θα αναλυθούν λεπτομερώς οι μέθοδοι και οι λόγοι για τους οποίους διεξήχθη κάθε πείραμα ξεχωριστά. Επιπλέον, θα γίνει σύγκριση με τα αποτελέσματα τα οποία έδωσε η υδρογονοκατεργασία σε ήπιες συνθήκες, η οποία αποτέλεσε αντικείμενο προηγούμενης εργασίας. Οι παράμετροι λειτουργίας της διάταξης,

οι οποίοι διαφοροποιούνταν ανάλογα με τις εκάστοτε πειραματικές συνθήκες είναι οι εξής: η θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$), η πίεση (bar), η παροχή H_2 (Nl/h) και η ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα (WHSV) ($\frac{g_{\text{τροφ}}}{g_{\text{κατ}} \times h}$).

- **Μελέτη των ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων μετά από έντονη υδρογονοκατεργασία του μίγματος**

Τα συγκεκριμένα πειράματα πραγματοποιήθηκαν διατηρώντας κάθε φορά σταθερή τη πίεση στα 40 (bar) και την παροχή εισόδου του H_2 στα 20 (Nl/h). Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν η θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$) και η ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα (WHSV) ($\frac{g_{\text{τροφ}}}{g_{\text{κατ}} \times h}$). Τα πειράματα λοιπόν διεξήχθησαν σε θερμοκρασίες 310, 370 και 380°C και σε WHSV 0.7, 1 και 1.3 h^{-1} .

- **Μελέτη μεταβολής της σύστασης σε αρωματικά**

Για τη μελέτη της περιεκτικότητας σε αρωματικά ελήφθησαν δείγματα από όλα τα πειράματα για όλες τις διαφορετικές συνθήκες διεξαγωγής. Στη συνέχεια, εστάλησαν για ανάλυση στο Χημείο των Ελληνικών Πετρελαίων του διυλιστηρίου Ασπροπύργου.

- **Η μεταβολή της περιεκτικότητας του μίγματος σε ακόρεστες ενώσεις**

Για τη μελέτη της περιεκτικότητας του μίγματος σε ακόρεστες ενώσεις (γραμμικές και κυκλικές), ελήφθησαν δείγματα από όλα τα πειράματα για όλες τις διαφορετικές συνθήκες διεξαγωγής. Στη συνέχεια εστάλησαν για ανάλυση στο Χημείο των Ελληνικών Πετρελαίων του διυλιστηρίου Ασπροπύργου. Η σύσταση του μίγματος σε ακόρεστες ενώσεις, είναι ανάλογη του αριθμού βρωμίου.

- **Η εύρεση κινητικού μοντέλου για τις αντιδράσεις αποθείωσης, απαζώτωσης και κορεσμού των αλειφατικών υδρογονανθράκων**

Τα συγκεκριμένα πειράματα πραγματοποιήθηκαν διατηρώντας κάθε φορά σταθερή τη πίεση στα 40 (bar) και την παροχή εισόδου του H_2 στα 20 (Nl/h). Οι παράμετροι που μεταβάλλονταν ήταν η θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$) και η ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα (WHSV) ($\frac{g_{\text{τροφ}}}{g_{\text{κατ}} \times h}$). Τα πειράματα λοιπόν διεξήχθησαν σε θερμοκρασίες 310, 370 και 380°C και σε WHSV 0.7, 1 και 1.3 h^{-1} .

Οι μετρήσεις της συγκέντρωσης θείου στα τελικά προϊόντα πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο της Σχολής, ενώ οι υπόλοιπες αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο Χημείο των Ελληνικών Πετρελαίων του διυλιστηρίου Ασπροπύργου. Τα δεδομένα των αναλύσεων χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της τάξεως της αντίδρασης αποθείωσης, καθώς και των κινητικών σταθερών αποθείωσης και απαζώτωσης. Στη συνέχεια από αυτές προέκυψε και η ενέργεια ενεργοποίησης.

Χαρακτηριστικό είναι πως η τάξη της αντίδρασης αλλάζει με τη θερμοκρασία διεξαγωγής της αντίδρασης. Καθότι λοιπόν, το εύρος θερμοκρασιών $310\text{-}380^{\circ}\text{C}$ είναι πολύ μεγάλο μελετήθηκε η τάξη της αντίδρασης και εν συνεχεία η ενέργεια ενεργοποίησης σε δύο θερμοκρασιακά διαστήματα $270\text{-}310^{\circ}\text{C}$ και $370\text{-}380^{\circ}\text{C}$ κάνοντας χρήση και των αποτελεσμάτων προηγούμενης διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, πρέπει να ληφθεί υπόψιν πως το προϊόν των πειραμάτων σε θερμοκρασία 310°C αποτελεί το ενδιάμεσο προϊόν (Mild-Hydrotreated HCGO), το οποίο αποτέλεσε το υλικό τροφοδοσίας της δεύτερης σειράς πειραμάτων.

- **Μελέτη της ανάσχεσης της αντίδρασης αποθείωσης του πετρελαϊκού Heavy Coker Gas Oil 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 αέριου προϊόντος H_2S της υδρογονοεπεξεργασίας του μίγματος Heavy Coker Gasoil (HCGO) 25 wt% σε διαλύτη Diesel Auto. Για το λόγο αυτόν διεξήχθησαν πειράματα, στα οποία κρατήθηκαν σταθερές οι παράμετροι της θερμοκρασίας και το WHSV ενώ διαφοροποιούνταν η πίεση του αντιδραστήρα και κατά συνέπεια η μερική πίεση του αερίου H_2 στο εσωτερικού αυτού, αλλά και πειράματα με διαφορετικές παροχές εισόδου H_2 . 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 310°C και ταχύτητας χώρου $\text{WHSV}=1\ (\text{h}^{-1})$. Οι παράμετροι που μεταβάλλονταν ήταν η παροχή εισόδου του υδρογόνου (Gas Flow), υπό σταθερή πίεση λειτουργίας της μονάδας, και στη συνέχεια η πίεση λειτουργίας, υπό σταθερή αέρια παροχή εισόδου του υδρογόνου. Οι αέριες παροχές εισόδου που μελετήθηκαν ήταν 13,20 και 30 (NI/h) σε σταθερή πίεση λειτουργίας 40 bar. Οι πιέσεις λειτουργίας που μελετήθηκαν ήταν 30, 40 και 50(bar) σε σταθερή αέρια παροχή 20 (NI/h). Κατά τον δεύτερο κύκλο πειραμάτων διεξήχθησαν πειράματα με σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας στους 370°C και ταχύτητας χώρου $\text{WHSV}=1\ (\text{h}^{-1})$. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν όμοιες με αυτούς του πρώτου κύκλου, δηλαδή η αέρια παροχή εισόδου του υδρογόνου και η πίεση λειτουργίας της μονάδας.

- **Μελέτη της κατανάλωσης υδρογόνου κατά την υδρογονοκατεργασία του μίγματος**

Ο ποσοτικός υπολογισμός της κατανάλωσης υδρογόνου πραγματοποιήθηκε μέσω της συνεχούς καταγραφής των αέριων παροχών εισόδου και εξόδου κάθε πειράματος. Από τη διαφορά τους σε συνδυασμό με την παροχή του υγρού μίγματος προέκυψε η ποσότητα H_2 ανά kg τροφοδοσίας μίγματος που καταναλίσκεται κατά την υδρογονοεπεξεργασία.

- **Μελέτη της αποδραστικοποίησης του καταλύτη ανά τακτά χρονικά διαστήματα**

Κατά τη διεξαγωγή της Α-Σειράς Πειραμάτων υπήρχαν κάποια πειράματα (Standard) τα οποία επαναλαμβάνονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα σε συγκεκριμένες συνθήκες. Τα δείγματα τα οποία ελήφθησαν, μετρήθηκαν στο εργαστήριο της Σχολής ως προς την περιεκτικότητά τους σε θείο και ελέγχθηκε κατά πόσο υπήρχε επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Η αύξηση του ποσοστού θείου στο δείγμα αποτελούσε και ένδειξη μειωμένης αποθείωσης και κατά συνέπεια ένδειξη αποδραστικοποίησης του καταλύτη.

Στα Standard πειράματα η πίεση διατηρούνταν σταθερή στα 40(bar), η ταχύτητα χώρου $\text{WHSV}=1\ (\text{h}^{-1})$ και η παροχή H_2 στα 20 (NI/h) και η θερμοκρασία 270°C .

B-Σειρά Πειραμάτων

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων σχεδιάστηκε με σκοπό την περαιτέρω υδρογονοεπεξεργασία του προϊόντος των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 310°C (Mild-

Hydrotreated HCGO) σε θερμοκρασία 370° C και κατά συνέπεια σε εντονότερες συνθήκες. Στη συνέχεια έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων των δειγμάτων που ελήφθησαν με τα αντίστοιχα πειράματα του μίγματος Heavy Coker Gasoil (HCGO) 25 wt% σε διαλύτη Diesel Auto σε θερμοκρασία 370° C.

- **Μελέτη των ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων μετά από έντονη υδρογονοεπεξεργασία του ενδιάμεσου προϊόντος (Mild-Hydrotreated HCGO)**

Για την τροφοδοσία του ενδιάμεσου προϊόντος πραγματοποιήθηκαν ξεχωριστά πειράματα αλλάζοντας όλες τις δυνατές παραμέτρους λειτουργίας. Στόχος ήταν να πραγματοποιηθούν 100 ώρες λειτουργίας της μονάδας με αυτή την τροφοδοσία. Έτσι, διατηρώντας κάθε φορά σταθερή την πίεση στα 40 (bar), την παροχή εισόδου του H_2 στα 20 (NI/h) και τη θερμοκρασία στους 370° C μελετήθηκε η επίδραση του WHSV το οποίο μεταβαλλόταν σε εύρος 0.7, 1 και 1.3 h^{-1} .

Στη συνέχεια, διατηρώντας σταθερές την παροχή εισόδου του H_2 στα 20 (NI/h), τη θερμοκρασία στους 370° C και το WHSV=1 h^{-1} μελετήσαμε την επίδραση της πίεσης στην τελική περιεκτικότητα σε θείο. Για το λόγο αυτόν πραγματοποιήθηκαν πειράματα τόσο στα 30 όσο και στα 50 (bar).

Τέλος, διατηρώντας σταθερή την πίεση στα 40 bar, τη θερμοκρασία στους 370(° C) και το WHSV=1 h^{-1} μελετήσαμε την επίδραση της παροχής H_2 στις εξής διαφορετικές τιμές 13,20 και 30(NI/h).

- **Μελέτη μεταβολής της σύστασης σε αρωματικά**

Για τη μελέτη της περιεκτικότητας σε αρωματικά ελήφθησαν δείγματα από όλα τα πειράματα για όλες τις διαφορετικές συνθήκες διεξαγωγής. Στη συνέχεια εστάλησαν για ανάλυση στο Χημείο του διυλιστηρίου Ασπροπύργου των Ελληνικών Πετρελαίων.

- **Η μεταβολή της περιεκτικότητας του Mild-Hydrotreated HCGO σε ακόρεστες ενώσεις**

Για τη μελέτη της περιεκτικότητας σε ακόρεστες ενώσεις (γραμμικές και κυκλικές) ελήφθησαν δείγματα από όλα τα πειράματα για όλες τις διαφορετικές συνθήκες διεξαγωγής. Στη συνέχεια εστάλησαν για ανάλυση στο Χημείο του διυλιστηρίου Ασπροπύργου των Ελληνικών Πετρελαίων. Η σύσταση του μίγματος σε ακόρεστες ενώσεις δίνεται από τον αριθμό βρωμίου.

- **Η εύρεση κινητικού μοντέλου για τις αντιδράσεις αποθείωσης, απαζώτωσης και κορεσμού των αλειφατικών υδρογονανθράκων**

- **Μελέτη της κατανάλωσης υδρογόνου κατά την υδρογονοκατεργασία του Mild-Hydrotreated HCGO**

Ο ποσοτικός υπολογισμός της κατανάλωσης υδρογόνου πραγματοποιήθηκε μέσω της συνεχούς καταγραφής των αέριων παροχών εισόδου και εξόδου κάθε πειράματος. Από τη διαφορά τους σε συνδυασμό με την παροχή του υγρού μίγματος προέκυψε η κατανάλωση H_2 ανά kg τροφοδοσίας Mild-Hydrotreated HCGO που καταναλίσκεται κατά την υδρογονοεπεξεργασία.

- Μελέτη της αποδραστικοποίησης του καταλυτή ανά τακτά χρονικά διαστήματα

Κατά τη διεξαγωγή της Β-Σειράς Πειραμάτων, όπως και στην προηγούμενη σειρά, υπήρχαν κάποια πειράματα (Standard) τα οποία επαναλαμβάνονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα σε συγκεκριμένες συνθήκες. Τα δείγματα τα οποία ελήφθησαν μετρήθηκαν στο εργαστήριο της Σχολής ως προς την περιεκτικότητά τους σε θείο και ελέγχθηκε κατά πόσο υπήρχε επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Η αύξηση του ποσοστού θείου στο δείγμα αποτελούσε και ένδειξη μειωμένης αποθείωσης και κατά συνέπεια ένδειξη αποδραστικοποίησης του καταλυτή.

Στα Standard πειράματα η πίεση διατηρούνταν σταθερή στα 40(bar), η θερμοκρασία στους 370° C, η ταχύτητα χώρου WHSV=1 (h^{-1}) και η παροχή H_2 στα 20 (Nl/h).

8.5.3 Λεπτομέρειες Διεξαγωγής Πειραμάτων

Ανεξαρτήτως των συνθηκών διεξαγωγής, τα πειράματα ξεκινούσαν σύμφωνα με το πρωτόκολλο εκκίνησης και τερματίζονταν σύμφωνα με το πρωτόκολλο τερματισμού (επισυνάπτονται στο παράρτημα). Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με την ίδια φόρτωση καταλυτή $NiMo/\gamma-Al_2O_3$. Ο καταλυτής φορτώθηκε από εμάς πριν από την πραγματοποίηση όλων των πειραμάτων και ακολουθήθηκε η διαδικασία θείωσης όπως αναφέρθηκε ήδη.

Το μίγμα Heavy Coker Gasoil (HCGO) 25 wt% σε διαλύτη Diesel Auto παρασκευάστηκε στο εργαστήριο της Σχολής. Οι πρώτες ύλες προμηθεύτηκαν από τα ΕΛ.ΠΕ. διηλυστήριο Ελευσίνας. Συγκεκριμένα, το HCGO προέρχεται από τη μονάδα του Flexi-Coker του διηλυστήριου Ελευσίνας, ενώ το Diesel Auto είναι αδρανές αποθειωμένο εμπορικό καύσιμο.

Για τη Β-Σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα προϊόντα της πρώτης σειράς Mild-Hydrotreated HCGO/Diesel Auto στους 310° C.

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 8.2: Ιδιότητες του μείγματος HCGO-Diesel Auto (25%), ανάλυση του Χημείου των ΕΛ.ΠΕ., διηλυστήριο Ασπροπύργου Α.Ε.

Μετρήσεις Συγκέντρωσης Θείου C_s

Οι μετρήσεις της συγκέντρωσης θείου στα δείγματα είναι το σημαντικότερο κομμάτι της εργασίας αυτής, καθώς αποτελούν τη βάση για την εξαγωγή του κινητικού μοντέλου της αποθείωσης όπως και της ανάλυσης λόγω του H_2 και H_2S .

Μετά από 6-7 h λειτουργίας της μονάδας ξεκινούσε η δειγματοληψία. Για κάθε πειραματική ημέρα λαμβάνονταν 3-4 δείγματα ανά μισή ή μία ώρα. Παρατηρήθηκε ότι στα δείγματα υπήρχε επιπλέον διαλυμένη ποσότητα H_2S η οποία επηρέαζε τις μετρήσεις λόγω επανασηματισμού ενώσεων θείου (recombination). Για το λόγο αυτό, τα δείγματα ξεπλένονταν με υδατικό διάλυμα $NaOH$ 3M. Με τον τρόπο αυτό επιταχύνεται η απομάχρυνση του H_2S προς παραγωγή στερεού ιζήματος Na_2S . Έτσι στο τελικό δείγμα παρουσιάζονται δύο φάσεις, στο κάτω μέ-

ρος 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 απομακρυνθεί.

Στη συνέχεια κάθε δείγμα μετριέται ως προς την περιεκτικότητα του σε θείο 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.

Κεφάλαιο 9

Αποτελέσματα Πειραμάτων

9.1 Γενικές Σχέσεις

Για τους υπολογισμούς των κινητικών μοντέλων της αποθείωσης χρησιμοποιήθηκαν οι σχέσεις που προκύπτουν από το ισοζύγιο μάζας για την κατανάλωση θείου. Αντίστοιχα, για το κινητικό μοντέλο της απαζώωσης χρησιμοποιήθηκε και πάλι το ισοζύγιο μάζας για αντίδραση πρώτης τάξης. Για την εφαρμογή των ισοζυγίων μάζας πρέπει να ληφθούν υπόψη οι παρακάτω παραδοχές:

- Θεώρηση εμβολικής ροής, επομένως δεν ελήφθησαν υπόψη φαινόμενα αξονικής διασποράς
- Θεώρηση ισοθερμοκρασιακής λειτουργίας του αντιδραστήρα
- 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 δεύτερου
- Θεώρηση σταθερών τιμών k_{H_2S} και k_{H_2} κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης

Έτσι για έναν ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα εμβολικής ροής ισχύει:

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

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

$$\Rightarrow -dF_A = (r_{HDS} \times dm_{cat})$$

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

$$-dC_s = \frac{(r_{HDS} \times dm_{cat})}{m_{feed}}$$

Όμως για το ρυθμό της αποθείωσης ισχύει ότι:

$$r_{HDS} = -k_{HDS} \times P_{H_2} \times C_s^n$$

και:

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

- r_{HDS} : ρυθμός αποθείωσης ($\frac{ppm \times g_{feed}}{h \times g_{cat}}$)
- m_{cat} : μάζα καταλύτη (g_{cat})
- m_{feed} : παροχή υγρής τροφοδοσίας ($\frac{g_{feed}}{h}$)
- C_s : τελική συγκέντρωση θείου (ppm)
- k_{HDS} : κινητική σταθερά υδρογονοαποθείωσης ($\frac{g_{feed} \times ppm^{(n-1)}}{h \times g_{cat} \times bar}$)
- 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:

$$-dC_s = \frac{-k_{HDS} \times P_{H_2} \times C_s^n \times dm_{cat}}{m_{feed}}$$

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:

$$\frac{1}{C_{s,out}^{n-1}} - \frac{1}{C_{s,in}^{n-1}} = (n-1) \times k_{HDS} \times \frac{1}{WHSV} \times P_{H_2}$$

9.1.1 Αποθείωση

Για τη μελέτη της τάξης της αντίδρασης αποθείωσης και απαζώτωσης χρησιμοποιήθηκε το μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει η παραπάνω σχέση. Συγκεκριμένα, για την εύρεση της τάξης της αντίδρασης αποθείωσης κατά την υδρογονοεπεξεργασία του HCGO και στη συνέχεια του Mild-Hydrotreated HCGO αρχικά μελετήθηκε και αποδείχθηκε ότι δεν ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης. Με δεδομένο ότι όλα τα παραπάνω πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή πίεση 40 bar, η παραπάνω σχέση μπορεί να μετασχηματιστεί στην ακόλουθη συνεπτυγμένη μορφή:

$$\frac{1}{C_{s,out}^{n-1}} - \frac{1}{C_{s,in}^{n-1}} = (n-1) \times k_{HDS} \times \frac{1}{WHSV}$$

Στην οποία ο όρος της πίεσης του υδρογόνου έχει προσαρτηθεί στην κινητική παράμετρο k_{HDS} .

9.1.2 Απαζώτωση

Για την εύρεση της τάξης των αντιδράσεων απαζώτωσης και κορεσμού των αλειφατικών ενώσεων, κατά την υδρογονοεπεξεργασία του μίγματος HCGO/Diesel Auto και στη συνέχεια του Mild-Hydrotreated HCGO, μελετήθηκε το ακόλουθο μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει αντιδράσεις πρώτης τάξης:

$$\ln\left(\frac{C_{in}}{C_{out}}\right) = k \times \frac{1}{WHSV} \times P_{H_2}$$

Το παραπάνω μαθηματικό μοντέλο αναφέρεται σε αντιδράσεις πρώτης τάξης για τις οποίες ο ρυθμός της αντίδρασης έχει τη μορφή:

$$r = -k \times P_{H_2} \times C$$

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 εξίσωση μπορεί να μετασχηματιστεί στην ακόλουθη συνεπτυγμένη μορφή:

$$\ln\left(\frac{C_{in}}{C_{out}}\right) = k \times \frac{1}{WHSV}$$

9.1.3 Ενέργεια Ενεργοποίησης

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

$$k = k_0 \times \exp\left(-\frac{E_a}{R \times T}\right)$$

Από την εξίσωση του Arrhenius ισχύει ότι η κινητική σταθερά του ρυθμού μιας αντίδρασης 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.

9.2 Α'-Σειρά Πειραμάτων

9.2.1 Αποθείωση

Στους επόμενους πίνακες παρουσιάζονται τα πειράματα αποθείωσης HCGO/Diesel Auto για υδρογονοεπεξεργασία της πρώτης σειράς τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή του κινητικού μοντέλου. Τα πειράματα αυτά, διεξήχθησαν σε σταθερή πίεση 40(bar) και την παροχή εισόδου του H_2 στα 20(Nl/h). Σε καθέναν από τους πίνακες παρουσιάζονται τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε κάθε θερμοκρασία.

Γνωρίζοντας τις συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου της τροφοδοσίας και του προϊόντος αντίστοιχα, και γνωρίζοντας ακόμα το WHSV και P_{H_2} του κάθε πειράματος επιχειρήθηκε να βρεθεί η τάξη της αντίδρασης μέσω της εξίσωσης:

$$\frac{1}{C_{s,out}^{n-1}} - \frac{1}{C_{s,in}^{n-1}} = (n-1) \times k_{HDS} \times \frac{1}{WHSV}$$

Οι υπολογισμοί αυτοί έγιναν με προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων στην παραπάνω εξίσωση και επιλογή της βέλτιστης τιμής n, που είναι και η τιμή της τάξης της αντίδρασης αποθείωσης. Η τάξη της αντίδρασης για θερμοκρασία 310° C είναι λοιπόν 2,4 και η κινητική σταθερά $10^{-5} \left(\frac{ppm^{-1.4} \times gr_{feed}}{bar \times gr_{cat}}\right)$. Για τους 370° C και 380° C η τάξη της αντίδρασης είναι 1,2 ενώ οι κινητικές σταθερές $0,63 \left(\frac{ppm^{-0.2} \times gr_{feed}}{bar \times gr_{cat}}\right)$ και $0,86 \left(\frac{ppm^{-0.2} \times gr_{feed}}{bar \times gr_{cat}}\right)$ αντίστοιχα. Τα διαγράμματα που ακολουθούν απεικονίζουν την επαλήθευση των παραπάνω υπολογισμών για την τάξη και τις κινητικές σταθερές.

Πίνακας 9.1: Συγκενρωτικός πίνακας των πειραμάτων της πρώτης σειράς που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της τάξης της αντίδρασης αποθείωσης για θερμοκρασία 310° C

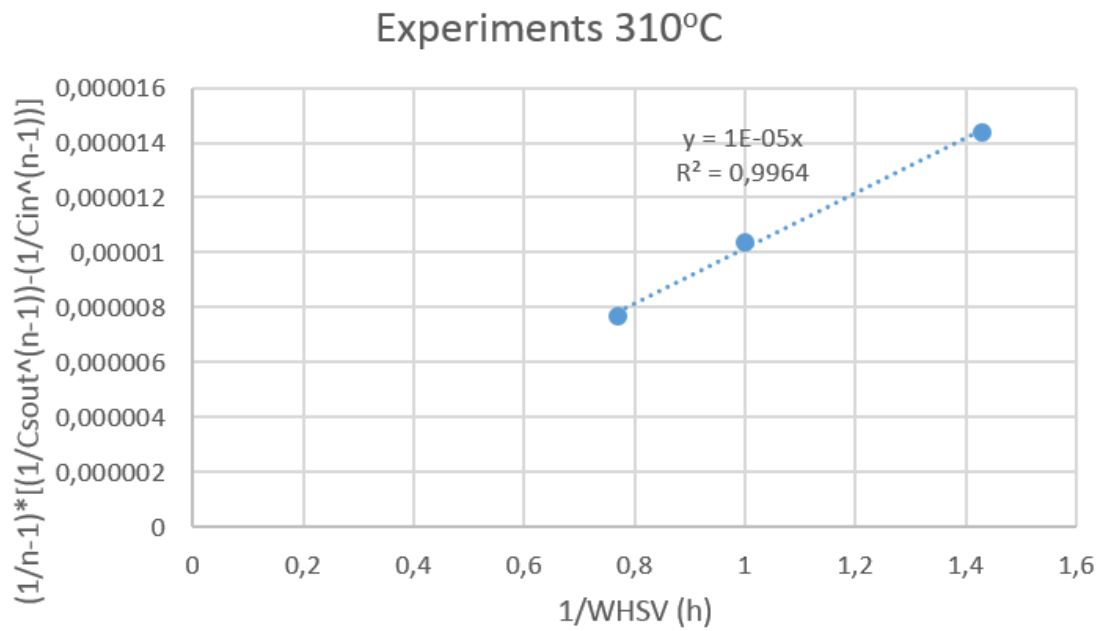
A/A	Ημερομηνία	Τροφοδοσία	T (° C)	P (bar)	WHSV	Αέρια Παροχή (Nl/h)	Θείο C_s (ppm)
1	22/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1	20	2328,86
3	24/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	0,7	20	1942,41
4	25/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1,3	20	2717,57
2	23/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1	20	2314,62
5	28/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1	20	2362,36
8	31/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1	20	2382,38
7	8/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1	20	2328,79
14	9/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1,3	20	2711,25
15	10/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1,3	20	2708,5
16	11/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1,3	20	2712,18
16	12/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1	20	2350,09

Πίνακας 9.2: Συγκενρωτικός πίνακας των πειραμάτων της πρώτης σειράς που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της τάξης της αντίδρασης αποθείωσης για θερμοκρασία 370° C

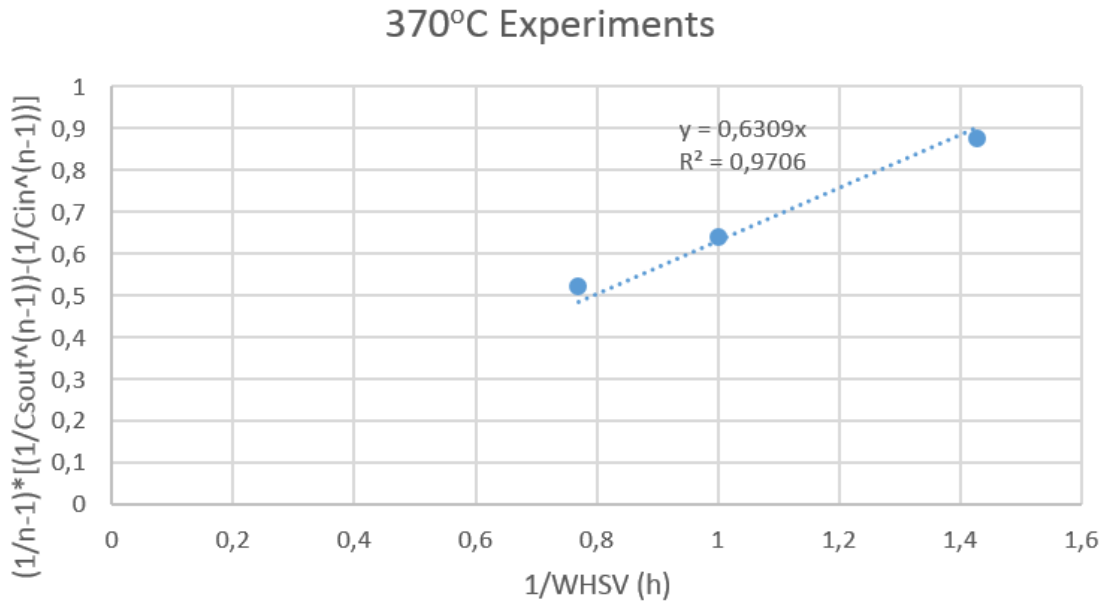
A/A	Ημερομηνία	Τροφοδοσία	T (° C)	P (bar)	WHSV	Αέρια Παροχή (Nl/h)	Θείο C_s (ppm)
30	16/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	1	20	399,92
33	21/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	0,7	20	192,89
34	22/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	1,3	20	603,17

Πίνακας 9.3: Συγκενρωτικός πίνακας των πειραμάτων της πρώτης σειράς που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της τάξης της αντίδρασης αποθείωσης για θερμοκρασία 380° C

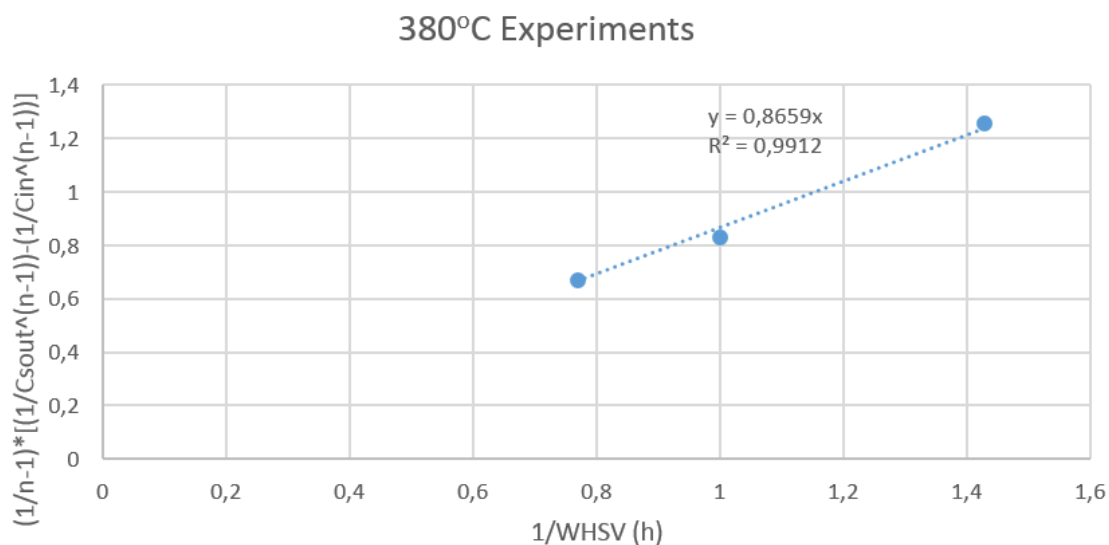
A/A	Ημερομηνία	Τροφοδοσία	T (° C)	P (bar)	WHSV	Αέρια Παροχή (Nl/h)	Θείο C_s (ppm)
43	6/11/2014	HCGO/Diesel Auto	380	40	1	20	219,30
40	3/11/2014	HCGO/Diesel Auto	380	40	0,7	20	71,75
41	4/11/2014	HCGO/Diesel Auto	380	40	1,3	20	360,35



Σχήμα 9.1: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης αποθείωσης για 310° C



Σχήμα 9.2: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης αποθείωσης για 370° C



Σχήμα 9.3: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης αποθείωσης για 380° C

Επειδή το εύρος των θερμοκρασιών είναι πολύ μεγάλο παρατηρείται ότι η τάξη της αντίδρασης αλλάζει με την αύξηση της θερμοκρασίας καθώς αλλάζει και το είδος των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Για το λόγο αυτό, για τα πειράματα σε θερμοκρασία 310° C, θα γίνει σύγκριση με τα αντίστοιχα πειράματα στους 270° C και 290° C από τα πειράματα προηγούμενης εργασίας ως προς την τάξη της αντίδρασης και τις κινητικές σταθερές. Για τα πειράματα εκείνα λοιπόν, η τάξη αντίδρασης είναι 2.4, ενώ οι κινητικές σταθερές είναι $2.00 \times 10^{-6} \left(\frac{\text{ppm}^{-1.4} \times \text{gr}_{\text{feed}}}{\text{bar} \times \text{gr}_{\text{cat}}} \right)$ για τη θερμοκρασία λειτουργίας 270° C και $6.00 \times 10^{-6} \left(\frac{\text{ppm}^{-1.4} \times \text{gr}_{\text{feed}}}{\text{bar} \times \text{gr}_{\text{cat}}} \right)$ για τη θερμοκρασία λειτουργίας 290° C αντίστοιχα. Rizopoulos [2014]

Από τη σύγκριση αυτή, είναι φανερό πως η τάξη της αντίδρασης για θερμοκρασίες από 270-310° C είναι της τάξεως του $n=2,4$ ενώ για θερμοκρασίες 370-380° C η τάξη της αντίδρασης είναι $n=1,2$.

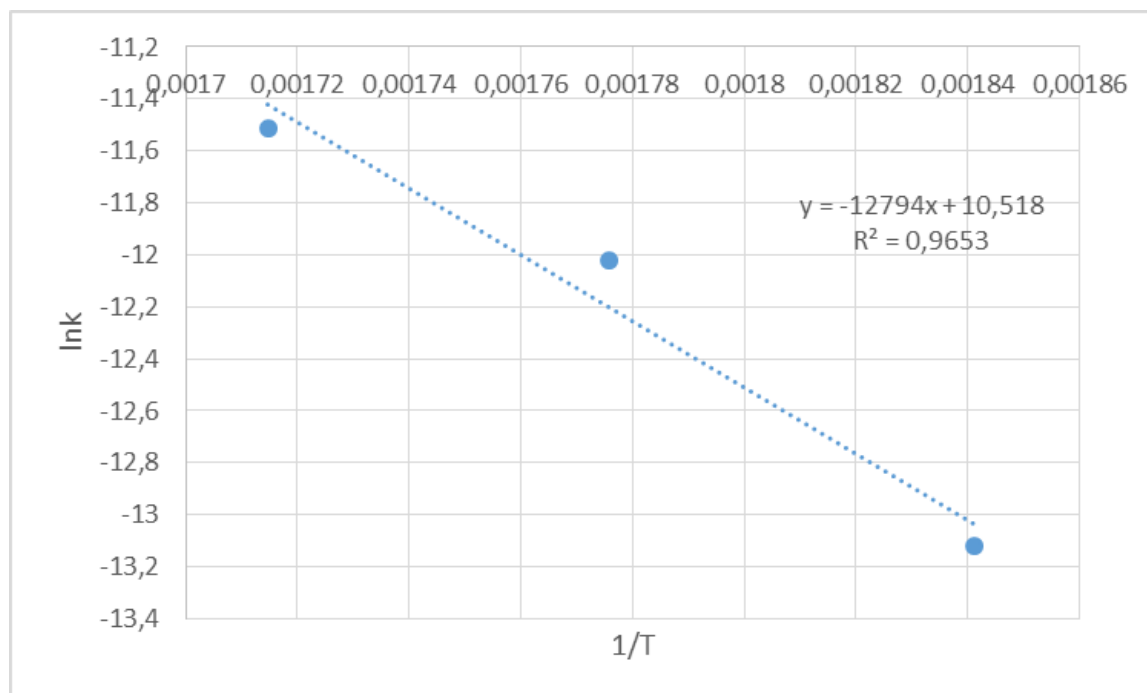
9.2.2 Ενέργεια Ενεργοποίησης Αποθείωσης

Αφού έχει υπολογιστεί η τάξη της αντίδρασης αποθείωσης του μίγματος HCGO/Diesel Auto για υδρογονοεπεξεργασία, κατέστη δυνατό στη συνέχεια να γίνει και ο υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της αποθείωσης (Ea) από την εξίσωση του Arrhenius. Επειδή η τιμή της τάξης της αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης έλαβε δύο διαφορετικές τιμές θα υπολογιστούν και δύο διαφορετικές ενέργειες ενεργοποίησης, μία για κάθε θερμοκρασιακό εύρος. Για τους υπολογισμούς αυτούς χρησιμοποιήθηκαν και πάλι τα δεδομένα της προηγούμενη διπλωματικής εργασίας. (συμβολίζονται με *) [Rizopoulos, 2014]

Από τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα της γραμμικοποιημένης μορφής της εξίσωσης Arrhenius.

Πίνακας 9.4: Δεδομένα Εξίσωσης Arrhenius για 270-310° C

	k1* (270° C)	k2* (290° C)	k3 (310° C)
$k \left(\frac{ppm^{-1.4} \times gr_{feed}}{bar \times gr_{cat}} \right)$	0,000002	0,000006	0,00001
lnk	-13,1224	-12,0238	-11,5129
T (° C)	270	290	310
1/T (K ⁻¹)	0,001841	0,001776	0,001715



Σχήμα 9.4: Διάγραμμα Arrhenius της αντίδρασης αποθείωσης HCGO/Diesel Auto για υδρογονοεπεξεργασία 270-310° C

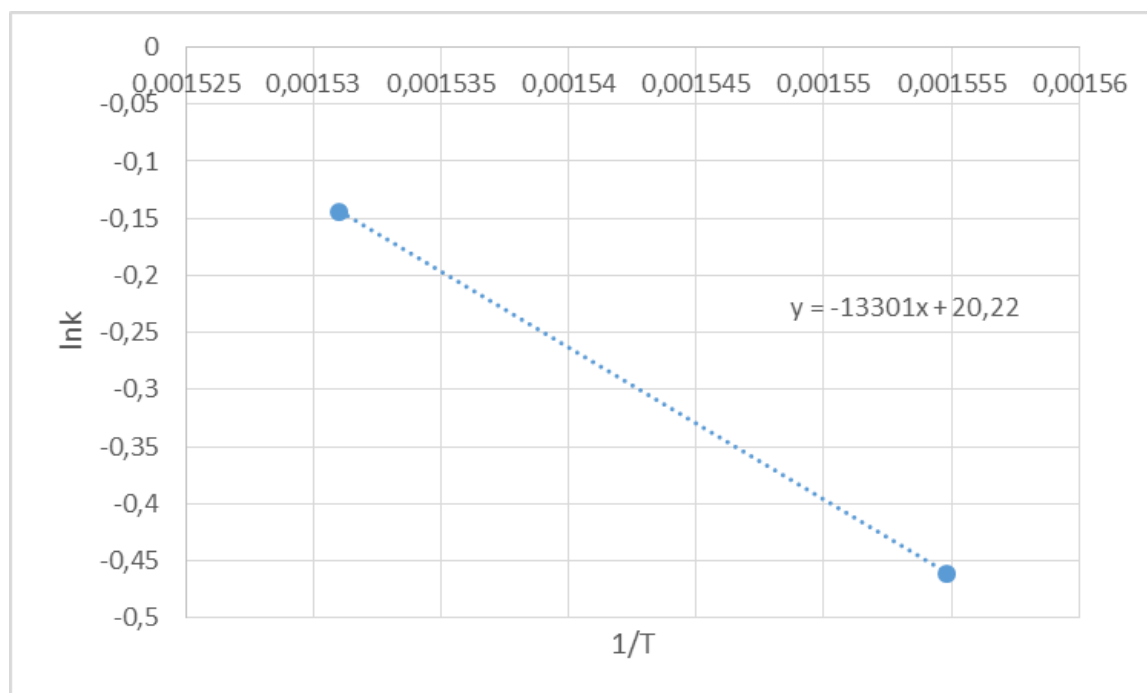
Για τις υψηλές θερμοκρασίες και τάξη αντίδρασης n=1,2 θα γίνει χρήση των δεδομένων του παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 9.5: Δεδομένα Εξίσωσης Arrhenius για 370-380° C

	k4 (370)	k5 (380)
$k \left(\frac{ppm^{-0.2} \times gr_{feed}}{bar \times gr_{cat}} \right)$	0,63	0,87
lnk	-0,46061	-0,14399
T (° C)	370	380
1/T (K ⁻¹)	0,001555	0,001531

Και πάλι από τα αποτελέσματα των υπολογισμών του παραπάνω πίνακα προκύπτει το πα-

ρακάτω διάγραμμα της γραμμικοποιημένης μορφής της εξίσωσης Arrhenius.



Σχήμα 9.5: Διάγραμμα Arrhenius της αντίδρασης αποθείωσης HCGO/Diesel Auto για υδρογονοεπεξεργασία 370-380° C

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα για την ενέργεια ενεργοποίησης:

Πίνακας 9.6: Ενέργεια ενεργοποίησης αντίδρασης αποθείωσης για την πρώτη σειρά πειραμάτων

Εύρος Θερμοκρασίας(° C)	Τροφοδοσία	Τάξη Αντίδρασης	Ενέργεια Ενεργοποίησης Ea (kcal)
270-310	HCGO/Diesel Auto	2,4	25,42
370-380	HCGO/Diesel Auto	1,2	26,43

9.2.3 Σύνθετο Κινητικό Μοντέλο 1

Όπως ήδη αποδείχθηκε οι αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης δεν ακολουθούν κινητική 1ης τάξης τόσο σε θερμοκρασίες 310° C όσο και 370° C. Το σύνθετο αυτό μοντέλο σκοπό έχει να μελετηθεί η επίδραση της παρουσίας H_2 και H_2S στο ρυθμό της αντίδρασης αποθείωσης. Το μοντέλο περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$r_{HDS} = \frac{k_o \times \exp\left(-\frac{E_a}{R \times T}\right) \times P_{H_2}^a \times C^n}{1 + K_{H_2S} \times P_{H_2S} + K_{H_2} \times P_{H_2}}$$

Όπου η κινητική σταθερά υδρογονοαποθείωσης δίνεται από τις 2 παρακάτω διαφορετικές

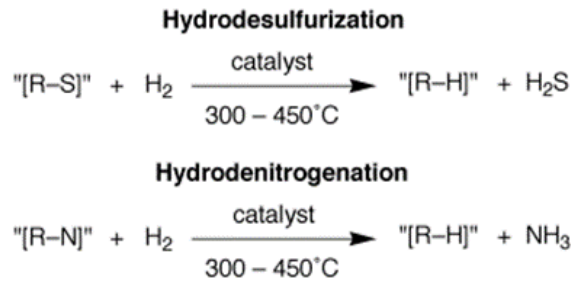
σχέσεις. Η πρώτη, προκύπτει από το ισοζύγιο μάζας για ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα εμβολικής ροής:

$$k_{HDS} = \frac{(\frac{1}{C_{s,i}^{n-1}} - \frac{1}{C_{s,o}^{n-1}}) \times WHSV}{(n-1) \times P_{H_2}}$$

Ενώ η δεύτερη, περιλαμβάνει τόσο την σταθερά προσρόφησης υδροθείου, k_{H_2S} , όσο και την σταθερά προσρόφησης υδρογόνου, k_{H_2} ενώ για να επιτευχθεί μεγαλύτερη ακρίβεια στους υπολογισμούς στον αριθμητή έχει τοποθετηθεί και η τάξη της αντίδρασης του υδρογόνου, α_{H_2} . Όπως θα αποδειχθεί στη συνέχεια ο όρος αυτός ουσιαστικά είναι αμελητέος:

$$k'_{HDS} = \frac{k_o \times \exp(-\frac{E_a}{R \times T}) \times P_{H_2}^{\alpha}}{1 + K_{H_2S} \times P_{H_2S} + K_{H_2} \times P_{H_2}}$$

Στη συνέχεια, υπολογίστηκαν πόσα (mol/h) H_2S 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 H_2S για κάθε διαφορετικό πείραμα:



Σχήμα 9.6: Γενική μορφή χημικής εξίσωσης υδρογονοαποθείωσης και υδρογονοαπαζώτωσης

Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα των παραπάνω πειραμάτων, για τη μελέτη ανάλυσης, δημιουργήθηκαν, με τη βοήθεια των παρακάτω σχέσεων, 4 λόγοι k_i/k_j και 4 λόγοι k_i'/k_j' αντίστοιχα για κάθε θερμοκρασία:

$$\frac{k_{i,HDS}}{k_{j,HDS}} = \frac{(\frac{1}{C_{s,i}^{n-1}} - \frac{1}{C_{s,o}^{n-1}}) \times WHSV_i \times P_{j,H_2}}{(\frac{1}{C_{s,j}^{n-1}} - \frac{1}{C_{s,o}^{n-1}}) \times WHSV_j \times P_{i,H_2}}$$

$$\frac{k'_i}{k'_j} = \frac{(1 + K_{H_2S} \times P_{j,H_2S} + K_{H_2} \times P_{j,H_2}) \times P_{i,H_2}^{\alpha}}{(1 + K_{H_2S} \times P_{i,H_2S} + K_{H_2} \times P_{i,H_2}) \times P_{j,H_2}^{\alpha}}$$

Οι υπολογισμοί της σταθεράς προσρόφησης του υδροθείου καθώς και της τάξης της πίεσης υδρογόνου σε κάθε θερμοκρασία, προέκυψαν από τους παραπάνω λόγους ύστερα από βελτιστοποίηση 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} , k_{H_2} και α_{H_2} . Οι υπολογισμοί φαίνονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 9.7: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για το κινητικό μοντέλο 1

Conditions											
A/A	Ημερομηνία	Feed	Temperature (° C)	Pressure (bar)	WHSV (h ⁻¹)	Liquid Flow (g/h)	Gas Flow (NI/h)	C _S (ppm)	y _{H₂S}	p _{H₂}	p _{H₂S}
9	2/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1	39,27	20	2350	0,0054	40	0,21599
11	4/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	30	1	39,6	20	2548,95	0,005172	30	0,155162
10	3/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	50	1	39,42	20	2319,87	0,005461	50	0,27307
9	2/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1	39,27	20	2350	0,0054	40	0,21599
6	29/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1	40,2	13	2553,64	0,005243	40	0,20974
7	30/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1	40,8	30	2194,3	0,005829	40	0,233151
31	17/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	1	40,34	20	399,92	0,008261	40	0,33046
37	29/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	30	1	40	20	528,13	0,008016	30	0,240475
35	23/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	50	1	40,02	20	310,22	0,00832	50	0,416004
31	17/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	1	40,34	20	399,92	0,008261	40	0,33046
32	20/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	1	40,3	13	485,79	0,008134	40	0,32537
29	15/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	1	40	30	376,23	0,008225	40	0,329003

Πίνακας 9.8: Διαφορές Λόγων k_i/k_j για θερμοκρασία 310° C

k_1/k_2		k'_1/k'_2		ABS	
k1/k2	0,7139211	k1'/k2'	0,951674	(k1/k2)-(k1'/k2')	0,237753
k1/k3	1,280179	k1'/k3'	1,045868	(k1/k3)-(k1'/k3')	0,234311
				Sum ABS	0,472064
k1/k4	0,9880187	k1'/k4'	0,995903	(k1/k4)-(k1'/k4')	0,007885
k1/k5	1,0112465	k1'/k5'	1,011247	(k1/k5)-(k1'/k5')	8,16E-13
				Sum ABS	0,007885

Πίνακας 9.9: Διαφορές Λόγων k_i/k_j για θερμοκρασία 370° C

k_1/k_2		k'_1/k'_2		ABS	
k1/k2	0,7368517	k1'/k2'	0,960608	(k1/k2)-(k1'/k2')	0,223757
k1/k3	1,2643287	k1'/k3'	1,037884	(k1/k3)-(k1'/k3')	0,226444
					0,450201
k1/k4	0,9982724	k1'/k4'	0,998272	(k1/k4)-(k1'/k4')	2,76E-11
k1/k5	1,0005578	k1'/k5'	0,999505	(k1/k5)-(k1'/k5')	0,001052
				Sum ABS	0,001052

Πίνακας 9.10: Μεταβολή της τιμής της σταθεράς προσρόφησης του H_2S και H_2 και της τάξης αντίδρασης του H_2 συναρτήσει της T για το κινητικό μοντέλο 2

Temperature	310° C	370° C
k_{H_2} (bar^{-1})	0,0010259	0,001038
k_{H_2S} (bar^{-1})	0,79	0,40
a	0	0
n	2,4	1,2

Παρατηρείται από τον παραπάνω πίνακα ότι η τάξη της η μερική πίεση του υδρογόνου λαμβάνει την τιμή 1. Δηλαδή η ανάσχεση του ρυθμού υδρογονοαποθείωσης λόγω της παρουσίας H_2 εκφράζεται από τη σταθερά προσρόφησης H_2 , δηλαδή την k_{H_2} .

9.2.4 Σύνθετο Κινητικό Μοντέλο 2

Το σύνθετο αυτό μοντέλο αναφέρεται στην κινητική της αποθείωσης κατά την υδρογονοκατεργασία του μίγματος HCGO/Diesel Auto. Σε αυτήν την ενότητα επιχειρείται και πάλι μια διερεύνηση της ανάσχεσης του ρυθμού της αποθείωσης τόσο λόγω της παρουσίας H_2S από τα προϊόντα όσο και από το H_2 . Το μοντέλο που μελετήθηκε αναφέρεται σε αντίδραση πολλαπλής τάξης και έχει την ακόλουθη εξίσωση:

$$r_{HDS} = \frac{k_o \times \exp\left(-\frac{E_{a_o}}{R \times T}\right) \times P_{H_2}^a \times C^n}{1 + K_{H_2S} \times P_{H_2S}}$$

όπου η κινητική σταθερά υδρογονοαποθείωσης είναι:

$$k_{HDS} = \frac{k_o \times \exp\left(-\frac{E_{a_o}}{R \times T}\right) \times P_{H_2}^a}{1 + K_{H_2S} \times P_{H_2S}}$$

Το παραπάνω κινητικό μοντέλο εισάγει στον όρο της κινητικής σταθεράς υδρογονοαποθείωσης την τάξη αντίδρασης του υδρογόνου, a_{H_2} , ενώ παράλληλα αμελεί τη σταθερά προσρόφησης του υδρογόνου στον παρονομαστή της σχέσης.

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

$$k_{HDS} = \frac{(\frac{1}{C_{s,i}^{n-1}} - \frac{1}{C_{s,o}^{n-1}}) \times WHSV}{(n-1) \times P_{H_2}}$$

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.

Πίνακας 9.11: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για το κινητικό μοντέλο 2

Conditions											
A/A	Ημερομηνία	Feed	Temp. (° C)	Press. (bar)	WHSV(h^{-1})	Liquid Flow (g/h)	Gas Flow (NL/h)	C_S (ppm)	y_{H_2S}	P_{H_2}	P_{H_2S}
9	2/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1	39,27	20	2350	0,0054	40	0,21599
11	4/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	30	1	39,6	20	2548,95	0,005172	30	0,155162
10	3/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	50	1	39,42	20	2319,87	0,005461	50	0,27307
9	2/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1	39,27	20	2350	0,0054	40	0,21599
6	29/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1	40,2	13	2553,64	0,005243	40	0,20974
7	30/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1	40,8	30	2194,3	0,005829	40	0,233151
31	17/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	1	40,34	20	399,92	0,008261	40	0,33046
37	29/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	30	1	40	20	528,13	0,008016	30	0,240475
35	23/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	50	1	40,02	20	310,22	0,00832	50	0,416004
31	17/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	1	40,34	20	399,92	0,008261	40	0,33046
32	20/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	1	40,3	13	485,79	0,008134	40	0,32537
29	15/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	1	40	30	376,23	0,008225	40	0,329003

Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα των παραπάνω πειραμάτων, για τη μελέτη ανάλυσης, δημιουργήθηκαν, με τη βοήθεια των παρακάτω σχέσεων, οι 4 λόγοι k_i/k_j και 4 λόγοι k'_i/k'_j αντίστοιχα για κάθε θερμοκρασία:

$$\frac{k_{i,HDS}}{k_{j,HDS}} = \frac{(\frac{1}{C_{s,i}^{n-1}} - \frac{1}{C_{s,o}^{n-1}}) \times WHSV_i \times P_{j,H_2}}{(\frac{1}{C_{s,j}^{n-1}} - \frac{1}{C_{s,o}^{n-1}}) \times WHSV_j \times P_{i,H_2}}$$

και

$$\frac{k'_i}{k'_j} = \frac{(1 + K_{H_2S} \times P_{j,H_2S}) \times P_{i,H_2}^a}{(1 + K_{H_2S} \times P_{i,H_2S}) \times P_{j,H_2}^a}$$

Οι υπολογισμοί της σταθεράς προσρόφησης του υδροθείου καθώς και της τάξης αντίδρασης της πίεσης υδρογόνου προέκυψε από τους παραπάνω λόγους ύστερα από βελτιστοποίηση 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 α_{H_2} . Οι υπολογισμοί φαίνονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 9.12: Διαφορές Λόγων k_i/k_j για θερμοκρασία 310° C

k_1/k_2		k'_1/k'_2		ABS	
k1/k2	0,71	k1'/k2'	0,960404	(k1/k2)-(k1'/k2')	0,246483
k1/k3	1,28	k1'/k3'	1,037183	(k1/k3)-(k1'/k3')	0,242996
k1/k4	0,98	k1'/k4'	0,995903	(k1/k4)-(k1'/k4')	0,007885
k1/k5	1,01	k1'/k5'	1,011247	(k1/k5)-(k1'/k5')	4,97E-10
				Sum ABS	0,007885

Πίνακας 9.13: Διαφορές Λόγων k_i/k_j για θερμοκρασία 370° C

k_1/k_2		k'_1/k'_2		ABS	
k1/k2	0,7368517	k1'/k2'	0,969464	(k1/k2)-(k1'/k2')	0,232612
k1/k3	1,2643287	k1'/k3'	1,029029	(k1/k3)-(k1'/k3')	0,235299
k1/k4	0,9982724	k1'/k4'	0,998272	(k1/k4)-(k1'/k4')	1,03E-07
k1/k5	1,0005578	k1'/k5'	0,999505	(k1/k5)-(k1'/k5')	0,001052
				Sum ABS	0,001052

Πίνακας 9.14: Μεταβολή της τιμής της σταθεράς προσρόφησης του H₂S και της τάξης αντίδρασης του H₂ συναρτήσει της T για το κινητικό μοντέλο 2

Temperature	310° C	370° C
a	0,0009775	1E-05
k_{H_2S} ((bar ⁻¹))	0,76	0,38

9.2.5 Απαζώτωση

Όσον αφορά την απαζώτωση, θεωρήθηκε ότι ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης. Γνωρίζοντας τις εκάστοτε συγκεντρώσεις εξόδου C_{out} (από τα πειραματικά αποτελέσματα), το C_{in} (για κάθε τροφοδοσία), το χώρο χρόνου αντιδραστήρα (WHSV) και την πίεση υδρογόνου (P_{H_2}) για κάθε θερμοκρασία. Η εξίσωση για κινητική πρώτης τάξης έχει περιγραφεί ήδη και είναι η παρακάτω:

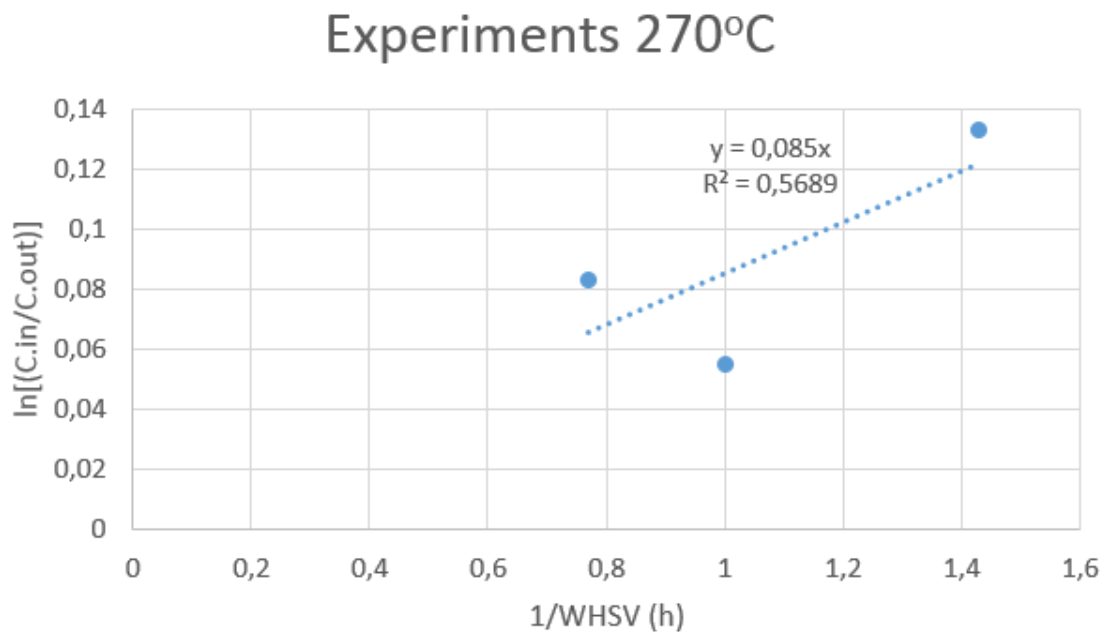
$$\ln\left(\frac{C_{in}}{C_{out}}\right) = k \times \frac{1}{WHSV} \times P_{H_2}$$

Ακολουθεί ο πίνακας με τα πρωτογενή αποτελέσματα από τις μετρήσεις της περιεκτικότητας σε άζωτο στα δείγματα που ελήφθησαν για κάθε θερμοκρασία.

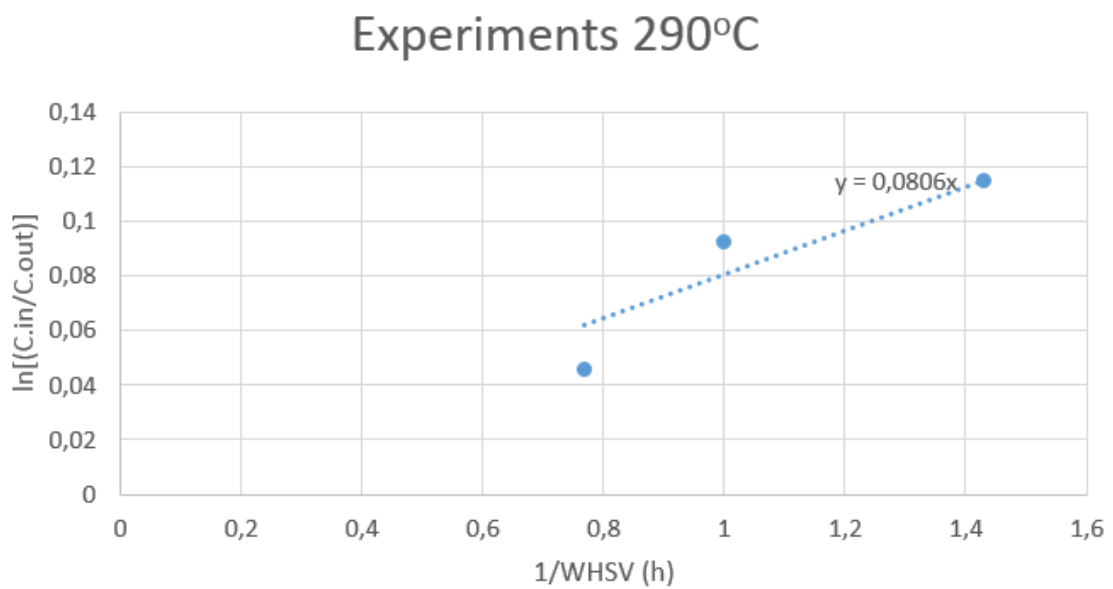
Πίνακας 9.15: Συγκεντρωτικός πίνακας των πειραμάτων της πρώτης σειράς που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της τάξης των αντιδράσεων απαζώτωσης

A/A	Ημερομηνία	Τροφοδοσία	T (° C)	P (bar)	WHSV (h^{-1})	Αέρια Παροχή (NI/h)	Άζωτο C_N (mg/kg)
-	22/7/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	20	1261,0
-	24/7/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	0,7	20	1166,0
-	25/7/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	1,3	20	1226,0
-	16/10/2014	HCGO/Diesel Auto	290	40	1	20	1214,0
-	21/10/2014	HCGO/Diesel Auto	290	40	0,7	20	1187,0
-	22/10/2014	HCGO/Diesel Auto	290	40	1,3	20	1272,3
1	22/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1	20	1097,0
3	24/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	0,7	20	1075,0
4	25/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1,3	20	1178,0
30	16/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	1	20	627,0
33	21/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	0,7	20	606,0
34	22/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	1,3	20	495,0
43	6/11/2014	HCGO/Diesel Auto	380	40	1	20	543,0
40	3/11/2014	HCGO/Diesel Auto	380	40	0,7	20	515,0
41	4/11/2014	HCGO/Diesel Auto	380	40	1,3	20	300,0

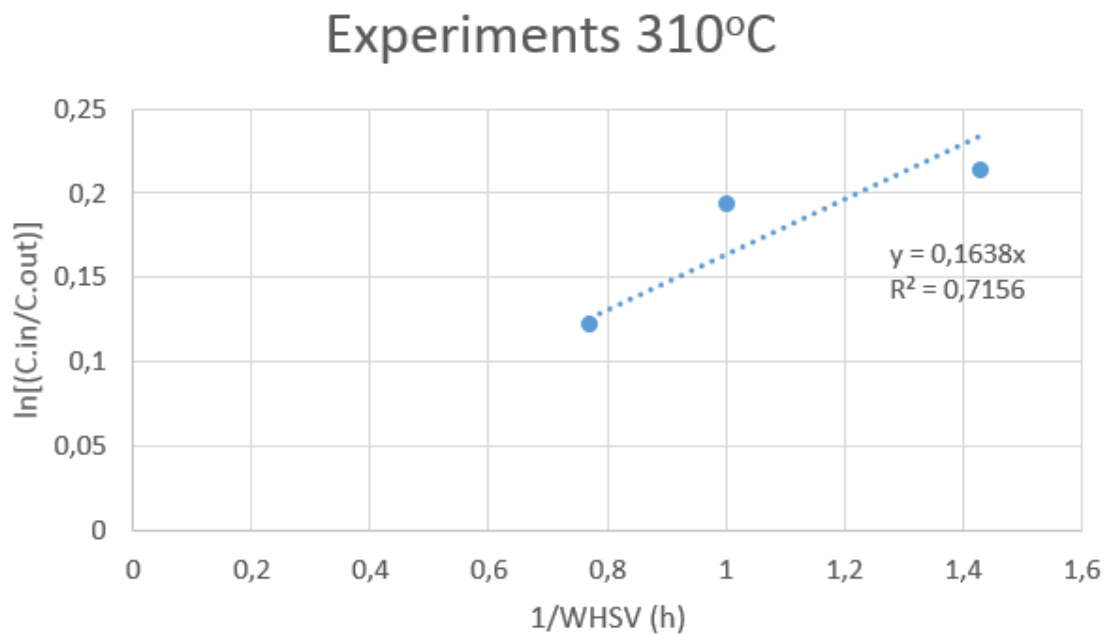
Πρέπει να τονιστεί πως οι μεταβολές της συγκέντρωσης αζώτου είναι πολύ μικρές-στα όρια του πειραματικού σφάλματος- για το λόγο αυτό δε θεωρούνται απολύτως αξιόπιστες. Στα ακόλουθα διαγράμματα οι τιμές που κρίθηκαν αναξιόπιστες έχουν αφαιρεθεί. Τέτοιες είναι οι τιμές για θερμοκρασία 270° C.



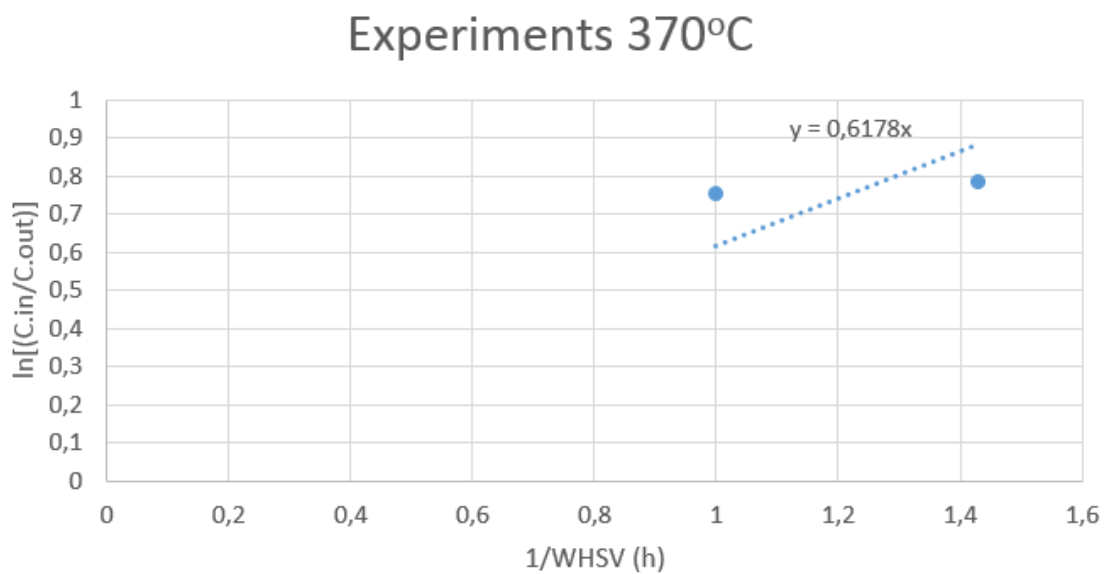
Σχήμα 9.7: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης απαζώτωσης για 270° C



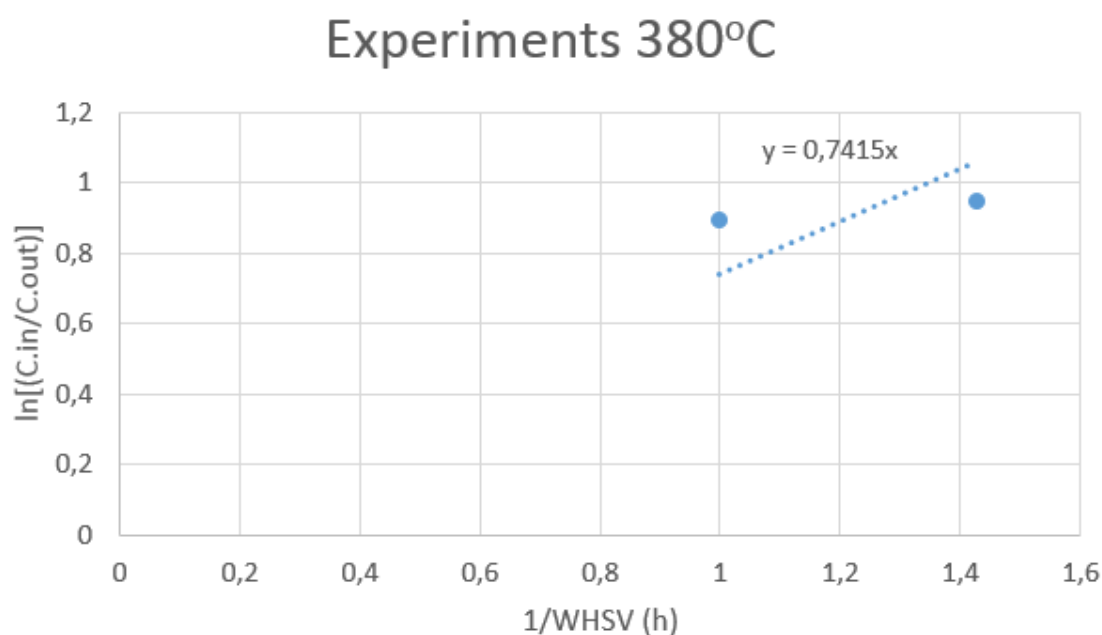
Σχήμα 9.8: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης απαζώτωσης για 290° C



Σχήμα 9.9: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης απαζώτωσης για 310° C



Σχήμα 9.10: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης απαζώτωσης για 370° C



Σχήμα 9.11: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης απαζώτωσης για 380° C

Από τα παραπάνω διαγράμματα, προκύπτουν μετά από την προσαρμογή σε κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης, οι κινητικές σταθερές (k) για την αντίδραση απαζώτωσης σε κάθε θερμοκρασία. Συνοπτικά οι λύσεις των υπολογισμών φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 9.16: Κινητικές σταθερές απαζώτωσης σε κάθε θερμοκρασία

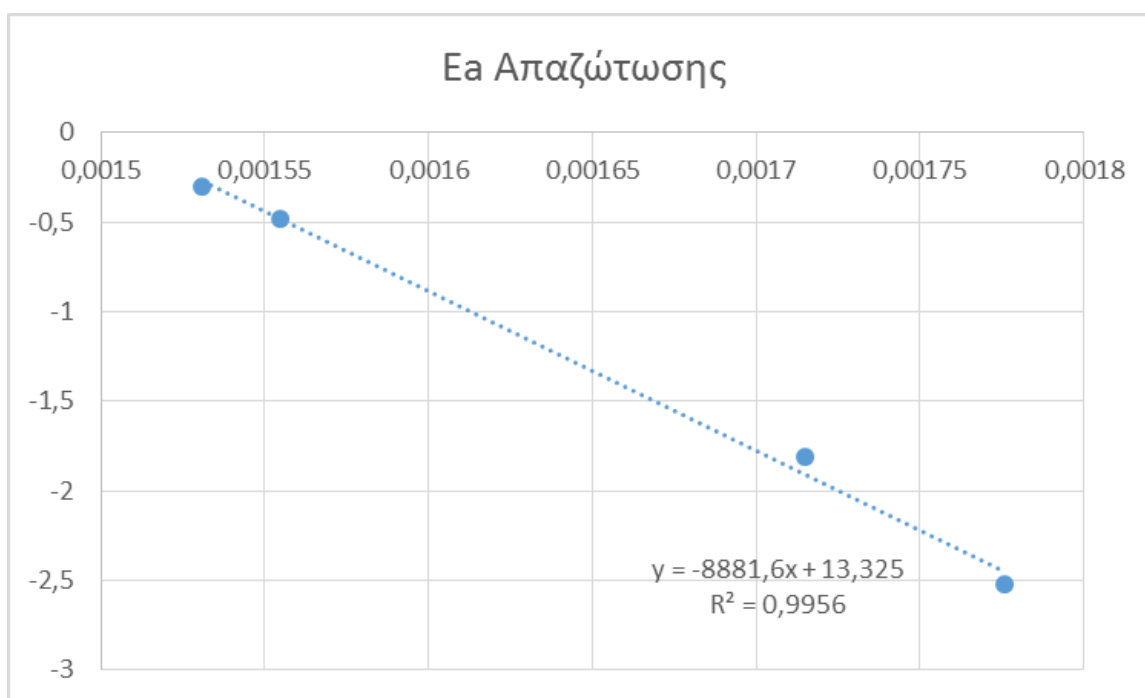
T(° C)	290	310	370	380
k	0,08	0,16	0,62	0,74

9.2.6 Ενέργεια Ενεργοποίησης Απαζώτωσης

Αφού έχουν υπολογιστεί οι κινητικές σταθερές απαζώτωσης για υδρογονοεπεξεργασία του HCGO/Diesel Auto είναι δυνατό στη συνέχεια να γίνει και ο υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της απαζώτωσης (E_a) από την εξίσωση του Arrhenius. Για τους υπολογισμούς αυτούς χρησιμοποιήθηκαν ακόμα μια φορά δεδομένα από προηγούμενη διπλωματική εργασία. (συμβολίζονται με *)

Πίνακας 9.17: Δεδομένα Εξίσωσης Arrhenius για 270-310° C για την απαζώτωση

T (° C)	290*	310	370	380
k	0,08*	0,16	0,62	0,74
lnk	-2,51826*	-1,80911	-0,48159	-0,29908
1/T (K ⁻¹)	0,001776*	0,001715	0,001555	0,001531



Σχήμα 9.12: Διάγραμμα Arrhenius της αντίδρασης απαζώτωσης HCGO/Diesel Auto για υδρογονοεπεξεργασία 290-380° C

Από την προσαρμογή των παραπάνω δεδομένων στην εξίσωση του Arrhenius και συγκριμένα από τη γραμμικοποιημένη μορφή της είναι δυνατό να υπολογιστεί η ενέργεια ενεργοποίησης. Ουσιαστικά η ενέργεια ενεργοποίησης είναι η κλίση της ευθείας.

9.2.7 Συγκεντρώσεις Αχόρεστων Ενώσεων

Θεωρείται πως ο Αριθμός Βρωμίου είναι ανάλογος της συγκέντρωσης των διπλών δεσμών (C_{out} και C_{in}) σε αλειφατικούς υδρογονάνθρακες. Γνωρίζοντας το εκάστοτε C_{out} (από τα πειραματικά αποτελέσματα), το C_{in} (για την τροφοδοσία του μίγματος HCGO/Diesel Auto), το WHSV και την πίεση υδρογόνου (P_{H_2}) επιχειρήθηκε να υπολογιστεί η τάξη αυτών των αντιδράσεων. Παρόλα αυτά, οι μεγάλες αποκλίσεις των πειραματικών αποτελεσμάτων, δηλαδή η μεγάλη διασπορά και αβεβαιότητα τους δεν κατέστησε δυνατή την προσαρμογή κάποιου κινητικού μοντέλου.

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 Α-σειρά πειραμάτων.

Πίνακας 9.18: Συγκεντρωτικός πίνακας αναλύσεων αριθμού βρωμίου της Α-Σειράς Πειραμάτων

A/A	Ημερομηνία	Τροφοδοσία	Temperature (° C)	Pressure (bar)	WHSV (h ⁻¹)	Αέρια Παροχή (Nl/h)	Αριθμός Βρωμίου
1	22/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1	20	3,2
3	24/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	0,7	20	2,8
4	25/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1,3	20	3,7
30	16/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	1	20	1,6
33	21/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	0,7	20	1,5
34	22/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	1,3	20	1,5
43	6/11/2014	HCGO/Diesel Auto	380	40	1	20	2,5
40	3/11/2014	HCGO/Diesel Auto	380	40	0,7	20	1,8
41	4/11/2014	HCGO/Diesel Auto	380	40	1,3	20	1,4

9.2.8 Συγκεντρώσεις Αρωματικών Ενώσεων

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

Γνωρίζοντας την εκάστοτε συγκέντρωση εξόδου C_{out} (από τα πειραματικά αποτελέσματα), τη συγκέντρωση εισόδου C_{in} (για την τροφοδοσία του μίγματος HCGO/Diesel Auto), το WHSV και την πίεση υδρογόνου (P_{H_2}) επιχειρήθηκε να υπολογιστεί η τάξη αυτών των αντιδράσεων. Οι ακρίβεια στη μέτρηση των συγκεντρώσεων αυτών ήταν στα όρια του σφάλματός και για το λόγο αυτό δεν κατέστη δυνατή την προσαρμογή κάποιου κινητικού μοντέλου.

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 Α-σειρά πειραμάτων. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της συγκέντρωσης των αρωματικών παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 9.19: Περιεκτικότητα σε αρωματικά των υδρονοεπεξεργασμένων προϊόντων του μείγματος HCGO/ Diesel Auto (25%)

A/A	Code	Ημερομηνία	Temperature (° C)	Pressure (bar)	Liquid Flow (g/h)	Gas Flow (NI/h)	FIC (NI/h)	Μονοαρωματικά %wt.	Διαρωματικά %wt.	Τριαρωματικά %wt.
1	Z1	22/7/2014	310	40	41,9	20	19,64	12,5	3,5	0,3
3	Z2	24/7/2014	310	40	29,5	20	19,64	13	4,3	0,1
4	Z3	25/7/2014	310	40	51,14	20	19,64	12,7	4,7	0,2
6	Z4	29/7/2014	310	40	40,2	13	12,85	13	5,5	0,1
7	Z5	30/7/2014	310	40	40,8	30	29,35	13	4,8	0
10	Z6	3/9/2014	310	50	39,42	20	19,64	12,8	4,5	0
11	Z7	4/9/2014	310	30	39,6	20	19,64	13	4,6	0
29	L1	15/10/2014	370	40	40	30	29,35	14,3	3,8	0,3
30	L8	16/10/2014	370	40	40	20	19,64	13,6	3,7	0,23
31	L2	17/10/2014	370	40	40,34	20	19,64	13,2	4,2	0,48
32	L4	20/10/2014	370	40	40,3	13	12,85	14,3	3,8	0,28
33	L3	21/10/2014	370	40	28,47	20	19,64	14,2	3,7	0,29
34	L5	22/10/2014	370	40	52,17	20	19,64	14,6	3,8	0,36
35	L6	23/10/2014	370	50	40,02	20	19,64	13,7	3,8	0,19
36	L7	27/10/2014	370	40	40	20	19,64	15	4	0,65
37	L9	29/10/2014	370	30	40	20	19,64	13,2	4,4	0,5
39	L13	31/10/2014	380	40	40	20	19,64	13,9	4,6	0,38
40	L10	3/11/2014	380	40	27,8	20	19,64	14	4	0,48
41	L11	4/11/2014	380	40	52,03	20	19,64	15,1	3,4	0,24
42	L12	5/11/2014	380	30	39,82	20	19,64	14,7	3,9	0,29
43	L14	6/11/2014	380	40	39,85	20	19,64	14,9	4,6	0,86
44	L15	7/11/2014	370	40	39,86	20	19,64	14,1	4	0,23

9.3 Δεύτερη Σειρά Πειραμάτων (B)

9.3.1 Αποθείωση

Στους επόμενους πίνακες παρουσιάζονται τα πειράματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή του κινητικού μοντέλου της αντίδρασης αποθείωσης του ενδιάμεσου προϊόντος Mild-Hydrotreated HCGO κατά την υδρογονοεπεξεργασία. Τα πειράματα αυτά διεξήχθησαν σε σταθερή πίεση 40(bar), θερμοκρασία 370(° C) και την παροχή εισόδου του H_2 στα 20(NI/h).

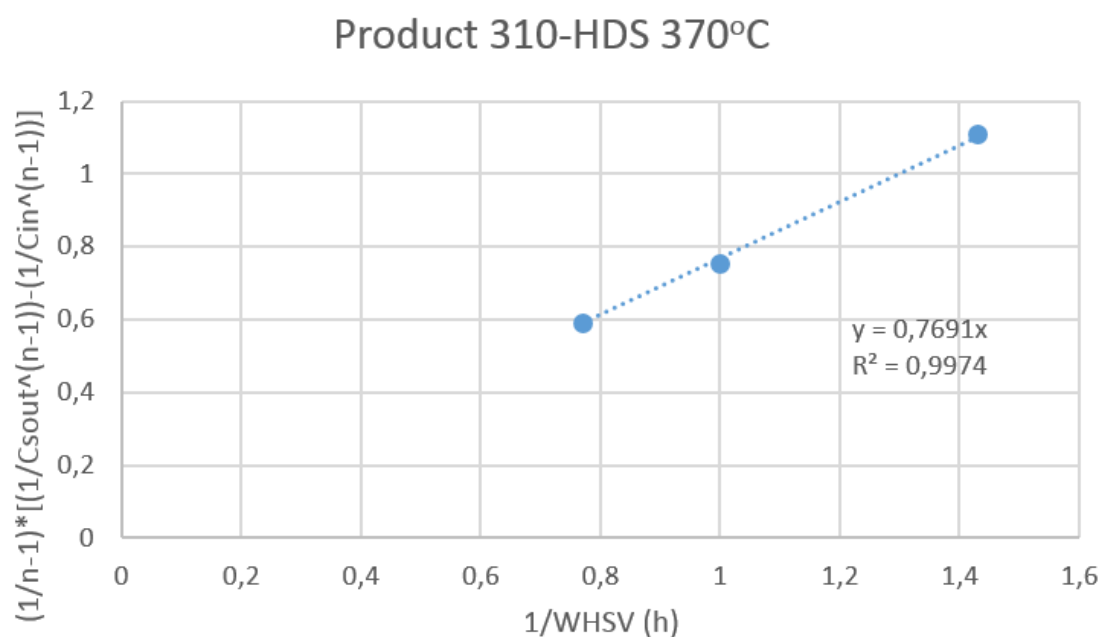
Πίνακας 9.20: Συγκεντρωτικός πίνακας των πειραμάτων της δεύτερης σειράς για τη μελέτη της τάξης των αντιδράσεων αποθείωσης για θερμοκρασία 370° C

Conditions								
A/A	Ημερομηνία	Feed	Temperature (° C)	Pressure (bar)	WHSV(h^{-1})	Gas Flow (NI/h)	C_s (ppm)	
19	25/9/2014	PRODUCT 310	370	40	1	20	164,00	
20	1/10/2014	PRODUCT 310	370	40	1,3	20	264,35	
21	2/10/2014	PRODUCT 310	370	40	0,7	20	66,56	

Γνωρίζοντας τις συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου της τροφοδοσίας και του προϊόντος αντίστοιχα, και γνωρίζοντας ακόμα το WHSV και P_{H_2} του κάθε πειράματος επιχειρήθηκε να βρεθεί η τάξη της αντίδρασης μέσω της εξίσωσης:

$$\frac{1}{C_{s,out}^{n-1}} - \frac{1}{C_{s,in}^{n-1}} = (n-1) \times k_{HDS} \times \frac{1}{WHSV}$$

Οι υπολογισμοί αυτοί έγιναν με προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην παραπάνω εξίσωση και επιλογή της βέλτιστης τιμής n, που είναι και η τάξη της αντίδρασης αποθείωσης. Η τάξη της αντίδρασης για θερμοκρασία 370° C λοιπόν 1,2 και οι κινητική σταθερά 0,77 ($\frac{ppm^{-0.2} \times gr_{feed}}{bar \times gr_{cat}}$). Στο διάγραμμα που ακολουθεί πραγματοποιείται μια επαλήθευση των παραπάνω υπολογισμών για την τάξη και την κινητική σταθερά.



Σχήμα 9.13: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης αποθείωσης για 370° C, PRODUCT 310

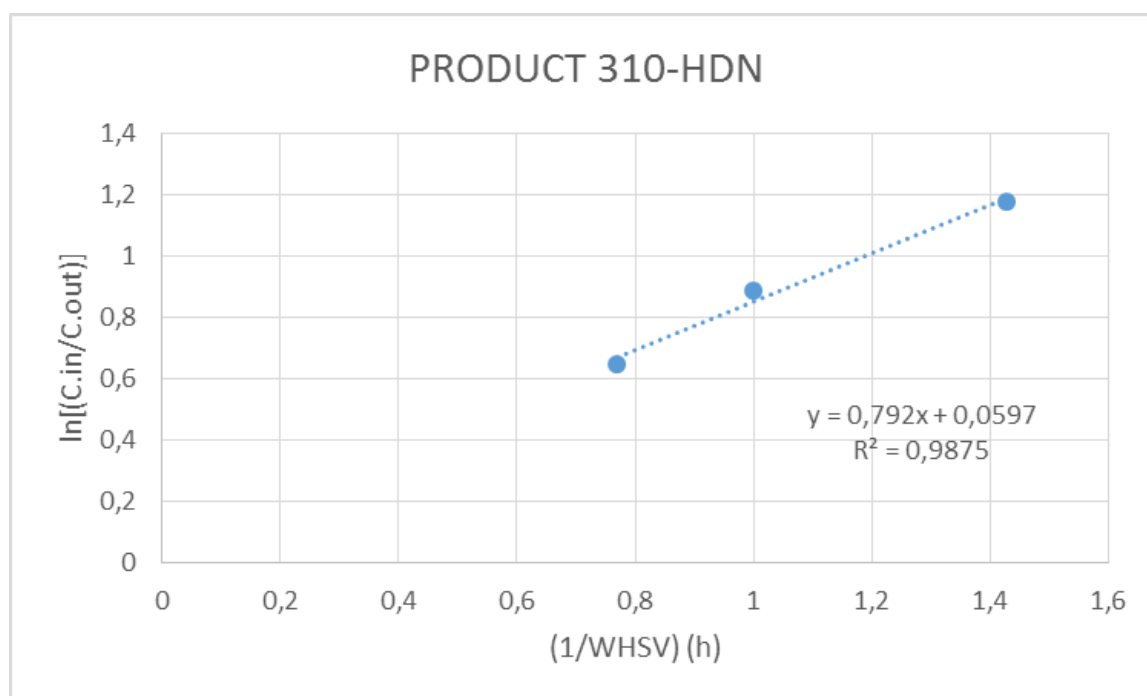
9.3.2 Απαζώτωση

Για την εξαγωγή του κινητικού μοντέλου της αντίδρασης απαζώτωσης του Mild-Hydrotreated HCGO (PRODUCT 310) χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα των παρακάτω πειραμάτων.

Πίνακας 9.21: Δεδομένα για τον υπολογισμό κινητικής απαζώτωσης PRODUCT 310

Conditions							
A/A	Ημερομηνία	Feed	Temperature (° C)	Pressure (bar)	WHSV(h^{-1})	Gas Flow (Nl/h)	C_N (mg/kg)
19	25/9/2014	PRODUCT 310	370	40	1	20	456,0
20	1/10/2014	PRODUCT 310	370	40	1,3	20	579,0
21	2/10/2014	PRODUCT 310	370	40	0,7	20	340,0

Όπως και για τα πειράματα της Α-σειράς, για την αντίδραση απαζώτωσης θεωρήθηκε αντίδραση πρώτης τάξης στη θερμοκρασία των 370° C και υπολογίστηκε η κινητική σταθερά απαζώτωσης για το PRODUCT 310. Η τάξη της αντίδρασης επαληθεύεται πως λαμβάνει την τιμή 1 και η κινητική σταθερά είναι 0,79 με πολύ καλή προσαρμογή όπως φαίνεται και από το παρακάτω σχήμα ($R^2 = 0,9875$).



Σχήμα 9.14: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση της αντίδρασης απαζώτωσης για 370 (° C), PRODUCT 310

9.3.3 Συγκεντρώσεις Ακόρεστων Ενώσεων

Θεωρείται πως ο Αριθμός Βρωμίου είναι ανάλογος της συγκέντρωσης των διπλών δεσμών (C_{out} και C_{in}) σε αλειφατικούς υδρογονάνθρακες. Γνωρίζοντας τόσο στην είσοδο όσο και στην έξοδο θα μπορούσαν να υπολογιστούν και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις (C_{out} και C_{in}). Η αβεβαιότητα των μετρήσεων αυτών όμως, είναι μεγάλη και για το λόγο αυτό δεν είναι δυνατή η προσαρμογή κάποιου κινητικού μοντέλου για την αντίδραση κορεσμού των ακόρεστων ενώσεων του ενδιαμέσου προϊόντος PRODUCT 310. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τον Αριθμό Βρωμίου φαίνονται παρακάτω:

Πίνακας 9.22: Συγκεντρωτικός πίνακας αναλύσεων αριθμού βρωμίου της Β'-Σειράς Πειραμάτων

A/A	Code	Ημερομηνία	Temperature (° C)	Pressure (bar)	Liquid Flow (g/h)	Gas Flow (Nl/h)	Αριθμός Βρωμίου
19	S1	25/9/2014	370	40	40,8	20	0,9
20	S2	1/10/2014	370	40	52	20	1,2
21	S3	2/10/2014	370	40	28	20	1,1
22	S4	3/10/2014	370	50	39,5	20	1,2
23	S5	6/10/2014	370	30	40,08	20	1,7
24	S6	7/10/2014	370	40	39,8	30	1,5
25	S7	8/10/2014	370	40	40	13	1
26	S8	9/10/2014	370	40	40,58	20	1,3
27	S9	13/10/2014	370	40	40,2	20	1,5

9.3.4 Συγκεντρώσεις Αρωματικών Ενώσεων

Οι τιμές των αρωματικών μετρήθηκαν από το Χημείο των ΕΛ.ΠΕ. διυλιστήριο Ασπροπύργου Α.Ε. Το ποσοστό των αρωματικών ενώσεων στο ενδιάμεσο προϊόν είναι γνωστή (C_{in}) ενώ αυτή της εξόδου είναι επίσης γνωστή (C_{out})

Ομοίως με την Α-Σειρά πειραμάτων επιχειρήθηκε να υπολογιστεί η τάξη αυτών των αντιδράσεων. Όμως η ακρίβεια στη μέτρηση των συγκεντρώσεων αυτών ήταν στα όρια του σφάλματος και για το λόγο αυτό δεν κατέστη δυνατή την προσαρμογή κάποιου κινητικού μοντέλου. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της συγκέντρωσης αρωματικών παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 9.23: Περιεκτικότητα σε αρωματικά των υδρονοεπεξεργασμένων προϊόντων του ενδιάμεσου προϊόντος PRODUCT 310

A/A	Code	Ημερομηνία	Temperature (° C)	Pressure (bar)	Liquid Flow (g/h)	Gas Flow (NI/h)	FIC (NI/h)	Μονοαρωματικά %wt.	Διααρωματικά %wt.	Τριαρωματικά %wt.
19	S1	25/9/2014	370	40	40,8	20	19,64	15,6	6,4	0,7
20	S2	1/10/2014	370	40	52	20	19,64	14,2	3,4	3,7
21	S3	2/10/2014	370	40	28	20	19,64	15,4	4,7	0,2
22	S4	3/10/2014	370	50	39,5	20	19,64	15,9	4,2	4,9
23	S5	6/10/2014	370	30	40,08	20	19,64	14,5	5,1	0,5
24	S6	7/10/2014	370	40	39,8	30	29,35	15,9	3,7	0,5
25	S7	8/10/2014	370	40	40	13	12,85	15	3,4	0,5
26	S8	9/10/2014	370	40	40,58	20	19,64	14,3	2,6	0,11
27	S9	13/10/2014	370	40	40,2	20	19,64	14,7	4,3	0,68

9.4 Καταναλώσεις 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 των αερίων αλλά και οι τιμές της υγρής παροχής τροφοδοσίας, ανά δευτερόλεπτο λειτουργίας της μονάδας.

Κάνοντας χρήση της ακόλουθης σχέσης, μετρήθηκαν οι καταναλώσεις υδρογόνου ανά δευτερόλεπτο λειτουργίας:

$$H_{cons} = \frac{H_{2.in} - H_{2.out}}{m_{feed}} \left(\frac{NI}{kg_{feed}} \right)$$

Στη συνέχεια, σχεδιάστηκαν τα διαγράμματα της κατανάλωσης υδρογόνου με το χρόνο, $H_{consumption}$ (NI/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 παρακάτω πίνακα. Οι αναλυτικές μετρήσεις και τα διαγράμματα για την κατανάλωση υδρογόνου βρίσκονται στο Παράρτημα.

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

Πίνακας 9.24: Συγκεντρωτικός Πίνακας Καταναλώσεων H₂

A/A	Ημερομηνία	Τύπος Τροφοδοσίας	Temperature (° C)	Pressure (bar)	WHSV (h ⁻¹)	Gas Flow (NL/h)	Sulfur (ppm)	Κατανάλωση H ₂ (NL/kg)
1	22/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1	20	2328,86	0,95
2	23/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1	20	2314,62	-14,14
3	24/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	0,7	20	1942,41	-4,78
4	25/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1,3	20	2717,57	7,79
5	28/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1	20	2362,36	-29,69
6	29/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1	13	2553,64	3,28
7	30/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1	30	2194,3	39,77
8	31/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1	20	2382,38	-30,76
9	2/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	50	1	20	2505,44	11,04
10	3/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	50	1	20	2319,87	8,32
11	4/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1	20	2548,95	0,63
12	5/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1,3	20	2817,85	5,55
13	8/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1	20	2328,79	11
14	9/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1,3	20	2711,25	8,44
15	10/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1,3	20	2708,5	11,41
16	11/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1,3	20	2712,18	8,2
17	23/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	1	20	2307,28	0
18	24/9/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	20	4431,7	-6,56
19	25/9/2014	PRODUCT 310	370	40	1	20	203,44	-3,42
20	1/10/2014	PRODUCT 310	370	40	1,3	20	264,35	-1,68
21	2/10/2014	PRODUCT 310	370	40	0,7	20	66,56	-11,66
22	3/10/2014	PRODUCT 310	370	50	1	20	106,34	14,74
23	6/10/2014	PRODUCT 310	370	30	1	20	231,15	0,37
24	7/10/2014	PRODUCT 310	370	40	1	30	103,93	44,42
25	8/10/2014	PRODUCT 310	370	40	1	13	193,53	5,65
26	9/10/2014	PRODUCT 310	370	40	1	20	164,00	-2,31
27	13/10/2014	PRODUCT 310	370	40	1	20	245,65	7,53
28	14/10/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	20	5015,65	6,82
29	15/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	1	30	376,23	47,4
30	16/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	1	20	390,16	23,62
31	17/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	1	20	399,92	-0,97
32	20/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	1	13	485,79	24,34
33	21/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	0,7	20	192,89	25,26
34	22/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	1,3	20	603,17	31,13
35	23/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	50	1	20	310,22	35,98
36	27/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	1	20	400,93	11,28
37	29/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	30	1	20	528,13	0
38	30/10/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	1	20	4561,22	-12,3
39	31/10/2014	HCGO/Diesel Auto	380	40	1	20	280,85	9,61
40	3/11/2014	HCGO/Diesel Auto	380	40	0,7	20	71,75	-3,11
41	4/11/2014	HCGO/Diesel Auto	380	40	1,3	20	360,35	10,53
42	5/11/2014	HCGO/Diesel Auto	380	30		20	289,11	-2,05
43	6/11/2014	HCGO/Diesel Auto	380	40		20	219,30	6,52
44	7/11/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40		20		3,37

μέτρησής της (± 5 Nlt/kg. Επιπροσθέτως, τα πειράματα που είναι σημειωμένο με έντονη γραμματοσειρά (8/09/2014) κρίνεται εσφαλμένο γιατί παρουσιάζονται δυσανάλογα αποτελέσματα, σε σύγκριση με πειράματα ιδίων συνθηκών (21/07/2014 και 23/09/2014).

Κεφάλαιο 10

Αποδραστικοποίηση Καταλύτη

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε εμπορικός καταλύτης $NiMo/\gamma-Al_2SO_3$. Με μία μόνο φόρτωση διεξήχθησαν 4 κύκλοι πειραμάτων σε ένα ευρύ θερμοκρασιακό εύρος 270-380° C για περίπου 1200 ώρες λειτουργίας. Σκοπός του παρόντος κεφαλαίου είναι η μελέτη της απόδραστικοποίησης του καταλύτη τόσο λόγω της καθημερινής λειτουργίας της μονάδας, όσο και λόγω δύο απρόοπτων συμβάντων τα οποία συνέβησαν και καταπόνησαν θερμικά των καταλύτη.

Προκειμένου να ελέγχεται η δραστηριότητα του καταλύτη, ανά τακτά χρονικά διαστήματα πραγματοποιούνταν ένα πείραμα σε standard συνθήκες και μετρίοταν η συγκέντρωση του θείου στην έξοδο. Οι συνθήκες διεξαγωγής του standard πειράματος ήταν οι εξής: Θερμοκρασία 270(° C), πίεση 40 (bar), ταχύτητα χώρου WHSV=1 (h^{-1}) και παροχή H_2 20 (NI/h).

Για τους 2 κύκλους λειτουργίας της μονάδας στους οποίους αναφέρεται η παρούσα διπλωματική εργασία συνέβει ένα ατύχημα κατά τη διάρκεια του οποίου ο καταλύτης εκτέθηκε σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 450° C -είναι η οριακή θερμοκρασία η οποία ορίζεται από τον κατασκευαστή- για περίπου 15 min. Παρόλα αυτά, η δραστηριότητα του καταλύτη επανήλθε και πάλι έπειτα από 20 ώρες λειτουργίας. Τα αποτελέσματα φαίνονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 10.1: Πειράματα ελέγχου αποδραστικοποίησης

A/A	Code	Ημερομηνία	Feed	Temperature (° C)	Pressure (bar)	Liquid Flow (g/h)	Gas Flow (NI/h)	Sulfur (ppm)
		13/5/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	39,84	20	4321
18	-	24/9/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	40,35	20	4431,7
26	S8	9/10/2014	PRODUCT 310	370	40	40,58	20	164,00
27	S9	13/10/2014	PRODUCT 310	370	40	40,2	20	245,65
28	-	14/10/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	40	20	5015,65
38	-	30/10/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	40	20	4561,22

Το ατύχημα έλαβε χώρα κατά τη διάρκεια υδρογονοεπεξεργασίας του ενδιάμεσου προϊόντος, PRODUCT 310. Η αποδραστικοποίηση του καταλύτη είναι φανερή καθότι παρατηρείται μεγάλη αύξηση στη συγκέντρωση θείου στην έξοδο τόσο για το υδρογονοεπεξεργασίας του ενδιάμεσου προϊόντος όσο και για το standard πείραμα (49,78% και 16,07% αντίστοιχα). Παρόλα αυτά, η

διαφορά αυτή φαίνεται να εξαλείφεται καθότι στο τελευταίο standard πείραμα η συγκέντρωση θείου στο τελικό προϊόν έχει επανέλθει στα φυσιολογικά επίπεδα (απόκλιση 5,5%). Η απόκλιση αυτή μεταξύ του πρώτου και τελευταίου πειράματος θεωρείται πρακτικά αμελητέα.

Κεφάλαιο 11

Συμπεράσματα

Από τα πειράματα έντονης υδρογονοεπεξεργασίας προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η υδρογονοαποθείωση του μίγματος HCGO/Diesel Auto είναι εντονότερη όταν πραγματοποιείται σταδιακά. Δηλαδή όταν η τροφοδοσία μίγματος HCGO/Diesel Auto επεξεργάστηκε πρώτα σε θερμοκρασία 310° C και εν συνεχεία 370° C έδωσε χαμηλότερη τελική συγκέντρωση θείου σε σχέση με το προϊόν του μίγματος που επεξεργάστηκε απευθείας στους 370° C.
- Η τάξη της αντίδρασης αποθείωσης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας στην οποία πραγματοποιείται η υδρογονοεπεξεργασία. Σε θερμοκρασιακό εύρος 270-310° C η τάξη αντίδρασης είναι $n=2,4$ ενώ σε θερμοκρασιακό εύρος 370-380° C είναι $n=1,2$. Οι ενέργειες ενεργοποίησης υπολογίστηκαν σε $E_a = 25,42(kcal/mol)$ και $E_a = 26,43(kcal/mol)$ αντίστοιχα.
- Στο 1ο κινητικό μοντέλο σχετικά με την ανάρτηση του ρυθμού της υδρογονοαποθείωσης λόγω της παρουσίας H_2 υπολογίστηκε ότι η τάξη της μερικής πίεσης του H_2 λαμβάνει την τιμή 1 και η ανάρτηση του ρυθμού υδρογονοαποθείωσης λόγω της παρουσίας H_2 εκφράζεται από τη σταθερά προσρόφησης H_2 , δηλαδή την k_{H_2} και έχει την τιμή 0,001 (bar^{-1}) τόσο για το πείραμα στους 310° C όσο και για τα πειράματα στους 370° C. Αντίστοιχα η σταθερά προσρόφησης υδροθείου, k_{H_2S} , υπολογίστηκε ίση με 0,79 (bar^{-1}) στους 310° C και 0,40 (bar^{-1}) στους 370° C.
- Το 2ο κινητικό μοντέλο που μελετήθηκε για τη διερεύνηση της ανάρτησης του ρυθμού της αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης για τάξη διάφορη της μονάδας έχει ως παραμέτρους υπολογισμού την σταθερά προσρόφησης του υδροθείου και την τάξη αντίδρασης του υδρογόνου, k_{H_2S} και a_{H_2} αντίστοιχα. Ταυτόχρονα αμελεί τη σταθερά προσρόφησης του υδρογόνου στον παρονομαστή της σχέσης. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών έδωσαν k_{H_2S} ίση με 0,76 (bar^{-1}) στους 310° C και 0,38 (bar^{-1}) στους 370° C. Η τάξη της μερικής πίεσης του H_2 , (a_{H_2}), λαμβάνει και πάλι την τιμή 1.
- Η αντίδραση απαζώτωσης ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης ($n=1$) σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών. Η ενέργεια ενεργοποίησης για την απαζώτωση υπολογίστηκε ίση με $E_a = 17,65(kcal/mol)$

- Ο αριθμός βρωμίου, μετά την ήπια υδρογονοεπεξεργασία του μίγματος HCGO/Diesel Auto, μειώθηκε από 6,8 σε 3,5 στα πειράματα υπό θερμοκρασία 310° C και στη συνέχεια, μετά την εντονότερη υδρογονοεπεξεργασία, στους 370 και 380° C υπέστη περαιτέρω μείωση σε τιμές 1,5-2,5. Επομένως, παρατηρείται υδρογόνωση των ολεφίνων και μετατροπή τους σε παραφίνες.
- Αντίστοιχα κατά την υδρογονοεπεξεργασία του ενδιάμεσου προϊόντος (PRODUCT 310) ο αριθμός βρωμίου μειώνεται ακόμη περισσότερο από 3,5 σε τιμές 0,9-1,7 παρατηρείται δηλαδή και υδρογόνωση των υπολειμματικών ολεφίνων προς παραφίνες.
- Η συγκέντρωση των μονο-αρωματικών και τρι-αρωματικών παρουσιάζει αύξηση καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία διεξαγωγής της υδρογονοεπεξεργασίας αντιθέτως, η συγκέντρωση των διαρωματικών μειώνεται.
- Σχετικά με τις αλειφατικές και αρωματικές ενώσεις όμως δε μπόρεσαν να εξαχθούν συμπεράσματα όσον αφορά τις κινητικές παραμέτρους τους σε καμία σειρά πειραμάτων, λόγω αβεβαιότητας των πειραματικών μετρήσεων.
- Η κατανάλωση υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία τόσο του μίγματος HCGO/Diesel Auto όσο και του ενδιάμεσου προϊόντος κυμαίνεται σε ένα εύρος τιμών 10-30 (Nl/kg). Παρόλα αυτά, δεν κατέσται δυνατό να εξαχθεί κάποιο παραπάνω συμπέρασμα καθώς η ακρίβεια αυτών των μετρήσεων είναι περιορισμένη (± 5 (Nl/kg)).
- Η αποδραστικοποίηση του καταλύτη κρίθηκε αμελητέα μετά το πέρας των πειραμάτων τόσο σε ήπιες όσο και έντονες συνθήκες. Ακόμα και σε συνθήκες έντονης καταπόνησης του καταλύτη παρατηρήθηκε μια προσωρινή αποδραστικοποίηση η οποία μετά από κάποιες ώρες λειτουργίας εξαλήφθηκε και πάλι.

Βιβλιογραφία

- E.J.M. Hensen A.I. Dugulan, J.A.R. van Veen. On the structure and hydrotreating performance of carbon-supported como and nimo sulfides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143:178–186, 2013.
- Jinsen Gaoa Shixiong Lina Keng H. Chung Aijun Duana, Chunming Xua. Molecular simulation for catalytic hydrotreatment of heavy coker gasoil derived from athabasca bitumen. *Journal of molecular structure*, 734:89–97, 2005.
- Khashayar Sharifi Aliasghar Rohani and Rahmatollah Golpasha. Calcinations of petroleum coke. *3rd International Conference on Chemical, Ecology and Environmental Sciences*, page 100–102, 2014.
- F. Zannikos D. Karonis, E. Lois. *Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου*. N.T.U.A., 2001.
- Edward Furimsky. Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing. *Applied Catalysis A: General*, 171:177–206, 1998.
- Edward Furimsky. Characterization of cokes from fluid/flexi-coking of heavy feeds. *Fuel processing Technology*, 67:205–230, 2000.
- James H. Gary. *Petroleum Refining*. Colorado School of Mines, 2004.
- K.K. Chin J.L. Pinilla B. Fidalgo M. Millan H. Puron, P. Arcelus-Arrillaga. Kinetic analysis of vacuum residue hydrocracking in early reaction stages. *FUEL*, 117:408–414, 2014.
- J.A. De Los Reyes Heredia E. Trejo A. Montesinos J.C. Garcia-Martinez, C.O. Castillo-Araiza. Kinetics of hds and of the inhibitory effect of quinoline on hds of 4,6-dmdbt over a $ni - mo - p/al_2o_3$ catalyst: Part 1. *Chemical Engineering Journal*, 210:53–62, 1998.
- J.Ancheyta L.C. Castaneda, J.A.D. Munoz. Combined process schemes for upgrading of heavy petroleum. *FUEL*, 100:110–127, 2012.
- Jorge Ancheyta J.A.I. Diaz Mohan S. Rana, Vicente Samano. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *FUEL*, 86:1216–1231, 2007.
- A. Rothlisberger Y. Zhao N. Sivasankar P. Kukula R. Prins, M. Egorova. Mechanisms of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation. *Catalysis Today*, 111:84–93, 2006.

- I. Rizopoulos. *Καταλυτική Υδρογονοεπεξεργασία Δύο Σταδίων Μείγματος Heavy Coker Gas Oil και Diesel Auto*. PhD thesis, N.T.U.A., Athens, 2014.
- Charles N. Satterfield. Trickle bed reactors. *AIChE Journal*, 21:209–228, 1975.
- James G. Speight. New approaches to hydroprocessing. *Catalysis Today*, 98:55–60, 2004.
- Janusz Trawczynski. Effect of synthesis conditions on the desulfurization and hydrodenitrogenation activities of alumina supported mo and como nitrides. *Applied Catalysis A: General*, 197:289–293, 2000.
- Irwin A. Wiehe. *Process Chemistry of Petroleum Macromolecules*. CRC Press, 1st edition, 2008. ISBN 978-1-57444-787-3.

Παράρτημα Α΄

Πρωτόκολλα ασφαλούς λειτουργίας

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 P_{Iin}>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.

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

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 $NiMo/\gamma - Al_2O_3$

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

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 (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 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)

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 κατωρευματικής πίεσης των μειωτήρων στα 2.5 – 3 bar
4. Εκκίνηση του Software και φόρτωση της μεθόδου *LongShutdown.mthd* (file →open file →*LongShutdown.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

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)

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 “*LongShutdown*” (file→open file→*LongShutdown.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 Η/Υ
7. Κλείσιμο του 735 Controlled Rate Sample Drive

Α'.8 Διαδικασία βαθμονόμησης ροομέτρων FIC και FI

Για την ακριβή μέτρηση των τιμών της παροχής αερίων στη μονάδα είναι απαραίτητο ο πειραματιστής πριν από κάθε κύκλο πειραμάτων να βαθμονομήσει τα δύο ροόμετρα FI και FIC. Για την ακριβή μέτρηση αερίων παροχών μία ευρέως χρησιμοποιούμενη συσκευή είναι το Wet Gas Meter. Η διαδικασία μέτρησης είναι η ακόλουθη:

1. Τοποθέτηση της συσκευής μέτρησης αερίων Wet Gas Meter σε οριζόντια επιφάνεια
2. Άδειασμα της μονάδας από υγρό (μηδενικό υγρό παρακράτημα) με τροφοδοσία μόνο αέριας παροχής H_2 σε θερμοκρασία $200^\circ C$ για χρονικό διάστημα 4 h
3. Σύνδεση της εξόδου των αερίων της μονάδας με την είσοδο του μετρητή
4. Ρύθμιση τιμής παροχής στον FIC
5. Σταθεροποίηση της παροχής με αναμονή 30 min
6. Μέτρηση της τιμής της παροχής από το Wet Gas Meter
7. Εύρεση συντελεστή διόρθωσης τιμής παροχής διαιρώντας την τιμή που λήφθηκε από Wet Gas Meter προς την τιμή που ορίστηκε στον FIC

Παράρτημα Β'

Πρωτογενή αποτελέσματα αποθείωσης

Β'.1 Πίνακες Αποθείωσης-Α'Σειρα Πειραμάτων

Date of Sample:	23/7/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	310-40-20-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	2296,71	2307,57	2323,82
2	2328,41	2334,88	2296,3
3			
Average (ppm)	2312,56	2321,23	2310,06
Tot. Average (ppm)	2314,62		

Date of Sample:	24/7/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	310-40-20-0,7		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	1939,04	1929,99	1964,85
2	1922,27	1946,85	1929,43
3			1964,46
Average (ppm)	1930,66	1938,42	1952,91
Tot. Average (ppm)	1942,41		

Date of Sample:	25/7/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	310-40-20-1,3		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	2702,13	2715,78	2716,23
2	2713,78	2734,5	2722,97
3			
Average (ppm)	2707,96	2725,14	2719,60
Tot. Average (ppm)	2717,57		

Date of Sample:	28/7/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	310-40-20-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	2385,66	2360,21	2351
2	2362,83	2341,61	2370,08
3		2356,7	2370,77
Average (ppm)	2374,25	2352,84	2363,95
Tot. Average (ppm)	2362,36		

Date of Sample:	29/7/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	310-40-13-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	2562,25	2574,61	2584,95
2	2538,87	2530,26	2530,91
3	2531,54	2531,01	3522,61
Average (ppm)	2544,22	2545,29	2879,49
Tot. Average (ppm)	2553,64		

Date of Sample:	30/7/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	310-40-30-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	2225,64	2192,95	2186,08
2	2217,64	2190,62	2184,53
3		2186,12	2170,85
Average (ppm)	2221,64	2189,90	2180,49
Tot. Average (ppm)	2194,30		

Date of Sample:	31/7/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	310-40-20-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	2388,78	2365,2	2370,9
2	2399,18	2385,94	2384,29
3			
Average (ppm)	2393,98	2375,57	2377,60
Tot. Average (ppm)	2382,38		

Date of Sample:	4/9/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	310-30-20-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	2529,06	2541,24	
2	2562,99	2543,1	
3	2559,69	2557,63	
Average (ppm)	2550,58	2547,32	
Tot. Average (ppm)	2548,95		

Date of Sample:	8/9/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	310-40-20-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	2339,26	2322,67	
2	2320,11	2333,11	
3			
Average (ppm)	2329,69	2327,89	
Tot. Average (ppm)	2328,79		

Date of Sample:	10/9/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	310-40-20-1,3		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	2746,53	2747,09	2725,62
2	2685,19	2679,78	2666,78
3			
Average (ppm)	2715,86	2713,44	
Tot. Average (ppm)	2708,50		

Date of Sample:	12/9/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	310-40-20-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	2336,31	2357,48	
2	2338,34	2350,98	
3	2348,75	2368,65	
Average (ppm)	2341,13	2359,04	
Tot. Average (ppm)	2350,09		

Date of Sample:	14/10/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	270-40-20-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	5018,94	5002,51	
2	5008,18	5032,95	
3			
Average (ppm)	5013,56	5017,73	
Tot. Average (ppm)	5015,65		

Date of Sample:	3/9/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	310-50-20-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	2330,48	2324,71	
2	2314,47	2323,88	
3	2311,26	2314,4	
Average (ppm)	2318,74	2321,00	
Tot. Average (ppm)	2319,87		

Date of Sample:	5/9/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	310-40-20-1,3		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	2829,1	2829,72	
2	2803,89	2824,94	2801,6
3			
Average (ppm)	2816,50	2827,33	
Tot. Average (ppm)	2817,85		

Date of Sample:	9/9/2014		
Type of Sample:	HCGO		
Conditions:	310-40-20-1,3		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	2729,1	2729,72	
2	2703,89	2704,94	2710,6
3			
Average (ppm)	2716,50	2707,33	
Tot. Average (ppm)	2711,25		

Date of Sample:	11/9/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	310-40-20-1,3		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	2729,3	2748,53	2722,5
2	2714,02	2676,31	2682,4
3			
Average (ppm)	2721,66	2712,42	
Tot. Average (ppm)	2712,18		

Date of Sample:	25/9/2014		
Type of Feed:	PRODUCT 310		
Conditions:	370-40-20-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	203,58	202,56	
2	202,01	204,16	
3	202,73	205,62	
Average (ppm)	202,77	204,11	
Tot. Average (ppm)	203,44		

Date of Sample:	15/10/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	370-40-30-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	382,77	380,4	364,04
2	378,61	383,92	367,63
3			
Average (ppm)	380,69	382,16	365,84
Tot. Average (ppm)	376,23		

Date of Sample:	16/10/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	370-40-20-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	392,96	387,71	385,58
2	393,03	386,95	376,46
3			383,54
Average (ppm)	393,00	387,33	
Tot. Average (ppm)	387,12		

Date of Sample:	17/10/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	370-40-20-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	404,68	391,73	392,01
2	412,19	391,09	401,98
3	407,72	395,99	
Average (ppm)	408,20	392,94	
Tot. Average (ppm)	399,67		

Date of Sample:	20/10/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	370-40-13-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	491,45	483,46	493,03
2	483,7	484,53	488,85
3	486,37		486,15
Average (ppm)	487,17	484,00	
Tot. Average (ppm)	487,50		

Πίνακας Β'.1

Date of Sample:	21/10/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	370-40-20-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	190,02	196,79	
2	188,48	196,26	
3	188,24	195,54	
Average (ppm)	188,91	196,20	
Tot. Average (ppm)	192,89		

Date of Sample:	22/10/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	370-40-20-1,3		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	607,58	607,48	596,08
2	604,83	605,97	602,64
3			597,6
Average (ppm)	606,21	606,73	
Tot. Average (ppm)	603,17		

Πίνακας Β'.2

Date of Sample:	23/10/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	370-50-20-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1			
2			
3			
Average (ppm)			
Tot. Average (ppm)			

Date of Sample:	27/10/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	370-40-20-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	400,35	399,37	
2	401,72	405,02	
3		398,21	
Average (ppm)	401,04	402,20	
Tot. Average (ppm)	400,93		

Date of Sample:	29/10/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	370-30-20-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	535,4	509,75	
2	536,02	515,75	
3	543,73		
Average (ppm)	538,38	512,75	
Tot. Average (ppm)	528,13		

Date of Sample:	30/10/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	270-40-20-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	4552,6	4584,7	
2	4555,17	4561,31	
3	4562,55	4551,01	
Average (ppm)	4556,77	4565,67	
Tot. Average (ppm)	4561,22		

Date of Sample:	31/10/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	380-40-20-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	329,45	284,74	267,55
2	329,83	294,64	272,08
3	326,84	289,47	276,62
Average (ppm)	328,71	289,62	272,08
Tot. Average (ppm)	280,85		

Date of Sample:	3/11/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	380-40-20-0,7		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	80,6	72,43	69,37
2	79,22	72,32	70,77
3		74,22	71,39
Average (ppm)	79,91	72,99	70,51
Tot. Average (ppm)	71,75		

Date of Sample:	4/11/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	380-40-20-1,3		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	358,87	361,74	
2	362,29	358,95	
3		358,91	
Average (ppm)	360,02	360,35	
Tot. Average (ppm)	360,35		

Date of Sample:	5/11/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	380-30-20-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	287,03	285,09	290,69
2	287,34	290,08	289,49
3	289,28	287,52	295,46
Average (ppm)	287,88	287,56	291,88
Tot. Average (ppm)	289,11		

Date of Sample:	6/10/2014		
Type of Feed:	Product 310		
Conditions:	370-30-20-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	220,01	223,44	
2	218,1	218,13	
3		216,21	219,9
Average (ppm)	218,11	220,49	
Tot. Average (ppm)	219,30		

Date of Sample:	7/11/2014		
Type of Sample:	HCGO		
Conditions:	370-40-20-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	410,6	385,56	
2	410,46	387,02	
3		391,57	
Average (ppm)	410,53	388,05	
Tot. Average (ppm)	388,05		

Παράρτημα Γ'

Πίνακες Αποθείωσης-Β' Σειρά Πειραμάτων

Date of Sample:	1/10/2014		
Type of Feed:	HCGO		
Conditions:	370-40-20-1,3		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	2296,71	2307,57	2323,82
2	2328,41	2334,88	2296,3
3			
Average (ppm)	2312,56	2321,23	2310,06
Tot. Average (ppm)	2314,62		

Date of Sample:	2/10/2014		
Type of Feed:	Product 310		
Conditions:	370-40-20-0,7		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	68,26	65,63	
2	66,89	65,45	
3			
Average (ppm)	67,58	65,54	
Tot. Average (ppm)	66,56		

Date of Sample:	3/10/2014		
Type of Feed:	Product 310		
Conditions:	370-50-20-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	109,86	109,89	106,43
2	106,44	108,8	104,33
3			
Average (ppm)	108,15	109,35	105,38
Tot. Average (ppm)	106,34		

Date of Sample:	6/10/2014		
Type of Feed:	Product 310		
Conditions:	370-30-20-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	230,45	231,36	230,79
2	232,31	230,85	
3			
Average (ppm)	231,38	231,11	
Tot. Average (ppm)	231,15		

Date of Sample:	7/10/2014		
Type of Feed:	Product 310		
Conditions:	370-30-30-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	106,43	102,03	
2	104,33	102,92	
3			
Average (ppm)	105,38	102,48	
Tot. Average (ppm)	103,93		

Date of Sample:	8/10/2014		
Type of Feed:	Product 310		
Conditions:	370-40-13-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	189,92	192,65	
2	196,37	195,17	
3			
Average (ppm)	193,15	193,91	
Tot. Average (ppm)	193,53		

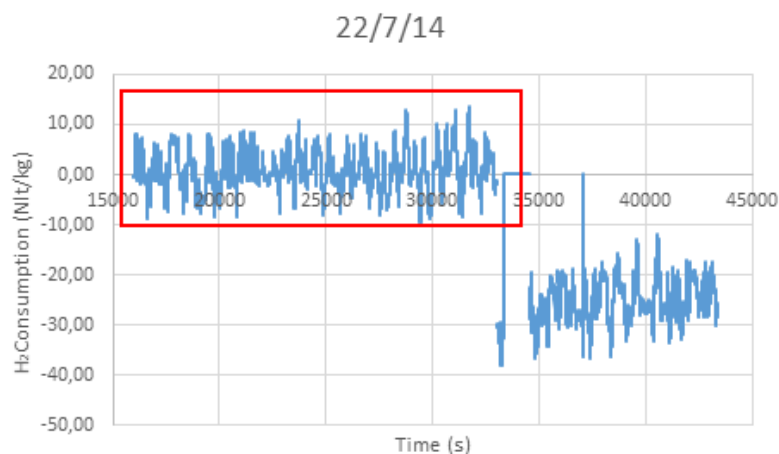
Date of Sample:	9/10/2014		
Type of Feed:	Product 310		
Conditions:	370-40-20-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	167,03	163,71	
2	164	161,25	
3			
Average (ppm)	165,52	162,48	
Tot. Average (ppm)	164,00		

Date of Sample:	13/10/2014		
Type of Feed:	Product 310		
Conditions:	370-40-20-1		
	Sample		
Injection	1	2	3
1	240,11	248,85	
2	245,31	248,34	
3			
Average (ppm)	242,71	248,60	
Tot. Average (ppm)	245,65		

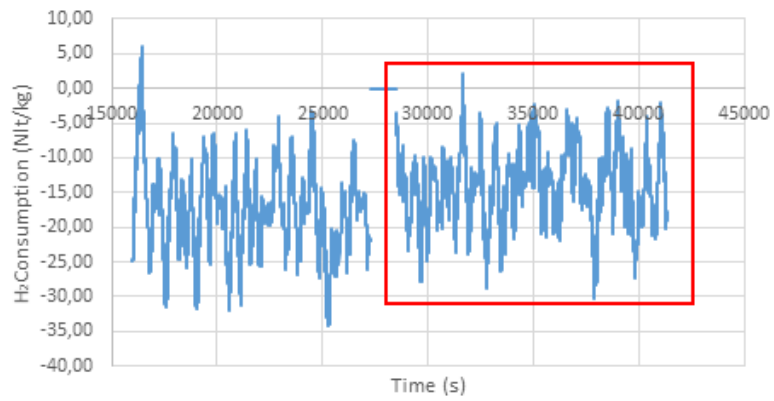
Παράρτημα Δ΄

Πρωτογενή αποτελέσματα κατανάλωσης υδρογόνου

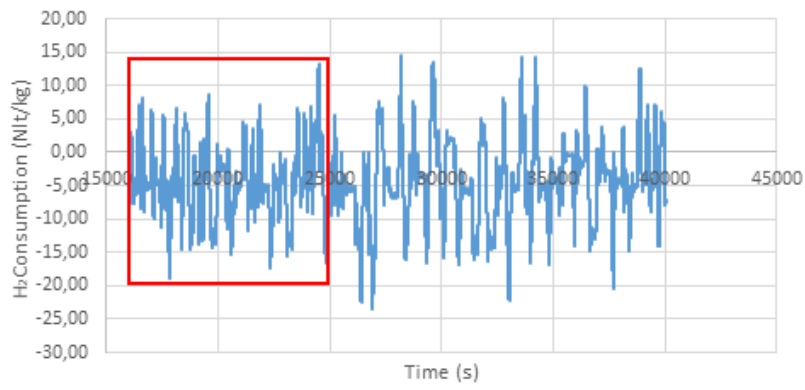
Στο παράρτημα αυτό παρατίθενται τα πρωτογενή αποτελέσματα για την κατανάλωση υδρογόνου κατά την υδρογονοσπεξεργασία της τροφοδοσίας. Πρέπει να αναφερθεί ότι οι περιοχές που περικλείονται στα κόκκινα πλαίσια επιλέχθηκαν ως κατάσταση μόνιμης λειτουργίας (steady-state) και τα δεδομένα αυτών χρησιμοποιήθηκαν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



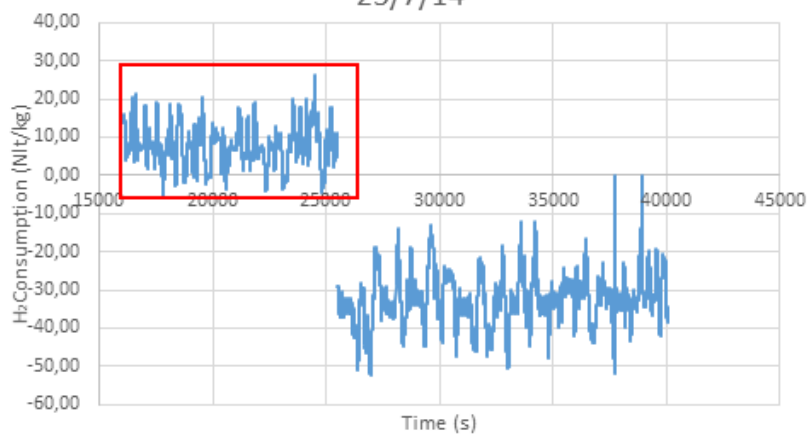
23/7/14



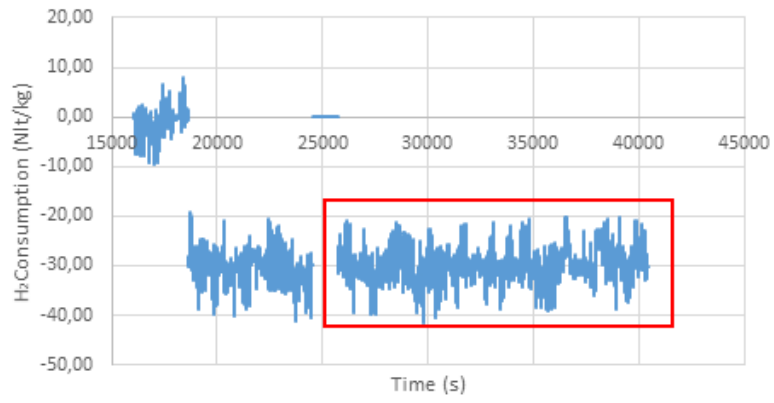
24/7/14



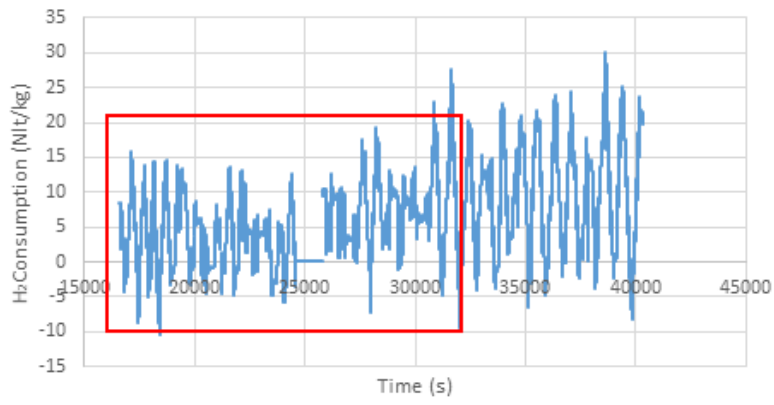
25/7/14



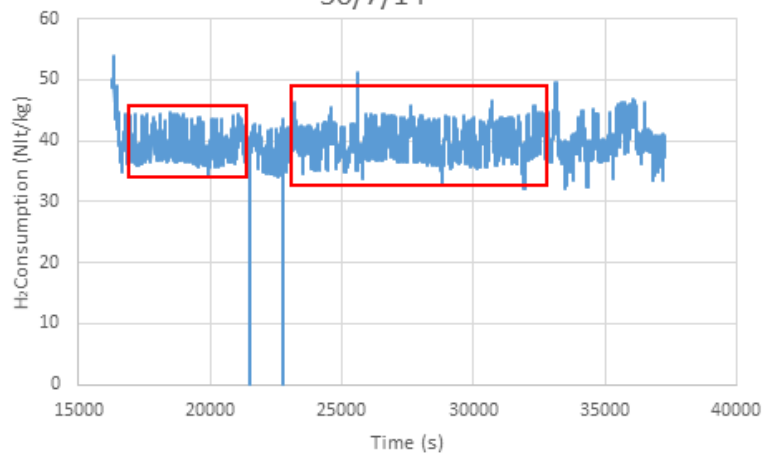
28/7/14

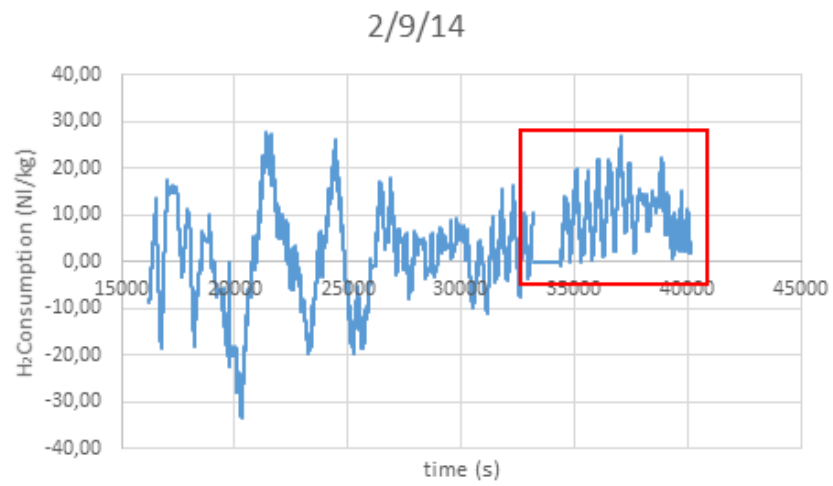
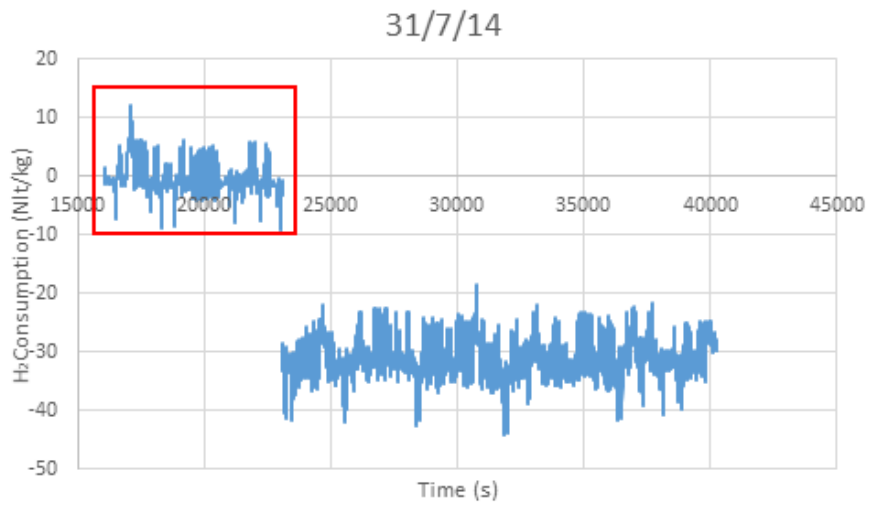


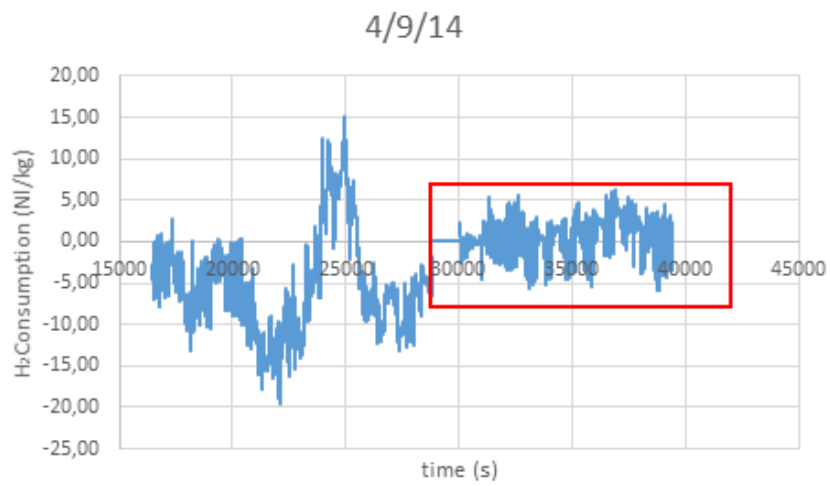
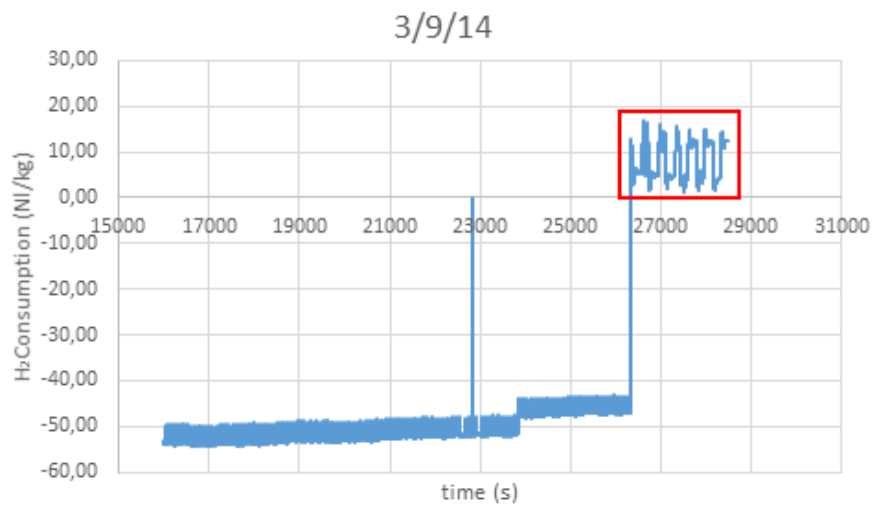
29/7/14

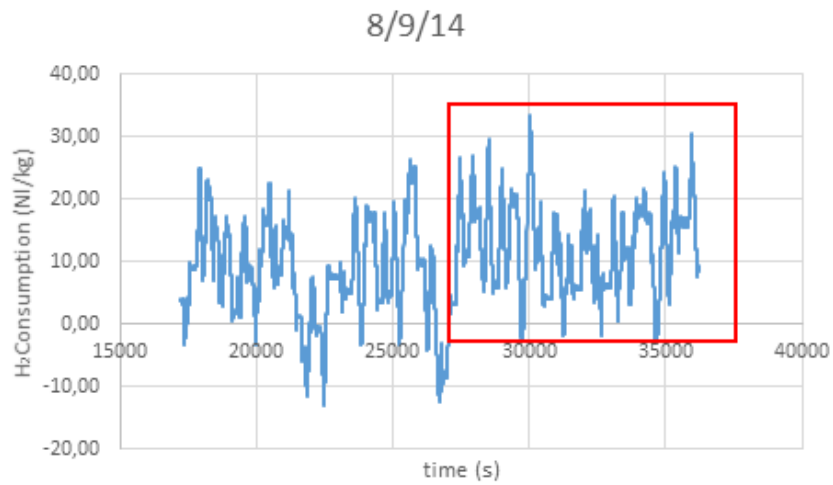
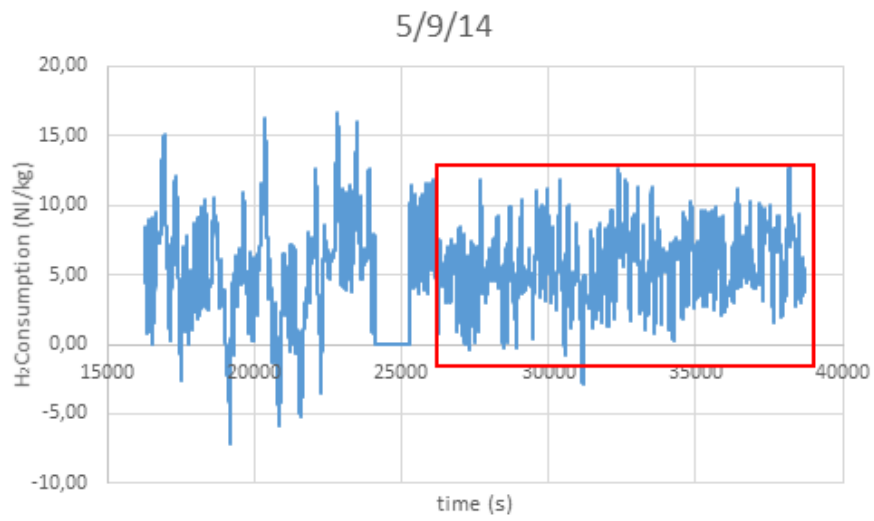


30/7/14

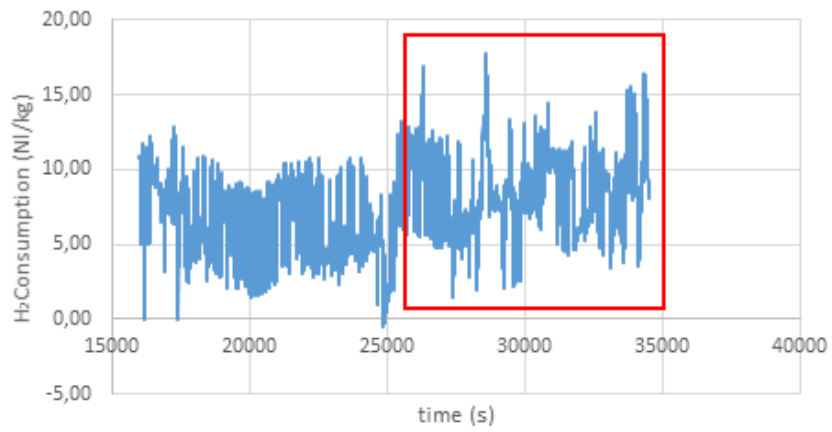




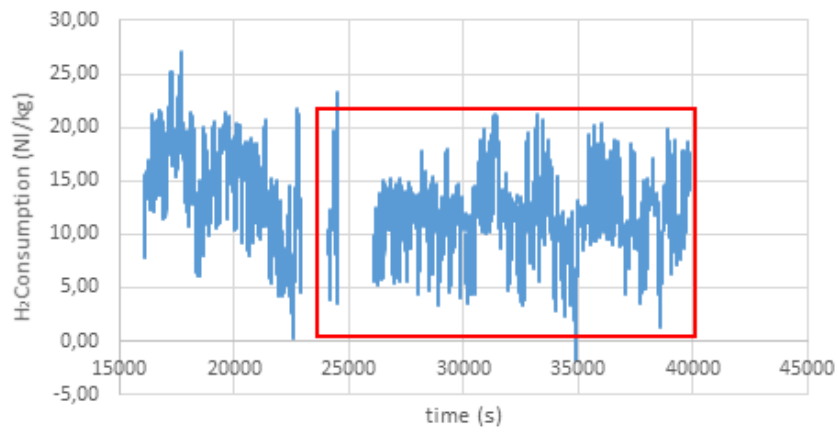




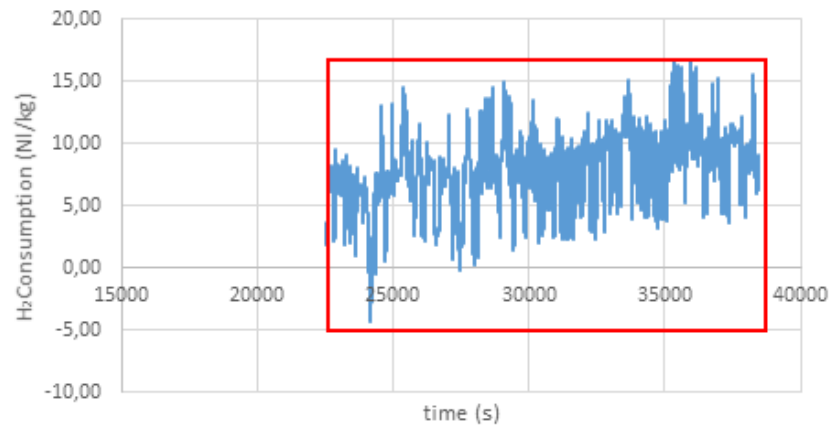
9/9/14



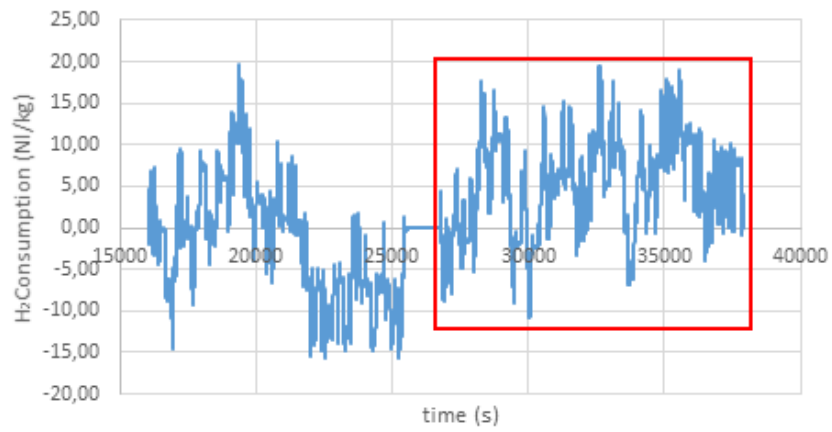
10/9/14



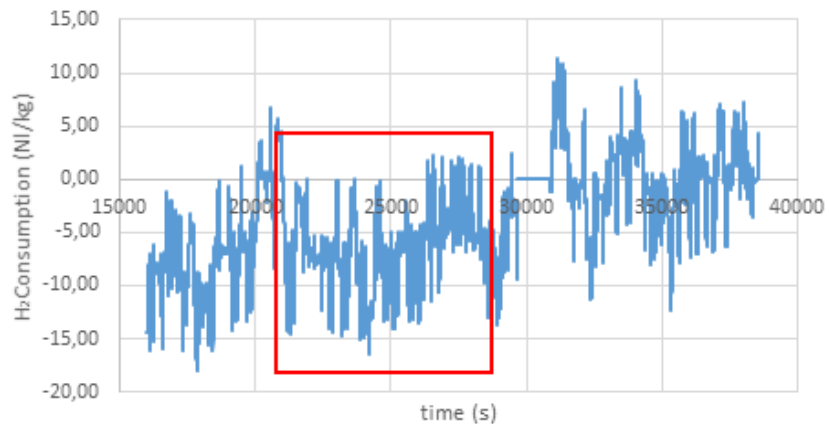
11/9/14



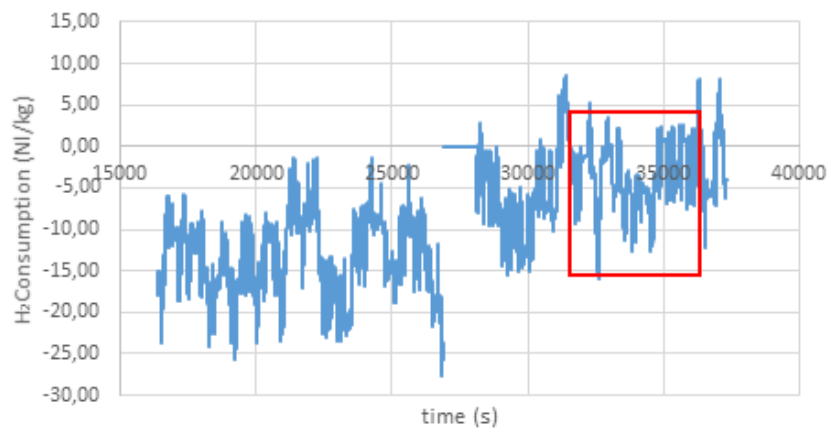
23/9/14



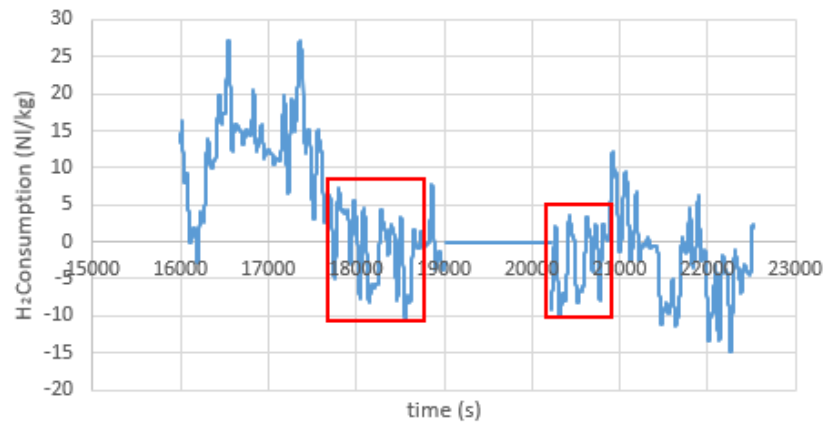
24/9/14



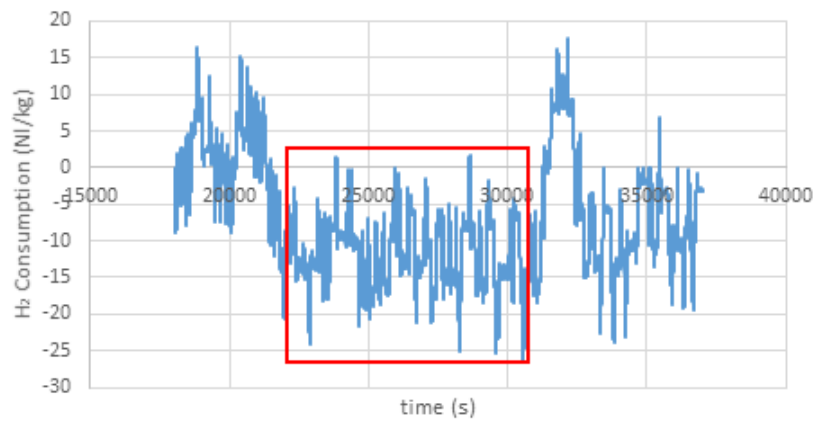
25/9/14



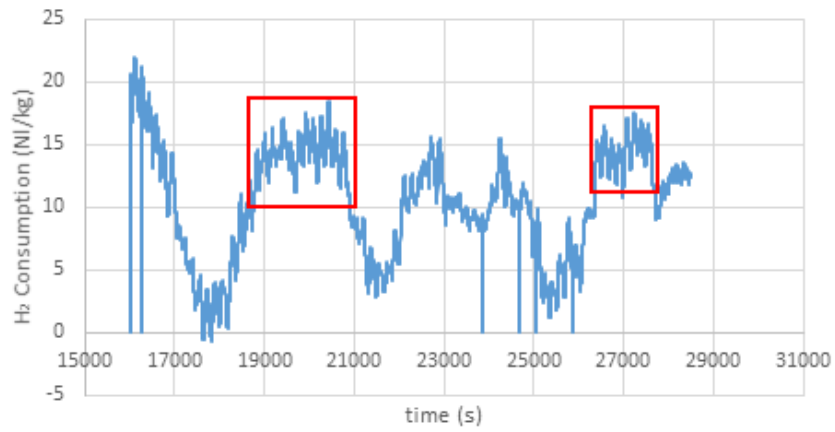
1/10/14



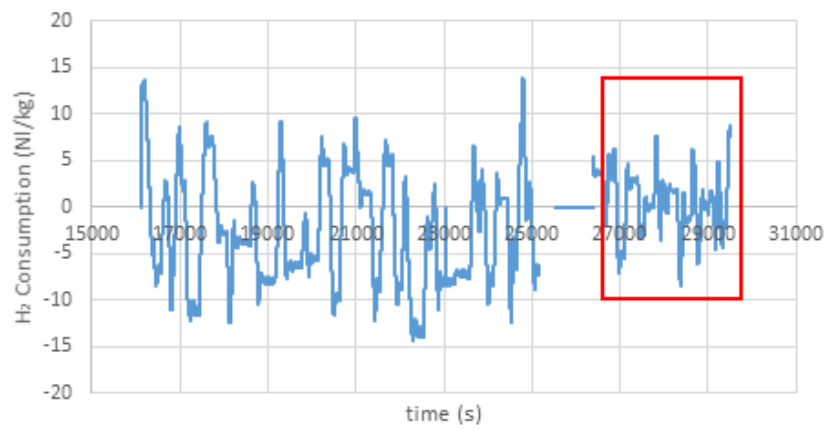
2/10/14



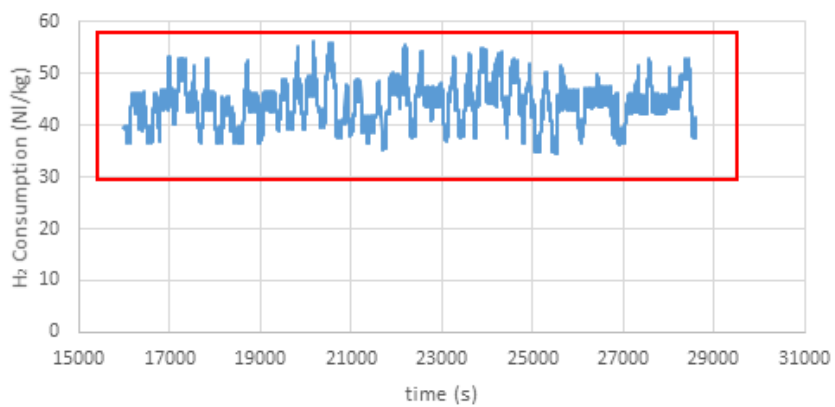
3/10/14



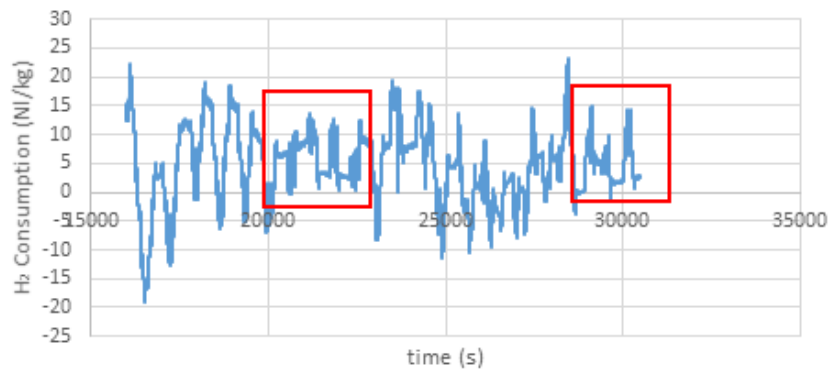
6/10/14



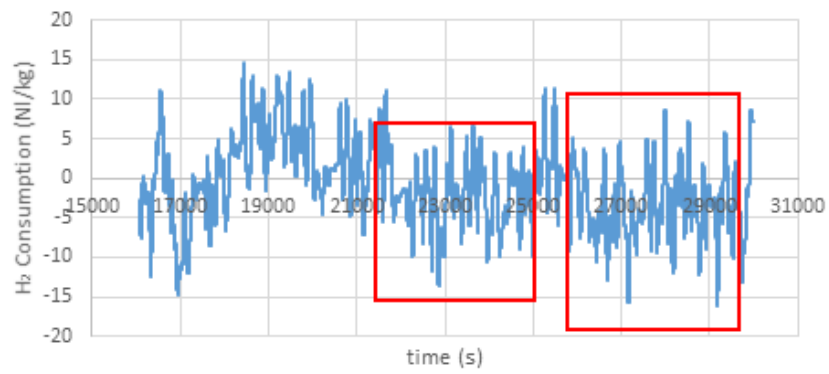
7/10/14



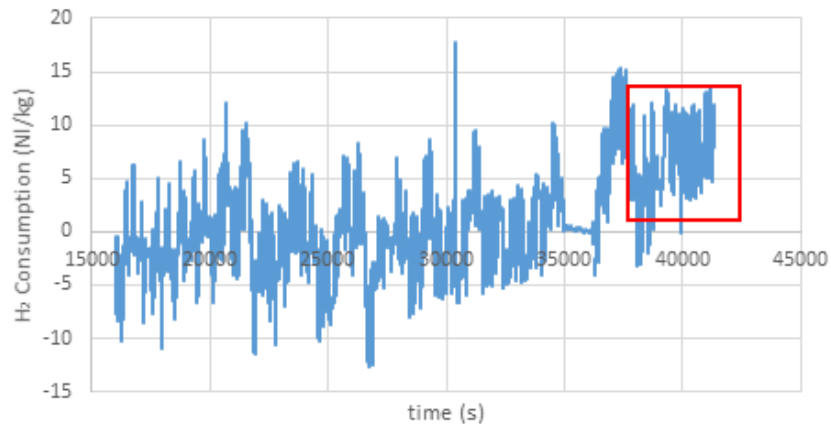
8/10/14



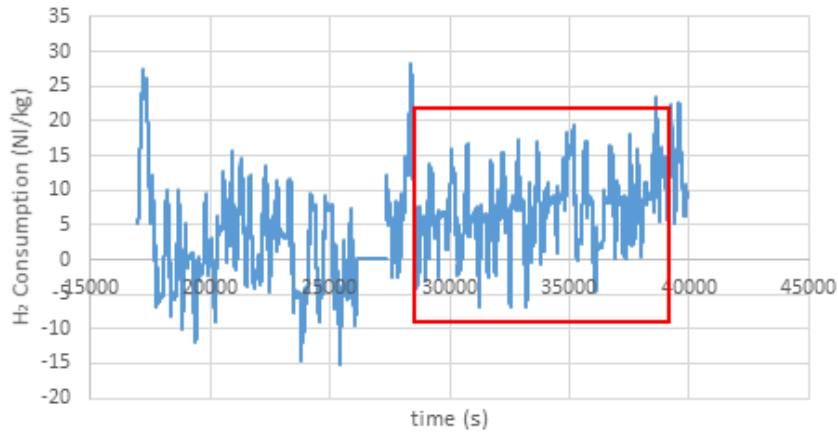
9/10/14



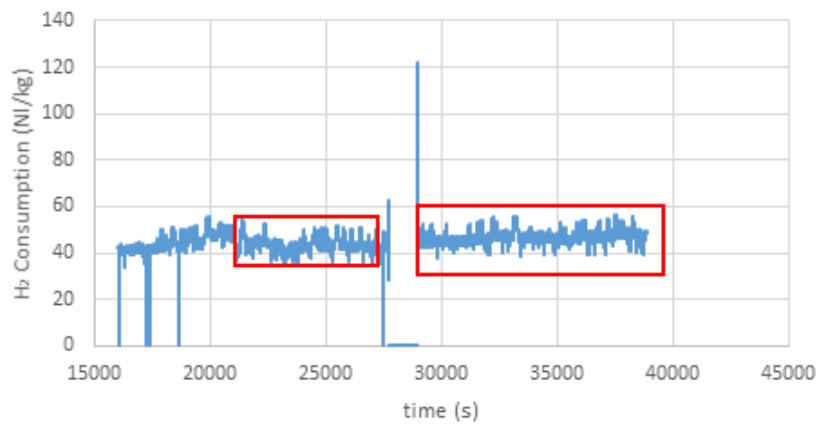
13/10/14



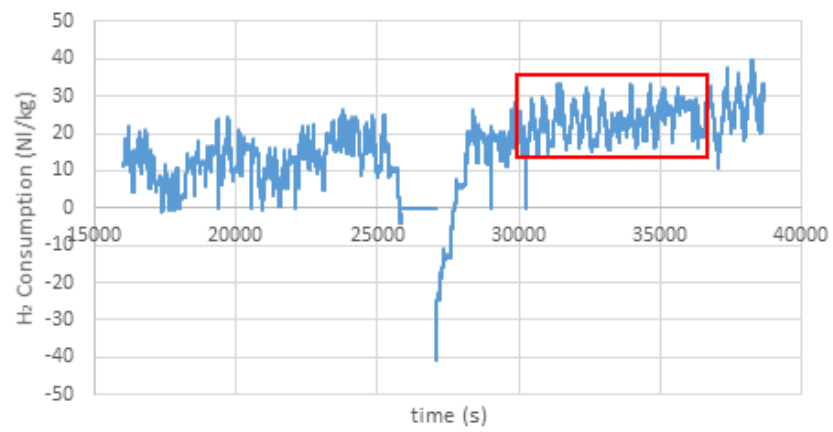
14/10/14



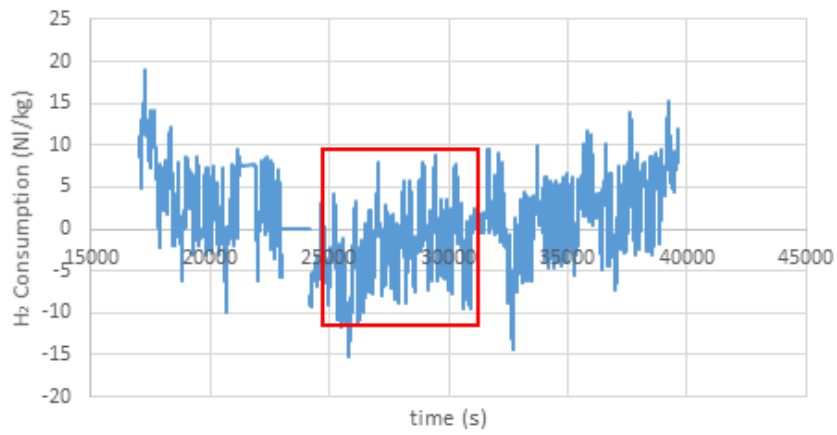
15/10/14



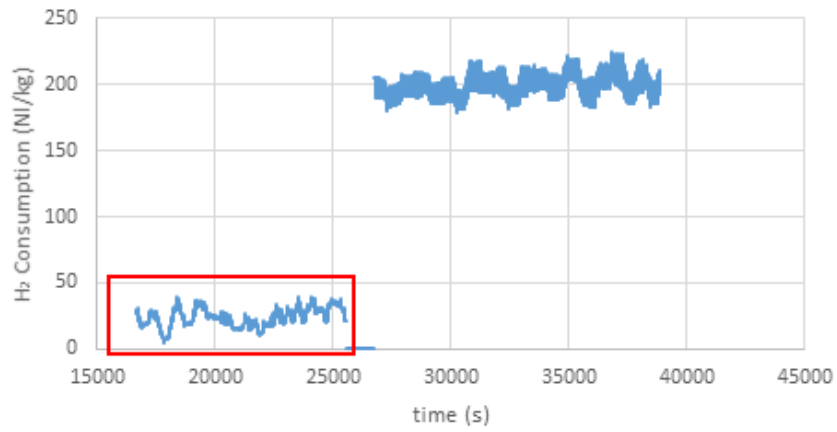
16/10/14



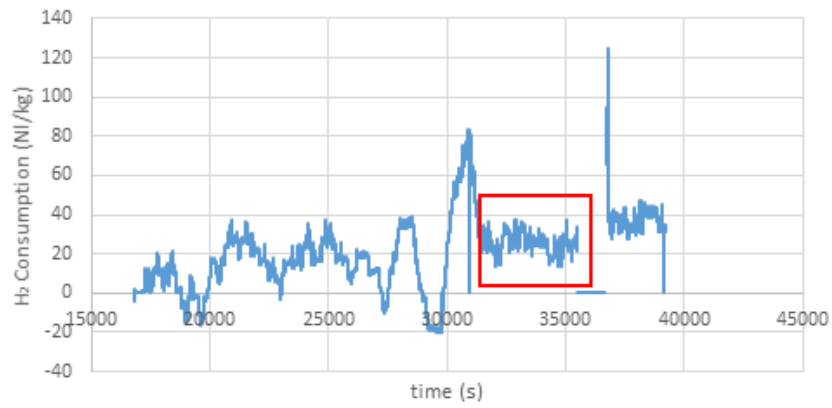
17/10/14



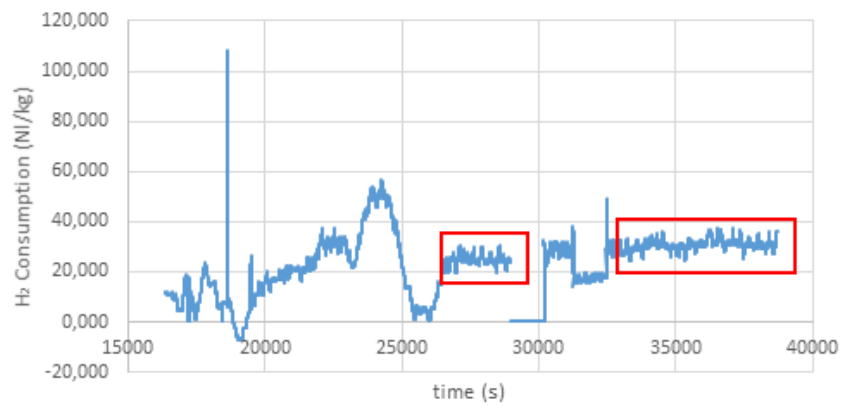
20/10/14

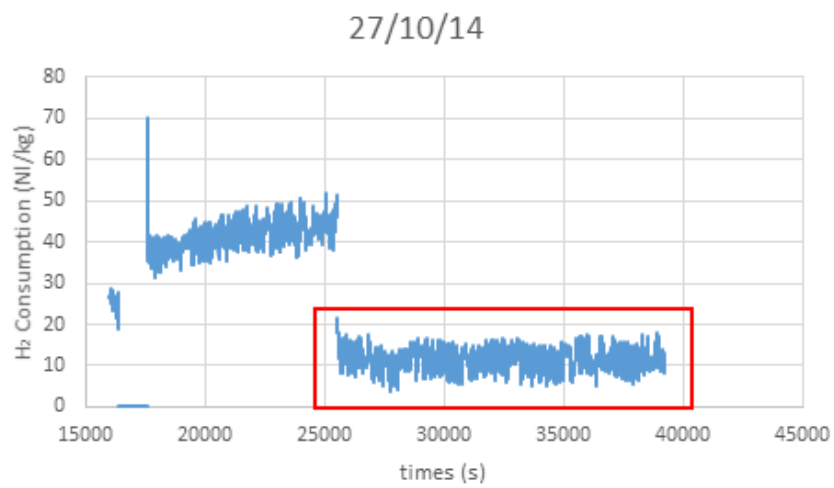
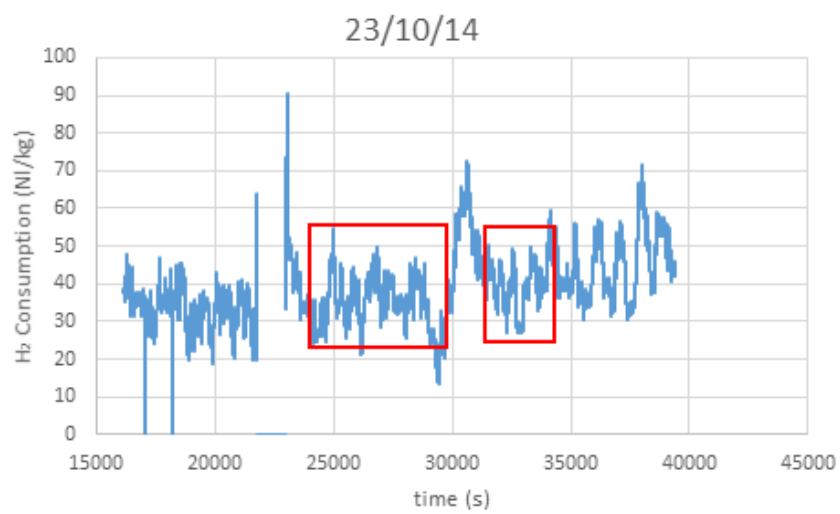


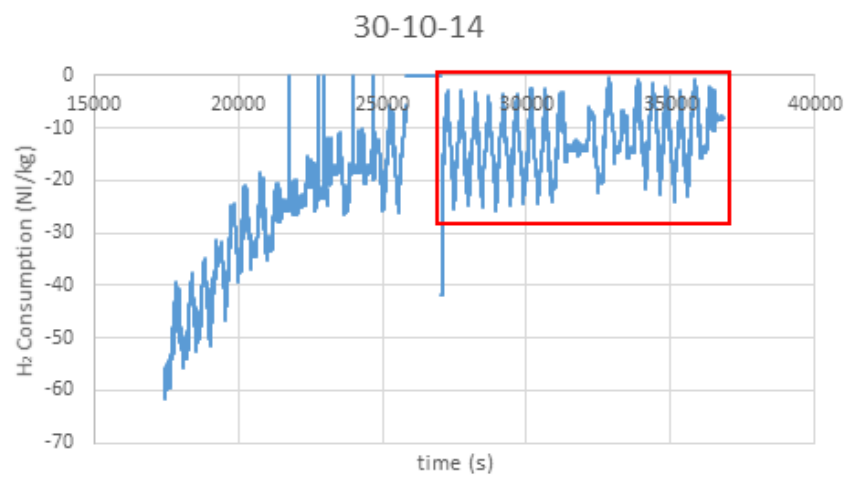
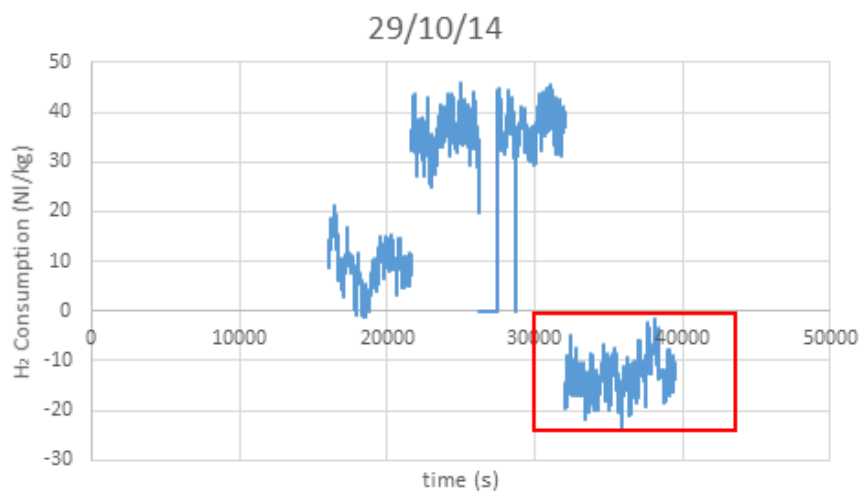
21/10/14



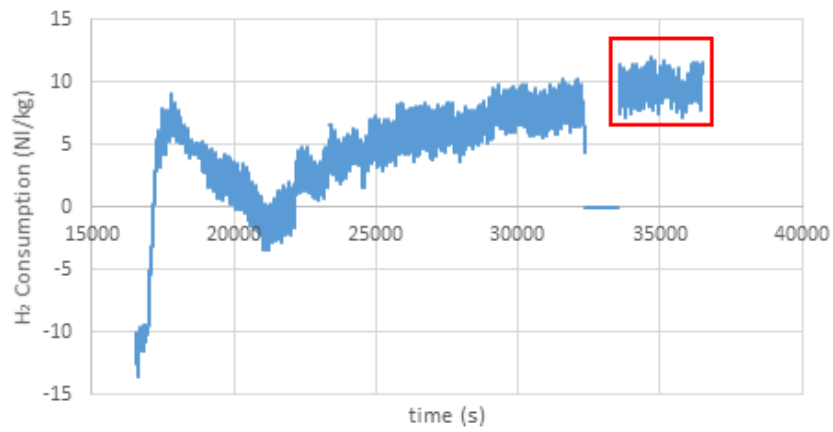
22/10/14



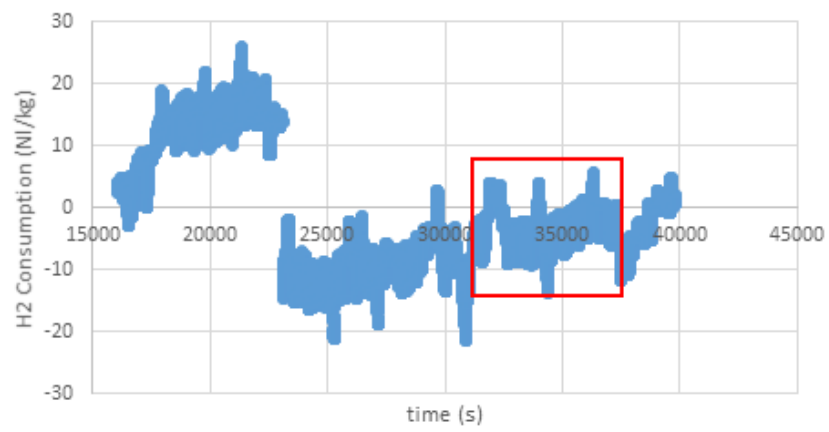




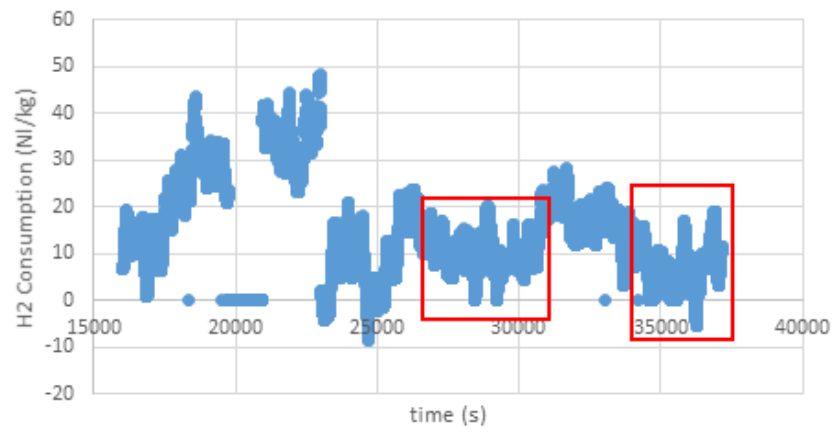
31/10/14



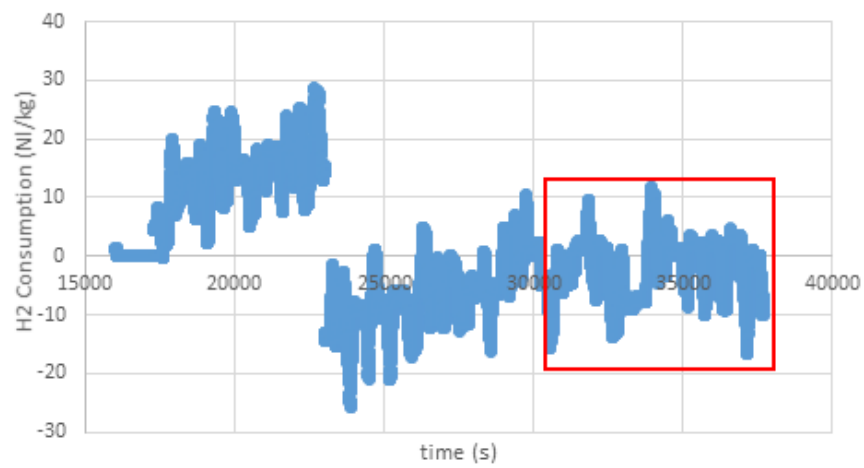
3/11/14



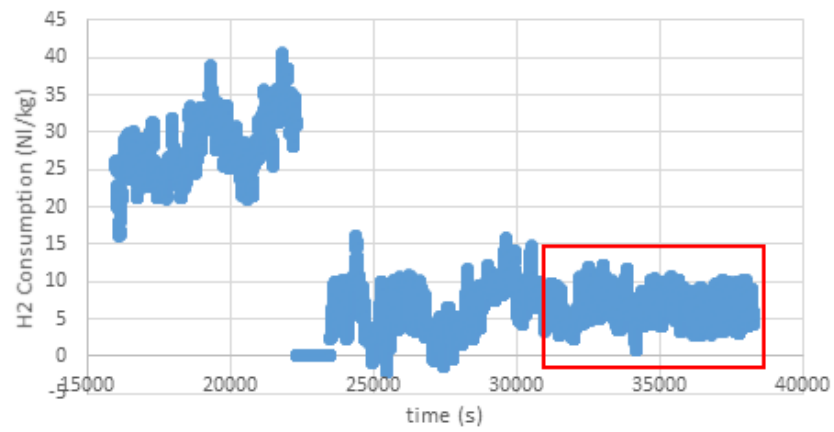
4/11/14



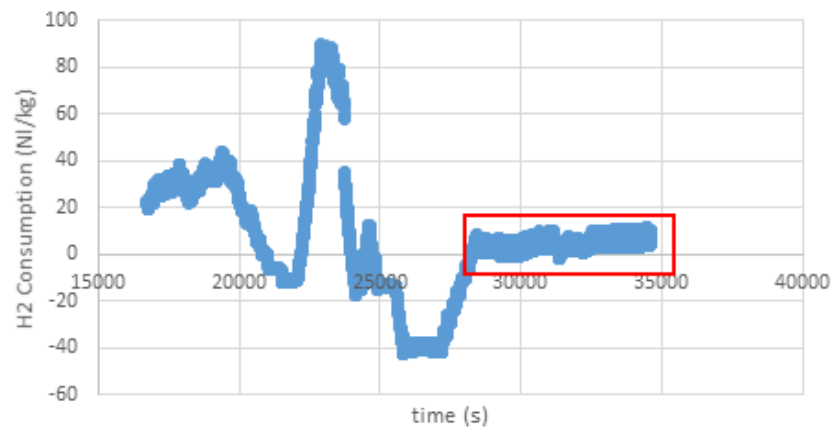
5/11/14



6/11/14



7/11/14



Παράρτημα Ε΄

Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων του Χημείου των ΕΛ.ΠΕ. Διυλιστηρίου Ασπροπύργου Α.Ε.

Πίνακας Ε΄.1: 1η Σειρά Δειγμάτων

Αναλύσεις Προγράμματος ΕΛΠΕ/ΕΜΠ							
Ημ/νία	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7
Δείγματα	310/1/40/20	310/0,7/40/20	310/1,3/40/20	310/1/40/13	310/1/40/30	310/1/50/20	310/1/30/20
Πυκνότητα, kg/lt	0,8499	0,8495	0,8509	0,8501	0,8499	0,85	0,85
θείο, %wt	0,352	0,156	0,238	0,159	0,122	0,111	0,131
Αζωτο, mg/kg	1097,0	1075,0	1178,0	1044,0	1150,0	1039,0	1156,0
Αρ Βρωμίου	3,2	2,8	3,7	3,5	3,2	4,1	5,5
Μονοαρωματικά, %wt	12,5	13,0	12,7	13,0	13,0	12,8	13,0
Διαρωματικά, %wt	3,5	4,3	4,7	5,5	4,8	4,5	4,6
Τριαρωματικά, %wt	0,3	0,1	0,2	0,1	0	0	0

Πίνακας Ε΄.2: 2η Σειρά Δειγμάτων

Αναλύσεις Προγράμματος ΕΛΠΕ/ΕΜΠ									
ΠΑΡΑΛΑΒΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ 10/2014									
Ημ/νία	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
Δείγματα	370/40/20/1	370/40/20/1,3	370/40/20/0,7	370/50/20/1	310/30/40/1	370/40/13/1	370/40/30/1	370/40/20/1	370/40/20/1
Πυκνότητα, kg/lt	0,8443	0,8464	0,844	0,8437	0,8463	0,8447	0,8453	0,8451	0,8461
θείο, %wt	0,045	0,06	0,027	0,159	0,0847	0,111	0,131	0,131	0,131
Αζωτο, mg/kg	456,0	579,0	340,0	342,0	635,0	473,0	510,0	494,0	597,0
Αρ Βρωμίου	0,9	1,2	1,1	1,2	1,7	1,5	1,0	1,3	1,5
Μονοαρωματικά, %wt	15,6	14,2	15,4	15,9	14,5	15,9	15,0	14,3	14,7
Διαρωματικά, %wt	6,4	3,4	4,7	4,2	5,1	3,7	3,4	2,6	4,3
Τριαρωματικά, %wt	0,7	3,7	0,2	4,9	0,5	0,5	0,5	0,11	0,68

Πίνακας Ε'.3: 3η Σειρά Δειγμάτων

Αναλύσεις Προγράμματος ΕΛΠΕ/ΕΜΠ									
ΠΑΡΑΛΑΒΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ 11/14									
Ημ/νία Δείγματα	L1 HGGO 370/40/1/30	L2 HGGO 370/40/1/20	L3 HGGO 370/40/0,7/20	L4 HGGO 370/40/1/13	L5 HGGO 370/40/1,3/20	L6 HGGO 370/50/1/20	L7HGGO 370/40/1/20	L8HGGO 370/40/1/20	L9 HGGO 370/30/1/20
Πυκνότητα, kg/lt	0,8451	0,8456	0,8453	0,8452	0,844	0,8465	0,8442	0,8449	0,846
Θείο, %wt	0,047	0,05	0,05	0,048	0,036	0,073	0,041	0,05	0,068
Αζωτο, mg/kg	605,0	627,0	606,0	589,0	495,0	727,0	486,0	640,0	745,0
Αρ Βρωμίου	1,5	1,6	1,5	1,6	1,5	1,8	1,5	2,0	2,3
Μονοαρωματικά, %wt	14,3	13,2	14,2	14,3	14,6	13,7	15,0	13,6	13,2
Διαρωματικά, %wt	3,8	4,2	3,7	3,8	3,8	3,8	4,0	3,7	4,4
Τριαρωματικά, %wt	0,3	0,48	0,29	0,28	0,36	0,19	0,65	0,23	0,5

Πίνακας Ε'.4: 3η Σειρά Δειγμάτων

Αναλύσεις Προγράμματος ΕΛΠΕ/ΕΜΠ						
ΠΑΡΑΛΑΒΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ 11/14						
Ημ/νία Δείγματα	L10 HGGO 380/40/0,7/20	L11 HGGO 380/40/1,3/20	L12 HGGO 380/30/1/20	L13 HGGO 380/40/1/20	L14 HGGO 380/40/1/20	L15 HCGO 370/40/1/20
Πυκνότητα, kg/lt	0,8434	0,841	0,8448	0,8454	0,8444	0,8452
Θείο, %wt	0,039	0,0148	0,0463	0,0456	0,0321	0,0532
Αζωτο, mg/kg	515,0	300,0	621,0	721,0	543,0	636,0
Αρ Βρωμίου	1,8	1,4	2,4	2,9	2,5	2,5
Μονοαρωματικά, %wt	14,0	15,1	14,7	13,9	14,9	14,1
Διαρωματικά, %wt	4,0	3,4	3,9	4,6	4,6	4,0
Τριαρωματικά, %wt	0,48	0,24	0,29	0,38	0,86	0,23

Παράρτημα ΣΤ'

Συγκεντρωτικοί Πίνακες

Πίνακας ΣΤ'.1: Πίνακας Αποτελεσμάτων ΕΛ.ΠΕ.-Α'Σειρά Πειραμάτων

Αριθμός Πειράματος	Code	Ημερομηνία	Πυκνότητα (kg/lt)	Άζωτο (mg/kg)	Αρ.Βρωμίου	Μονοαρωματικά %wt.	Διαρωματικά %wt.	Τριαρωματικά %wt.
1	Z1	22/7/2014	0,8499	1097	3,2	12,5	3,5	0,3
3	Z2	24/7/2014	0,8495	1075	2,8	13	4,3	0,1
4	Z3	25/7/2014	0,8509	1178	3,7	12,7	4,7	0,2
6	Z4	29/7/2014	0,8501	1044	3,5	13	5,5	0,1
7	Z5	30/7/2014	0,8499	1150	0,122	13	4,8	0
10	Z6	3/9/2014	0,85	1039	4,1	12,8	4,5	0
11	Z7	4/9/2014	0,85	1156	5,5	13	4,6	0
29	L1	15/10/2014	0,8451	605	1,5	14,3	3,8	0,3
30	L8	16/10/2014	0,8449	640	2	13,6	3,7	0,23
31	L2	17/10/2014	0,8456	627	1,6	13,2	4,2	0,48
32	L4	20/10/2014	0,8452	589	1,6	14,3	3,8	0,28
33	L3	21/10/2014	0,8453	606	1,5	14,2	3,7	0,29
34	L5	22/10/2014	0,8440	495	1,5	14,6	3,8	0,36
35	L6	23/10/2014	0,8465	727	1,8	13,7	3,8	0,19
36	L7	27/10/2014	0,8442	486	1,5	15	4	0,65
37	L9	29/10/2014	0,846	745	2,3	13,2	4,4	0,5
39	L13	31/10/2014	0,8454	721	2,9	13,9	4,6	0,38
40	L10	3/11/2014	0,8434	515	1,8	14	4	0,48
41	L11	4/11/2014	0,841	300	1,4	15,1	3,4	0,24
42	L12	5/11/2014	0,8448	621	2,4	14,7	3,9	0,29
43	L14	6/11/2014	0,8444	543	2,5	14,9	4,6	0,86
44	L15	7/11/2014	0,8452	636	2,5	14,1	4	0,23

Πίνακας ΣΤ'.2: Πίνακας Αποτελεσμάτων ΕΛ.ΠΕ.-Β'Σειρά Πειραμάτων

A/A	Code	Ημερομηνία	Πυκνότητα (kg/lt)	Άζωτο (mg/kg)	Αρ.Βρωμίου	Μονοαρωματικά %wt.	Διαρωματικά %wt.	Τριαρωματικά %wt.
19	S1	25/9/2014	0,8443	456	0,9	15,6	6,4	0,7
20	S2	1/10/2014	0,8464	579	1,2	14,2	3,4	3,7
21	S3	2/10/2014	0,844	340	1,1	15,4	4,7	0,2
22	S4	3/10/2014	0,844	342	1,2	15,9	4,2	4,9
23	S5	6/10/2014	0,846	635	1,7	14,5	5,1	0,5
24	S6	7/10/2014	0,8447	473	1,5	15,9	3,7	0,5
25	S7	8/10/2014	0,8453	510	1	15	3,4	0,5
26	S8	9/10/2014	0,8451	494	1,3	14,3	2,6	0,11
27	S9	13/10/2014	0,8461	597	1,5	14,7	4,3	0,68

Πίνακας ΣΤ'.3: Πίνακας αποτελεσμάτων Ε.Μ.Π.-Α'Σειρά Πειραμάτων

A/A	Code	Ημερομηνία	Feed	Temperature (° C)	Pressure (bar)	Liquid Flow (g/h)	Gas Flow (Nl/h)	FIC (Nl/h)	DP	Sulfur(ppm)
1	Z1	22/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	41,9	20	19,64	0,67	2328,86
2	-	23/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	39,5	20	19,64	0,66	2314,62
3	Z2	24/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	29,5	20	19,64	0,66	1942,41
4	Z3	25/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	51,14	20	19,64	0,66	2717,57
5	-	28/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	40,8	20	19,64	0,69	2362,36
6	Z4	29/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	40,2	13	12,85	0,68	2553,64
7	Z5	30/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	40,8	30	29,35	0,68	2194,3
8	-	31/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	40,4	20	19,64	0,69	2382,38
9	-	2/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	39,27	20	19,64	0,61	2505,44
10	Z6	3/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	50	39,42	20	19,64	0,78	2319,87
11	Z7	4/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	30	39,6	20	19,64	0,62	2548,95
12	-	5/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	51,8	20	19,64	0,67	2817,85
13	-	8/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	39,85	20	19,64	0,65	2328,79
14	-	9/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	51,12	20	19,64	0,67	2711,25
15	-	10/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	51,27	20	19,64	0,67	2708,5
16	-	11/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	51,45	20	19,64	0,7	2712,18
17	-	23/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	40,73	20	19,64	0,7	2307,28
18	-	24/9/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	40,35	20	19,64	0,65	4431,7
29	L1	15/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	40	30	29,35	0,7	376,23
30	L8	16/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	40	20	19,64	0,73	390,16
31	L2	17/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	40,34	20	19,64	0,72	399,92
32	L4	20/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	40,3	13	12,85	0,73	485,79
33	L3	21/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	28,47	20	19,64	0,67	192,89
34	L5	22/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	52,17	20	19,64		603,17
35	L6	23/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	50	40,02	20	19,64	0,78	310,22
-	-	24/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	30	40	20	19,64	0,6	
36	L7	27/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	40	20	19,64	0,63	400,93
37	L9	29/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	30	40	20	19,64	0,59	528,13
38	-	30/10/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	40	20	19,64	0,62	4561,22
39	L13	31/10/2014	HCGO/Diesel Auto	380	40	40	20	19,64	0,58	280,85
40	L10	3/11/2014	HCGO/Diesel Auto	380	40	27,8	20	19,64	0,68	71,75
41	L11	4/11/2014	HCGO/Diesel Auto	380	40	52,03	20	19,64	0,66	360,35
42	L12	5/11/2014	HCGO/Diesel Auto	380	30	39,82	20	19,64	0,58	289,11
43	L14	6/11/2014	HCGO/Diesel Auto	380	40	39,85	20	19,64	0,62	219,30
44	L15	7/11/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	39,86	20	19,64	0,65	

Πίνακας ΣΤ'.4: Πίνακας αποτελεσμάτων Ε.Μ.Π.-Β'Σειρά Πειραμάτων

A/A	Code	Ημερομηνία	Feed	Temperature (° C)	Pressure (bar)	Liquid Flow (g/h)	Gas Flow (NI/h)	FIC (NI/h)	DP	Sulfur(ppm)
29	L1	15/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	40	30	29,35	0,7	376,23
30	L8	16/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	40	20	19,64	0,73	390,16
31	L2	17/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	40,34	20	19,64	0,72	399,92
32	L4	20/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	40,3	13	12,85	0,73	485,79
33	L3	21/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	28,47	20	19,64	0,67	192,89
34	L5	22/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	52,17	20	19,64		603,17
35	L6	23/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	50	40,02	20	19,64	0,78	310,22

Πίνακας ΣΤ'.5: Πίνακας συνολικών πειραμάτων

A/A	Ημερομηνία	Feed	Temperature (° C)	Pressure (bar)	Liquid Flow (g/h)	Gas Flow (NI/h)	Sulfur (ppm)
I	9/5/2014	HCGO	230	40	40,36	20	5674
II	12/5/2014	HCGO	250	40	40,5	20	5305
III	13/5/2014	HCGO	270	40	39,84	20	4321
IV	14/5/2014	HCGO	270	40	28,95	20	3809
V	15/5/2014	HCGO	270	40	51,85	20	4783
VI	20/5/2014	HCGO	270	40	40,32	20	3916
VII	21/5/2014	HCGO	270	40	40,61	20	4200
VIII	22/5/2014	HCGO	270	40	40	13	4424
IX	23/5/2014	HCGO	270	40	40,5	30	4102
X	26/5/2014	HCGO	270	40	51,91	20	4622
XI	27/5/2014	HCGO	270	40	40,4	20	4238
XII	28/5/2014	HCGO	270	40	40,5	20	4232
XIII	29/5/2014	HCGO	270	50	40	20	4122
XIV	30/5/2014	HCGO	270	30	39,69	20	4369
XV	2/6/2014	HCGO	270	40	40	20	4237
XVI	3/6/2014	HCGO	290	40	40,17	20	3010
XVII	4/6/2014	HCGO	290	40	28,2	20	2485
XVIII	5/6/2014	HCGO	290	40	51,6	20	3300
XIX	6/6/2014	HCGO	290	40	40,8	20	3045
XX	10/6/2014	HCGO	290	50	40	20	2865
XXI	11/6/2014	HCGO	290	30	40,6	20	3134
XXII	12/6/2014	HCGO	290	40	39,6	20	2953
XXIII	13/6/2014	HCGO	290	40	40,36	20	2945
XXIV	16/6/2014	HCGO	290	40	51	20	3327
XXV	17/6/2014	HCGO	290	40	39,6	13	3055
XXVI	18/6/2014	HCGO	290	40	39,5	30	2728
XXVII	19/6/2014	HCGO	290	40	52,15	20	3281
XXIX	20/6/2014	HCGO	290	40	39,8	20	2880
XXX	23/6/2014	HCGO	290	40	51,6	20	3280
XXXI	24/6/2014	PRODUCT 270	370	40	39,6	20	97,09
XXXII	25/6/2014	PRODUCT 270	360	40	39,6	20	158,72
XXXIII	26/6/2014	PRODUCT 270	370	40	52,3	20	174,64
XXXIV	27/6/2014	PRODUCT 270	370	40	29,49	20	31,74
XXXV	30/6/2014	PRODUCT 270	370	40	29,64	20	40,84
XXXVI	1/7/2014	PRODUCT 270	370	40	28,2	20	37,09
XXXVII	2/7/2014	PRODUCT 270	370	40	28	20	230,22
XXXIX	3/7/2014	PRODUCT 270	370	40	27,6	20	125,64
XXXX	4/7/2014	PRODUCT 270	370	40	40,5	20	290,06
XXXXI	7/7/2014	PRODUCT 290	370	40	40,45	20	179,55
XXXXII	8/7/2014	PRODUCT 290	360	40	40	20	197,77
XXXXIII	9/7/2014	PRODUCT 290	370	40	28	20	42,12
XXXXIV	10/7/2014	PRODUCT 290	370	40	39	20	83,42
XXXXV	11/7/2014	PRODUCT 290	370	40	52,6	20	211,01
XXXXVI	14/7/2014	PRODUCT 290	370	40	27,6	20	39,77
XXXXVII	15/7/2014	PRODUCT 290	370	40	28,2	20	58,71
XXXXVIII	18/7/2014	PRODUCT 290	370	40	28,5	20	64,78
XXXXIX	21/7/2014	PRODUCT 290	370	40	40	20	197,88

Πίνακας ΣΤ'.6: Πίνακας συνολικών πειραμάτων

A/A	Ημερομηνία	Feed	Temperature (° C)	Pressure (bar)	Liquid Flow (g/h)	Gas Flow (NI/h)	Sulfur (ppm)
1	22/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	41,9	20	2328,86
2	23/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	39,5	20	2314,62
3	24/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	29,5	20	1942,41
4	25/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	51,14	20	2717,57
5	28/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	40,8	20	2362,36
6	29/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	40,2	13	2553,64
7	30/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	40,8	30	2194,3
8	31/7/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	40,4	20	2382,38
9	2/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	39,27	20	2505,44
10	3/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	50	39,42	20	2319,87
11	4/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	30	39,6	20	2548,95
12	5/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	51,8	20	2817,85
13	8/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	39,85	20	2328,79
14	9/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	51,12	20	2711,25
15	10/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	51,27	20	2708,5
16	11/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40	51,45	20	2712,18
17	23/9/2014	HCGO/Diesel Auto	310	40		20	2307,28
18	24/9/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40		20	4431,7
19	25/9/2014	PRODUCT 310	370	40	40,8	20	203,44
20	1/10/2014	PRODUCT 310	370	40	52	20	264,35
21	2/10/2014	PRODUCT 310	370	40	28	20	66,56
22	3/10/2014	PRODUCT 310	370	50	39,5	20	106,34
23	6/10/2014	PRODUCT 310	370	30	40,08	20	231,15
24	7/10/2014	PRODUCT 310	370	40	39,8	30	103,93
25	8/10/2014	PRODUCT 310	370	40	40	13	193,53
26	9/10/2014	PRODUCT 310	370	40	40,58	20	164,00
27	13/10/2014	PRODUCT 310	370	40	40,2	20	245,65
28	14/10/2014	HCGO	270	40	40	20	5015,65
29	15/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	40	30	376,23
30	16/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	40	20	390,16
31	17/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	40,34	20	399,92
32	20/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	40,3	13	485,79
33	21/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	28,47	20	192,89
34	22/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	52,17	20	603,17
35	23/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	50	40,02	20	310,22
-	24/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	30	40	20	
36	27/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	40	20	400,93
37	29/10/2014	HCGO/Diesel Auto	370	30	40	20	528,13
38	30/10/2014	HCGO/Diesel Auto	270	40	40	20	4561,22
39	31/10/2014	HCGO/Diesel Auto	380	40	40	20	280,85
40	3/11/2014	HCGO/Diesel Auto	380	40	27,8	20	71,75
41	4/11/2014	HCGO/Diesel Auto	380	40	52,03	20	360,35
42	5/11/2014	HCGO/Diesel Auto	380	30	39,82	20	289,11
43	6/11/2014	HCGO/Diesel Auto	380	40	39,85	20	219,30
44	7/11/2014	HCGO/Diesel Auto	370	40	39,86	20	