



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

**ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ
ΜΙΓΜΑΤΩΝ VACUUM GAS OIL-HEAVY COKER
GAS OIL-UNCONVERTED OIL**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΟΦΙΑ ΕΛΠΙΔΑ ΤΖΑΒΙΔΗ

Επιβλέπων Καθηγητής: Νικόλαος Παπαγιαννάκος, Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2015

Στη μητέρα μου

ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΚΑΙ ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών υπό την επίβλεψη και την καθοδήγηση του κ. Νικόλαου Παπαγιαννάκου, καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Αισθάνομαι την υποχρέωση να του εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου για τη συνεχή επιστημονική και ηθική υποστήριξη που μου παρείχε καθώς και για τις εύστοχες και εποικοδομητικές παρατηρήσεις του. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Αλέξανδρο Χατζηγάκη, Επικεφαλής Χημείων Ελληνικών Πετρελαίων Α.Ε., εγκαταστάσεων Νότου καθώς και τον κ. Αθανάσιο Μπουντούρη, Συντονιστή Χημείου Ελληνικών Πετρελαίων Α.Ε, Διυλιστηρίου Ασπροπύργου για την άριστη συνεργασία και τη βοήθεια που μου προσέφεραν στις αναλύσεις των δειγμάτων.

Δε θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τους ανθρώπους του εργαστηρίου Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και ιδιαίτερα τον διδάκτορα Αντρέα Βονόρτα και τον υποψήφιο διδάκτορα Βαγγέλη Πουλάκη για τη βοήθεια που μου προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν.

Οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου για τη στήριξη που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια. Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ την οικογένεια Παναγιωτακόπουλου και ιδιαίτερα το Γεράσιμο και την Αγγελική για τη βοήθεια που μου προσέφεραν, ο καθένας με το δικό του τρόπο.

Πιο πολύ απ' όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω το συνεργάτη και φίλο μου Κώστα Πανόπουλο για την άριστη συνεργασία μας και τη συνεχή βοήθεια και στήριξή του. Είμαι βέβαιη ότι ο χαρακτήρας και οι γνώσεις του θα του προσφέρουν τη συνέχεια που του αξίζει.

Το τέλος των σπουδών για ένα νέο άνθρωπο μπορεί να παρομοιαστεί με το τέλος ενός μονοπατιού πριν το μεγάλο δρόμο. Σε αυτό το μονοπάτι έλαβα γνώσεις και γνώρισα νέους αξιόλογους ανθρώπους που αξίζουν να τους ευχαριστήσω καθώς με τιμούν με τη φιλία τους.

Σοφία Ελπίδα Τζαβίδη
Οκτώβριος 2015

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία μιγμάτων Vacuum Gas Oil (VGO), Heavy Coker Gas Oil (HCGO) και Unconverted Oil (UCO), τα οποία λήφθηκαν από το διωλιστήριο των Ελληνικών Πετρελαίων της Ελευσίνας. Στόχος της μελέτης ήταν να διερευνηθεί η επιρροή των κλασμάτων HCGO και UCO στη διεργασία της υδρογονοεπεξεργασίας. Η επεξεργασία πραγματοποιήθηκε σε ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα εμβολικής ροής και σταθερής καταλυτικής κλίνης, ενώ ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε είναι $NiMo/\gamma - Al_2 O_3$.

Πραγματοποιήθηκαν πέντε πειραματικοί κύκλοι. Η τροφοδοσία του πρώτου κύκλου ήταν καθαρό VGO, του δεύτερου κύκλου μίγμα περιεκτικότητας 75% w/w VGO και 25% w/w HCGO, του τρίτου κύκλου μίγμα περιεκτικότητας 65% w/w VGO, 25% w/w HCGO και 10% w/w UCO. Η τροφοδοσία του τέταρτου κύκλου ήταν μίγμα περιεκτικότητας 55% w/w VGO, 25% w/w HCGO και 20% w/w UCO και του τελευταίου κύκλου μίγμα περιεκτικότητας 90% w/w VGO και 10% w/w UCO. Για κάθε κύκλο πειραμάτων η επεξεργασία πραγματοποιήθηκε για τρεις διαφορετικές πιέσεις λειτουργίας (30, 40, και 50 bar), τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (360, 370 και 380 °C), παροχές τροφοδοσίας (28, 40 και 52 g/hr) και παροχές υδρογόνου (13, 20 και 28 NL/hr). Επίσης, μετά το τέλος κάθε πειραματικού κύκλου πραγματοποιήθηκε πείραμα αναφοράς μίγματος 25% w/w HCGO και 75% w/w Diesel Auto (DA) με σκοπό τον προσδιορισμό της αποδραστικοποίησης του καταλύτη. Από αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο χημείο του διωλιστηρίου του Ασπροπύργου για κάθε δείγμα μετρήθηκε η συγκέντρωση αζώτου, ο αριθμός βρωμίου, η συγκέντρωση των αρωματικών ενώσεων, η πυκνότητα καθώς και το ιξώδες.

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι η αντίδραση της απαζώωσης δεν ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης. Για τον πρώτο κύκλο η τάξη της αντίδρασης απαζώωσης υπολογίστηκε ίση με 0.9, για τον δεύτερο κύκλο 1.6, για τον τρίτο και τέταρτο κύκλο η τάξη της αντίδρασης ισούται με 2.4. Ακόμη έγινε ο υπολογισμός της σταθεράς αντίδρασης (k) καθώς και της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) της αντίδρασης απαζώωσης για κάθε κύκλο πειραμάτων.

Σημαντική ήταν η μείωση του αριθμού βρωμίου για κάθε πειραματικό κύκλο σε σχέση με τις τιμές του αριθμού βρωμίου για τις αρχικές τροφοδοσίες, συνεπώς και η μετατροπή των ακόρεστων αλειφατικών ενώσεων σε κορεσμένες. Οι τιμές του αριθμού βρωμίου είναι σχεδόν σταθερές και ανεξάρτητες από την παροχή της τροφοδοσίας για κάθε πειραματικό κύκλο. Έτσι, δεν κρίθηκε σκόπιμο να υπολογιστούν οι κινητικές σταθερές για την αντίδραση κορεσμού των ακόρεστων αλειφατικών ενώσεων. Ακόμα, για το σύνολο των πειραματικών κύκλων σημαντική είναι η μείωση των συγκεντρώσεων των διαρωματικών και τριαρωματικών ενώσεων. Παρατηρείται μικρή αύξηση στη συγκέντρωση των μονοαρωματικών ενώσεων η οποία αποδίδεται σε μετατροπή διαρωματικών και τριαρωματικών ενώσεων σε μονοαρωματικές. Τέλος, δεν παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση στις συγκεντρώσεις των αρωματικών ενώσεων συναρτήσει της παροχής τροφοδοσίας.

Η μείωση της πυκνότητας μετά την επεξεργασία δεν ήταν σημαντική και δεν παρατηρήθηκε να μεταβάλλεται συναρτήσει της θερμοκρασίας επεξεργασίας.

Ωστόσο, σημαντική ήταν η μείωση του ιξώδους μετά την επεξεργασία χωρίς όμως και αυτή να εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία επεξεργασίας. Τέλος, παρατηρήθηκε αποδραστικοποίηση του καταλύτη μετά τον δεύτερο πειραματικό κύκλο, ενώ μετά τον τελευταίο κύκλο ο καταλύτης προκύπτει ότι είναι πιο ενεργός λόγω πιθανής απομάκρυνσης κοκ από τα ενεργά κέντρα αυτού κατά την επεξεργασία που πραγματοποιήθηκε στον πέμπτο κύκλο.

Λέξεις κλειδιά:

Καταλυτική Υδρογονοεπεξεργασία, Heavy Coker Gas Oil, Unconverted Oil, Vacuum Gas Oil, Απαζώτωση, Κορεσμός Αλειφατικών Ενώσεων, Αρωματικές Ενώσεις, Πυκνότητα, Ιξώδες, Σταθερά Αντίδρασης, Ενέργεια Ενεργοποίησης, Αποδραστικοποίηση.

ABSTRACT

Catalytic hydroprocessing of Vacuum Gas Oil (VGO), Heavy Coker Gas Oil (HCGO) and Unconverted Oil (UCO) mixtures was studied in the present thesis. The above fractions were received by the Hellenic Petroleum S.A. Refinery. The aim of the study was to investigate the effect of the HCGO και UCO fractions in the hydroprocessing process. The experiments were carried out in a constant-temperature, plug flow and constant catalytic bed reactor, while the catalyst used was $NiMo/\gamma - Al_2O_3$.

Five experimental cycles were carried out. The feed was pure VGO for the first cycle, mixture of 75% w/w VGO and 25% w/w HCGO for the second cycle, mixture of 65% w/w VGO, 25% w/w HCGO and 10% w/w UCO for the third cycle, mixture of 55% w/w VGO, 25% w/w HCGO and 20% w/w UCO for the fourth cycle and mixture of 90% w/w VGO and 10% w/w UCO for the fifth cycle. The treating took place under three separate values of reactor pressure (30, 40, and 50 bar), temperature (360, 370 and 380 °C), feed rate (28, 40 and 52 g/hr) and hydrogen flow (13, 20 and 28 NL/hr) for each cycle. In order to calculate the catalyst deactivation, a reference experiment of 25% w/w HCGO και 75% w/w Diesel Auto (DA) mixture conditions was carried out. The concentration of nitrogen, the bromine number, the concentration of aromatic compounds, the density and the viscosity were measured for each sample by analyses that took place in the laboratory of Hellenic Petroleum Refinery in Aspropyrgos.

The experiments revealed that the hydrodenitrogenation reaction diverges from first order. The hydrodenitrogenation reaction order was calculated at 0.9, 1.6, 2.4 and 2.4 for the first four cycles, respectively. The kinetic constant (k) and activation energy (E_a) were also calculated for each experimental cycle.

The bromine number was significantly reduced for each experimental cycle. It can therefore be concluded that the saturation of aliphatic compounds was also significant. For each cycle, the outgoing values of bromine number are almost constant and independent of the feed rate. Hence the calculation of the saturation kinetic constants was considered redundant. Furthermore, the concentration of the diaromatic and triaromatic compounds was significantly reduced. A small increase of the concentration of monoaromatic compounds can be observed, which can be attributed to the conversion of diaromatic and triaromatic compounds to monoaromatic. Finally, no significant alteration can be observed in the concentration of aromatic compounds regarding the feed rate.

The reduction of the density of the samples was insignificant and independent of the process temperature. However, the outgoing viscosity was significantly reduced, albeit independent of the process temperature. Last but not least, the catalyst was deactivated after the second cycle, while after the last cycle the catalyst is more activated due to possible removal of coke from activated sites during the fifth cycle treating.

Keywords:

Catalytic Hydroprocessing, Heavy Coker Gas Oil, Unconverted Oil, Vacuum Gas Oil, Hydrodenitrogenation, Saturation of Aliphatic Compounds, Aromatic Compounds, Density, Viscosity, Kinetic Constant, Activation Energy, Deactivation.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος και Ευχαριστίες.....	i
Περίληψη	ii
Abstract.....	iv
1 Εισαγωγή	8
1.1 Γενικά.....	8
1.2 Στόχοι της Εργασίας.....	10
2 Είδη Τροφοδοσιών - Διεργασίες Παραγωγής.....	12
2.1 Vacuum Gas Oil - Απόσταξη Υπό Κενό (Vacuum Distillation)	12
2.2 Heavy Coker Gas Oil - Ευέλικτη Εξανθράκωση (Flexi coking)	13
2.3 Unconverted Oil - Υδρογονοπυρόλυση (Hydrocraking)	19
3 Υδρογονοεπεξεργασία	23
3.1 Εισαγωγή.....	23
3.2 Χαρακτηριστικές αντιδράσεις.....	23
3.2.1 Αποθείωση	23
3.2.2 Απαζώτωση.....	24
3.2.3 Απομάκρυνση οξυγόνου	25
3.2.4 Κορεσμός ολεφινών.....	25
3.2.5 Κορεσμός αρωματικών ενώσεων.....	25
3.2.6 Απομάκρυνση μετάλλων	26
3.2.7 Αφαίρεση αλογονιδίων	26
3.2.8 Σχηματισμός κοκ	26
3.3 Διάγραμμα Ροής Υδρογονοεπεξεργασίας.....	26
3.4 Αντιδραστήρες Υδρογονοεπεξεργασίας	27
3.4.1 Αντιδραστήρες σταθερής καταλυτικής κλίνης (Fixed-Bed Reactors)...	27
3.4.2 Αντιδραστήρες ρευστοαιωρούμενης καταλυτικής κλίνης (Ebullated-Bed Reactors)	30
3.5 Καταλύτες Υδρογονοεπεξεργασίας	31
3.5.1 Γενικά.....	31
3.5.2 <i>CoMo</i> καταλύτες	31
3.5.3 <i>NiMo</i> καταλύτες.....	32
3.5.4 Άλλοι καταλύτες	32
3.5.5 Μηχανισμός κατάλυσης <i>CoMo/Al₂O₃</i> καταλύτη	33
3.5.6 Αποδραστικοποίηση καταλύτη	34
3.5.7 Αναγέννηση καταλύτη.....	36
3.5.8 Ενεργοποίηση καταλύτη	36
3.5.9 Απαζώτωση – Επίδραση από Αποθείωση	36

4	Πειραματικό Μέρος	40
4.1	Διάγραμμα ροής	40
4.2	Περιγραφή μηχανολογικών οργάνων.....	43
4.2.1	Αντιδραστήρας.....	43
4.2.2	Εμβολοφόρος αντλία	43
4.2.3	Διαχωριστής υγρού-αερίου	43
4.2.4	Πλυντρίδες αέριας φάσης	44
4.3	Περιγραφή ηλεκτρονικών οργάνων	44
4.3.1	Ηλεκτρονικό καταγραφικό και ρυθμιστικό μαζικής ροής FIC.....	44
4.3.2	Ηλεκτρονικό καταγραφικό και ρυθμιστικό πίεσης PIC	44
4.3.3	Ηλεκτρονικός μεταδότης πίεσης PI.....	44
4.3.4	Ηλεκτρονικός μετρητής διαφορικής πίεσης LT	44
4.3.5	Ηλεκτροβάννα απόληψης υγρού EV-2.....	45
4.4	Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν	45
5	Αποτελέσματα.....	49
5.1	Πυκνότητα – Ιξώδες.....	49
5.2	Συγκέντρωση αρωματικών ενώσεων	51
5.3	Συγκέντρωση αζώτου – αριθμός βρωμίου δειγμάτων	53
6	Επεξεργασία – Σχολιασμός Αποτελεσμάτων	56
6.1	Μελέτη κινητικών παραμέτρων της αντίδρασης απαζώτωσης.....	56
6.1.1	Απαζώτωση.....	57
6.2	Ακορεστότητα αλειφατικών ενώσεων	68
6.3	Αρωματικές ενώσεις	73
6.4	Πυκνότητα-Ιξώδες.....	82
6.5	Αποδραστικοποίηση καταλύτη	89
7	Συμπεράσματα	92
8	Βιβλιογραφία	94
	Παράρτημα.....	97

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Το πετρέλαιο είναι ίσως η πιο σημαντική πρώτη ύλη που καταναλώνεται στη σύγχρονη κοινωνία. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή τόσο των ευρέως καταναλισκόμενων πλαστικών ειδών και άλλων προϊόντων όσο και για την παραγωγή καυσίμων που χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες, στη θέρμανση και τις μεταφορές. Από χημική άποψη το πετρέλαιο είναι ένα εξαιρετικά περίπλοκο μίγμα υδρογονανθράκων και σε μικρές ποσότητες ενώσεων που περιέχουν συνήθως άζωτο, οξυγόνο, θείο και μέταλλα [1].

Η χρήση του πετρελαίου και των παραγώγων του μαρτυρείται στην προ-χριστιανική εποχή μέσω ιστορικών στοιχείων και φαίνεται πως έχει χρησιμοποιηθεί από τους πιο παλαιούς πολιτισμούς. Ως παράδειγμα αναφέρεται η χρήση του από τους Αιγυπτίους. Πριν από το 1000 π.Χ., άσφαλτος χρησιμοποιούταν κατά τη μωμιοποίηση και πιο συγκεκριμένα για την επικάλυψη με αυτή των υφασμάτων που τύλιγαν το νεκρό με σκοπό να προστατεύεται το σώμα [1].

Η σύγχρονη πετρελαϊκή βιομηχανία ξεκινά στα τέλη της δεκαετίας του 1850, με την ανακάλυψη του πετρελαίου το 1857 και την επακόλουθη εμπορία του στην Πενσυλβάνια των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής το 1859. Η σύγχρονη εποχή της διύλισης του πετρελαίου άρχισε το 1862 με την εμφάνιση της απόσταξης [1].

Τις τελευταίες δεκαετίες τα αποθέματα των ελαφρών αργών πετρελαίων εξαντλούνται, ενώ υπάρχει αυξανόμενη ζήτηση για καύσιμα μεταφορών όπως είναι για παράδειγμα η βενζίνη. Έτσι, τα βαριά αργά πετρέλαια καθώς και τα υπολείμματα από διεργασίες όπως η ατμοσφαιρική απόσταξη ή η απόσταξη υπό κενό γίνονται όλο και πιο σημαντικά ως πηγές για την ικανοποίηση των αναγκών σε καύσιμα. Επιπλέον, ο συνδυασμός των υψηλότερων τιμών των καυσίμων καθώς και οι περιβαλλοντικοί περιορισμοί έχουν οδηγήσει στην εστίαση των διυλιστηρίων στην αναβάθμιση των υπολειμμάτων. Οι στόχοι των διεργασιών αναβάθμισης είναι οι ακόλουθοι:

- Μετατροπή των υψηλού μοριακού βάρους συστατικών των υπολειμμάτων σε αποστάγματα με σημείο βρασμού στην περιοχή κάτω των 300 °C. Αυτή η μετατροπή απαιτεί θραύση των δεσμών C – C και C – S στο κλάσμα του υπολείμματος.
- Αύξηση της αναλογίας H/C του αποστάγματος. Πραγματοποιείται κυρίως με την προσθήκη υδρογόνου (υδρογόνωση) και το σπάσιμο μοριακών δεσμών (πυρόλυση).
- Απομάκρυνση των ετεροατόμων όπως το θείο και το άζωτο ώστε να επιτευχθούν αποδεκτά επίπεδα και να πληρούνται τα περιβαλλοντικά όρια. [2]

Ένας μεγάλος αριθμός τεχνολογιών έχουν αναπτυχθεί με το πέρασμα των χρόνων για την αναβάθμιση των βαρέων αργών πετρελαίων και υπολειμμάτων απόσταξης, οι οποίες περιλαμβάνουν διεργασίες που βασίζονται στην απόρριψη άνθρακα, την προσθήκη υδρογόνου και συνδυασμού αυτών. Το είδος των διεργασιών που έχουν ως αντικείμενο την απόρριψη άνθρακα είναι από τα πρώτα που εφαρμόστηκε στην πετρελαϊκή βιομηχανία και χρησιμοποιείται από το 1913. Αυτού του τύπου οι διεργασίες αντιπροσωπεύουν το 56.6% της παγκόσμιας ολικής χωρητικότητας κυρίως λόγω του σχετικά χαμηλού κόστους επένδυσης. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν οι ακόλουθες διεργασίες [3], [4]:

- Διεργασία εξανθράκωσης (Coking process):
 - Εξανθράκωση με Υστέρηση (Delayed coking)
 - Ρευστή Εξανθράκωση (Fluid coking)
 - Ευέλικτη Εξανθράκωση (Flexi coking)
- Απασφάλτωση (Deasphalting)
- Ιξωδόλυση (Visbreaking)
- Αεριοποίηση (Gasification)
- Καταλυτική Πυρόλυση Ρευστοστερεάς Κλίνης (FCC)

Οι τεχνολογίες προσθήκης υδρογόνου παράγουν υψηλής απόδοσης προϊόντα σε σχέση με τις διεργασίες απόρριψης άνθρακα αλλά έχουν υψηλότερο κόστος επένδυσης. Σε αυτή την κατηγορία διεργασιών ανήκει η υδρογονοεπεξεργασία. Η καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία είναι σημαντική για την απομάκρυνση κυρίως του θείου και του αζώτου με σκοπό την παραγωγή “καθαρών” καυσίμων τα οποία θα συμβαδίζουν με τους περιβαλλοντικούς περιορισμούς. Οι ετεροκυκλικοί δακτύλιοι που περιέχουν θείο και άζωτο είναι σχετικά σταθερές δομές λόγω των ετεροατόμων στα μόρια αυτά. Οι ενώσεις που περιέχουν άζωτο παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντίσταση κατά την επεξεργασία τους από ό,τι οι ενώσεις που περιέχουν θείο [5].

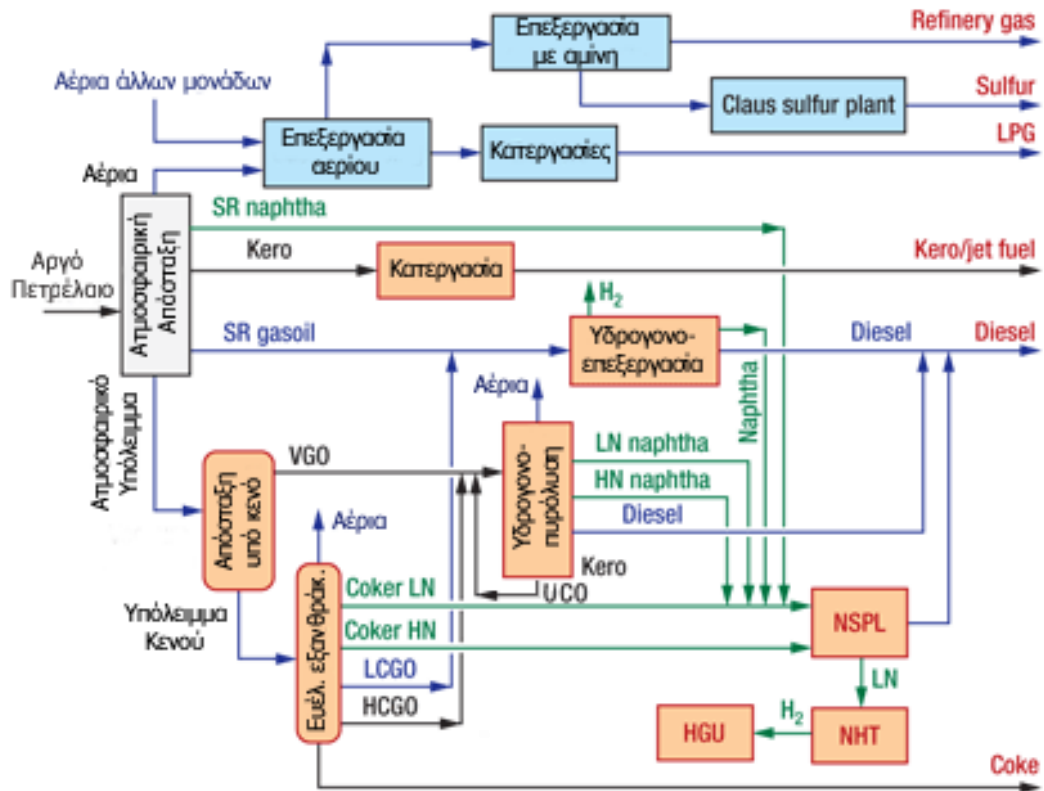
Η εξανθράκωση είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνολογία για την επεξεργασία βαρέων αργών και τη μετατροπή τους σε καύσιμα μεταφορών. Παράγει σε μεγάλες ποσότητες Coker Gas Oil το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως τροφοδοσία για τη μονάδα της καταλυτικής πυρόλυσης ρευστοστερεάς κλίνης (FCC) ή για τη μονάδα της υδρογονοπυρόλυσης για την παραγωγή καυσίμων μεταφοράς. Ωστόσο, η υψηλή συγκέντρωση του θείου και του αζώτου τα οποία περιέχονται στο Coker Gas Oil περιορίζει το ποσοστό στο οποίο μπορεί να περιλαμβάνεται σε μια τροφοδοσία που θα οδηγηθεί για περαιτέρω επεξεργασία, ειδικά λόγω της ύπαρξης των αζωτούχων ενώσεων οι οποίες έχουν τη δυνατότητα να δηλητηριάζουν τους καταλύτες και να προκαλούν εναπόθεση κοκ. Επιπλέον, οι αζωτούχες ενώσεις επηρεάζουν αρνητικά και τη σταθερότητα των καυσίμων κατά την αποθήκευσή τους, ενώ παρεμποδίζουν την έντονη αποθείωση με σκοπό την παραγωγή καυσίμων με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο. Έτσι κρίνεται απαραίτητη η υδρογονοεπεξεργασία του κλάσματος αυτού πριν την περαιτέρω επεξεργασία του [5].

1.2 ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στην Εικόνα 1 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα διυλιστηρίου. Αριστερά στο διάγραμμα εμφανίζονται οι μονάδες ατμοσφαιρικής απόσταξης, απόσταξης υπό κενό (Vacuum Distillation), ευέλικτης εξανθράκωσης (Flexi Coker) και στο μέσο αυτού η μονάδα υδρογονοπυρόλυσης (Hydrocracker). Το υπόλειμμα της ατμοσφαιρικής απόσταξης οδηγείται για περαιτέρω επεξεργασία στη μονάδα απόσταξης υπό κενό. Ακολούθως, το υπόλειμμα της απόσταξης υπό κενό οδηγείται για περαιτέρω επεξεργασία στη μονάδα ευέλικτης εξανθράκωσης. Όπως είναι εμφανές τροφοδοσίες της μονάδας υδρογονοπυρόλυσης αποτελούν το Vacuum Gas Oil (VGO), το Heavy Coker Gas Oil (HCGO) και το Unconverted Oil (UCO). Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τη διεργασία της πυρόλυσης η τροφοδοσία της μονάδας αυτής υφίσταται αρχικά υδρογονοεπεξεργασία με σκοπό την απομάκρυνση των ετεροατόμων για την προστασία του καταλύτη της υδρογονοπυρόλυσης. Η υδρογονοεπεξεργασία πραγματοποιείται είτε στον ίδιο αντιδραστήρα με την υδρογονοπυρόλυση, με την προσθήκη στρωμάτων καταλύτη υδρογονοεπεξεργασίας στο πάνω μέρος του αντιδραστήρα είτε σε διαφορετικό αντιδραστήρα που θα προηγείται αυτού όπου πραγματοποιείται η υδρογονοπυρόλυση.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιείται υδρογονοεπεξεργασία μιγμάτων των συγκεκριμένων τροφοδοσιών. Στον πρώτο κύκλο πειραμάτων η τροφοδοσία είναι VGO, ενώ στον δεύτερο κύκλο η τροφοδοσία αποτελείται από 75% w/w VGO και 25% w/w HCGO με σκοπό να εξακριβωθεί πως επηρεάζει την διεργασία της υδρογονοεπεξεργασίας του VGO η προσθήκη του HCGO. Η τρίτη τροφοδοσία αποτελείται από 25% w/w HCGO, 65% w/w VGO και 10% w/w UCO και η τέταρτη από 25% w/w HCGO, 55% w/w VGO και 20% w/w UCO. Σε αυτούς τους κύκλους πειραμάτων είναι φανερό πως εξετάζεται το πώς επιδρά η προσθήκη του UCO σε διαφορετική αναλογία στην υδρογονοεπεξεργασία του μίγματος HCGO-VGO. Τέλος, η πέμπτη τροφοδοσία αποτελείται από 90% w/w VGO και 10% w/w UCO. Σκοπός αυτών των πειραμάτων είναι να ερευνηθεί πώς επηρεάζει το HCGO τη διεργασία υδρογονοεπεξεργασίας του μίγματος.

Τα δείγματα που λήφθηκαν καθώς και οι τροφοδοσίες στάλθηκαν στο χημείο του διυλιστηρίου του Ασπροπύργου των Ελληνικών Πετρελαίων από το οποίο λήφθηκαν οι συγκεντρώσεις αζώτου, μονοαρωματικών, διαρωματικών και τριαρωματικών ενώσεων, ο αριθμός βρωμίου καθώς και η πυκνότητα και το ιξώδες. Παρακάτω πραγματοποιείται ο υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) και της σταθεράς αντίδρασης (k) της αντίδρασης απαζώτωσης.



Εικόνα 1: Τυπικό διάγραμμα ροής διυλιστηρίου [6].

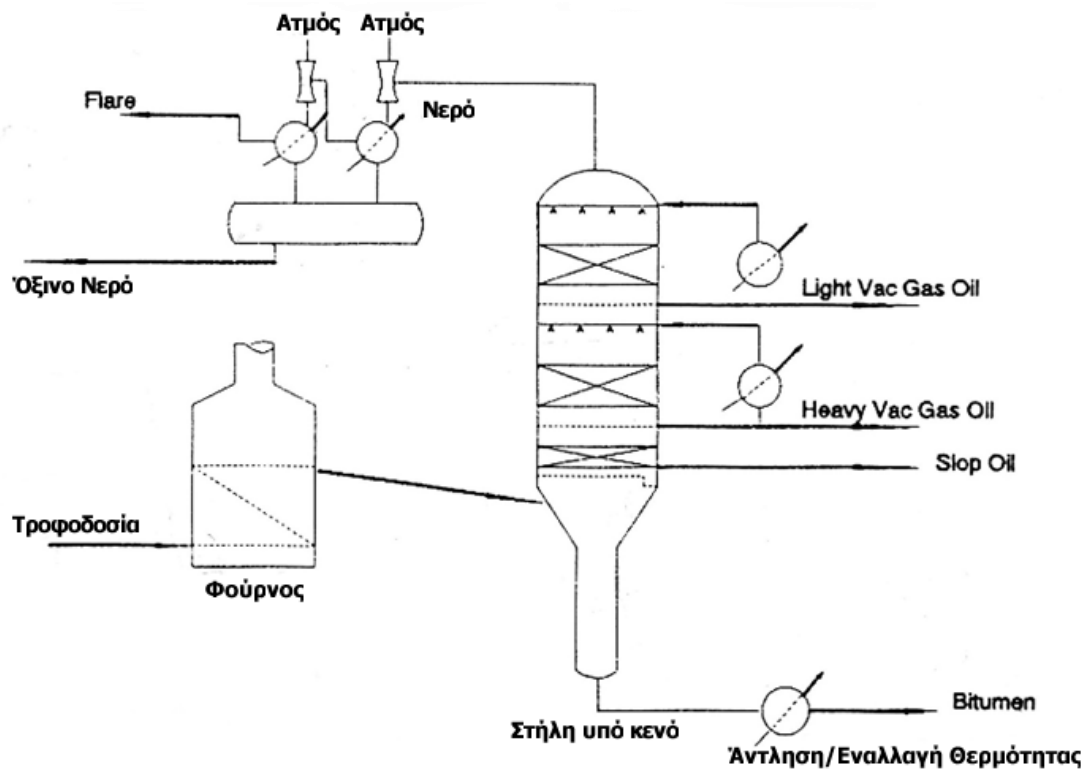
2 ΕΙΔΗ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΩΝ - ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

2.1 VACUUM GAS OIL - ΑΠΟΣΤΑΞΗ ΥΠΟ ΚΕΝΟ (VACUUM DISTILLATION)

Η μονάδα απόσταξης υπό κενό (Vacuum Distillation) είναι η μονάδα στην οποία οδηγείται για περαιτέρω επεξεργασία το υπόλειμμα της ατμοσφαιρικής απόσταξης. Ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται η απόσταξη υπό κενό για την επεξεργασία των βαρύτερων κλασμάτων του αργού πετρελαίου είναι ότι τα κλάσματα αυτά απαιτούν υψηλή θερμοκρασία για να αποσταχθούν, με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται θερμική πυρόλυση. Εάν συμβούν αντιδράσεις θερμικής πυρόλυσης αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό κοκ και ως εκ τούτου την παραγωγή ανεπιθύμητων προϊόντων και την εμφάνιση προβλημάτων λειτουργίας της στήλης [1], [7], [8].

Γενικά υπάρχουν δύο τύποι μονάδων απόσταξης υπό κενό που χρησιμοποιούνται ανάλογα με τα προϊόντα που είναι επιθυμητό να παραχθούν, η εκτόνωση υπό κενό και η κλασμάτωση υπό κενό. Κατά την εκτόνωση υπό κενό τα βασικά προϊόντα της στήλης είναι τα μέσα αποστάγματα (Vacuum Gas Oils) που είναι δυνατό να διαχωριστούν σε ελαφρύ (Light Vacuum Gas Oil-LVGO) και βαρύ (Heavy Vacuum Gas Oil-HVGO) καθώς και το υπόλειμμα. Ο διαχωρισμός σε Light Vacuum Gas Oil (LVGO) και Heavy Vacuum Gas Oil (HVGO) γίνεται για την καλύτερη λειτουργία της στήλης και συνήθως τα δύο ρεύματα ενώνονται δίνοντας ένα πλευρικό απόσταγμα, το Vacuum Gas Oil (VGO), το οποίο χρησιμοποιείται και ως συστατικό των τροφοδοσιών για τα πειράματα της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας [7], [8], [9].

Στην Εικόνα 2 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα απόσταξης υπό κενό. Η μονάδα αυτή λειτουργεί παρόμοια με τη μονάδα της ατμοσφαιρικής απόσταξης. Όπως είναι φανερό από το διάγραμμα, τα κύρια τμήματα της μονάδας είναι η στήλη της απόσταξης και ένας φούρνος που χρησιμοποιείται για τη θέρμανση της τροφοδοσίας πριν την είσοδό της στη στήλη. Εάν το ατμοσφαιρικό υπόλειμμα έχει αποθηκευτεί αρχικά και στη συνέχεια τροφοδοτείται στη μονάδα της απόσταξης υπό κενό είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν τα ρεύματα των προϊόντων της στήλης για την προθέρμανση της τροφοδοσίας (καθώς κατά την αποθήκευση βρίσκεται κάτω από 150 °C) και στη συνέχεια αυτή να θερμανθεί μέχρι το τελικό επιθυμητό σημείο με χρήση του φούρνου [7], [8], [9]. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, η θερμοκρασία της τροφοδοσίας στην έξοδο του φούρνου είναι 390-450 °C, ενώ η θερμοκρασία στη ζώνη εκτόνωσης της στήλης είναι 370-420 °C. Η πίεση στη ζώνη εκτόνωσης της στήλης είναι συνήθως 25-40 mmHg, ενώ έχουν αναφερθεί και τιμές της τάξης των 10 mmHg [1], [7], [8].



Εικόνα 2: Διάγραμμα απόσταξης υπό κενό [8].

Ο τύπος της απόσταξης υπό κενό που αναφέρεται ως κλασμάτωση υπό κενό χρησιμοποιείται όταν σκοπός είναι η παραγωγή ορυκτελαίων. Τα πλευρικά αποστάγματα μιας τέτοιας μονάδας είναι ελαφριά και βαριά έλαια αξόνων, ελαφριά και βαριά μηχανέλαια και κυλινδρέλαια. Τέλος, λόγω της χαμηλής πίεσης παρατηρείται μεγάλη αύξηση στον όγκο των ατμών με αποτέλεσμα οι στήλες απόσταξης υπό κενό να πρέπει να έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από αυτή των ατμοσφαιρικών στηλών της τάξης 14-18 m [1], [7].

Στον Πίνακα 1 αναφέρονται ιδιότητες του Vacuum Gas Oil όπως προκύπτουν από τη βιβλιογραφία:

Πίνακας 1: Ιδιότητες διαφόρων Vacuum Gas Oils όπως προκύπτουν από τη βιβλιογραφία [10], [11], [12], [13].

Ιδιότητες	Τιμή	Τιμή	Τιμή	Τιμή
Πυκνότητα (g/cm ³)	-	0.9319	-	0.882
Κορεσμένα (wt %)	58.1	39.5	-	-
Αρωματικά (wt %)	41.9	55.5	-	-
Θείο (wt %)	0.29	2.77	3.2	2.46
Άζωτο (ppm)	-	1200	1009	960

2.2 HEAVY COKER GAS OIL - ΕΥΕΛΙΚΤΗ ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΣΗ (FLEXI COKING)

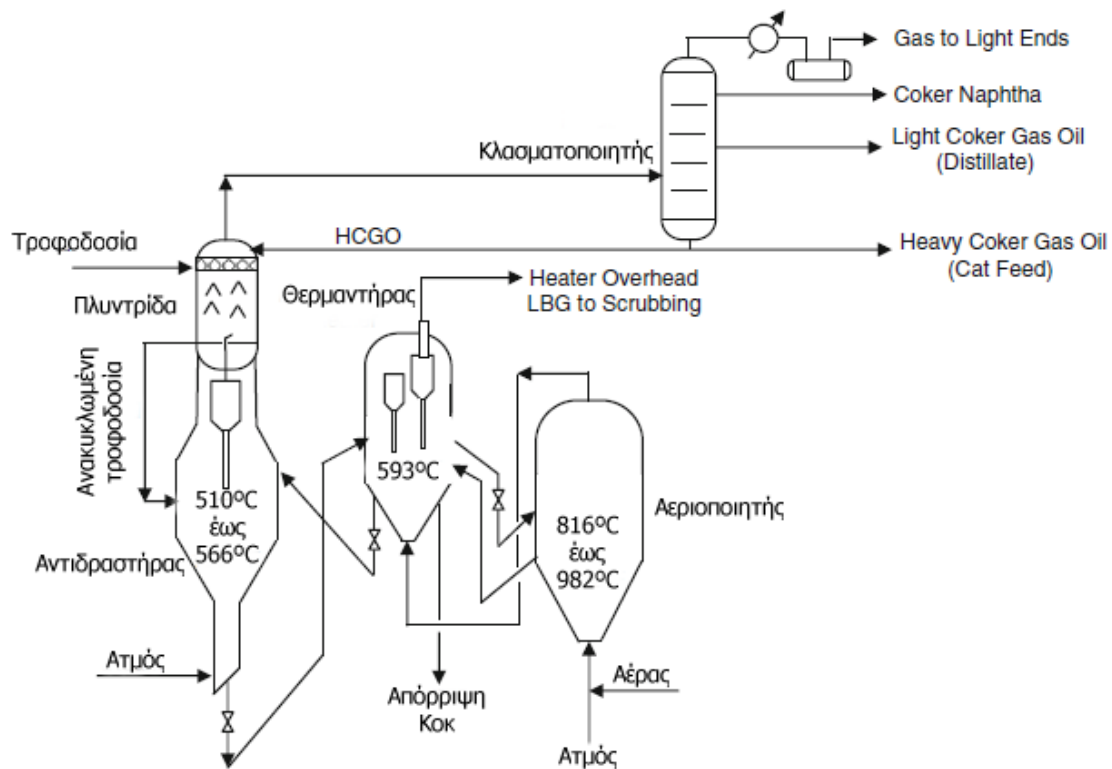
Η εξανθράκωση είναι η πιο έντονη μορφή θερμικής πυρόλυσης στην οποία η τροφοδοσία των υπολειμμάτων μετατρέπεται σε ελαφρύτερα προϊόντα όπως είναι η

νάφθα, τα μέσα αποστάγματα και ένα στερεό προϊόν το κοκ. Γνωστοί τύποι μονάδων εξανθράκωσης είναι:

1. Εξανθράκωση με Υστέρηση (Delayed Coking)
2. Ρευστή Εξανθράκωση (Fluid Coking)
3. Ευέλικτη Εξανθράκωση (Flexi Coking) [8]

Η ευέλικτη εξανθράκωση (Flexi Coking) είναι μια διεργασία θερμικής μετατροπής αδειοδοτημένη από την Exxon και αποτελεί εξέλιξη της ρευστής εξανθράκωσης (Fluid Coking). Στην Εικόνα 3 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα μονάδας ευέλικτης εξανθράκωσης (Flexi Coking). Από το διάγραμμα είναι φανερό ότι τα κύρια τμήματα της μονάδας είναι τρεις ρευστοποιημένες κλίνες (ο αντιδραστήρας, ο θερμαντήρας και ο εξαεριοτής) καθώς και ένας διαχωριστής των προϊόντων του αντιδραστήρα. Η τροφοδοσία που μπορεί να είναι κάθε βαρύ συστατικό (υπόλειμμα κενού, λιθανθρακόπισσα κ.α.) εισέρχεται στον αντιδραστήρα όπου έρχεται σε επαφή με τη θερμή ρευστοποιημένη κλίνη του κοκ. Η θερμοκρασία εντός του αντιδραστήρα λαμβάνει τιμές της τάξης των 510-540 °C. Η λειτουργία του αντιδραστήρα στην ευέλικτη εξανθράκωση είναι η ίδια με τη λειτουργία του αντιδραστήρα της ρευστής εξανθράκωσης (Fluid Coking). Το κοκ που παράγεται προωθείται στο θερμαντήρα [7], [8], [9]. Τα κύρια προϊόντα της μονάδας είναι [9]:

- Αέρια και LPG
- Νάφθα
- Light Coker Gas Oil
- Heavy Coker Gas Oil
- Coke



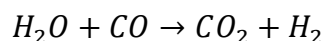
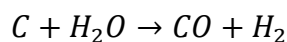
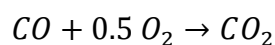
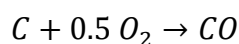
Εικόνα 3: Διάγραμμα ροής μονάδας ευέλικτης εξανθράκωσης [9].

Το καινοτόμο στοιχείο σε αυτή τη μονάδα σε σχέση με τη ρευστή εξανθράκωση (Fluid Coking) είναι η προσθήκη του εξαεριωτή ο οποίος χρησιμοποιείται για την καύση της μεγαλύτερης ποσότητας του κοκ που παράγεται στον αντιδραστήρα (εξαερίωση έως και 98% του κοκ που παράγεται στον αντιδραστήρα) για την παραγωγή ενός αερίου καυσίμου χαμηλής θερμογόνου δύναμης. Ο εξαεριωτής λειτουργεί στους 816-982 °C και το θερμό κοκ που παράγεται και παραμένει μετά την καύση ρέει προς το ενδιάμεσο δοχείο το οποίο λειτουργεί ως θερμαντήρας με σκοπό να θερμάνει το ψυχρό κοκ που έρχεται από τον αντιδραστήρα. Ο θερμαντήρας λειτουργεί στους 593 °C [1], [7], [8].

Το αέριο αυτό από την κορυφή του εξαεριωτή οδηγείται στο κάτω μέρος του θερμαντήρα όπου χρησιμοποιείται για τη ρευστοποίηση της κλίνης του θερμαντήρα και παρέχει τη θερμότητα που απαιτείται στον αντιδραστήρα. Ένα τυπικό αέριο προϊόν, μετά την απομάκρυνση του θείου περιέχει:

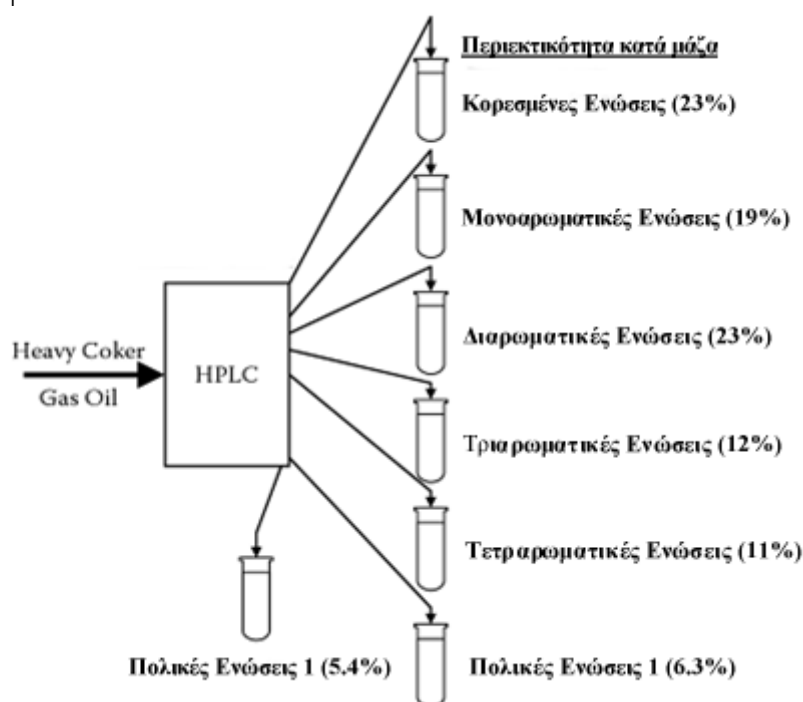
- CO (18%)
- CO_2 (10%)
- H_2 (15%)
- N_2 (51%)
- H_2O (5%)
- CH_4 (1%) [1]

Στον εξαεριωτή πραγματοποιούνται οι εξής αντιδράσεις:



Η ποσότητα του κοκ που δε μετατρέπεται αποτελεί ένα πολύ μικρό ποσοστό της αρχικής τροφοδοσίας και απορρίπτεται από τη μονάδα από το θερμαντήρα. Αυτή η διεργασία είναι αρκετά επιδεκτική όσον αφορά την ποιότητα της τροφοδοσίας που μπορεί να λάβει, καθώς τα ανεπιθύμητα στοιχεία (π.χ. μέταλλα) απομακρύνονται με το κοκ που δεν αεριοποιήθηκε και εξέρχεται της διεργασίας [7].

Στην Εικόνα 4 ακολουθεί η περιεκτικότητα ενός Heavy Coker Gas Oil σε κορεσμένες, μονοαρωματικές, διαρωματικές, τριαρωματικές, τετραρωματικές και πολικές ενώσεις. Ακόμη, παρακάτω παρουσιάζονται χαρακτηριστικές δομές των ενώσεων (Εικόνες 5 και 6). Ακόμα, στον Πίνακα 2 παρατίθενται η περιεκτικότητα σε θείο και άζωτο καθώς και η πυκνότητα ενός Heavy Coker Gas Oil όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία.

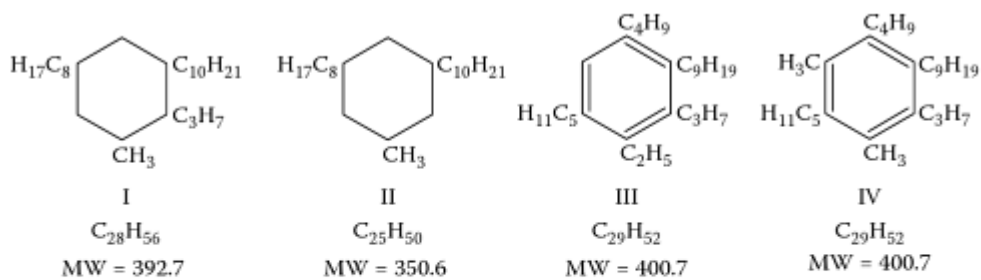


Εικόνα 4: Σύσταση ενός HCGO σε διάφορα είδη ενώσεων όπως προκύπτει από ανάλυση με χρήση οργάνου HPLC [14].

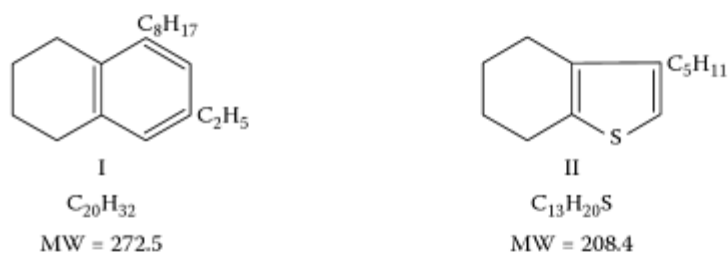
Πίνακας 2: Βασικές ιδιότητες ενός Heavy Coker Gas Oil [15].

Ιδιότητες	Τιμές
Πυκνότητα (Kg/L)	0.9965
Θείο (% w/w)	5.98
Άζωτο (% w/w)	0.29

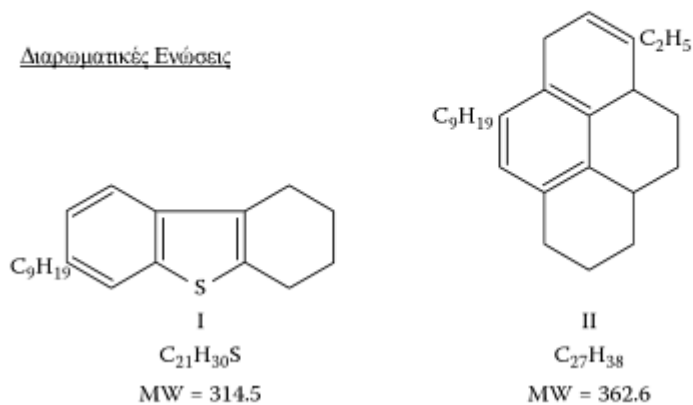
Κορεσμένες Ενώσεις



Μονοαρωματικές Ενώσεις

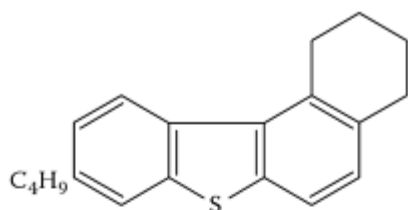


Διααρωματικές Ενώσεις



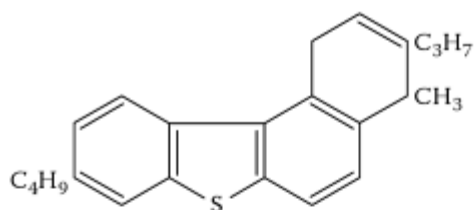
Εικόνα 5: Χαρακτηριστικές χημικές δομές κορεσμένων, μονοαρωματικών και διααρωματικών ενώσεων [14].

Τριαρρωματική Ένωση



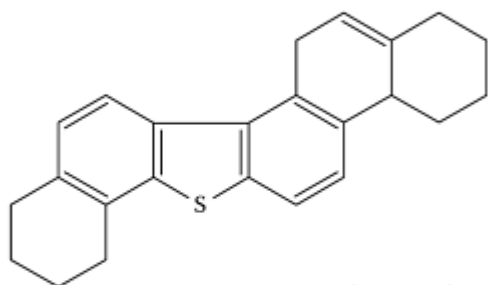
$C_{20}H_{22}S$
MW = 294.4

Τετραρρωματική Ένωση

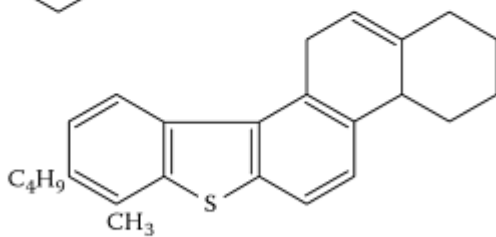


$C_{24}H_{26}S$
MW = 346.5

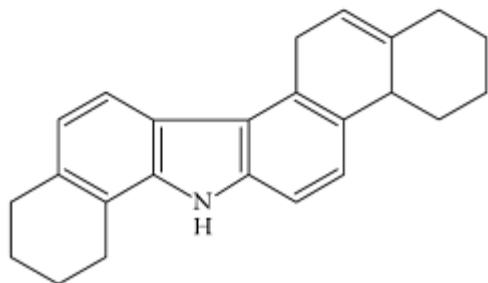
Πολυκύκλες Ενώσεις I



I
 $C_{24}H_{22}S$
MW = 392.5

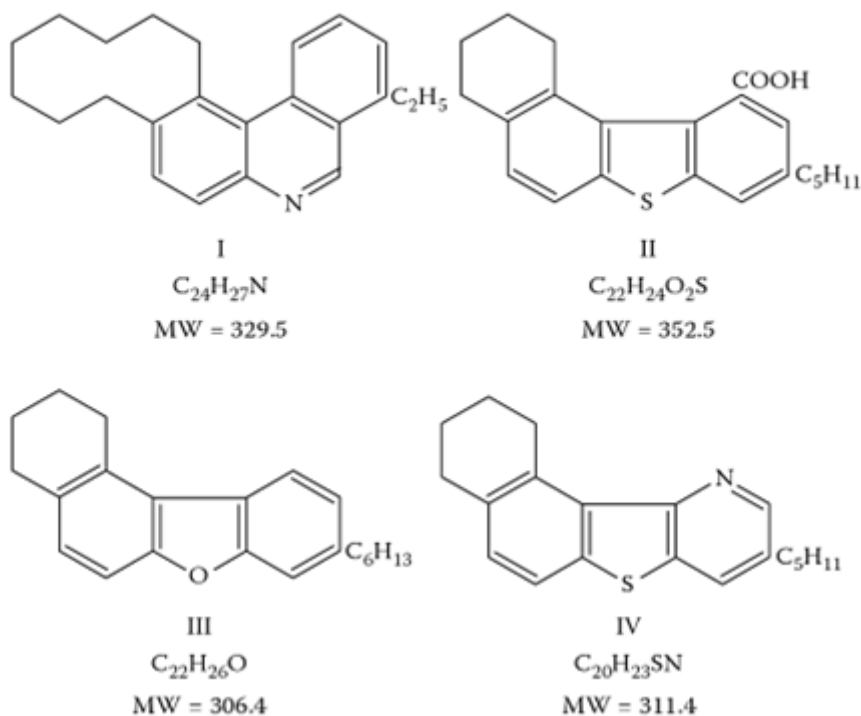


II
 $C_{24}H_{24}S$
MW = 344.5



III
 $C_{24}H_{23}N$
MW = 325.4

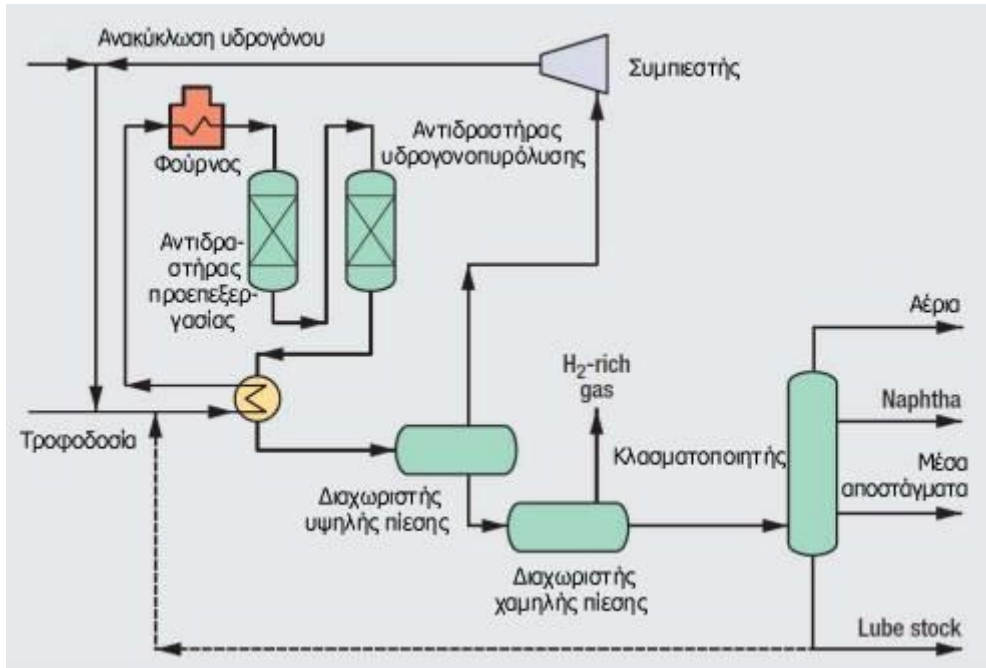
Πολυκτικές Ενώσεις 2



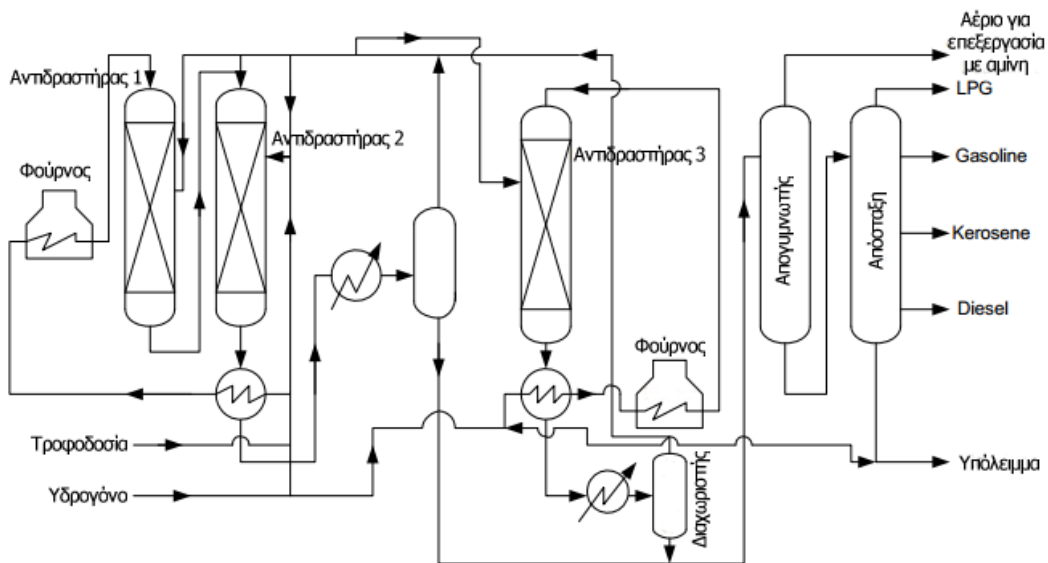
Εικόνα 6: Χαρακτηριστικές χημικές δομές τριαρωματικών και πολυκτικών ενώσεων [14].

2.3 UNCONVERTED OIL - ΥΔΡΟΓΟΝΟΠΥΡΟΛΥΣΗ (HYDROCRACKING)

Η υδρογονοπυρόλυση είναι μια ευέλικτη καταλυτική διεργασία διύλισης που αναβαθμίζει τροφοδοσίες με την προσθήκη υδρογόνου, απομακρύνοντας ακαθαρσίες και πυρολύοντας τες ώστε να επιτευχθεί ένα επιθυμητό εύρος σημείων βρασμού για τα προϊόντα. Η υδρογονοπυρόλυση απαιτεί τη μετατροπή μιας μεγάλης κλίμακας τύπων μορίων και χαρακτηρίζεται από το γεγονός ότι τα προϊόντα είναι σημαντικά χαμηλότερου μοριακού βάρους από τις αρχικές τροφοδοσίες. Τροφοδοσία της υδρογονοπυρόλυσης μπορεί να είναι Heavy Vacuum Gas Oils, Coker Gas Oils, ατμοσφαιρικά Gas Oils κ.α. Τέλος, μπορεί να χωριστεί σε δύο κυρίως κατηγορίες ενός και δύο σταδίων [7], [8], [9]. Στις Εικόνες 7 και 8 παρουσιάζονται τυπικά διαγράμματα ροής για υδρογονοπυρόλυση ενός και δύο σταδίων αντίστοιχα.



Εικόνα 7: Τυπικό διάγραμμα ροής μονάδας υδρογονοπυρόλυσης ενός σταδίου [16].



Εικόνα 8: Τυπικό διάγραμμα ροής μονάδας υδρογονοπυρόλυσης δύο σταδίων [17].

Όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 7, τα κύρια τμήματα μιας μονάδας υδρογονοπυρόλυσης ενός σταδίου είναι αρχικά ο φούρνος για την θέρμανση της τροφοδοσίας, ένας αντιδραστήρας στον οποίο πραγματοποιείται υδρογονοεπεξεργασία της τροφοδοσίας, ένας αντιδραστήρας στον οποίο πραγματοποιείται η πυρόλυση της τροφοδοσίας, διαχωριστές για την απομάκρυνση του υδρογόνου και τέλος ο διαχωριστής των προϊόντων. Οι τροφοδοσίες που οδηγούνται για υδρογονοπυρόλυση συχνά περιέχουν ακαθαρσίες, όπως θειούχες και αζωτούχες ενώσεις, που δρουν ως δηλητήρια για τον καταλύτη της υδρογονοπυρόλυσης. Έτσι, είναι απαραίτητο η τροφοδοσία να διέλθει από έναν πρώτο αντιδραστήρα που θα περιέχει καταλύτη υδρογονοεπεξεργασίας για τη μείωση των βλαβερών ενώσεων. Ωστόσο, είναι δυνατό οι διεργασίες της υδρογονοεπεξεργασίας και της υδρογονοπυρόλυσης να πραγματοποιηθούν στον ίδιο αντιδραστήρα, ο οποίος θα έχει στο πάνω μέρος του στρώματα καταλύτη

κατάλληλου για υδρογονοεπεξεργασία και εν συνεχεία στο κάτω μέρος καταλύτη κατάλληλο για υδρογονοπυρόλυση [7], [8].

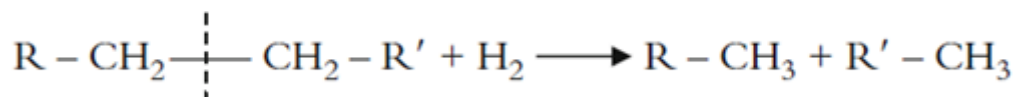
Οι καταλύτες υδρογονοπυρόλυσης έχουν διπλή λειτουργία. Για τις αντιδράσεις πυρόλυσης τόσο μεταλλικά όσο και όξινα σημεία πρέπει να υπάρχουν στην επιφάνεια του καταλύτη. Οι καταλύτες υδρογονοπυρόλυσης ωφελούν τόσο αντιδράσεις πυρόλυσης όσο και υδρογόνωσης. Η πυρόλυση ωφελείται από τα όξινα σημεία του καταλύτη, ενώ η υδρογόνωση από τα μεταλλικά. Το όξινο υπόστρωμα αποτελείται από άμορφα οξείδια (πχ, σίλικα-αλούμινα, κρυσταλλικός ζεόλιθος) μαζί με συνδετικό υλικό (πχ, αλούμινα), ή ένα μίγμα από κρυσταλλικό ζεόλιθο και άμορφα οξείδια. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται μπορεί να είναι ευγενή μέταλλα (παλλάδιο, πλατίνα), ή μη ευγενή (συνήθως λέγονται βασικά) σουλφίδια μετάλλων από την ομάδα VIA (μολυβδένιο, βολφράμιο) και από την ομάδα VIIA (κοβάλτιο, νικέλιο) του περιοδικού πίνακα [18].

Τα βασικά προϊόντα της υδρογονοπυρόλυσης είναι:

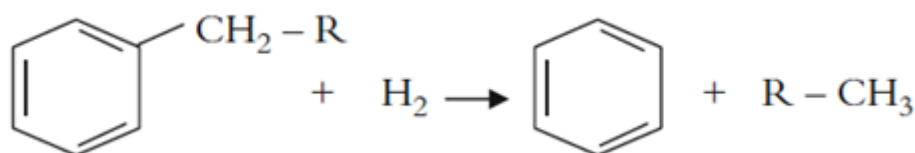
- Νάφθα
- Κηροζίνη
- Gas Oil
- Unconverted Oil

Το υπόλειμμα της υδρογονοπυρόλυσης (Unconverted Oil) στη μονάδα ενός σταδίου επιστρέφει ως ανακυκλοφορία πίσω στον αντιδραστήρα για να επεξεργαστεί ξανά. Γενικά, οι συνθήκες λειτουργίας μιας μονάδας υδρογονοπυρόλυσης είναι: 300-450 °C ως θερμοκρασία στην καταλυτική κλίση και πίεση 85-200 bar για την περίπτωση υδρογονοπυρόλυσης ενός σταδίου στο οποίο η υδρογονοεπεξεργασία και η υδρογονοπυρόλυση πραγματοποιούνται σε έναν αντιδραστήρα [19]. Παρακάτω αναφέρονται βασικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την υδρογονοπυρόλυση [7], [8], [9]:

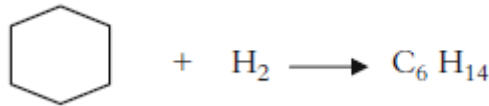
Πυρόλυση αλκανίων



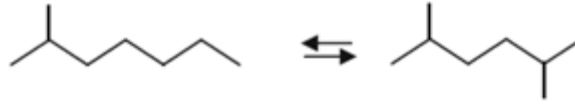
Αφαλυκίωση



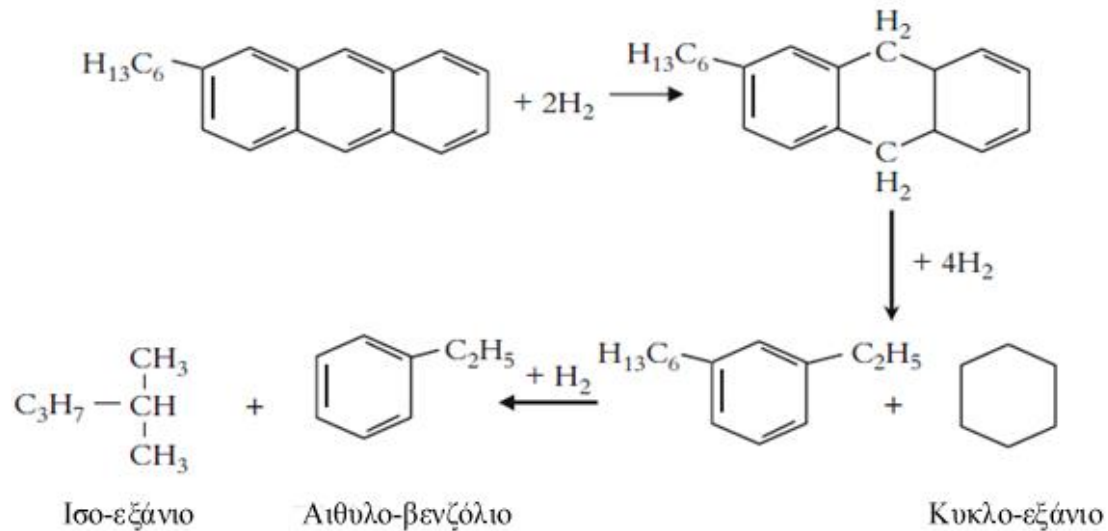
Διάσπαση δακτυλίου



Ισομερίωση



Πυρόλυση πολυαρωματικών ενώσεων



Η υδρογονοπυρόλυση δύο σταδίων (Εικόνα 8) χρησιμοποιείται ευρέως και χαρακτηρίζεται από υψηλή απόδοση. Σε αυτού του τύπου την υδρογονοπυρόλυση η υδρογονοεπεξεργασία και η μερική πυρόλυση συμβαίνουν στο πρώτο στάδιο. Η εκροή από το πρώτο στάδιο διαχωρίζεται και το υπόλειμμα που δε μετατράπηκε οδηγείται σε ένα δεύτερο αντιδραστήρα. Το υπόλειμμα του δεύτερου σταδίου γυρίζει ως ανακύκλωση πίσω στον κοινό διαχωριστή. Οι καταλύτες στο πρώτο στάδιο είναι του ίδιου τύπου όπως αυτοί που χρησιμοποιούνται στην υδρογονοπυρόλυση ενός σταδίου. Ο καταλύτης στο δεύτερο στάδιο λειτουργεί με σχεδόν απουσία αμμωνίας και ανάλογα το σχεδιασμό με απουσία ή παρουσία υδροθείου. Λόγω της απουσίας της αμμωνίας ο δεύτερος αντιδραστήρας είναι δυνατό να λειτουργεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία, της τάξης των 270-370 °C, ενώ ο πρώτος αντιδραστήρας λειτουργεί σε θερμοκρασία της τάξης των 300-450 °C. Οι μονάδες υδρονοπυρόλυσης δύο σταδίων είναι πιο δαπανηρές σε σχέση με τις μονάδες ενός σταδίου τόσο ως προς το κόστος εγκατάστασης όσο και ως προς το λειτουργικό κόστος [7], [8], [19].

Το υπόλειμμα της υδρογονοπυρόλυσης (Unconverted Oil) έχει θερμοκρασία απόληξης μεγαλύτερη από 370 °C [19]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η περιεκτικότητα σε θείο και άζωτο είναι μικρή. Ενδεικτικά, η βιβλιογραφική πηγή [20] αναφέρει τιμές συγκέντρωσης για δύο τύπους Unconverted Oil σε θείο 10-100 και 5-50 ppm και σε άζωτο 3-50 και 0.1-5 ppm.

3 ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η υδρογονοεπεξεργασία ή καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία αποτελεί μια σχετικά ήπια διεργασία (σε σχέση με την υδρογονοπυρόλυση) που σκοπό έχει κυρίως τη μείωση της περιεκτικότητας σε θείο και άζωτο κλασμάτων του πετρελαίου. Όταν ο κύριος στόχος της διεργασίας είναι η αποθείωση, η διεργασία ονομάζεται υδρογονο-αποθείωση (Hydrodesulfurization-HDS), ενώ όταν ο κύριος στόχος είναι η απαζώτωση, η διεργασία αναφέρεται ως υδρογονοαπαζώτωση (Hydrodenitritification-HDN). Επίσης, κατά την υδρογονοεπεξεργασία απομακρύνονται στοιχεία όπως το οξυγόνο, τα αλογόνα και ίχνη μετάλλων. Ακόμα, πραγματοποιείται κορεσμός των ολεφινών και μετατροπή αυτών και των διολεφινών σε παραφίνες καθώς και υδρογόνωση των αρωματικών ενώσεων. Σκοπός της διεργασίας δεν αποτελεί η μείωση του σημείου βρασμού της τροφοδοσίας, κάτι που πραγματοποιείται κατά τη διεργασία της υδρογονοπυρόλυσης (Hydrocracking) [1], [7], [8], [9], [18].

Στην περίπτωση μη αφαίρεσης των ανεπιθύμητων ουσιών κατά την περαιτέρω επεξεργασία των κλασμάτων του πετρελαίου είναι δυνατό να υπάρξουν επιβλαβείς επιπτώσεις στον εξοπλισμό, τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται καθώς και τα τελικά προϊόντα που παράγονται. Συχνά μια μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας τοποθετείται πριν από μονάδες όπως η μονάδα καταλυτικής αναμόρφωσης της νάφθας (Reformer), υδρογονοπυρόλυσης (Hydrocracker) και τη μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης ρευστοστερεάς κλίνης (FCC) με σκοπό την προστασία του καταλύτη από τις επιβλαβείς ουσίες. Τέλος, η υδρογονοεπεξεργασία χρησιμοποιείται και για την επεξεργασία των μέσων κλασμάτων του πετρελαίου ώστε να πληρούν τις προδιαγραφές ως τελικά προϊόντα [1], [4], [7], [9].

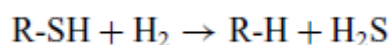
Τυπικές τροφοδοσίες της υδρογονοεπεξεργασίας:

- Νάφθα
- Κηροζίνη-Diesel
- Gas Oils
- Ατμοσφαιρικά υπολείμματα
- Λιπαντικά έλαια [7]

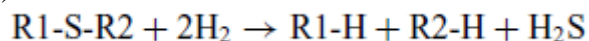
3.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

3.2.1 Αποθείωση

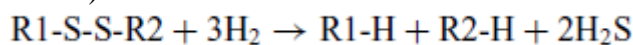
Μερκαπτάνες (Mercaptans)



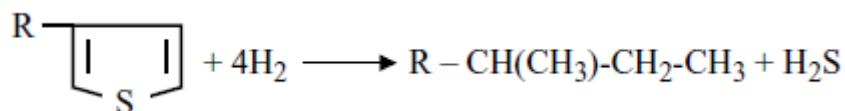
Σουλφίδια (Sulfides)



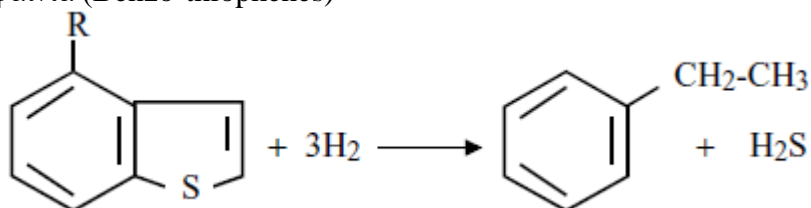
Δισουλφίδια (Di-sulfides)



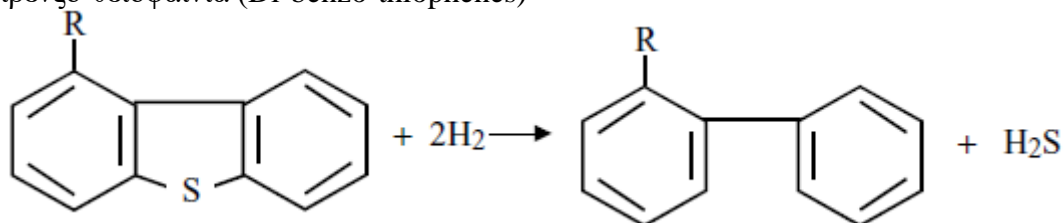
Θειοφαίνια (Thiophenes)



Βενζο-θειοφαίνια (Benzo-thiophenes)

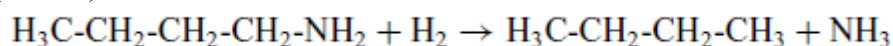


Διβενζο-θειοφαίνια (Di-benzo-thiophenes)

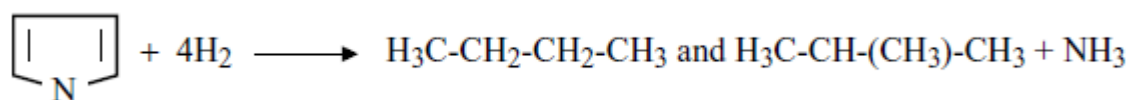


3.2.2 Απαζώτωση

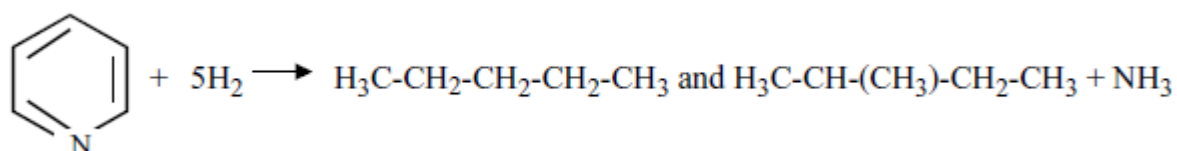
Αμίνη (Amine)



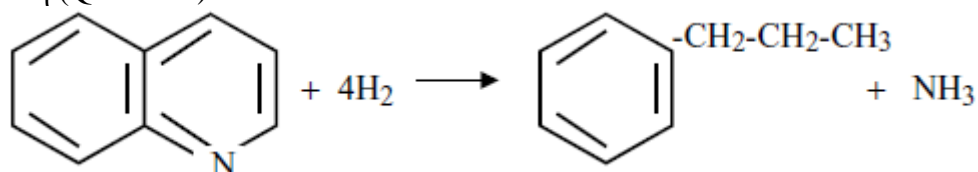
Πυρρόλη (Pyrrole)



Πυριδίνη (Pyridine)

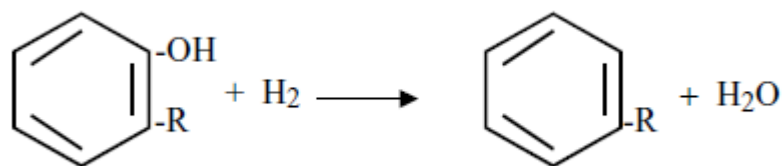


Κινολίνη (Quinoline)

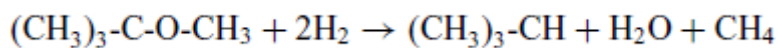


3.2.3 Απομάκρυνση οξυγόνου

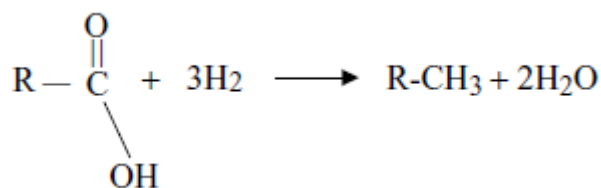
Φαινόλες (Phenols)



Οξυγονούχες ενώσεις (Oxygenates)



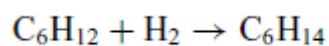
Ναφθενικά οξέα (Naphthenic Acids)



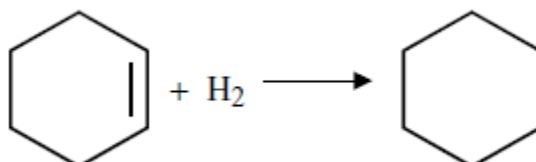
3.2.4 Κορεσμός ολεφινών

Τυπικές αντιδράσεις κορεσμού ολεφινών:

Εξένιο (Hexene)



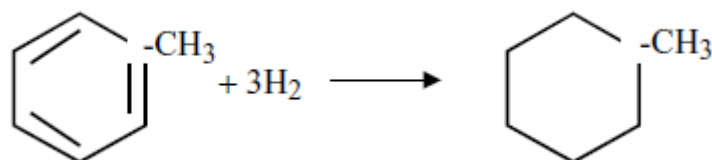
Κυκλο-εξένιο (Cyclohexene)



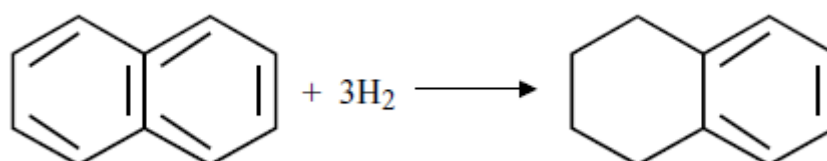
3.2.5 Κορεσμός αρωματικών ενώσεων

Τυπικές αντιδράσεις κορεσμού αρωματικών ενώσεων:

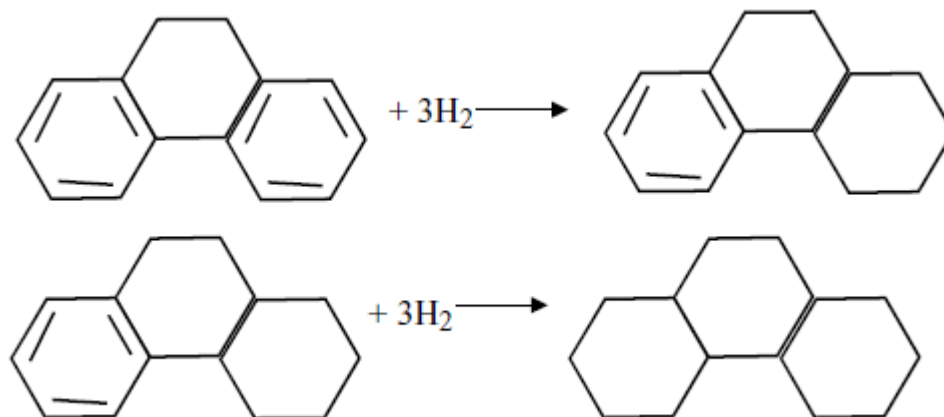
Τολουένιο-ένας δακτύλιος (One ring—Toluene)



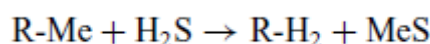
Ναφθαλένιο-διπλός δακτύλιος (Two ring—Naphthalene)



Φαινανθρένιο-τριπλός δακτύλιος (Three ring—Phenanthrene)

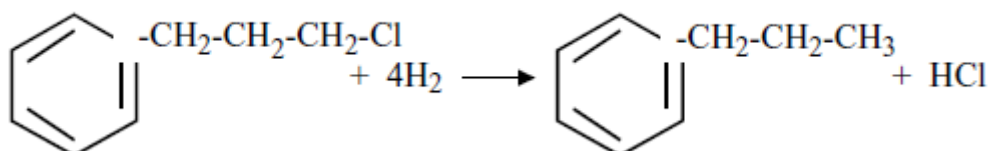


3.2.6 Απομάκρυνση μετάλλων

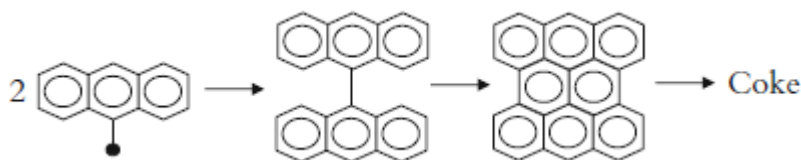


3.2.7 Αφαίρεση αλογονιδίων

Τυπική αντίδραση:



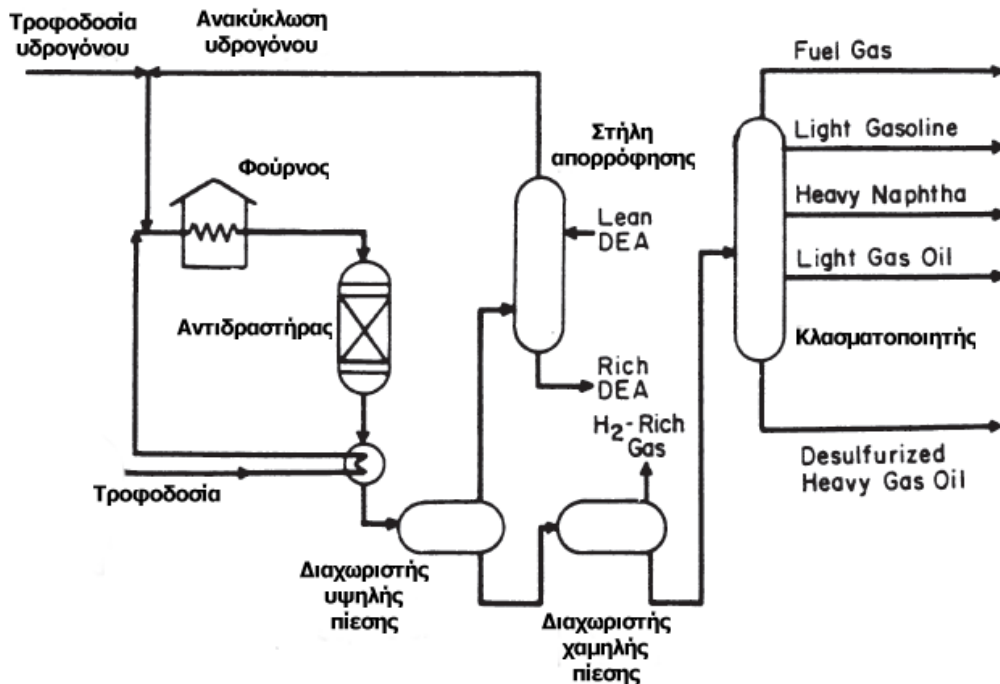
3.2.8 Σχηματισμός κοκ



[7], [8], [9], [18], [21]

3.3 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στην Εικόνα 9 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα ροής υδρογону-επεξεργασίας ενός Heavy Gas Oil. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, η τροφοδοσία που πρόκειται να επεξεργαστεί, αφού προθερμανθεί με το προϊόν πυθμένα του αντιδραστήρα, αναμιγνύεται με υδρογόνο (ρεύμα τροφοδοσίας και ρεύμα ανακύκλωσης) και στη συνέχεια προθερμαίνεται. Μετά την προθέρμανση οδηγείται στον αντιδραστήρα και εξέρχεται από τον πυθμένα αυτού. Ακολούθως, οδηγείται σε διαχωριστή υψηλής πίεσης με σκοπό να διαχωριστούν οι δύο φάσεις (υγρή και αέρια). Η αέρια φάση που περιέχει H_2S απομακρύνεται από την κορυφή του διαχωριστή και οδηγείται σε δοχείο που περιέχει διάλυμα βάσης για την απομάκρυνση του H_2S από το ρεύμα. Στη συνέχεια, το ρεύμα που περιέχει καθαρό υδρογόνο οδηγείται για ανάμιξη με την τροφοδοσία. Το προϊόν πυθμένα του διαχωριστή υψηλής πίεσης οδηγείται σε ένα διαχωριστή χαμηλής πίεσης από όπου προκύπτουν ως προϊόντα ένα ρεύμα αερίου πλούσιο σε υδρογόνο και το προϊόν πυθμένα του διαχωριστή που οδηγείται για κλασμάτωση [22].



Εικόνα 9: Τυπικό διάγραμμα ροής υδρογονοεπεξεργασίας [22].

3.4 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

3.4.1 Αντιδραστήρες σταθερής καταλυτικής κλίνης (Fixed-Bed Reactors)

Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται συνήθως στην υδρογονοεπεξεργασία είναι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την υδρογονοεπεξεργασία είναι εξώθερμες και η θερμοκρασία αυξάνεται από το εσωτερικό προς το εξωτερικό τμήμα της καταλυτικής κλίνης. Η έκταση της υδρογονοαποθειώσης ρυθμίζεται αυξάνοντας την εσωτερική θερμοκρασία του κάθε καταλυτικού στρώματος για να διατηρηθεί σταθερή η καταλυτική δραστηριότητα κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Οι αντιδραστήρες σταθερής καταλυτικής κλίνης είναι μαθηματικά μοντελοποιημένοι ως αντιδραστήρες εμβολικής ροής [23].

Στο παρελθόν, οι αντιδραστήρες σταθερής καταλυτικής κλίνης χρησιμοποιούνταν αποκλειστικά για την υδρογονοεπεξεργασία ελαφρών τροφοδοσιών, όπως η νάφθα και τα μέσα αποστάγματα, αλλά σήμερα χρησιμοποιούνται και για την υδρογονοεπεξεργασία βαρύτερων τροφοδοσιών, όπως το πετρελαϊκό υπόλειμμα. Ωστόσο, όταν η τροφοδοσία περιέχει μεγάλες ποσότητες μετάλλων και άλλων ακαθαρσιών (π.χ. ασφαλτένια), η χρήση των αντιδραστήρων σταθερής καταλυτικής κλίνης πρέπει να εξεταστεί προσεκτικά σύμφωνα με τον κύκλο ζωής του καταλύτη [24].

Συχνά, το πρώτο στρώμα καταλύτη των αντιδραστήρων σταθερής κλίνης δηλητηριάζεται με βανάδιο και νικέλιο και μπορεί να αποτελείται από ένα πιο οικονομικό καταλύτη (προστατευτικό στρώμα). Μετά την αναγέννηση του καταλύτη, οι αντιδραστήρες ανοίγονται, επιθεωρούνται και ο καταλύτης που περιέχει σε υψηλή ποσότητα μέταλλα στην πρώτη κλίση μπορεί να απορριφθεί και να αντικατασταθεί με νέο καταλύτη. Ο καταλύτης χάνει τη δραστηριότητά του μετά από μια σειρά αναγεννήσεων και συνεπώς είναι απαραίτητο να αντικατασταθεί ολόκληρη η ποσότητά

του. Στην περίπτωση τροφοδοσιών που περιέχουν υψηλή ποσότητα μετάλλων, είναι συχνά απαραίτητο να αντικαθίσταται ολόκληρη η ποσότητα του καταλύτη αντί να αναγεννάται. Αυτό συμβαίνει λόγω του γεγονότος ότι τα μέταλλα που επικάθονται δεν μπορούν να απομακρυνθούν με οικονομικούς τρόπους κατά τη διάρκεια ταχείας αναγέννησης. Επιπλέον, η συσσώρευση των προσμίξεων στην κλίνη μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία καναλιών με τα αντιδραστήρια κατά μήκος της κλίνης μειώνοντας έτσι την αποδοτικότητα υδρογονοεπεξεργασίας [23].

Με τους αντιδραστήρες σταθερής καταλυτικής κλίνης, πρέπει να επιτευχθεί ισορροπία μεταξύ του ρυθμού αντίδρασης και της πτώσης πίεσης κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης. Καθώς το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη μειώνεται, ο ρυθμός αντίδρασης της αποθείωσης/απαζώωσης αυξάνεται, αλλά αντίστοιχα αυξάνεται και η πτώση πίεσης. Οι καταλύτες ρευστοαιωρούμενης κλίνης δεν έχουν αυτό τον περιορισμό στο μέγεθος, οπότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν καταλυτικά σωματίδια μεγέθους 0.8 mm ή και μικρότερα χωρίς να αυξηθεί η πτώση πίεσης. Εάν η πτώση πίεσης γίνει αρκετά υψηλή, ενδέχεται να πραγματοποιηθεί ζημιά στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Όταν παρατηρούνται υψηλές πτώσεις πίεσης σε οποιοδήποτε σημείο του αντιδραστήρα, η μονάδα κλείνει και η κλίνη καθαρίζεται και γεμίζεται εκ νέου [23].

Στην περίπτωση της υδρογονοαποθείωσης της νάφθας, η αντίδραση πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα δύο φάσεων (αέρια-στερεή), σταθερής καταλυτικής κλίνης. Αντιθέτως, για πιο βαριές τροφοδοσίες παρατηρούνται στον αντιδραστήρα τρεις φάσεις συνήθως: Το υδρογόνο, ένα μίγμα υγρού-αερίου από τη μερικά ατμοποιημένη τροφοδοσία και ο στερεός καταλύτης. Το τελευταίο σύστημα καλείται τριφασικός αντιδραστήρας. Σε ένα τριφασικό αντιδραστήρα η καταλυτική κλίνη είναι σταθερή, η ροή μπορεί να χαρακτηριστεί ως εμβολική και η αναλογία μεταξύ υγρού και στερεού είναι μικρή [23], [24], [25].

3.4.1.1 Τριφασικοί αντιδραστήρες κατωροής

Ένας τριφασικός αντιδραστήρας κατωροής αποτελείται από μια στήλη που μπορεί να είναι πολύ ψηλή (περίπου 10-30 m), η οποία περιέχει ένα ή περισσότερα σταθερά στρώματα στερεού καταλύτη, μέσω του οποίου διέρχεται ταυτόχρονα σε κατωροή η υγρή και αέρια φάση. Παρακάτω αναφέρονται βασικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της συγκεκριμένης διάταξης.

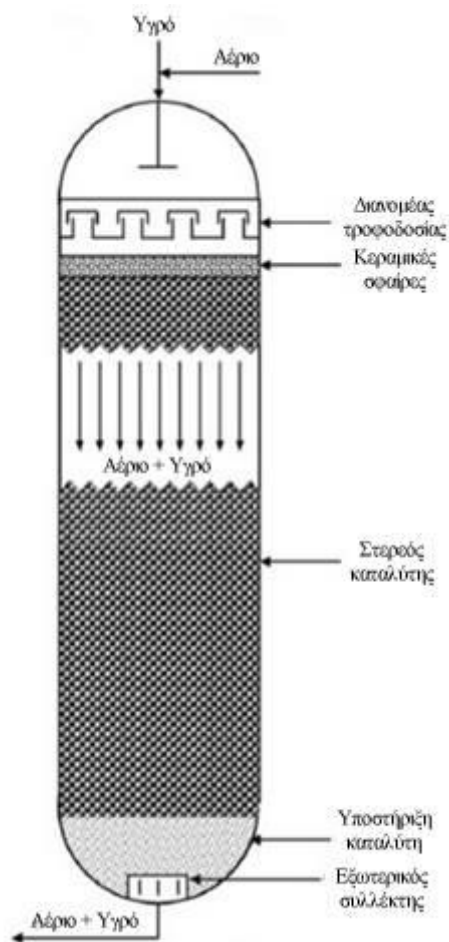
Πλεονεκτήματα:

1. Προσεγγίζεται η εμβολική ροή στον αντιδραστήρα η οποία οδηγεί σε υψηλές μετατροπές.
2. Χαμηλή απώλεια καταλύτη παρατηρείται, που είναι σημαντική όταν χρησιμοποιούνται κοστοβόροι καταλύτες.
3. Γενικά απλή κατασκευή λόγω μη ύπαρξης μελών που μετακινούνται.
4. Δυνατότητα λειτουργίας σε υψηλότερες πιέσεις και θερμοκρασίες.
5. Μεγαλύτερο μέγεθος αντιδραστήρα.

Μειονεκτήματα:

1. Χαμηλότερη αποδοτικότητα καταλύτη λόγω μεγάλου μεγέθους καταλυτικών σωματιδίων.
2. Το μέγεθος των καταλυτικών σωματιδίων δεν μπορεί να είναι μικρότερο από 1 mm λόγω πτώσης πίεσης.
3. Κίνδυνος να αυξηθεί η πτώση πίεσης ή να φράξουν οι πόροι του καταλύτη όταν οι πλευρικές αντιδράσεις οδηγούν σε ανεπιθύμητα προϊόντα που μολύνουν τον καταλύτη.
4. Περιορισμός στην επεξεργασία ιξωδών υγρών [26].

Στην Εικόνα 10 παρουσιάζεται ένας τριφασικός αντιδραστήρας κατωροής, αξίζει να σημειωθεί ότι ο αντιδραστήρας της μονάδας που χρησιμοποιείται για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής είναι αυτού του τύπου:



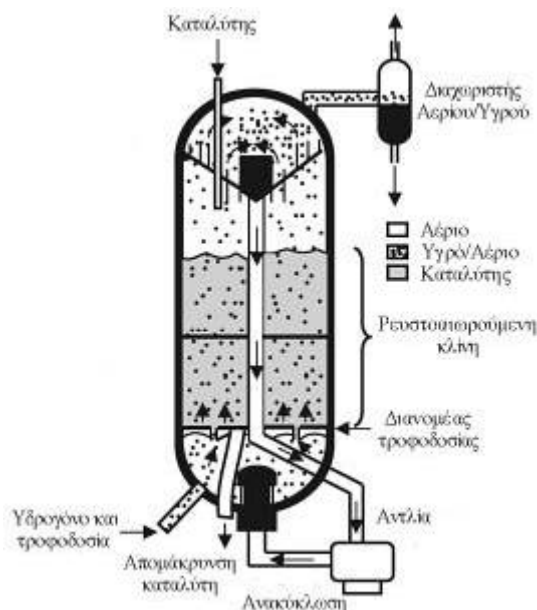
Εικόνα 10: Τριφασικός αντιδραστήρας [26].

3.4.2 Αντιδραστήρες ρευστοαιωρούμενης καταλυτικής κλίνης (Ebullated-Bed Reactors)

Οι αντιδραστήρες ρευστοαιωρούμενης καταλυτικής κλίνης χρησιμοποιούνται εμπορικά κυρίως για την επεξεργασία πολύ βαρέων τροφοδοσιών υψηλής περιεκτικότητας σε μέταλλα. Λειτουργούν με έναν τρόπο κατά τον οποίο ο καταλύτης είναι σε ρευστο-πονημένη κατάσταση και έτσι τα ξένα στερεά περνούν μέσα από την καταλυτική κλίση χωρίς να επικάθονται πάνω στα καταλυτικά σωματίδια φράζοντας τους πόρους. Στην κατάσταση στην οποία βρίσκεται ο καταλύτης μπορεί να αντιμετωπιστεί ως ρευστό και να απομακρύνεται ή να προστίθεται ποσότητα αυτού κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της μονάδας [23], [24].

Οι αντιδραστήρες ρευστοαιωρούμενης καταλυτικής κλίνης είναι αντιδραστήρες ανωροής, δηλαδή η υγρή τροφοδοσία και το υδρογόνο εισέρχονται στον αντιδραστήρα από τον πυθμένα αυτού και τα προϊόντα απομακρύνονται από την κορυφή του αντιδραστήρα. Λόγω της ρευστοαιωρούμενης κλίνης του καταλύτη, της ροής του υδρογόνου και της τροφοδοσίας με ανωροή τα σωματίδια του καταλύτη μετακινούνται σε όλη την έκταση του αντιδραστήρα. Η χρησιμοποιημένη ποσότητα καταλύτη είναι δυνατό να απομακρύνεται και να αντικαθίσταται από φρέσκο καταλύτη σε καθημερινή βάση. Η καθημερινή προσθήκη καταλύτη και η απομάκρυνση αυτού μειώνει την ανάγκη για κοστοβόρους τερματισμούς λειτουργίας των μονάδων για την αλλαγή του καταλύτη και επίσης οδηγεί σε μια σταθερή ισορροπία μεταξύ της δραστηριότητας του καταλύτη και της ποιότητας του προϊόντος [23], [24].

Οι εμπορικοί αντιδραστήρες ρευστοαιωρούμενης κλίνης συνήθως λειτουργούν με κόκκους μεγέθους 0.8 mm και παρέχουν υψηλότερους ρυθμούς αποθείωσης από ό,τι τα μεγαλύτερα καταλυτικά σωματίδια που χρησιμοποιούνται στους αντιδραστήρες σταθερής καταλυτικής κλίνης. Με αυτού του μεγέθους τα καταλυτικά σωματίδια, η ανοδική ταχύτητα ρευστού που βασίζεται μόνο στη νέα τροφοδοσία δεν επαρκεί για να κρατά τα σωματίδια του καταλύτη σε ρευστοποιημένη κατάσταση. Άρα, για κάθε μέρος της νέας τροφοδοσίας, σημαντικό τμήμα των προϊόντων ανακυκλώνεται. Η ποσότητα της καταλυτικής κλίνης που παραμένει ρευστοποιημένη ελέγχεται από την ανακύκλωση του προϊόντος πίσω στον αντιδραστήρα. Στην Εικόνα 11 παρουσιάζεται ένας τυπικός αντιδραστήρας ρευστοαιωρούμενης καταλυτικής κλίνης [23].



Εικόνα 11: Αντιδραστήρας ρευστοποιούμενης κλίσης [24].

3.5 ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

3.5.1 Γενικά

Οι ιδανικοί καταλύτες υδρογονοεπεξεργασίας πρέπει να έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν θείο, άζωτο και σε ειδικές περιπτώσεις μέταλλα από τα ρεύματα του διυλιστηρίου. Την ίδια στιγμή πρέπει επίσης να βελτιώνουν άλλα χαρακτηριστικά όπως ο αριθμός οκτανίου ή κετανίου ή την περιεκτικότητα σε αρωματικά τα οποία είναι απαραίτητα για την υψηλή ποιότητα των προϊόντων και την τήρηση των περιβαλλοντικών περιορισμών. Οι καταλύτες της υδρογονοεπεξεργασίας είναι υλικά με μεγάλη επιφάνεια που αποτελούνται από ένα ενεργό συστατικό και έναν προωθητή, τα οποία ομοιόμορφα κατανέμονται σε κάποιο υπόστρωμα. Ως υπόστρωμα χρησιμοποιείται συνήθως η γ-αλούμινα, όμως μερικές φορές χρησιμοποιείται επιπλέον σε μικρές ποσότητες σίλικα ή φώσφορος που παρασκευάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτυγχάνεται μεγάλη επιφάνεια και κατάλληλη δομή των πόρων. Το ενεργό συστατικό που χρησιμοποιείται είναι συνήθως θειούχος μόλυβδος, αν και καταλύτες που περιέχουν βολφράμιο επίσης υπάρχουν. Για τους καταλύτες που περιέχουν μόλυβδο τόσο το κοβάλτιο ($CoMo$) όσο και το νικέλιο ($NiMo$) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προωθητές. Ο προωθητής οδηγεί σε σημαντική αύξηση (έως και 100 φορές) της δραστηρότητας του σουλφιδίου του μετάλλου [8], [9], [21], [23], [27], [28].

3.5.2 $CoMo$ καταλύτες

Σε γενικές γραμμές, οι $CoMo$ καταλύτες χρησιμοποιούνται κυρίως στην αποθείωση, αλλά ταυτόχρονα πραγματοποιείται απαζώτωση καθώς και απομάκρυνση μετάλλων. Αυτοί οι καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επεξεργασία τροφοδοσιών μεγάλης ποικιλίας σε ιδιότητες. Οι $CoMo$ καταλύτες έχουν τη χαμηλότερη δραστηρότητα σε υδρογόνωση, άρα έχουν και τη χαμηλότερη κατανάλωση υδρογόνου κατά την απομάκρυνση θείου. Γενικά, οι $CoMo$ καταλύτες έχουν την μεγαλύτερη απόδοση στην αποθείωση σε χαμηλές πιέσεις λειτουργίας ($< \sim 40$ barg). Αυτοί οι καταλύτες έχουν επίσης τη χαμηλότερη απόδοση σε απαζώτωση λόγω της

χαμηλής δραστηριότητας υδρογόνωσης. Επειδή οι *CoMo* καταλύτες οδηγούν σε μεγαλύτερη απομάκρυνση θείου ανά μονάδα υδρογόνου που καταναλώνεται, είναι ιδανικοί όταν ο κύριος στόχος είναι η αποθείωση [2], [7], [8], [9], [23].

3.5.3 *NiMo* καταλύτες

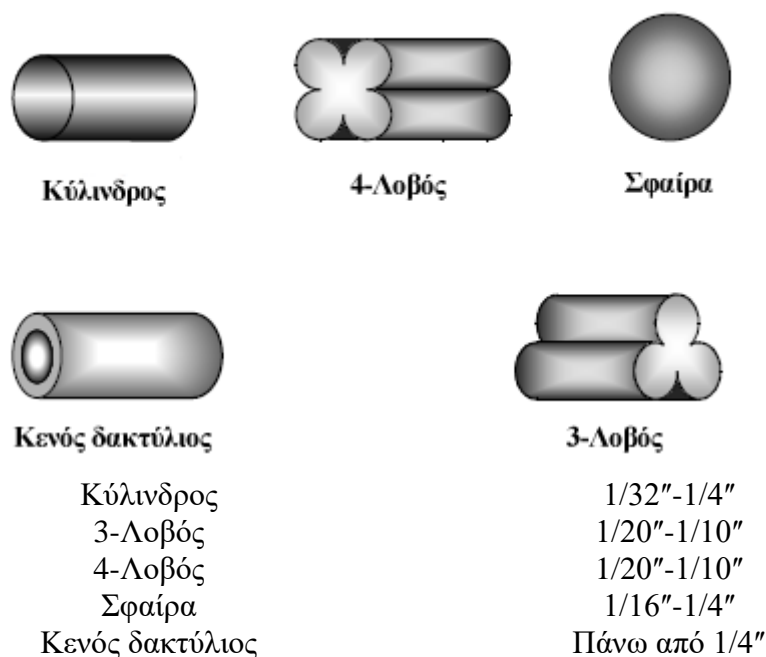
Οι *NiMo* καταλύτες χρησιμοποιούνται στην αποθείωση αλλά ειδικότερα στην υδρογόνωση και την απαζώτωση. Επίσης πραγματοποιείται παρουσία τους απομάκρυνση μετάλλων. Αυτοί οι καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην επεξεργασία τροφοδοσιών με μεγάλη ποικιλία ιδιοτήτων. Οι *NiMo* καταλύτες έχουν υψηλότερη δραστηριότητα στην απαζώτωση από ό,τι οι *CoMo* καταλύτες και χρησιμοποιούνται σε πυρολυμένες τροφοδοσίες ή άλλες εφαρμογές, στις οποίες η απαζώτωση και/ή ο κορεσμός είναι τόσο σημαντικά όσο η αποθείωση. Η υψηλότερη δραστηριότητα υδρογόνωσης των *NiMo* καταλυτών επιτρέπει να χρησιμοποιούνται ως ανώτερα στρώματα για τον κορεσμό ολεφινών, αρωματικών και άλλων πρόδρομων ενώσεων που οδηγούν στο σχηματισμό κόμμεων. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η μείωση της μόλυνσης της καταλυτικής κλίνης, η οποία οδηγεί σε πτώση πίεσης ή σε φτωχή κατανομή της υγρής ροής στην κλίνη του καταλύτη. Η απόδοσή τους είναι μεγαλύτερη σε υψηλές πιέσεις. Τέλος, οι *NiMo* καταλύτες χρησιμοποιούνται κυρίως σε διεργασίες προεπεξεργασίας τροφοδοσιών μονάδων, όπως η FCC και η υδρογονοπυρόλυση, αλλά και σε μονάδες προεπεξεργασίας τροφοδοσιών μονάδων αναμόρφωσης, στις οποίες οι καταλύτες είναι πολύ ευαίσθητοι στην ύπαρξη αζώτου στην τροφοδοσία [2], [7], [8], [9], [23].

3.5.4 Άλλοι καταλύτες

Άλλοι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην υδρογονοεπεξεργασία είναι οι *NiW* και *NiCoMo*. Οι *NiW* καταλύτες έχουν εφαρμογή στην επεξεργασία τροφοδοσιών στις οποίες απαιτείται υψηλότερη δραστηριότητα υδρογόνωσης από αυτή που είναι διαθέσιμη από τους *NiMo* ή *CoMo* καταλύτες. Γενικά, η δραστηριότητα αποθείωσής τους είναι φτωχή στις πιέσεις που επικρατούν κατά την υδρογονοεπεξεργασία, ωστόσο η απόδοσή τους είναι πολύ καλή στις υψηλές πιέσεις της υδρογονοπυρόλυσης. Οι *NiW* καταλύτες σε θειωμένη μορφή παρουσιάζουν δραστηριότητα υδρογονοπυρόλυσης μεγαλύτερη από αυτή των *CoMo* και *NiMo* καταλυτών. Οι *NiW* καταλύτες μπορούν να είναι επιλεκτικοί και να οδηγήσουν στον κορεσμό ενός από τους διπλούς δεσμούς μιας διολεφίνης σε ελαφρές τροφοδοσίες, που μπορεί να είναι επιθυμητό σε διεργασίες υδρογονοεπεξεργασίας. Οι *NiCoMo* καταλύτες είναι μια προσπάθεια για να συνδυαστούν τα πλεονεκτήματα των *CoMo* και *NiMo* καταλυτών, ωστόσο σπάνια χρησιμοποιούνται [7], [8].

Καταλύτες *CoMo* και *NiMo* υψηλής δραστηριότητας που αναφέρονται ως STARS (Super Type II Active Reaction Sites) παρασκευάστηκαν με εφαρμογή μιας νέας τεχνολογίας παρασκευής καταλυτών που εισήγαγε ο Akzo Nobel το 1998. Κάτω από τις συνηθισμένες συνθήκες υδρογονοαποθείωσης αυτοί οι καταλύτες οδηγούν σε μείωση του θείου στα επίπεδα 2–5 ppm και σε σημαντική μείωση της περιεκτικότητας σε πολυαρωματικά, βελτιώνουν τον αριθμό κετανίου και την πυκνότητα των diesel καυσίμων. Οι καταλύτες *CoMo* STARS είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται για ρεύματα που περιέχουν σχετικά υψηλή ποσότητα θείου (100–500 ppm) και συμπεριφέρονται καλύτερα από τους *NiMo* καταλύτες κατά την επεξεργασία σε χαμηλές πιέσεις. Αντιθέτως, οι *NiMo* STARS καταλύτες είναι κατάλληλοι για καύσιμα που περιέχουν σε χαμηλές ποσότητες θείο (κάτω από 100 ppm) και για επεξεργασία σε υψηλές πιέσεις [21].

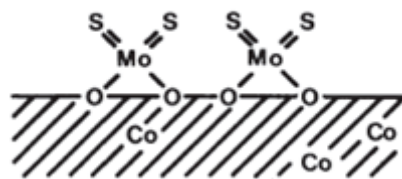
Οι καταλύτες της υδρογονοεπεξεργασίας υπάρχουν σε διάφορα μεγέθη και σχήματα που διαφέρουν ανάλογα με τον κατασκευαστή τους. Η επιλογή του κατάλληλου μεγέθους των πόρων είναι σημαντική καθώς απαιτείται μικρό μέγεθος αυτών για να μην παρατηρούνται προβλήματα κατά τη διάχυση. Ωστόσο, το μέγεθος των πόρων δεν πρέπει να είναι υπερβολικά μικρό διότι η πτώση πίεσης κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης θα είναι μεγάλη. Παρακάτω παρουσιάζονται τυπικά παραδείγματα μεγέθους και σχήματος καταλυτών:



Εικόνα 12: Τυπικά σχήματα και μεγέθη καταλυτών [8].

3.5.5 Μηχανισμός κατάλυσης $CoMo/Al_2O_3$ καταλύτη

Το πρώτο μοντέλο που περιγράφηκε λεπτομερειακά της δομής των $CoMo/Al_2O_3$ καταλυτών είναι το μονοστρωματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε από τον Schuit και τους συνεργάτες του [22]. Στο στάδιο της θέρμανσης, τα άτομα μολυβδαινίου θεωρείται ότι συνδέονται στην επιφάνεια της αλούμινας σχηματίζοντας ένα μονό στρώμα. Η αλληλεπίδραση του μολυβδαινίου με την αλούμινα πιστεύεται ότι προκύπτει μέσω γαφυρών οξυγόνου ως αποτέλεσμα της αντίδρασης με τις ομάδες OR της επιφάνειας του υποστρώματος. Το κοβάλτιο (στη μορφή Co^{2+}) θεωρείται ότι βρίσκεται στις τετραεδρικές θέσεις στην επιφάνεια της αλούμινας, αντικαθιστώντας τα ιόντα Al^{3+} . Η προωθητική επίδραση του κοβαλτίου προτάθηκε ότι προέκυψε από αύξηση στη σταθερότητα του στρώματος μολυβδαινίου, η οποία προκλήθηκε από την αντικατάσταση των κατιόντων αλουμινίου στο επιφανειακό στρώμα που είναι παρακείμενο στο μονό στρώμα του μετάλλου. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, τα ιόντα θείου (S^{2-}) αντικαθιστούν τα ιόντα οξυγόνου (O^{2-}) στο στρώμα επικάλυψης. Η παρουσία υδρογόνου κάτω από ορισμένες συνθήκες κατάλυσης προκαλεί απομάκρυνση μερικών ιόντων θείου με αποτέλεσμα τη μετατροπή των ιόντων μολυβδαινίου που βρίσκονται στην περιοχή σε Mo^{3+} . Αυτά θεωρούνται ότι είναι τα δραστικά καταλυτικά σημεία [8], [22].



Εικόνα 13: Σχηματική αναπαράσταση μονοστρωματικού μοντέλου [22].

3.5.6 Αποδραστικοποίηση καταλύτη

Ως αποδραστικοποιημένη αναφέρεται η κατάσταση του καταλύτη στην οποία αυτός δεν δύναται να οδηγήσει στην παραγωγή προϊόντων με επιθυμητές ιδιότητες, εκτός αν η θερμοκρασία του αντιδραστήρα αυξηθεί ή ο ρυθμός παροχής της τροφοδοσίας μειωθεί. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι καθώς η διεργασία της υδρογονοεπεξεργασίας προχωρά, ο καταλύτης χάνει τη δραστηρότητά του. Οι καταλύτες της υδρογονοεπεξεργασίας χάνουν τη δραστηρότητά τους μέσω ενός αριθμού διαφορετικών μηχανισμών που αναφέρονται παρακάτω:

- Σχηματισμός κοκ.
- Επικαθήσεις μετάλλων.
- Κάλυψη των δραστικών σημείων από αντιδρώντα και/ή προϊόντα.
- Συσσωμάτωση των δραστικών φάσεων.
- Αποσύνθεση των δραστικών φάσεων.

Ο σχηματισμός κοκ και οι επικαθήσεις μετάλλων στην επιφάνεια του καταλύτη είναι οι πιο σημαντικές αιτίες αποδραστικοποίησης [8], [22].

3.5.6.1 Εναπόθεση κοκ

Το κοκ στους καταλύτες σχηματίζεται κατά την επεξεργασία σχεδόν όλων των τροφοδοσιών που οδηγούνται για υδρογονοεπεξεργασία. Η τάση για δημιουργία κοκ αυξάνεται με το μοριακό βάρος ή την περιοχή βρασμού της τροφοδοσίας που υφίσταται επεξεργασία. Ωστόσο, μεταξύ των τροφοδοσιών που έχουν παρόμοια περιοχή βρασμού αυτή που θα περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα πρόδρομων ουσιών σχηματισμού κοκ θα απαιτεί πιο δραστικό καταλύτη για την αποφυγή σχηματισμού κοκ. Μεταξύ των υδρογονανθράκων, πρόδρομες ουσίες σχηματισμού κοκ είναι τα αλκένια, οι αρωματικές και ετεροκυκλικές ενώσεις. Η αλληλεπίδρασή τους με την επιφάνεια του καταλύτη είναι πιο έντονη από αυτή των κορεσμένων υδρογονανθράκων. Άρα, είναι πιο πιθανό να μετατραπούν σε είδη υψηλού μοριακού βάρους εάν η απαραίτητη ποσότητα υδρογόνου δεν υπάρχει στο περιβάλλον για να το αποτρέψει [29].

Τα ασφαλένια είναι μεγάλα σύνθετα μόρια, που αποτελούνται από συμπυκνωμένα πολυπυρηνικά αρωματικά στα οποία περιέχονται ετεροάτομα όπως *S*, *N*, *O* και μέταλλα (*V*, *Ni*). Τα ασφαλένια είναι κυρίως οι ουσίες που οδηγούν στο σχηματισμό κοκ. Το κοκ που παράγεται λόγω των ασφατενίων εναποτίθεται στον καταλύτη εντός μερικών ωρών λειτουργίας οδηγώντας σε μείωση της επιφάνειάς του. Η απώλεια επιφάνειας συμβαίνει λόγω της έμφραξης των μικρών πόρων του

καταλύτη. Τα ασφαλένια είναι διαλυτά στις ρητίνες, συνεπώς η διαλυμένη ποσότητά τους μειώνεται καθώς αυτές μετατρέπονται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την κατακρήμνιση και εναπόθεσή τους στην επιφάνεια του καταλύτη, μπλοκάροντας την είσοδο των πόρων [30].

Σε υψηλές θερμοκρασίες η αποδραστικοποίηση λόγω σχηματισμού κοκ είναι σημαντικότερη επειδή η εναπόθεση του κοκ στην επιφάνεια του καταλύτη είναι ένα φαινόμενο ανάλογο με τη θερμοκρασία και την έκθεση σ' αυτή, έτσι όσο μεγαλύτερη είναι η έκθεση και/ή η θερμοκρασία υψηλότερη τόσο μεγαλύτερη είναι η επίδραση στην αποδραστικοποίηση. Το κοκ δεν είναι ένα μόνιμο δηλητήριο. Ένας καταλύτης που έχει απενεργοποιηθεί λόγω εναπόθεσης κοκ, μπορεί σχετικά εύκολα να αναγεννηθεί [8].

3.5.6.2 Εναπόθεση μετάλλων

Η εναπόθεση μετάλλων δεν είναι αναστρέψιμη, ακόμη και με αναγέννηση του καταλύτη. Τα μέταλλα (*Pb*, *Fe*, *As*, *P*, *Na*, *Ca*, *Mg* ή οι οργανομεταλλικές ενώσεις που περιέχουν κυρίως *Ni* και *V*) μπορούν να μπουν στο σύστημα μέσω προσμίξεων της τροφοδοσίας. Το ποσοστό του βαναδίου (*V*) και του νικελίου (*Ni*) στο αργό πετρέλαιο είναι υψηλό σε σχέση με αυτό των άλλων μετάλλων. Η παρουσία αυτών των δύο μετάλλων είναι ιδιαίτερα σημαντική λόγω της μόλυνσης που προκαλούν στον καταλύτη κατά την υδρογονοεπεξεργασία και την υδρογονοπυρόλυση. Λόγω του μεγάλου τους μεγέθους, δεν διεισδύουν βαθιά στον καταλύτη. Αντιθέτως, συσσωρεύονται ως σουλφίδια στα στόμια των πόρων του καταλύτη και εμποδίζουν τα αντιδρώντα να εισέλθουν. Επίσης, κατά την υδρογονοεπεξεργασία το βανάδιο είναι δυνατό να αντικαταστήσει το νικέλιο από το άκρο της πλάκας του MoS_2 και αυτό είναι επίσης πηγή αποδραστικοποίησης, καθώς η προώθηση από το βανάδιο είναι χαμηλότερη από αυτήν που προσφέρει το νικέλιο. Επιπλέον, ο ρυθμός εναπόθεσης του νικελίου είναι μικρότερος από αυτόν του βαναδίου. Τέλος, καθώς η συγκέντρωση του νικελίου στην τροφοδοσία είναι χαμηλότερη από την αντίστοιχη του βαναδίου, ο καταλύτης τυπικά περιέχει μικρότερη ποσότητα νικελίου [8], [22], [30].

3.5.6.3 Δηλητηρίαση από ενώσεις αζώτου

Στην περίπτωση της υδρογονοεπεξεργασίας οι ενώσεις που περιέχουν άζωτο είναι οι πιο συχνές ουσίες που δρουν ως δηλητήρια λόγω της ισχυρής τους προσρόφησης στα κέντρα του καταλύτη. Λόγω της βασικής του φύσης, προσροφώνται στα όξινα κέντρα του καταλύτη και είναι δυνατό αυτό το φαινόμενο να είναι αντιστρεπτό ή μη αντιστρεπτό, ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης [29].

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η εναπόθεση βαναδίου είναι υψηλότερη στην κορυφή ενός αντιδραστήρα καταρροής, όπου η φρέσκια τροφοδοσία εισέρχεται και είναι χαμηλή στον πυθμένα. Αντιθέτως, το ποσοστό εναπόθεσης κοκ είναι χαμηλότερο στην κορυφή του αντιδραστήρα και υψηλότερο στον πυθμένα αυτού. Η δραστηριότητα του καταλύτη είναι υψηλή στην κορυφή του αντιδραστήρα. Όταν τα αντιδρώντα (τροφοδοσία και υδρογόνο) εισέρχονται στην κορυφή του αντιδραστήρα, ο καταλύτης απομακρύνει αποτελεσματικά τα μέταλλα από την τροφοδοσία. Ωστόσο, στον πυθμένα, λόγω της χαμηλότερης μερικής πίεσης υδρογόνου και μεγαλύτερης μερικής πίεσης H_2S , η δραστηριότητα του καταλύτη είναι χαμηλή [30].

3.5.7 Αναγέννηση καταλύτη

Ο καταλύτης αποτελεί ένα σημαντικό τμήμα του κόστους των μονάδων υδρογονοεπεξεργασίας. Άρα, σε ορισμένες εφαρμογές (π.χ. καταλύτες στους οποίους έχει εναποτεθεί κοκ και μικρή ποσότητα μετάλλων) είναι επωφελές να αναγεννηθούν οι χρησιμοποιημένοι καταλύτες για να ανακτηθεί η αρχική τους δραστικότητα. Η μείωση της δραστικότητας λόγω της εναπόθεσης κοκ μπορεί να αντιμετωπιστεί με καύση του κοκ που εναποτίθεται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Κατά την καύση το κοκ μετατρέπεται σε CO_2 και H_2O . Απουσία περίσσειας οξυγόνου, μπορεί να σχηματιστεί επίσης CO . Επιπλέον οι καταλύτες υδρογονοεπεξεργασίας περιέχουν θείο καθώς τα μέταλλα είναι σε θειωμένη μορφή. Κατά τη διεργασία της αναγέννησης, τα σουλφίδια των μετάλλων μετατρέπονται στα αντίστοιχα οξειδία μετάλλων και το θείο εκπέμπεται ως SO_2 . Ακόμα, οι συσσωματωμένες MoS_2 δομές μπορούν να διασπείρονται ξανά στο επίπεδο του φρέσκου καταλύτη μετά την αναγέννησή του, όμως αυτό δεν εξασφαλίζει απαραίτητα πλήρη ανάκτηση της αρχικής καταλυτικής δραστικότητας. Οι πόροι ανακτώνται ουσιαστικά όταν ο καταλύτης αναγεννιέται αλλά ποτέ δεν φτάνουν το αρχικό τους επίπεδο. Το κοκ καίγεται κατά τη διάρκεια της αναγέννησης αλλά τα μέταλλα παραμένουν πάνω στον καταλύτη και ως εκ τούτου κάποιο ποσοστό της δραστικής επιφάνειας χάνεται ακόμη και μετά την αναγέννηση του καταλύτη [8], [22].

3.5.8 Ενεργοποίηση καταλύτη

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην υδρογονοεπεξεργασία πρέπει να ενεργοποιηθούν για να είναι καταλυτικά δραστικοί. Η ενεργοποίηση του καταλύτη συχνά καλείται θείωση. Η θείωση του καταλύτη πραγματοποιείται παραδοσιακά κατά το ξεκίνημα της διεργασίας. Τα μέταλλα στους καταλύτες βρίσκονται σε οξειδωμένη μορφή με την ολοκλήρωση της διαδικασίας παρασκευής. Οι καταλύτες ενεργοποιούνται με μετατροπή των καταλυτικά μη δραστικών οξειδίων των μετάλλων σε δραστικά σουλφίδια μετάλλων. Ωστόσο, η υπερβολική έκθεση του καταλύτη στο θείο μπορεί να οδηγήσει σε αποδραστικοποίηση του [8].

Η επιτόπου θείωση μπορεί να επιτευχθεί είτε σε αέρια είτε σε υγρή φάση. Στη θείωση σε αέρια φάση, η ενεργοποίηση του καταλύτη επιτυγχάνεται εγχέοντας ένα χημικό το οποίο διασπάται εύκολα και δίνει H_2S . Τέτοιες χημικές ουσίες μπορεί να είναι το διμεθυλο-δισουλφίδιο (DMDS) ή το δι-μεθυλοσουλφίδιο (DMS). Η χρήση H_2S ήταν σχετικά κοινή μέχρι πριν από λίγα χρόνια, αλλά τώρα σπάνια χρησιμοποιείται για περιβαλλοντικούς λόγους και λόγους ασφάλειας. Η προτιμότερη διαδικασία θείωσης στη βιομηχανία είναι η θείωση στην υγρή φάση με ένα παράγοντα εμβολιασμού (συνήθως DMDS). Μερικοί παρασκευαστές καταλυτών συνιστούν η θείωση να γίνεται στην πίεση λειτουργίας ενώ άλλοι προτιμούν να γίνεται σε χαμηλότερες πιέσεις από τις κανονικές συνθήκες λειτουργίας [8].

Μελέτες έχουν δείξει ότι οι αντιδράσεις θείωσης είναι αρκετά σύνθετες. Ακόμα, η εμπειρία από την εμπορική χρήση έχει δείξει ότι η διαδικασία της θείωσης μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στη δραστικότητα και τη σταθερότητα του καταλύτη. Συνεπώς, μεγάλη προσπάθεια έχει γίνει για τη βελτίωση της διαδικασίας αυτής [22].

3.5.9 Απαζώτωση – Επίδραση από Αποθείωση

Οι αζωτούχες ενώσεις που περιέχονται στα πετρελαϊκά κλάσματα μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες:

1. Βασικές αζωτούχες ενώσεις

- Πυριδίνη (Pyridine)
- Κιολίνη (Quinoline)
- Ινδολίνη (Indoline)
- Βενζο-κιολίνη (Benzo-quinoline)

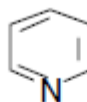
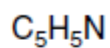
2. Μη βασικές αζωτούχες ενώσεις

- Πυρρόλη (Pyrrole)
- Ινδόλη (Indole)
- Καρβαζόλιο (Carbazole)
- Βενζο-καρβαζόλιο (Benzo(a)carbazole) [4], [31], [32], [33], [34]

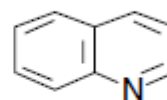
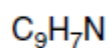
Παρακάτω παρουσιάζονται οι μοριακοί τύποι και οι δομές των ενώσεων που αναφέρθηκαν:

Βασικές

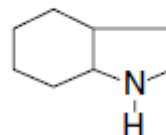
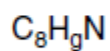
Πυριδίνη



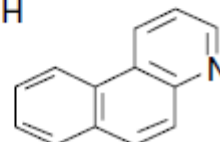
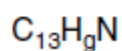
Κιολίνη



Ινδολίνη

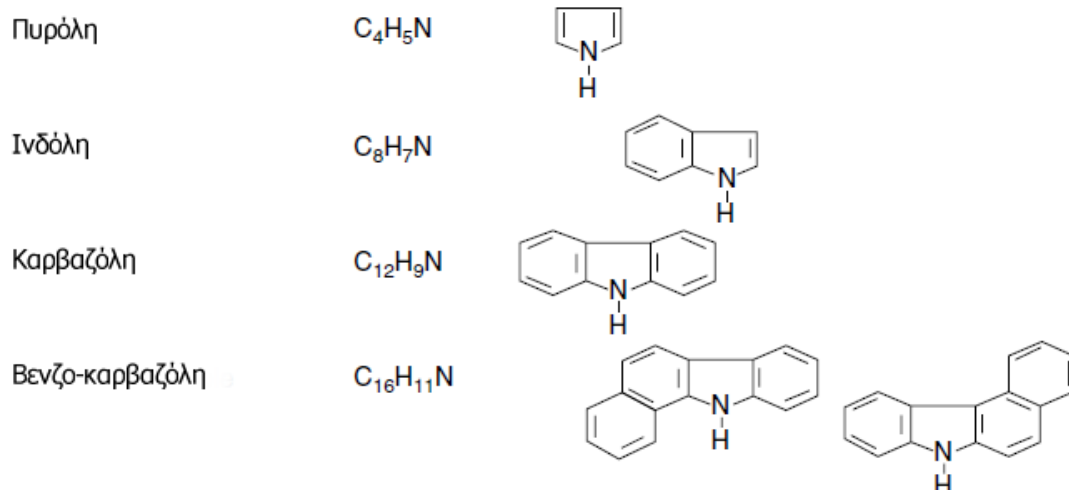


Βενζο-κιολίνη



Εικόνα 14: Μοριακοί τύποι και δομές βασικών αζωτούχων ενώσεων [31].

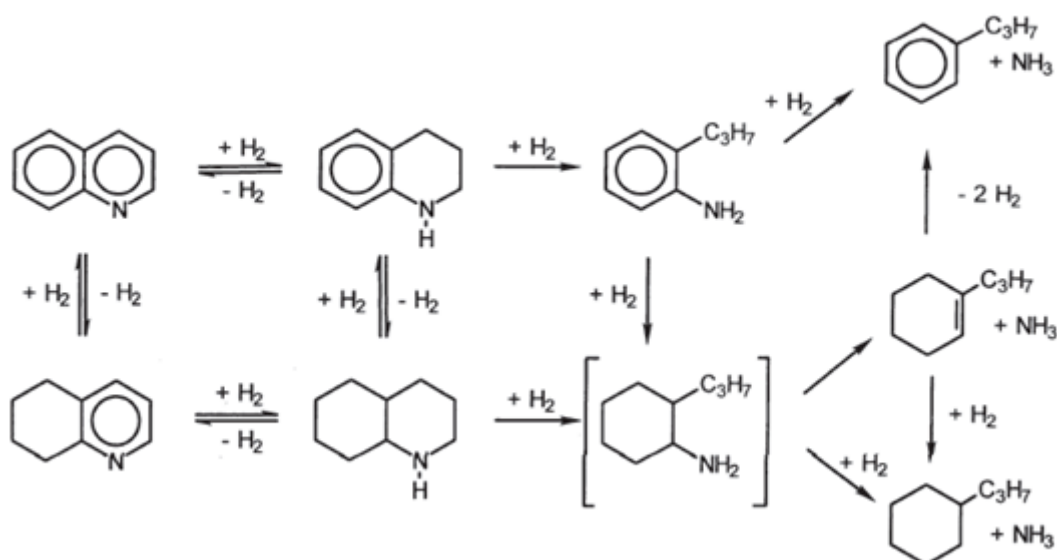
Μη βασικές



Εικόνα 15: Μοριακοί τύποι και δομές μη βασικών αζωτούχων ενώσεων [31].

Οι ετεροκυκλικές ενώσεις που περιέχουν θείο και άζωτο είναι σχετικά σταθερές δομές λόγω του αρωματικού τους χαρακτήρα. Οι αζωτούχες ενώσεις είναι πιο ανθεκτικές στην υδρογονοεπεξεργασία από ό,τι οι θειούχες ενώσεις. Η υδρογονοαπαζώτωση των αζωτούχων ετεροκυκλικών ενώσεων γενικά περιλαμβάνει τις επόμενες αντιδράσεις:

1. Υδρογόνωση των δακτυλίων που περιέχουν άτομο αζώτου.
2. Υδρογόνωση των αρωματικών δακτυλίων.
3. Υδρογονόλυση των $C - N$ δεσμών. [35], [36], [37]



Εικόνα 16: Προτεινόμενος μηχανισμός υδρογονοαπαζώτωσης της κινολίνης [22].

Οι περισσότερες μελέτες που αφορούν την υδρογονοαπαζώτωση έχουν διεξαχθεί χρησιμοποιώντας πρότυπες αζωτούχες ενώσεις, όπως η κινολίνη (quinoline). Τέτοιες μελέτες έχουν δείξει ότι οι αντιδράσεις υδρογόνωσης παρεμποδίζονται ελαφρώς από το υδρόθειο που παράγεται ως προϊόν της υδρογονοαποθείωσης, η οποία πραγματοποιείται ταυτόχρονα με την υδρογονοαπαζώτωση. Ωστόσο, οι αντιδράσεις υδρογονόλυσης που οδηγούν στη σχάση του δεσμού άνθρακα-αζώτου ευνοούνται με την αύξηση της συγκέντρωσης υδρόθειου [33], [38].

Κατά την εξέταση μιας άλλης αζωτούχας ένωσης της πυριδίνης (pyridine) σε χαμηλές θερμοκρασίες θεωρείται ότι οι θειούχες ενώσεις ανταγωνίζονται την πυριδίνη ως προς την κάλυψη των σημείων υδρογόνωσης του καταλύτη μειώνοντας το ρυθμό υδρογόνωσης στο μηχανισμό αποσύνθεσής της. Σε υψηλές θερμοκρασίες το υδρόθειο που προκύπτει ως προϊόν της υδρογονοαποθείωσης αλληλοεπιδρά με τον καταλύτη βελτιώνοντας τη δραστηριότητα της υδρογονόλυσης. Αυτό αυξάνει το ρυθμό της υδρογονόλυσης της πυπεριδίνης (αποτελεί το υδρογονωμένο προϊόν της πυριδίνης) που είναι και το περιοριστικό (ελέγχον) στάδιο σε υψηλές θερμοκρασίες και οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού της υδρογονοαπαζώτωσης. Ο Gultekin και οι συνεργάτες του έχουν αναφέρει ότι η παρουσία του υδροθείου αυξάνει σημαντικά την ολική υδρογονοαπαζώτωση της κινολίνης. Ωστόσο, αυτό δεν ισχύει για όλες τις αζωτούχες ενώσεις που έχουν εξεταστεί και τις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιείται η υδρογονοαπαζώτωση [34], [33].

4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ

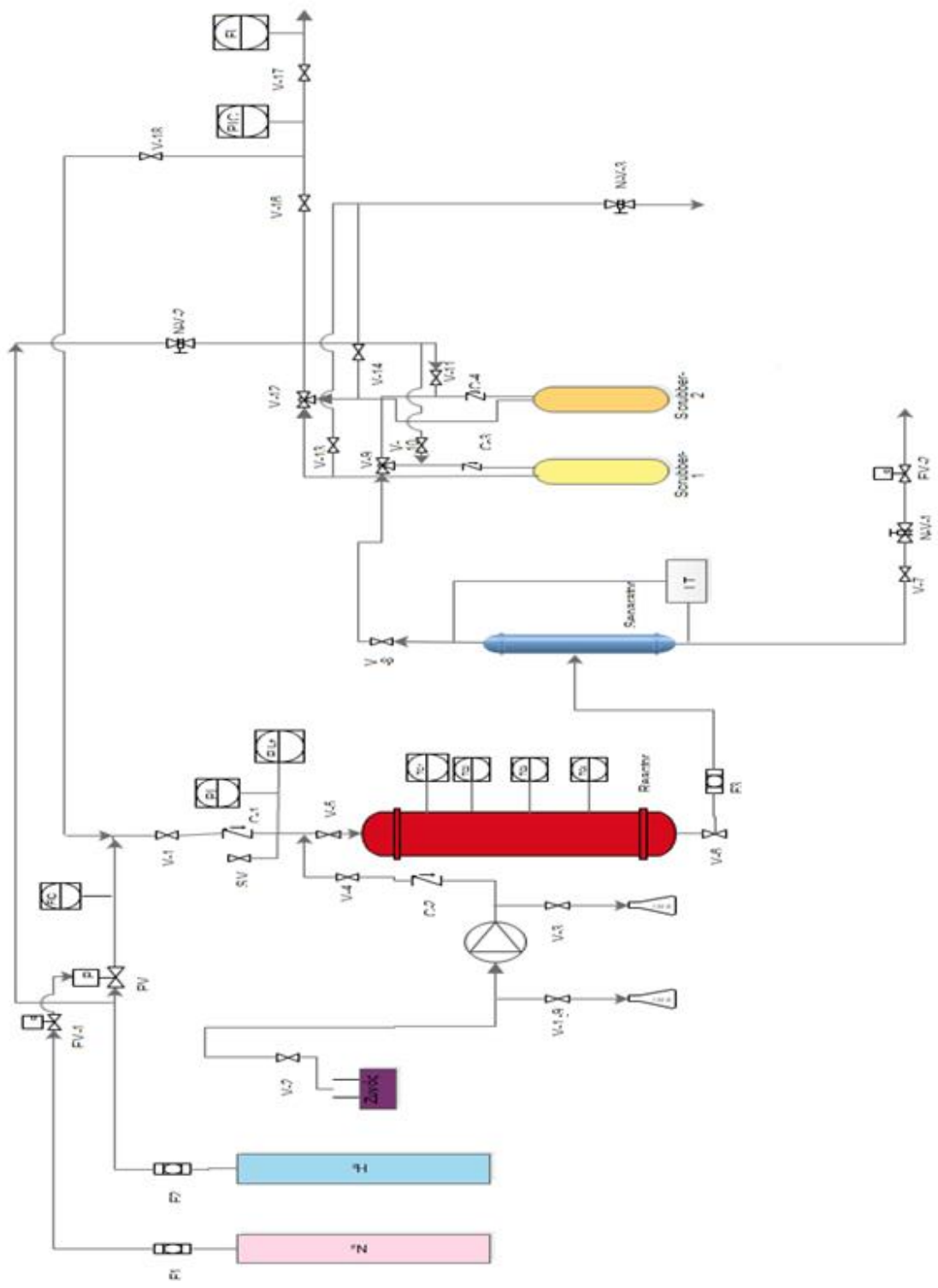
Στο παρακάτω Διάγραμμα 1 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της πιλοτικής μονάδας υδρογονοεπεξεργασίας του εργαστηρίου Τεχνικής Χημικών Διεργασιών του Ε.Μ.Π., στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα για την παρούσα διπλωματική εργασία. Στην αρχή του διαγράμματος εμφανίζονται δύο φιάλες που τροφοδοτούν τη μονάδα με άζωτο (N_2) και υδρογόνο (H_2). Το υδρογόνο αποτελεί αντιδρών, ενώ το άζωτο χρησιμοποιείται για την λειτουργία της πνευματικής βάνας PV. Τόσο το υδρογόνο όσο και το άζωτο που χρησιμοποιούνται είναι βιομηχανικής καθαρότητας (99.95%). Η φιάλη του υδρογόνου είναι δυνατό να απομονωθεί με κλείσιμο της πνευματικής βάνας PV. Το κλείσιμο πραγματοποιείται με τη βοήθεια μιας τρίοδης ηλεκτροβάνας EV-1 η οποία αποσυμπιέζει την πνευματική βάνα και έτσι οδηγεί στην απομόνωση της φιάλης υδρογόνου. Αξίζει να σημειωθεί ότι μετά το μειωτήρα κάθε φιάλης και πριν από την ηλεκτροβάνα και την πνευματική βάνα για τη φιάλη του αζώτου και του υδρογόνου αντίστοιχα υπάρχουν φίλτρα που σκοπό έχουν την προστασία αυτών των βανών από στερεά που πιθανόν παρασύρονται. Στη συνέχεια, το υδρογόνο διέρχεται από το ηλεκτρονικό ροόμετρο παροχής υδρογόνου, FIC, όπου η παροχή του ρυθμίζεται στην επιθυμητή τιμή. Αφού περάσει μέσα από τις βάνες V-1 και C-1, οι οποίες υπάρχουν, ώστε να μην επιτραπεί στο υγρό να γυρίσει πίσω και να φτάσει στο ροόμετρο υδρογόνου, όπου και θα το καταστρέψει, η αέρια τροφοδοσία αναμιγνύεται με την υγρή. Πριν το σημείο της ανάμιξης, υπάρχουν στη γραμμή του αερίου ένα ασφαλιστικό SV, το οποίο ανοίγει στα 100 bar και δύο μανόμετρα, ένα μηχανολογικό τύπου Bourdon PI και ένα ηλεκτρονικό P-t για καταγραφή της πίεσης εισόδου της διάταξης.

Η υγρή τροφοδοσία τοποθετείται σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως, το οποίο βρίσκεται πάνω σε ζυγό με ακρίβεια ενός δεκαδικού ψηφίου, ελάχιστης μάζας ζύγισης 2 γραμμαρίων και μέγιστης μάζας ζύγισης 6.200 γραμμάρια. Από εκεί το υγρό αντλείται με τη βοήθεια εμβολοφόρου αντλίας με δυνατότητα εύρους παροχών από 20 έως 400 g/h. Για αποφυγή εγκλωβισμού ατμοσφαιρικού αέρα στις κεφαλές της αντλίας, πριν και μετά την αντλία υπάρχουν σφαιρικές βάνες συνδεδεμένες παράλληλα με το κύκλωμα διακίνησης του υγρού V-19 και V-3, οι οποίες χρησιμεύουν στην εξαέρωση της αντλίας. Αμέσως μετά, το υγρό οδηγείται στο σημείο ανάμιξης με την αέρια φάση διαμέσου των βανών C-2 και V-4, οι οποίες δεν επιτρέπουν στο υδρογόνο να εισέλθει στην αντλία, όταν βεβαίως αυτή δε δουλεύει. Όταν η αντλία δε δουλεύει, η σφαιρική βάνα V-4 είναι πάντα κλειστή και ανοίγει μόνον όταν η αντλία ενεργοποιηθεί.

Ακολούθως, το μίγμα της τροφοδοσίας οδηγείται στον αντιδραστήρα (Reactor) ο οποίος θερμαίνεται με τέσσερις αντιστάσεις, οι οποίες ρυθμίζονται από τέσσερα θερμοστοιχεία. Η έξοδος του αντιδραστήρα οδηγείται για διαχωρισμό της υγρής και της αέριας φάσης σε διαχωριστή (Separator) ο οποίος λειτουργεί σε σταθερή θερμοκρασία. Πριν την είσοδό του στον διαχωριστή το ρεύμα διέρχεται από φίλτρο, ενώ οι βάνες V-5 και V-6 χρησιμοποιούνται για την απομόνωση του αντιδραστήρα. Ακόμα, η απομόνωση του διαχωριστή πραγματοποιείται με τη βοήθεια των V-7 και

V-8 βανών. Τέλος, η στάθμη του υγρού στο δοχείο διαχωρισμού μετρείται από τον ηλεκτρονικό καταγραφέα στάθμης LT.

Το υγρό ρεύμα από τον πυθμένα του αντιδραστήρα οδηγείται προς δειγματοληψία περνώντας αρχικά από τη σφαιρική βάννα V-7, τη βελονοειδή βάννα N-V-1 και τη δίοδη ηλεκτροβάννα EV-2. Επιπλέον, από την κορυφή του διαχωριστή απομακρύνεται η αέρια φάση η οποία καταλήγει σε μια τρίοδη βάννα V-9 και από εκεί στο δοχείο έκπλυσης (Scrubber 1 ή 2) της αέριας φάσης από τα αέρια παραπροϊόντα της αντίδρασης. Η τρίοδη αυτή βάννα χρησιμεύει στην επιλογή δοχείου έκπλυσης ανάλογα με το πιο δοχείο είναι συνδεδεμένο στη διάταξη. Στη γραμμή εισόδου κάθε δοχείου υπάρχει μια αντεπίστροφη βάννα C-3 και C-4 αντίστοιχα, η οποία δεν επιτρέπει στο διάλυμα NaOH να γυρίσει προς τα πίσω (προς το διαχωριστή) στην περίπτωση που πέσει η πίεση στην είσοδο της πλυντρίδας. Το αέριο, αφού πλυθεί κατευθύνεται στην τρίοδη βάννα V-12 και αφού διέλθει από την σφαιρική βάννα V-16, φθάνει στον ηλεκτρονικό ρυθμιστή πίεσης PIC. Ο ρυθμιστής χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση της πίεσης της διάταξης. Μετά το ρυθμιστή πίεσης, υπάρχει μία σφαιρική βάννα, η οποία είναι πάντα κλειστή, όταν δε δουλεύει η διάταξη, για αποφυγή αποσυμπίεσης της τελευταίας και εν συνεχεία ένα ηλεκτρονικό ροόμετρο FI, το οποίο μετρά την παροχή εξόδου.



Διάγραμμα 1: Διάγραμμα ροής πιλοτικής μονάδας υδρογονοπεξεργασίας.

4.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΩΝ

4.2.1 Αντιδραστήρας

Ο αντιδραστήρας αποτελεί το σημαντικότερο κομμάτι της διάταξης. Είναι αυλωτός με εσωτερική διάμετρο 1 *inch* (25.4 *mm*), μήκος 50 *cm*, πάχος τοιχώματος 11.5 *mm* και όγκου 250 *ml*. Αποτελείται από το κυρίως σώμα το οποίο είναι ένας αυλός (σωλήνας) από διάφορα ανοξείδωτα κράματα μετάλλων επάνω στα άκρα του οποίου (στα οποία έχουν χαραχθεί χείλη στεγάνωσης) βρίσκονται δύο βιδωτές φλάντζες, πάχους 4 *cm* έκαστη. Με τη βοήθεια έξι μπουλονιών και έξι παξιμαδιών σε κάθε άκρο, άλλες δύο αποσπώμενες φλάντζες (καπάκια) προσαρμύζονται πάνω στις δύο του σώματος, στεγανώνοντας τον αντιδραστήρα. Ειδικότερα, η κάτω αποσπώμενη φλάντζα, εκτός από την έξοδο του αντιδραστήρα έχει μια επιπλέον οπή από την οποία εισέρχονται τα θερμοστοιχεία στον αντιδραστήρα. Στην εσωτερική της πλευρά υπάρχει σπείρωμα, όπου βιδώνεται η ανοξείδωτη (χάλυβας SS-316L) θερμοθήκη των θερμοστοιχείων. Συνολικά χρησιμοποιούνται τέσσερα θερμοστοιχεία, τύπου K, τα οποία μετρούν τη θερμοκρασία σε διαφορετικά σημεία του αντιδραστήρα, εξασφαλίζοντας έτσι την ισοθερμοκρασιακή λειτουργία του.

Η θέρμανση του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται με χρήση τεσσάρων αντιστάσεων τύπου «κολλάρου», ονομαστικής μέγιστης ισχύος 500 *W*, οι οποίες βιδώνουν γύρω από το σώμα του, αγκαλιάζοντάς τον, εξασφαλίζοντας έτσι, τη μέγιστη επιφάνεια επαφής. Ο αντιδραστήρας είναι εξωτερικά μονωμένος, ώστε να περιορίζονται οι θερμικές απώλειες προς το περιβάλλον. Η μόνωση αποτελείται από λευκά, εύκαμπτα, λεπτά κεραμικά φύλλα με βάση πυριτικό άλας μαγνησίου ($Mg_3H_2(SiO_3)_4$) και όριο αντοχής τους 1250 °C.

4.2.2 Εμβολοφόρος αντλία

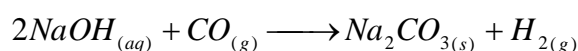
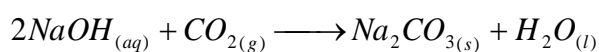
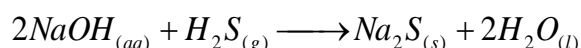
Το κυρίως σώμα και οι κεφαλές της, είναι κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα, όπως και το έμβολο το οποίο έρχεται απευθείας σε επαφή με το διακινούμενο υγρό. Το έμβολο κινείται με τη βοήθεια τριφασικού κινητήρα, μέσω συστήματος διωστήρα-στροφάλου, που βοηθά στη μετατροπή της περιστροφικής κίνησης του κινητήρα σε παλινδρομική κίνηση του εμβόλου. Η ρύθμιση της παροχής επιτυγχάνεται με τη βοήθεια βερνιέρου, κλίμακας από 0 έως 10 και ακρίβεια δευτέρου δεκαδικού ψηφίου, ο οποίος ρυθμίζεται από τον χειριστή με βάση τη βαθμονόμησή της αντλίας. Η βαθμονόμησή της γίνεται εύκολα, ορίζοντας το βερνιέρο σε συγκεκριμένες θέσεις και μετρώντας την αντίστοιχη απώλεια βάρους δοχείου με υγρό, τοποθετημένο επάνω σε ζυγό σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα.

4.2.3 Διαχωριστής υγρού-αερίου

Ο διαχωριστής είναι ένα ανοξείδωτο κυλινδρικό δοχείο, εσωτερικής διαμέτρου 2.1 *cm* και συνολικού μήκους 40.8 *cm*. Έχει μία είσοδο, σε ύψος 28.6 *cm* από τον πυθμένα του και δύο εξόδους, μία στην κορυφή του για απομάκρυνση της αέριας φάσης και μία στον πυθμένα του για απομάκρυνση του υγρού. Λίγο πριν την είσοδό του υπάρχει φίλτρο F-3, που συγκρατεί στερεά σωματίδια που παρασύρθηκαν λόγω ροής από την καταλυτική κλίση, για προστασία κυρίως της βελονοειδούς βάνας που υπάρχει στη γραμμή του υγρού. Η στάθμη του υγρού στο δοχείο κρατείται σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Αυτό επιτυγχάνεται με ταυτόχρονη μέτρηση της πίεσης στον πυθμένα και στην κορυφή του δοχείου από τον ηλεκτρονικό καταγραφέα στάθμης.

4.2.4 Πλυντρίδες αέριας φάσης

Το αέριο ρεύμα μετά τον διαχωρισμό του από την υγρή φάση κατευθύνεται στην πλυντρίδα, η οποία περιέχει πυκνό διάλυμα $NaOH$ $5 M$. Οι πλυντρίδες είναι ανοξείδωτα κυλινδρικά δοχεία ύψους $31.8 cm$, με πάχος τοιχώματος $1.16 cm$, εσωτερική διάμετρο $6.29 cm$ και συνολικού όγκου $1000 ml$. Δουλεύουν σε ατμοσφαιρική θερμοκρασία και έχουν σχεδιαστεί να αντέχουν έως $120 atm$. Έχουν μία είσοδο και μία έξοδο, καθώς και μία ακόμα οπή που χρησιμεύει στο άδειασμά τους, οι οποίες βρίσκονται στην κορυφή τους. Ο ρόλος της πλυντρίδας είναι να απομακρύνει από την αέρια φάση, που αποτελείται ως επί το πλείστο από υδρογόνο, αέρια παραπροϊόντα που παράγονται κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων. Αυτά είναι το H_2S , το CO και το CO_2 . Παρακάτω παρουσιάζονται οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται για τη δέσμευση των αερίων παραπροϊόντων.



4.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΩΝ

4.3.1 Ηλεκτρονικό καταγραφικό και ρυθμιστικό μαζικής ροής FIC

Στην είσοδο της διάταξης η επιθυμητή τιμή παροχής υδρογόνου στο πείραμα καθορίζεται και μετρείται από το ηλεκτρονικό καταγραφικό και ρυθμιστικό μαζικής ροής FIC της εταιρίας Brooks. Ο FIC συνδέεται μέσω καρτών ADAM-4017 (κάρτα, η οποία δέχεται αναλογικά σήματα από το όργανο) και ADAM-4024 (κάρτα, η οποία στέλνει αναλογικά σήματα στο όργανο) με τον H/Y, όπου μέσω κατάλληλου λογισμικού μπορούμε να διαβάσουμε αλλά και να ρυθμίσουμε την παροχή υδρογόνου.

4.3.2 Ηλεκτρονικό καταγραφικό και ρυθμιστικό πίεσης PIC

Στην έξοδο της διάταξης και ακριβώς πριν το ηλεκτρονικό ροόμετρο υδρογόνου, FI, βρίσκεται το ηλεκτρονικό καταγραφικό και ρυθμιστικό πίεσης, PIC. Το όργανο αυτό κάνει ρύθμιση και μέτρηση πίεσης ανωρρευματικά και επικοινωνεί με τον H/Y μέσω καρτών 4017 και 4024. Τροφοδοτείται με συνεχή τάση $+15 Volt$. Το εύρος βαθμονόμησης του οργάνου είναι από 5 έως $70 atm$.

4.3.3 Ηλεκτρονικός μεταδότης πίεσης PI

Ακριβώς πριν το σημείο ανάμιξης των δύο τροφοδοσιών, έχει τοποθετηθεί ο ηλεκτρονικός μεταδότης πίεσης, PI. Το όργανο αυτό μετρά την πίεση στην είσοδο της διάταξης, δηλαδή πριν την καταλυτική κλίνη, με εύρος βαθμονόμησης 0 έως $70 bar$ και επικοινωνεί με τον H/Y μέσω κάρτας 4017.

4.3.4 Ηλεκτρονικός μετρητής διαφορικής πίεσης LT

Το ύψος της στάθμης του υγρού στον διαχωριστή μετρείται από τον ηλεκτρονικό καταγραφέα διαφορικής πίεσης ή στάθμης, LT. Η σύνδεση με τον H/Y γίνεται μέσω κάρτας 4017. Η αρχή μέτρησης του οργάνου στηρίζεται στην υδροστατική πίεση που αναπτύσσεται στο πυθμένα του διαχωριστή λόγω του ύψους του υγρού. Έτσι, το ένα

άκρο του οργάνου μετρά την πίεση της διάταξης, δηλαδή στην κορυφή του διαχωριστή, ενώ το άλλο την πίεση στον πυθμένα του διαχωριστή. Το όργανο δίνει ένα ηλεκτρικό σήμα ανάλογο με την μεταβολή της πίεσης στον διαχωριστή, η οποία μετατρέπεται σε ύψος στάθμης του υγρού στον διαχωριστή μέσω της σχέσης:

$$\Delta P = P - P_0 = \rho \cdot g \cdot h \quad (1)$$

όπου: ΔP είναι η πτώση πίεσης, P είναι η πίεση στο πυθμένα του δοχείου, P_0 η πίεση στην κορυφή του δοχείου, ρ η πυκνότητα του υγρού, g είναι η επιτάχυνση της βαρύτητας και h το ύψος του υγρού στο διαχωριστή.

4.3.5 Ηλεκτροβάννα απόληψης υγρού EV-2

Η ηλεκτροβάννα απόληψης υγρού χρησιμεύει στην παραλαβή του τελικού υγρού προϊόντος από τον διαχωριστή. Η λειτουργία της είναι ON/OFF. Σε κανονική λειτουργία της μονάδας, η ηλεκτροβάννα είναι μόνιμα κλειστή. Αντίθετα, όταν το ύψος του υγρού στον διαχωριστή παραμείνει για χρόνο $t=10 \text{ sec}$ (ο χρόνος αυτός ορίζεται από τον πειραματιστή) σε τιμή μεγαλύτερη από την ορισμένη τιμή που έχει θέσει ο πειραματιστής ως μέγιστη για τη στάθμη τότε η ηλεκτροβάννα ανοίγει. Δεδομένου ότι η λειτουργία της είναι ON/OFF, δεν μπορεί να γίνει ρύθμιση της ποσότητας του υγρού που διαφεύγει από τον διαχωριστή. Για αυτόν τον λόγο, η ποσότητα του υγρού που διαφεύγει από τον διαχωριστή με κάθε άνοιγμά της ηλεκτροβάννας καθορίζεται με ρύθμιση της βελονοειδούς βάννας (N-V-1) που υπάρχει ακριβώς πριν την ηλεκτροβάννα.

4.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΟΥ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ

Κατά τη διεξαγωγή της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν πέντε κύκλοι πειραμάτων. Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα πετρελαϊκά κλάσματα, τα οποία αναφέρονται παρακάτω:

1. Vacuum Gas Oil (VGO)
2. Heavy Coker Gas Oil (HCGO)
3. Diesel Auto (DA)
4. Unconverted Oil (UCO)

Κατά τον πρώτο κύκλο πειραμάτων η τροφοδοσία ήταν VGO 100% w/w. Στο δεύτερο πειραματικό κύκλο η τροφοδοσία αποτελούσε μίγμα των VGO και HCGO με περιεκτικότητα σε HCGO 25% w/w. Στον τρίτο κύκλο πειραμάτων η τροφοδοσία αποτελούσε μίγμα των VGO, HCGO και UCO με περιεκτικότητα 25% w/w σε HCGO, 65% w/w σε VGO και 10% w/w σε UCO. Στον τέταρτο κύκλο η τροφοδοσία αποτελούσε μίγμα των VGO, HCGO και UCO με περιεκτικότητα 25% w/w σε HCGO, 55% w/w σε VGO και 20% w/w σε UCO. Ακόμα, στον πέμπτο και τελευταίο κύκλο η τροφοδοσία αποτελούσε μίγμα των VGO και UCO με περιεκτικότητα 90% w/w σε VGO και 10% w/w σε UCO. Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι μετά το τέλος κάθε κύκλου πειραμάτων πραγματοποιήθηκε πείραμα αναφοράς η τροφοδοσία του

οποίου ήταν μίγμα HCGO και DA με περιεκτικότητα 25 % w/w σε HCGO και 75% w/w σε DA που σκοπό είχε να διαπιστωθεί το μέγεθος της αποδραστικοποίησης του καταλύτη.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (360, 370 και 380 °C), τρεις διαφορετικές παροχές τροφοδοσίας (WHSV: 0.7, 1 και 1.3 hr⁻¹) και τρεις διαφορετικές παροχές υδρογόνου (13, 20 και 28 NL/h). Στους παρακάτω Πίνακες αναφέρεται αναλυτικά το πρόγραμμα των πειραμάτων καθώς και οι συνθήκες στις οποίες αυτά πραγματοποιήθηκαν:

Πίνακας 3: Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν κατά τον πρώτο κύκλο (τροφοδοσίες-συνθήκες).

Πρώτος Κύκλος						
	Ημερομηνία	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)
1	10/3/2015	VGO	1	315	40	20
2	13/3/2015	VGO	1	340	40	20
3	16/3/2015	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20
4	17/3/2015	VGO	1	370	40	20
5	19/3/2015	VGO	1.3	370	40	20
6	20/3/2015	VGO	0.7	370	40	20
7	23/3/2015	VGO	1	315	40	20
8	24/3/2015	VGO	1	315	40	20
9	26/3/2015	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20

Πίνακας 4: Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν κατά τον δεύτερο κύκλο (τροφοδοσίες-συνθήκες).

Δεύτερος Κύκλος						
	Ημερομηνία	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)
10	27/3/2015	HCGO 25%-VGO 75%	1.3	370	40	20
11	31/3/2015	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	40	20
12	1/4/2015	HCGO 25%-VGO 75%	0.7	370	40	20
13	2/4/2015	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	40	13
14	3/4/2015	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	40	28
15	6/4/2015	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	50	20
16	7/4/2015	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	30	20
17	17/4/2015	HCGO 25%-VGO 75%	1	360	40	20
18	20/4/2015	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	40	20
19	21/4/2015	HCGO 25%-VGO 75%	1	380	40	20
20	22/4/2015	HCGO 25%-VGO 75%	1.3	370	40	20
21	23/4/2015	HCGO 25%-VGO 75%	0.7	370	40	20
22	27/4/2015	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20

Πίνακας 5: Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν κατά τον τρίτο κύκλο (τροφοδοσίες-συνθήκες).

Τρίτος Κύκλος						
	Ημερομηνία	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)
23	28/4/2015	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	40	20
24	29/4/2015	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	0.7	370	40	20
25	30/4/2015	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1.3	370	40	20
26	4/5/2015	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	50	20
27	5/5/2015	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	380	40	20
28	6/5/2015	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	360	40	20
29	7/5/2015	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	40	13
30	8/5/2015	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	30	20
31	11/5/2015	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	40	28
32	12/5/2015	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20

Πίνακας 6: Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν κατά τον τέταρτο κύκλο (τροφοδοσίες-συνθήκες).

Τέταρτος Κύκλος						
	Ημερομηνία	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)
33	13/5/2015	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1.3	370	40	20
34	14/5/2015	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	40	20
35	15/5/2015	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	0.7	370	40	20
36	18/5/2015	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	360	40	20
37	19/5/2015	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	380	40	20
38	20/5/2015	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	40	28
39	21/5/2015	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	40	13
40	22/5/2015	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	50	20
41	28/5/2015	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	30	20
42	2/6/2015	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20

Πίνακας 7: Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν κατά τον πέμπτο κύκλο (τροφοδοσίες-συνθήκες).

Πέμπτος Κύκλος						
	Ημερομηνία	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)
43	3/6/2015	VGO 90%-UCO 10%	1.3	370	40	20
44	4/6/2015	VGO 90%-UCO 10%	1	370	40	20
45	5/6/2015	VGO 90%-UCO 10%	0.7	370	40	20
46	8/6/2015	VGO 90%-UCO 10%	1	360	40	20
47	9/6/2015	VGO 90%-UCO 10%	1	380	40	20
48	10/6/2015	VGO 90%-UCO 10%	1	370	40	13
49	11/6/2015	VGO 90%-UCO 10%	1	370	40	28
50	12/6/2015	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20
51	15/6/2015	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20
52	16/6/2015	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20

Αξίζει να σημειωθεί ότι στον πρώτο πειραματικό κύκλο τα πειράματα 1 και 2 δεν χρησιμοποιήθηκαν για τη λήψη μετρήσεων καθώς η μονάδα είχε παραμείνει για μεγάλο χρονικό διάστημα σε μη λειτουργία πριν αυτά πραγματοποιηθούν. Ακόμα το πείραμα 8 αποτελεί επανάληψη του πειράματος 7. Στον δεύτερο πειραματικό κύκλο τα πειράματα 20 και 21 αποτελούν επανάληψη των πειραμάτων 10 και 12. Τέλος, στον πέμπτο πειραματικό κύκλο τα πειράματα 51 και 52 αποτελούν επανάληψη του πειράματος 50.

5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ – ΙΞΩΔΕΣ

Στους Πίνακες 8-13 παρατίθενται αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στο χημείο των Ελληνικών Πετρελαίων στο διυλιστήριο του Ασπροπύργου. Ειδικότερα, για κάθε κύκλο πειραμάτων καθώς και για τις αρχικές τροφοδοσίες παρουσιάζονται οι τιμές της πυκνότητας και του ιξώδους.

Πίνακας 8: Πυκνότητα και ιξώδες τροφοδοσιών πριν την επεξεργασία τους.

Τροφοδοσία	Πυκνότητα (kg/lt)	Ιξώδες (cSt)
VGO	0.841	3.19
HCGO	0.983	27.13
UCO	0.849	17.20
HCGO 25%-VGO 75%	0.876	9.17
HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	0.877	10.57
HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	0.878	11.97
VGO 90%-UCO 10%	0.841	4.59

Πίνακας 9: Τιμές πυκνότητας και ιξώδους δειγμάτων πρώτου κύκλου.

	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	Πυκνότητα (kg/lt)	Ιξώδες (cSt)
1	VGO	1	315	40	20	0.841	3.19
2	VGO	1	340	40	20	0.983	27.13
3	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20	0.849	17.20
4	VGO	1	370	40	20	0.876	9.17
5	VGO	1.3	370	40	20	0.877	10.57
6	VGO	0.7	370	40	20	0.878	11.97
7	VGO	1	315	40	20	0.841	4.59
8	VGO	1	315	40	20	0.841	3.19
9	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20	0.983	27.13

Πίνακας 10: Τιμές πυκνότητας και ιξώδους δειγμάτων δεύτερου κύκλου.

Δεύτερος Κύκλος							
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	Πυκνότητα (kg/lt)	Ιξώδες (cSt)
10	HCGO 25%-VGO 75%	1.3	370	40	20	0.850	3.30
11	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	40	20	0.850	3.23
12	HCGO 25%-VGO 75%	0.7	370	40	20	0.848	3.18
13	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	40	13	0.850	3.26
14	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	40	28	0.852	3.35
15	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	50	20	0.852	3.42

16	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	30	20	0.855	3.46
17	HCGO 25%-VGO 75%	1	360	40	20	0.856	2.53
18	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	40	20	0.854	3.45
19	HCGO 25%-VGO 75%	1	380	40	20	0.853	3.31
20	HCGO 25%-VGO 75%	1.3	370	40	20	0.855	3.52
21	HCGO 25%-VGO 75%	0.7	370	40	20	0.851	3.33
22	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20	0.845	3.32

Πίνακας 11: Τιμές πυκνότητας και ιξώδους δειγμάτων τρίτου κύκλου.

Τρίτος Κύκλος							
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	Πυκνότητα (kg/lt)	Ιξώδες (cSt)
23	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	40	20	0.855	5.19
24	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	0.7	370	40	20	0.855	5.11
25	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1.3	370	40	20	0.858	5.35
26	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	50	20	0.854	5.19
27	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	380	40	20	0.854	5.02
28	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	360	40	20	0.857	5.39
29	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	40	13	0.855	5.30
30	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	30	20	0.857	5.26
31	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	40	28	0.855	5.23
32	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20	0.845	4.16

Πίνακας 12: Τιμές πυκνότητας και ιξώδους δειγμάτων τέταρτου κύκλου.

Τέταρτος Κύκλος							
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	Πυκνότητα (kg/lt)	Ιξώδες (cSt)
33	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1.3	370	40	20	0.858	6.80
34	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	40	20	0.852	6.90
35	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	0.7	370	40	20	0.856	6.30
36	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	360	40	20	0.857	6.70
37	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	380	40	20	0.856	6.20
38	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	40	28	0.857	6.50
39	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	40	13	0.859	6.80
40	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	50	20	0.856	6.50
41	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	30	20	0.859	6.40
42	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20	0.845	4.20

Πίνακας 13: Τιμές πυκνότητας και ιξώδους δειγμάτων πέμπτου κύκλου.

Πέμπτος Κύκλος							
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	Πυκνότητα (kg/lt)	Ιξώδες (cSt)
43	VGO 90%-UCO 10%	1.3	370	40	20	0.833	3.50
44	VGO 90%-UCO 10%	1	370	40	20	0.831	3.37
45	VGO 90%-UCO 10%	0.7	370	40	20	0.830	3.23
46	VGO 90%-UCO 10%	1	360	40	20	0.831	3.39
47	VGO 90%-UCO 10%	1	380	40	20	0.812	3.10
48	VGO 90%-UCO 10%	1	370	40	13	0.830	3.28
49	VGO 90%-UCO 10%	1	370	40	28	0.830	3.24
50	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20	-	-
51	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20	0.844	4.09
52	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20	-	-

5.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Στους Πίνακες 14-19 παρατίθενται αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στο χημείο των Ελληνικών Πετρελαίων στο διυλιστήριο του Ασπροπύργου. Ειδικότερα, παρουσιάζονται οι τιμές της συγκέντρωσης των μονοαρωματικών, διαρωματικών και τριαρωματικών ενώσεων για κάθε κύκλο πειραμάτων καθώς και για τις αρχικές τροφοδοσίες.

Πίνακας 14: Συγκέντρωση μονοαρωματικών, διαρωματικών και τριαρωματικών ενώσεων τροφοδοσιών πριν την επεξεργασία τους.

Τροφοδοσία	Μονοαρωματικά %wt	Διαρωματικά %wt	Τριαρωματικά %wt
VGO	14.60	6.20	0.30
HCGO	40.00	38.40	5.97
UCO	7.60	0.60	0.90
HCGO 25%-VGO 75%	20.95	14.25	1.72
HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	20.25	13.69	1.78
HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	19.55	13.13	1.84
VGO 90%-UCO 10%	13.90	5.64	0.36

Πίνακας 15: Περιεκτικότητα σε μονοαρωματικές, διαρωματικές και τριαρωματικές ενώσεις δειγμάτων πρώτου κύκλου.

	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	Μονοαρωμα- τικά %wt	Διαρωμα- τικά %wt	Τριαρωμα- τικά %wt
1	VGO	1	315	40	-	-	-
2	VGO	1	340	40	20.92	1.76	0.02
3	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	15.20	3.39	0.01
4	VGO	1	370	40	19.61	2.70	0.15
5	VGO	1.3	370	40	19.49	2.55	0.02

6	VGO	0.7	370	40	19.37	2.42	0.11
7	VGO	1	315	40	-	-	-
8	VGO	1	315	40	21.61	1.61	0.05
9	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	15.12	3.30	0.09

Πίνακας 16: Περιεκτικότητα σε μονοαρωματικές, διαρωματικές και τριαρωματικές ενώσεις δειγμάτων δεύτερου κύκλου.

Δεύτερος Κύκλος							
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	Μονοαρωματικά %wt	Διαρωματικά %wt	Τριαρωματικά %wt
10	HCGO 25%-VGO 75%	1.3	370	40	21.16	4.50	0.10
11	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	40	22.18	4.48	0.10
12	HCGO 25%-VGO 75%	0.7	370	40	22.62	3.63	0.09
13	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	40	21.63	3.83	0.00
14	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	40	23.00	5.88	0.63
15	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	50	23.06	2.95	0.01
16	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	30	21.00	5.08	0.04
17	HCGO 25%-VGO 75%	1	360	40	23.07	5.83	0.72
18	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	40	22.44	5.15	0.16
19	HCGO 25%-VGO 75%	1	380	40	22.16	5.55	0.27
20	HCGO 25%-VGO 75%	1.3	370	40	22.14	4.70	0.00
21	HCGO 25%-VGO 75%	0.7	370	40	22.72	4.28	0.04
22	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	14.93	3.61	0.24

Πίνακας 17: Περιεκτικότητα σε μονοαρωματικές, διαρωματικές και τριαρωματικές ενώσεις δειγμάτων τρίτου κύκλου.

Τρίτος Κύκλος							
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	Μονοαρωματικά %wt	Διαρωματικά %wt	Τριαρωματικά %wt
23	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	40	20.74	5.02	0.26
24	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	0.7	370	40	21.57	5.06	0.31
25	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1.3	370	40	20.91	5.41	0.33
26	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	50	22.26	4.41	0.17
27	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	380	40	21.24	5.32	0.36
28	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	360	40	21.16	5.14	0.32
29	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	40	21.01	4.97	0.14
30	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	30	20.28	5.58	0.32
31	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	40	21.36	4.99	0.28
32	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	15.09	3.81	0.21

Πίνακας 18: Περιεκτικότητα σε μονοαρωματικές, διαρωματικές και τριαρωματικές ενώσεις δειγμάτων τέταρτου κύκλου.

Τέταρτος Κύκλος							
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	Μονοαρωματικά %wt	Διαρωματικά %wt	Τριαρωματικά %wt
33	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1.3	370	40	17.50	4.80	0.90
34	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	40	18.50	4.20	0.90
35	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	0.7	370	40	19.80	5.10	0.90
36	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	360	40	18.50	4.20	0.70
37	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	380	40	9.40	2.50	0.30
38	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	40	19.10	5.50	1.40
39	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	40	18.90	5.50	1.50
40	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	50	20.80	4.90	1.00
41	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	30	19.20	4.80	1.00
42	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	18.60	5.10	1.10

Πίνακας 19: Περιεκτικότητα σε μονοαρωματικές, διαρωματικές και τριαρωματικές ενώσεις δειγμάτων πέμπτου κύκλου.

Πέμπτος Κύκλος							
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	Μονοαρωματικά %wt	Διαρωματικά %wt	Τριαρωματικά %wt
43	VGO 90%-UCO 10%	1.3	370	40	17.40	2.58	0.18
44	VGO 90%-UCO 10%	1	370	40	17.70	2.50	0.16
45	VGO 90%-UCO 10%	0.7	370	40	17.64	2.31	0.13
46	VGO 90%-UCO 10%	1	360	40	17.13	2.11	0.22
47	VGO 90%-UCO 10%	1	380	40	18.53	3.22	0.33
48	VGO 90%-UCO 10%	1	370	40	17.30	2.54	0.16
49	VGO 90%-UCO 10%	1	370	40	17.63	2.33	0.19
50	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	-	-	-
51	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	14.12	3.57	0.42
52	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	-	-	-

5.3 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΑΖΩΤΟΥ – ΑΡΙΘΜΟΣ ΒΡΩΜΙΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Στους Πίνακες 20-25 παρατίθενται αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στο χημείο των Ελληνικών Πετρελαίων στο διυλιστήριο του Ασπροπύργου. Ειδικότερα, για κάθε κύκλο πειραμάτων καθώς και για τις αρχικές τροφοδοσίες παρουσιάζονται οι τιμές της συγκέντρωσης αζώτου και ο αριθμός βρωμίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν κρίθηκε σκόπιμο να σταλθεί το δείγμα από την πρώτη εργαστηριακή ημέρα για ανάλυση καθώς ο αντιδραστήρας υδρογονοεπεξεργασίας είχε παραμείνει για μεγάλο χρονικό διάστημα σε μη λειτουργία. Ακόμα, το δείγμα του πειράματος 7 δε στάλθηκε για ανάλυση καθώς αυτό επαναλήφθηκε στο πείραμα 8.

Πίνακας 20: Συγκέντρωση αζώτου και αριθμός βρωμίου τροφοδοσιών πριν την επεξεργασία τους.

Τροφοδοσία	N (mg/Kg)	Αρ. Βρωμίου
VGO	78.0	1.6
HCGO	8221.6	42.9
UCO	48.0	0.0
HCGO 25%-VGO 75%	2113.9	11.9
HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	2110.9	11.7
HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	2107.9	11.6
VGO 90%-UCO 10%	75.0	1.4

Πίνακας 21: Συγκέντρωση αζώτου και αριθμός βρωμίου δειγμάτων πρώτου κύκλου.

Πρώτος Κύκλος							
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	N (mg/Kg)	Αρ. Βρωμίου
1	VGO	1	315	40	20	-	-
2	VGO	1	340	40	20	37.0	0.1
3	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20	670.0	1.3
4	VGO	1	370	40	20	23.0	0.2
5	VGO	1.3	370	40	20	96.0	0.2
6	VGO	0.7	370	40	20	13.0	0.2
7	VGO	1	315	40	20	-	-
8	VGO	1	315	40	20	26.0	0.1
9	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20	640	1.4

Πίνακας 22: Συγκέντρωση αζώτου και αριθμός βρωμίου δειγμάτων δεύτερου κύκλου.

Δεύτερος Κύκλος							
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	N (mg/Kg)	Αρ. Βρωμίου
10	HCGO 25%-VGO 75%	1.3	370	40	20	660.0	1.3
11	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	40	20	565.0	1.3
12	HCGO 25%-VGO 75%	0.7	370	40	20	407.0	1.2
13	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	40	13	561.0	1.3
14	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	40	28	647.0	1.5
15	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	50	20	604.0	1.3
16	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	30	20	874.0	1.3
17	HCGO 25%-VGO 75%	1	360	40	20	814.0	1.6
18	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	40	20	750.0	1.5
19	HCGO 25%-VGO 75%	1	380	40	20	616.0	1.6
20	HCGO 25%-VGO 75%	1.3	370	40	20	811.0	1.7
21	HCGO 25%-VGO 75%	0.7	370	40	20	517.0	1.5
22	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20	650.0	1.4

Πίνακας 23: Συγκέντρωση αζώτου και αριθμός βρωμίου δειγμάτων τρίτου κύκλου.

Τρίτος Κύκλος							
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	N (mg/Kg)	Αρ. Βρωμίου
23	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	40	20	733.0	1.8
24	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	0.7	370	40	20	586.0	1.3
25	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1.3	370	40	20	805.0	1.7
26	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	50	20	590.0	1.5
27	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	380	40	20	582.0	1.8
28	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	360	40	20	810.0	1.7
29	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	40	13	765.0	1.7
30	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	30	20	856.0	2.0
31	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	40	28	670.0	2.0
32	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20	649.0	1.7

Πίνακας 24: Συγκέντρωση αζώτου και αριθμός βρωμίου δειγμάτων τέταρτου κύκλου.

Τέταρτος Κύκλος							
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	N (mg/Kg)	Αρ. Βρωμίου
33	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1.3	370	40	20	832.0	1.7
34	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	40	20	737.0	1.5
35	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	0.7	370	40	20	584.0	1.4
36	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	360	40	20	831.0	1.8
37	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	380	40	20	613.0	1.7
38	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	40	28	712.0	1.5
39	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	40	13	766.0	1.4
40	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	50	20	571.0	1.6
41	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	30	20	888.0	1.8
42	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20	646.0	1.3

Πίνακας 25: Συγκέντρωση αζώτου και αριθμός βρωμίου δειγμάτων πέμπτου κύκλου.

Πέμπτος Κύκλος							
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	N (mg/Kg)	Αρ. Βρωμίου
43	VGO 90%-UCO 10%	1.3	370	40	20	14	0.6
44	VGO 90%-UCO 10%	1	370	40	20	2.2	0.5
45	VGO 90%-UCO 10%	0.7	370	40	20	0.8	0.5
46	VGO 90%-UCO 10%	1	360	40	20	0.9	0.2
47	VGO 90%-UCO 10%	1	380	40	20	0.7	0.6
48	VGO 90%-UCO 10%	1	370	40	13	1.2	0.5
49	VGO 90%-UCO 10%	1	370	40	28	0.9	0.5
50	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20	-	-
51	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20	540	1.6
52	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20	-	-

6 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ – ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.1 ΜΕΛΕΤΗ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΑΠΑΖΩΤΩΣΗΣ

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ισοθερμοκρασιακός, εμβολικής ροής και σταθερής καταλυτικής κλίνης. Ακολουθεί το ισοζύγιο μάζας για την κατανάλωση του αζώτου για το συγκεκριμένο τύπο αντιδραστήρα από το οποίο προέκυψαν οι σχέσεις υπολογισμού των κινητικών παραμέτρων της αντίδρασης απαζώτωσης. Πρέπει να σημειωθεί ότι η αντίδραση απαζώτωσης θεωρείται πρώτης τάξης. Τέλος, αναφέρεται και η σχέση που χρησιμοποιείται όταν η αντίδραση της απαζώτωσης δε θεωρείται πρώτης τάξης.

Για τον αντιδραστήρα εμβολικής ροής ισχύει:

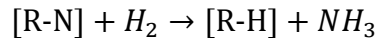
$$\text{Εισροή} = \text{Εκροή} + \text{Απομάκρυνση} + \text{Συσσώρευση}$$

Καθώς ο όρος της συσσώρευσης λαμβάνει την τιμή μηδέν προκύπτει:

$$F_N = F_N + dF_N + (-r_N)dm_{cat}$$

$$-dF_N = (-r_N)dm_{cat}$$

Για την αντίδραση της απαζώτωσης:



Ο ρυθμός της αντίδρασης εκφράζεται ως:

$$-r = K_{HDN}P_{\text{H}_2}C_N$$

Συνεπώς από το ισοζύγιο μάζας:

$$-dF_N = K_{HDN}P_{\text{H}_2}C_N dm_{cat}$$

$$-d(m_{feed}C_N) = K_{HDN}P_{\text{H}_2}C_N dm_{cat}$$

$$-\frac{1}{C_N} dC_N = \frac{K_{HDN}P_{\text{H}_2} dm_{cat}}{m_{feed}}$$

$$\int_{C_{NIN}}^{C_{NOUT}} -\frac{1}{C_N} dC_N = \int_0^{m_{cat}} \frac{K_{HDN}P_{\text{H}_2} dm_{cat}}{m_{feed}}$$

$$\ln\left(\frac{C_{NIN}}{C_{NOUT}}\right) = \frac{K_{HDN}P_{\text{H}_2} m_{cat}}{m_{feed}}$$

Όμως:

$$WHSV = \frac{m_{feed}}{m_{cat}}$$

Άρα από την πιο πάνω σχέση:

$$\ln\left(\frac{C_{N_{IN}}}{C_{N_{OUT}}}\right) = \frac{K_{HDN}P_{H_2}}{WHSV}$$

Σε κάθε πείραμα η πίεση του υδρογόνου διατηρείται σταθερή. Συνεπώς ο όρος P_{H_2} μπορεί να συμπεριληφθεί στη σταθερά της αντίδρασης. Οπότε τελικά προκύπτει η σχέση:

$$\ln\left(\frac{C_{N_{IN}}}{C_{N_{OUT}}}\right) = \frac{k}{WHSV} \quad (2)$$

Επίσης, πρέπει να αναφερθεί ότι για n-οστής τάξης αντίδραση η σχέση μέσω της οποίας υπολογίζεται η κινητική σταθερά (k) της αντίδρασης απαζώτωσης είναι η ακόλουθη:

$$\frac{1}{C_{out}^{n-1}} - \frac{1}{C_{in}^{n-1}} = \frac{(n-1)k}{WHSV} \quad (3)$$

Όπου:

r : ρυθμός αντίδρασης απαζώτωσης $\left[\frac{g_{feed} * ppm_N}{hr * g_{cat}}\right]$

k : κινητική σταθερά της αντίδρασης απαζώτωσης $\left[\frac{g_{feed} * ppm_N^{1-n}}{hr * g_{cat} * bar}\right]$

$C_{N_{IN}}$: συγκέντρωση αζώτου στην είσοδο του αντιδραστήρα [ppm_N]

$C_{N_{OUT}}$: συγκέντρωση αζώτου στην έξοδο του αντιδραστήρα [ppm_N]

m_{cat} : μάζα του καταλύτη [g_{cat}]

m_{feed} : μάζα της τροφοδοσίας $\left[\frac{g_{feed}}{hr}\right]$

n : τάξη της αντίδρασης

Τέλος, για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης χρησιμοποιείται η εξίσωση Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (4)$$

6.1.1 Απαζώτωση

6.1.1.1 Υπολογισμός σταθεράς αντίδρασης απαζώτωσης (k)

Στους Πίνακες 26-31 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της σταθεράς της αντίδρασης απαζώτωσης k για το σύνολο των πειραματικών κύκλων. Ειδικότερα αναφέρονται οι τιμές της συγκέντρωσης αζώτου των δειγμάτων που προέκυψαν μετά την υδρογονο-

επεξεργασία (C_{out}) για τρεις διαφορετικές παροχές τροφοδοσίας (WHSV: 0.7, 1, 1.3 hr^{-1}). Αξίζει να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία, η παροχή υδρογόνου και η πίεση λειτουργίας παραμένουν σταθερά (370 °C, 20 NL/hr και 40 bar αντίστοιχα). Επίσης, στον Πίνακα 26 παρουσιάζονται οι τιμές της συγκέντρωσης αζώτου των τροφοδοσιών (C_{in}).

Πίνακας 26: Συγκέντρωση αζώτου τροφοδοσιών

Τροφοδοσία	N (mg/Kg)
VGO	78.0
HCGO 25%-VGO 75%	2113.9
HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	2110.9
HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	2107.9
VGO 90%-UCO 10%	75.0

Πίνακας 27: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της σταθεράς της αντίδρασης απαζώτωσης (k) για τον πρώτο κύκλο.

Πρώτος Κύκλος						
	Τροφοδοσία	WHSV (hr^{-1})	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	N (mg/Kg)
4	VGO	1	370	40	20	23.0
5	VGO	1.3	370	40	20	96.0
6	VGO	0.7	370	40	20	13.0

Πίνακας 28: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της σταθεράς της αντίδρασης απαζώτωσης (k) για τον δεύτερο κύκλο.

Δεύτερος Κύκλος						
	Τροφοδοσία	WHSV (hr^{-1})	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	N (mg/Kg)
10	HCGO 25%-VGO 75%	1.3	370	40	20	660.0
11	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	40	20	565.0
12	HCGO 25%-VGO 75%	0.7	370	40	20	407.0
18	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	40	20	750.0
20	HCGO 25%-VGO 75%	1.3	370	40	20	811.0
21	HCGO 25%-VGO 75%	0.7	370	40	20	517.0

Πίνακας 29: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της σταθεράς της αντίδρασης απαζώτωσης (k) για τον τρίτο κύκλο.

Τρίτος Κύκλος						
	Τροφοδοσία	WHSV (hr^{-1})	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	N (mg/Kg)
23	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	40	20	733.0
24	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	0.7	370	40	20	586.0
25	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1.3	370	40	20	805.0

Πίνακας 30: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της σταθεράς της αντίδρασης απαζώτωσης (k) για τον τέταρτο κύκλο.

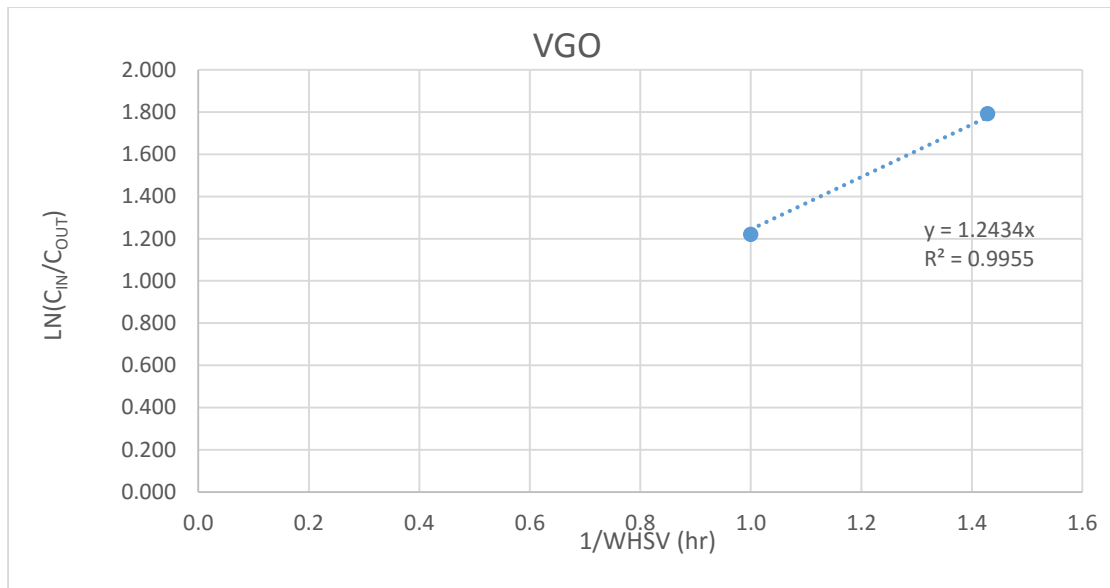
Τέταρτος Κύκλος						
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	N (mg/Kg)
33	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1.3	370	40	20	832.0
34	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	40	20	737.0
35	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	0.7	370	40	20	584.0

Πίνακας 31: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της σταθεράς της αντίδρασης απαζώτωσης (k) για τον πέμπτο κύκλο.

Πέμπτος Κύκλος						
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	N (mg/Kg)
43	VGO 90%-UCO 10%	1.3	370	40	20	14
44	VGO 90%-UCO 10%	1	370	40	20	2.2
45	VGO 90%-UCO 10%	0.7	370	40	20	0.8

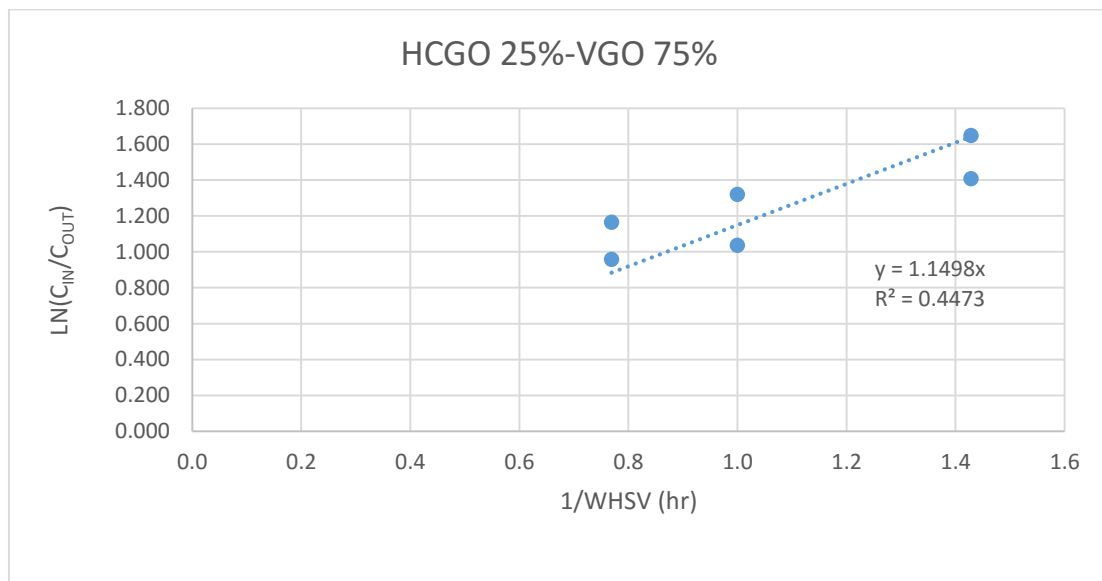
6.1.1.1.1 Κινητική 1^{ης} τάξης

Στα Σχήματα 1-4 που ακολουθούν γίνεται η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων της συγκέντρωσης αζώτου στην κινητική εξίσωση 1^{ης} τάξης της αντίδρασης απαζώτωσης για το σύνολο των πειραματικών κύκλων. Η σχέση που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της σταθεράς της αντίδρασης απαζώτωσης k είναι η σχέση (2). Σύμφωνα με αυτή, από το Σχήμα 1 προκύπτει ότι η σταθερά της αντίδρασης απαζώτωσης (k) ισούται με $1.243 \text{ g}_{\text{feed}} / (\text{hr} \cdot \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{bar})$ και το R^2 ισούται με 0.996 για τον πρώτο κύκλο πειραμάτων. Από την τιμή που λαμβάνει το R^2 η προσαρμογή κρίνεται ικανοποιητική. Αξίζει να σημειωθεί ότι από τα δεδομένα του Πίνακα 27 δεν χρησιμοποιήθηκε το αποτέλεσμα του πειράματος 5 καθώς η τιμή της συγκέντρωσης αζώτου της εξόδου είναι μεγαλύτερη από αυτή της εισόδου, κάτι που δεν μπορεί να συμβαίνει και συνεπώς προέκυψε από πειραματικό σφάλμα.



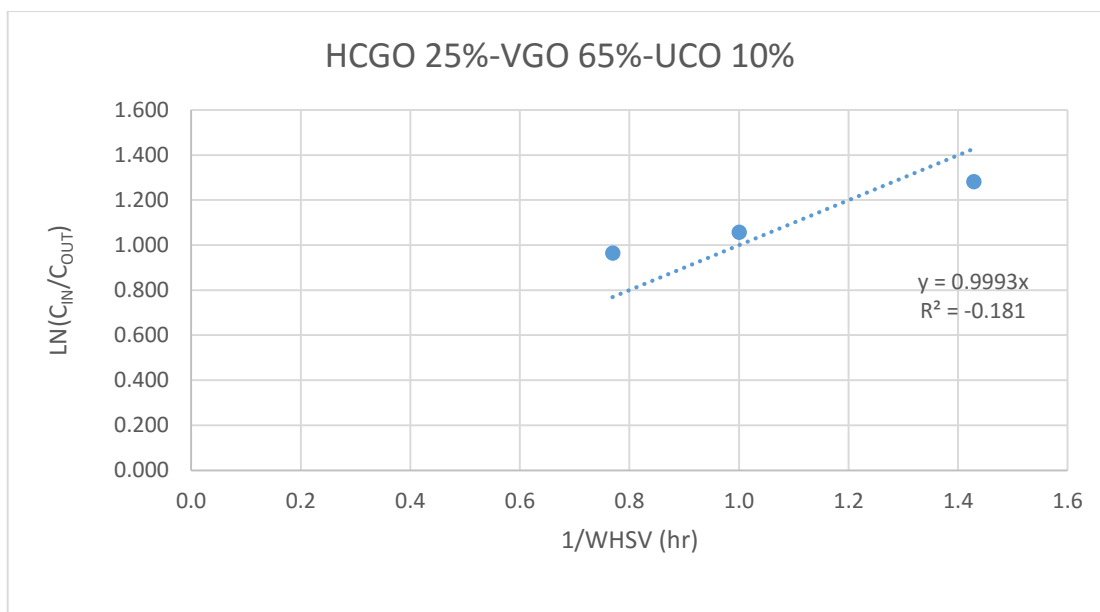
Σχήμα 1: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση 1ης τάξης της αντίδρασης απαζώτωσης για τον πρώτο κύκλο.

Από το Σχήμα 2 προκύπτει ότι η σταθερά της αντίδρασης απαζώτωσης (k) ισούται με $1.150 \text{ g}_{\text{feed}} / (\text{hr} \cdot \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{bar})$ και το R^2 ισούται με 0.447 για τον δεύτερο κύκλο πειραμάτων. Από την τιμή που λαμβάνει το R^2 η προσαρμογή κρίνεται μη ικανοποιητική.



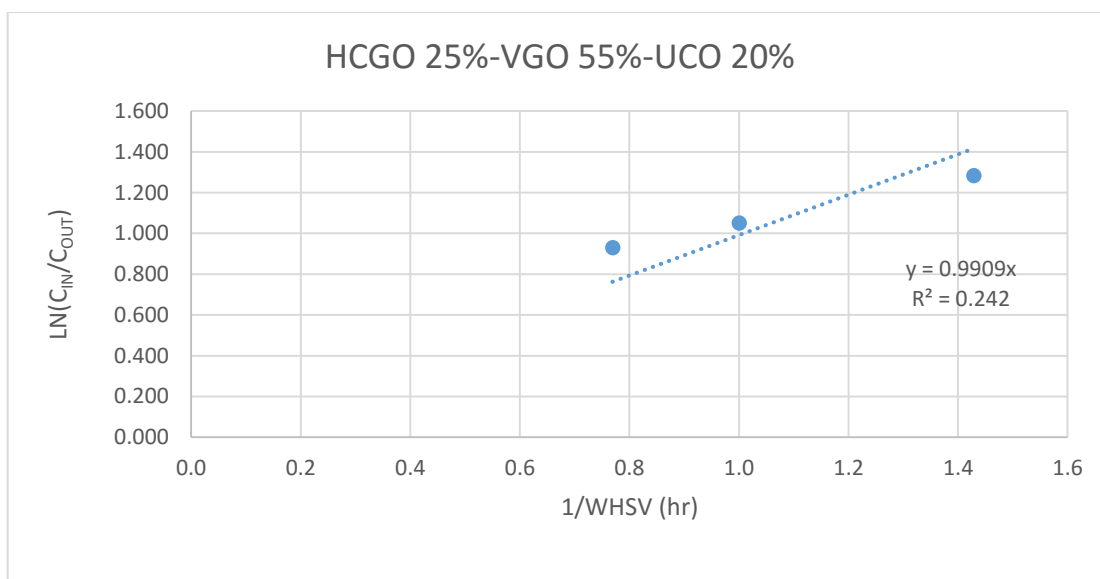
Σχήμα 2: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση 1ης τάξης της αντίδρασης απαζώτωσης για τον δεύτερο κύκλο.

Από την τιμή που λαμβάνει το R^2 στο Σχήμα 3 η προσαρμογή κρίνεται μη ικανοποιητική και δεν είναι σκόπιμο να ληφθεί η τιμή της σταθεράς αντίδρασης (k) που υπολογίζεται με αυτό το διάγραμμα και αφορά τον τρίτο πειραματικό κύκλο.



Σχήμα 3: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση 1^{ης} τάξης της αντίδρασης απαζώτωσης για τον τρίτο κύκλο.

Από το Σχήμα 4 προκύπτει ότι η σταθερά της αντίδρασης απαζώτωσης (k) ισούται με $0.991 g_{feed} / (hr \cdot g_{cat} \cdot bar)$ και το R^2 ισούται με 0.242 για τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων. Από την τιμή που λαμβάνει το R^2 η προσαρμογή κρίνεται μη ικανοποιητική.

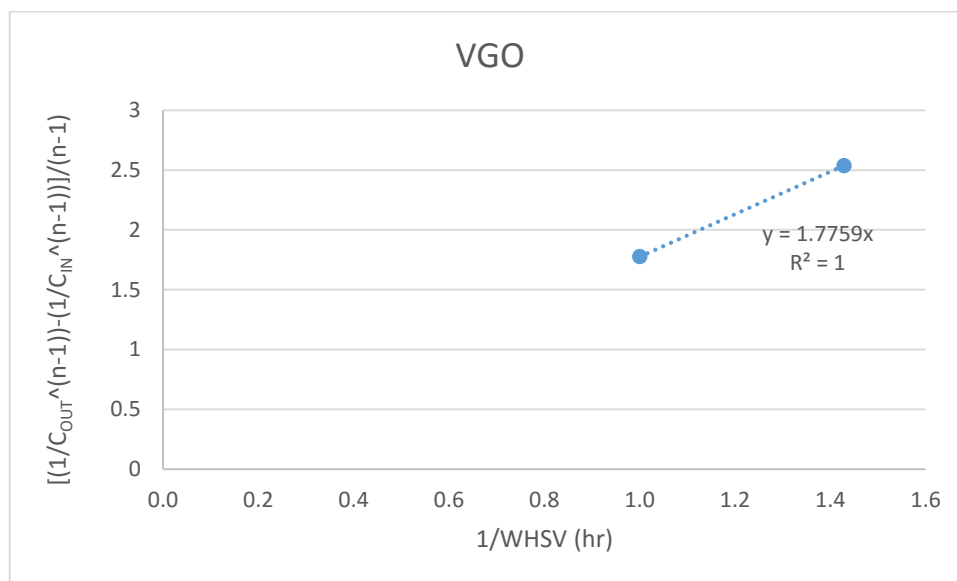


Σχήμα 4: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση 1^{ης} τάξης της αντίδρασης απαζώτωσης για τον τέταρτο κύκλο.

Για τον πέμπτο και τελευταίο πειραματικό κύκλο οι τιμές εξόδου της συγκέντρωσης αζώτου έχουν πολύ χαμηλή τιμή, όπως φαίνεται στον Πίνακα 31. Συνεπώς λόγω πιθανού πειραματικού σφάλματος, το οποίο θα είναι σημαντικό, δεν κρίνονται αξιόπιστες και δε θα χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό της σταθεράς αντίδρασης (k).

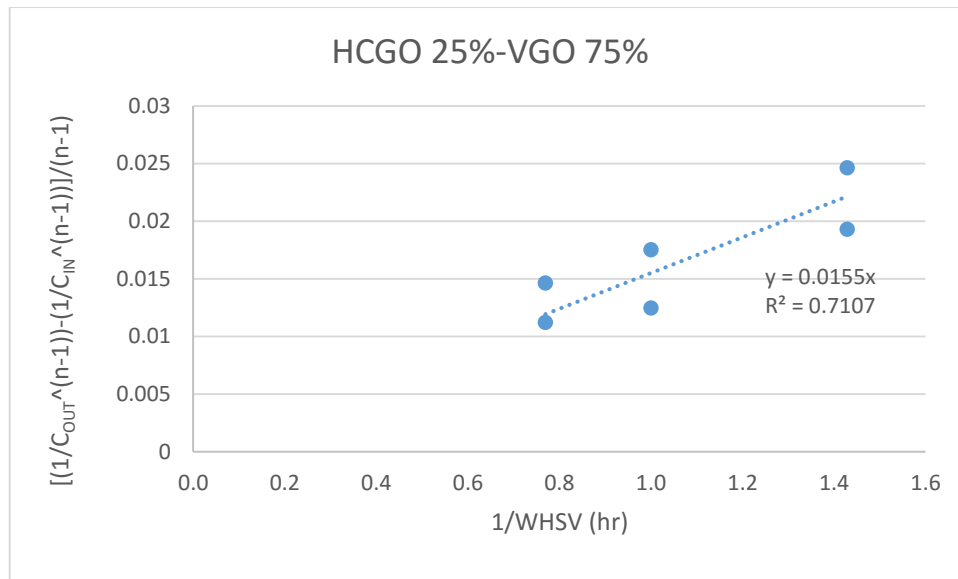
6.1.1.1.2 Κινητική n^{ης} τάξης

Στα Σχήματα 5-8 που ακολουθούν γίνεται η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων της συγκέντρωσης αζώτου στην κινητική εξίσωση n^{ης} τάξης της αντίδρασης απαζώτωσης για το σύνολο των πειραματικών κύκλων. Η σχέση που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της σταθεράς της αντίδρασης απαζώτωσης (k) και της τάξης της αντίδρασης n είναι η σχέση (3), σύμφωνα με αυτή από το Σχήμα 5 προκύπτει ότι η σταθερά της αντίδρασης απαζώτωσης (k) ισούται με $1.776 (g_{\text{feed}} \cdot ppm_N^{-0.1}) / (hr \cdot g_{\text{cat}} \cdot bar)$ και το R^2 ισούται με 1 για τάξη αντίδρασης ίση με 0.9, για τον πρώτο κύκλο πειραμάτων. Από την τιμή που λαμβάνει το R^2 η προσαρμογή κρίνεται ικανοποιητική.



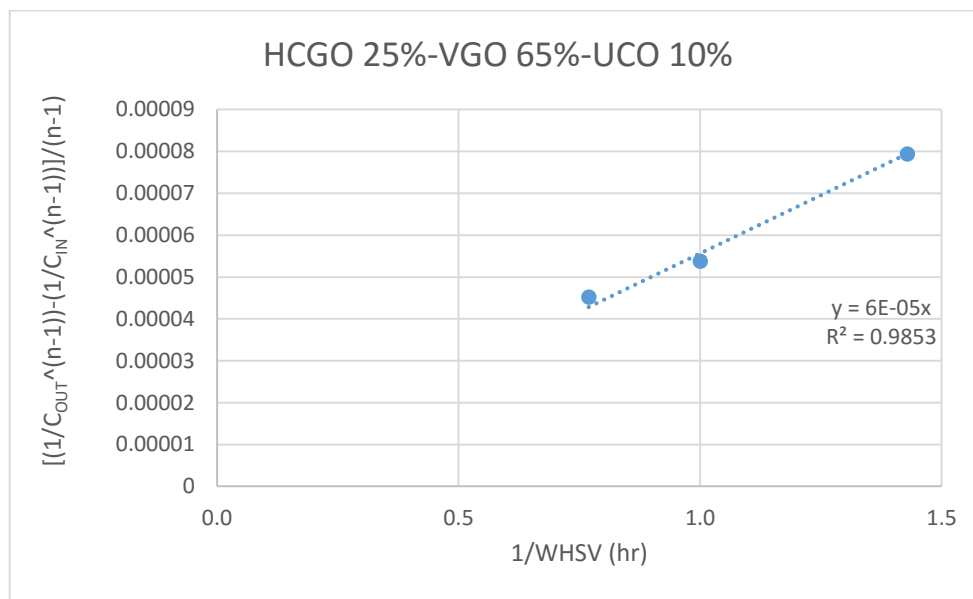
Σχήμα 5: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση n^{ης} τάξης της αντίδρασης απαζώτωσης για τον πρώτο κύκλο.

Από το Σχήμα 6 προκύπτει ότι η σταθερά της αντίδρασης απαζώτωσης (k) ισούται με $0.016 (g_{\text{feed}} \cdot ppm_N^{0.6}) / (hr \cdot g_{\text{cat}} \cdot bar)$ και το R^2 ισούται με 0.711 για τάξη αντίδρασης ίση με 1.6, για τον δεύτερο κύκλο πειραμάτων. Από την τιμή που λαμβάνει το R^2 η προσαρμογή κρίνεται ικανοποιητική.



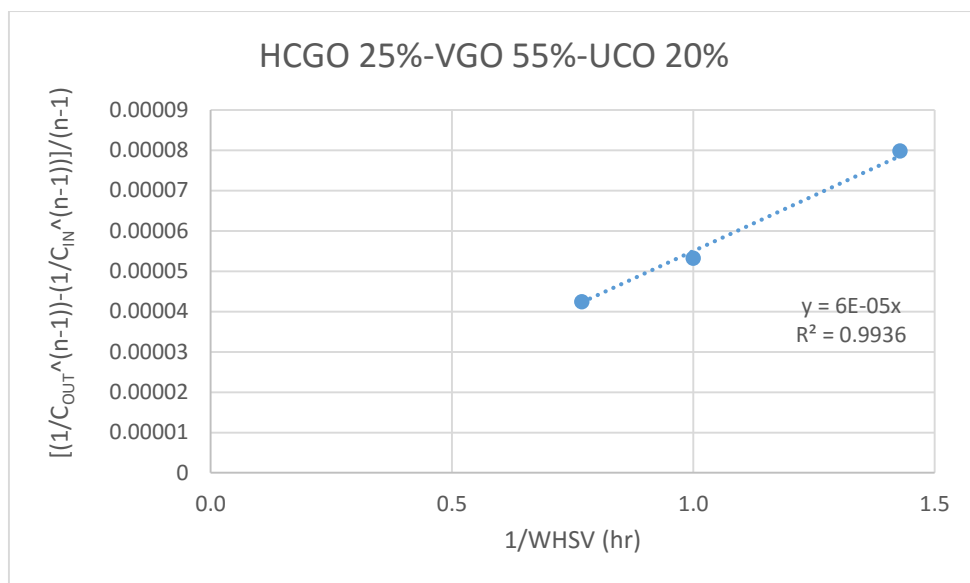
Σχήμα 6: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση n^{th} τάξης της αντίδρασης απαζώτωσης για τον δεύτερο κύκλο.

Από το Σχήμα 7 προκύπτει ότι η σταθερά της αντίδρασης απαζώτωσης (k) ισούται με $6 \cdot 10^{-5} (g_{feed} \cdot ppm_N^{1.4}) / (hr \cdot g_{cat} \cdot bar)$ και το R^2 ισούται με 0.985 για τάξη αντίδρασης ίση με 2.4, για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων. Από την τιμή που λαμβάνει το R^2 η προσαρμογή κρίνεται ικανοποιητική.



Σχήμα 7: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση n^{th} τάξης της αντίδρασης απαζώτωσης για τον τρίτο κύκλο.

Από το Σχήμα 8 προκύπτει ότι η σταθερά της αντίδρασης απαζώτωσης (k) ισούται με $6 \cdot 10^{-5} (g_{feed} \cdot ppm_N^{1.4}) / (hr \cdot g_{cat} \cdot bar)$ και το R^2 ισούται με 0.994 για τάξη αντίδρασης ίση με 2.4, για τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων. Από την τιμή που λαμβάνει το R^2 η προσαρμογή κρίνεται ικανοποιητική.



Σχήμα 8: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην κινητική εξίσωση n^{ης} τάξης της αντίδρασης απαζώτωσης για τον τέταρτο κύκλο.

Για τους ίδιους λόγους που εξηγήθηκαν στην παράγραφο 6.1.1.1.1 δεν δημιουργήθηκε διάγραμμα για τον πέμπτο και τελευταίο κύκλο πειραμάτων για τον υπολογισμό της σταθεράς της αντίδρασης απαζώτωσης (k).

6.1.1.2 Υπολογισμός ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) αντίδρασης απαζώτωσης

Στους Πίνακες 32-34 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης απαζώτωσης (E_a) για το σύνολο των πειραματικών κύκλων. Ειδικότερα αναφέρονται οι τιμές της συγκέντρωσης αζώτου των δειγμάτων που προέκυψαν μετά την υδρογονοεπεξεργασία (C_{out}) για τρεις διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας επεξεργασίας (T : 360, 370, 380 °C). Αξίζει να σημειωθεί ότι η παροχή τροφοδοσίας η παροχή υδρογόνου και η πίεση λειτουργίας παραμένουν σταθερά (WHSV: 1 hr⁻¹, 20 NL/hr και 40 bar αντίστοιχα). Τέλος, η τιμή της σταθεράς αντίδρασης (k) που χρησιμοποιείται εδώ για κάθε πείραμα έχει υπολογιστεί (χρησιμοποιώντας τις συγκεντρώσεις αζώτου εισόδου και εξόδου) για αντίδραση n-οστής τάξης όπως παρουσιάζεται στην παράγραφο 6.1.1.1.2.

Πίνακας 32: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης απαζώτωσης (E_a) για τον δεύτερο κύκλο.

Δεύτερος Κύκλος							
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	N (mg/Kg)	k (g _{feed} *ppm ^{0.6})/(hr* g _{cat} *bar)
11	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	40	20	565.0	0.016
17	HCGO 25%-VGO 75%	1	360	40	20	814.0	0.013
19	HCGO 25%-VGO 75%	1	380	40	20	616.0	0.018

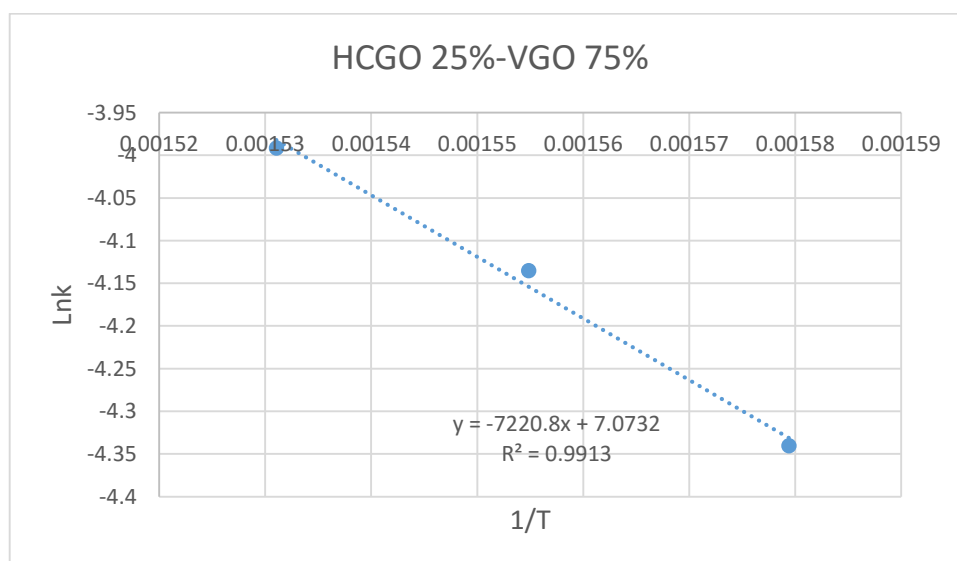
Πίνακας 33: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης απαζώτωσης (E_a) για τον τρίτο κύκλο.

Τρίτος Κύκλος							
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	N (mg/Kg)	k (g _{feed} *ppm _N ^{1.4})/(hr* g _{cat} *bar)
23	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	40	20	733.0	0.00006
27	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	380	40	20	582.0	0.00008
28	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	360	40	20	810.0	0.00004

Πίνακας 34: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης απαζώτωσης (E_a) για τον τέταρτο κύκλο.

Τέταρτος Κύκλος							
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	N (mg/Kg)	k (g _{feed} *ppm _N ^{1.4})/(hr* g _{cat} *bar)
34	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	40	20	737.0	0.00006
36	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	360	40	20	831.0	0.00004
37	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	380	40	20	613.0	0.00007

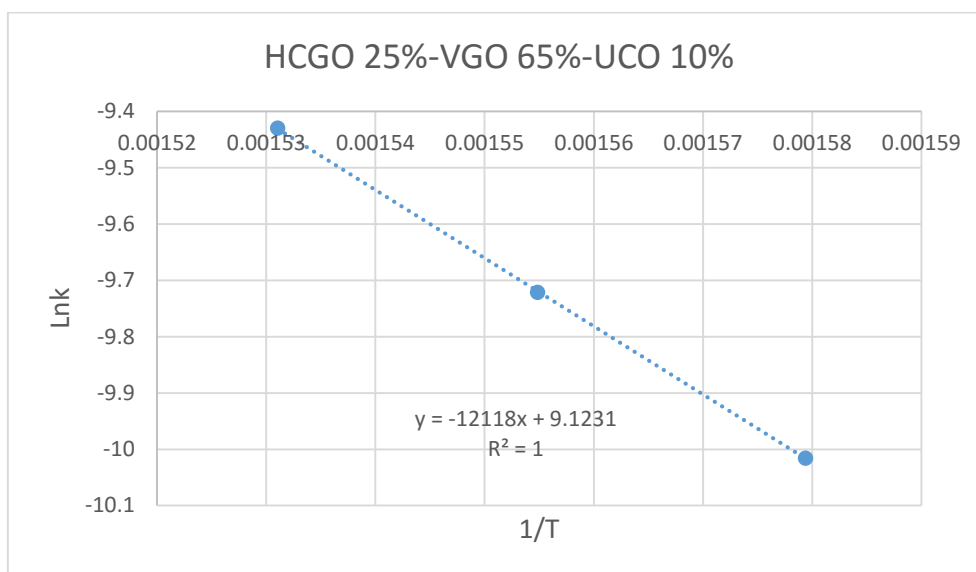
Στα Σχήματα 9-11 που ακολουθούν γίνεται η προσαρμογή των σταθερών αντίδρασης απαζώτωσης στην εξίσωση Arrhenius για το σύνολο των πειραματικών κύκλων. Η σχέση που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) της αντίδρασης απαζώτωσης είναι η σχέση (4), σύμφωνα με αυτή από το Σχήμα 9 προκύπτει ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης απαζώτωσης (E_a) ισούται με 14.6 Kcal/mol και το R^2 ισούται με 0.991 για τον δεύτερο κύκλο πειραμάτων. Από την τιμή που λαμβάνει το R^2 η προσαρμογή κρίνεται ικανοποιητική.



Σχήμα 9: Διάγραμμα Arrhenius για την αντίδραση της απαζώτωσης για τον δεύτερο κύκλο.

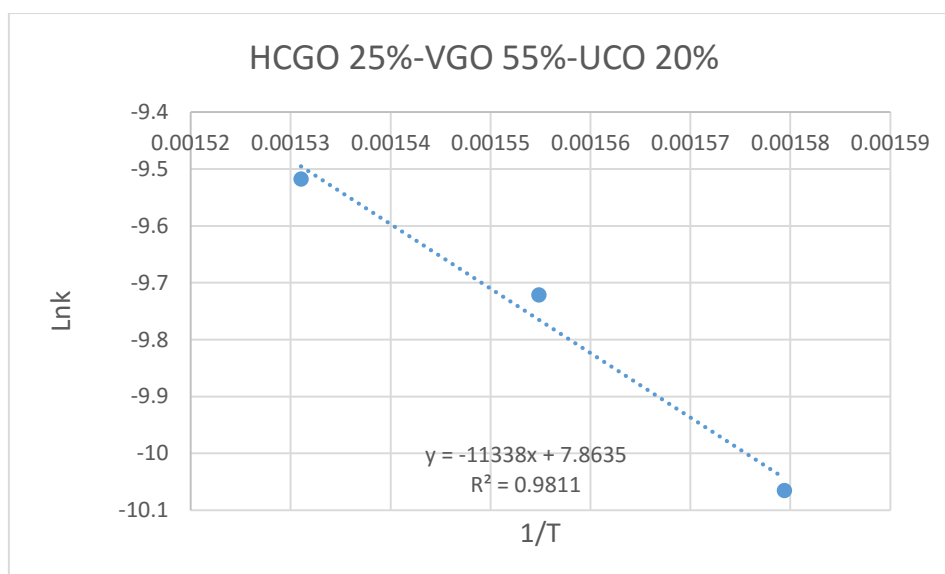
Από το Σχήμα 10 προκύπτει ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης απαζώτωσης (E_a) ισούται με 24.1 Kcal/mol και το R^2 ισούται με 1 για τον τρίτο

κύκλο πειραμάτων. Από την τιμή που λαμβάνει το R^2 η προσαρμογή κρίνεται ικανοποιητική.



Σχήμα 10: Διάγραμμα Arrhenius για την αντίδραση της απαζώτωσης για τον τρίτο κύκλο.

Από το Σχήμα 11 προκύπτει ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης απαζώτωσης (E_a) ισούται με 22.5 Kcal/mol και το R^2 ισούται με 0.981 για τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων. Από την τιμή που λαμβάνει το R^2 η προσαρμογή κρίνεται ικανοποιητική.



Σχήμα 11: Διάγραμμα Arrhenius για την αντίδραση της απαζώτωσης για τον τέταρτο κύκλο.

6.1.1.3 Συσχετισμός σταθερών αντίδρασης (k) συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας

Στους Πίνακες 35-37 παρουσιάζονται τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των Σχημάτων 12-14. Πιο συγκεκριμένα αναφέρονται οι τιμές της συγκέντρωσης αζώτου (εξόδου) για τρεις διαφορετικές τιμές πίεσης επεξεργασίας. Επίσης αναφέρονται και οι τιμές των σταθερών αντίδρασης που υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τη σχέση (4) και τις τιμές της συγκέντρωσης αζώτου εξόδου καθώς και εισόδου για κάθε πείραμα.

Πίνακας 35: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του Σχήματος 12.

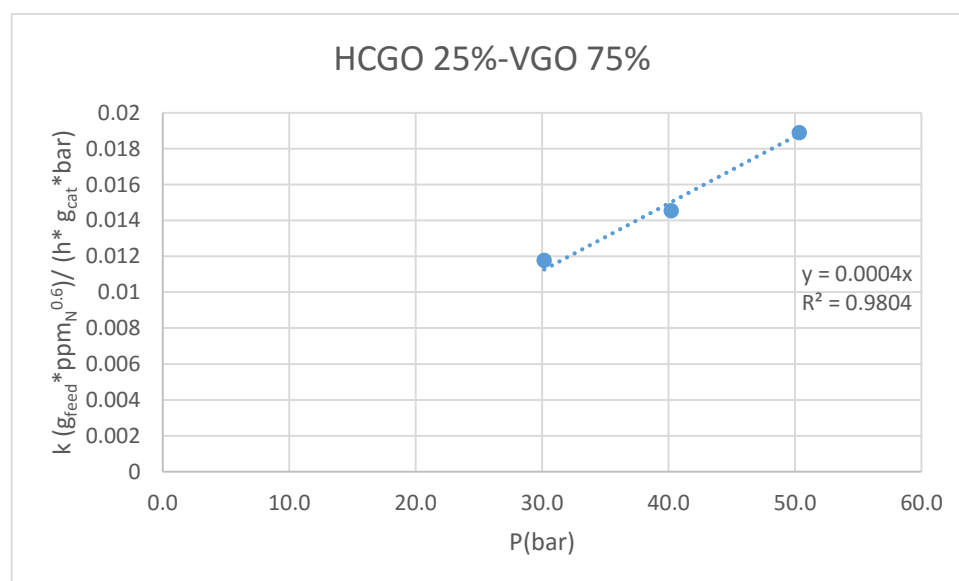
Δεύτερος Κύκλος							
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	N (mg/Kg)	k (g _{feed} *ppm ^{0.6})/ (hr* g _{cat} *bar)
15	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	50	20	604.0	0.019
16	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	30	20	874.0	0.012
18	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	40	20	750.0	0.015

Πίνακας 36: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του Σχήματος 13.

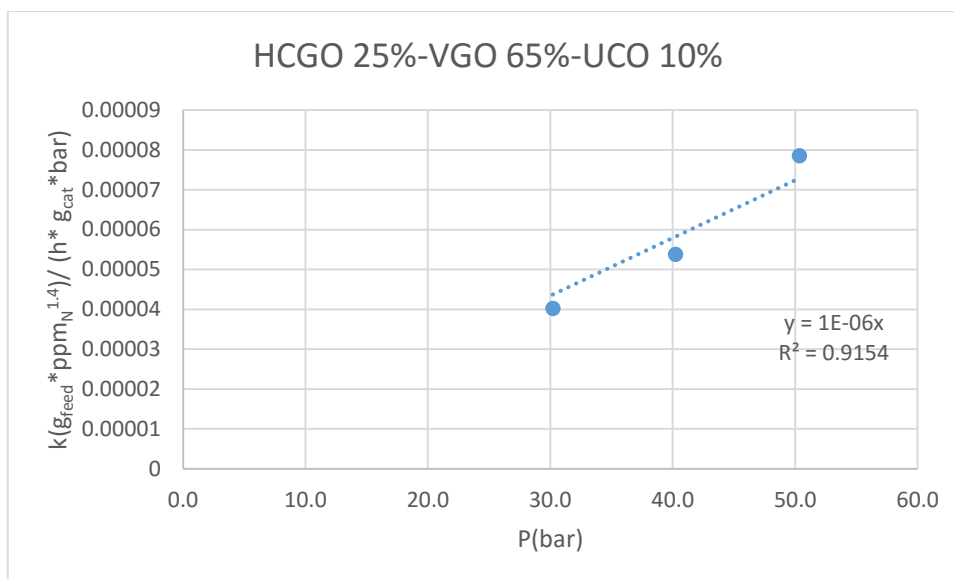
Τρίτος Κύκλος							
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	N (mg/Kg)	k (g _{feed} *ppm ^{1.4})/ (hr* g _{cat} *bar)
23	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	40	20	733.0	5.4*10 ⁻⁵
26	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	50	20	590.0	7.9*10 ⁻⁵
30	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	30	20	856.0	4.0*10 ⁻⁵

Πίνακας 37: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του Σχήματος 14.

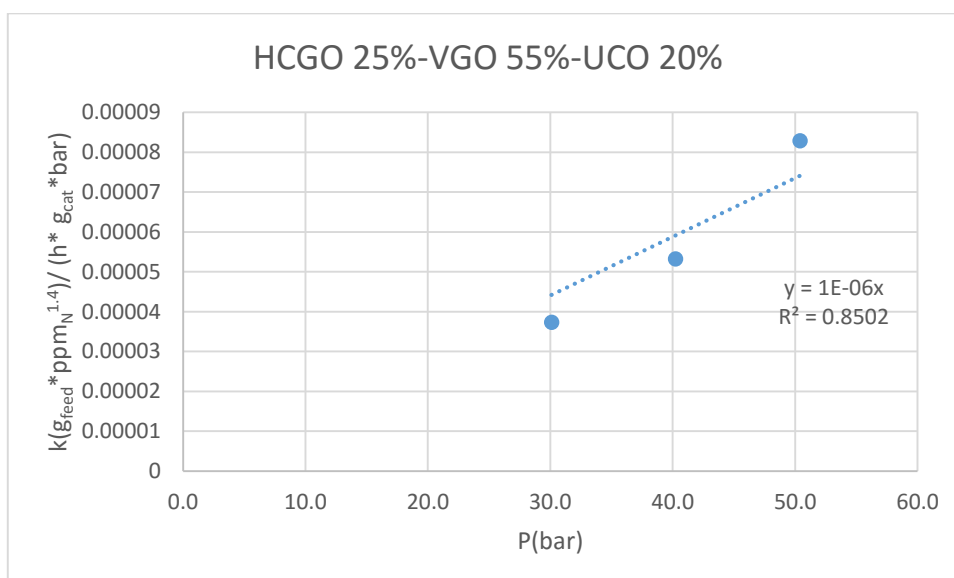
Τέταρτος Κύκλος							
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	N (mg/Kg)	k (g _{feed} *ppm ^{1.4})/ (hr* g _{cat} *bar)
34	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	40	20	737.0	5.3*10 ⁻⁵
40	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	50	20	571.0	8.3*10 ⁻⁵
41	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	30	20	888.0	3.7*10 ⁻⁵



Σχήμα 12: Σταθερά αντίδρασης (k) συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας για τον δεύτερο πειραματικό κύκλο.



Σχήμα 13: Σταθερά αντίδρασης (k) συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας για τον τρίτο πειραματικό κύκλο.



Σχήμα 14: Σταθερά αντίδρασης (k) συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας για τον τέταρτο πειραματικό κύκλο.

Από τα παραπάνω Σχήματα 12-14 γίνεται κατανοητό ότι η αύξηση της σταθεράς αντίδρασης απαζώτωσης είναι ανάλογη της αύξησης της πίεσης. Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση $y = ax$ είναι αρκετά ικανοποιητική όπως φαίνεται από τις τιμές που λαμβάνει το R^2 για το δεύτερο (Σχήμα 12), τρίτο (Σχήμα 13) και τέταρτο πειραματικό κύκλο (Σχήμα 14).

6.2 ΑΚΟΡΕΣΤΟΤΗΤΑ ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία [39], ο αριθμός βρωμίου αποτελεί μια ένδειξη της ακορεστότητας των αλειφατικών ενώσεων που περιέχονται στα δείγματα. Πιο συγκεκριμένα, ο αριθμός βρωμίου ορίζεται ως η ποσότητα (σε γραμμάρια) βρωμίου που είναι δυνατό να αντιδράσει με ποσότητα 100g δείγματος. Είναι φανερό από τους Πίνακες 20-25 για το σύνολο των πειραματικών κύκλων ότι οι τιμές του αριθμού

βρωμίου που προκύπτουν για τα δείγματα παραμένουν σταθερές ή σχεδόν σταθερές ανεξάρτητα από τις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκε η υδρογονο-επεξεργασία. Συνεπώς δεν κρίθηκε σκόπιμος ο υπολογισμός της σταθεράς αντίδρασης (k) του κορεσμού των ακόρεστων ενώσεων. Αυτό μπορεί να γίνει κατανοητό παρατηρώντας τα Σχήματα 15-19 όπου παρουσιάζονται οι τελικές τιμές (εξόδου) του αριθμού βρωμίου για τρεις διαφορετικές παροχές τροφοδοσίας (WHSV: 0.7, 1, 1.3 hr⁻¹). Αξίζει να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία, η παροχή υδρογόνου καθώς και η πίεση στην οποία λειτουργεί ο αντιδραστήρας παραμένουν σταθερές (370 °C, 20 NL/hr και 40 bar αντίστοιχα).

Πίνακας 38: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του Σχήματος 15.

Πρώτος Κύκλος						
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	Αρ. Βρωμίου
4	VGO	1	370	40	20	0.2
5	VGO	1.3	370	40	20	0.2
6	VGO	0.7	370	40	20	0.2

Πίνακας 39: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του Σχήματος 16.

Δεύτερος Κύκλος						
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	Αρ. Βρωμίου
10	HCGO 25%-VGO 75%	1.3	370	40	20	1.3
11	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	40	20	1.3
12	HCGO 25%-VGO 75%	0.7	370	40	20	1.2

Πίνακας 40: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του Σχήματος 17.

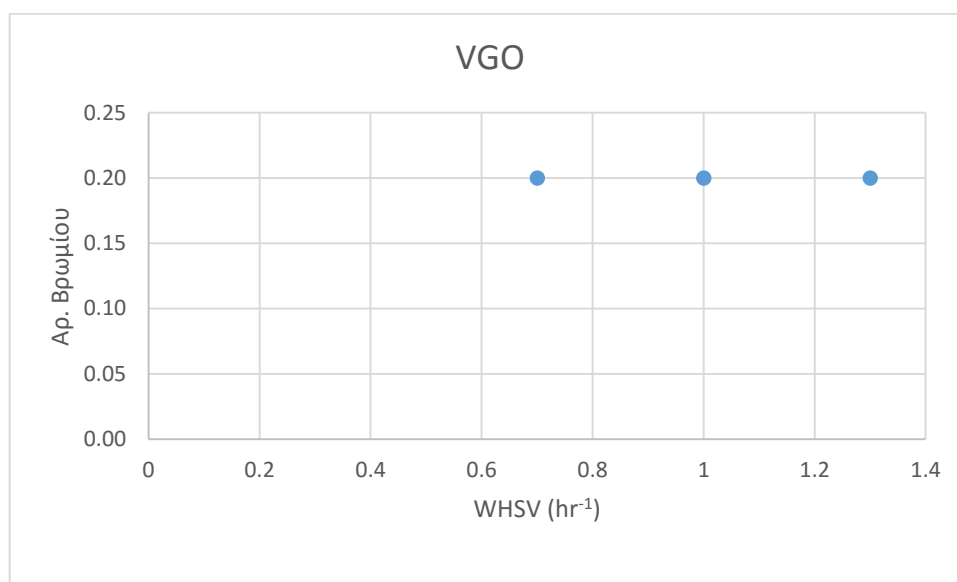
Τρίτος Κύκλος						
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	Αρ. Βρωμίου
23	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	40	20	1.8
24	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	0.7	370	40	20	1.3
25	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1.3	370	40	20	1.7

Πίνακας 41: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του Σχήματος 18.

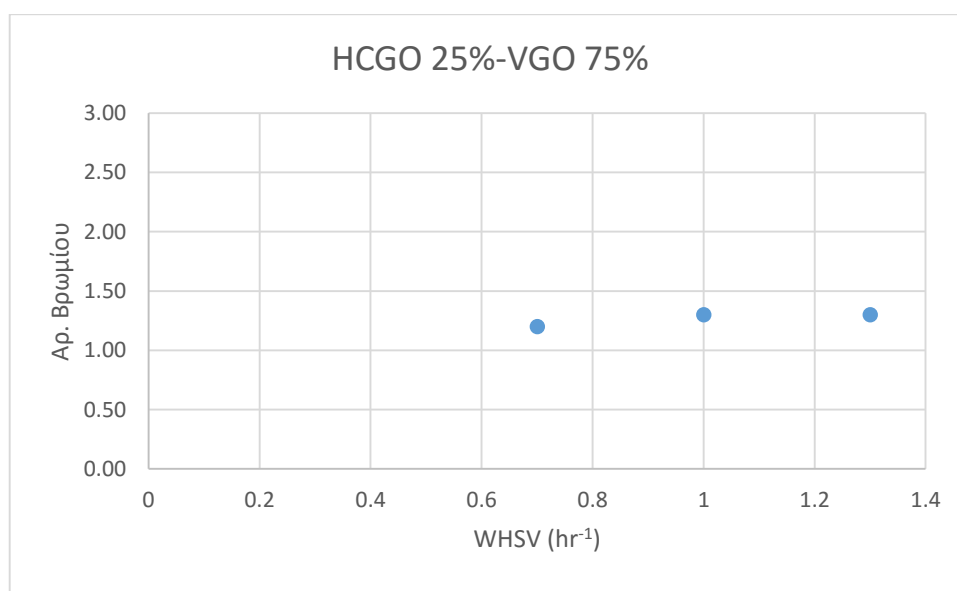
Τέταρτος Κύκλος						
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	Αρ. Βρωμίου
33	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1.3	370	40	20	1.7
34	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	40	20	1.5
35	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	0.7	370	40	20	1.4

Πίνακας 42: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του Σχήματος 19.

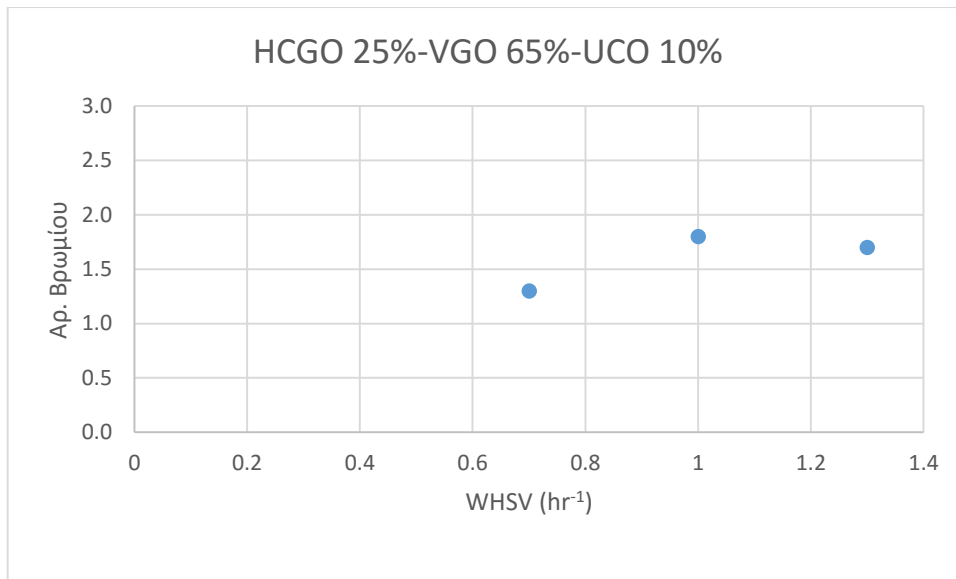
Πέμπτος Κύκλος						
	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	Αρ. Βρωμίου
43	VGO 90%-UCO 10%	1.3	370	40	20	0.6
44	VGO 90%-UCO 10%	1	370	40	20	0.5
45	VGO 90%-UCO 10%	0.7	370	40	20	0.5



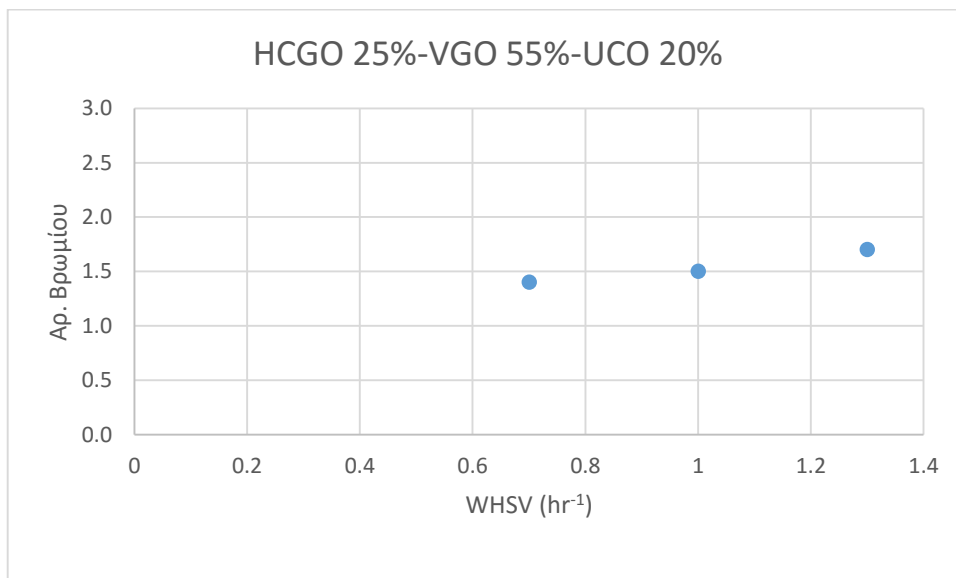
Σχήμα 15: Αριθμός βρωμίου συναρτήσει της παροχής τροφοδοσίας για τον πρώτο πειραματικό κύκλο.



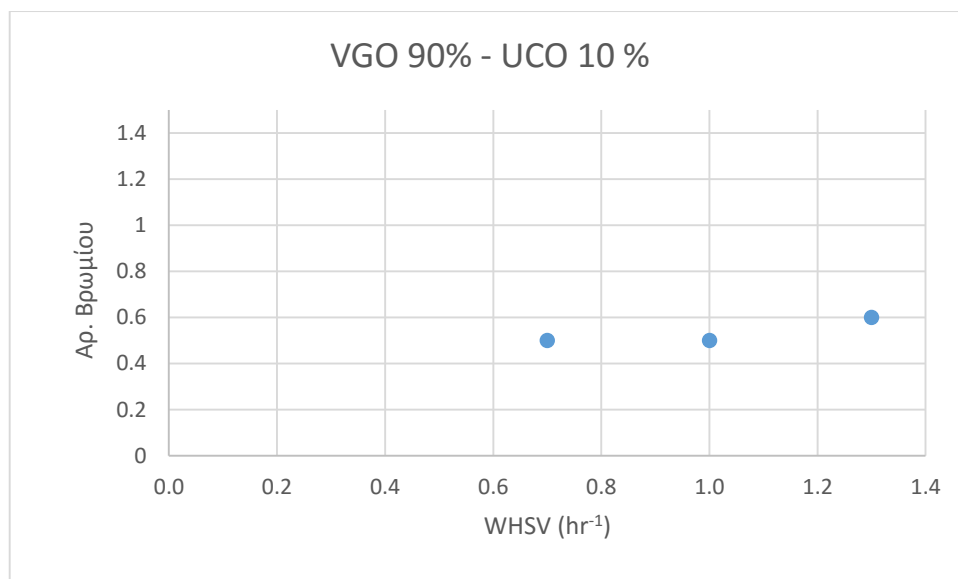
Σχήμα 16: Αριθμός βρωμίου συναρτήσει της παροχής τροφοδοσίας για τον δεύτερο πειραματικό κύκλο.



Σχήμα 17: Αριθμός βρωμίου συναρτήσει της παροχής τροφοδοσίας για τον τρίτο πειραματικό κύκλο.



Σχήμα 18: Αριθμός βρωμίου συναρτήσει της παροχής τροφοδοσίας για τον τέταρτο πειραματικό κύκλο.



Σχήμα 19: Αριθμός βρωμίου συναρτήσει της παροχής τροφοδοσίας για τον πέμπτο πειραματικό κύκλο.

Στον ακόλουθο Πίνακα 43 αναφέρεται η μέση τιμή του αριθμού βρωμίου για τρεις διαφορετικές τιμές παροχής τροφοδοσίας (WHSV: 0.7, 1, 1.3 hr⁻¹) για κάθε πειραματικό κύκλο.

Πίνακας 43: Μέση τιμή Αρ. Βρωμίου για κάθε πειραματικό κύκλο.

Πειραματικός κύκλος	Μέση Τιμή Αρ. Βρωμίου
1 ^{ος}	0.2
2 ^{ος}	1.6
3 ^{ος}	1.6
4 ^{ος}	1.5
5 ^{ος}	0.5

Καθώς αυξάνεται η παροχή τροφοδοσίας μειώνεται ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα συνεπώς και η μετατροπή των ακόρεστων αλειφατικών ενώσεων σε κορεσμένες. Έτσι αναμένεται για υψηλότερες ποσότητες παροχής τροφοδοσίας να προκύπτουν υψηλότερες τιμές αριθμού βρωμίου. Από το Σχήμα 15 είναι φανερό ότι η τιμή του αριθμού βρωμίου παραμένει σταθερή για τον πρώτο κύκλο. Για τον δεύτερο κύκλο μικρότερη είναι η τιμή του αριθμού βρωμίου για τη μικρότερη παροχή τροφοδοσίας που ισούται με 28 g/hr (WHSV=0.7 hr⁻¹) όπως ήταν αναμενόμενο, όμως η τιμή του αριθμού βρωμίου για παροχή τροφοδοσίας 40 g/hr (WHSV=1 hr⁻¹) και 52 g/hr (WHSV=1.3 hr⁻¹) είναι σταθερή (Σχήμα 16). Για τον τρίτο κύκλο μικρότερη είναι η τιμή του αριθμού βρωμίου για τη μικρότερη παροχή τροφοδοσίας (28 g/hr) όπως ήταν αναμενόμενο, όμως η τιμή του αριθμού βρωμίου για παροχή 40 g/hr είναι μεγαλύτερη από ότι για 52 g/hr (Σχήμα 17). Για τον τέταρτο κύκλο οι τιμές του αριθμού βρωμίου μειώνονται καθώς μειώνεται η παροχή τροφοδοσίας όπως είναι αναμενόμενο (Σχήμα 18). Τέλος, για τον πέμπτο κύκλο υψηλότερη είναι η τιμή του αριθμού βρωμίου για την υψηλότερη παροχή τροφοδοσίας (52 g/hr) όμως παρατηρείται σταθερή τιμή αριθμού βρωμίου για παροχή 28 g/hr και 40 g/hr. Πρέπει να αναφερθεί ότι οι τιμές του αριθμού βρωμίου είναι χαμηλές και σχεδόν σταθερές ανεξάρτητα από την παροχή τροφοδοσίας, συνεπώς το πειραματικό σφάλμα μπορεί να εξηγήσει τις αποκλίσεις που παρατηρήθηκαν.

Η τιμή του αριθμού βρωμίου της τροφοδοσίας κάθε πειραματικού κύκλου παρουσιάζεται στον Πίνακα 19. Για τον πρώτο πειραματικό κύκλο η τιμή του αριθμού βρωμίου της τροφοδοσίας ισούται με 1.6 και όπως παρουσιάζεται στον παραπάνω Πίνακα 42 μειώνεται στην μέση τιμή 0.2. Για τον δεύτερο πειραματικό κύκλο η τιμή του αριθμού βρωμίου από 11.9 μειώνεται στη μέση τιμή 1.6. Για τον τρίτο πειραματικό κύκλο η τιμή του αριθμού βρωμίου από 11.7 μειώνεται στη μέση τιμή 1.6, ενώ για τον τέταρτο πειραματικό κύκλο ο αριθμός βρωμίου μειώνεται από 11.6 στη μέση τιμή 1.5. Τέλος, για τον πέμπτο πειραματικό κύκλο ο αριθμός βρωμίου μειώνεται από 1.4 σε 0.5. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μείωση του αριθμού βρωμίου είναι σημαντική για κάθε κύκλο κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι μεγάλο ποσοστό ακόρεστων αλειφατικών ενώσεων μετατρέπονται σε κορεσμένες. Αυτό όμως γίνεται πολύ γρήγορα και έτσι οι τιμές που μετρώνται στα δείγματά μας αντιπροσωπεύουν τις τιμές ισορροπίας των αντιδράσεων υδρογόνωσης. Έτσι, η μείωση του αριθμού βρωμίου δεν εξαρτάται από την παροχή της τροφοδοσίας όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα. Συνεπώς ο κορεσμός των ακόρεστων αλειφατικών ενώσεων έχει πραγματοποιηθεί ανεξάρτητα από την παροχή τροφοδοσίας που επιλέγεται για την επεξεργασία.

6.3 ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Όπως είναι φανερό από τους Πίνακες 14-19 για το σύνολο των πειραματικών κύκλων οι συγκεντρώσεις των αρωματικών ενώσεων παραμένουν σχεδόν σταθερές ανεξάρτητα από τις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκε η υδρογονοεπεξεργασία. Αυτό μπορεί να γίνει κατανοητό παρατηρώντας τα Σχήματα 20-34 όπου παρουσιάζονται οι τελικές τιμές (εξόδου) των μονοαρωματικών, διαρωματικών και τριαρωματικών ενώσεων για τρεις διαφορετικές παροχές τροφοδοσίας (WHSV: 0.7, 1, 1.3 hr⁻¹). Αξίζει να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία, η παροχή υδρογόνου καθώς και η πίεση στην οποία λειτουργεί ο αντιδραστήρας παραμένουν σταθερές (370 °C και 20 NL/hr και 40 bar αντίστοιχα).

Πίνακας 44: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των Σχημάτων 20, 25 και 30.

Πρώτος Κύκλος							
	Τροφοδοσία	WHSV (h ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	Μονοαρωματικά %wt	Διαρωματικά %wt	Τριαρωματικά %wt
4	VGO	1	370	40	19.61	2.70	0.15
5	VGO	1.3	370	40	19.49	2.55	0.02
6	VGO	0.7	370	40	19.37	2.42	0.11

Πίνακας 45: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των Σχημάτων 21, 26 και 31.

Δεύτερος Κύκλος							
	Τροφοδοσία	WHSV (h ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	Μονοαρωματικά %wt	Διαρωματικά %wt	Τριαρωματικά %wt
18	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	40	22.44	5.15	0.16
20	HCGO 25%-VGO 75%	1.3	370	40	22.14	4.70	0.00
21	HCGO 25%-VGO 75%	0.7	370	40	22.72	4.28	0.04

Πίνακας 46: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των Σχημάτων 22, 27 και 32.

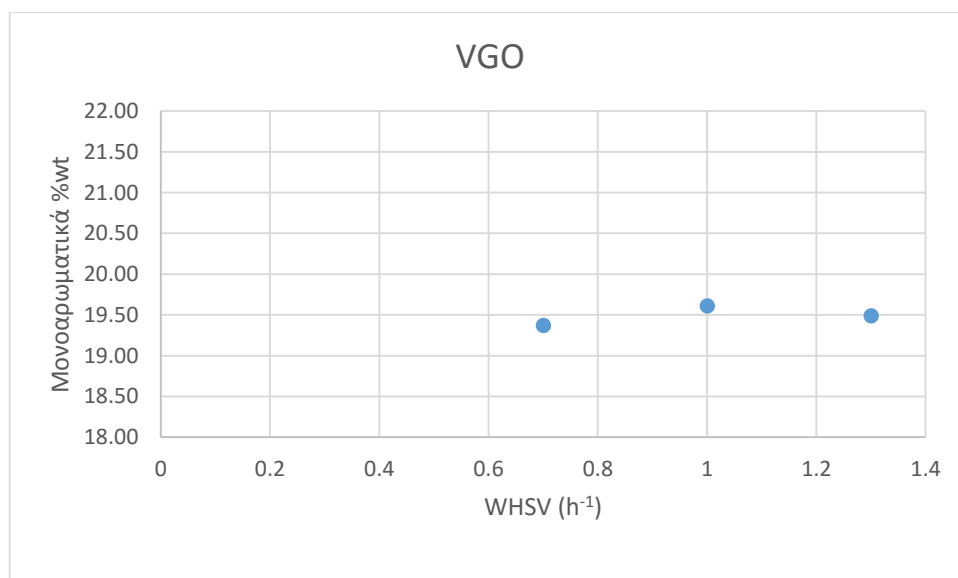
Τρίτος Κύκλος							
	Τροφοδοσία	WHSV (h ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	Μονοαρωματικά %wt	Διαρωματικά %wt	Τριαρωματικά %wt
23	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	40	20.74	5.02	0.26
24	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	0.7	370	40	21.57	5.06	0.31
25	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1.3	370	40	20.91	5.41	0.33

Πίνακας 47: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των Σχημάτων 23, 28 και 33.

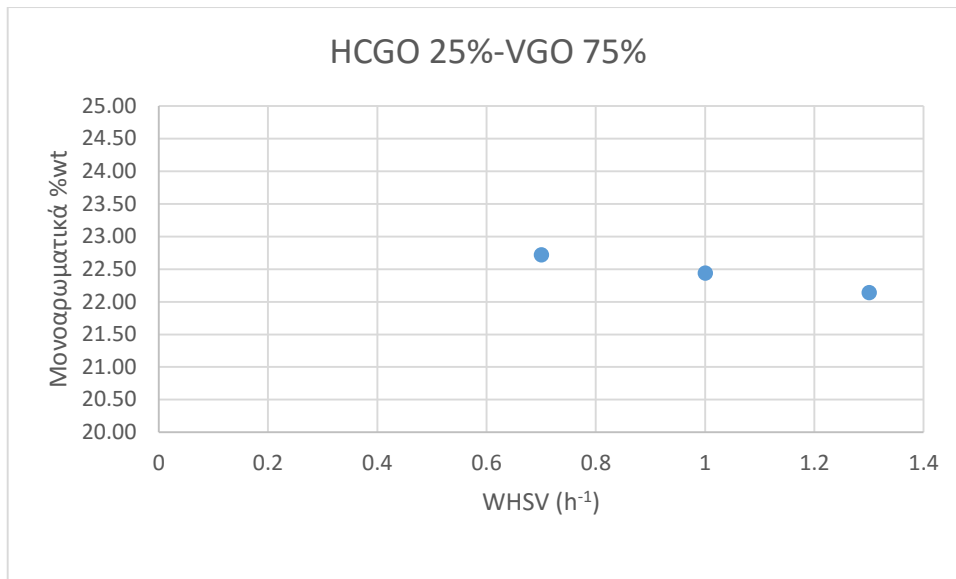
Τέταρτος Κύκλος							
	Τροφοδοσία	WHSV (h ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	Μονοαρωματικά %wt	Διαρωματικά %wt	Τριαρωματικά %wt
33	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1.3	370	40	17.50	4.80	0.90
34	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	40	18.50	4.20	0.90
35	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	0.7	370	40	19.80	5.10	0.90

Πίνακας 48: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των Σχημάτων 24, 29 και 34.

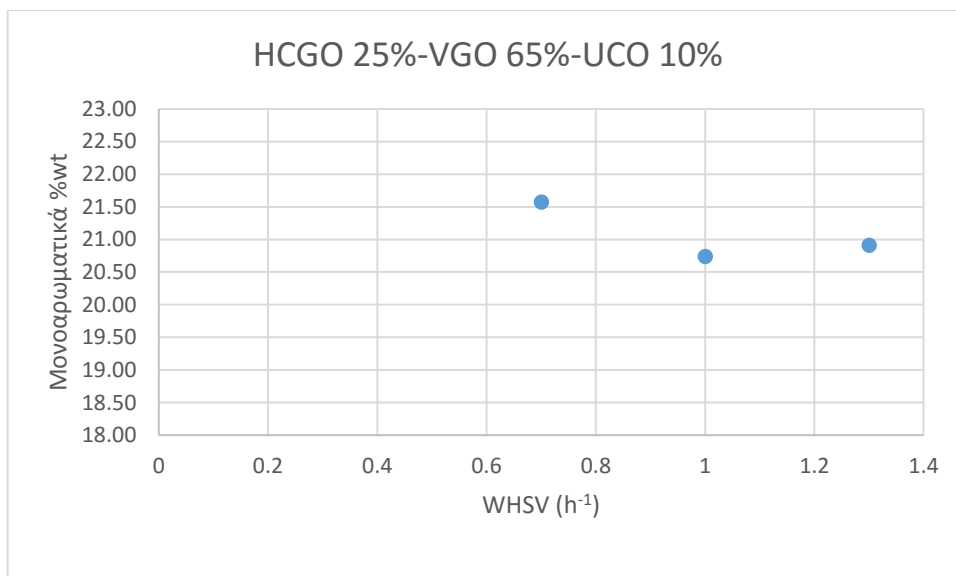
Πέμπτος Κύκλος							
	Τροφοδοσία	WHSV (h ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	Μονοαρωματικά %wt	Διαρωματικά %wt	Τριαρωματικά %wt
43	VGO 90%-UCO 10%	1.3	370	40	17.40	2.58	0.18
44	VGO 90%-UCO 10%	1	370	40	17.70	2.50	0.16
45	VGO 90%-UCO 10%	0.7	370	40	17.64	2.31	0.13



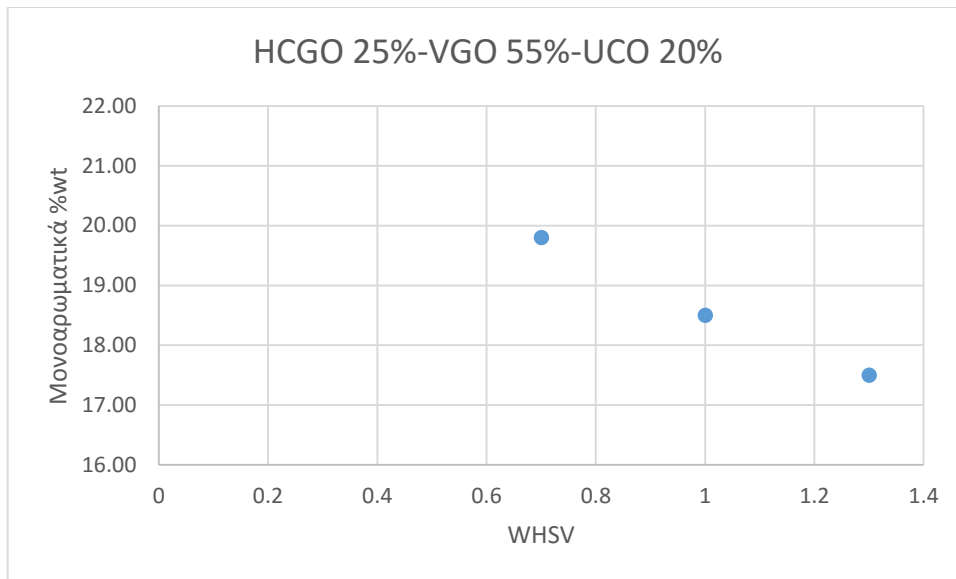
Σχήμα 20: Συγκέντρωση %wt μονοαρωματικών ενώσεων συναρτήσει της παροχής τροφοδοσίας για τον πρώτο πειραματικό κύκλο.



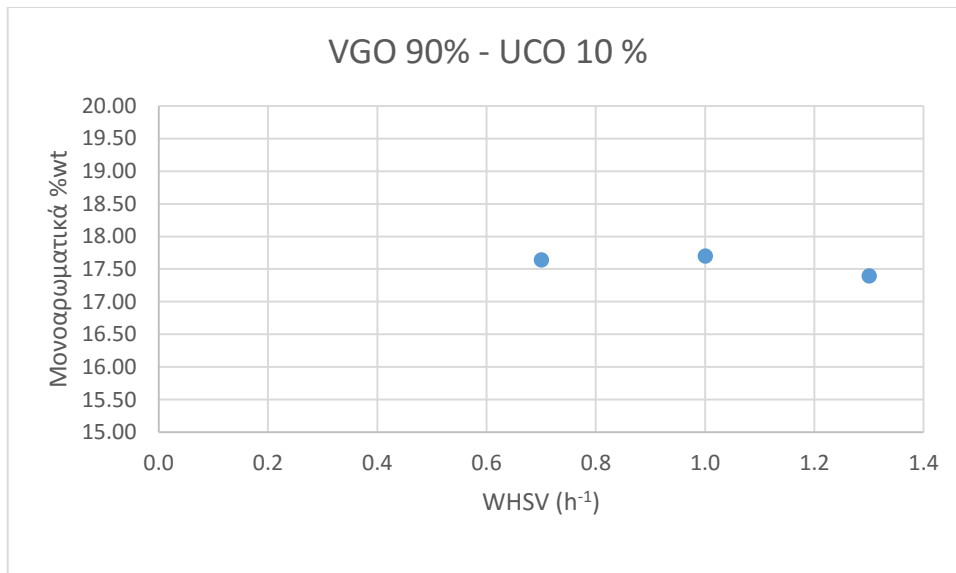
Σχήμα 21: Συγκέντρωση %wt μονοαρωματικών ενώσεων συναρτήσει της παροχής τροφοδοσίας για τον δεύτερο πειραματικό κύκλο.



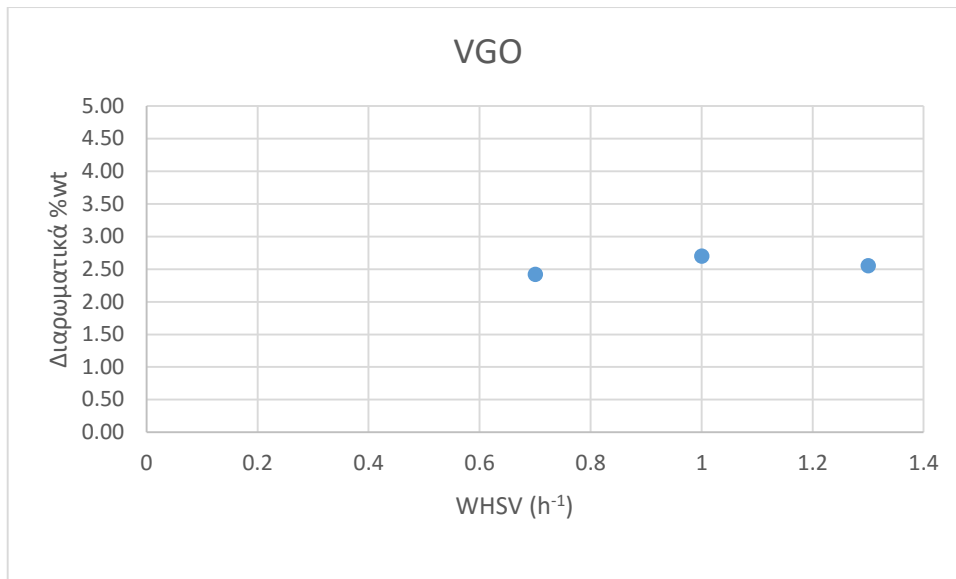
Σχήμα 22: Συγκέντρωση %wt μονοαρωματικών ενώσεων συναρτήσει της παροχής τροφοδοσίας για τον τρίτο πειραματικό κύκλο.



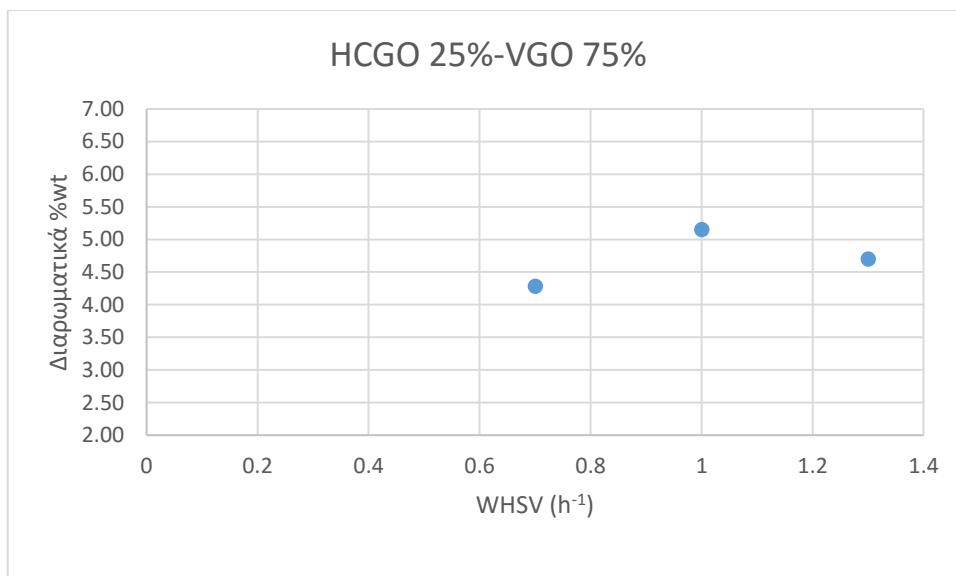
Σχήμα 23: Συγκέντρωση %wt μονοαρωματικών ενώσεων συναρτήσει της παροχής τροφοδοσίας για τον τέταρτο πειραματικό κύκλο.



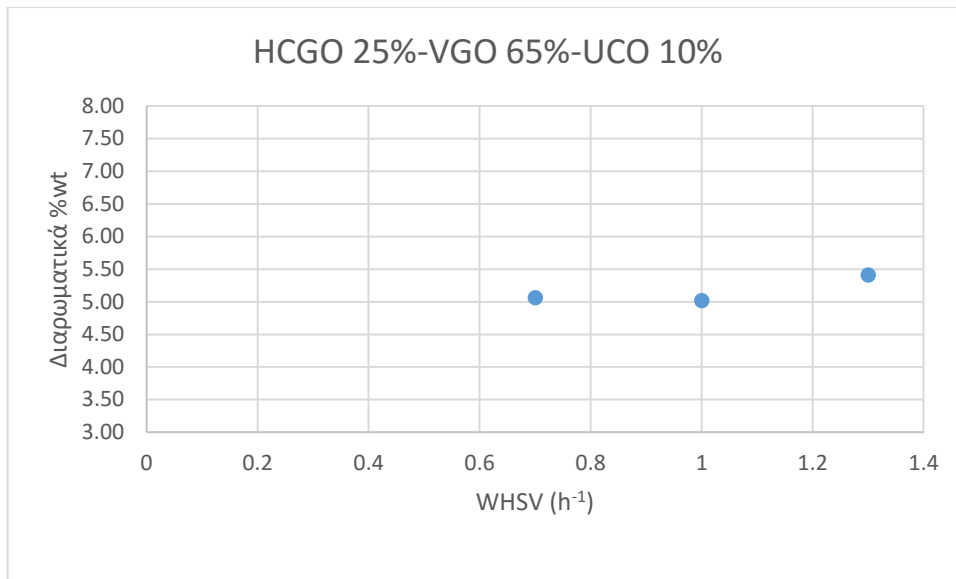
Σχήμα 24: Συγκέντρωση %wt μονοαρωματικών ενώσεων συναρτήσει της παροχής τροφοδοσίας για τον πέμπτο πειραματικό κύκλο.



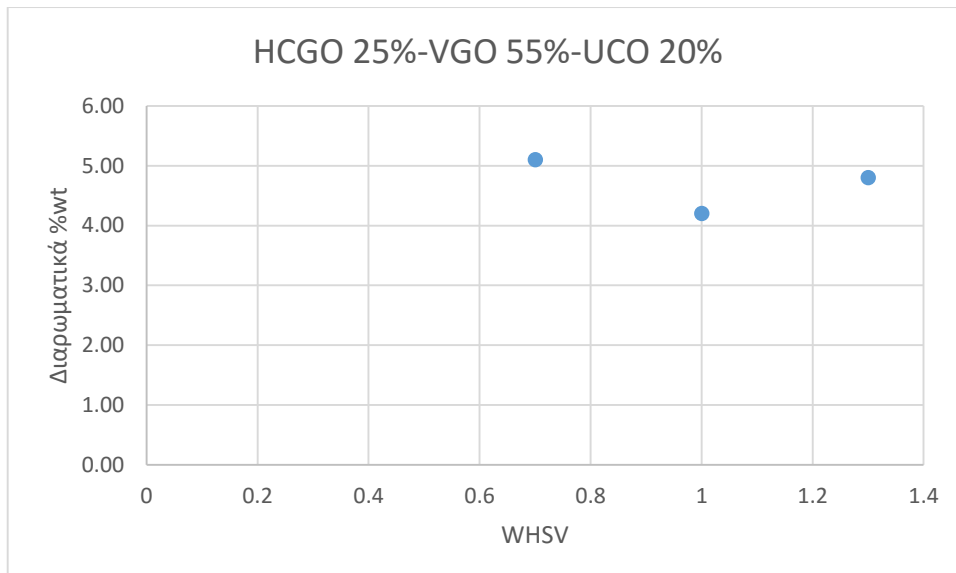
Σχήμα 25: Συγκέντρωση %wt διαρωματικών ενώσεων συναρτήσει της παροχής τροφοδοσίας για τον πρώτο πειραματικό κύκλο.



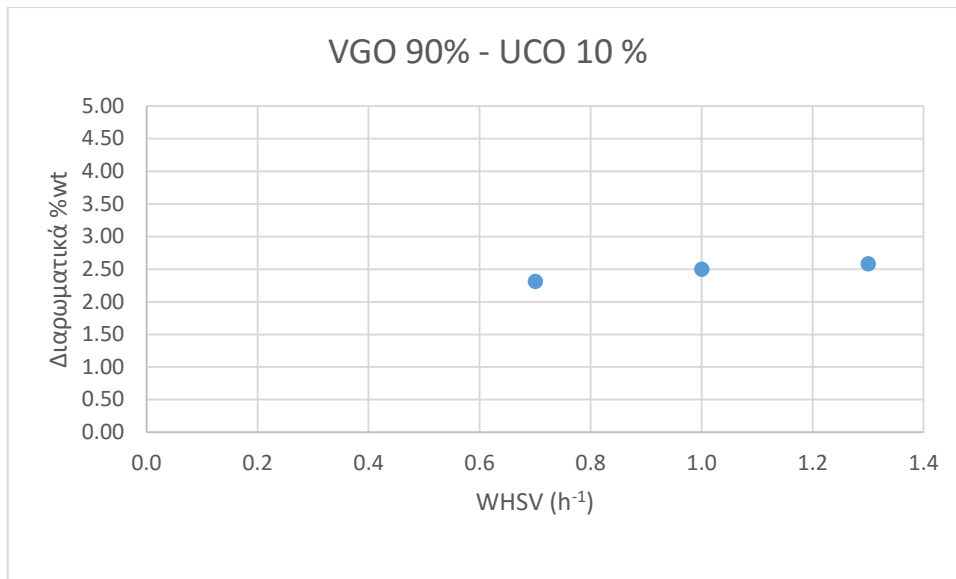
Σχήμα 26: Συγκέντρωση %wt διαρωματικών ενώσεων συναρτήσει της παροχής τροφοδοσίας για τον δεύτερο πειραματικό κύκλο.



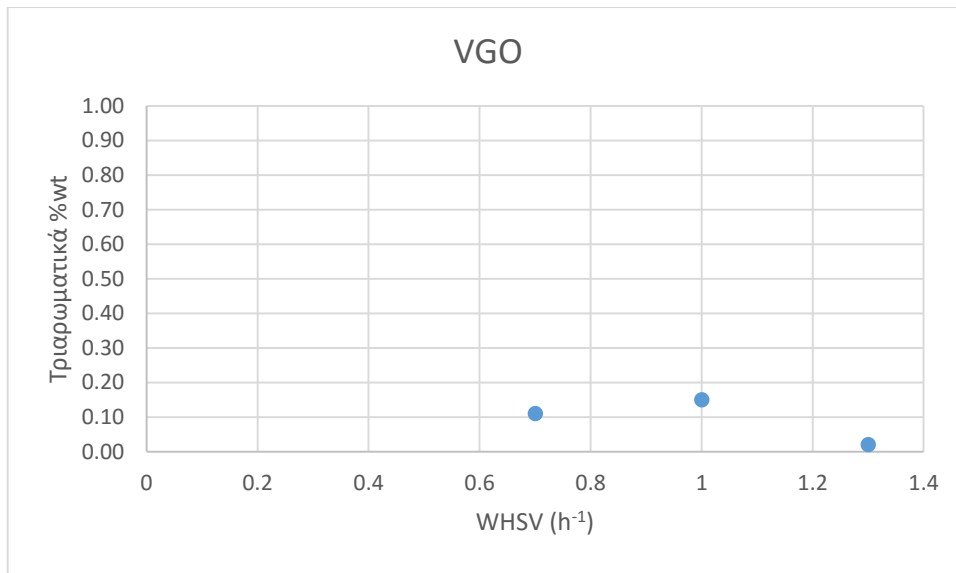
Σχήμα 27: Συγκέντρωση %wt διαρωματικών ενώσεων συναρτήσει της παροχής τροφοδοσίας για τον τρίτο πειραματικό κύκλο.



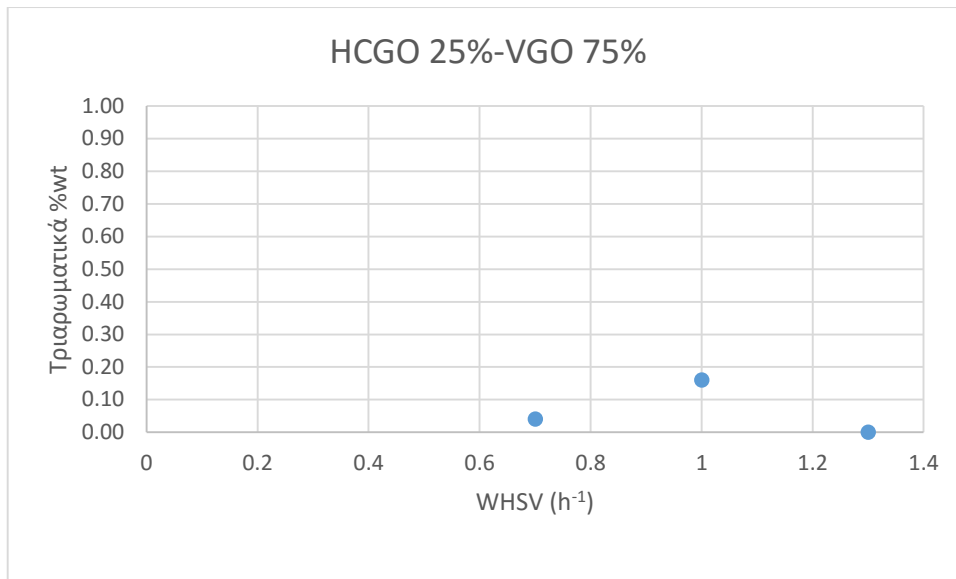
Σχήμα 28: Συγκέντρωση %wt διαρωματικών ενώσεων συναρτήσει της παροχής τροφοδοσίας για τον τέταρτο πειραματικό κύκλο.



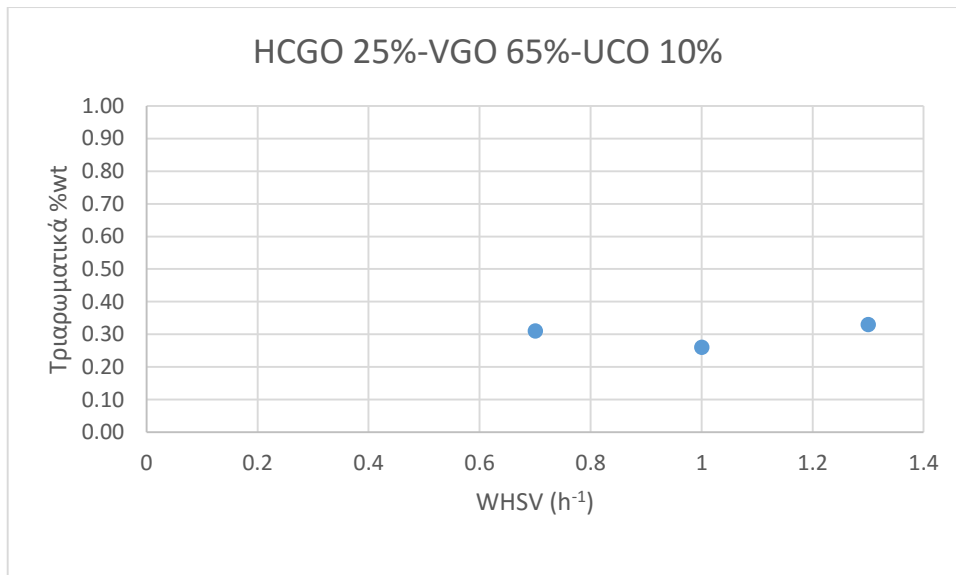
Σχήμα 29: Συγκέντρωση %wt διαρωματικών ενώσεων συναρτήσει της παροχής τροφοδοσίας για τον πέμπτο πειραματικό κύκλο.



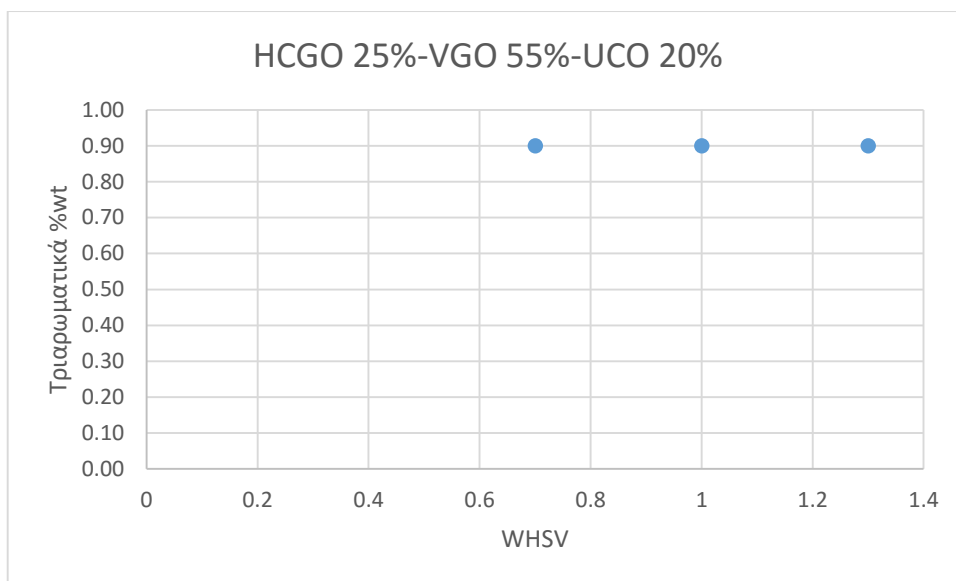
Σχήμα 30: Συγκέντρωση %wt τριαρωματικών ενώσεων συναρτήσει της παροχής τροφοδοσίας για τον πρώτο πειραματικό κύκλο.



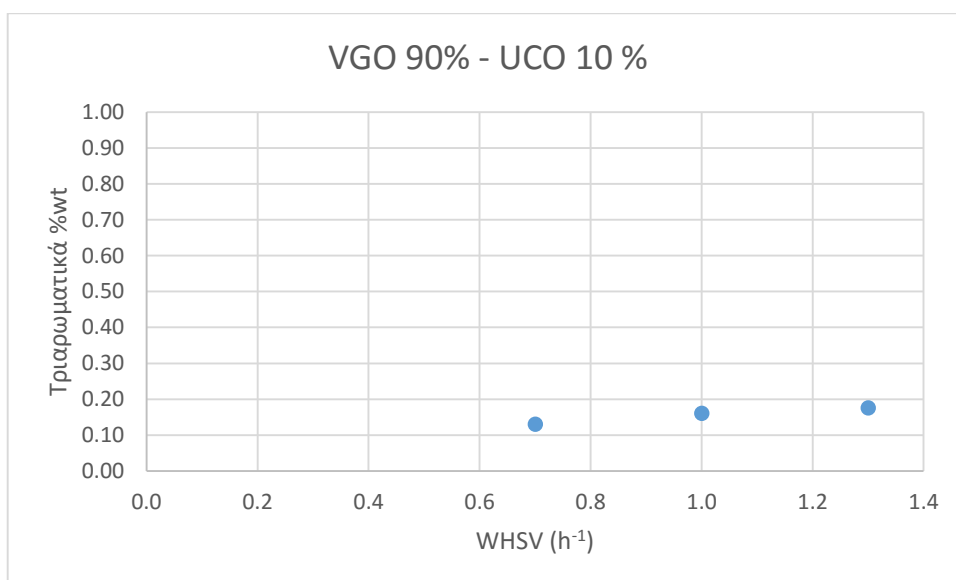
Σχήμα 31: Συγκέντρωση %wt τριαρωματικών ενώσεων συναρτήσει της παροχής τροφοδοσίας για τον δεύτερο πειραματικό κύκλο.



Σχήμα 32: Συγκέντρωση %wt τριαρωματικών ενώσεων συναρτήσει της παροχής τροφοδοσίας για τον τρίτο πειραματικό κύκλο.



Σχήμα 33: Συγκέντρωση %wt τριαρωματικών ενώσεων συναρτήσει της παροχής τροφοδοσίας για τον τέταρτο πειραματικό κύκλο.



Σχήμα 34: Συγκέντρωση %wt τριαρωματικών ενώσεων συναρτήσει της παροχής τροφοδοσίας για τον πέμπτο πειραματικό κύκλο.

Στον Πίνακα 49 αναφέρεται η μέση τιμή της συγκέντρωσης των μονοαρωματικών, διαρωματικών και τριαρωματικών ενώσεων για τρεις διαφορετικές τιμές παροχής τροφοδοσίας (WHSV: 0.7, 1, 1.3 hr⁻¹) για κάθε πειραματικό κύκλο.

Πίνακας 49: Μέση τιμή συγκέντρωσης % wt αρωματικών ενώσεων για τον 1^ο έως 5^ο πειραματικό κύκλο.

Πειραματικός κύκλος	Μέση % wt μονοαρωματικών ενώσεων	Μέση % wt διαρωματικών ενώσεων	Μέση % wt τριαρωματικών ενώσεων
1 ^{ος}	19.49	2.56	0.09
2 ^{ος}	22.43	4.71	0.07
3 ^{ος}	21.07	5.16	0.30
4 ^{ος}	18.60	4.70	0.90
5 ^{ος}	17.58	2.46	0.16

Στον Πίνακα 14 αναφέρονται οι συγκεντρώσεις των μονοαρωματικών, διαρωματικών και τριαρωματικών ενώσεων των τροφοδοσιών. Για τον πρώτο πειραματικό κύκλο η συγκέντρωση των μονοαρωματικών ενώσεων αυξάνεται από 14.60 % wt στη μέση τιμή 19.49 % wt, η συγκέντρωση των διαρωματικών ενώσεων μειώνεται από 6.20 % wt στη μέση τιμή 2.56 % wt και η συγκέντρωση των τριαρωματικών ενώσεων μειώνεται από 0.30 % wt στη μέση τιμή 0.09 % wt. Για τον δεύτερο πειραματικό κύκλο η συγκέντρωση των μονοαρωματικών ενώσεων αυξάνεται από 20.95 % wt στη μέση τιμή 22.43 % wt, η συγκέντρωση των διαρωματικών ενώσεων μειώνεται από 14.25 % wt στη μέση τιμή 4.71 % wt και η συγκέντρωση των τριαρωματικών ενώσεων μειώνεται από 1.72 % wt στη μέση τιμή 0.07 % wt. Για τον τρίτο πειραματικό κύκλο η συγκέντρωση των μονοαρωματικών ενώσεων αυξάνεται από 20.25 % wt στη μέση τιμή 21.07 % wt, η συγκέντρωση των διαρωματικών ενώσεων μειώνεται από 13.69 % wt στη μέση τιμή 5.16 % wt και η συγκέντρωση των τριαρωματικών ενώσεων μειώνεται από 1.78 % wt στη μέση τιμή 0.30 % wt. Για τον τέταρτο πειραματικό κύκλο η συγκέντρωση των μονοαρωματικών ενώσεων μειώνεται από 19.55 % wt στη μέση τιμή 18.60 % wt, η συγκέντρωση των διαρωματικών ενώσεων μειώνεται από 13.13 % wt στη μέση τιμή 4.70 % wt και η συγκέντρωση των τριαρωματικών ενώσεων μειώνεται από 1.84 % wt στη μέση τιμή 0.90 % wt. Τέλος, για τον πέμπτο πειραματικό κύκλο η συγκέντρωση των μονοαρωματικών ενώσεων αυξάνεται από 13.90 % wt στη μέση τιμή 17.58 % wt, η συγκέντρωση των διαρωματικών ενώσεων μειώνεται από 5.64 % wt στη μέση τιμή 2.46 % wt και η συγκέντρωση των τριαρωματικών ενώσεων μειώνεται από 0.36 % wt σε 0.16 % wt.

Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει το συμπέρασμα ότι για το σύνολο των πειραματικών κύκλων μειώνεται σημαντικά η συγκέντρωση των διαρωματικών και τριαρωματικών ενώσεων όπως ήταν αναμενόμενο. Η μικρή αύξηση της συγκέντρωσης των μονοαρωματικών ενώσεων για όλους τους κύκλους εκτός από τον τέταρτο αποδίδεται σε μετατροπή διαρωματικών και τριαρωματικών ενώσεων σε μονοαρωματικές. Η μείωση της συγκέντρωσης των μονοαρωματικών ενώσεων στον τέταρτο κύκλο αποδίδεται σε πιθανό πειραματικό σφάλμα.

Παρατηρώντας τα Σχήματα 20-34 γίνεται κατανοητό ότι η συγκεντρώσεις των μονοαρωματικών, διαρωματικών και τριαρωματικών ενώσεων παραμένουν περίπου σταθερές συναρτήσει της παροχής τροφοδοσίας. Οι τιμές των συγκεντρώσεων ειδικά των τριαρωματικών ενώσεων είναι ιδιαίτερα μικρές και έτσι το σφάλμα ανάλυσης υπερκαλύπτει κάθε διαφορά. Συνεπώς κρίνεται σκόπιμη η αναφορά μόνο στις μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των αρωματικών ενώσεων για κάθε κύκλο.

6.4 ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ-ΙΞΩΔΕΣ

Σχετικά με την τιμή της πυκνότητας θα πρέπει να αναφερθεί ότι κατά τα πειράματα του ίδιου κύκλου δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαφορά. Στα Σχήματα 35-38 παρουσιάζεται η τελική τιμή (εξόδου) που λαμβάνει η πυκνότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας επεξεργασίας για κάθε πειραματικό κύκλο. Επίσης αναφέρονται στους Πίνακες 50-53 τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των συγκεκριμένων σχημάτων.

Πίνακας 50: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του Σχήματος 35.

Δεύτερος Κύκλος						
	Τροφοδοσία	WHSV (h ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/h)	Ποκνότητα (kg/lt)
17	HCGO 25%-VGO 75%	1	360	40	20	0.856
18	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	40	20	0.854
19	HCGO 25%-VGO 75%	1	380	40	20	0.853

Πίνακας 51: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του Σχήματος 36.

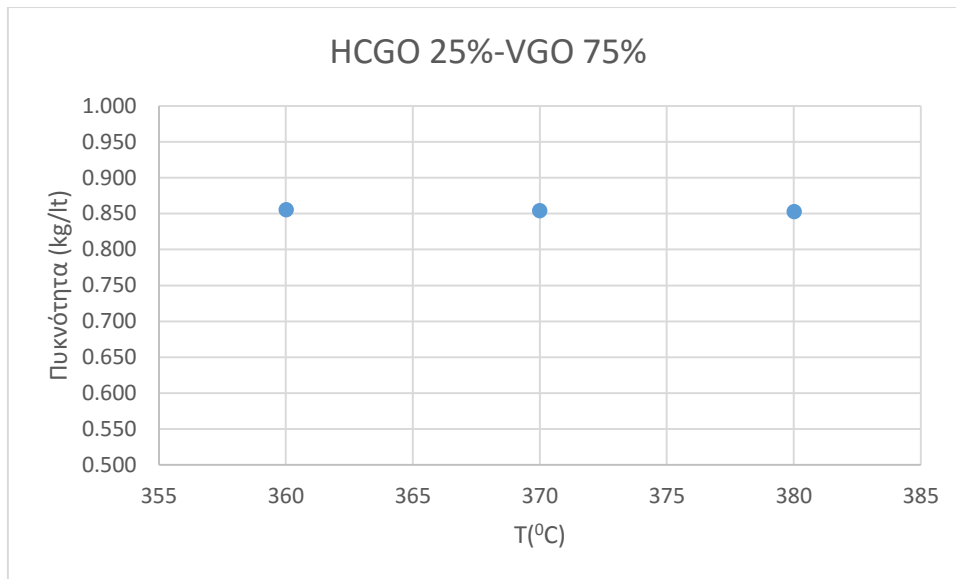
Τρίτος Κύκλος						
	Τροφοδοσία	WHSV (h ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/h)	Ποκνότητα (kg/lt)
23	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	40	20	0.855
27	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	380	40	20	0.854
28	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	360	40	20	0.857

Πίνακας 52: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του Σχήματος 37.

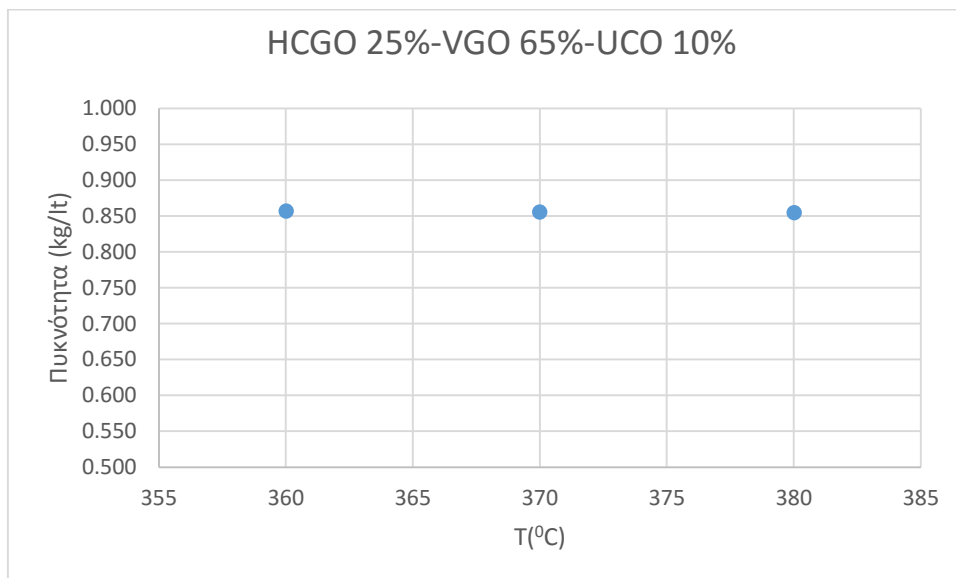
Τέταρτος Κύκλος						
	Τροφοδοσία	WHSV (h ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/h)	Ποκνότητα (kg/lt)
34	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	40	20	0.852
36	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	360	40	20	0.857
37	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	380	40	20	0.856

Πίνακας 53: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του Σχήματος 38.

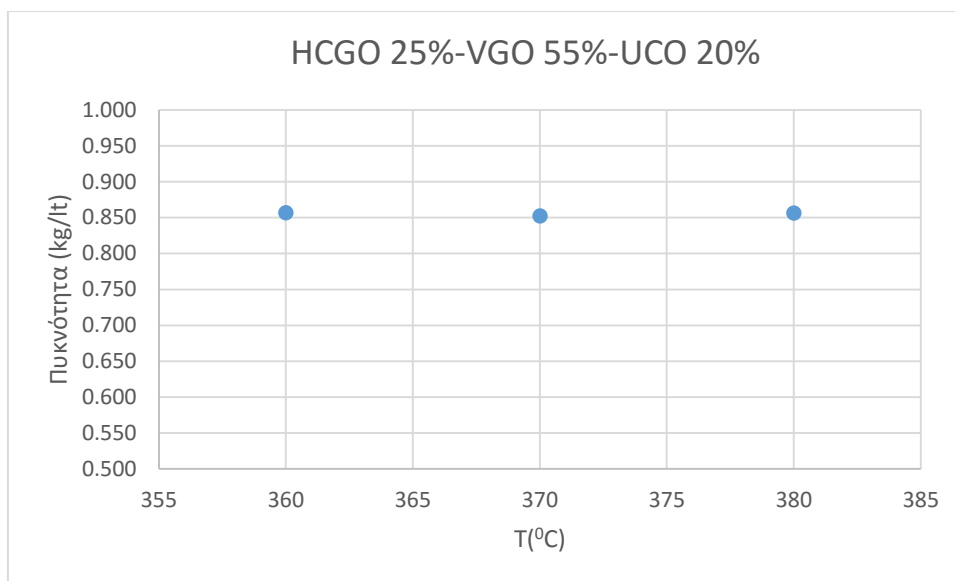
Πέμπτος Κύκλος						
	Τροφοδοσία	WHSV (h ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/h)	Ποκνότητα (kg/lt)
44	VGO 90%-UCO 10%	1	370	40	20	0.831
46	VGO 90%-UCO 10%	1	360	40	20	0.831
47	VGO 90%-UCO 10%	1	380	40	20	0.812



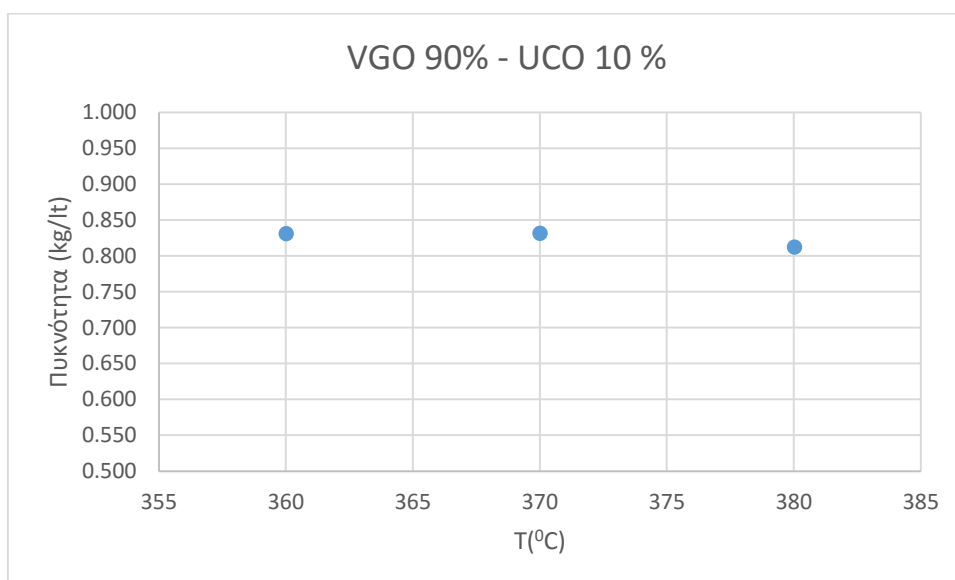
Σχήμα 35: Τελική τιμή πυκνότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας επεξεργασίας για τον δεύτερο πειραματικό κύκλο.



Σχήμα 36: Τελική τιμή πυκνότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας επεξεργασίας για τον τρίτο πειραματικό κύκλο.



Σχήμα 37: Τελική τιμή πυκνότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας επεξεργασίας για τον τέταρτο πειραματικό κύκλο.



Σχήμα 38: Τελική τιμή πυκνότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας επεξεργασίας για τον πέμπτο πειραματικό κύκλο.

Στον Πίνακα 54 αναφέρεται η μέση τιμή της πυκνότητας για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες επεξεργασίας (360, 370 και 380 °C) για κάθε πειραματικό κύκλο.

Πίνακας 54: Μέση τιμή πυκνότητας για τον 2ο έως 5ο πειραματικό κύκλο.

Πειραματικός κύκλος	Μέση Πυκνότητα (kg/lt)
2 ^{ος}	0.854
3 ^{ος}	0.855
4 ^{ος}	0.855
5 ^{ος}	0.825

Μικρή διαφορά στις τιμές της πυκνότητας παρατηρείται κατά τους πειραματικούς κύκλους. Πιο συγκεκριμένα, κατά τον πρώτο και πέμπτο κύκλο πειραμάτων οι τιμές της πυκνότητας των δειγμάτων είναι χαμηλότερες από ό,τι για τους ενδιάμεσους

κύκλους. Αυτό οφείλεται κυρίως στις αρχικές τιμές της πυκνότητας των τροφοδοσιών κάθε κύκλου όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 8.

Για τον υπολογισμό της % μείωσης της πυκνότητας που παρατηρήθηκε σε κάθε κύκλο χρησιμοποιούνται τα πειράματα: 4 για τον πρώτο κύκλο, 11 για τον δεύτερο κύκλο, 23 για τον τρίτο κύκλο, 34 για τον τέταρτο κύκλο και 44 για τον πέμπτο κύκλο. Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν στις ίδιες ακριβώς συνθήκες. Η μείωση της πυκνότητας λόγω της επεξεργασίας είναι 1% για τον πρώτο κύκλο, 3% για τον δεύτερο κύκλο, 2.5% για τον τρίτο κύκλο, 3% για τον τέταρτο κύκλο και 1% για τον πέμπτο και τελευταίο κύκλο σε σχέση με την τιμή της πυκνότητας της τροφοδοσίας κάθε κύκλου.

Η τιμή του ιξώδους κάθε δείγματος δεν μεταβάλλεται σημαντικά για τα πειράματα του ίδιου κύκλου. Στα Σχήματα 39-42 παρουσιάζεται η τελική τιμή (εξόδου) που λαμβάνει το ιξώδες συναρτήσει της θερμοκρασίας επεξεργασίας για κάθε πειραματικό κύκλο. Επίσης αναφέρονται και τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των συγκεκριμένων σχημάτων στους Πίνακες 55-58.

Πίνακας 55: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του Σχήματος 39.

Δεύτερος Κύκλος						
	Τροφοδοσία	WHSV (h ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/h)	Ιξώδες (cSt)
17	HCGO 25%-VGO 75%	1	360	40	20	2.53
18	HCGO 25%-VGO 75%	1	370	40	20	3.45
19	HCGO 25%-VGO 75%	1	380	40	20	3.31

Πίνακας 56: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του Σχήματος 40.

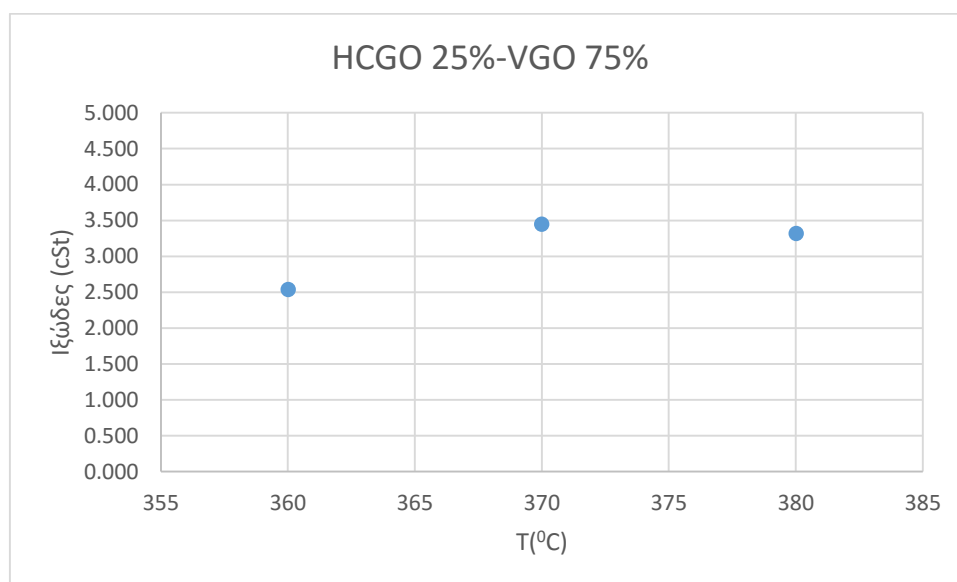
Τρίτος Κύκλος						
	Τροφοδοσία	WHSV (h ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/h)	Ιξώδες (cSt)
23	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	370	40	20	5.19
27	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	380	40	20	5.02
28	HCGO 25%-VGO 65%-UCO 10%	1	360	40	20	5.39

Πίνακας 57: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του Σχήματος 41.

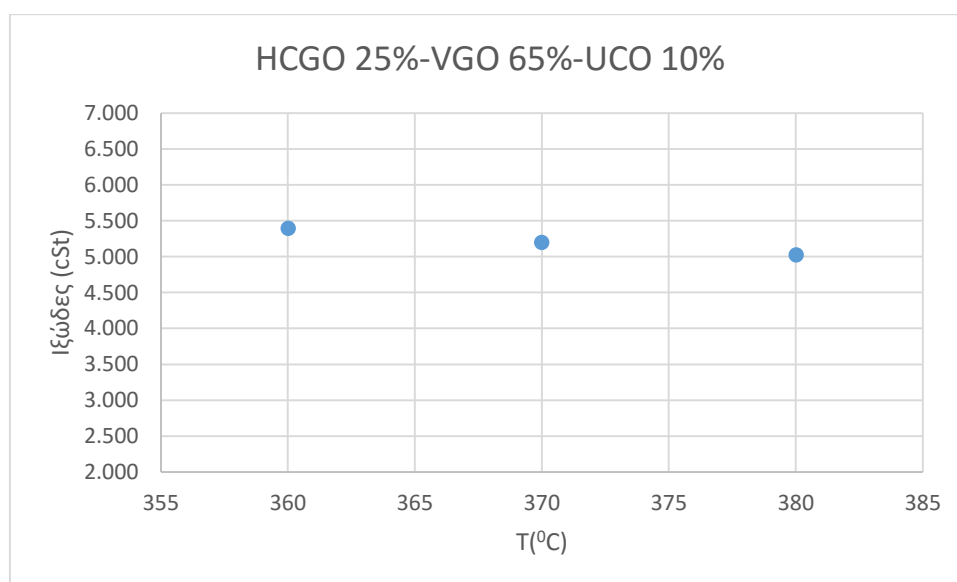
Τέταρτος Κύκλος						
	Τροφοδοσία	WHSV (h ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/h)	Ιξώδες (cSt)
34	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	370	40	20	6.90
36	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	360	40	20	6.70
37	HCGO 25%-VGO 55%-UCO 20%	1	380	40	20	6.20

Πίνακας 58: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του Σχήματος 42.

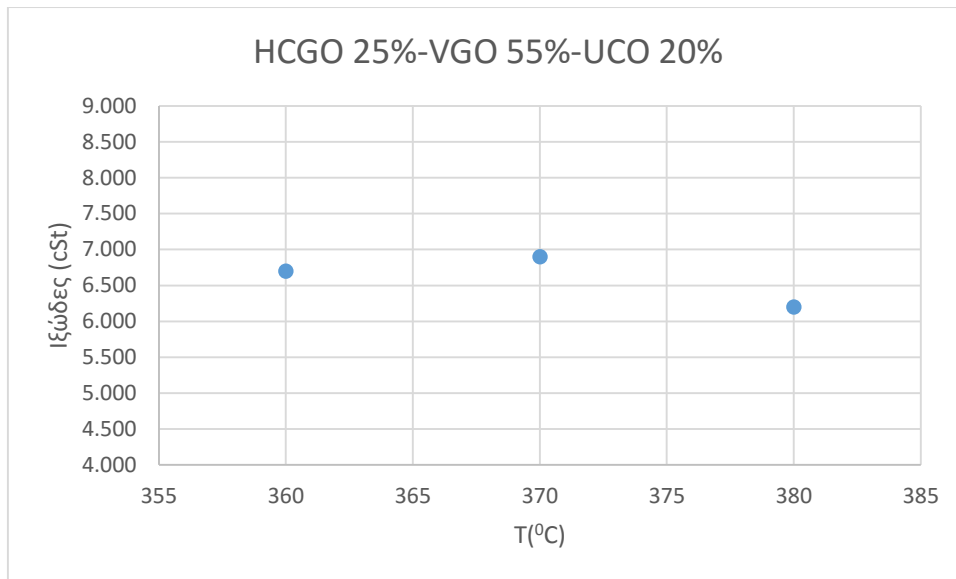
Πέμπτος Κύκλος						
	Τροφοδοσία	WHSV (h ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/h)	Ιξώδες (cSt)
44	VGO 90%-UCO 10%	1	370	40	20	3.37
46	VGO 90%-UCO 10%	1	360	40	20	3.39
47	VGO 90%-UCO 10%	1	380	40	20	3.10



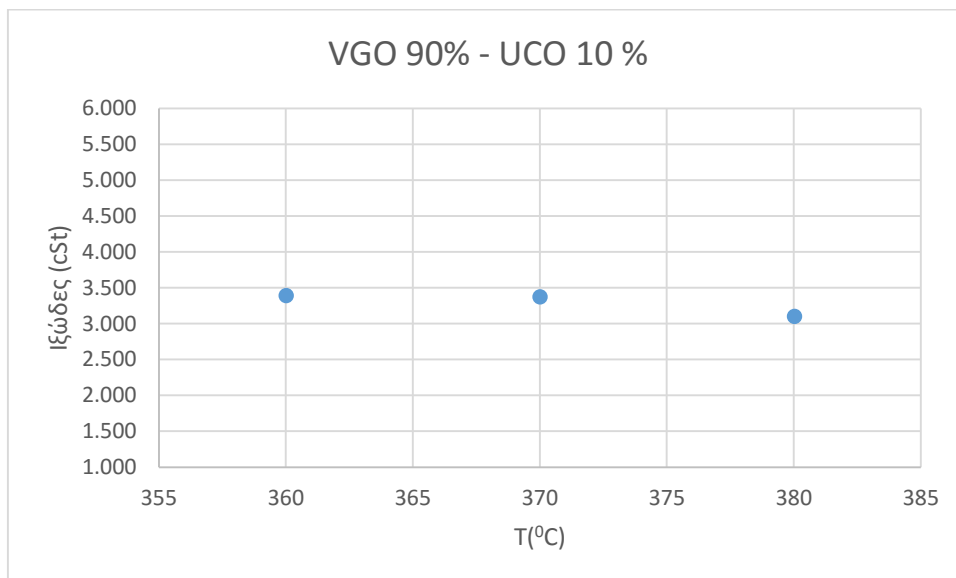
Σχήμα 39: Τελική τιμή ιξώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας επεξεργασίας για τον δεύτερο πειραματικό κύκλο.



Σχήμα 40: Τελική τιμή ιξώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας επεξεργασίας για τον τρίτο πειραματικό κύκλο.



Σχήμα 41: Τελική τιμή ιξώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας επεξεργασίας για τον τέταρτο πειραματικό κύκλο.



Σχήμα 42: Τελική τιμή ιξώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας επεξεργασίας για τον πέμπτο πειραματικό κύκλο.

Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία επεξεργασίας αναμένεται μείωση του ιξώδους. Για τον δεύτερο πειραματικό κύκλο μικρότερη τιμή ιξώδους σημειώνεται για τη μικρότερη θερμοκρασία επεξεργασίας (360 °C), κάτι που δεν αναμενόταν. Κατά τον τρίτο πειραματικό κύκλο καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία επεξεργασίας μειώνεται η τιμή του ιξώδους, όπως αναμενόταν. Για τον τέταρτο κύκλο η μικρότερη τιμή ιξώδους σημειώνεται για τη μεγαλύτερη θερμοκρασία επεξεργασίας (380 °C), όμως η μεγαλύτερη τιμή ιξώδους παρατηρείται για ενδιάμεση θερμοκρασία επεξεργασίας (370 °C), κάτι που δεν θα έπρεπε να συμβαίνει. Τέλος, για τον πέμπτο κύκλο καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία επεξεργασίας μειώνεται η τιμή του ιξώδους, όπως αναμενόταν. Οι αποκλίσεις που παρατηρούνται σε όλους τους κύκλους είναι μικρές και μπορούν να αποδοθούν σε πειραματικά σφάλματα.

Στον Πίνακα 59 αναφέρεται η μέση τιμή ιξώδους για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες επεξεργασίας (360, 370 και 380 °C) για κάθε πειραματικό κύκλο.

Πίνακας 59: Μέση τιμή ιξώδους για τον 2ο έως 5ο πειραματικό κύκλο.

Πειραματικός κύκλος	Μέση Τιμή Ιξώδους (cSt)
2 ^{ος}	3.10
3 ^{ος}	5.20
4 ^{ος}	6.60
5 ^{ος}	3.28

Σύμφωνα με τους Πίνακες 9-13, μεταξύ των πειραματικών κύκλων σημειώνεται σημαντική διαφοροποίηση της τιμής του ιξώδους. Στα δείγματα του πρώτου κύκλου εμφανίζεται η μικρότερη τιμή ιξώδους ενώ τα δείγματα του δεύτερου πειραματικού κύκλου έχουν υψηλότερη τιμή ιξώδους λόγω της προσθήκης του κλάσματος HCGO. Η τιμή του ιξώδους των δειγμάτων του τρίτου κύκλου είναι υψηλότερη από αυτή των δειγμάτων του δεύτερου κύκλου, ενώ σε σχέση με τον πρώτο κύκλο η τιμή έχει διπλασιαστεί. Αυτό οφείλεται στην προσθήκη του κλάσματος UCO στην τροφοδοσία και την αντικατάσταση με αυτό μέρους του VGO, που, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 8, χαρακτηρίζεται από χαμηλότερη τιμή ιξώδους σε σχέση με το UCO. Ακόμα, στα δείγματα του τέταρτου κύκλου η τιμή του ιξώδους αυξάνεται ακόμη περισσότερο καθώς το ποσοστό του UCO στην τροφοδοσία διπλασιάζεται. Τέλος, σημαντική πτώση της τιμής του ιξώδους παρατηρείται στον πέμπτο κύκλο σε σχέση με τον τρίτο και τέταρτο κύκλο. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τη μείωση του ποσοστού του UCO στην τροφοδοσία και την αντικατάσταση του HCGO από VGO.

Για τον υπολογισμό της % μείωσης της τιμής του ιξώδους κάθε κύκλου χρησιμοποιούνται τα πειράματα: 4 για τον πρώτο κύκλο, 11 για τον δεύτερο κύκλο, 23 για τον τρίτο κύκλο, 34 για τον τέταρτο κύκλο και 44 για τον πέμπτο κύκλο. Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν στις ίδιες ακριβώς συνθήκες. Η μείωση του ιξώδους λόγω της επεξεργασίας είναι 22% για τον πρώτο κύκλο, 65% για τον δεύτερο κύκλο, 51% για τον τρίτο κύκλο, 42% για τον τέταρτο κύκλο και 27% για τον πέμπτο και τελευταίο κύκλο.

Η τιμή τόσο της πυκνότητας όσο και του ιξώδους των δειγμάτων είναι σημαντικές καθώς αυτές οι ιδιότητες των ρευστών επηρεάζουν το μηχανολογικό εξοπλισμό της μονάδας και ιδιαίτερα τις σωληνώσεις και τις βάνες στην έξοδο απόληψης του υγρού προϊόντος. Αυτό διαπιστώθηκε στην πράξη από την ανάγκη ρύθμισης της βελονοειδούς βάνας στην αρχή κάθε πειραματικού κύκλου.

6.5 ΑΠΟΔΡΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ

Για τη μελέτη της αποδραστικοποίησης του καταλύτη μετά από κάθε κύκλο επεξεργασίας πραγματοποιούνταν πείραμα αναφοράς, η τροφοδοσία του οποίου ήταν μίγμα HCGO και DA με περιεκτικότητα 25 % w/w σε HCGO και 75% w/w σε DA. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών δίνονται στον Πίνακα 60.

Πίνακας 60: Αποτελέσματα και συνθήκες πραγματοποίησης πειραμάτων αναφοράς.

	Τροφοδοσία	WHSV (hr ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	FIC (NL/hr)	N (mg/Kg)
3	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20	670.0
9	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20	640
22	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20	650.0
32	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20	649.0
42	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20	646.0
50	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20	-
51	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20	540
52	HCGO 25%-DA 75%	1	370	40	20	-

Το πείραμα 3 αποτελεί το πρώτο πείραμα αναφοράς που πραγματοποιήθηκε στην έναρξη του πρώτου κύκλου, ενώ τα υπόλοιπα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο τέλος κάθε πειραματικού κύκλου. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα πειράματα αναφοράς 51 και 52 αποτελούν επανάληψη του πειράματος 50 και για ανάλυση στάλθηκε μόνο το πείραμα 51. Τα πειράματα που τελικά χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της αποδραστικοποίησης του καταλύτη είναι τα: 9, 22, 32, 42 και 51 του παραπάνω Πίνακα 60.

Στην εξίσωση υπολογισμού του ρυθμού της αντίδρασης απαζώτωσης για αντίδραση πρώτης τάξης συμπεριλαμβάνεται ένας επιπλέον όρος (a) μέσω του οποίου εκφράζεται η αποδραστικοποίηση του καταλύτη και έτσι λαμβάνεται η εξίσωση:

$$-r = a K_{HDN} P_{H_2} C_N \quad (5)$$

Για τον υπολογισμό του συντελεστή a για το πείραμα αναφοράς 9 τίθεται η τιμή του συντελεστή a ίση με τη μονάδα με σκοπό τον υπολογισμό της σταθεράς αντίδρασης απαζώτωσης (k) του μίγματος HCGO και DA. Η τιμή αυτή της σταθεράς απαζώτωσης χρησιμοποιείται για τα λοιπά πειράματα αναφοράς και χρησιμοποιώντας τις τιμές συγκέντρωσης αζώτου του Πίνακα 60 προκύπτουν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Πίνακας 61: Συντελεστής αποδραστικοποίησης a για κάθε πείραμα αναφοράς.

Πείραμα	a
9	1
22	0.987
32	0.988
42	0.992
51	1.146

Η μείωση του συντελεστή a από το πείραμα 9 στο πείραμα 22 μαρτυρά αποδραστικοποίηση του καταλύτη κατά τον δεύτερο πειραματικό κύκλο. Η τιμή του συντελεστή a για το πείραμα αναφοράς 32 (που πραγματοποιείται στο τέλος του τρίτου κύκλου) είναι ίση σχεδόν με αυτή του συντελεστή a για το πείραμα αναφοράς

22, συνεπώς κατά τον τρίτο κύκλο δεν παρατηρείται αποδραστικοποίηση του καταλύτη. Η τιμή του συντελεστή a για το πείραμα 42 (που πραγματοποιείται στο τέλος του τέταρτου κύκλου) είναι υψηλότερη από αυτή των πειραμάτων αναφοράς 22 και 32. Ωστόσο, δεν είναι δυνατό να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ο καταλύτης έγινε πιο ενεργός και το αποτέλεσμα αυτό δεν κρίνεται αξιόπιστο. Τέλος, ο συντελεστής a παρουσιάζει μεγάλη αύξηση κατά το πείραμα αναφοράς 51 (που πραγματοποιήθηκε μετά το τέλος του πέμπτου κύκλου). Αυτή η παρατήρηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι κατά τον τελευταίο πειραματικό κύκλο ο καταλύτης έγινε πιο ενεργός. Αυτό το συμπέρασμα είναι αποδεκτό καθώς κατά τον τελευταίο πειραματικό κύκλο η ποσότητα του HCGO της τροφοδοσίας αντικαταστάθηκε πλήρως από VGO και ακόμα η ποσότητα του UCO μειώθηκε. Η ελαφρύτερη τροφοδοσία οδήγησε σε πιο ενεργό καταλύτη στο τέλος του κύκλου καθώς πιθανόν απομάκρυνε επικαθήσεις κοκ από τα ενεργά κέντρα του καταλύτη.

7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ακολουθούν τα συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των πέντε πειραματικών κύκλων που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία:

- Από τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων αζώτου προέκυψε ότι η αντίδραση της απαζώτωσης δεν ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης.
- Η τάξη αντίδρασης για τον πρώτο πειραματικό κύκλο υπολογίστηκε ίση με 0.9, ενώ η σταθερά αντίδρασης (k) είναι ίση με $1.776 (g_{\text{feed}} \cdot ppm_N^{-0.1}) / (hr \cdot g_{\text{cat}} \cdot bar)$.
- Η τάξη αντίδρασης για τον δεύτερο πειραματικό κύκλο υπολογίστηκε ίση με 1.6, η σταθερά αντίδρασης (k) είναι ίση με $0.016 (g_{\text{feed}} \cdot ppm_N^{0.6}) / (hr \cdot g_{\text{cat}} \cdot bar)$ ενώ η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) ισούται με 14.6 Kcal/mol .
- Η τάξη αντίδρασης για τον τρίτο πειραματικό κύκλο υπολογίστηκε ίση με 2.4, η σταθερά αντίδρασης (k) είναι ίση με $6 \cdot 10^{-5} (g_{\text{feed}} \cdot ppm_N^{1.4}) / (hr \cdot g_{\text{cat}} \cdot bar)$, ενώ η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) ισούται με 24.1 Kcal/mol .
- Η τάξη αντίδρασης για τον τέταρτο πειραματικό κύκλο υπολογίστηκε ίση με 2.4, η σταθερά αντίδρασης (k) είναι ίση με $6 \cdot 10^{-5} (g_{\text{feed}} \cdot ppm_N^{1.4}) / (hr \cdot g_{\text{cat}} \cdot bar)$, όπως και στον τρίτο κύκλο, ενώ η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) ισούται με 22.5 Kcal/mol .
- Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων αζώτου του τελευταίου κύκλου δε χρησιμοποιούνται για την εύρεση κινητικών παραμέτρων καθώς οι τιμές είναι ιδιαίτερα μικρές και πιθανά πειραματικά σφάλματα τις καθιστούν αναξιόπιστες.
- Ο αριθμός βρωμίου μειώνεται σημαντικά για κάθε πειραματικό κύκλο σε σχέση με την αρχική τροφοδοσία. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ένα μεγάλο ποσοστό ακόρεστων αλειφατικών ενώσεων μετατρέπονται σε κορεσμένες. Ωστόσο, οι τιμές του αριθμού βρωμίου είναι σχεδόν σταθερές και ανεξάρτητες από την παροχή της τροφοδοσίας για κάθε πειραματικό κύκλο.
- Οι συγκεντρώσεις των διαρωματικών και τριαρωματικών ενώσεων μειώνονται σημαντικά μετά την επεξεργασία για κάθε κύκλο σε σχέση με τις αρχικές τροφοδοσίες. Παρατηρείται μικρή αύξηση στις συγκεντρώσεις των μονοαρωματικών ενώσεων, λόγω μετατροπής διαρωματικών και τριαρωματικών ενώσεων σε μονοαρωματικές. Τέλος, δεν παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση στις συγκεντρώσεις των αρωματικών ενώσεων συναρτήσει της παροχής τροφοδοσίας.
- Η μείωση της πυκνότητας των δειγμάτων ήταν μικρή σε σχέση με τις αρχικές τροφοδοσίες. Η μεγαλύτερη μείωση παρατηρήθηκε στον δεύτερο και τέταρτο κύκλο και ισούται με 3%. Η τιμή της πυκνότητας προέκυψε ότι ήταν σταθερή και ανεξάρτητη της θερμοκρασίας επεξεργασίας για πειράματα του ίδιου κύκλου.

- Η μείωση του ιξώδους των δειγμάτων ήταν σημαντική σε σχέση με τις αρχικές τροφοδοσίες. Η μεγαλύτερη μείωση παρατηρήθηκε στον δεύτερο κύκλο (65%). Η τιμή του ιξώδους προέκυψε ότι δε μεταβάλλεται σημαντικά συναρτήσει της θερμοκρασίας επεξεργασίας για πειράματα του ίδιου κύκλου.
- Παρατηρήθηκε αποδραστικοποίηση του καταλύτη μετά το δεύτερο κύκλο πειραμάτων, ενώ η δραστηριότητα του μετά τον τρίτο κύκλο ήταν ίση με αυτή στην αρχή του. Ο καταλύτης εμφανίζεται πιο ενεργός μετά τον πέμπτο κύκλο πειραμάτων λόγω απομάκρυνσης επικαθήσεων κοκ από τα ενεργά κέντρα του.

8 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, CRC Press, 2006, pp. 37, 41, 42, 44, 443-445, 537, 539, 603, 605, 606, 611, 615, 616, 624, 625, 633, 640.
- [2] K. P. Tian, A. R. Mohamed and S. Bhatia, "Catalytic upgrading of petroleum residual oil by hydrotreating catalysts: a comparison between dispersed and supported catalysts," *Fuel*, vol. 77, no. 11, pp. 1221-1227, 1998.
- [3] L. C. Castañeda, J. D. Muñoz and J. Ancheyta, "Combined process schemes for upgrading of heavy petroleum," *Fuel*, vol. 100, pp. 110-127, 2012.
- [4] Q. Wei, S. Wen, X. Tao, T. Zhang, Y. Zhou, K. Chung and C. Xu, "Hydrodenitrogenation of basic and non-basic nitrogen-containing compounds in coker gas oil," *Fuel Processing Technology*, vol. 129, pp. 76-84, 2015.
- [5] L. C. Castañeda, J. D. Muñoz and J. Ancheyta, "Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils," *Catalysis Today*, Vols. 220-222, pp. 248-273, 2014.
- [6] [Online]. Available: <http://www.hydrocarbonprocessing.com/Article/2913586/Refinery-configurations-Designs-for-heavy-oil.html>. [Accessed 30 April 2015].
- [7] Δ. Καρόνης, Ε. Λόης και Φ. Ζαννίκος, *Τεχνολογία πετρελαίου και φυσικού αερίου*, Αθήνα: Εκδόσεις ΕΜΠ, 2011, pp. 168-177, 183, 197-204.
- [8] D. S. J. Jones and P. P. Pujadó, *Handbook of Petroleum Processing*, Springer Netherlands, 2006, pp. 321, 322, 327, 330-336, 341-344, 450, 452, 1105.
- [9] M. Fahim, T. Al-Sahhaf and A. Elkilani, *Fundamentals of Petroleum Refining*, Elsevier, 2009, pp. 153-158, 180-185, 188-189.
- [10] L. Z. Pillon, *Interfacial Properties of Petroleum Products*, CRC Press, 2008, p. 126.
- [11] S. Fukase and F. Maruyama, "Catalytic Cracking of VGOs Derived from Hydroprocessing Properties of VGO Fractions and Their Catalytic Cracking Characteristics," *Sekiyu Gakkaishi*, vol. 37, no. 6, pp. 611-619, 1994.
- [12] D. Rainer, E. Rautiainen and P. Imhof, "Novel lab-scale deactivation method for FCC catalyst: inducing realistic accessibility responses to iron poisoning," *Applied Catalysis*, no. 249, p. 69-80, 2003.
- [13] M. Bari Siddiqui, S. Ahmed, A. Shakeel and C. Dean, "Sulfur reduction in FCC gasoline using catalyst additives," *Applied Catalysis*, no. 303, p. 116-120, 2006.
- [14] A. Y. Huc, *Heavy Crude Oils: From Geology to Upgrading : an Overview*, Paris: Editions Technip, 2011, pp. 288-290, 292.
- [15] E. Cerić, *Crude Oil , Processes and Products*, IBC d.o.o. Sarajevo, 2012, p. 329.
- [16] [Online]. Available: http://inside.mines.edu/~jjechura/Refining/08_Hydroprocessing.pdf. [Accessed 15 May 2015].
- [17] [Online]. Available: <http://nptel.ac.in/courses/103107082/module6/lecture5/lecture5.pdf>. [Accessed 15 May 2015].
- [18] S. Parkash, *Refining Processes Handbook*, Elsevier, 2003, pp. 64-68.

- [19] J. Scherzer and A. Gruia, *Hydrocracking Science and Technology*, New York: Marchel Dekker, Inc, 1996, pp. 174-177, 180-181, 208-211.
- [20] [Online]. Available: <http://www.google.com/patents/EP2563886A1?cl=en>. [Accessed 30 April 2015].
- [21] I. V. Babich and J. A. Moulijn, "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review," *Fuel*, vol. 82, no. 6, pp. 607-631, 2003.
- [22] H. Topsøe, B. S. Clausen and F. E. Massoth, "Hydrotreating Catalysis," *Catalysis-Science and Technology*, vol. 11, pp. 18, 24-30, 133-138, 1996.
- [23] J. G. Speight, *Handbook of Petroleum Product Analysis*, Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2002.
- [24] J. Ancheyta, *Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.
- [25] C. N. Satterfield, "Trickle-Bed Reactors," *AIChE*, vol. 21, no. 2, pp. 209-228, 1975.
- [26] F. S. Mederos, J. Ancheyta and J. Chen, "Review on criteria to ensure ideal behaviors in trickle-bed reactors," *Catalysis*, no. 355, p. 1–19, 2009.
- [27] E. Gusta, V. Sundaramurthy, A. K. Dalai and J. Adjaye, "Hydrotreating of heavy gas oil derived from Athabasca bitumen over Co–Mo/c-Al₂O₃ catalyst prepared by sonochemical method," *Topics in Catalysis*, vol. 37, no. 2-4, pp. 147-153, 2006.
- [28] B. M. Vogelaar, "Deactivation of Hydroprocessing Catalysts," Ponsen & Looijen B.V., Wageningen, 2005.
- [29] E. Furimsky and F. E. Massoth, "Deactivation of hydroprocessing catalysts," *Catalysis Today*, vol. 52, no. 4, pp. 381-495, 1999.
- [30] S. K. Maity, J. Ancheyta, F. Alonso and P. Rayo, "Hydrodesulfurization activity of used hydrotreating catalysts," *Fuel Processing Technology*, vol. 106, pp. 453-459, 2013.
- [31] M. Nagai and T. Masunaga, "Hydrodenitrogenation of a mixture of basic and non-basic polynuclear aromatic nitrogen compounds," *Fuel*, vol. 67, no. 6, pp. 771-774, 1988.
- [32] N. Nelson and R. B. Levy, "The Organic Chemistry of Hydrodenitrogenation," *Journal of Catalysis*, vol. 58, no. 3, pp. 485-488, 1979.
- [33] S. K. Bej, A. K. Dalai and J. Adjaye, "Comparison of Hydrodenitrogenation of Basic and Nonbasic Nitrogen Compounds Present in Oil Sands Derived Heavy Gas Oil," *Energy Fuels*, vol. 15, no. 2, p. 377–383, 2001.
- [34] C. N. Satterfield, M. Modell and J. F. Mayer, "Interactions Between Catalytic Hydrodesulfurization of Thiophene and Hydrodenitrogenation of Pyridine," *AIChE Journal*, vol. 21, no. 6, pp. 1100-1107, 1975.
- [35] F. E. Massoth, "Coke Deactivation of Hydrotreating Catalysts: A Variable Site Model," *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 111, pp. 275-282, 1997.
- [36] R. Wandas and T. Chrapek, "Hydrotreating of middle distillates from destructive petroleum processing over high-activity catalysts to reduce nitrogen and improve the quality," *Fuel Processing Technology*, vol. 85, no. 11, pp. 1333-1343, 2004.
- [37] M. Rodríguez and A. J., "Modeling of Hydrodesulfurization (HDS), Hydrodenitrogenation (HDN), and the Hydrogenation of Aromatics (HDA) in a

- Vacuum Gas Oil Hydrotreater," *Energy Fuels*, vol. 18, no. 3, p. 789–794, 2004.
- [38] M.-H. Yang, P. Grange and B. Delmon, "Secondary effect of hydrogen sulfide," *Applied Catalysis A*, no. 157, pp. 7-15, 1997.
- [39] J. Herbert and R.Clark, " Procedure for Determination of the Bromine Number of Olefinic Hydrocarbons", Sun Oil Company, p.869-872, 1947.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Διαδικασία Έναρξης Λειτουργίας Μονάδας Καταλυτικής Υδρογονοεπεξεργασίας (Start Up)

1. Άνοιγμα της μπουκάλας υδρογόνου και ρύθμιση της κατωρρευματικής πίεσης του μειωτήρα σε πίεση 10 bar περισσότερο από την πίεση λειτουργίας.
2. Άνοιγμα της μπουκάλας αζώτου και ρύθμιση της κατωρρευματικής πίεσης του μειωτήρα στα 5 bar.
3. Άνοιγμα των διακοπών 4 και 6 στον ηλεκτρικό πίνακα ελέγχου για παροχή ηλεκτρικού ρεύματος στα ηλεκτρονικά τμήματα της διάταξης.
4. Έναρξη H/Y.
5. Άνοιγμα του ζυγού.
6. Έναρξη του προγράμματος ADAMView Builder.
7. Ρύθμιση της θερμοκρασίας έως την επιθυμητή τιμή. Ως αρχική τιμή για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας δίνεται η τιμή των 50 °C (set point) και στη συνέχεια η ρυθμιζόμενη τιμή αυξάνεται κατά 20 °C έως να φτάσει η θερμοκρασία 50 °C κάτω από την τελική επιθυμητή τιμή της θερμοκρασίας. Στην συνέχεια αναμένεται η πτώση της τιμής της ισχύος των αντιστάσεων. Ακολούθως, η ρυθμιζόμενη τιμή αυξάνεται με χαμηλότερο ρυθμό (5 °C) μέχρι η τιμή της θερμοκρασίας να είναι κατά 20 °C χαμηλότερη από την τελική τιμή της. Σε αυτό το σημείο ξεκινά η λειτουργία της αντλίας με άνοιγμα της ON/OFF βάνας στη γραμμή της αντλίας και με την εντολή PUMP του προγράμματος ADAMView Builder. Τέλος, η ρυθμιζόμενη τιμή της θερμοκρασίας αυξάνεται μέχρι την τελική επιθυμητή τιμή.
8. Ρύθμιση της παροχής υδρογόνου στην είσοδο στην επιθυμητή τιμή (FIC).
9. Ρύθμιση της πίεσης λειτουργίας στην επιθυμητή τιμή (PIC).
10. Άνοιγμα της ON/OFF βάνας πριν τον FI.
11. Άνοιγμα της ON/OFF βάνας πάνω από τον διαχωριστή, όταν $P_{In} > PIC$.
12. Ρύθμιση της στάθμης του διαχωριστή.
13. Εφόσον ρυθμιστούν η θερμοκρασία και η παροχή της τροφοδοσίας στις επιθυμητές τιμές επιλέγεται η εντολή RESET του προγράμματος που μηδενίζει το χρονόμετρο.
14. Τέλος, μετά το πέρας 16000 δευτερολέπτων επιλέγεται η εντολή SAVE και στη συνέχεια πραγματοποιείται η δειγματοληψία σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα.

Διαδικασία Τερματισμού Λειτουργίας Μονάδας Καταλυτικής Υδρογονοεπεξεργασίας (Shut Down)

1. Λήψη του τελευταίου δείγματος.

2. Ρύθμιση της θερμοκρασίας λειτουργίας στους 20 οC (set point).
3. Ενεργοποίηση εντολής MANUAL στο λογισμικό ADAMView Builder.
4. Τερματισμός λειτουργίας της αντλίας με την εντολή PUMP του λογισμικού ADAMView Builder.
5. Κλείσιμο της ON/OFF βάνας στην γραμμή της αντλίας.
6. Ρύθμιση της στάθμης του διαχωριστή στα 500mm (set point).
7. Όταν οι θερμοκρασίες και των τεσσάρων θερμοστοιχείων είναι <200οC ρυθμίζεται η παροχή υδρογόνου στην είσοδο (FIC=0 NI/h).
8. Τερματισμός του προγράμματος.
9. Λήψη αρχείου δεδομένων unit του προγράμματος.
10. Τερματισμός του H/Y.
11. Κλείσιμο του ζυγού.
12. Κλείσιμο της ON/OFF βάνας πάνω από τον διαχωριστή.
13. Κλείσιμο της ON/OFF βάνας πίσω από τον FI.
14. Κλείσιμο των διακοπών 4 και 6 από τον ηλεκτρικό πίνακα ελέγχου.
15. Κλείσιμο του μειωτήρα της μπουκάλας υδρογόνου και κλείσιμο της μπουκάλας.

Αλλαγή δοχείου πλυντρίδας

Η μονάδα διαθέτει δύο πλυντρίδες και κατά τη λειτουργία της μία μόνο εξ' αυτών χρησιμοποιείται. Παρακάτω αναφέρονται αναλυτικά τα βήματα που πρέπει να ακολουθούνται ώστε να γίνει η αλλαγή από τη μια πλυντρίδα στην άλλη:

1. Κλείσιμο του μειωτήρα της μπουκάλας υδρογόνου.
2. Αναμονή μέχρι το FIC να αποσυμπιέσει τη γραμμή του υδρογόνου ανάμεσα σε αυτό και το μειωτήρα. Όταν γίνει αυτό σταματά η παροχή υδρογόνου.
3. Ρύθμιση της παροχής του οργάνου σε μηδενική τιμή.
4. Άνοιγμα της βελονοειδούς N-V-2 και εν συνεχεία άνοιγμα της σφαιρικής βάνας που αντιστοιχεί στο δοχείο που θέλουμε να συμπιεστεί, V-10 ή V-11 για τα δοχεία Scrubber-1 ή Scrubber-2 αντίστοιχα.
5. Άνοιγμα του μειωτήρα της μπουκάλας υδρογόνου με αργό ρυθμό μέχρι την επίτευξη της πίεσης λειτουργίας της διάταξης, ώστε να συμπιεστεί το δοχείο σ' αυτή. Το άνοιγμα γίνεται με προσοχή ώστε να πραγματοποιείται ελεγχόμενα η συμπίεση του δοχείου και η πίεση να φτάσει λίγο χαμηλότερα από την πίεση της διάταξης. Αυτό γίνεται ώστε όταν η πλυντρίδα μπει στο κύκλωμα να μην κυκλοφορήσει NaOH προς το δοχείο διαχωρισμού.
6. Κλείσιμο της σφαιρικής και της βελονοειδούς βάνας στην είσοδο της πλυντρίδας που πρόκειται να μπει σε λειτουργία.
7. Άνοιγμα του μειωτήρα της μπουκάλας υδρογόνου στην αρχική του τιμή, πριν την έναρξη της διαδικασίας αλλαγής.

8. Ρύθμιση της παροχής υδρογόνου στην επιθυμητή πειραματική τιμή.
9. Αλλαγή πορείας των δύο τριόδων βανών για επιλογή του δοχείου που μόλις συμπίεστηκε.
10. Αποσυμπίεση της πλυντρίδας που μόλις τέθηκε εκτός κυκλώματος, μέσω των βανών V-13 ή V-14 για τα δοχεία Scrubber-1 ή Scrubber-2 αντίστοιχα και της βελονοειδούς N-V-3.
11. Αφαίρεση της πλυντρίδας και άνοιγμα του καπακιού της, για απομάκρυνση του διαλύματος, καθαρισμό του δοχείου, προσθήκης νέου διαλύματος και επανατοποθέτησης της πλυντρίδας.

Διαδικασία αλλαγής καταλύτη

Τα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν με χρήση καταλύτη NiMo. Η φόρτωση του καταλύτη πραγματοποιήθηκε κατά την εκπόνηση προηγούμενης διπλωματικής εργασίας. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε είναι η παρακάτω:

1. Τερματισμός του H/Y και του πίνακα ρεύματος της διάταξης.
2. Απομόνωση του αντιδραστήρα με κλείσιμο των βανών V-5 και V-6.
3. Απομάκρυνση των γραμμών/σωληνώσεων εισόδου και εξόδου του αντιδραστήρα.
4. Αφαίρεση των αντιστάσεων.
5. Αφαίρεση των θερμοστοιχείων.
6. Ξεβίδωμα της φλάντζας που υπάρχει στον πυθμένα του αντιδραστήρα χωρίς όμως να αφαιρεθεί.
7. Ξεβίδωμα της φλάντζας που υπάρχει στην κορυφή του αντιδραστήρα χωρίς όμως να αφαιρεθεί.
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 στη διάταξη.
12. Τεστ πίεσης για τυχόν διαρροές ιδιαίτερα στο κάτω τμήμα του. (συμπιέζεται η διάταξη και αφήνεται 1 βράδυ με κλειστές τις βάνες V-5 και V-6).
13. Αποσυμπίεση της διάταξης, τερματισμός του H/Y και κλείσιμο του πίνακα ρεύματος.
14. Άνοιγμα της πάνω φλάντζας.
15. Φόρτωση της καταλυτικής κλίνης.
16. Κλείσιμο και συμπίεση στα 40 bar.