



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας IV: Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών

Διπλωματική Εργασία

**Χαρακτηρισμός Ιδιοτήτων Μέσων Κλασμάτων
Πετρελαίου από Διαφορετικές Δωλιστηριακές Διεργασίες**

Κωνσταντίνος Φαλιέρος

Επιβλέπων: Αν. Καθηγητής Δημήτριος Καρώνης

Αθήνα, Ιούνιος 2016

Περίληψη

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής ήταν η ανάλυση, επεξεργασία και τελικά ο χαρακτηρισμός και η σύγκριση δειγμάτων ντίζελ εξαιρετικά χαμηλού θείου (ULSD) που προέρχονται από διαφορετικές μονάδες επεξεργασίας. Τα δείγματα τα οποία επεξεργάστηκαν ήταν από δυο διαφορετικά διυλιστήρια: της Ελευσίνας των ΕΛΠΕ και της Motor Oil. Από τα ΕΛΠΕ αναλύθηκαν: το προϊόν της Υδρογονοπυρόλυσης (HC), της υδρογονοαποθείωσης (HDS R/D) και της υδρογονοεπεξεργασίας (HT). Από τη Motor Oil αναλύθηκαν: το προϊόν της ήπιας υδρογονοπυρόλυσης (MOH MHC) και το προϊόν της υδρογονοαποθείωσης (MOH HDS).

Αφού όλα τα δείγματα χωρίστηκαν κλάσματα μέσω ατμοσφαιρικής απόσταξης ανά 25°C, στη συνέχεια μετρήθηκαν οι σημαντικότερες ιδιότητες και των κλασμάτων αλλά και των καυσίμων βάσης. Αυτές ήταν: πυκνότητα και ιξώδες στους 15,40,60 και 80°C, δείκτης διάθλασης, περιεκτικότητα σε θείο, σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP), αριθμός κετανίου και περιεκτικότητα σε αρωματικά. Επίσης μελετήθηκε και το προφίλ απόσταξης κάθε δείγματος.

Στόχος των παραπάνω αναλύσεων είναι η εξακρίβωση των ιδιοτήτων κάθε δείγματος και ο έλεγχος ικανοποίησης των προδιαγραφών αλλά και η σύγκριση των δειγμάτων μεταξύ τους τόσο των καυσίμων βάσης όσο και των επιμέρους κλασμάτων. Σκοπός είναι η αξιολόγηση των δειγμάτων και η μεταξύ τους σύγκριση με στόχο των εντοπισμό αξιολογών διαφορών που οφείλονται στις διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας των αντίστοιχων μονάδων επεξεργασίας..

Όλα τα δείγματα τα οποία μελετήθηκαν προορίζονται για την παραγωγή ντίζελ κίνησης. Παρ' ολ' αυτά, η σύσταση τους δεν είναι ίδια και αυτό οφείλεται στις διαφορετικές διεργασίες από τις οποίες προέρχονται, αλλά και στην διαφορετική πρώτη ύλη όταν αναφερόμαστε σε διαφορετικά διυλιστήρια. Πραγματοποιώντας μετρήσεις σε διάφορες ιδιότητες των δειγμάτων και των κλασμάτων στα οποία χωρίστηκαν, έγινε μια προσπάθεια προσδιορισμού αυτών των διαφορών και αιτιολόγησης αυτών των διαφορών. Ο χωρισμός σε κλάσματα και η μελέτη της κατανομής των ιδιοτήτων με βάση το εύρος θερμοκρασίας βρασμού, βοηθά πολύ στην ανάλυση των ιδιοτήτων τμηματικά με βάση το μέσο μοριακό βάρος και την κατανομή των υδρογονανθράκων ανάλογα με το μέγεθός τους στα επιμέρους κλάσματα.

Λέξεις κλειδιά: Υδρογονοκατεργασία, Υδρογονοπυρόλυση, ULSD

Abstract

The subject of this thesis was to analyze the process and to characterize and compare ultra low sulfur diesel samples (ULSD). The samples which were analyzed came from two different refineries: Eleusis Hellenic Petroleum (HEP) and Motor Oil. The samples from HEP which were analyzed are the following: the products of: hydrocracking (HC), hydrodesulfurization (HDS) and hydrotreating (HT). The ones from Motor Oil are the following: the product of the mild hydrocracker (MOH MHC) and the that of hydrodesulfurization (MOH HDS).

First of all, all samples were divided into fractions every 25°C by atmospheric distillation. Then the most important properties of fractions and the base fuels were measured. These were: density and viscosity at 15,40,60 and 80°C, refractive index, sulfur content, cold filter plugging point (CFPP), cetane number and aromatic content. Also the distillation profile of each sample was measured.

The purpose of those measurements was to check if the properties of each sample match the appropriate specifications and to compare them with each other, not only base fuel but also their fractions. The aim was to try to find similarities and differences between them and to attempt to explain the reason why the properties of each sample varies.

Although all samples were refinery products from which automotive diesel is produced, their composition is not the same. This results from the fact that both the processes by which they are created are different, and also that every refinery uses different crude oil. The analysis of those variations and the reason why they vary was made by analyzing the data from the measurements on various properties of the samples and fractions to which the samples were divided. The separation into fractions and the study of the distribution of the properties based on the boiling temperature range (so also based on the average molecular weight), helps a lot in this analysis and so the conclusions can be made more accurate.

Key Words: Hydrocracking, Hydrotreating, ULSD

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας B.1.2.1: Σημεία βρασμού και πήξης αντιπροσωπευτικών συστατικών ντίζελ [4]	15
Πίνακας B.1.2.2: Σχέση κατηγορίας υδρογονανθράκων - ιδιοτήτων καυσίμου [4]	23
Πίνακας B.1.3.1: Προδιαγραφές ντίζελ κατά EN590 [3]	24
Πίνακας B.2.1.1: Τεχνικές υδρογονοεπεξεργασίας [10]	28
Πίνακας B.2.2.1: Μετατροπές Υδρογονοκατεργασίας [13]	31
Πίνακας B.2.2.2: Αποτελεσματικότητα καταλυτών [10]	33
Πίνακας B.2.2.3: Παράμετροι υδρογονοκατεργασίας για διαφορετικές τροφοδοσίες [10]	34
Πίνακας B.2.3.1: Προϊόντα της υδρογονοπυρόλυσης ανάλογα την τροφοδοσία [1]	35
Πίνακας B.2.3.2: Βασικά θερμοδυναμικά στοιχεία αντιδράσεων υδρογονοπρόλυσης [13] ...	40
Πίνακας B.2.3.3: Δραστηκότητα καταλυτών υδρογόνωσης & πυρόλυσης [10]	43
Πίνακας B.2.3.4: Είδη καταλυτών ανάλογα το είδος της υδρογονοπυρόλυσης [14]	44
Πίνακας B.2.3.5: Καταλύτες που χρησιμοποιούνται για επεξεργασία gas oil κενού [10]	45
Πίνακας B.2.3.6: Σύγκριση συνθηκών λειτουργίας υδρογονοπυρόλυσης-υδρογονοκατεργασίας [15]	45
Πίνακας D.1.1.1: Συγκεντρωτικός πίνακας ιδιοτήτων καυσίμων βάσης	63
Πίνακας D.1.1.1: Δεδομένα ανάκτησης εργαστηριακών αποστάξεων δειγμάτων ΕΛΠΕ	64
Πίνακας D.1.1.2: Δεδομένα ανάκτησης εργαστηριακών αποστάξεων δειγμάτων Motor Oil.	64
Πίνακας D.1.1.3: Εργαστηριακά δεδομένα πυκνότητας & ιξώδους όλων των δειγμάτων	69
Πίνακας D.1.1.4: Εργαστηριακά δεδομένα πυκνότητας & ιξώδους κλασμάτων ΕΛΠΕ HDS, ΕΛΠΕ HT	70
Πίνακας D.1.1.5: Εργαστηριακά δεδομένα πυκνότητας & ιξώδους κλασμάτων ΕΛΠΕ HC, MOH MHC	71
Πίνακας D.1.1.6: Εργαστηριακά δεδομένα πυκνότητας & ιξώδους κλασμάτων MOH HDS.	72
Πίνακας D.1.1.7: Εργαστηριακά δεδομένα περιεκτικότητας σε θείο	75
Πίνακας D.1.1.8: Εργαστηριακά δεδομένα δείκτη διάθλασης	76
Πίνακας D.1.1.9: Εργαστηριακά δεδομένα αριθμού κετανίου	77
Πίνακας D.1.1.10: Εργαστηριακά δεδομένα περιεκτικότητας αρωματικών	78

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα B.1.1.1: Κανονική παραφίνη και ισοπαραφίνη [4]	10
Εικόνα B.1.1.2: Ναφθένια [4].....	11
Εικόνα B.1.1.3: Ολεφίνη [4].....	12
Εικόνα B.1.1.4: Αρωματικοί υδρογονάνθρακες [4]	12
Εικόνα B.1.2.1: Τυπική κατανομή υδρογονανθράκων ντίζελ [4].....	14
Εικόνα B.1.2.2: Τυπική καμπύλη απόσταξης ντίζελ [4].....	14
Εικόνα B.1.2.3: Αριθμός κετανίου των διαφορετικών συστατικών του καυσίμου ντίζελ [2].	19
Εικόνα B.1.2.4: Λειτουργικότητα συναρτήσεως του σημείου θόλωσης [3]	21
Εικόνα B.1.2.5: Λειτουργικότητα συναρτήσεως του σημείου ροής [3]	21
Εικόνα B.1.2.6: Λειτουργικότητα συναρτήσεως του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου [3]	22
Εικόνα B.1.3.1: Θειοφαίνιο και τα παράγωγά του [9].....	25
Εικόνα B.2.2.1: Τυπικό διάγραμμα ροής μονάδας υδρογονοκατεργασίας [13].....	30
Εικόνα B.2.3.1: Διάγραμμα ροής υδρογονοπυρόλυσης ενός σταδίου με ή χωρίς ανακυκλοφορία [10]	37
Εικόνα B.2.3.2: Διάγραμμα ροής υδρογονοπυρόλυσης δύο σταδίων [10].....	37
Εικόνα B.2.3.3: Αντιδράσεις υδρογονοπυρόλυσης [13].....	39
Εικόνα B.2.3.4: Πιθανές αντιδράσεις που μπορούν να πραγματοποιηθούν με PNA [13]	41
Εικόνα B.2.3.5: Κατάταξη καταλυτών υδρογονοπυρόλυσης [10]	42
Εικόνα B.2.3.6: Μορφή καταλύτη Y ζεόλιθου [10]	43
Εικόνα B.2.3.7: Σύγκριση προϊόντων ήπιας-συμβατικής υδρογονοπυρόλυσης [15]	46
Εικόνα B.2.3.1: Πειραματική διάταξη κλασματικής απόσταξης.....	51
Εικόνα C.4.1.1:Κελί μέτρησης ιξώδους STM3000 [6].....	54
Εικόνα C.4.2.1: Αρχή λειτουργίας αναλυτή ANTEK900NS [6].....	55
Εικόνα C.4.3.1: Αρχή λειτουργίας συσκευής προσδιορισμού CFPP [6].....	57
Εικόνα C.4.4.1: Σχηματική αναπαράσταση συσκευής FIT [19]	58
Εικόνα C.4.7.1: Αρχή λειτουργίας διαθλασίμετρου [22]	62

Ευρετήριο Σχημάτων

Σχήμα B.1.2.1: Εξάρτηση πυκνότητας υδρογονανθράκων από αριθμό ατόμων άνθρακα [3]	16
Σχήμα B.1.2.2: Ιξώδες υδρογονανθράκων [3]	17
Σχήμα B.2.2.1: Σχέση αποθείωσης-απομετάλλωσης συναρτήσει μεγέθους πόρων καταλύτη [10]	33
Σχήμα B.2.3.1: Διάγραμμα ροής ΕΛΠΕ Ελευσίνας	47
Σχήμα B.2.3.2: Διάγραμμα ροής διυλιστηρίου Motor Oil	48
Σχήμα C.4.4.1: Σχέση πίεσης χρόνου κατά την έγχυση καυσίμου στον θάλαμο καύσης [19]	58

Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα B.1.2.1: Δείκτης διάθλασης παραφινών-αρωματικών [8]	20
Διάγραμμα D.1.1.1: Προφίλ αποστάξεων κατά EN ISO 3405	65
Διάγραμμα D.1.1.2: Σύγκριση εργαστηριακής απόσταξης με EN ISO 3405 για ΕΛΠΕ HDS	65
Διάγραμμα D.1.1.3: Σύγκριση εργαστηριακής απόσταξης με EN ISO 3405 για ΕΛΠΕ HT	66
Διάγραμμα D.1.1.4: Σύγκριση εργαστηριακής απόσταξης με EN ISO 3405 για ΕΛΠΕ HC	66
Διάγραμμα D.1.1.5: Σύγκριση εργαστηριακής απόσταξης με ASTM D 86 για MOH HDS	67
Διάγραμμα D.1.1.6: Σύγκριση εργαστηριακής απόσταξης με ASTM D 86 για MOH MHC	67
Διάγραμμα D.1.1.7: Εξάρτηση κινηματικού ιξώδους καυσίμων βάσης από τη θερμοκρασία	73
Διάγραμμα D.1.1.8: Εξάρτηση κινηματικού ιξώδους καυσίμων βάσης από τη θερμοκρασία κατά Walther	73
Διάγραμμα D.1.1.9: Εξάρτηση πυκνότητας καυσίμων βάσης από τη θερμοκρασία	74
Διάγραμμα D.1.1.10: Περιεκτικότητα σε θείο καυσίμων βάσης	75
Διάγραμμα D.1.1.11: Δείκτης διάθλασης καυσίμων βάσης	76
Διάγραμμα D.1.1.12: CFPP καυσίμων βάσης	77
Διάγραμμα D.1.1.13: Αριθμός κετανίου καυσίμων βάσης	78
Διάγραμμα D.1.1.14: Περιεκτικότητα σε αρωματικά καυσίμων βάσης	80
Διάγραμμα D.1.2.1: Κινηματικό ιξώδες (@40°C) όλων των κλασμάτων	81
Διάγραμμα D.1.2.2: Πυκνότητα (@15°C) όλων των κλασμάτων	82
Διάγραμμα D.1.2.3: Δείκτης διάθλασης όλων των κλασμάτων	82
Διάγραμμα D.1.2.4: Περιεκτικότητα σε θείο όλων των κλασμάτων	83

Διάγραμμα D.1.2.5: Αριθμός κετανίου όλων των κλασμάτων.....	83
Διάγραμμα D.1.2.6: Συνολική περιεκτικότητα σε αρωματικά όλων των κλασμάτων	84
Διάγραμμα D.1.2.7: Αρωματικά των κλασμάτων του ΕΛΠΕ HDS	84
Διάγραμμα D.1.2.8: Αρωματικά των κλασμάτων του ΕΛΠΕ HT.....	85
Διάγραμμα D.1.2.9: Αρωματικά των κλασμάτων του ΕΛΠΕ HC.....	85
Διάγραμμα D.1.2.10: Αρωματικά των κλασμάτων του ΜΟΗ HDS	86
Διάγραμμα D.1.2.11: Αρωματικά των κλασμάτων του ΜΟΗ ΜΗC	86
Διάγραμμα D.1.2.12: Συσχετισμός αριθμού κετανίου – πυκνότητας (@15°C)	87
Διάγραμμα D.1.2.13: Συσχετισμός περιεκτικότητας αρωματικών – πυκνότητας (@15°C) ...	87
Διάγραμμα D.1.2.14: Συσχετισμός αριθμού κετανίου περιεκτικότητας αρωματικών	88
Διάγραμμα D.1.2.15: Συσχετισμός περιεκτικότητας πολυαρωματικών – πυκνότητας (@15°C)	89
Διάγραμμα D.1.2.16: Συσχετισμός αριθμού κετανίου περιεκτικότητας πολυαρωματικών	89

Περιεχόμενα

A	Εισαγωγή	9
B	Στοιχεία Θεωρίας	10
B.1	Προδιαγραφές, σύσταση και χαρακτηριστικά καυσίμων ντίζελ	10
B.1.1	Σύσταση καυσίμου ντίζελ	10
	Παραφίνες.....	10
	Ναφθένια	11
	Ολεφίνες	11
	Αρωματικά.....	12
	Κορεσμένοι – ακόρεστοι υδρογονάνθρακες	13
	Λοιπά συστατικά ντίζελ	13
B.1.2	Χαρακτηριστικά και ιδιότητες	14
	Σημείο βρασμού και πήξης.....	14
	Πυκνότητα	16
	Ιξώδες	17
	Αριθμός Κετανίου	18
	Δείκτης διάθλασης.....	20
	Ψυχρές ιδιότητες.....	21
	Θερμογόνος Δύναμη.....	22
	Σχέση κατηγορίας υδρογονανθράκων με τις ιδιότητες του καυσίμου	23
B.1.3	Προδιαγραφές	23
	Θείο - ULSD.....	25
B.2	Υδρογονοεπεξεργασία	28
B.2.1	Εισαγωγή.....	28
B.2.2	Υδρογονοκατεργασία.....	29
	Η Διεργασία.....	29
	Χημεία	31
	Καταλύτες.....	32
	Συνθήκες Λειτουργίας.....	33
B.2.3	Υδρογονοπυρόλυση	34
	Εισαγωγή	34
	Η Διεργασία.....	36
	Χημεία	38
	Καταλύτες.....	41

	Συνθήκες (Ισχύς-Επίπεδο) Υδρογονοπυρόλυσης.....	45
C	Πειραματική Διαδικασία.....	47
C.1	Εισαγωγή.....	47
C.2	Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	50
C.3	Περιγραφή πειραματικής διάταξης.....	50
C.4	Μέθοδοι ανάλυσης.....	52
C.4.1	Υπολογισμός πυκνότητας και ιξώδους.....	52
C.4.2	Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε θείο.....	54
C.4.3	Προσδιορισμός σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου.....	56
C.4.4	Αριθμός Κετανίου.....	57
C.4.5	Προσδιορισμός αρωματικών.....	59
C.4.6	Καμπύλη Απόσταξης.....	60
C.4.7	Δείκτης διάθλασης.....	61
D	Επεξεργασία πειραματικού μέρους.....	63
D.1	Πειραματικά αποτελέσματα.....	63
D.1.1	Αποτελέσματα για τα δείγματα βάσης.....	63
D.1.2	Αποτελέσματα για τα κλάσματα δειγμάτων βάσης.....	81
D.2	Συζήτηση αποτελεσμάτων.....	90
D.2.1	ΕΛΠΕ HDS – ΜΟΗ HDS.....	90
	ΕΛΠΕ HDS.....	90
	ΜΟΗ HDS.....	91
	Συμπεράσματα.....	92
D.2.2	ΕΛΠΕ HC – ΜΟΗ MHC.....	93
	ΕΛΠΕ HC.....	93
	ΜΟΗ MHC.....	94
	Συμπεράσματα.....	94
D.2.3	ΕΛΠΕ HT – ΜΟΗ MHC.....	95
	ΕΛΠΕ HT.....	95
	Σύγκριση ΕΛΠΕ HT – ΜΟΗ MHC.....	97
E	Συμπεράσματα.....	97
F	Βιβλιογραφία.....	100

A Εισαγωγή

Το πετρέλαιο ντίζελ ή εσωτερικής καύσης είναι το καύσιμο που χρησιμοποιείται στους κινητήρες εσωτερικής καύσης που η ανάφλεξη προκαλείται από τη συμπίεση του καυσίμου. Οι κινητήρες αυτοί ονομάζονται κινητήρες ντίζελ από το όνομα του Γερμανού Rudolf Diesel που πρώτος κατοχύρωσε με ευρεσιτεχνία τον πρώτο κινητήρα ανάφλεξης με συμπίεση. Από τους κινητήρες στους οποίους χρησιμοποιείται το καύσιμο, οφείλει και την ονομασία του. Η άλλη κύρια χρήση του είναι σαν καύσιμο σε εγκαταστάσεις εσωτερικής θέρμανσης. [1]

Το καύσιμο ντίζελ παράγεται σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο με ανάμειξη των διαθέσιμων gasoil τα οποία έχουν εξέλθει από την κλασματική απόσταξη του αργού πετρελαίου σε θερμοκρασίες από 150°C μέχρι 380°C. Το ντίζελ έτσι παράγεται απευθείας από την ατμοσφαιρική απόσταξη, αλλά και από την αναβάθμιση βαρύτερων προϊόντων του διυλιστηρίου με πυρολυτικές διεργασίες όπως η πυρόλυση, η υδρογονοπυρόλυση και η εξανθράκωση. Το θερμοκρασιακό εύρος της απόσταξης από το οποίο παράγεται επηρεάζει την χημική του σύσταση. Έτσι αποτελείται από σημαντικό μεγάλο αριθμό υδρογονανθράκων (περισσότερες από 200 ενώσεις), που μπορούν να ενταχθούν στις παρακάτω οικογένειες: κανονικές παραφίνες, ολεφίνες, αρωματικοί υδρογονάνθρακες και ναφθένια. [1] [2]

Επειδή οι περισσότεροι τύποι αργού πετρελαίου δίνουν κλάσματα με περιεκτικότητα σε θείο μεγαλύτερη από αυτή που θέτουν οι προδιαγραφές, κρίνεται αναγκαία η υδρογονοαποθείωση τους. Οι ισχύουσες προδιαγραφές πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο των καυσίμων μεταφορών, άρα και του ντίζελ, καθιστούν απαραίτητη την αποθείωση όλων των συστατικών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αυτών των καυσίμων. [3]

B Στοιχεία Θεωρίας

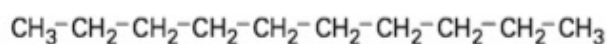
B.1 Προδιαγραφές, σύσταση και χαρακτηριστικά καυσίμων ντίζελ

B.1.1 Σύσταση καυσίμου ντίζελ

Παραφίνες

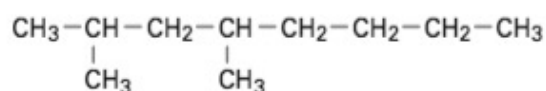
Οι παραφίνες είναι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες με γενικό τύπο C_nH_{2n+2} . Χωρίζονται σε δύο υποκατηγορίες, τις κανονικές παραφίνες, οι οποίες έχουν μορφή αλυσιδωτού μορίου χωρίς διακλαδώσεις και τις ισοπαραφίνες, οι οποίες έχουν διακλαδώσεις (Εικόνα B.1.1.1).

n-Paraffin



n-Decane $C_{10}H_{22}$

Isoparaffin



2,4-Dimethyloctane $C_{10}H_{22}$

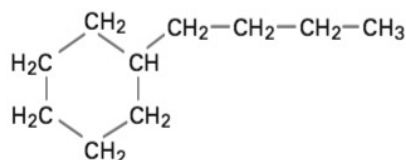
Εικόνα B.1.1.1: Κανονική παραφίνη και ισοπαραφίνη [4]

Αποτελούν βασικό συστατικό του καυσίμου σε μεγάλο ποσοστό και έχουν μεγάλο αριθμό κετανίου. Αντίθετα, οι διακλαδωμένες ισοπαραφίνες έχουν χαμηλό αριθμό κετανίου και είναι ακατάλληλες για το καύσιμο. Τέλος οι κανονικές παραφίνες έχουν μεγάλο ιξώδες σε χαμηλές θερμοκρασίες και γι' αυτό το λόγο χρειάζονται βελτιωτικά ροής. [2] [4]

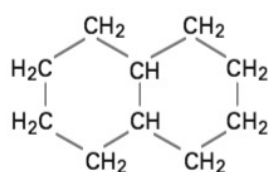
Ναφθένια

Τα ναφθένια είναι κυκλικοί κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, παράγωγα του κυκλοεξανίου και της δεκαλίνης. Στο ντίζελ οι δακτύλιοι των ναφθενίων αποτελούνται από πέντε ή έξι άνθρακες με γενική μορφή C_nH_{2n} (Εικόνα Β.1.1.2).

Naphthenes



Butylcyclohexane $C_{10}H_{20}$



Decalin $C_{10}H_{18}$

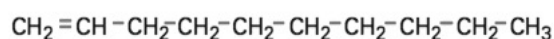
Εικόνα Β.1.1.2: Ναφθένια [4]

Κάποιες φορές σχηματίζουν δύο ή και παραπάνω ενωμένους δακτυλίους. Βρίσκονται στο αργό πετρέλαιο σε διάφορες ποσότητες και παράγονται επίσης από την υδρογόνωση αρωματικών υδρογονανθράκων. Έχουν καλή συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες αλλά παρουσιάζουν μέσο αριθμό κετανίου (αλλά υψηλότερο από αυτό των αρωματικών συστατικών). [2] [4]

Ολεφίνες

Οι ολεφίνες είναι παραφίνες με έναν ή περισσότερους διπλούς δεσμούς άνθρακα, με η χωρίς διακλαδώσεις στην αλυσίδα τους. Έχουν γενικό τύπο C_nH_{2n} (Εικόνα Β.1.1.3). Αν και περιέχουν διπλούς δεσμούς, διατηρούν υψηλό αριθμό κετανίου, χαμηλότερο όμως των κανονικών παραφινών λόγω του ότι ο διπλός δεσμός επηρεάζει ελαφρά τα χαρακτηριστικά καύσης. Οι ολεφίνες σπάνια υπάρχουν στο αργό πετρέλαιο. Συνήθως σχηματίζονται κατά τη διάρκεια κάποιας διεργασίας στο διωλιστήριο. [2] [4]

Olefin



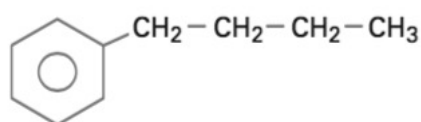
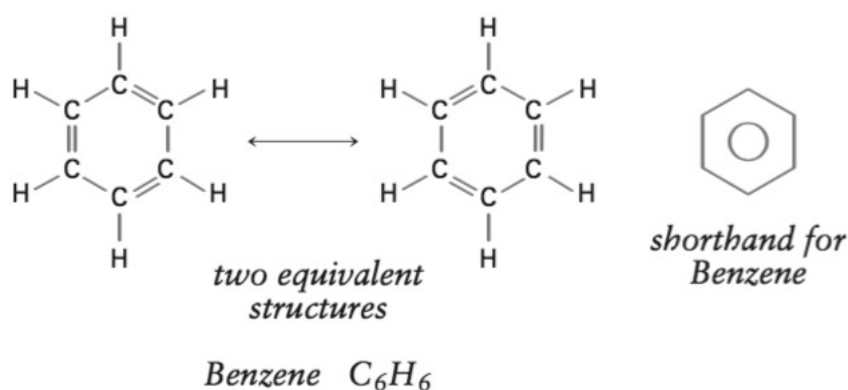
1-Decene $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$

Εικόνα B.1.1.3: Ολεφίνη [4]

Αρωματικά

Όπως συμβαίνει με τα ναφθένια, έτσι και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες σχηματίζουν δακτυλίους με τη διαφορά όμως πως οι δεσμοί δεν είναι πάντα μονοί. Οι δακτύλιοι αυτοί αποτελούνται από 6 άνθρακες και έχουν γενικό τύπο $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ (Εικόνα B.1.1.4).

Aromatic Compounds



Butylbenzene $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$

Εικόνα B.1.1.4: Αρωματικοί υδρογονάνθρακες [4]

Το βενζόλιο είναι ο απλούστερος αρωματικός υδρογονάνθρακας και δομικά οι άνθρακες του ενώνονται με μονούς ή διπλούς δεσμούς εναλλάξ. Κάθε μόριο αλλάζει συνεχώς μορφή, καθώς οι μονοί δεσμοί εναλλάσσονται με τους διπλούς συνεχώς. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες σχηματίζουν επίσης πολυκυκλικές ενώσεις με περισσότερους του ενός δακτυλίους σε μικρές αναλογίες. Περιέχουν παραφινικές ή ναφθενικές αλυσίδες ποικίλου μήκους και κατά κύριο

λόγο, είναι ανεπιθύμητοι στο καύσιμο επειδή έχουν χαμηλή ποιότητα ανάφλεξης. Επίσης, ο αρωματικός δακτύλιος είναι υπεύθυνος για την εκπομπή υψηλών συγκεντρώσεων σωματιδίων. Το ποσοστό τους στην σύσταση του καυσίμου περιορίζεται μέχρι και στο 8% που αφορά στο σύνολο ενώσεων με δύο ή τρεις αρωματικούς δακτυλίους. [2] [4] [3]

Κορεσμένοι – ακόρεστοι υδρογονάνθρακες

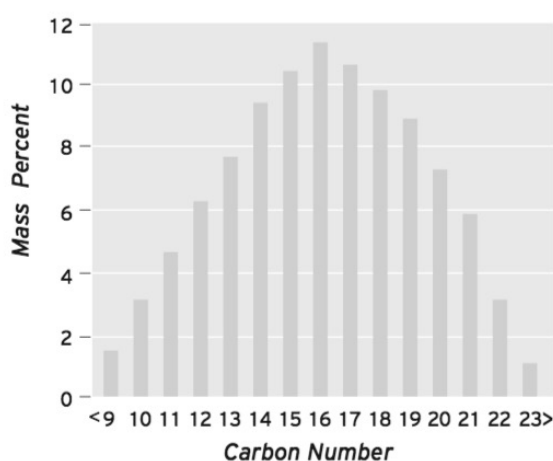
Οι παραφίνες και τα ναφθένια χαρακτηρίζονται ως κορεσμένοι υδρογονάνθρακες επειδή κανένα πλέον υδρογόνο δεν μπορεί να προστεθούν σε αυτά χωρίς να σπάσει η ανθρακική αλυσίδα. Τα αρωματικά και οι ολεφίνες χαρακτηρίζονται ως ακόρεστοι υδρογονάνθρακες. Περιέχουν διπλούς δεσμούς άνθρακα-άνθρακα ή αρωματικούς δεσμούς που μπορούν να μετατραπούν σε απλούς δεσμούς με την προσθήκη ατόμων υδρογόνου. Όταν πραγματοποιείται κορεσμός των ολεφινών ευθείας αλυσίδας με υδρογόνο, τότε οι ολεφίνες μετατρέπονται σε παραφίνες. Όταν τα αρωματικά είναι πλήρως κορεσμένα με υδρογόνο, γίνονται ναφθένια. Όταν είναι μερικώς κορεσμένα, τότε αποτελούν κυκλικές ολεφίνες. [4]

Λοιπά συστατικά ντίζελ

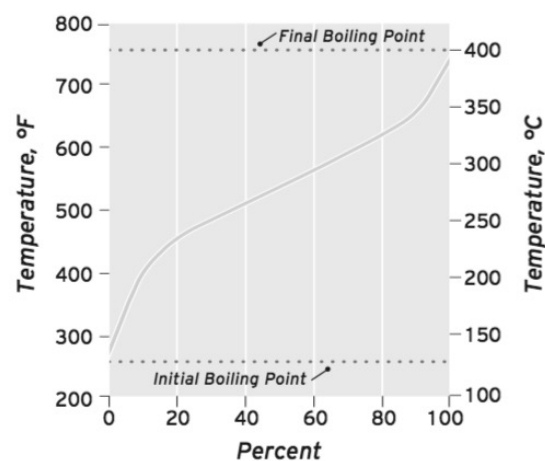
Παρόλο που ο άνθρακας και το υδρογόνο είναι τα κυρίαρχα στοιχεία του αργού πετρελαίου, ουσίες όπως το θείο, το άζωτο και το οξυγόνο αποτελούν επίσης συστατικά του. Τα στοιχεία αυτά ονομάζονται ετεροάτομα. Τα μόρια τα οποία περιέχουν ετεροάτομα δεν ταξινομούνται ως υδρογονάνθρακες. Τυπικά παραδείγματα τέτοιων μορίων στο ντίζελ περιλαμβάνουν το διβενζοθειοφαίνιο και το καρβαζόλιο. Αν και αυτές οι ενώσεις είναι παρούσες σε μικρές ποσότητες, παίζουν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό ορισμένων ιδιοτήτων του καυσίμου. [4]

B.1.2 Χαρακτηριστικά και ιδιότητες

Το ντίζελ όπως έχει προαναφερθεί είναι ένα πολύπλοκο μίγμα χιλιάδων ενώσεων, οι περισσότερες με αριθμό ατόμων άνθρακα μεταξύ 10 και 22. Μια τυπική κατανομή των περιεχομένων υδρογονανθράκων του ντίζελ παρουσιάζεται στην (Εικόνα B.1.2.1) καθώς επίσης και μια τυπική καμπύλη απόσταξης (Εικόνα B.1.2.2) Οι περισσότερες από αυτές τις ενώσεις αποτελούνται από παραφινικούς, ναφθενικούς, ή αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Κάθε κατηγορία ενώσεων έχει διαφορετικές χημικές και φυσικές ιδιότητες. Διαφορετικές σχετικές αναλογίες μεταξύ των τριών κατηγοριών ενώσεων οδηγεί σε καύσιμο με διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Παρακάτω παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίο επηρεάζονται οι βασικότερες από τις ιδιότητες του καυσίμου βάσει της σύστασης.



Εικόνα B.1.2.1: Τυπική κατανομή υδρογονανθράκων ντίζελ [4]



Εικόνα B.1.2.2: Τυπική καμπύλη απόσταξης ντίζελ [4]

Σημείο βρασμού και πήξης

Για ενώσεις της ίδιας κατηγορίας (πχ ναφθένια), το σημείο ζέσεως αυξάνεται με αριθμό ατόμων άνθρακα. Για ενώσεις με ίδιο αριθμό ανθράκων, το σημείο ζέσεως αυξάνεται ανά κατηγορία με την εξής σειρά: ισοπαραφίνες, η-παραφίνες, ναφθένια, και τέλος αρωματικά. Η διαφορά του σημείου βρασμού (60 °C έως 80 °C) μεταξύ ισοπαραφινών και αρωματικών του ίδιου αριθμού ανθράκων, είναι μεγαλύτερη από την διαφορά του σημείου βρασμού (περίπου 20 °C) μεταξύ ενώσεων της ίδιας κατηγορίας που διαφέρουν κατά έναν αριθμό άνθρακα. Έτσι, οι ενώσεις οι οποίες βράζουν περίπου στους 260 °C, τη μέση περιοχή ζέσεως του ντίζελ,

μπορεί να είναι C₁₂ αρωματικά, C₁₃ ναφθένια, C₁₄ ν-παραφίνες, ή και C₁₅ ισοπαραφίνες σύμφωνα με τον (Πίνακας Β.1.2.1). [4]

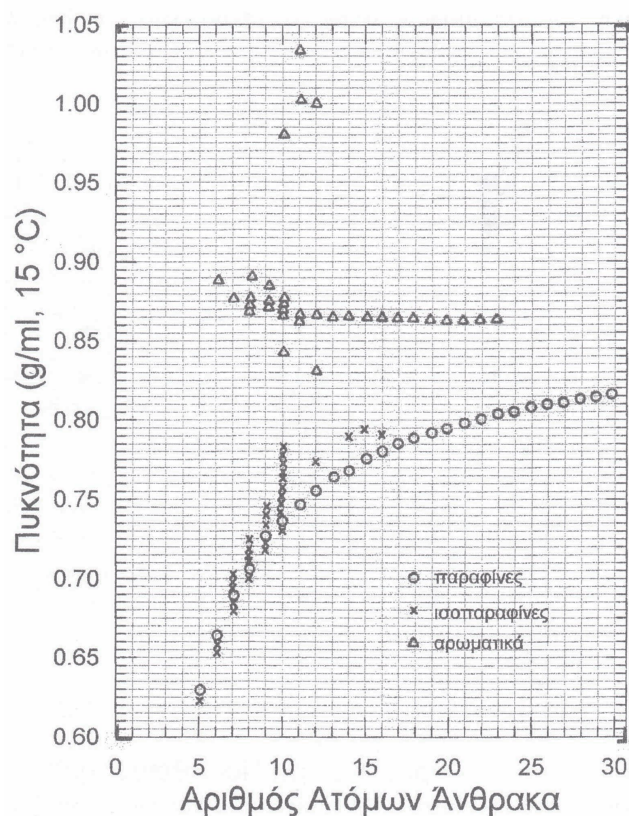
Πίνακας Β.1.2.1: Σημεία βρασμού και πήξης αντιπροσωπευτικών συστατικών ντίζελ [4]

Ένωση	Χημικός τύπος	Κατηγορία	Σημείο βρασμού (°C)	Σημείο πήξης (°C)
ναφθαλένιο	C ₁₀ H ₈	Αρωματικό	218	80
τετραλίνη	C ₁₀ H ₁₂	Αρωματικό	208	-35
cis-δεκαλίνη	C ₁₀ H ₁₈	Ναφθένιο	196	-43
1,3-δισουλφοβενζόλιο	C ₁₀ H ₁₄	Αρωματικό	181	-84
κ-βούτυλο-κυκλοεξάνιο	C ₁₀ H ₂₀	Ναφθένιο	181	-75
κ-πέντυλο-κυκλοπεντάνιο	C ₁₀ H ₂₀	Ναφθένιο	181	-83
δεκάνιο	C ₁₀ H ₂₂	κ-παραφίνη	174	-30
ανθρακένιο	C ₁₄ H ₁₀	Αρωματικό	341	215
1-πέντυλο-ναυθαλένιο	C ₁₅ H ₁₈	Αρωματικό	306	-24
κ-ενέυλο-κυκλοεξάνιο	C ₁₅ H ₃₀	Ναφθένιο	282	-10
κ-δέκυλο-κυκλοπεντάνιο	C ₁₅ H ₃₀	Ναφθένιο	279	-22
κ-δεκαπεντάνιο	C ₁₅ H ₃₂	κ-παραφίνη	271	10
2-μέθυλο-τετραδεκάνιο	C ₁₅ H ₃₂	Ισοπαραφίνη	265	-8
1-ενέυλο-ναφθαλένιο	C ₂₀ H ₂₈	Αρωματικό	379	15
κ- δεκατετρυλ-βενζόλιο	C ₂₀ H ₃₄	Αρωματικό	354	16
κ-τετρα- δέκυλο -κυκλοεξάνιο	C ₂₀ H ₄₀	Ναφθένιο	354	25
κ-πέντα- δέκυλο -κυκλοπεντάνιο	C ₂₀ H ₄₀	Ναφθένιο	353	17
εικοσάνιο	C ₂₀ H ₄₂	κ-παραφίνη	344	36
2-μέθυλο-ενέυλο-δεκάνιο	C ₂₀ H ₄₂	Ισοπαραφίνη	339	18

Το σημείο πήξης επίσης αυξάνεται με το μοριακό βάρος, αλλά επηρεάζεται έντονα από τη μορφή του μορίου. Μόρια που διαμορφώνουν ευκολότερα κρυσταλλική δομή έχουν υψηλότερα σημεία πήξης από ό,τι άλλα μόρια. Αυτό εξηγεί τα υψηλά σημεία πήξης των ν-παραφινών και των μη υποκατεστημένων αρωματικών, σε σύγκριση με τα σημεία πήξης των ισοπαραφινών και των ναφθενίων του ίδιου αριθμού άνθρακα. [4]

Πυκνότητα

Η πυκνότητα του ντίζελ, μπορεί να δώσει χρήσιμες ενδείξεις για τη σύστασή και για τα χαρακτηριστικά σχετικά με τη λειτουργία του κινητήρα, όπως η ποιότητα ανάφλεξης, η ισχύς, η οικονομία, η λιπαντικότητα, οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες και η τάση για σχηματισμό καπνού. Πολύ μεγάλες ή μικρές τιμές της πυκνότητας οδηγούν σε απώλεια ισχύος λόγω της αναποτελεσματικότητας στην αντλία έγχυσης της μηχανής. Επίσης, έχει άμεση σχέση με το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο καύσιμο, καθώς και με τον αριθμό ατόμων άνθρακα του μορίου. Για ενώσεις της ίδιας κατηγορίας, η πυκνότητα αυξάνει με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα.

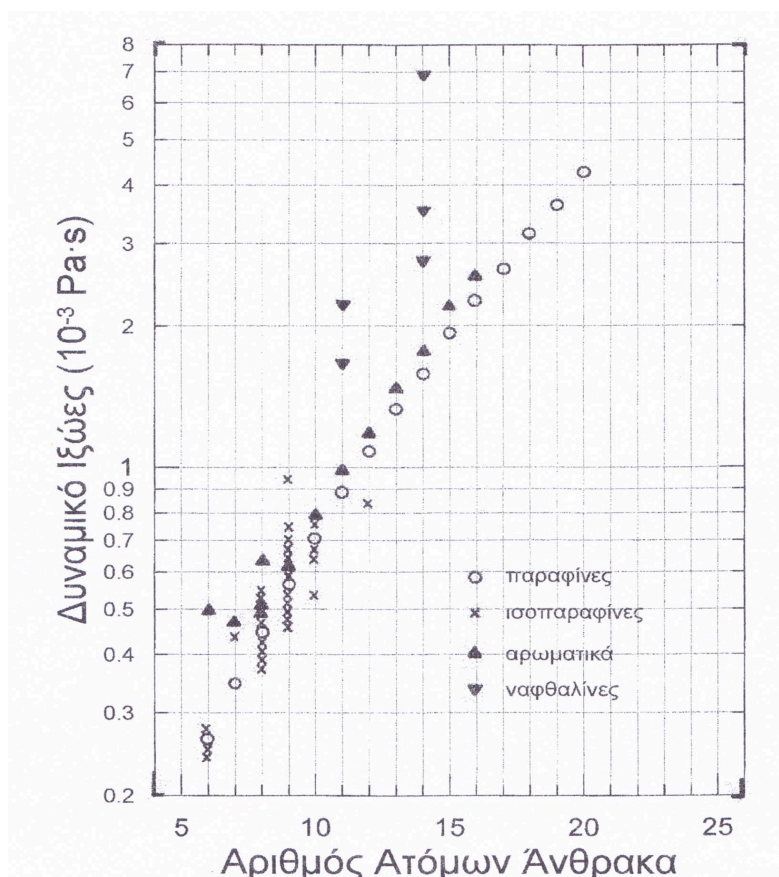


Σχήμα B.1.2.1: Εξάρτηση πυκνότητας υδρογονανθράκων από αριθμό ατόμων άνθρακα [3]

Για ενώσεις με τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα, η πυκνότητα ανά κατηγορία ένωσης αυξάνεται με την εξής σειρά: παραφίνες, ναφθένια, και τέλος αρωματικά (Σχήμα B.1.2.1). [4]
[3]

Ιξώδες

Το ιξώδες του καυσίμου αποτελεί μια πολύ σημαντική παράμετρο στην ορθή λειτουργία του κινητήρα. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του, τόσο μεγαλύτερη και η αντίσταση στη ροή. Το ιξώδες του καυσίμου εξαρτάται από το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχει. Η τιμή του επηρεάζεται πιο πολύ από το μέγεθος του μορίου (αριθμός ατόμων άνθρακα) σε σχέση με το σε ποια κατηγορία ανήκει η ένωση (Σχήμα B.1.2.2). Από το ιξώδες εξαρτάται η σωστή λίπανση των κινούμενων μερών του κινητήρα. Επίσης η ποιότητα του εκνεφώματος που παράγεται από το σύστημα έγχυσης καυσίμου εξαρτάται από το ιξώδες. [3] [4]



Σχήμα B.1.2.2: Ιξώδες υδρογονανθράκων [3]

Αν το ιξώδες είναι μικρότερο του επιθυμητού δεν επιτελείται σωστή καύση (ατελής καύση) με αποτέλεσμα εμφανή προβλήματα όπως έξοδος μαύρου καπνού από την εξάτμιση, μειωμένη απόδοση, ρύπανση των κυλίνδρων, περιορισμός του χρόνου ζωής του πετρελαιοκινητήρα (που είναι θεωρητικά πολύ μεγάλος). [5]

Αυξημένο ιξώδες πέρα των επιθυμητών ορίων οδηγεί και πάλι σε ατελή καύση (αύξηση του μεγέθους των σταγονιδίων κατά την έγχυση, δυσκολία στην ροή στα μέρη του κινητήρα) με παρόμοια αποτελέσματα με εκείνα της περίπτωσης του χαμηλού ιξώδους. [5]

Αριθμός Κετανίου

Κατά τον ψεκασμό του πετρελαίου στον θάλαμο καύσης μεσολαβεί ένα μικρό χρονικό διάστημα από την έναρξη του ψεκασμού μέχρι την έναρξη της αυτανάφλεξης. Ο αριθμός κετανίου (CN) εκφράζει αυτή ακριβώς την καθυστέρηση ανάφλεξης (ID) του πετρελαίου. Ο χρόνος αυτός εξαρτάται από φυσικούς παράγοντες, όπως η ταχύτητα και η διάσπαση της δέσμης καυσίμου, το μέγεθος σταγονιδίων, η εξάτμιση των συστατικών των σταγονιδίων καυσίμου και η δημιουργία αναφλέξιμου μίγματος αέρα-καυσίμου. Επίσης εξαρτάται και από χημικούς παράγοντες, που θα αναλυθούν παρακάτω. (Εικόνα Β.1.2.3). [2]

Η επίδραση του αριθμού κετανίου στην λειτουργία του κινητήρα είναι σημαντική: η απουσία η παρουσία θορύβων και μηχανικών καταπονήσεων εξαρτάται από αυτόν καθώς επίσης και η εκπομπή η μη ρυπογόνων καυσαερίων. [1] [2].

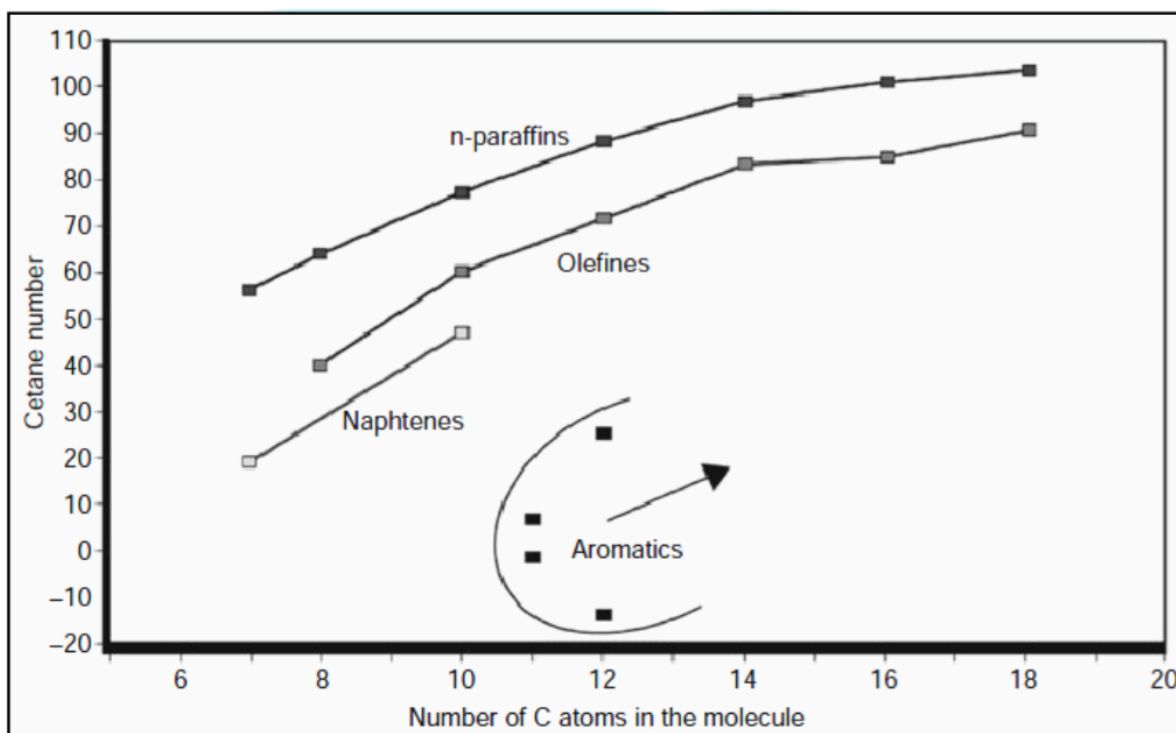
Οι τιμές του αριθμού κετανίου κυμαίνονται από 40 έως 60. Τα καύσιμα με μικρό ID (υψηλό CN), ξεκινούν την ανάφλεξη άμεσα μετρά τον ψεκασμό τους στον κύλινδρο, έχοντας έτσι αρκετό χρόνο για να πραγματοποιήσουν μια πλήρη καύση κατά την διάρκεια του κύκλου. Τα καύσιμα με χαμηλό CN, συσσωρεύονται πριν την έναρξη της καύσης. Το φαινόμενο αυτό οδηγεί σε ξαφνική αύξηση της πίεσης, προκαλώντας το χτύπημα στο ντιζελοκινητήρα, υπερβολικό θόρυβο και μειωμένο χρόνο ζωής των εξαρτημάτων. Μικρός CN σημαίνει υποβαθμισμένα χαρακτηριστικά καύσης, που οδηγούν σε υπερβολική εκπομπή καπνού και σωματιδίων. Η αύξηση του αριθμού κετανίου βελτιώνει την εκκίνηση σε ψυχρές συνθήκες και μειώνει τον καπνό κατά την εκκίνηση. Ακόμα συνεισφέρει στην καλύτερη οικονομία, μειώνει τις εκπομπές καυσαερίων, το χτύπημα και τον θόρυβο στον κινητήρα και βελτιώνει την αντοχή του. Αξίζει να σημειωθεί, πως υπερβολικά υψηλός αριθμός κετανίου μπορεί να οδηγήσει σε μικρή καθυστέρηση ανάφλεξης, μετακινώντας την χρονική στιγμή της αιχμής της πίεσης και έτσι οδηγώντας σε απώλεια ενέργειας και σε άλλα προβλήματα, παρόμοια με αυτά που εμφανίζονται για χαμηλό CN. [1] [2] [6]

Ο αριθμός κετανίου εξαρτάται από τη δομή των υδρογονανθράκων. Οι κανονικές παραφίνες έχουν υψηλό αριθμό κετανίου που αυξάνεται με το μοριακό βάρος (56 – 110). Ο

αριθμός κετανίου των ισοπαραφινών ποικίλει, από περίπου 10 έως 80. Τα μόρια με πολλές διακλαδώσεις (πλευρικές αλυσίδες) έχουν χαμηλούς αριθμούς κετανίου, ενώ εκείνα με μία αλυσίδα τεσσάρων ή περισσότερων ανθράκων έχουν υψηλό αριθμό. [4]

Ο αριθμός κετανίου των ναφθενίων κυμαίνεται από 40 έως 70. Ομοίως τα μεγαλύτερα μόρια με μία μεγάλη αλυσίδα, έχουν υψηλότερο αριθμό κετανίου σε σχέση με εκείνα που είναι είτε μικρότερου μοριακού βάρους, είτε έχουν πολλές πλευρικές αλυσίδες. [4]

Τέλος, τα αρωματικά έχουν αριθμό κετανίου από μηδέν έως 60. Τα μόρια με ένα μόνο αρωματικό δακτύλιο και με μία μόνο μακριά πλευρική αλυσίδα αντιστοιχούν στους υψηλότερους αριθμούς. Αντίθετα, τα μόρια με ένα μόνο δακτύλιο, αλλά με αρκετές μικρές πλευρικές αλυσίδες αντιστοιχούν σε χαμηλότερους αριθμούς. Μόρια με δύο ή τρεις αρωματικούς δακτυλίους αντιστοιχούν σε αριθμούς κετανίου κάτω από 20. [4]

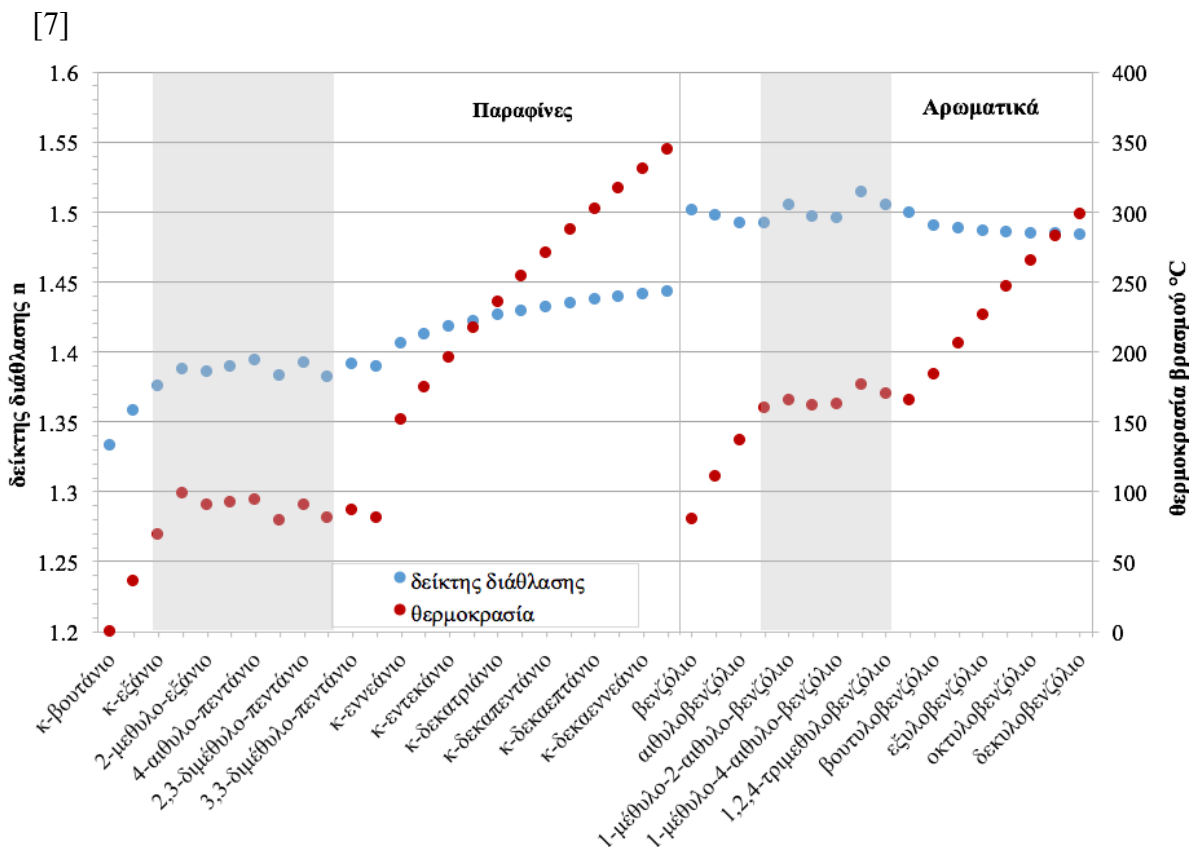


Εικόνα Β.1.2.3: Αριθμός κετανίου των διαφορετικών συστατικών του καυσίμου ντίζελ [2]

Δείκτης διάθλασης

Το φως διαδίδεται στο κενό με ταχύτητα $c_0=3 \times 10^8$ m/s. Μέσα όμως σε κάποιο υλικό η ταχύτητα του φωτός είναι πάντα μικρότερη από τη c_0 . Για διευκόλυνσή μας ορίζουμε ένα συντελεστή που ισούται με το πηλίκο της ταχύτητας c_0 του φωτός στο κενό προς την ταχύτητα c μέσα σε κάποιο υλικό και ονομάζεται δείκτης διάθλασης n του υλικού μέσου.

Ο δείκτης διάθλασης n διαφοροποιείται με τη σύσταση του μέσου, άρα και των καυσίμων. Παρατηρώντας τις ιδιότητες των συστατικών του ντίζελ προκύπτουν τα παρακάτω: Για τις παραφίνες παρατηρείται πως αύξηση στο μοριακό βάρος οδηγεί σε αύξηση στον δείκτη διάθλασης. Αντίθετα, ο δείκτης διάθλασης δεν φαίνεται να έχει κάποια συγκεκριμένη τάση βάσει της γεωμετρίας του μορίου. Στις αρωματικές ενώσεις ο δείκτης διάθλασης φαίνεται ανεξάρτητος και του μεγέθους του μορίου αλλά και της γεωμετρίας του. (Διάγραμμα Β.1.2.1)



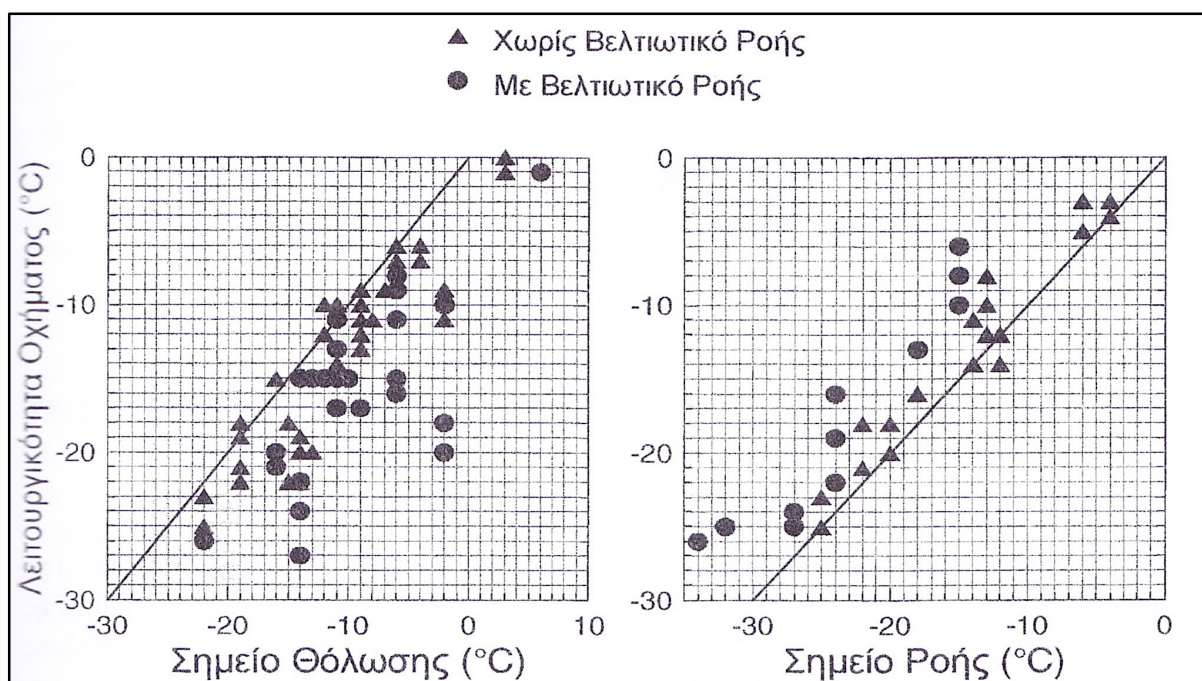
Διάγραμμα Β.1.2.1: Δείκτης διάθλασης παραφινών-αρωματικών [8]

Ψυχρές ιδιότητες

Οι παραφινικές ενώσεις είναι επιθυμητές στα καύσιμα ντίζελ λόγω της πολύ καλής ποιότητας ανάφλεξης. Η ύπαρξη όμως μεγαλομορίων παραφίνης, παρουσιάζει το πρόβλημα του διαχωρισμού τους σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Ο διαχωρισμός αυτός, προκαλεί δυσκολίες στο σύστημα διανομής του καυσίμου και είναι ανεπιθύμητος. Το πρόβλημα της ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες αντιμετωπίζεται με χρήση κατάλληλων προσθέτων. Για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες υπάρχουν τόσο στατικές όσο και δυναμικές μέθοδοι μέτρησης. [3]

Μία από αυτές είναι το σημείο θόλωσης, η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται διαχωρισμός κρυστάλλων παραφίνης από το καύσιμο, όταν αυτό ψυχθεί κάτω από κατάλληλες συνθήκες. Η μέθοδος αυτή δίνει το πιο απαισιόδοξα αποτελέσματα, καθώς η εμφάνιση των πρώτων κρυστάλλων δεν περιορίζει τη δυνατότητα ροής του καυσίμου (Εικόνα B.1.2.4). [3]

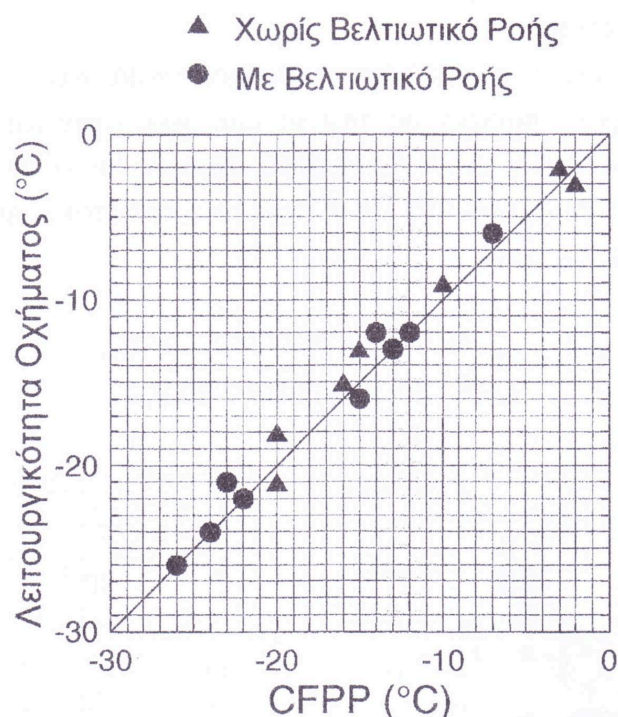
Το σημείο ροής δίνει τη θερμοκρασία στην οποία ο διαχωρισμός παραφίνης είναι τόσο έντονος που δεν επιτρέπει στο καύσιμο να είναι ρευστό, όταν ψυχθεί κάτω από ιδικές συνθήκες. Η μέθοδος έχει πολύ μικρή ακρίβεια και ευρεία όρια επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας (Εικόνα B.1.2.5). [3]



Εικόνα B.1.2.4: Λειτουργικότητα συναρτήσει του σημείου θόλωσης [3]

Εικόνα B.1.2.5: Λειτουργικότητα συναρτήσει του σημείου ροής [3]

Το πρόβλημα με το σημείο θόλωσης και το σημείο ροής είναι ότι δίνουν δύο ακραίες τιμές θερμοκρασίας, που όμως καμία από τις δύο δεν ορίζει το όριο λειτουργικότητας. Για το λόγο αυτό υπήρξε επιτακτική ανάγκη ύπαρξης μιας δυναμικής μεθόδου δοκιμής που θα προσαρμόσει τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου CFPP (Cold Filter Plugging Point) χρησιμοποιείται για αυτό το σκοπό. Στη μέθοδο αυτή, το καύσιμό εξαναγκάζεται να περάσει από ένα φίλτρο καθώς ψύχεται (Εικόνα Β.1.2.6). [3]



Εικόνα Β.1.2.6: Λειτουργικότητα συναρτήσεϊ του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου [3]

Θερμογόνος Δύναμη

Το θερμικό ή ενεργειακό περιεχόμενο αποτελεί μία βασική ιδιότητα ενός καυσίμου. Ουσιαστικά αναφέρεται στο ποσό της ενέργειας που απελευθερώνεται κατά την καύση και αποτελεί τη βάση του υπολογισμού της θερμικής απόδοσης. Η θερμογόνος δύναμη επηρεάζεται και από την περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογόνο, θείο, νερό και τέφρα. [3] Για τις ενώσεις με τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα, η σειρά της αύξησης της θερμογόνου δύναμης ανά κατηγορία είναι: αρωματικά, ναφθένια, και παραφίνες, ταξινομώντας τις ενώσεις

κατά βάρος. Ωστόσο, η σειρά αντιστρέφεται σε ταξινόμηση με βάση τον όγκο, με τα αρωματικά να κατέχουν τις υψηλότερες τιμές και τις παραφίνες τις χαμηλότερες. [4]

Σχέση κατηγορίας υδρογονανθράκων με τις ιδιότητες του καυσίμου

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας B.1.2.2) συνοψίζονται οι σχέσεις μεταξύ κατηγοριών υδρογονανθράκων και ιδιοτήτων του καυσίμου. Οι κανονικές παραφίνες έχουν πολύ υψηλό αριθμό κετανίου, αλλά παράλληλα μη ικανοποιητικές ψυχρές ιδιότητες και χαμηλές τιμές θερμογόνου δύναμης. Τα αρωματικά αντίθετα, έχουν πολύ καλές ψυχρές ιδιότητες και θερμογόνο δύναμη, αλλά πολύ χαμηλό αριθμό κετανίου. Τέλος, οι τιμές των ιδίων ιδιοτήτων για ισοπαραφίνες και τα ναφθένια κυμαίνονται ενδιάμεσα, μεταξύ αυτών των άλλων κατηγοριών υδρογονανθράκων. [4]

Πίνακας B.1.2.2: Σχέση κατηγορίας υδρογονανθράκων - ιδιοτήτων καυσίμου [4]

Ιδιότητα	Κανονικές παραφίνες	Ισοπαραφίνες	Ναφθένια	Αρωματικά
Αριθμός κετανίου	+	0/+	0/+	0/-
Ψυχρές ιδιότητες	-	0/+	+	+
Θερμογόνος δύναμη	-	-	0	+
+ : Θετική επίδραση στην ιδιότητα του καυσίμου 0 : Ουδέτερη επίδραση στην ιδιότητα του καυσίμου - : Αρνητική επίδραση στην ιδιότητα του καυσίμου				

B.1.3 Προδιαγραφές

Οι προδιαγραφές των καυσίμων είναι απαραίτητες, διότι εξασφαλίζουν την συνεργασία μεταξύ διυλιστηρίων, κατασκευαστών κινητήρων, μεταπωλητών και καταναλωτών. Καθορίζουν τις ελάχιστες η μέγιστες τιμές των ιδιοτήτων του καυσίμου ντίζελ. [2]

Σήμερα στην Ευρώπη βρίσκεται σε ισχύ το πρότυπο EN590 με έναρξη ισχύος το 1993 το οποίο βρίσκεται σε διαδικασία αναθεώρησης. Η τελευταία αναθεώρηση έγινε το 2013 και αντικατέστησε την έκδοση του 2010. Η προδιαγραφή του καυσίμου EN590 εναρμονίζεται με τις προδιαγραφές των εκπεμπόμενων ρύπων από πετρελαιοκινητήρες. Παρακάτω (Πίνακας

B.1.3.1) φαίνονται οι απαραίτητες προδιαγραφές που πρέπει να πληρούν τα καύσιμα ντίζελ σήμερα. [2]

Πίνακας B.1.3.1: Προδιαγραφές ντίζελ κατά EN590 [3]

Προδιαγραφή	Μονάδες	Όρια	Μέθοδος ελέγχου
Αριθμός κετανίου		51,0 min	EN ISO 5165
Δείκτης κετανίου		46,0 max	EN ISO 4264
Πυκνότητα @15°C	kg/m ³	820 min 845 max	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Πολυκυκλικά αρωματικά	% (m/m)	8 max	EN 12916
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/kg	10,0 max	EN ISO 20846 EN ISO 13032 EN ISO 20884
Σημείο ανάφλεξης	°C	>55	EN ISO 2719
Ανθρακούχο υπόλειμμα	% (m/m)	0,30 max	EN ISO 10370
Περιεκτικότητα σε τέφρα	% (m/m)	0,01 max	EN ISO 6245
Περιεκτικότητα σε νερό	mg/kg	200 max	EN ISO 12937
Συνολική επιμόλυνση	mg/kg	24 max	EN 12662
Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου	°C	-5 (1/10 – 15/3) +5 (16/3 – 30/9)	EN 116
Διάβρωση χάλκινου ελάσματος (3h @50°C)		κλάσης 1	EN ISO 2160
Αντοχή στην οξείδωση	g/m ³	20 min , 25 max	EN ISO 12205
Λιπαντική ικανότητα @60°C	µm	460 max	EN ISO12156-1
Ιξώδες @40°C	mm ² /sec	2,00 min 4,50 max	EN ISO 3104
Απόσταξη: Ανακτώμενη ποσότητα @: 250°C 350°C Σημείο ανάκτησης του 95%	% (v/v) % (v/v) °C	<65 85 max 360 max	EN ISO 3405
Περιεκτικότητα σε FAME ¹	% (v/v)	7 max	EN 14078

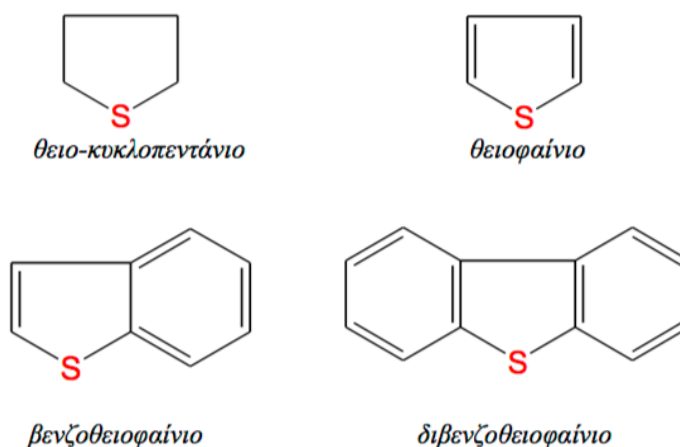
¹ Fatty Acid Methyl Esters

Συνέχεια πίνακα

Χαρακτηριστικά	CFPP	Ποκνότητα @ 15°C	Ιξώδες @ 15°C	Δείκτης κετανίου	Αριθμός κετανίου	
Μονάδες	°C	Kg/m ³	mm ² /s			
Όρια	Class A	5	820-060	2-4,5	46	49
	Class B	0				
	Class C	-5				
	Class D	-10				
	Class E	-15				
	Class F	-20				
Μέθοδος	EN 116 EN 16329	EN ISO 3675 EN ISO 12185	EN ISO 3104	EN ISO 4264	EN ISO 5165 EN 16144 EN 15795	

Θείο - ULSD

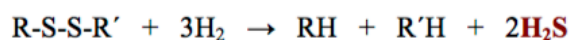
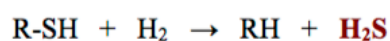
Οι ενώσεις του θείου αποτελούν την μεγαλύτερη ομάδα προσμίξεων. Το ποσοστό του θείου στο πετρέλαιο κυμαίνεται από 0,1 μέχρι και 7%. Φτωχά σε θείο πετρέλαια (περιεκτικότητα μέχρι 1%) είναι της Αυστρίας, Βόρειας Αφρικής και Νιγηρίας. Του Μεξικού περιέχουν 5% ενώ τα υψηλότερα ποσοστά, μέχρι 7%, παρατηρούνται στα πετρέλαια του Ιράκ. Οι πιο συνηθισμένες ενώσεις του θείου είναι οι μερκαπτάνες ή θειοαλκοόλες RSH, οι θειοαιθέρες ή μονοσουλφίδια R-S-R, τα δισουλφίδια R-SS-R, το θειο-κυκλοπεντάνιο και τέλος το θειοφαίνιο και τα παράγωγά του (Εικόνα Β.1.3.1). [9]



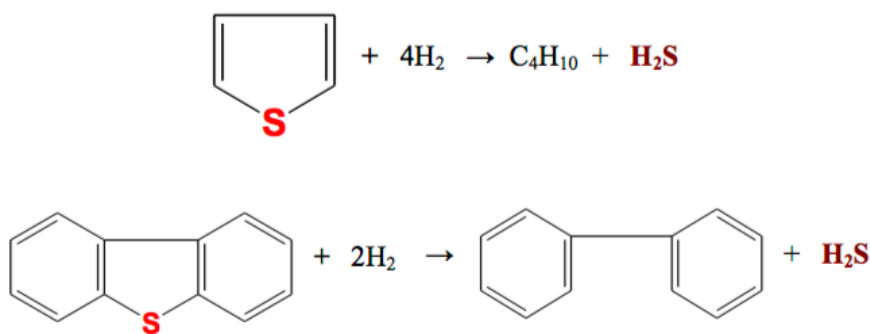
Εικόνα Β.1.3.1: Θειοφαίνιο και τα παράγωγά του [9]

Όσο βαρύτερο είναι το κλάσμα του πετρελαίου τόσο περισσότερες θειούχες ενώσεις περιέχει: Στην περιοχή βρασμού 50-150 °C κυριαρχούν οι μερκαπτάνες, ενώσεις με πολύ δυσάρεστη οσμή. Στην περιοχή βρασμού 150-250 °C υπάρχουν τα σουλφίδια και το θειοφαίνιο. Σε περιοχή βρασμού πάνω από 250 °C απαντώνται οι ενώσεις του βενζοθειοφαίνιου και σε μικρό ποσοστό άλλες, πολύπλοκης δομής, θειο-κυκλικές ενώσεις. [9]

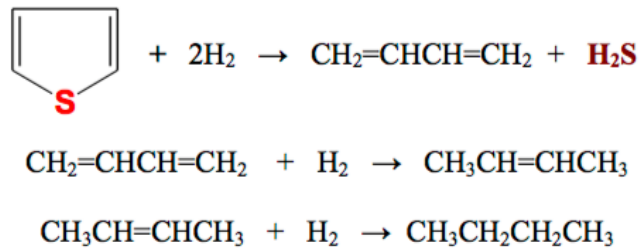
Η απομάκρυνση των ενώσεων του θείου μπορεί να γίνει με υδρογονοκατεργασία, όπως θα περιγραφεί και παρακάτω. Η αποθείωση είναι τόσο πιο δύσκολη όσο υψηλότερη είναι η περιοχή βρασμού του κλάσματος. Κατά τις διεργασίες της υδρογόνοκατεργασίας απομακρύνεται το θείο από τις θειούχες ενώσεις υπό μορφή H₂S. Από τις μερκαπτάνες και τα σουλφίδια, που απαντώνται στα ελαφρότερα κλάσματα, αποσπάται σχετικά εύκολα υδρόθειο:



Πιο δύσκολα διασπώνται οι θειοφαινικοί δακτύλιοι και πολύ δύσκολα το βενζοθειοφαίνιο και διβενζοθειοφαίνιο που περιέχονται στα βαριά κλάσματα:



Ο μηχανισμός μετατροπής του θειοφαινίου φαίνεται παρακάτω:



Το H₂S που παράγεται από την αποθείωση μετατρέπεται στη συνέχεια σε στοιχειακό θείο. [9]

Στο παρελθόν, οι κατασκευαστές κινητήρων ντίζελ, για να καλύψουν τα ολοένα και πιο αυστηρά πρότυπα εκπομπών, πραγματοποιούσαν βελτιώσεις στην ίδια τη διαδικασία της καύσης. Προκειμένου όμως ένας κινητήρας να ανταποκριθεί πλέον στα τελευταία ρυθμιστικά πρότυπα (ΗΠΑ 2007+, Ευρώπη 2009+), πρέπει να χρησιμοποιεί προηγμένη τεχνολογία μετεπεξεργασίας καυσαερίων. Επειδή οι περισσότερες συσκευές μετεπεξεργασίας των καυσαερίων είναι πολύ ευαίσθητες σε θείο (ορισμένες από αυτές μπορεί να καταστραφούν από παρατεταμένη έκθεση σε επίπεδα θείου μέχρι και 50 ppm), τα μοντέρνα οχήματα πρέπει να χρησιμοποιούν ντίζελ εξαιρετικά χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (Ultra Low Sulfur Diesel). Τα καύσιμα αυτά επίσημα χαρακτηρίζονται ως S15 κατά ASTM. Ο όρος “ντίζελ εξαιρετικά χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο” μπορεί να αναφέρεται σε διαφορετικά επίπεδα θείου σε διάφορα μέρη του κόσμου. Στην Ευρώπη, ο όρος ULSD αναφέρεται σε καύσιμο ντίζελ που περιέχει λιγότερο από 10 ppm θείου. [4]

Η μείωση της περιεκτικότητας σε θείο γίνεται με κατεργασία του καυσίμου σε μονάδες υδρογονοαποθείωσης, οι οποίες πρέπει να επιτύχουν υψηλούς βαθμούς μετατροπής ώστε το παραγόμενο καύσιμο να πληροί τις αυστηρές προδιαγραφές όσον αφορά το όριο της περιεκτικότητας σε θείο. Η αποθείωση είναι ιδιαίτερα δύσκολη όσο χαμηλότερη είναι η περιεκτικότητα σε θείο του τελικού καυσίμου που πρέπει να επιτευχθεί. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στα τελευταία στάδια της αποθείωσης το θείο πλέον πρέπει να απομακρυνθεί από τα υποκατεστημένα διενζοθειοφαίνια που εμφανίζουν το μικρότερο βαθμό μετατροπής σε ηπιότερες συνθήκες κατεργασίας.

B.2 Υδρογονοεπεξεργασία

B.2.1 Εισαγωγή

Με τον όρο υδρογονοεπεξεργασία ή υδρογονομετατροπή περιγράφονται όλες οι διαφορετικές διεργασίες στις οποίες τα προϊόντα του πετρελαίου αντιδρούν με το υδρογόνο. Περιλαμβάνει την υδρογονοκατεργασία (Hydrotreating) και την υδρογονοπυρόλυση (Hydrocracking). Μια διεργασία υδρογονοκατεργασίας (Hydrotreating) έχει στόχο την αφαίρεση κυρίως θείου, αζώτου και μετάλλων από την τροφοδοσία με τη χρήση υδρογόνου παρουσία καταλύτη χωρίς τη μείωση της περιοχής βρασμού της τροφοδοσίας. Επίσης, ορισμένες φορές είναι επιθυμητός ο κορεσμός των αρωματικών ενώσεων.

Πίνακας B.2.1.1: Τεχνικές υδρογονοεπεξεργασίας [10]

Τροφοδοσία	Ρεύμα	Τεχνικές Υδρογονοεπεξεργασίας	Αφαιρούνται
Νάφθα	Τροφοδοσία Αναμόρφωσης	Υδρογονοεπεξεργασία	S
	LPG	Υδρογονοπυρόλυση	
Ατμοσφαιρικό Gasoil	Diesel	Υδρογονοεπεξεργασία	S, αρωματικά
	Κηροζίνη	Ήπια υδρογονοπυρόλυση	S, αρωματικά
	Νάφθα	Υδρογονοπυρόλυση	
Gasoil κενού	LSFO ²	Υδρογονοεπεξεργασία	S
	Τροφοδοσία FCC	Υδρογονοεπεξεργασία	S, N, μέταλλα
	Diesel	Υδρογονοεπεξεργασία	S, αρωματικά
		Υδρογονοπυρόλυση	
	Κηροζίνη	Υδρογονοεπεξεργασία	S, αρωματικά
	Νάφθα	Υδρογονοεπεξεργασία	S, αρωματικά
Lube Oil	Υδρογονοεπεξεργασία	S, N, αρωματικά	
Υπόλειμμα	LSFO	Υδρογονοεπεξεργασία	S
	Τροφοδοσία FCC	Υδρογονοεπεξεργασία	S ₂ N, CCR ³ , μέταλλα
	Τροφοδοσία Εξανθάκωσης	Υδρογονοπυρόλυση	S, CCR, μέταλλα
	Diesel	Υδρογονοπυρόλυση	

² Low sulphur fuel oil

³ Conradson carbon removal

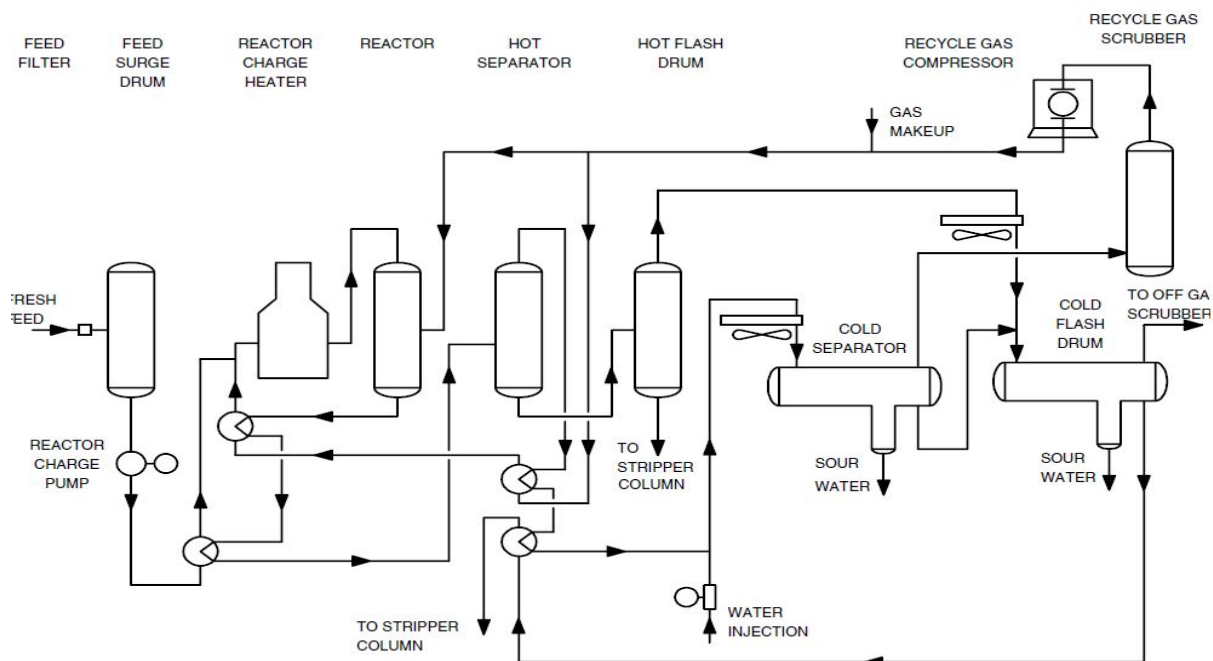
Η διεργασία της υδρογονοπυρόλυσης (Hydrocracking) αποσκοπεί στην καταλυτική πυρόλυση της τροφοδοσίας με σκοπό την μείωση της περιοχής βρασμού και τελικά την μετατροπή του μεγαλύτερου μέρους της τροφοδοσίας σε χαμηλότερης περιοχής βρασμού προϊόντα. Η υδρογονοκατεργασία και η υδρογονοπυρόλυση θέτουν τα δύο όρια του φάσματος και όλες οι διεργασίες που επιτυγχάνουν σημαντική μείωση της περιεκτικότητας σε θείο και άζωτο με μικρή μεταβολή της περιοχής βρασμού ως προς την τροφοδοσία καλούνται με τον ορό υδρογονοεπεξεργασία. Παρακάτω (Πίνακας B.2.1.1) φαίνεται το είδος της διεργασίας υδρογονοεπεξεργασίας που υπόκειται κάποια από τα ρεύματα του διυλιστηρίου. [1] [10] [11]

B.2.2 Υδρογονοκατεργασία

Η Διεργασία

Η καταλυτική υδρογονοκατεργασία είναι μια διεργασία με στόχο την κατά περίπου 90% απομάκρυνση συστατικών όπως θείο, άζωτο, οξυγόνο, μέταλλα από τα κλάσματα πετρελαίου. Η απομάκρυνση του είναι απαραίτητη, διότι διαφορετικά προκαλούνται φθορές στον εξοπλισμό του διυλιστηρίου, στους καταλύτες καθώς επίσης και προβλήματα στην ποιότητα του τελικού προϊόντος. Γι' αυτό το λόγο και η διεργασία αυτή προηγείται άλλων όπως της καταλυτικής αναμόρφωσης, για αποφυγή απενεργοποίησης του καταλύτη, και της υδρογονοπυρόλυσης για περιορισμό θείου και αύξηση απόδοσης. (Πίνακας B.2.1.1). Επίσης η υδρογονοκατεργασία μετατρέπει τις ολεφίνες και τα αρωματικά σε κορεσμένες ενώσεις. [10] [12]

Παρ' όλο που η μία υδρογονοεπεξεργασία μπορεί να έχει διαφορετικούς στόχους (π.χ. αποθείωση, απαζώτωση, κορεσμός ολεφινών κ.λπ.) και χρησιμοποιείται για αρκετά πετρελαϊκά κλάσματα από νάφθα μέχρι και ατμοσφαιρικό υπόλειμμα απόσταξης, πρακτικά όλες οι μονάδες έχουν παρόμοιο διάγραμμα ροής. Ένα τυπικό διάγραμμα ροής μίας μονάδας υδρογονοεπεξεργασίας φαίνεται παρακάτω (Εικόνα B.2.2.1). [13]



Εικόνα B.2.2.1: Τυπικό διάγραμμα ροής μονάδας υδρογονοκατεργασίας [13]

Μια τυπική μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας αποτελείται από τα εξής: εναλλάκτη θερμότητας τροφοδοσίας/εκροών (feed/effluent exchangers), θερμαντήρα αντιδραστήρα (reactor charge heater), τον κυρίως αντιδραστήρα (reactor), συμπυκνωτή προϊόντος αντιδραστήρα (reactor effluent condenser), διαχωριστή προϊόντων (products separator), συμπιεστή αερίου ανακυκλοφορίας (recycle gas compressor), και συμπιεστή αερίου make-up (make-up gas compressors). Κάποιες μονάδες περιλαμβάνουν επίσης φίλτρα τροφοδοσίας (fresh feed filters), διαχωριστή θερμών προϊόντων αντιδραστήρα (reactor effluent hot separator), και διαχωριστή αερίου ανακυκλοφορίας (recycle gas scrubber). [13]

Πριν την είσοδο της τροφοδοσίας στην διεργασία, το ρεύμα φιλτράρεται και προθερμαίνεται με τη βοήθεια του θερμού παραγόμενου προϊόντος της υδρογονοεπεξεργασίας. Στη συνέχεια αναμιγνύεται με υδρογόνο σε συγκεκριμένη πίεση και θερμαίνεται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία πριν εισέλθει στον αντιδραστήρα από την κορυφή. Η καλή ανάμειξη των αντιδρώντων κατά την είσοδο στη διεργασία επηρεάζει σημαντικά την αποτελεσματικότητά της. Στη συνέχεια διάφορες εξώθερμες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα (Πίνακας B.2.2.1) στη ροή κατά μήκος της στερεάς καταλυτικής κλίνης. Το υδρογόνο αντιδρά με την τροφοδοσία προς παραγωγή υδρόθειου, αμμωνίας, κορεσμένων υδρογονανθράκων και ελευθέρων μετάλλων. Αναλόγως την παροχή και το είδος της τροφοδοσίας ενδέχεται να είναι απαραίτητες παραπάνω της μίας καταλυτικές κλίνες ή αντιδραστήρες. Ο ρυθμός της

αντίδρασης εξαρτάται από τη θερμοκρασία του αντιδραστήρα η οποία ρυθμίζεται με τη βοήθεια ανακυκλοφορούμενου αερίου ψύξης. [1] [13]

Κατά την έξοδο πραγματοποιείται έγχυση νερού στο προϊόν με σκοπό την διατήρηση των περιεχόμενων αλάτων σε διαλυμένη μορφή. Το υδρόθειο και η αμμωνία που παράγονται κατά την διεργασία σχηματίζουν άλατα τα οποία κατά την ψύξη μπορεί να στερεοποιηθούν. Το παραγόμενο θερμό προϊόν ψύχεται κατά κύριο λόγο στους εναλλάκτες θερμότητας μεταξύ τροφοδοσίας/προϊόντος και στη συνέχεια με τη βοήθεια αέρα ή νερού. [1] [13]

Στη συνέχεια, το αέριο προϊόν διαχωρίζεται από το υγρό σε μια σειρά δοχείων διαχωρισμού. Το υγρό προϊόν του αντιδραστήρα υδρογονοεπεξεργασίας απογυμνώνεται από το υπολειμματικό υδρόθειο και ελαφρά αέρια σε απογυμνωτή. Το αέριο υφίσταται επεξεργασία για απομάκρυνση του υδρόθειου και ανακυκλώνεται στην τροφοδοσία αφού συμπληρωθεί αέριο (make-up). Η καθαρότητα του ανακυκλοφορούμενου αερίου υδρογόνου είναι σημαντική για την ελαχιστοποίηση απενεργοποίησης του καταλύτη. [1] [13]

Χημεία

Κατά την υδρογονοκατεργασία πραγματοποιούνται οι παρακάτω αντιδράσεις-μετατροπές:

Πίνακας Β.2.2.1: Μετατροπές Υδρογονοκατεργασίας [13]

Διεργασία	Ουσία/Χημική ένωση	Μετατροπή σε
hydro-desulphurization	θείο	υδρόθειο
hydro-denitrogenation	άζωτο	αμμωνία
hydro-demetallation	οργανικά μέταλλα	ελεύθερα μέταλλα
oxygen removal	οξυγόνο	νερό
olefin saturation	ολεφίνες	κορεσμένες ολεφίνες
hydro-dearomatization	αρωματικές ενώσεις	ναφθένια
halides removal	οργανικά αλογονίδια	αλογονίδια υδρογόνου

Να σημειωθεί πως οι τρεις πρώτες μετατροπές πραγματοποιούνται για κάθε είδος τροφοδοσίας παρά το γεγονός ότι κάθε τροφοδοσία έχει διαφορετική περιεκτικότητα στις παραπάνω προσμείξεις. Οι υπόλοιπες 4 μετατροπές ενδέχεται να μην πραγματοποιούνται πάντα. Η ταχύτητα, η θερμοκρασία, η κατανάλωση υδρογόνου και η αποτελεσματικότητα της διεργασίας καθορίζονται από τα εξής:

- Η αποθείωση και ο κορεσμός των ολεφινών αποτελούν τις δύο γρηγορότερες αντιδράσεις
- Ο κορεσμός ολεφινών εκλύει την περισσότερη θερμότητα
- Η απαζώτωση και ο κορεσμός των αρωματικών είναι οι δυσκολότερες αντιδράσεις
- Η κατανάλωση υδρογόνου εξαρτάται από τη θερμοκρασία λειτουργίας [13]

Καταλύτες

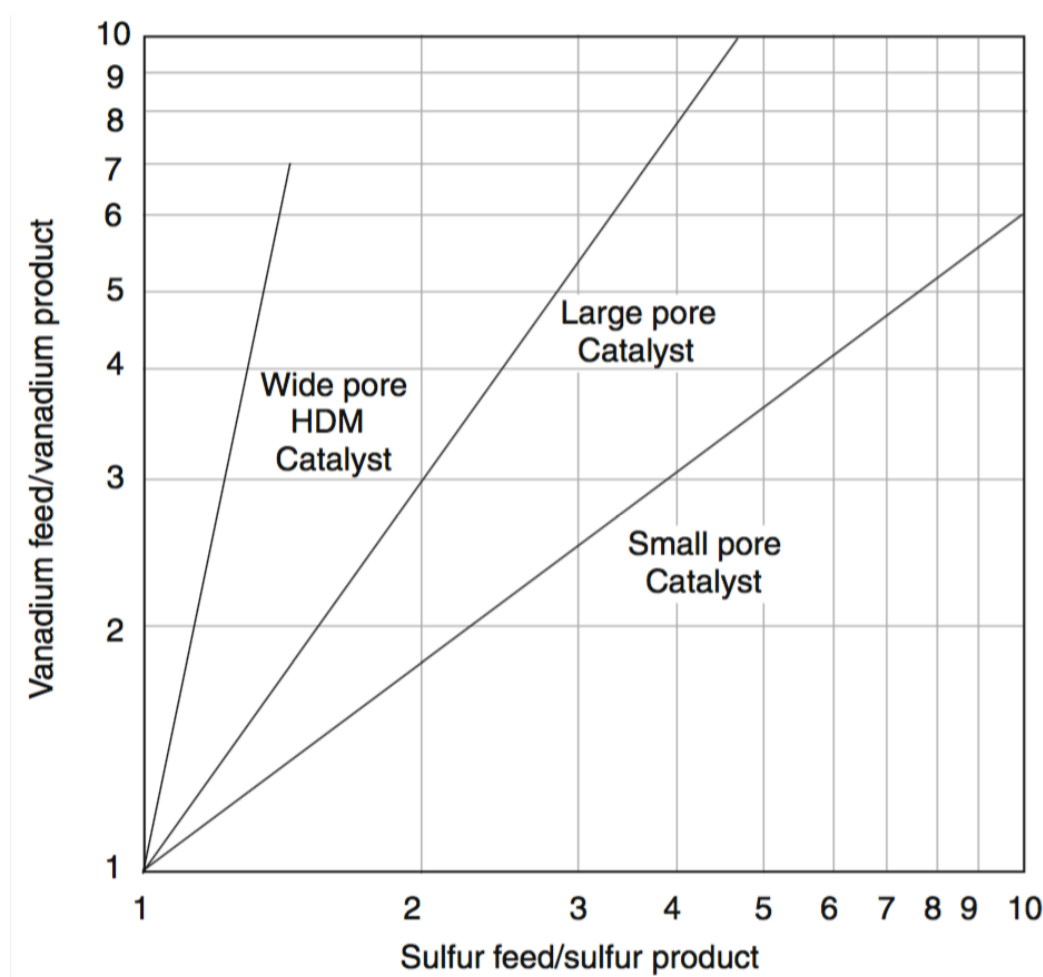
Ο καταλύτης υδρογονοκατεργασίας αποτελείται από φορέα πορώδους αλούμινας εμποτισμένο με συνδυασμούς κοβαλτίου (Co), νικελίου (Ni), μολυβδαινίου (Mo) και βολφραμίου (W). Οι καταλύτες Co-Mo είναι οι πιο δημοφιλείς για την αποθείωση των straight run⁴ κλασμάτων πετρελαίου. Οι καταλύτες Ni-Mo επιλέγονται όταν ο κορεσμός των αρωματικών ενώσεων ή η απομάκρυνση του αζώτου και του θείου είναι δυσκολότερη, ενώ οι Ni-W καταλύτες επιλέγονται μόνο όταν απαιτείται πολύ υψηλή αποτελεσματικότητα στον κορεσμό των αρωματικών. Η απόδοση-αποτελεσματικότητα κάθε καταλύτη παρουσιάζεται παρακάτω (Πίνακας B.2.2.2). Το μέγεθος των πόρων του καταλύτη θα πρέπει να επιλέγεται προσεκτικά: μικρότερο μέγεθος ευνοεί την αποθείωση εις βάρος της υδρογονο-απομετάλλωσης. Στην περίπτωση ενός αντιδραστήρα, που είναι ικανός να προστατεύσει τον κύριο καταλύτη από εναπόθεση μετάλλου, οι καταλύτες με μεγάλους πόρους επιλέγονται και γενικά συνδέονται με υψηλή αποτελεσματικότητα απομετάλλωσης. Η διαφορετική διάμετρος των πόρων του καταλύτη επηρεάζει την ισορροπία μεταξύ υδρογονοαποθείωσης και υδρογονο-απομετάλλωσης (Σχήμα B.2.2.1).

Καταλύτες είναι διαθέσιμοι σε πολλές διαφορετικές συνθέσεις και δραστηριότητες. Οι καταλύτες κοβαλτίου-μολυβδαινίου (Co-Mo) και νικελίου-μολυβδαινίου (Ni-Mo) δηλητηριάζονται δύσκολα και είναι οι πιο ευρέως διαδεδομένοι για υδρογονοαποθείωση από τροφοδοσίες νάφθας μέχρι υπολειμμάτων. Επιπλέον, προωθούν τόσο την απομετάλλωση όσο και την αποθείωση. Όπως φαίνεται παρακάτω (Σχήμα B.2.2.1), ο ρυθμός εναπόθεσης του βαναδίου (απομετάλλωση) σε ένα δεδομένο επίπεδο αποθείωσης είναι συνάρτηση και της δομής των πόρων της μήτρας αλούμινας αλλά και των ειδών των μετάλλων επάνω της. [10]

⁴ κλάσματα που είναι αποκλειστικά προϊόντα απόσταξης (όχι μετατροπής)

Πίνακας Β.2.2.2: Αποτελεσματικότητα καταλυτών [10]

Καταλύτης	Υδρογόνο-αποθείωση	Υδρογόνο-απαζώτωση	Κορεσμός αρωματικών
Co-Mo/Al	εξαιρετική	καλή	ικανοποιητική
Ni-Mo/Al	πολύ καλή	πολύ καλή	καλή
Ni-W/Al	καλή	καλή	εξαιρετική



Σχήμα Β.2.2.1: Σχέση αποθείωσης-απομετάλλωσης συναρτήσει μεγέθους πόρων καταλύτη [10]

Συνθήκες Λειτουργίας

Η θερμοκρασία, ο καταλύτης, η παροχή τροφοδοσίας και η μερική πίεση υδρογόνου αποτελούν τις βασικές μεταβλητές σχεδιασμού της υδρογονοκατεργασίας. Η μερική πίεση του υδρογόνου θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από τη μερική πίεση υδρογονανθράκων. Όσο αυξάνεται η μερική πίεση υδρογόνου τόσο η μετατροπή του θείου και αζωτούχων ενώσεων

αυξάνεται και ο σχηματισμός κωκ μειώνεται. Υψηλότερες θερμοκρασίες αυξάνουν την σταθερά ρυθμού της αντίδρασης και έτσι βελτιώνουν την κινητική της αντίδρασης. Ωστόσο, υπερβολικές θερμοκρασίες θα οδηγήσουν σε θερμική διάσπαση και το σχηματισμό κωκ. Ο υψηλός χρόνος αντιδραστήρα (τ) οδηγεί σε χαμηλότερη αποτελεσματικότητα αλλά σε μικρότερη κατανάλωση υδρογόνου και σε μικρότερη δημιουργία-εναπόθεση κωκ. Παρακάτω (Πίνακας B.2.2.3) φαίνονται τυπικές τιμές των μεταβλητών σχεδιασμού για διαφορετικές τροφοδοσίες. [10]

Πίνακας B.2.2.3: Παράμετροι υδρογονοκατεργασίας για διαφορετικές τροφοδοσίες [10]

Παράμετρος	Νάφθα	Κηροζίνη	Gas oil	VGO	Υπόλειμμα
Περιοχή Βρασμού (°C)	70-180	160-240	230-350	350-550	>550
Θερμοκρασία (°C)	260-300	300-340	320-350	360-380	360-380
Μερ. Πίεση H (bar)	5-10	15-30	15-40	40-70	120-160
Κατανάλωση H (wt%)	0.05-0.1	0.1-0.2	0.3-0.5	0.4-0.7	1,5-2.0
LHSV ⁵ (hr ⁻¹)	4-10	2-4	1-3	1-2	0.15-0.3
Σχέση H ₂ ανά HC (m ³ /m ³)	36-48	36-48	36-48	36-48	12-24

B.2.3 Υδρογονοπυρόλυση

Εισαγωγή

Η υδρογονοπυρόλυση είναι μια ευέλικτη διαδικασία καταλυτικής διύλισης που αναβαθμίζει την τροφοδοσία με την προσθήκη υδρογόνου, αφαιρώντας ακαθαρσίες, και πυρολύοντας την μέχρι να φθάσει ένα επιθυμητό εύρος θερμοκρασίας βρασμού. Η διεργασία απαιτεί τη μετατροπή πολλών διαφορετικών τύπων μορίων και χαρακτηρίζεται από το γεγονός ότι τα προϊόντα έχουν σημαντικά μικρότερο μοριακό βάρος από την τροφοδοσία. Στην διεργασία υποβάλλονται ρεύματα από ατμοσφαιρικό gasoil μέχρι βαρύ gasoil κενού. Τα προϊόντα συνήθως εκτείνονται από βαρύ ντίζελ έως νάφθα. [13]

Αν και η υδρογόνωση είναι μια από τις παλιότερες καταλυτικές διεργασίες της πετρελαϊκής βιομηχανίας, μόνο τα τελευταία χρόνια η καταλυτική υδρογονοπυρόλυση έχει

⁵ LHSV: $\frac{\text{ογκομετρική παροχή στους } 15^{\circ}\text{C} (\text{m}^3/\text{h})}{\text{όγκος καταλύτη} (\text{m}^3)}$

αναπτυχθέν στα διυλιστήρια σε μεγάλο βαθμό. Το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη της υδρογονοπυρόλυσης οφείλεται σε πολλούς παράγοντες, συμπεριλαμβάνοντας τους εξής: (1) η ζήτηση προϊόντων πετρελαίου έχει στραφεί σε πολύ μεγάλο βαθμό προς υψηλής ποιότητας αποστάγματα εις βάρος των υπολειμμάτων, (2) η υψηλή διαθεσιμότητα υδρογόνου (κυρίως στο παρελθόν) από τη λειτουργία των μονάδων καταλυτικής αναμόρφωσης, και (3) ο περιορισμός της περιεκτικότητας των καυσίμων σε θείο και αρωματικά συστατικά των καυσίμων μεταφορών για περιβαλλοντικούς λόγους. [1]

Υπάρχουν αρκετές ρυθμίσεις που μπορούν να γίνουν ώστε το ισοζύγιο προϊόντων να ικανοποιεί τις ανάγκες της αγοράς, αλλά λίγες μόνο διεργασίες έχουν την ευελιξία της καταλυτικής υδρογονοπυρόλυσης. Μερικά από τα πλεονεκτήματα της υδρογονοπυρόλυσης είναι:

- 1) Καλύτερη εξισορρόπηση μεταξύ της παραγωγής βενζίνης και ντίζελ
- 2) Μεγαλύτερη απόδοση σε βενζίνη
- 3) Βελτιωμένο αριθμό οκτάνιου και ευαισθησία της βενζίνης
- 4) Παραγωγή σχετικά υψηλών ποσοστών ισοβουτανίου στο κλάσμα βουτανίου
- 5) Συμπλήρωση της καταλυτικής πυρόλυσης FCC με την αναβάθμιση των βαρέων κλασμάτων πυρόλυσης, αρωματικών, cycle oil, και gasoil πυρόλυσης σε βενζίνη, καύσιμα αεριοθευμένων και ντίζελ [1]

Παρακάτω (Πίνακας B.2.3.1) φαίνονται τα προϊόντα της υδρογονοπυρόλυσης από την αντίστοιχη τροφοδοσία:

Πίνακας B.2.3.1: Προϊόντα της υδρογονοπυρόλυσης ανάλογα την τροφοδοσία [1]

Τροφοδοσία	Προϊόντα
Κηροζίνη	Νάφθα
Ελαφρύ gasoil	Νάφθα και/ή καύσιμο αεριοθευμένων
Βαρύ gasoil	Νάφθα, καύσιμο αεριοθευμένων και/ή diesel
Gasoil κενού	Νάφθα, καύσιμο αεριοθευμένων, diesel, λιπαντικά
FCC LCO	Νάφθα
FCC HCO	Νάφθα και/ή μεσαία αποστάγματα
LCO Εξανθράκωσης	Νάφθα και/ή μεσαία αποστάγματα
HGO Εξανθράκωσης	Νάφθα και/ή μεσαία αποστάγματα

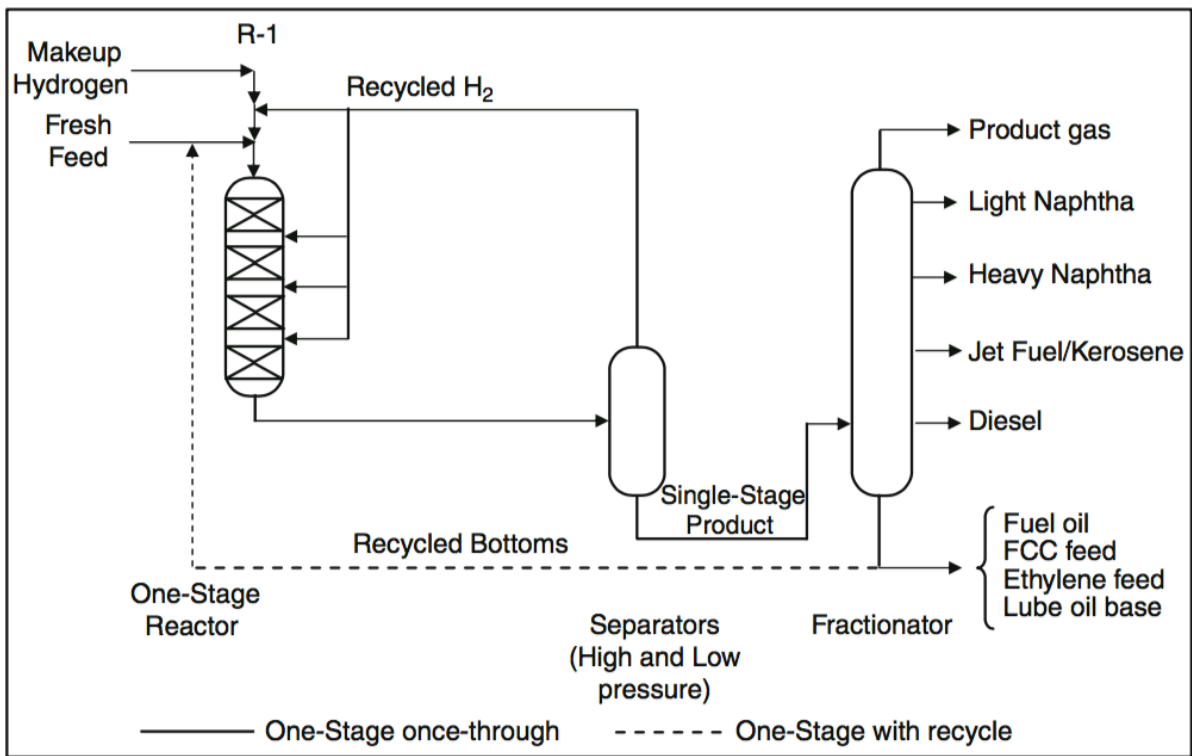
Η Διεργασία

Οι διεργασίες υδρογονοπυρόλυσης χωρίζονται σε 2 υποκατηγορίες: σε αυτές του ενός και σε εκείνες των δύο σταδίων. Και στις δύο περιπτώσεις, η τροφοδοσία αρχικά αναμιγνύεται με υδρογόνο και προθερμαίνεται στη θερμοκρασία της αντίδρασης με τη βοήθεια εναλλακτών θερμότητας και ενός θερμαντήρα. Στη συνέχεια, η τροφοδοσία, αφού εισέλθει στο τμήμα του αντιδραστήρα, κινείται προς τα κάτω διαμέσου του καταλύτη όπου και πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις υδρογονοκατεργασίας και υδρογονοπυρόλυσης. [13]

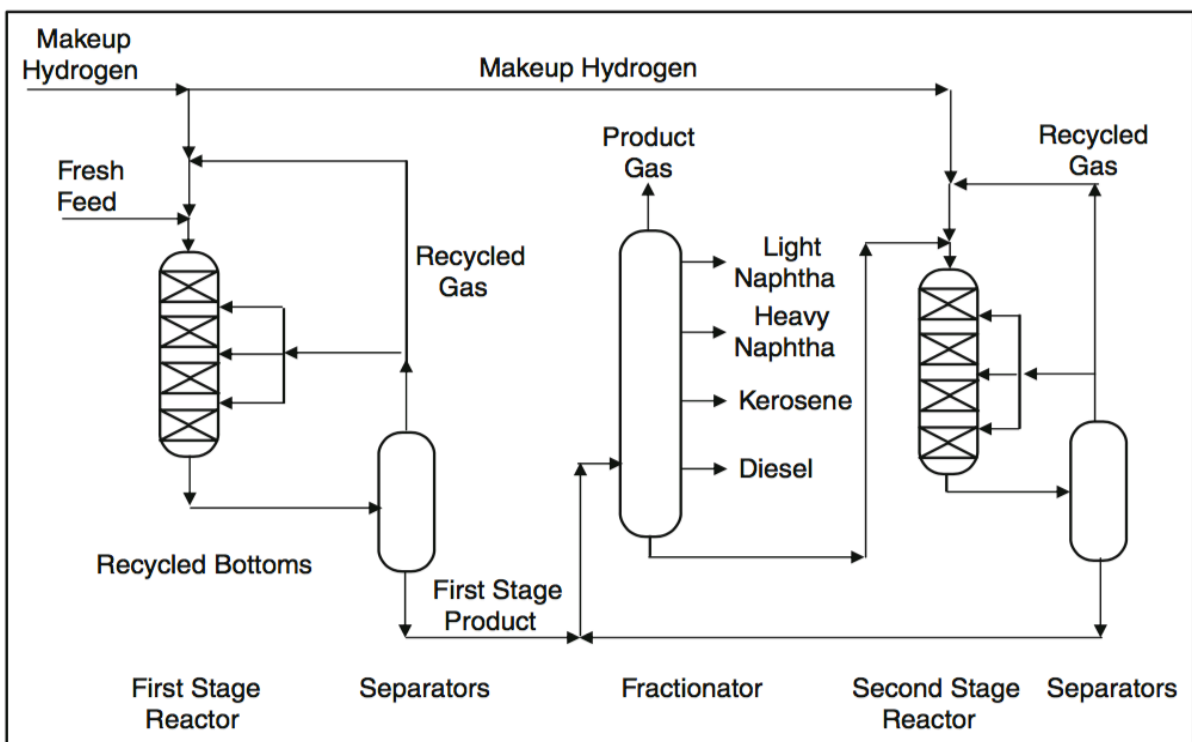
Οι δύο διεργασίες μπορούν μάλιστα να πραγματοποιούνται είτε στον ίδιο αντιδραστήρα είτε σε διαφορετικούς με τη χρήση κατάλληλου καταλύτη. Διεργασίες ενός σταδίου χρησιμοποιούνται κυρίως για παραγωγή προϊόντων μεσαίου σημείου βρασμού από vacuum gas oil, όπου επιθυμητός βαθμός μετατροπής δεν είναι πάνω από 60%. Η επίτευξη μεγαλύτερης μετατροπής είναι δυνατή μόνο στην περίπτωση που απαιτείται μικρή μείωση του μοριακού βάρους της τροφοδοσίας. [12] [13]

Η εκροή του αντιδραστήρα περνά μέσα από μια σειρά διαχωριστών όπου ανακτάται το υδρογόνο και μαζί με την τροφοδοσία υδρογόνου (make-up), ανακυκλώνεται στον αντιδραστήρα. Το υγρό προϊόν οδηγείται επίσης σε διαχωριστή, όπου τα τελικά προϊόντα διαχωρίζονται από μη μετατραπέν τμήμα της τροφοδοσίας. Σε μονάδες σχεδιασμένες χωρίς ανακυκλοφορία, το διαχωρισμένο πλέον τμήμα της τροφοδοσίας το οποίο δεν έχει μετατραπεί στο επιθυμητό προϊόν απομακρύνεται, ενώ σε εκείνες που είναι σχεδιασμένες να λειτουργούν με ανακυκλοφορία, το ρεύμα αυτό επανατροφοδοτείται στον αντιδραστήρα (Εικόνα B.2.3.1). [13] [12]

Όπως προαναφέρθηκε η υδρογονοπυρόλυση πραγματοποιείται και ως διεργασία δύο σταδίων συνήθως για την μετατροπή βαριάς τροφοδοσίας (Εικόνα B.2.3.2). Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η υδρογονοκατεργασία και ένα τμήμα της υδρογονοπυρόλυσης. Στη συνέχεια η εκροή του πρώτου σταδίου οδηγείται σε διαχωριστή και το τμήμα της το οποίο δεν μετατράπηκε διαχωρίζεται και χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία του δεύτερου σταδίου. Το γεγονός ότι το εισερχόμενο ρεύμα στο δεύτερο στάδιο είναι απαλλαγμένο από προσμίξεις θείου, αζώτου κλπ. επιτρέπει την χρήση ειδικών καταλυτών οι οποίοι θα δηλητηριάζονταν σε περίπτωση παρουσίας θείου. Κατά αντιστοιχία η εκροή του δεύτερου σταδίου οδηγείται σε διαχωριστή και το τμήμα της εκροής που δεν μετατράπηκε οδηγείται στην τροφοδοσία του πρώτου σταδίου. [13] [12] [10]



Εικόνα Β.2.3.1: Διάγραμμα ροής υδρογονοπυρόλυσης ενός σταδίου με ή χωρίς ανακυκλοφορία [10]



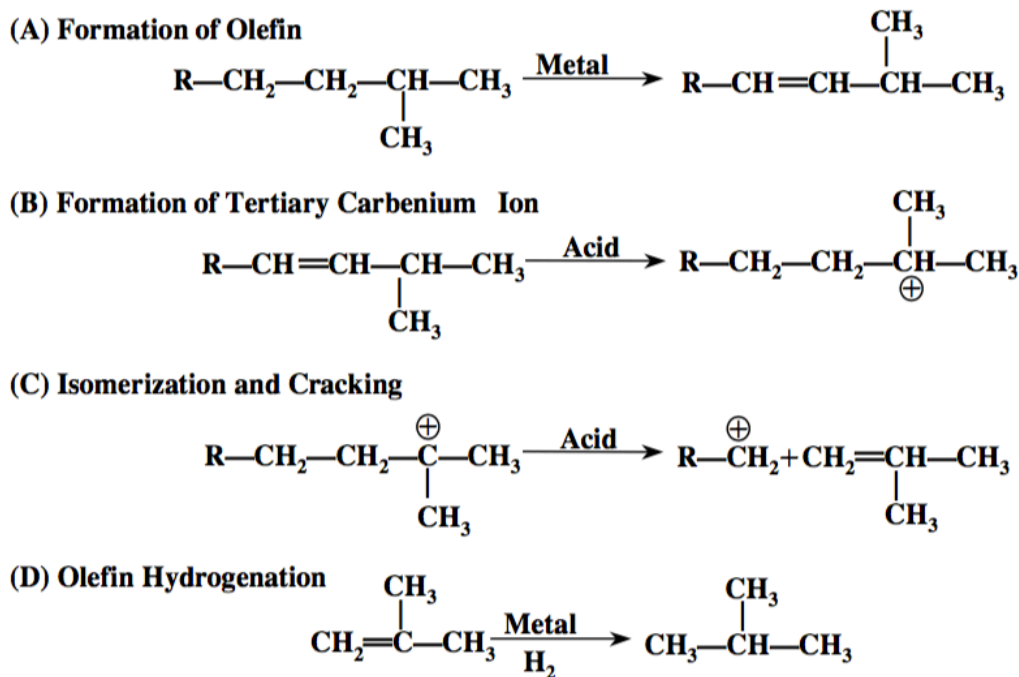
Εικόνα Β.2.3.2: Διάγραμμα ροής υδρογονοπυρόλυσης δύο σταδίων [10]

Χημεία

Όπως έχει προαναφερθεί η υδρογονοπυρόλυση έχει σκοπό τη μετατροπή της βαριάς τροφοδοσίας σε προϊόντα μικρότερου μοριακού βάρους. Επίσης αφαιρεί το περιεχόμενο θείο και άζωτο και στοχεύει στον κορεσμό ολεφινών και αρωματικών. Το στοιχειακό θείο μετατρέπεται σε υδρόθειο, το άζωτο σε αμμωνία και το οξυγόνο σε νερό. Οι αντιδράσεις στην υδρογονοπυρόλυση μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες: στις επιθυμητές και ανεπιθύμητες. Στις επιθυμητές κατατάσσονται οι αντιδράσεις υδρογονοκατεργασίας, κορεσμού και πυρόλυσης. Ανεπιθύμητες αντιδράσεις είναι εκείνες που οδηγούν σε δηλητηρίαση του καταλύτη καθώς και εκείνες που παράγουν κωκ. Οι αντιδράσεις υδρογονοκατεργασίας έχουν περιγραφεί στο κεφάλαιο υδρογονοκατεργασίας. Οι αντιδράσεις της υδρογονοπυρόλυσης θα περιγραφούν παρακάτω. [13]

Ο μηχανισμός αυτών των αντιδράσεων αποτελείται από δύο στάδια. Τέτοιοι μηχανισμοί απαιτούν δύο διακριτά στάδια στον καταλύτη με σκοπό το κάθε στάδιο της αντίδρασης να καταλύεται ξεχωριστά κατά την πορεία της. Το πρώτο στάδιο είναι αυτό της όξινης δράσης στο οποίο πραγματοποιείται η πυρόλυση και ο ισομερισμός, ενώ το δεύτερο είναι αυτό της δράσης του μετάλλου στο οποίο πραγματοποιείται ο σχηματισμός των ολεφινών και η υδρογόνωση. Η αντίδραση της πυρόλυσης απαιτεί θερμότητα, αλλά η αντίδραση υδρογόνωσης παράγει θερμότητα. Τελικά, πραγματοποιώντας το συνολικό ισοζύγιο ενέργειας αποδεικνύεται πως υπάρχει περίσσεια ενέργειας στο σύστημα. Μάλιστα οι αντιδράσεις εξαρτώνται από την κατανάλωση υδρογόνου ακριβώς όπως και στην υδρογονοκατεργασία. [13]

Η μηχανισμός υδρογονοπυρόλυσης ξεκινά με την παραγωγή μιας ολεφίνης η κυκλοολεφίνης στο μεταλλικό τμήμα του καταλύτη. Στη συνέχεια στο όξινο τμήμα προστίθεται ένα πρωτόνιο στην παραχθείσα ολεφίνη και έτσι παράγεται ένα ιόν καρβενίου, το οποίο και πυρολύεται προς παραγωγή ενός μικρότερου καρβενίου – ολεφίνης. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται συνεχώς και έτσι παράγονται όλο και μικρότερα προϊόντα. Η αντίδραση μπορεί βέβαια να σταματήσει και μετά το πέρας του πρώτου σταδίου απομακρύνοντας ένα πρωτόνιο από το ιόν καρβενίου σχηματίζοντας έτσι μια ολεφίνη σε μία όξινη θέση και στη συνέχεια παράγοντας μία κορεσμένη ολεφίνη σε μια μεταλλική θέση.



Εικόνα Β.2.3.3: Αντιδράσεις υδρογονοπυρόλυσης [13]

Παραπάνω (Εικόνα Β.2.3.3) φαίνονται βήμα βήμα τα στάδια της υδρογονοπυρόλυσης. Όπως προαναφέρθηκε η αντίδραση ξεκινά με την παραγωγή μιας ολεφίνης και την μετατροπή της σε ιόν καρβενίου. Στη συνέχεια το ιόν συνήθως ισομερίζεται με σκοπό την παραγωγή ενός πιο σταθερού τριτοταγούς ιόντος. Η αντίδραση πυρόλυσεως λαμβάνει χώρα σε ένα δεσμό β⁶ του φορτισμένου ιόντος καρβενίου. Τα ιόντα καρβενίου μπορούν να αντιδρούν με τις ολεφίνες και να μεταφέρεται φορτίο από το ένα στο άλλο. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να μεταφέρεται φορτίο από έναν μικρότερο σε έναν μεγαλύτερο υδρογονάνθρακα. Τέλος, ο μηχανισμός ολοκληρώνεται με την υδρογόνωση των ολεφινών. [13]

Η υδρογονοπυρόλυση αποτελεί έναν επιλεκτικό μηχανισμό αντιδράσεων, ο οποίος πραγματοποιείται ευκολότερα στις παραφίνες μεγαλύτερου μεγέθους. Αυτό οφείλεται εν μέρει στην επίτευξη μίας πιο σταθερής κατάστασης-ισορροπίας η οποία ευνοεί την παραγωγή μεγαλύτερων ολεφινών. Το ιόν καρβενίου σταδιακά προκαλεί εκτεταμένο ισομερισμό των προϊόντων κυρίως όταν αυτά είναι α-μέθυλο ισομερή, λόγω της αυξημένης σταθερότητας των τριτοταγών ιόντων. Τέλος, η παραγωγή υδρογονανθράκων με από ένα έως τρεις άνθρακες

⁶ Η θέση β είναι ο δεύτερος δεσμός από το ιοντικό φορτίο

είναι χαμηλή λόγω του ότι τα ελαφρά αυτά αέρια συμβάλλουν στο σχηματισμό των ανεπιθύμητων πρωτοταγών και δευτεροταγών διαμορφώσεων των ιόντων καρβενίου. [13]

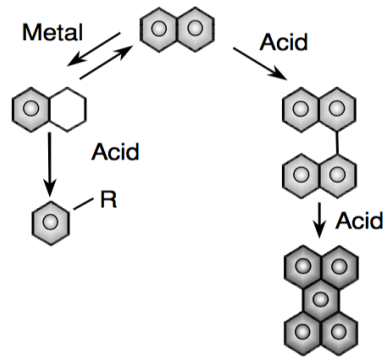
Εκτός από την υδρογονοκατεργασία και την υδρογονοπυρόλυση, κατά τη διεργασία αρκετές άλλες αντιδράσεις πραγματοποιούνται. Κάποιες από αυτές είναι ο κορεσμός αρωματικών, ο σχηματισμός πολυαρωματικών (PNA) και ο σχηματισμός κωκ. Κορεσμός αρωματικών πραγματοποιείται και στην υδρογονοκατεργασία αλλά και στην υδρογονοεπεξεργασία. Αυτή είναι η μόνη αντίδραση της οποίας η χημική ισορροπία περιορίζεται με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα κατά το τέλος της ζωής του καταλύτη.

Πίνακας B.2.3.2: Βασικά θερμοδυναμικά στοιχεία αντιδράσεων υδρογονοπύρωσης [13]

Αντίδραση	Ισορροπία	Είδος Αντίδρασης
Σχηματισμός Ολεφινών	Μη ευνοϊκή αλλά όχι περιοριστική	Ενδόθερμη
Κορεσμός Αρωματικών	Μη ευνοϊκή σε υψηλή θερμοκρασία	Εξώθερμη
Πυρόλυση	Ευνοϊκή	Ενδόθερμη
Υδρογονοαποθείωση	Ευνοϊκή	Εξώθερμη
Υδρογονοαπαζώτωση	Ευνοϊκή	Εξώθερμη

Όπως είναι επόμενο, κατά το τέλος της ζωής του καταλύτη (λόγω απενεργοποίησης και εναπόθεσης κωκ) η θερμοκρασία λειτουργίας πρέπει να αυξηθεί με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιείται πλήρης κορεσμός ολεφινών. [13]

Παραπάνω (Πίνακας B.2.3.2) φαίνονται τα βασικά θερμοδυναμικά στοιχεία των βασικών αντιδράσεων υδρογονοπυρόλυσης. Γενικά από θερμοδυναμικής άποψης οι περισσότερες αντιδράσεις (πυρόλυσης, αποθείωσης, απαζώτωσης) ευνοούνται σε τυπικές συνθήκες λειτουργίας. Όσον αφορά την πυρόλυση, το πρώτο στάδιο της το οποίο είναι η παραγωγή ολεφινών ευνοείται κάτω από τις συνθήκες υψηλής μερικής πίεσης υδρογόνου.



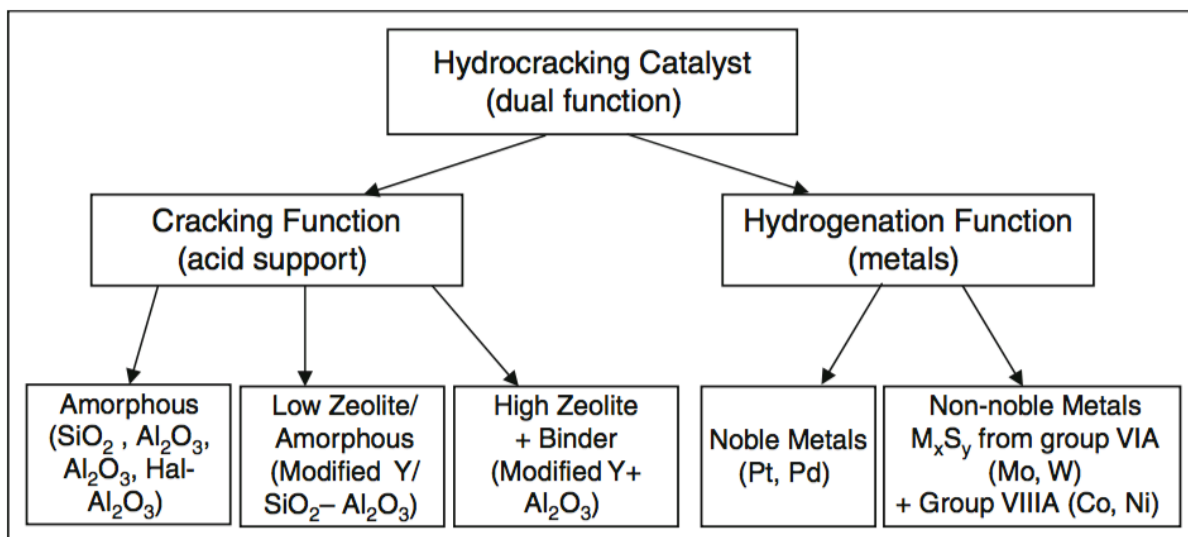
Εικόνα Β.2.3.4: Πιθανές αντιδράσεις που μπορούν να πραγματοποιηθούν με PNA [13]

Αντίθετα, η αφαίρεση του υδρογόνου από τα μικρά αλκάνια δεν ευνοείται. Παρ' όλ' αυτά, η συγκέντρωση των ολεφινών και κυκλοολεφινών είναι επαρκώς υψηλή, και η μετατροπή αυτών των ενδιάμεσων σε ιόντα καρβενίου είναι επαρκώς γρήγορη. Έτσι δεν περιορίζεται η αποτελεσματικότητα της διεργασίας από τα επίπεδα ολεφινών ισορροπίας. [13]

Το ρεύμα τροφοδοσίας μια μονάδας υδρογονοπυρόλυσης περιέχει και πολυπυρηνικές ενώσεις (PNA), οι οποίες είναι ενώσεις με περισσότερους των δυο δακτυλίους. Μια τυπική τροφοδοσία περιέχει τέτοιες ενώσεις με μέχρι και 7 δακτυλίους. Ο σχηματισμός PNA είναι σημαντική αλλά και ανεπιθύμητη αντίδραση. Στην (Εικόνα Β.2.3.4) φαίνονται οι 2 διαφορετικές πορείες που μπορεί να ακολουθήσει μια τέτοια ουσία στον αντιδραστήρα. Μία επίπτωση της λειτουργίας ενός αντιδραστήρα υδρογονοπυρόλυσης με ανακυκλοφορία, του ρεύματος που δεν μετατράπηκε κατά την διεργασία, είναι ο σχηματισμός PNA με περισσότερους των 7 δακτυλίων. Αυτές οι ενώσεις δημιουργούν προβλήματα φράσσοντας τον εξοπλισμό ή απενεργοποιώντας τον καταλύτη όταν εναποτίθενται στην επιφάνεια του σε μορφή κωκ. [13]

Καταλύτες

Οι καταλύτες υδρογονοπυρόλυσης έχουν δύο λειτουργίες: μία πυρόλυσης και μία υδρογόνωσης-αφυδρογόνωσης (Εικόνα Β.2.3.5).



Εικόνα Β.2.3.5: Κατάταξη καταλυτών υδρογονοπυρόλυσης [10]

Έτσι, οι αντιδράσεις πυρόλυσης καταλύονται με όξινη υποστήριξη, ενώ η αντιδράσεις υδρογόνωσης-αφυδρογόνωσης καταλύονται από ενεργά μέταλλα. Το όξινο τμήμα του καταλύτη μπορεί να είναι:

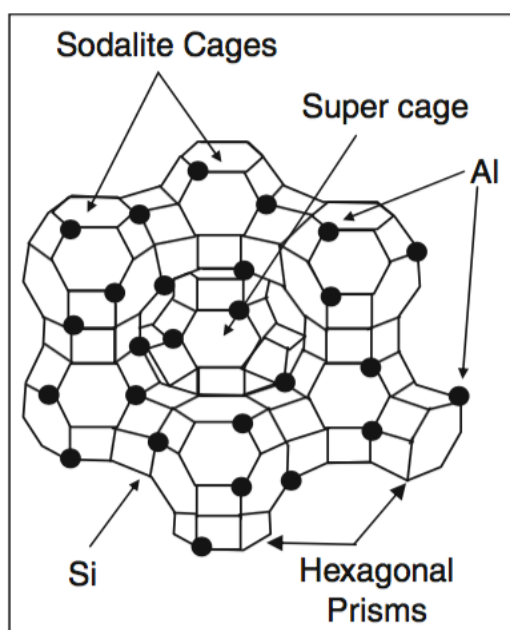
- 1) άμορφα οξείδια (π.χ. σίλικα-αλούμινα)
- 2) κρυσταλλικό ζεόλιθο (κυρίως τροποποιημένο Y ζεόλιθο) μαζί με συνδετικό υλικό-φορέα (π.χ. αλούμινα)
- 3) ένα μίγμα κρυσταλλικού ζεόλιθου και άμορφων οξειδίων

Τα μέταλλα που παρέχουν τη λειτουργία υδρογόνωσης-αφυδρογόνωσης μπορεί να είναι ευγενή μέταλλα (παλλάδιο, πλατίνα) ή μη-ευγενή σουλφίδια μετάλλων της Ομάδας VI.A του περιοδικού πίνακα (μολυβδαίνιο, βολφράμιο) και της ομάδας VIII.A (κοβάλτιο, νικέλιο). Τα μέταλλα αυτά καταλύουν την υδρογόνωση της τροφοδοσίας, καθιστώντας το ρεύμα πιο δραστικό για πυρόλυση. Επίσης, συμβάλλουν στη μείωση του ποσοστού παραγωγής κωκ και στην εκκίνηση της πυρόλυσης με το σχηματισμό ενός ενδιάμεσου ολεφίνης μέσω αφυδρογόνωσης. Η αναλογία μεταξύ των δύο λειτουργιών του καταλύτη (πυρόλυση και υδρογόνωση) ρυθμίζεται με σκοπό τη βελτιστοποίηση της δραστηριότητας και της εκλεκτικότητας. Η δραστηριότητα των διαφορετικών συστατικών των καταλυτών υδρογόνωσης και πυρόλυσης παρουσιάζεται παρακάτω (Πίνακας Β.2.3.3). [10]

Πίνακας Β.2.3.3: Δραστικότητα καταλυτών υδρογόνωσης & πυρόλυσης [10]

Λειτουργία υδρογόνωσης	Co/Mo	Ni/Mo	Ni/W	Py(Pd)
	x	xx	xxx	xxxx
Λειτουργία πυρόλυσης	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ -Hal	SiO ₂ - Al ₂ O ₃	Ζεόλιθος
	x	xx	xxx	xxxx

Μέχρι και σήμερα, για διεργασίες που αποσκοπούν στην μεγιστοποίηση παραγωγής μεσαίων αποσταγμάτων ή μετατροπή σε λιπαντικά, χρησιμοποιούνται άμορφοι καταλύτες σίλικας-αλούμινας. Τέτοιοι καταλύτες χρησιμοποιούνται για υδρογονοπυρόλυση ρευμάτων από FCC (καταλυτική πυρόλυση) cycle oil η FCC gas oil. Για την υδρογονοπυρόλυση υπολειμμάτων χρησιμοποιούνται άμορφοι καταλύτες υδρογονοπυρόλυσης, καθώς επίσης ειδικά σχεδιασμένοι καταλύτες υδρογονοκατεργασίας και καταλύτες που περιέχουν σίδηρο. [10]



Εικόνα Β.2.3.6: Μορφή καταλύτη Y ζεόλιθου [10]

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την ήπια υδρογονοπυρόλυση έχουν σύνθεση παρόμοια με εκείνη των καταλυτών υδρογονοκατεργασίας. Αποτελούνται από μη-ευγενή μέταλλα των ομάδων VI και VIII σε φορέα γ-αλούμινας. Τέτοια μέταλλα είναι τα σουλφίδια των: κοβάλτιου, νικελίου, μολυβδαίνιου, βολφραμίου. Κάτω από ήπιες συνθήκες διεργασίας, κατάλληλοι μπορούν να θεωρηθούν και οι καταλύτες υδρογονοπυρόλυσης τροφοδοσίας gas oil. Καταλύτες κατάλληλοι για αποπαραφίνωση (Dewaxing) συνήθως αποτελούνται από ένα μέταλλο υδρογόνωσης (Pt, Pd, Ni) στηριζόμενο σε ζεόλιθο μεσαίου πόρου (π.χ. ZSM-5) σε φορέα συνήθως αλούμινας. Ένας τέτοιος καταλύτης ζεόλιθου τύπου Y φαίνεται στο (Εικόνα

B.2.3.6). Τα μόρια κατευθύνονται μέσα στους κλωβούς όπου και έρχονται σε στενή επαφή και αντιδρούν. [10]

Η σύνθεση του καταλύτη υδρογονοπυρόλυσης εξαρτάται από τις τελικές απαιτήσεις του προϊόντος και το είδος της διεργασίας (ένα ή δύο στάδια). Μια κατευθυντήρια γραμμή της σύνθεσης καταλυτών παρουσιάζεται παρακάτω (Πίνακας B.2.3.4). Στο πρώτο στάδιο μιας διεργασίας δύο σταδίων, ένας καταλύτης υδρογόνωσης χρησιμοποιείται συνήθως για αποθείωση, υδροαπαζώτωση και κορεσμό αρωματικών. Στο δεύτερο στάδιο ο καταλύτης χρησιμοποιείται για υδρογονοπυρόλυση και ισομερισμό. Παρακάτω (Πίνακας B.2.3.5) φαίνονται οι τύποι των καταλυτών που χρησιμοποιούνται για την ήπια και υψηλή υδρογονοπυρόλυση μαζί με καταλύτες FCC και υδρογονοκατεργασίας. [10]

Πίνακας B.2.3.4: Είδη καταλυτών ανάλογα το είδος της υδρογονοπυρόλυσης [14]

Στόχος διεργασίας	Είδος διεργασίας (# σταδίων)	Λειτουργία υδρογόνωσης			Όξινη λειτουργία	
		Pd	Ni-Mo	Ni-W	Υ ζεόλιθος	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (άμορφος)
Μεγ. Νάφθας	Ένα	xxx	x	x	xxx	
Μεγ. Νάφθας	Δύο	xxx			xxx	
Μεγ. Κηροζίνης	Ένα		xxx	x	xxx	
Μεγ. Κηροζίνης	Δύο	x	x	x	x	x
Μεγ. Ντίζελ	Ένα		x	x	x	x
Μεγ. Ντίζελ	Δύο		x	x		x
Μεγ. Lube oil	Ένα		x	x	x	x

Πίνακας Β.2.3.5: Καταλύτες που χρησιμοποιούνται για επεξεργασία gas oil κενού [10]

Υδρογονοπυρόλυση υψηλής μετατροπής	Δι-λειτουργική	A	Άμορφη síλικά – αλούμινα, Ζεόλιθος
		H	Pd, Pt, Ni (Co), Mo (W)
Ήπια υδρογονοπυρόλυση	Μονο-λειτουργική ή δι-λειτουργική	A	Άμορφη síλικά – αλούμινα, Αλούμινα
		H	Ni (Co), Mo (W)
Καταλυτική πυρόλυση (FCC)	Μονο-λειτουργική	A	Ζεόλιθος+ , Άμορφη síλικά – αλούμινα
Υδρογονοκατεργασία	Μονο-λειτουργική	H	Ni (Co), Mo (W)

A: λειτουργία οξέως H: λειτουργία υδρογόνωσης

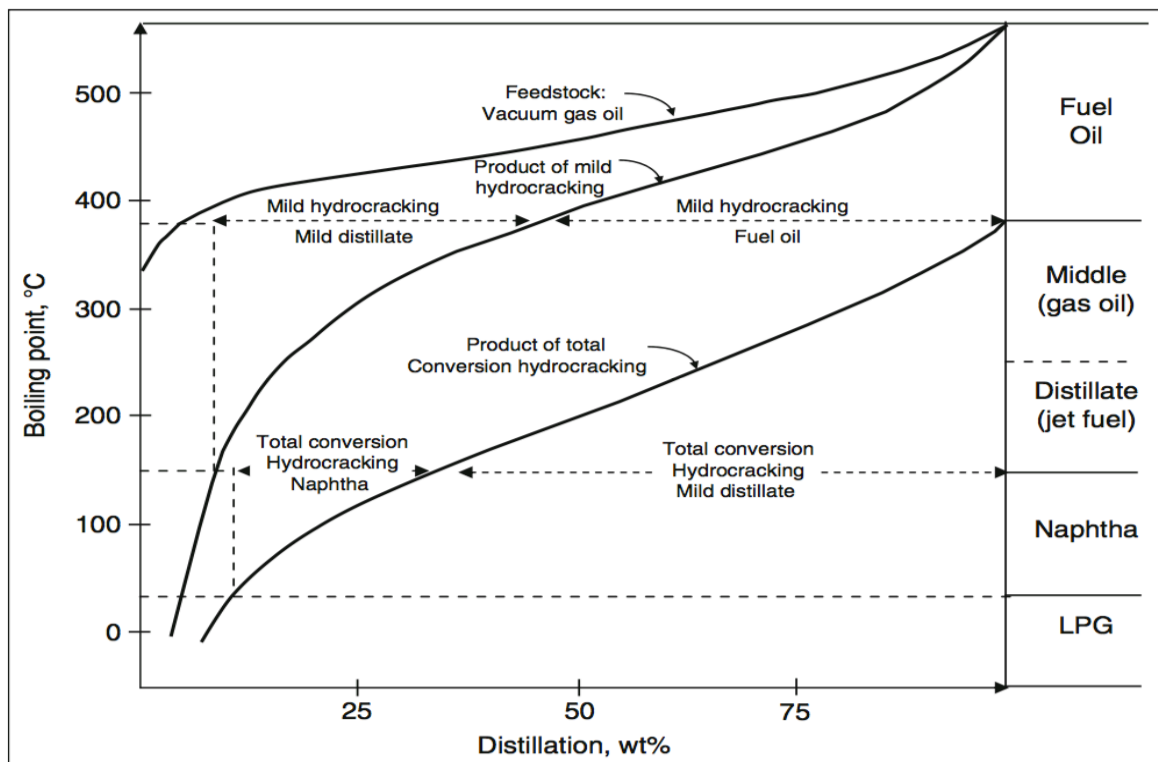
Συνθήκες (Ισχύς-Επίπεδο) Υδρογονοπυρόλυσης

Υπάρχουν δύο επίπεδα υδρογονοπυρόλυσης: το ήπιο και το συμβατικό. Στην ήπια υδρογονοπυρόλυση η διαδικασία διεξάγεται σε λιγότερο έντονες συνθήκες παρόμοιες με αυτές της υδρογονοκατεργασίας. Μια σύγκριση των δύο τύπων υδρογονοκατεργασίας γίνεται παρακάτω (Πίνακας Β.2.3.6). Η ήπια υδρογονοπυρόλυση πραγματοποιείται σε ένα αντιδραστήρα (ενός σταδίου) χωρίς ανακύκλωση.

Πίνακας Β.2.3.6: Σύγκριση συνθηκών λειτουργίας υδρογονοπυρόλυσης-υδρογονοκατεργασίας [15]

Συνθήκες Λειτουργίας	Υδρογονοκατεργασία	Ήπια υδρογονοπυρόλυση	Συμβατική υδρογονοπυρόλυση
Μετατροπή	-	20-70	70-100
Πίεση H ₂ (bar)	25-50	35-70	85-140
Παροχή H ₂ (L/min)	300	300-100	1000-2000
Θερμοκρασία (°C)	360-400	350-440	350-450
LHSV (h ⁻¹)	0,5-2,5	0,3-1,5	0,5-2,0
Καταλύτες			
Υδρογόνωση (μέταλλο)	Co/Mo Ni/Mo	Ni/Mo Co/Mo	Ni/Mo Ni/W Pd
Φορέας	Αλούμινα	Αλούμινα	Si-Al
Πυρόλυση (οξύ)	-	Si-Al	Ζεόλιθος

Τα κύρια χαρακτηριστικά αυτής της διεργασίας είναι η παραγωγή σε υψηλή απόδοση υπολείμματος fuel oil⁷ και η εξοικονόμηση υδρογόνου. Η διεργασία λειτουργεί με σχεδόν το ήμισυ της πίεσης του υδρογόνου σε σχέση με μια διεργασία συμβατικής υδρογονοπυρόλυσης. Μια σύγκριση των προϊόντων κάθε διαδικασίας φαίνεται στην (Εικόνα B.2.3.7). [10]



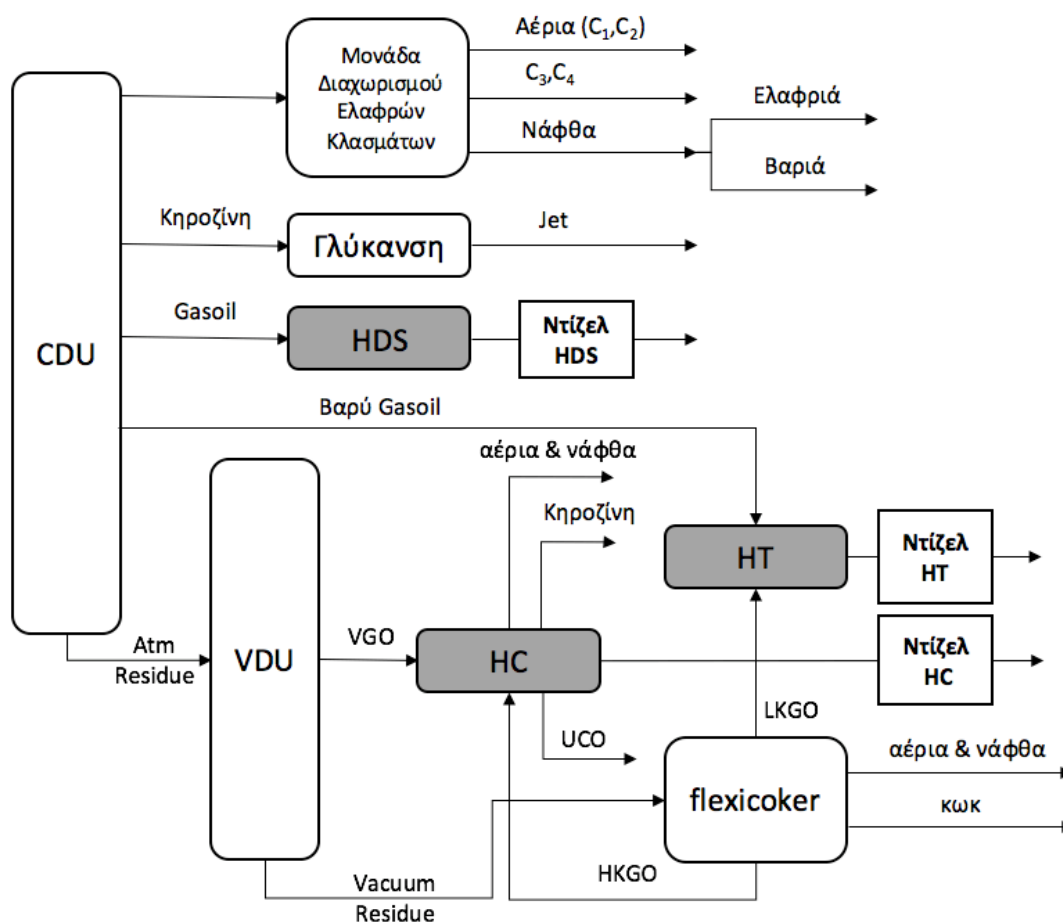
Εικόνα B.2.3.7: Σύγκριση προϊόντων ήπιας-συμβατικής υδρογονοπυρόλυσης [15]

⁷ το πιο βαρύ κλάσμα που μπορεί παραχθεί και να χρησιμοποιηθεί από το αργό πετρέλαιο

C Πειραματική Διαδικασία

C.1 Εισαγωγή

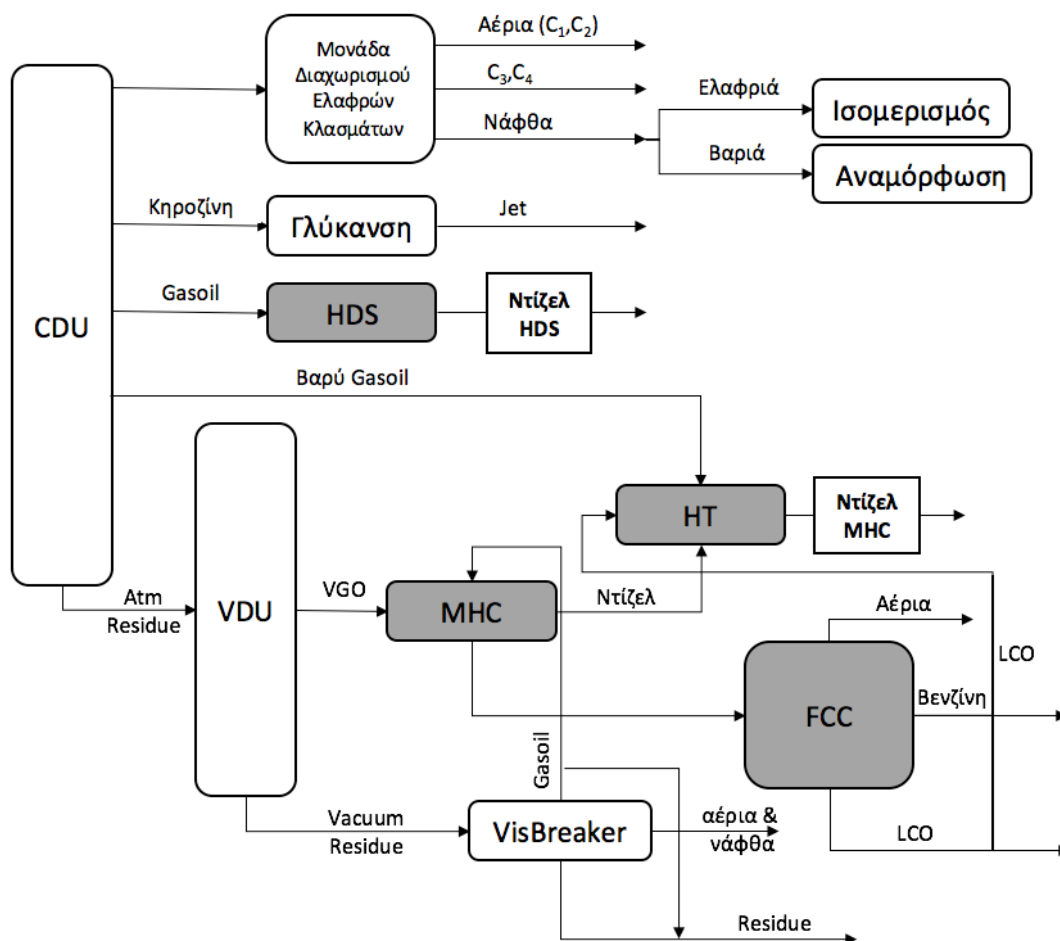
Στη συνέχεια πραγματοποιείται αναλυτική επεξήγηση της πειραματικής διαδικασίας και του τρόπου διεξαγωγής των μετρήσεων. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν πέντε διαφορετικά δείγματα: τρία από το διυλιστήριο Ελευσίνας των ΕΛΠΕ και δύο από το διυλιστήριο της Motor Oil. Τα δείγματα των ΕΛΠΕ προέρχονται από τις μονάδες υδρογονοκατεργασίας, υδρογονοπυρόλυσης και υδρογονοαποθείωσης. Στη συνέχεια θα ονομάζονται για συντομία ΕΛΠΕ HT, ΕΛΠΕ HC και ΕΛΠΕ HDS αντίστοιχα. Τα δείγματα της Motor Oil προέρχονται από την υδρογονοκατεργασία και την ήπια υδρογονοπυρόλυση, και στη συνέχεια θα ονομάζονται για συντομία MOH HDS και MOH MHC αντίστοιχα.



Σχήμα B.2.3.1: Διάγραμμα ροής ΕΛΠΕ Ελευσίνας

Στο (Σχήμα Β.2.3.1) φαίνεται ένα συνοπτικό διάγραμμα ροής του διυλιστηρίου της Ελευσίνας επικεντρωμένο στις διεργασίες από τις οποίες λήφθηκαν τα δείγματα. Το δείγμα HDS αφορά το ρεύμα εξόδου της μονάδας υδρογονοαποθείωσης του straight run gasoil. Η μονάδα λειτουργεί σε πίεση 40kg/m^2 (ή περίπου 39bar). Το HC αναφέρεται στο ρεύμα εξόδου της μονάδας υδρογονοπυρόλυσης, η οποία δέχεται ως εισροές gasoil κενού (VGO) και βαρύ gasoil εξανθράκωσης (HKGO) το οποίο προέρχεται από την μονάδα εξανθράκωσης (Flexicoker). Η μονάδα λειτουργεί στα 175kg/m^2 (ή περίπου 171bar). Τέλος, το δείγμα HT λήφθηκε από την εκροή της μονάδας υδρογονοκατεργασίας. Η μονάδα αυτή λειτουργεί με εισροές βαρύ straight run gasoil και ελαφρύ gasoil εξανθράκωσης (LKGO) που αποτελεί προϊόν της εξανθράκωσης. Η πίεση λειτουργίας της μονάδας είναι 70kg/m^2 (ή περίπου $68,5\text{ bar}$).

Το επόμενο (Σχήμα Β.2.3.2) παρουσιάζει ένα συνοπτικό διάγραμμα ροής του διυλιστηρίου της Motor Oil, επικεντρωμένο στις διεργασίες από τις οποίες λήφθηκαν δείγματα.



Σχήμα Β.2.3.2: Διάγραμμα ροής διυλιστηρίου Motor Oil

Το δείγμα MOH HDS, λήφθηκε από την εκροή της μονάδας υδρογονοαποθείωσης του straight run gasoil, ακριβώς όπως και το δείγμα ΕΛΠΕ HDS. Και πάλι η πίεση λειτουργίας της μονάδας είναι 40 kg/m^2 (ή περίπου 39 bar). Όσον αφορά το δεύτερο δείγμα MOH MHC, λήφθηκε από την εκροή της υδρογονοκατεργασίας HT. Στο διωλιστήριο της Motor Oil, το gasoil κενού εισέρχεται σε διεργασία ήπιας υδρογονοπυρόλυσης στα 120 kg/m^2 (ή περίπου 117,5 bar) και στη συνέχεια ένα τμήμα της εκροής εισέρχεται στην υδρογονοκατεργασία HT ενώ το υπόλοιπο οδηγείται σε μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης FCC. Το παραγόμενο LCO (light cycle oil) από την καταλυτική πυρόλυση επίσης αποτελεί τροφοδοσία την υδρογονοκατεργασίας HT. Τέλος, στην HT εισέρχεται και το ρεύμα του βαριού straight run gasoil. Η εκροή της υδρογονοκατεργασίας HT αποτελεί το δείγμα MOH MHC. Πίεση λειτουργίας της τα 120 kg/m^2 (ή περίπου 117,5 bar).

Σε όλα τα δείγματα μετρήθηκαν: πυκνότητα, κινηματικό και δυναμικό ιξώδες, δείκτης διάθλασης, περιεκτικότητα σε θείο, καμπύλη απόσταξης, ιδιότητες ψυχρής ροής και αριθμός κετανίου. Κατόπιν κάθε δείγμα κλασματώθηκε σε 7 ή 8 (ανάλογα το δείγμα) κλάσματα με βάση τη θερμοκρασία βρασμού μέσω απόσταξης. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν εκ νέου οι παραπάνω μετρήσεις για κάθε κλάσμα ξεχωριστά.

Κατά κύριο λόγο οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Εξαιρέση αποτελούν οι μετρήσεις περιεκτικότητας σε αρωματικά οι οποίες πραγματοποιήθηκαν από το Πολυτεχνείο Κρήτης και ορισμένες από τις ιδιότητες των καυσίμων βάσης οι οποίες είχαν πραγματοποιηθεί από τα διωλιστήρια των ΕΛΠΕ και Motor Oil.

Στόχος των παραπάνω αναλύσεων είναι η εξακρίβωση των ιδιοτήτων κάθε δείγματος και ο έλεγχος ικανοποίησης των προδιαγραφών αλλά και η σύγκριση των δειγμάτων μεταξύ τους τόσο των καυσίμων βάσης όσο και των επιμέρους κλασμάτων. Έτσι εκτός από το προφίλ απόσταξης μετρήθηκαν και μελετήθηκαν η πυκνότητα και το ιξώδες, η δείκτης διάθλασης, η περιεκτικότητα σε θείο, ο αριθμός κετανίου και η περιεκτικότητα σε αρωματικά. Η παραπάνω ιδιότητες, αφού μετρήθηκαν σε όλα τα κλάσματα, μπορεί πλέον να γίνει συσχετισμός τους με το μοριακό μέγεθος. Σκοπός είναι αξιολόγηση των δειγμάτων και η μεταξύ τους σύγκριση με στόχο των εντοπισμό αξιολογών διαφορών που οφείλονται στις διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας των αντίστοιχων μονάδων επεξεργασίας, αλλά και η προσπάθεια αιτιολόγησης των ιδιοτήτων κάθε δείγματος.

Όλα τα δείγματα τα οποία θα μελετηθούν προορίζονται για ντίζελ κίνησης. Παρ' ολ' αυτά, η σύσταση τους δεν είναι ίδια και αυτό οφείλεται στις διαφορετικές διεργασίες από τις οποίες προέρχονται, αλλά και στην διαφορετική πρώτη ύλη όταν αναφερόμαστε σε διαφορετικά διυλιστήρια. Πραγματοποιώντας μετρήσεις σε διάφορες ιδιότητες των δειγμάτων και των κλασμάτων στα οποία χωρίστηκαν, θα γίνει μια προσπάθεια προσδιορισμού αυτών των διαφορών και του που ακριβώς οφείλονται. Ο χωρισμός σε κλάσματα και η μελέτη της κατανομής των ιδιοτήτων με βάση το εύρος θερμοκρασίας βρασμού, βοηθά πολύ στην ανάλυση των ιδιοτήτων τμηματικά με βάση το μέσο μοριακό βάρος. Έτσι τα συμπεράσματα μπορούν να γίνουν πιο ακριβή.

C.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

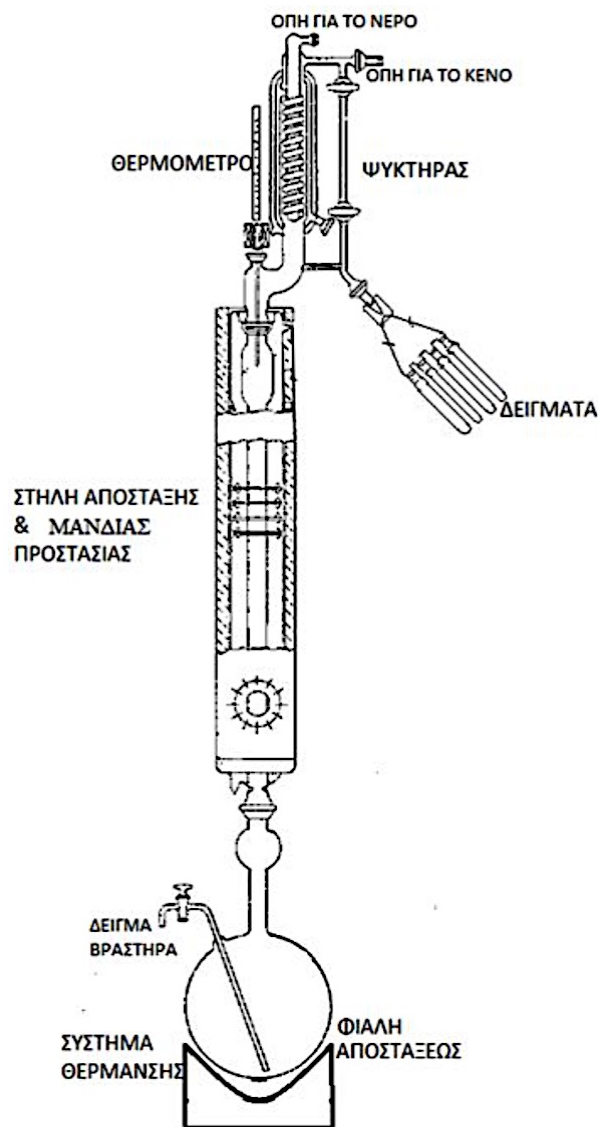
Η πειραματική διαδικασία στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου είχε την εξής αλληλουχία:

1. Στήσιμο της κλασματικής απόσταξης
2. Κλασμάτωση των 5 δειγμάτων σε 7-8 επιμέρους κλάσματα το κάθε ένα
3. Αποθήκευση κλασμάτων σε ειδικά πλαστικά δοχεία
4. Μέτρηση πυκνότητας, κινηματικού και δυναμικού ιξώδους όλων των κλασμάτων και δειγμάτων
5. Μέτρηση δείκτη διάθλασης σε όλα τα κλάσματα και δείγματα
6. Μέτρηση περιεκτικότητας σε θείο σε όλα τα κλάσματα και δείγματα
7. Μέτρηση ψυχρών ιδιοτήτων στα καύσιμα βάσης
8. Μέτρηση αριθμού κετανίου σε όλα τα κλάσματα και δείγματα
9. Τέλος, μέτρηση περιεκτικότητας σε αρωματικά σε όλα τα κλάσματα και δείγματα που πραγματοποιήθηκε από το Πολυτεχνείο Κρήτης

C.3 Περιγραφή πειραματικής διάταξης

Η πειραματική διάταξη της στήλης κλασματικής απόσταξης παρουσιάζεται στο παρακάτω (Εικόνα Β.2.3.1). Τα δείγματα (καύσιμα βάσης) τοποθετούνται στη σφαιρική φιάλη αποστάξεως χωρητικότητας 1L. Η σφαιρική φιάλη προσαρμόζεται σε θερμαντήρα ηλεκτρικής αντίστασης με σφαιρική υποδοχή, ενώ το στόμιο της φιάλης προσαρμόζεται στην αποστακτική στήλη. Η αποστακτική στήλη είναι τύπου με άκανθες (Vigreux) που προσομοιώνουν τις

θεωρητικές βαθμίδες. Με αυτό τον τρόπο αυξάνεται η επαφή ατμών υγρού. Αφού μετρηθεί η θερμοκρασία των ατμών του εξατμισμένου δείγματος από θερμομότρο στην κορυφή της στήλης, οι ατμοί οδηγούνται στον ψυκτήρα, ο οποίος λειτουργεί με θερμοστατούμενο υδρόλουτρο, με τη βοήθεια του οποίου το νερό ψύξης διατηρείται σε χαμηλή θερμοκρασία περίπου 25°C. Αφού οι ατμοί συμπυκνωθούν παραλαμβάνονται και μικρές σφαιρικές φιάλες των 100 mL.



Εικόνα Β.2.3.1: Πειραματική διάταξη κλασματικής απόσταξης

Η πειραματική διάταξη κατασκευάζεται ως και το πείραμα εκτελείται ως εξής: Κατ' αρχάς ελέγχεται εάν όλα τα γυαλικά είναι καθαρά και στεγνά. Όλες οι σφαιρικές φιάλες

ζυγίζονται σε ζυγό ακριβείας mg. Τοποθετείται ποσότητα περίπου 400mL δείγματος στην σφαιρική φιάλη του 1L και στη συνέχεια ζυγίζεται και πάλι η πλέον γεμάτη σφαιρική φιάλη. Κατόπιν, η φιάλη προσαρμόζεται στην υποδοχή του θερμαντήρα και το στόμιό της στην βάση της στήλης απόσταξης. Όλοι οι σύνδεσμοι των γυαλικών είναι εσφυρισμένοι για την ελαχιστοποίηση διαρροών. Επιπρόσθετα, για να εξασφαλιστεί η στεγανότητα του συστήματος, σε κάθε σύνδεσμο τοποθετείται μικρή ποσότητα βαζελίνης. Η κορυφή της αποστακτικής στήλης συνδέεται με τον ψυκτήρα ο οποίος έχει τις εξής υποδοχές: υποδοχή για θερμομέτρο, είσοδο και έξοδο ψυκτικού μέσου, εκροή του συμπυκνώματος και τέλος στην υποδοχή την αντλία κενού. Επίσης ο ψυκτήρας διαθέτει μία ρυθμιζόμενη ακίδα με την οποία καθορίζεται η αναρροή. Η ακίδα ρυθμίζεται έτσι ώστε για κάθε παραλαμβανόμενη σταγόνα αποστάγματος να αναρρέουν 4-5 σταγόνες στην αποστακτική στήλη. Στη συνέχεια, προσαρμόζονται οι κατάλληλοι σωλήνες στην κατάθλιψη και την αναρρόφηση της αντλίας και στην εισαγωγή και εξαγωγή του ψυκτικού μέσου αντίστοιχα. Τέλος τοποθετείται αλουμινοχαρτο στην συσκευή για θερμική μόνωση. Αφού βεβαιωθεί ότι όλα έχουν συναρμολογηθεί σωστά ξεκινά η θέρμανση της φιάλης απόσταξης.

Καθώς θερμαίνεται το δείγμα, σημειώνεται η θερμοκρασία της πρώτης σταγόνας και στη συνέχεια ανά 25°C αλλάζει η σφαιρική φιάλη παραλαβής αποστάγματος. Στη συνέχεια ζυγίζεται το κάθε απόσταγμα και αποθηκεύεται σε ειδικά πλαστικά δοχεία.

Σημειωτέον, ότι στην παραπάνω πειραματική διαδικασία δεν χρησιμοποιήθηκε η υποδοχή του ψυκτήρα για την αντλία κενού. Τα δείγματα τα οποία υποβλήθηκαν σε απόσταξη είχαν σχετικά χαμηλό μοριακό βάρος με αποτέλεσμα τα πιο βαριά από αυτά να αποστάζονται μέχρι τους 350°C. Μέχρι αυτή την θερμοκρασία ο κίνδυνος πυρόλυσης του δείγματος είναι ιδιαίτερα περιορισμένος, γι' αυτό το λόγο και η διεξαγωγή του πειράματος σε ελαττωμένη πίεση δεν κρίθηκε απαραίτητη.

C.4 Μέθοδοι ανάλυσης

C.4.1 Υπολογισμός πυκνότητας και ιξώδους

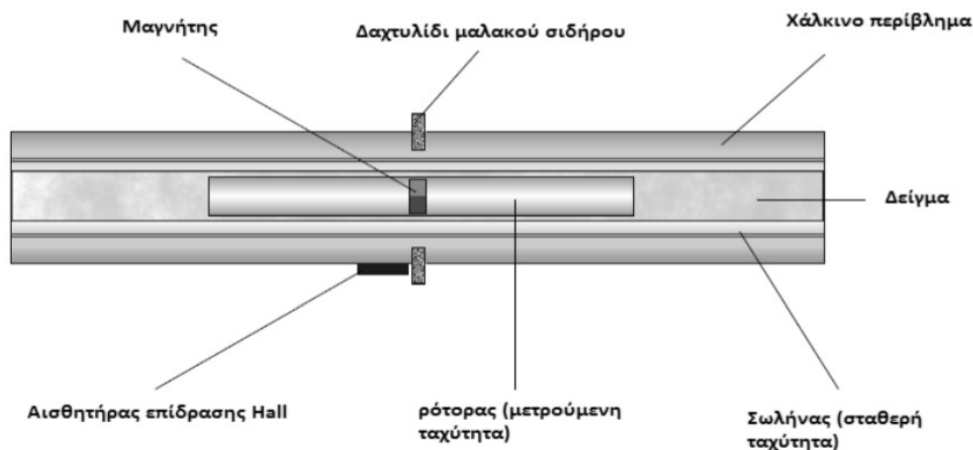
Η μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους έγιναν με τις μεθόδους EN ISO 12185 και ASTM D 7042 αντίστοιχα, με τη χρήση της συσκευής SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar. Η συσκευή SVM 3000 προσδιορίζει την τιμή του δυναμικού ιξώδους (η) σε mPa·s

(cP) και της πυκνότητας (ρ) σε g/cm^3 (kg/m^3) του δείγματος στην ίδια θερμοκρασία, ενώ μπορεί να υπολογίσει και την τιμή του κινηματικού ιξώδους (ν) σε mm^2/s (cSt) με τη διαίρεση του δυναμικού ιξώδους προς την πυκνότητα του δείγματος στην ίδια θερμοκρασία. Η συσκευή αυτή αποτελεί ένα περιστροφικό ιξωδόμετρο με κυλινδρική γεωμετρία και βασίζεται σε μια τροποποίηση της αρχής Couette, με δύο κυλίνδρους: ο εξωτερικός περιστρέφεται γρήγορα ενώ ο εσωτερικός μετρητικός κύλινδρος περιστρέφεται με χαμηλότερη ταχύτητα (Εικόνα C.4.1.1). [6] [16]

Η μέτρηση του ιξώδους βασίζεται στις μετρήσεις της ταχύτητας και της ροπής. Ο εξωτερικός κύλινδρος περιστρέφεται με γνωστή σταθερή ταχύτητα, ενώ ο εσωτερικός (ρότορας) κινείται με μεταβαλλόμενη ταχύτητα το μέτρο της οποίας καθώς και το μέτρο της ροπής που ασκείται στον εσωτερικό κύλινδρο μετρώνται με πολύ μεγάλη ακρίβεια της τάξης των pico-Nm. Το τμήμα ανάμεσα στους δύο κυλίνδρους πληρώνεται με το προς μέτρηση δείγμα. Ο εσωτερικός κύλινδρος επιπλέει μέσα στο δείγμα εξ αιτίας της χαμηλής του πυκνότητας και περιστρέφεται λόγω της μεγάλης γωνιακής ταχύτητας του εξωτερικού κυλίνδρου. Τελικά και λόγω της κεντρομόλου δύναμης, ο εσωτερικός κύλινδρος περιστρέφεται ομοαξονικά με τον εξωτερικό. Στην διαμήκη θέση του συγκρατείται με τη βοήθεια ενός μαγνήτη και ενός δακτυλίου μαλακού σιδήρου. [6] [16]

Η τιμή του ιξώδους υπολογίζεται από την διαφορά ταχύτητας των δύο κυλίνδρων η οποία οφείλεται στο ιξώδες του δείγματος. Η περιστροφική ταχύτητα του ρότορα μετράται με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού συστήματος ελέγχου (Αισθητήρας επίδρασης Hall) μετρώντας την συχνότητα του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου που δημιουργείται μεταξύ του μαγνήτη του ρότορα και του χάλκινου περιβλήματος. [6] [16]

Ακριβώς επειδή ο εσωτερικός κύλινδρος δεν απαιτεί καμία στήριξη η τριβές ελαχιστοποιούνται και λόγω της κεντρομόλου δύναμης το όργανο δεν επηρεάζεται από δονήσεις. Ταυτόχρονα, λόγω της μικρής ποσότητάς του δείγματος η ισορροπία μπορεί να επιτυγχάνεται πολύ γρήγορα, το ίδιο και μια αλλαγή στη θερμοκρασία. [6] [16]



Εικόνα C.4.1.1:Κελί μέτρησης ιξώδους STM3000 [6]

Η μέτρηση της πυκνότητας πραγματοποιείται με τη βοήθεια ψηφιακού αναλυτή. Το προς μέτρηση δείγμα εισέρχεται σε έναν ταλαντούμενο σωλήνα σε σχήμα U και με τη βοήθεια ενός συστήματος ηλεκτρονικής διέγερσης και μέτρησης της συχνότητας υπολογίζεται τελικά η πυκνότητα. Η θερμοκρασία ελέγχεται με τη βοήθεια ενός χάλκινου περιβλήματος που περιβάλλει τους σωλήνες μέτρησης ιξώδους και πυκνότητας. Όπως προαναφέρθηκε, από τις δύο μετρήσεις (πυκνότητας και δυναμικού ιξώδους) τελικά υπολογίζεται το κινηματικό. [6] [16]

Σε κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν 4 μετρήσεις: στους 15°C, 40°C, 60°C και 80°C. Χρησιμοποιήθηκαν σύριγγες των 5 mL και μετά από κάθε μέτρηση η συσκευή καθαριζόταν με τολουόλιο και εξάνιο. Εφ' όσον η μέθοδος μέτρησης δεν είναι καταστροφική, τα δείγματα που εισάγονται στη συσκευή επιστρέφονται στα δοχεία τους.

C.4.2 Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε θείο

Ο προσδιορισμός του θείου έγινε σύμφωνα με το πρότυπο EN ISO 20846 με τον αναλυτή ANTEK 9000NS. Η αρχή λειτουργίας του οργάνου βασίζεται στην οξείδωση των συστατικών του καυσίμου σε υψηλή θερμοκρασία. [17]

Η αρχή λειτουργίας της συσκευής φαίνεται στην (Εικόνα C.4.2.1). Συγκεκριμένα δείγμα καυσίμου εισάγεται σε κατάλληλο φούρνο που λειτουργεί στους 1050°C. Εκεί το θείο οξειδώνεται σε διοξείδιο του θείου σε περίσσεια οξυγόνου. Το νερό που παράγεται κατά την καύση απομακρύνεται ενώ το αέριο SO₂ εκτίθεται σε UV ακτινοβολία φθορισμού συγκεκριμένου μήκους κύματος, την απορρόφα και μεταβαίνει σε μια ενεργειακά ασταθή

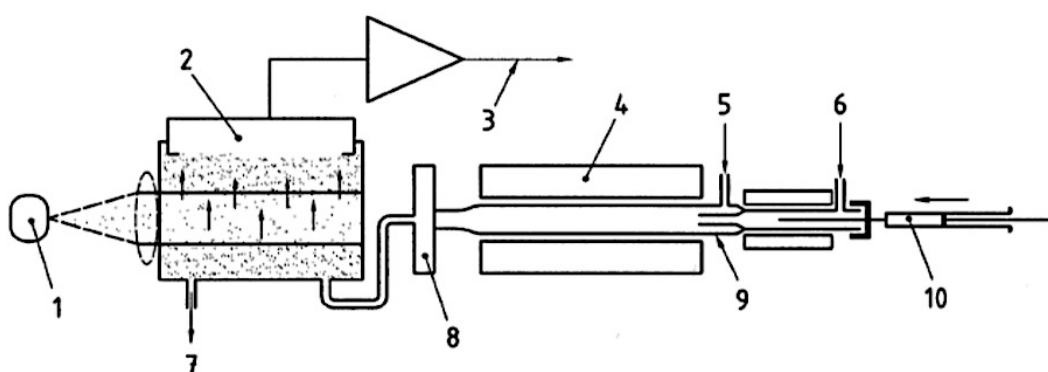
κατάσταση λόγω της μετακίνησης ηλεκτρονίων σε στοιβάδες υψηλότερης ενεργείας. Τα ηλεκτρόνια στη συνέχεια επανέρχονται στην αρχική τους ενεργειακή κατάσταση αποβάλλοντας την ενέργεια που είχαν απορροφήσει με τη μορφή φωτονίων. Αυτή η εκπεμπόμενη δευτερογενής ακτινοβολία έχει συγκεκριμένο μήκος κύματος, είναι χαρακτηριστική για το θείο και η έντασή της είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του στο δείγμα καυσίμου. [17]

Το όργανο κατασκευάζει καμπύλες βαθμονόμησης μετρώντας πρότυπα δείγματα γνωστής συγκέντρωσης θείου. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας αυτές τις καμπύλες, μπορεί να προσδιορίσει συγκεντρώσεις του θείου αντίστοιχα, σε μετρούμενα άγνωστα δείγματα. [17]

Η εισαγωγή του δείγματος καυσίμου στο φούρνο της συσκευής γίνεται με τη βοήθεια μικροσύριγγας. Προκειμένου μάλιστα να αυτοματοποιείται η διαδικασία, χρησιμοποιείται κατάλληλος αυτόματος δειγματολήπτης. Το ANTEK 900NS είναι συνδεδεμένο με Η/Υ και ο χειρισμός του γίνεται μέσω κατάλληλου προγράμματος οδήγησης.

Ο αναλυτής αποτελείται από τα ακόλουθα μέρη:

1. Κυρίως τμήμα της συσκευής με τον φούρνο και τους ανιχνευτές S και N.
2. Αυτόματος δειγματολήπτης
3. Η/Υ συνδεδεμένος με το ANTEK στον οποίο υπάρχει το πρόγραμμα οδήγησης
4. Φιάλες με αέρια Ar και O₂ τα οποία είναι απαραίτητα για τη λειτουργία της συσκευής. [17]



- | | |
|-----------------------|------------------------------|
| 1 Πηγή υπεριώδων | 6 Είσοδος αδρανούς αερίου |
| 2 Φωτοπολλαπλασιαστής | 7 Εξοδος αερίων |
| 3 Σήμα εξόδου | 8 Ξηραντήρας |
| 4 Φούρνος | 9 Σωλήνας καύσης από χαλαζία |
| 5 Είσοδος οξυγόνου | 10 Μικρομετρική σύριγγα |

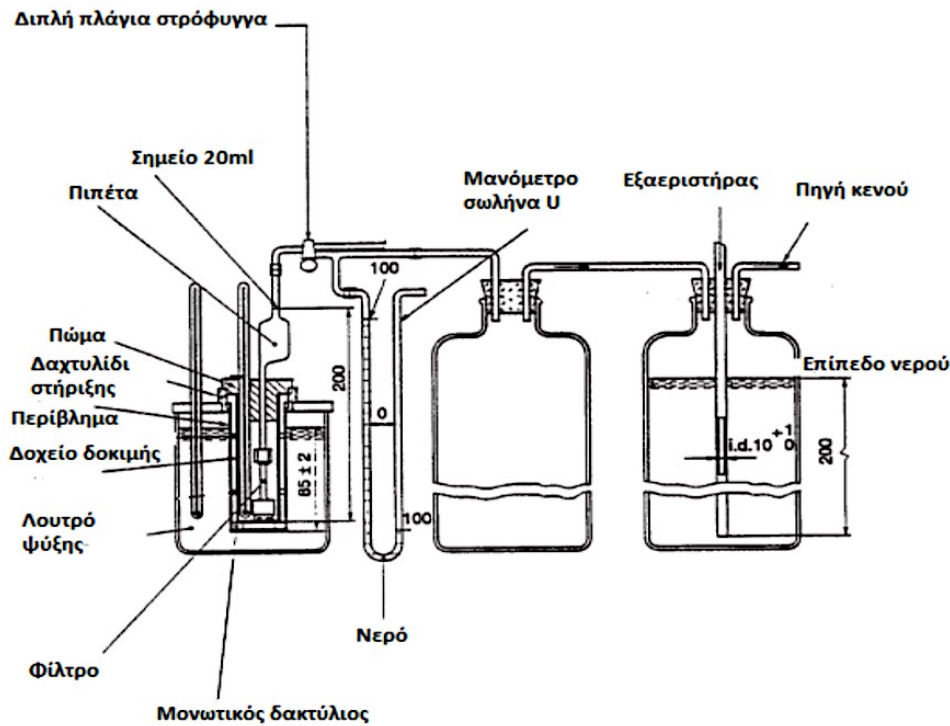
Εικόνα C.4.2.1: Αρχή λειτουργίας αναλυτή ANTEK900NS [6]

Προσδιορισμός θείου πραγματοποιείται σε όλα τα δείγματα. Αρχικά πληρώνονται μέσω πιπέτας τα ειδικά δοχεία τα οποία στη συνέχεια εισάγονται στον αυτόματο δειγματολήπτη. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε ppm.

C.4.3 Προσδιορισμός σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου

Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP) μετρήθηκε με τη μέθοδο EN116. Για τον προσδιορισμό του χρησιμοποιήθηκε το όργανο CFP5 της ISL. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου είναι η εξής (Εικόνα C.4.3.1): Το δείγμα ψύχεται με σταθερό ρυθμό και κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Κατά τη διάρκεια της ψύξης το δείγμα αναρροφάται σε μια πιπέτα υπό ελεγχόμενο κενό μέσα από ένα τυποποιημένο φίλτρο μορφής πλέγματος. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται καθώς το δείγμα ψύχεται για κάθε ένα βαθμό Κελσίου κάτω από την θερμοκρασία στην οποία γίνεται ο πρώτος έλεγχος. Ο έλεγχος συνεχίζεται εωσότου το ποσό των κρυστάλλων παραφίνης που έχουν διαχωριστεί από το διάλυμα είναι επαρκές για να σταματήσουν ή να επιβραδύνουν την ροή τόσο, ώστε ο χρόνος που χρειάζεται για να γεμίσει η πιπέτα ξεπέρνα τα 60s ή το καύσιμο δεν καταφέρνει να επιστρέψει όλο στο δοχείο ελέγχου πριν ψυχθεί κατά έναν ακόμη βαθμό Κελσίου. Η θερμοκρασία στην οποία η τελευταία διήθηση ξεκίνησε αναφέρεται και ως το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου. [18]

Μέτρηση CFPP πραγματοποιήθηκε μόνο στα δείγματα των καυσίμων βάσης. Το δείγμα τοποθετείται στο κατάλληλο δοχείο της συσκευής αφού πρώτα διηθηθεί. Η τιμή του CFPP σχετίζεται τόσο με το μέγεθος των μορίων του καυσίμου όσο και με τη σύστασή του (παραφίνες, ισοπαραφίνες, ναφθένια, αρωματικά). Επειδή η τιμή του CFPP αφορά τη λειτουργικότητα του καυσίμου σε χαμηλές θερμοκρασίες, και όχι τις παραμέτρους που αφορούν την καύση, δεν έγιναν μετρήσεις CFPP στα επιμέρους κλάσματα. Σημειώνεται ότι επειδή τα κλάσματα που διαχωρίστηκαν έχουν αρκετά διαφορετικά χαρακτηριστικά μεταξύ τους, τα ελαφρύτερα από αυτά κατατάσσονται στην περιοχή της κηροζίνης όπου δεν έχει νόημα να μετρηθεί CFPP και η συσκευή που χρησιμοποιείται δε μπορεί να ανταπεξέλθει στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες που απαιτεί η μέτρηση τέτοιων δειγμάτων.

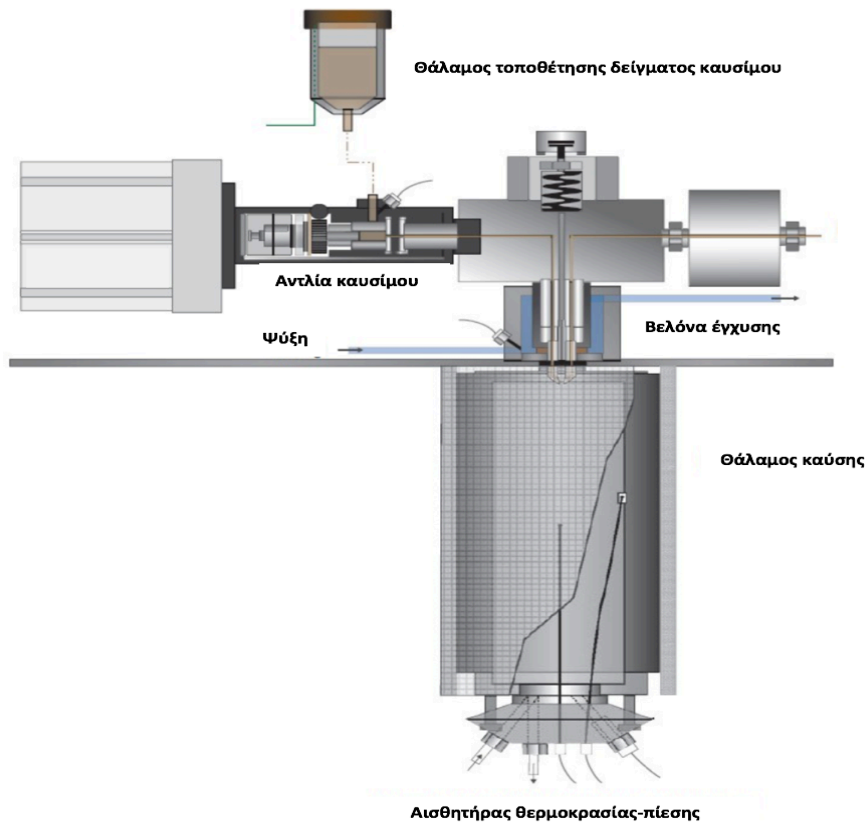


Εικόνα C.4.3.1: Αρχή λειτουργίας συσκευής προσδιορισμού CFPP [6]

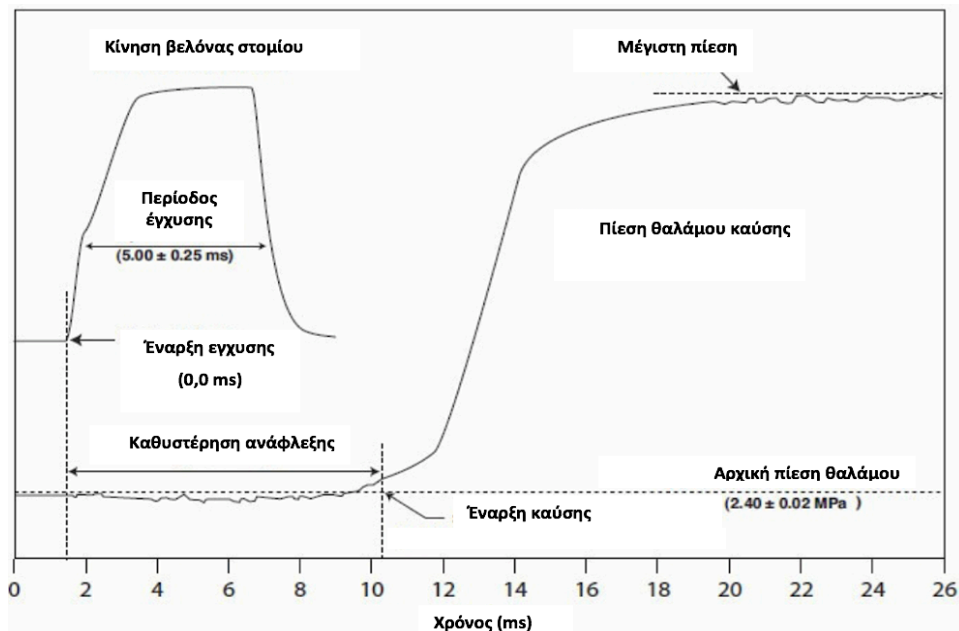
C.4.4 Αριθμός Κετανίου

Για την μέτρηση του αριθμού κετανίου ή DCN (Derived Cetane Number) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος D-7170 που χρησιμοποιεί ως συσκευή τον FIT (Fuel Ignition Tester). Βασικό στοιχείο της διάταξης (Εικόνα C.4.4.1) είναι ο θάλαμος συγκεκριμένου όγκου, ο οποίος πληρώνεται με τυποποιημένο ατμοσφαιρικό αέρα (συνθετικό αέρα Air Zero) σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία, που προσομοιάζουν το εσωτερικό ενός κυλίνδρου μηχανής Diesel κατά τη φάση της συμπίεσης, λίγο πριν την έναρξη της έγχυσης καυσίμου. [19]

Το εξεταζόμενο καύσιμο τοποθετείται σε ειδικό δοχείο της συσκευής και την κατάλληλη στιγμή που η θερμοκρασία και πίεση του θαλάμου όπως και η θερμοκρασία του καυσίμου και του συστήματος ψύξης βρίσκονται σε ορισμένα από τη μέθοδο όρια, πραγματοποιείται έγχυση, η διάρκεια της οποίας βρίσκεται και αυτή όντος καθορισμένων ορίων. Το καύσιμο αναφλέγεται μέσα στον θάλαμο καύσης σταθερού όγκου και ένας αισθητήρας πίεσης υψηλού ρυθμού δειγματοληψίας μας δίνει το διάγραμμα πίεσης-χρόνου μέσα στο θάλαμο (Σχήμα C.4.4.1). [19]



Εικόνα C.4.4.1: Σχηματική αναπαράσταση συσκευής FIT [19]



Σχήμα C.4.4.1: Σχέση πίεσης χρόνου κατά την έγχυση καυσίμου στον θάλαμο καύσης [19]

Από το διάγραμμα προκύπτει εύκολα η χρονική στιγμή κατά την οποία ξεκινά η καύση, καθώς με το που ξεκινήσει το καύσιμο να αναφλέγεται, η πίεση αυξάνει απότομα. Η χρονική

διάρκεια από την έναρξη της έγχυσης μέχρι την έναρξη της καύσης, αποτελεί και την Καθυστέρηση Ανάφλεξης (Ignition Delay, ID σε ms) από την οποία μπορούμε να υπολογίσουμε τον αριθμό κετανίου. [19]

C.4.5 Προσδιορισμός αρωματικών

Ο προσδιορισμός περιεκτικότητας σε αρωματικά, πραγματοποιείται με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC). Η μέθοδος αυτή βασίζεται στο Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 12916 (IP391/01) για τον ποσοτικό προσδιορισμό των μονό-αρωματικών δι-αρωματικών και τρι-αρωματικών υδρογονανθράκων σε καύσιμα ντίζελ και σε κλάσματα πετρελαίου που έχουν σημείο βρασμού, μεταξύ 150°C και 400°C. Η ολική ποσότητα των αρωματικών ενώσεων υπολογίζεται από το άθροισμα των αντίστοιχων χαρακτηριστικών υδρογονανθράκων. [20]

Συμφώνα με αυτή τη μέθοδο, οι τύποι των αρωματικών υδρογονανθράκων καθορίζονται με βάση τα χαρακτηριστικά έκλυσης που παρουσιάζουν περνώντας μέσα από μια ειδική στήλη υγρής χρωματογραφίας αναφορικά με πρότυπες αρωματικές ενώσεις. Η ποσοτικοποίηση γίνεται με εξωτερική βαθμονόμηση χρησιμοποιώντας μια απλή αρωματική ένωση, η οποία μπορεί να υπάρχει ή όχι ανάμεσα στα αρωματικά του δείγματος, για κάθε είδος αρωματικού υδρογονάνθρακα. [20]

- Οι μη-αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι ενώσεις που έχουν μικρότερο χρόνο συγκράτησης στην ειδική πολική στήλη από την πλειοψηφία των μονό-αρωματικών υδρογονανθράκων
- Οι μονο-αρωματικοί υδρογονάνθρακες (MAH) είναι ενώσεις που έχουν μεγαλύτερο χρόνο συγκράτησης στην ειδική πολική στήλη από την πλειοψηφία των μη-αρωματικών υδρογονανθράκων, αλλά μικρότερο χρόνο συγκράτησης από την πλειοψηφία των δι-αρωματικών υδρογονανθράκων.
- Οι δι-αρωματικοί υδρογονάνθρακες (DAH) είναι ενώσεις που έχουν μεγαλύτερο χρόνο συγκράτησης στην ειδική πολική στήλη από την πλειοψηφία των μονό-αρωματικών υδρογονανθράκων, αλλά μικρότερο χρόνο συγκράτησης από την πλειοψηφία των τρι+-αρωματικών υδρογονανθράκων.

- Οι τρι-αρωματικοί υδρογονάνθρακες (TAH η PAH) είναι ενώσεις που έχουν μεγαλύτερο χρόνο συγκράτησης στην ειδική πολική στήλη από την πλειοψηφία των δι-αρωματικών υδρογονανθράκων.
- Οι πολύ-κυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (POLY-AH) είναι το άθροισμα των δι-αρωματικών και τρι+-αρωματικών υδρογονανθράκων.
- Το σύνολο των αρωματικών υδρογονανθράκων είναι το άθροισμα των μονο-αρωματικών, δι-αρωματικών και τρι-αρωματικών υδρογονανθράκων.

Τα χαρακτηριστικά έκλυσης των αρωματικών και μη-αρωματικών ενώσεων στην ειδική πολική στήλη δεν έχουν καθοριστεί ειδικά. Τα συστατικά με την μεγαλύτερη αναλογία για κάθε τύπο υδρογονάνθρακα μπορεί να είναι:

- μη-αρωματικοί υδρογονάνθρακες: άκυκλα και κυκλικά αλκάνια (παραφίνες και ναφθένια), μονο-αλκάνια (αν υπάρχουν)
- MAHs: βενζόλια, τετραλίνες, ινδάνια, και υψηλότερα ναφθеноβενζόλια (π.χ. οκταυδροφαιναθρένια, θειοφαίνια, στυρόλια, συζευγμένα πολυαλκένια
- DAHs: ναφθαλένια, διφαινύλια, ινδένια, φλουορένια, ακεναφθένια, βενζοθειοφαίνια και διβενζοθειοφαίνια
- TAHs - PAHs: φαιναθρένια, πυρόλια, φθορανθένια, χρυσένια, τριφαινυλένια, βενζανθρακένια [20]

Οι μετρήσεις HPLC για προσδιορισμό μονο-, δι- και τριαρωματικών πραγματοποιήθηκαν στο Πολυτεχνείο της Κρήτης.

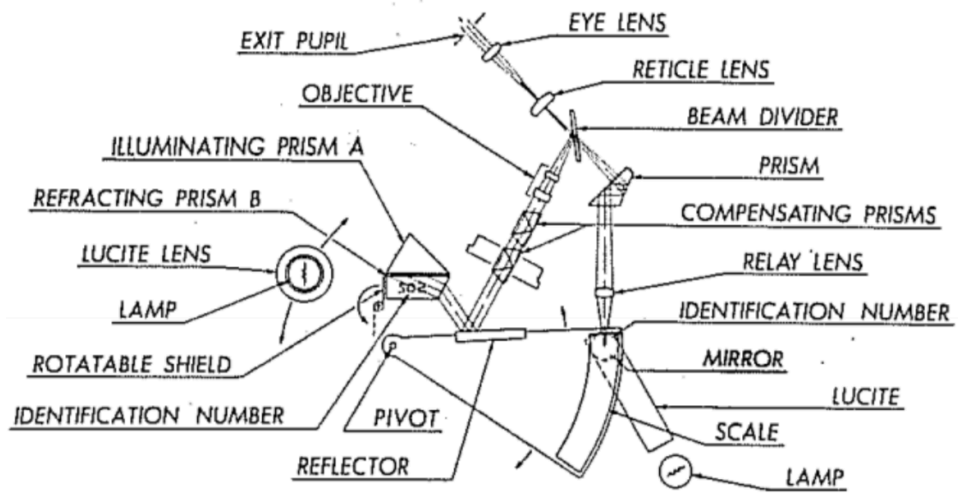
C.4.6 Καμπύλη Απόσταξης

Η καμπύλη απόσταξης δείχνει τα χαρακτηριστικά πτητικότητας ενός καυσίμου ντίζελ. Η απόσταξη μπορεί να γίνει με πολλές μεθόδους, με πιο συνηθισμένη την ASTM D 86. Μέσω της μεθόδου ASTM D 86 κατασκευάζεται η καμπύλη απόσταξης, δηλαδή η σχέση της θερμοκρασίας με την επί τοις εκατό ανάκτηση όγκου. Για το ντίζελ, τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά της απόσταξης είναι οι θερμοκρασίες ανάκτησης στο άνω άκρο της καμπύλης απόσταξης (T85, T90, T95 κ.τ.λ.), καθώς αποτελούν ένδειξη του ποσοστού των βαρύτερων ενώσεων που περιέχονται και ιδιαίτερα των αρωματικών. [21]

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι η EN ISO 3405, ισοδύναμη της ASTM D86 με χρήση αυτόματης συσκευής απόσταξης. Σύμφωνα με τη μέθοδο, το προς εξέταση δείγμα καυσίμου κατατάσσεται σε μια από τις πέντε ομάδες υγρών σύμφωνα με την σύσταση του, την τάση ατμών και το αρχικό ή τελικό σημείο ζέσεως. Η επιλογή του προγράμματος και άλλων παραμέτρων γίνονται πριν την εκκίνηση του πειράματος. Συλλέγονται 100 mL δείγματος με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου ίδιου όγκου και αφού τα διηθήσουμε, εγχέονται σε κλασματήρα. Ο κλασματήρας θερμαίνεται με τη βοήθεια αντίστασης και το δείγμα καυσίμου αποστάζεται υπό ατμοσφαιρική πίεση. Οι ατμοί του καυσίμου διέρχονται μέσω ενός σωλήνα, στον οποίο εισέρχεται η άκρη του κλασματήρα, τον συμπυκνωτή, όπου ψύχονται με τη βοήθεια λουτρού και στην άλλη άκρη του σωλήνα βρίσκεται ο ογκομετρικός κύλινδρος με τον οποίο συλλέχτηκε το δείγμα. Τα βασικά στοιχεία μιας μονάδας απόσταξης είναι η φιάλη αποστάξεως, ο συμπυκνωτής και το σχετικό λουτρό ψύξης, η πηγή θερμότητας, η κεραμική πλακά, ο μηχανισμός μέτρησης και αυτόματης καταγραφής της θερμοκρασίας και του ανακτωμένου όγκου και ο ογκομετρικός κύλινδρος συλλογής του αποστάγματος. [21]

C.4.7 Δείκτης διάθλασης

Η μέτρηση του δείκτη διάθλασης πραγματοποιήθηκε με διαθλασίμετρο Abbe 3L ακρίβειας 10^{-5} . Το όργανο λειτουργεί ως εξής: Το υγρό δείγμα τοποθετείται μεταξύ των πρισμάτων (prism) A και B. Το φως το οποίο παράγεται από την πηγή (lamp) περνά αρχικά από το A πρίσμα και στη συνέχεια μέσω του δείγματος στο B. Οι πλέον διαθλασμένες ακτίνες του φωτός αφού περάσουν από έναν καθρέφτη (reflector) και κάποια αντισταθμιστικά πρίσματα οδηγούνται είτε στο μάτι του χρήστη είτε στην μετρητική επιφάνεια, με τη βοήθεια ενός διαχωριστή (divider). Ο χρήστης με μία περιστρεφόμενη λαβή επηρεάζει τη θέση του καθρέφτη έτσι ώστε οι ακτίνες να οδηγούνται στο συγκεκριμένο σημείο αναφοράς. Η στέψη της περιστρεφόμενης λαβής μεταβάλλει παράλληλα και τον μετρητικό δίσκο (Εικόνα C.4.7.1). [22]



Εικόνα C.4.7.1: Αρχή λειτουργίας διαθλασίμετρου [22]

D Επεξεργασία πειραματικού μέρους

D.1 Πειραματικά αποτελέσματα

D.1.1 Αποτελέσματα για τα δείγματα βάσης

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν κλασματικές αποστάξεις στα παρακάτω δείγματα με την εξής σειρά:

1. ΕΛΠΕ U100 R/D (HDS)
2. ΕΛΠΕ S100 (HT)
3. ΕΛΠΕ S101 (HC)
4. Motor Oil HDS (ΜΟΗ HDS)
5. Motor Oil MHC (ΜΟΗ MHC)

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε το Σεπτέμβριο του 2015. Επίσης να σημειωθεί πως όλα τα δείγματα πάρθηκαν από τις αντίστοιχες μονάδες παραγωγής και δεν περιέχουν καθόλου πρόσθετα. Σε κάθε κλασματική απόσταξη πραγματοποιήθηκε ισοζύγιο μάζας και βάσει αυτού κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα της επί τοις εκατό ανάκτησης συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Πίνακας D.1.1.1: Συγκεντρωτικός πίνακας ιδιοτήτων καυσίμων βάσης

	ΕΛΠΕ HDS	ΕΛΠΕ HT	ΕΛΠΕ HC	ΜΟΗ HDS	ΜΟΗ MHC
πυκνότητα (@15°C) (g/cm ³)	0,8223	0,8373	0,8361	0,8347	0,8352
κινηματικό ιξώδες (@40°C) (cSt)	2,29	2,97	4,06	2,73	3,46
δείκτης διάθλασης	1,4560	1,4620	1,4610	1,4640	1,4610
περιεκτικότητα σε θείο (ppm)	9,0	7,2	2,1	14,0	4,0
cfpp (°C)	-13	-10	-6	-8	0
αριθμός κετανίου	51,4	54,0	57,8	52,7	55,7
μονοαρωματικά (%)	19,9	26,7	16,2	22,5	18,7
διαρωματικά (%)	3,3	1,8	1,8	4,8	1,5
τριαρωματικά (%)	0,3	0,0	0,3	0,0	0,2
συνολικά αρωματικά (%)	23,4	28,5	18,3	27,4	20,4
ανάκτηση στους 250°C (%)	50	25	8	30	22
ανάκτηση στους 350°C (%)	96	97	88	95	91
95% ανάκτηση (°C)	342,2	341,9	362,1	351,7	361,0

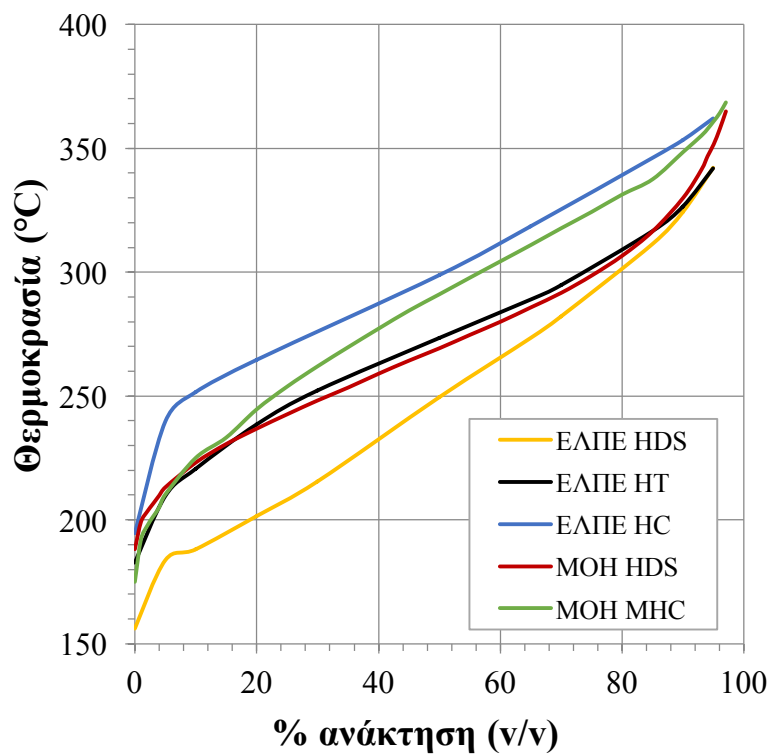
Τα διαγράμματα αυτά συγκρίνονται στη συνέχεια με τα αντίστοιχα της καμπύλης απόσταξης που κατασκευάστηκε σύμφωνα με τη μέθοδο EN ISO 3405. Το παρακάτω (Διάγραμμα D.1.1.1) αποτελεί ένα συγκριτικό διάγραμμα μεταξύ των καμπύλων ανάκτησης των πέντε δειγμάτων σύμφωνα με την μέθοδο EN ISO 3405, ενώ τα παρακάτω (Διαγράμματα D.1.1.2 έως D.1.1.6) αποτελούν συγκριτικά διαγράμματα εργαστηριακής απόσταξης και μεθόδου EN ISO 3405.

Πίνακας D.1.1.2: Δεδομένα ανάκτησης εργαστηριακών αποστάξεων δειγμάτων ΕΛΠΕ

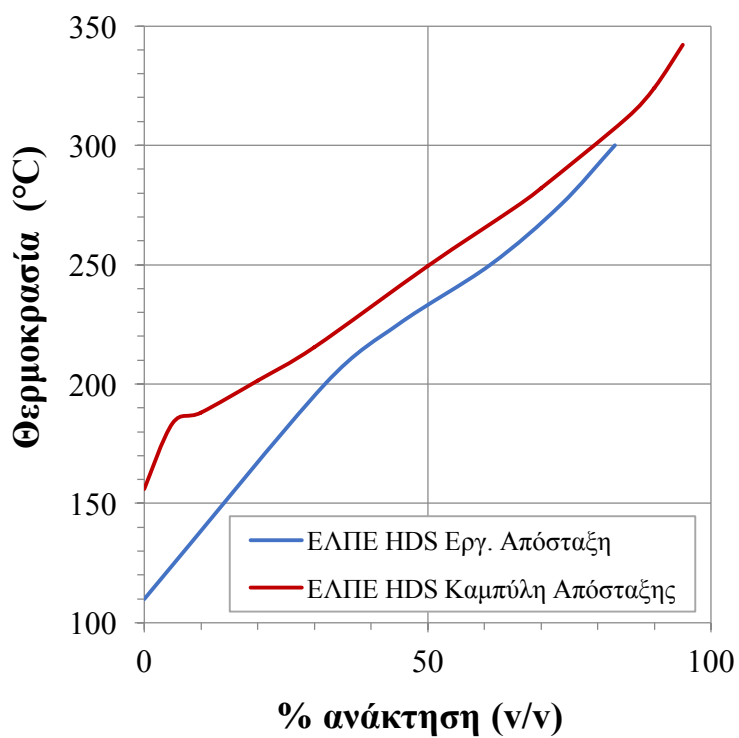
HDS		HT		HC	
T (°C)	Ανάκτηση %	T (°C)	Ανάκτηση %	T (°C)	Ανάκτηση %
110	IBP	130	IBP	140	IBP
200	31,86	200	15,67	225	18,17
225	44,78	225	27,48	250	33,67
250	61,05	250	47,27	275	47,56
275	73,42	275	64,48	300	65,10
300	83,01	300	82,21	325	78,94
325	99,34	325	99,46	350	99,18

Πίνακας D.1.1.3: Δεδομένα ανάκτησης εργαστηριακών αποστάξεων δειγμάτων Motor Oil

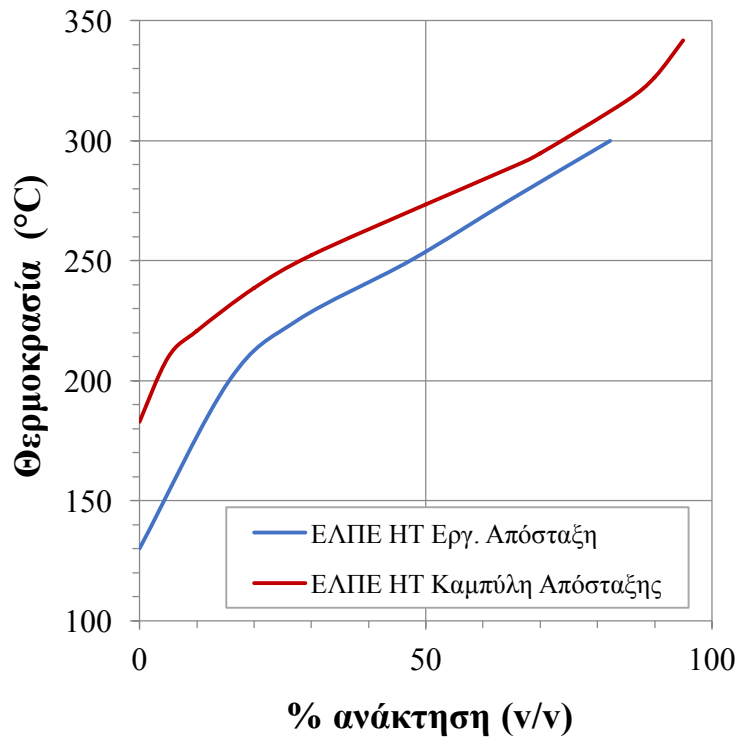
HDS		MHC	
T (°C)	Ανάκτηση %	T (°C)	Ανάκτηση %
150	IBP	120	IBP
200	19,91	200	17,67
225	33,68	225	27,82
250	54,33	250	40,89
275	71,04	275	53,22
300	85,42	300	67,66
325	100,72	325	85,51
		350	98,14



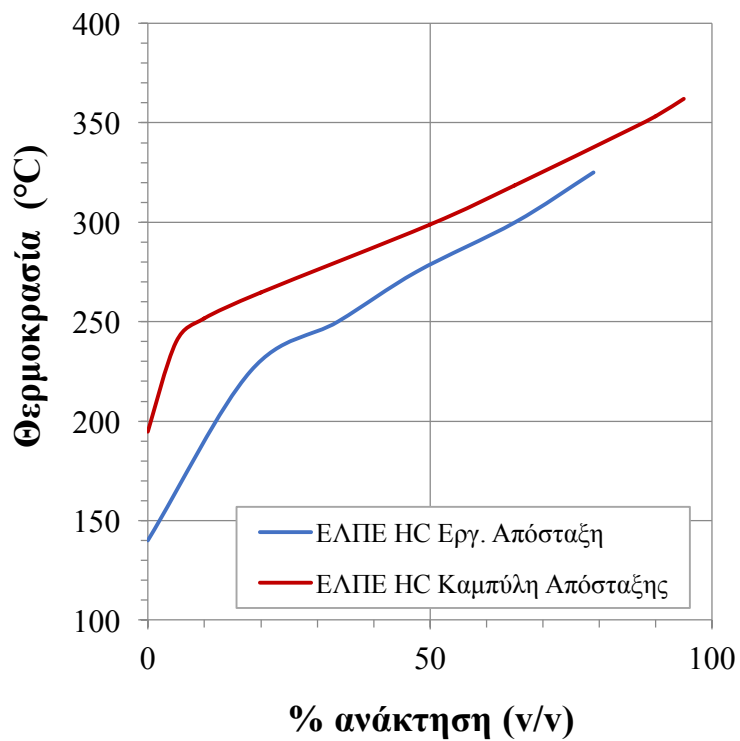
Διάγραμμα D.1.1.1: Προφίλ αποστάξεων κατά EN ISO 3405



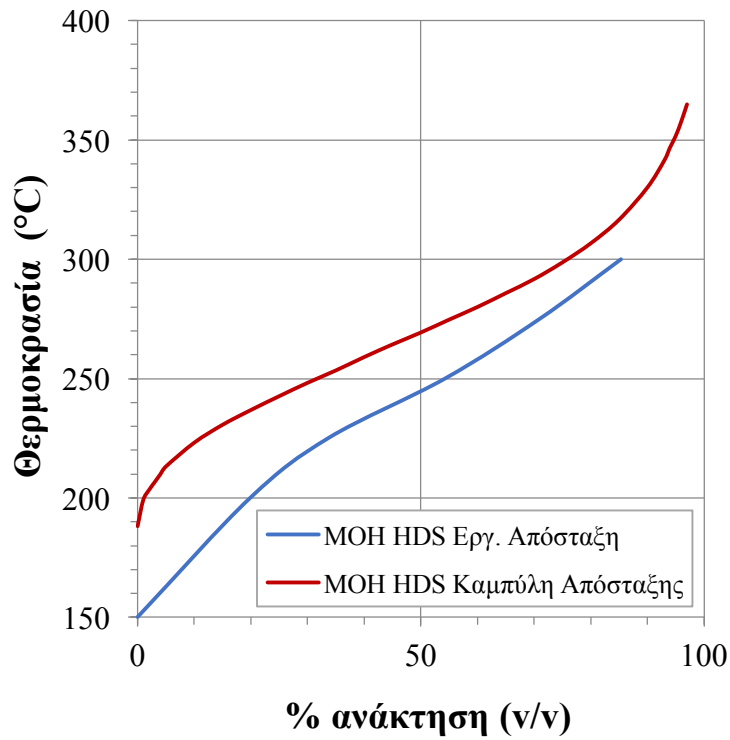
Διάγραμμα D.1.1.2: Σύγκριση εργαστηριακής απόσταξης με EN ISO 3405 για ΕΛΠΕ HDS



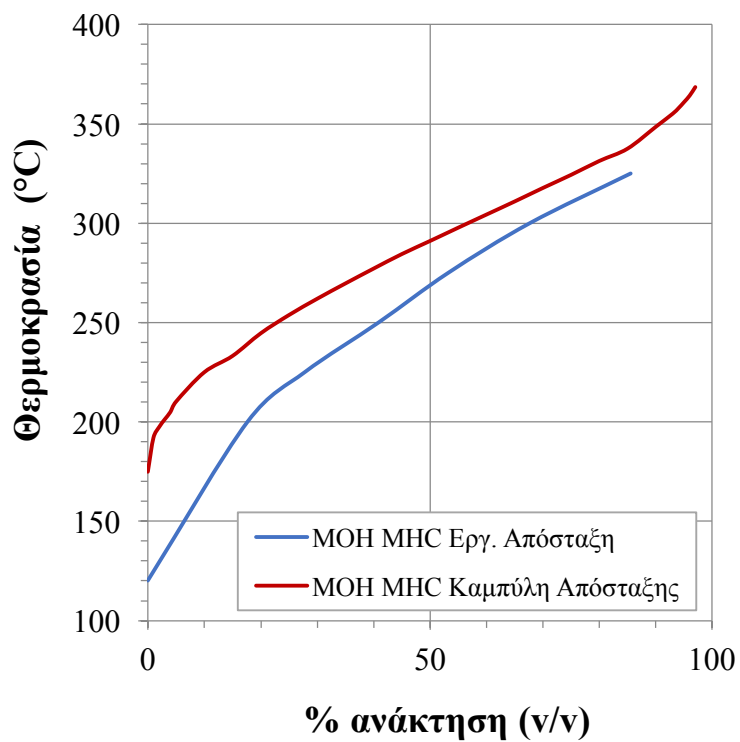
Διάγραμμα D.1.1.3: Σύγκριση εργαστηριακής απόσταξης με EN ISO 3405 για ΕΛΠΕ ΗΤ



Διάγραμμα D.1.1.4: Σύγκριση εργαστηριακής απόσταξης με EN ISO 3405 για ΕΛΠΕ ΗC



Διάγραμμα D.1.1.5: Σύγκριση εργαστηριακής απόσταξης με ASTM D 86 για MOH HDS



Διάγραμμα D.1.1.6: Σύγκριση εργαστηριακής απόσταξης με ASTM D 86 για MOH MHC

Ως προς την πτητικότητα των δειγμάτων από το (Διάγραμμα D.1.1.1) πως το δείγμα της υδρογονοπυρόλυσης των ΕΛΠΕ είναι το λιγότερο πτητικό. Αντίθετα το δείγμα της υδρογονοαποθείωσης του ίδιου διωλιστηρίου φαίνεται να είναι το πτητικότερο.

Ως προς την πτητικότητα είναι σύμφωνες και οι εργαστηριακές αποστάξεις, με τη διαφορά όμως ότι σε όλα τα διαγράμματα η ανάκτηση για δεδομένη θερμοκρασία της εργαστηριακής απόσταξης είναι από 5% μέχρι και 20% υψηλότερη αυτής της EN ISO 3405.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι δύο μέθοδοι απόσταξης διαφέρουν πολύ ως προς το σχεδιασμό και τη λειτουργία τους, άρα είναι αναμενόμενο να μην υπάρχει ταύτιση μεταξύ των μετρήσεων. Η μέθοδος EN ISO 3405 είναι μέθοδος μιας θεωρητικής βαθμίδας χωρίς κλασμάτωση μεταξύ υγρής και αέριας φάσης. Ουσιαστικά, ό,τι εξατμίζεται λόγω βρασμού απομακρύνεται από τη φιάλη, πλην μιας πολύ μικρής εσωτερικής αναρροής. Η εργαστηριακή απόσταξη από την άλλη, χρησιμοποιεί σωλήνα Vigreux με άκανθες για να αυξήσει την επιφάνεια εναλλαγής θερμότητας και μάζας ώστε να υπάρχει συνεχής κλασμάτωση και να πραγματοποιηθεί έτσι κλασματική απόσταξη. Επίσης, η κεφαλή της στήλης κλασμάτωσης έχει μηχανισμό μέσω του οποίου ρυθμίζεται η αναρροή στο επιθυμητό επίπεδο ως προς το προϊόν κορυφής. Έτσι, η εργαστηριακή συσκευή λειτουργεί ως μια μέθοδος απόσταξης που "προσεγγίζει" τις συνθήκες λειτουργίας μιας πραγματικής στήλης απόσταξης. Είναι επομένως λογικό να εμφανίζονται διαφοροποιήσεις ως προς τις ανακτήσεις σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες μεταξύ των δύο μεθόδων απόσταξης. Παρά τις διαφοροποιήσεις μεταξύ των δύο μεθόδων και τις διαφορές στις ανακτήσεις για την ίδια θερμοκρασία, το προφίλ απόσταξης είναι παραπλήσιο. Σημειώνεται επίσης ότι σε όλα τα δείγματα, οι μεγαλύτερες αποκλίσεις παρατηρούνται στις χαμηλές θερμοκρασίες απόσταξης.

Ελέγχοντας τις προδιαγραφές, εκτός προδιαγραφών χαρακτηρίζονται οριακά τα δείγματα ΕΛΠΕ HC και ΜΟΗ ΜHC (υπερβαίνουν την ανάκτηση 95% του συμπυκνώματος 360°C) για 2 και 1 βαθμό αντίστοιχα.

Η πυκνότητα και το ιξώδες μετρήθηκαν με τις μεθόδους EN ISO 12185 και ASTM D 7042 αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα μέτρησης του κινηματικού ιξώδους και της πυκνότητας των καυσίμων βάσης παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες και διαγράμματα. Η ταξινόμηση με βάση το ιξώδες φαίνεται να συμφωνεί με την ταξινόμηση βάσει της πτητικότητας κάτι που επαληθεύει τα αποτελέσματα των μετρήσεων. Το ίδιο συμβαίνει και με την πυκνότητα και ελάχιστες διαφοροποιήσεις.

Πίνακας D.1.1.4: Εργαστηριακά δεδομένα πυκνότητας & ιξώδους όλων των δειγμάτων

Δείγματα	T (°C)	η (cP)	ν (cSt)	ρ (g/cm³)
ΕΛΠΕ HDS	15	3,18	3,87	0,8223
	40	1,85	2,29	0,8047
	60	1,32	1,67	0,7905
	80	0,99	1,28	0,7762
ΕΛΠΕ HT	15	4,50	5,37	0,8373
	40	2,43	2,97	0,8200
	60	1,67	2,07	0,8061
	80	1,22	1,54	0,7920
ΕΛΠΕ HC	15	6,76	8,08	0,8361
	40	3,32	4,06	0,8191
	60	2,18	2,71	0,8055
	80	1,56	1,96	0,7918
ΜΟΗ HDS	15	4,06	4,86	0,8347
	40	2,23	2,73	0,8173
	60	1,55	1,94	0,8032
	80	1,15	1,46	0,7892
ΜΟΗ ΜΗC	15	5,47	6,55	0,8352
	40	2,83	3,46	0,8180
	60	1,91	2,37	0,8043
	80	1,39	1,75	0,7905

Πίνακας D.1.1.5: Εργαστηριακά δεδομένα πυκνότητας & ιξώδους κλασμάτων ΕΛΠΕ HDS, ΕΛΠΕ ΗΤ

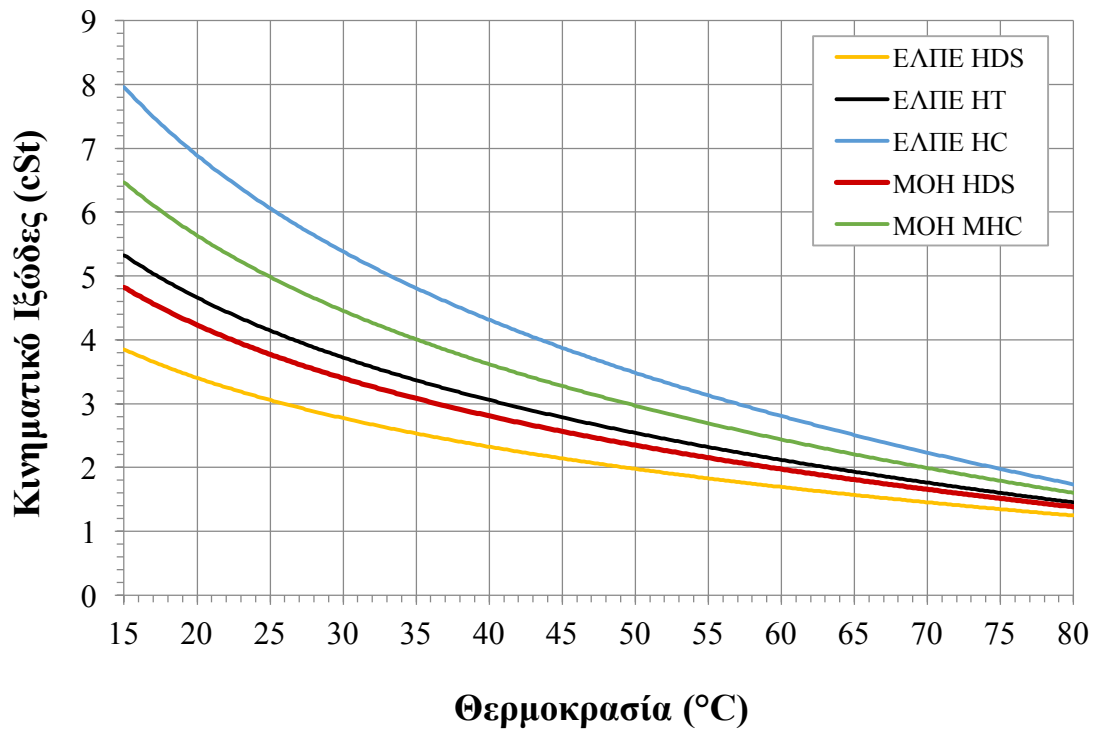
Κλάσματα	T (°C)	ΕΛΠΕ HDS			ΕΛΠΕ ΗΤ		
		η (cP)	ν (cSt)	ρ (g/cm ³)	η (cP)	ν (cSt)	ρ (g/cm ³)
(25-200)°C	15	1,05	1,33	0,7835	1,05	1,32	0,7964
	40	0,74	0,97	0,7645	0,75	0,97	0,7772
	60	0,59	0,79	0,7489	0,60	0,78	0,7617
	80	0,48	0,65	0,7333	0,49	0,65	0,7456
(200-225)°C	15	1,69	2,10	0,8045	1,73	2,11	0,8216
	40	1,11	1,41	0,7862	1,13	1,42	0,8032
	60	0,84	1,09	0,7714	0,86	1,10	0,7883
	80	0,67	0,88	0,7565	0,68	0,89	0,7734
(225-250)°C	15	2,44	2,98	0,8175	2,57	3,08	0,8323
	40	1,48	1,85	0,7997	1,55	1,90	0,8144
	60	1,09	1,38	0,7854	1,13	1,41	0,8000
	80	0,84	1,08	0,7708	0,87	1,11	0,7855
(250-275)°C	15	3,69	4,45	0,8297	3,84	4,58	0,8380
	40	2,06	2,53	0,8122	2,12	2,59	0,8207
	60	1,44	1,81	0,7983	1,48	1,84	0,8066
	80	1,08	1,37	0,7841	1,10	1,39	0,7927
(275-300)°C	15	5,71	6,81	0,8384	5,79	6,86	0,8430
	40	2,89	3,52	0,8212	2,93	3,55	0,8257
	60	1,93	2,39	0,8075	1,95	2,40	0,8119
	80	1,39	1,75	0,7937	1,41	1,76	0,7982
(300-325)°C	15	8,73	10,35	0,8441	9,09	10,74	0,8463
	40	4,04	4,89	0,8273	4,16	5,02	0,8295
	60	2,57	3,16	0,8137	2,63	3,22	0,8160
	80	1,78	2,23	0,8003	1,82	2,27	0,8025
(325-350)°C	15	-	-	0,8569	-	-	0,8528
	40	7,27	8,65	0,8404	7,29	8,72	0,8360
	60	4,22	5,10	0,8272	4,23	5,15	0,8226
	80	2,75	3,38	0,8140	2,76	3,41	0,8097

Πίνακας D.1.1.6: Εργαστηριακά δεδομένα πυκνότητας & ιξώδους κλασμάτων ΕΛΠΕ ΗC, ΜΟΗ ΜΗC

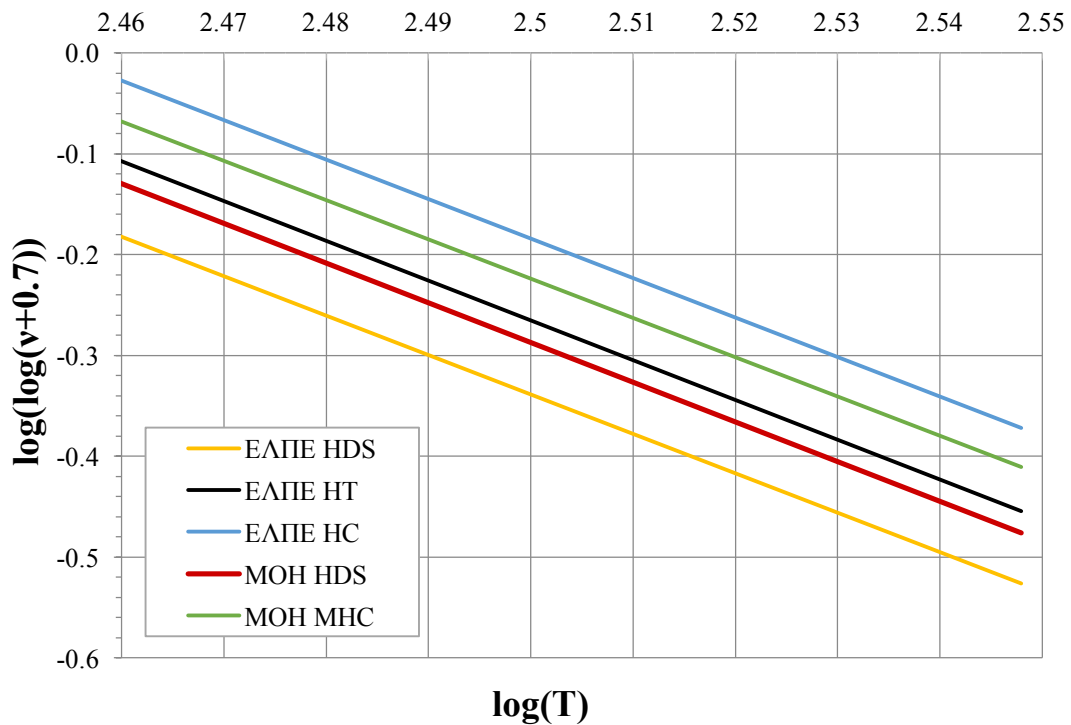
Κλάσματα	T (°C)	ΕΛΠΕ ΗC			ΜΟΗ ΜΗC		
		η (cP)	ν (cSt)	ρ (g/cm ³)	η (cP)	ν (cSt)	ρ (g/cm ³)
(25-200)°C	15	1,25	1,56	0,7986	1,01	1,28	0,7903
	40	0,87	1,11	0,7797	0,73	0,94	0,7711
	60	0,68	0,89	0,7645	0,58	0,76	0,7556
	80	0,54	0,73	0,7487	0,47	0,64	0,7396
(200-225)°C	15	1,25	1,56	0,7986	1,94	2,37	0,8194
	40	0,87	1,11	0,7797	1,24	1,55	0,8012
	60	0,68	0,89	0,7645	0,93	1,19	0,7864
	80	0,54	0,73	0,7487	0,73	0,95	0,7718
(225-250)°C	15	2,66	3,08	0,8290	2,86	3,44	0,8295
	40	1,59	1,96	0,8113	1,68	2,08	0,8118
	60	1,16	1,45	0,7971	1,22	1,52	0,7976
	80	0,88	1,13	0,7827	0,93	1,18	0,7833
(250-275)°C	15	3,81	4,56	0,8348	3,76	4,52	0,8337
	40	2,11	2,58	0,8174	2,09	2,56	0,8162
	60	1,47	1,83	0,8034	1,46	1,82	0,8022
	80	1,09	1,39	0,7894	1,09	1,38	0,7882
(275-300)°C	15	5,98	7,12	0,8398	6,60	7,84	0,8422
	40	2,99	3,63	0,8227	3,24	3,92	0,8252
	60	1,98	2,45	0,8090	2,12	2,61	0,8116
	80	1,42	1,79	0,7953	1,51	1,89	0,7979
(300-325)°C	15	9,17	10,90	0,8412	9,49	11,26	0,8434
	40	4,18	5,07	0,8244	4,30	5,21	0,8267
	60	2,63	3,25	0,8110	2,70	3,32	0,8134
	80	1,82	2,28	0,7977	1,86	2,33	0,8002
(325-350)°C	15	-	-	0,8410	-	-	0,8449
	40	6,05	7,33	0,8246	6,19	7,46	0,8289
	60	3,60	4,44	0,8115	3,68	4,51	0,8161
	80	2,39	2,99	0,7982	2,44	3,04	0,8028
(350+)°C	15	-	-	0,8424	-	-	0,8521
	40	9,28	11,23	0,8263	10,48	12,53	0,8361
	60	5,19	6,38	0,8134	5,77	7,00	0,8233
	80	3,29	4,11	0,8004	3,61	4,45	0,8108

Πίνακας D.1.1.7: Εργαστηριακά δεδομένα πυκνότητας & ιξώδους κλασμάτων MOH HDS

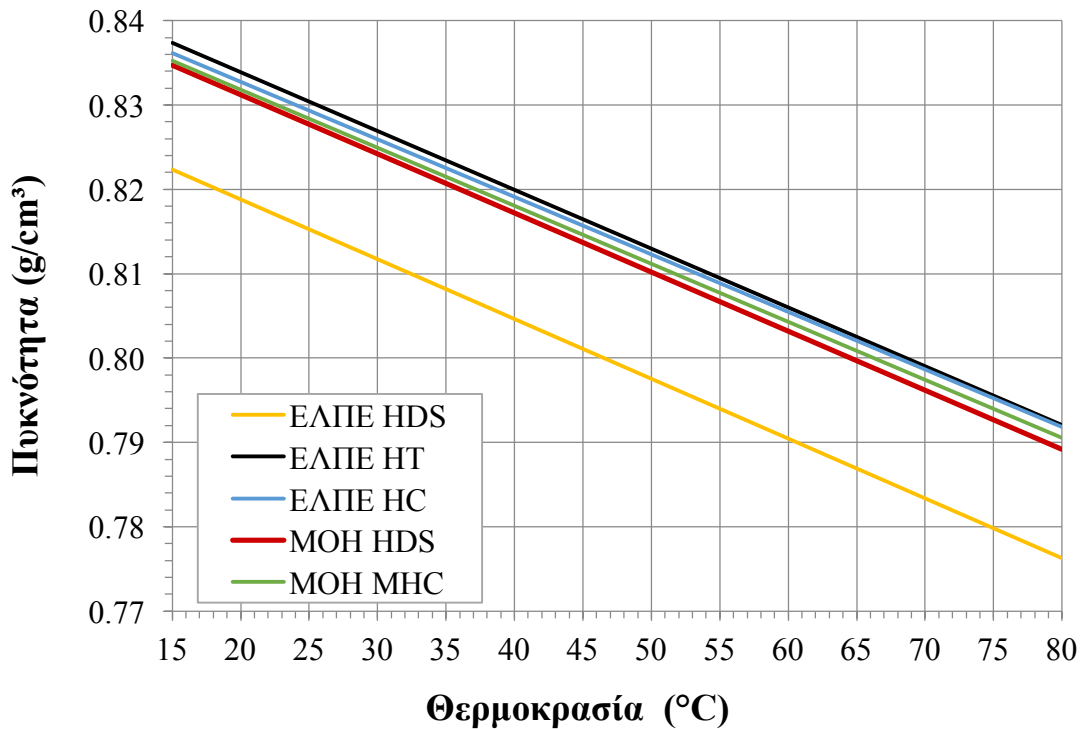
Κλάσματα	T (°C)	MOH HDS		
		η (cP)	ν (cSt)	ρ (g/cm ³)
(25-200)°C	15	1,05	1,32	0,7929
	40	0,75	0,97	0,7737
	60	0,60	0,79	0,7581
	80	0,49	0,66	0,7425
(200-225)°C	15	1,81	2,22	0,8181
	40	1,17	1,46	0,7998
	60	0,88	1,13	0,7851
	80	0,70	0,90	0,7703
(225-250)°C	15	3,76	4,51	0,8338
	40	2,08	2,05	0,8104
	60	1,46	1,82	0,8023
	80	1,09	1,38	0,7883
(250-275)°C	15	4,20	4,52	0,8334
	40	2,50	2,56	0,8163
	60	1,70	1,82	0,8023
	80	1,15	1,38	0,7882
(275-300)°C	15	5,60	6,67	0,8390
	40	2,85	3,46	0,8220
	60	1,90	2,35	0,8082
	80	1,37	1,73	0,7944
(300-325)°C	15	8,67	10,24	0,8466
	40	4,01	4,83	0,8297
	60	2,54	3,11	0,8162
	80	1,77	2,20	0,8027
(325-350)°C	15	-	-	0,8670
	40	8,25	9,70	0,8505
	60	4,69	5,60	0,8373
	80	3,01	3,65	0,8242



Διάγραμμα D.1.1.7: Εξάρτηση κινηματικού ιξώδους καυσίμων βάσης από τη θερμοκρασία



Διάγραμμα D.1.1.8: Εξάρτηση κινηματικού ιξώδους καυσίμων βάσης από τη θερμοκρασία κατά Walther



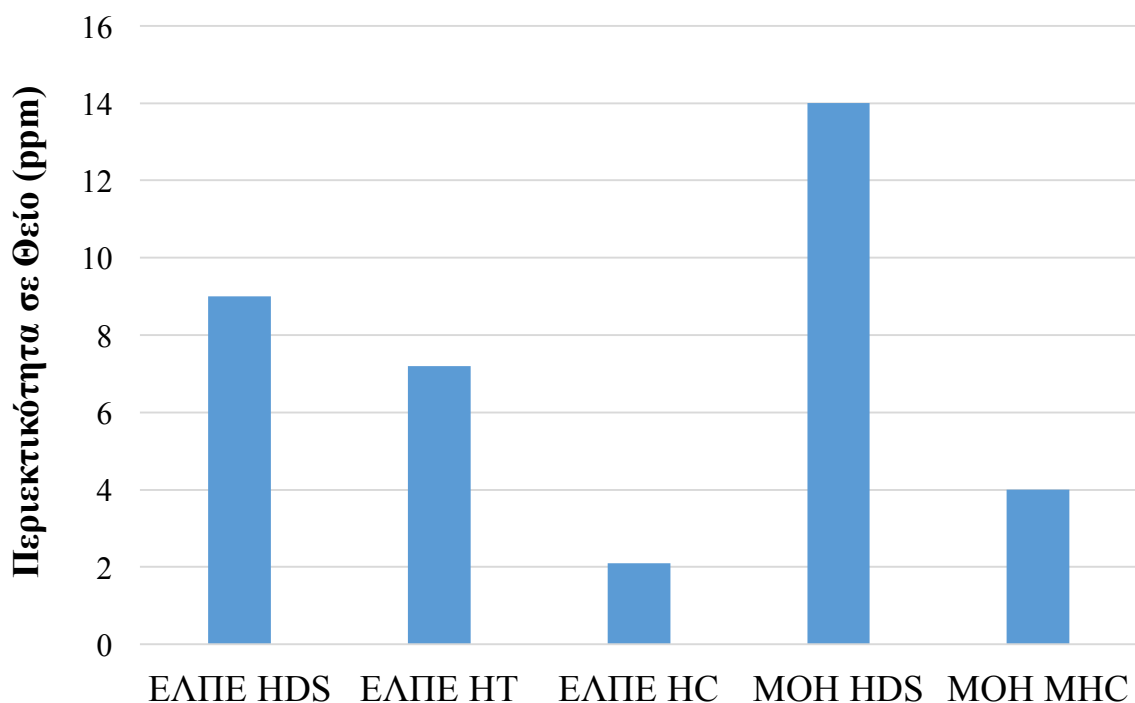
Διάγραμμα D.1.1.9: Εξάρτηση πυκνότητας καυσίμων βάσης από τη θερμοκρασία

Αξιολογώντας τα δείγματα με βάση τις προδιαγραφές, διαπιστώνεται πως όλα τις πληρούν όσον αφορά την πυκνότητα και το ιξώδες. Οι τιμές της πυκνότητας φαίνονται να είναι ανάλογες με την πητικότητα. Το δείγμα ΕΛΠΕ HDS που είναι και το πητικότερο φαίνεται να έχει τη χαμηλότερη πυκνότητα.

Η περιεκτικότητα σε θείο και το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου μετρήθηκαν σύμφωνα με τις EN ISO 20846 και EN 116 αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα για τα κλάσματα βάσεις φαίνονται παρακάτω. Οι προδιαγραφές σε περιεκτικότητα θείου δεν πληρούνται μόνο από το δείγμα υδρογονοκατεργασίας της Motor Oil (ΜΟΗ HDS). Παρ' ολ' αυτά επειδή οι ροές αναμυγνύονται με σκοπό τη συσταση του τελικού προϊόντος εντός προδιαγραφών, η υψηλή τιμή του θείου δεν αποτελεί πρόβλημα. Μάλιστα τα δείγματα από τις δύο υδρογονοπυρολύσεις ΕΛΠΕ και ΜΟΗ έχουν ιδιαίτερα χαμηλό θείο (2 και 4 ppm αντίστοιχα). Όσον αφορά το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου, όλα τα δείγματα είναι εντός θερινών προδιαγραφών, οι οποίες ήταν και οι συνθήκες που επικρατούσαν κατά τη δειγματοληψία. Το ΕΛΠΕ HDS πάλι έχει την καλύτερη τιμή λόγω του ότι είναι το ελαφρύτερο.

Πίνακας D.1.1.8: Εργαστηριακά δεδομένα περιεκτικότητας σε θείο

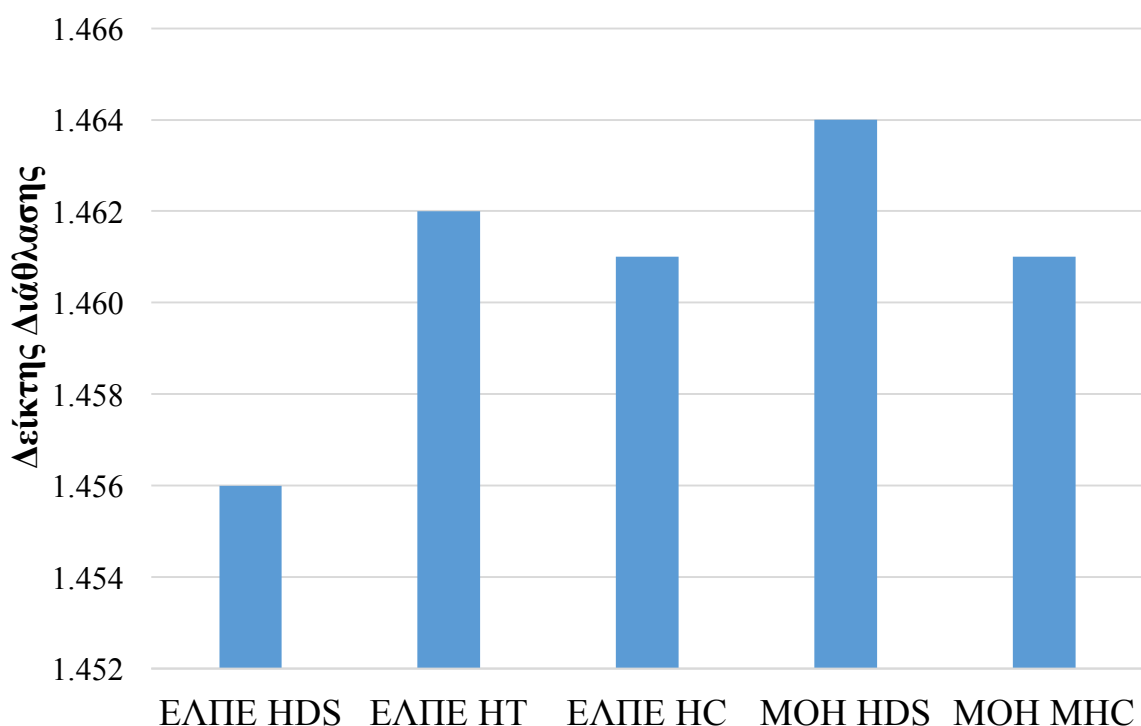
Κλάσματα	ΕΛΠΕ ΗΔS	ΕΛΠΕ ΗΤ	ΕΛΠΕ ΗC	ΜΟΗ ΗΔS	ΜΟΗ ΜΗC
(25-200)°C	0,0	1,4	1,7	1,6	3,9
(200-225)°C	2,1	1,7	1,7	1,8	2,2
(225-250)°C	2,7	1,7	1,1	2,3	2,0
(250-275)°C	2,5	3,3	1,1	3,3	2,0
(275-300)°C	4,4	6,0	1,1	6,4	2,4
(300-325)°C	10,7	14,3	1,2	13,0	3,5
(325-350) °C	48,5	33,5	1,7	61,7	5,1
(350+) °C	-	-	2,3	-	10,9
Κάυσιμο Βάσης	9,0	7,2	2,1	14,0	4,0



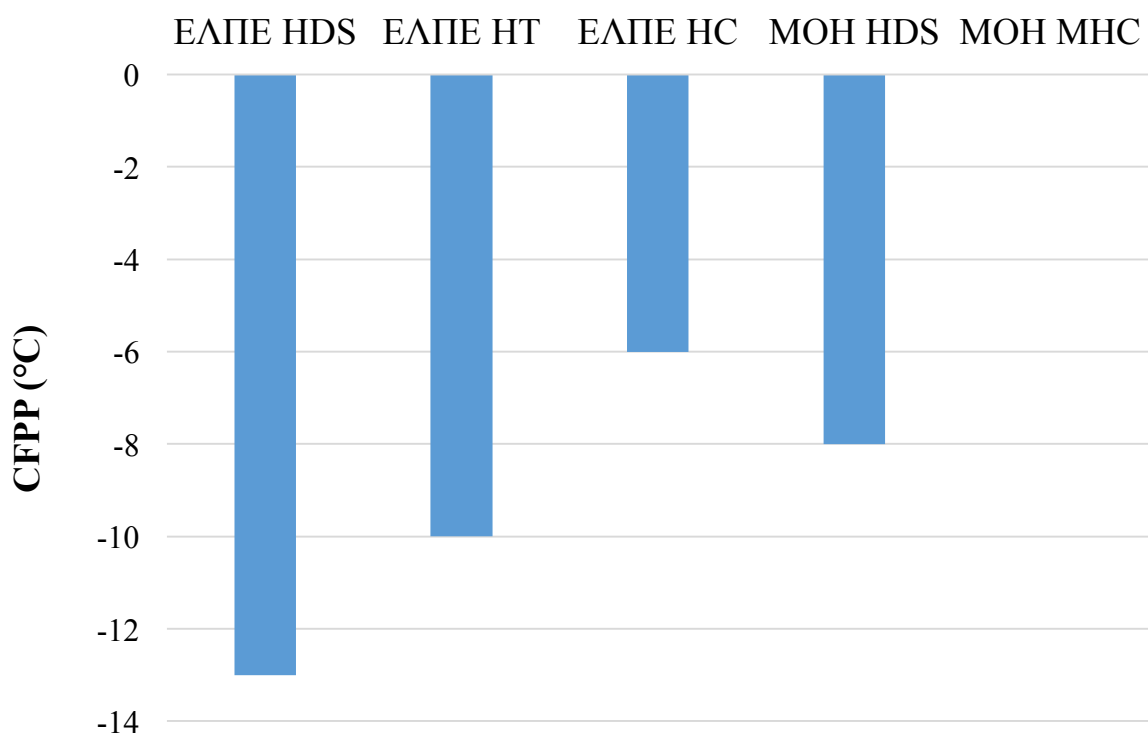
Διάγραμμα D.1.1.10: Περιεκτικότητα σε θείο καυσίμων βάσης

Πίνακας D.1.1.9: Εργαστηριακά δεδομένα δείκτη διάθλασης

Κλάσματα	ΕΛΠΕ HDS	ΕΛΠΕ HT	ΕΛΠΕ HC	ΜΟΗ HDS	ΜΟΗ ΜΗC
(25-200)°C	1,4376	1,4426	1,4436	1,4436	1,4385
(200-225)°C	1,4486	1,4567	1,4436	1,4567	1,4520
(225-250)°C	1,4547	1,4617	1,4597	1,4617	1,4580
(250-275)°C	1,4617	1,4647	1,4637	1,4657	1,4625
(275-300)°C	1,4667	1,4677	1,4667	1,4687	1,4650
(300-325)°C	1,4697	1,4677	1,4677	1,4727	1,4660
(325-350) °C	1,4767	1,4700	1,4677	1,4858	1,4670
(350+) °C	-	-	1,4787	-	1,4710
Κάυσιο Βάσης	1,4560	1,4620	1,4610	1,4640	1,4610



Διάγραμμα D.1.1.11: Δείκτης διάθλασης καυσίμων βάσης

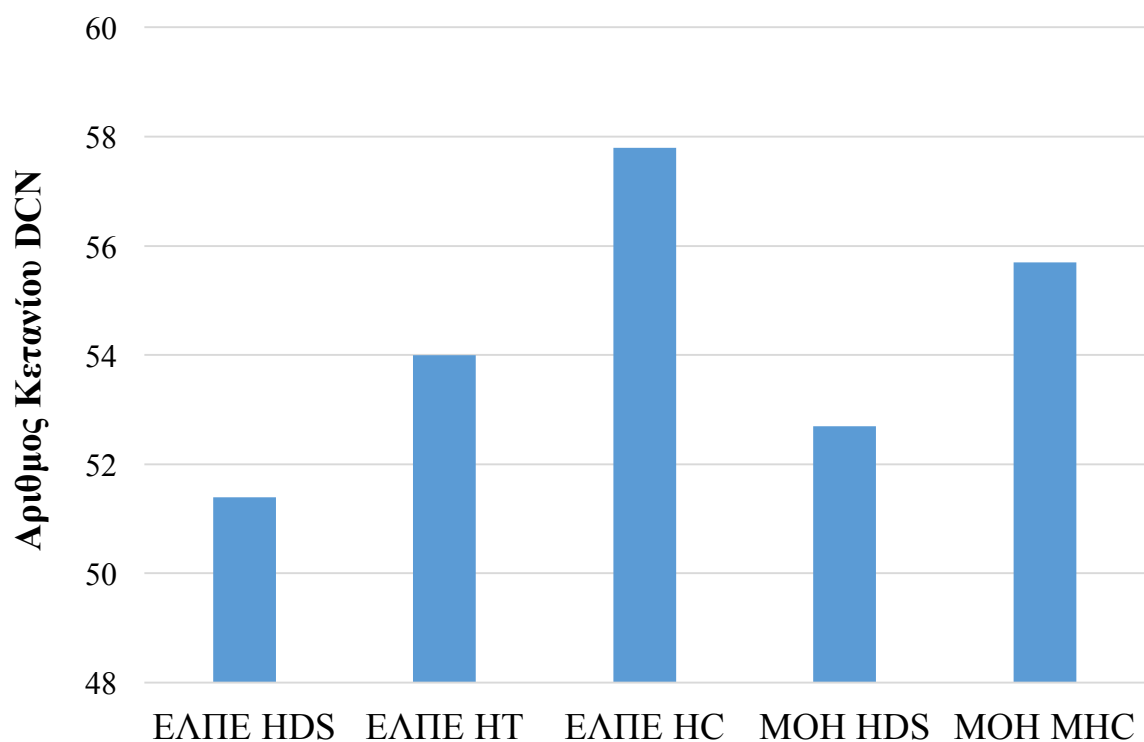


Διάγραμμα D.1.1.12: CFPP καυσίμων βάσης

Τέλος, ο αριθμός κετανίου και η περιεκτικότητα σε αρωματικά μετρήθηκαν σύμφωνα με τις μεθόδους D-7170 και EN 12916. Ο αριθμός κετανίου όλων των δειγμάτων είναι υψηλότερος της αντίστοιχης προδιαγραφής με τα δείγματα των υδρογονοπυρολύσεων να κατέχουν του υψηλότερους αριθμούς. Το ίδιο συμβαίνει και με την περιεκτικότητα σε αρωματικά η προδιαγραφή της οποίας πληρείται από όλα τα δείγματα. Παρατηρείται γενικά πως υψηλότερη περιεκτικότητα σε αρωματικά οδηγεί σε χαμηλότερο αριθμό κετανίου και αντίστροφα.

Πίνακας D.1.1.10: Εργαστηριακά δεδομένα αριθμού κετανίου

Κλάσματα	ΕΛΠΕ ΗΔΣ	ΕΛΠΕ ΗΤ	ΕΛΠΕ ΗC	ΜΟΗ ΗΔΣ	ΜΟΗ ΜΗC
(25-200)°C	43,2	38,9	38,6	38,1	37,6
(200-225)°C	47,6	40,3	38,6	41,2	43,2
(225-250)°C	51,3	43,5	44,7	45,5	46,3
(250-275)°C	54,3	50,0	49,6	50,0	52,4
(275-300)°C	58,6	55,5	55,9	55,2	58,1
(300-325)°C	62,0	60,1	62,1	58,6	62,6
(325-350) °C	63,3	69,9	69,2	59,6	69,3
(350+) °C			72,5		71,2
Καύσιμο βάσης	51,4	54,0	57,8	52,7	55,7



Διάγραμμα D.1.1.13: Αριθμός κετανίου καυσίμων βάσης

Πίνακας D.1.1.11: Εργαστηριακά δεδομένα περιεκτικότητας αρωματικών

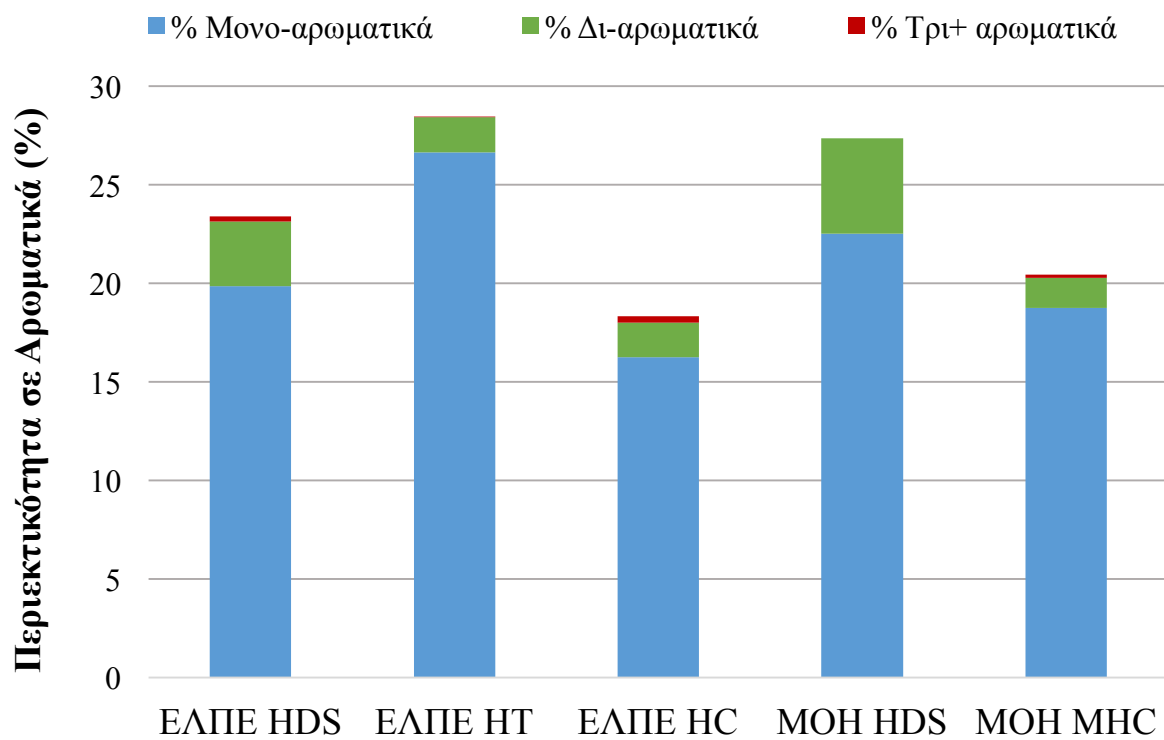
ΕΛΠΕ ΗDS	% Μονο-αρωματικά	% Δι-αρωματικά	% Τρι+αρωματικά	% Συνολικά αρωματικά
καύσιμο βάσης	19,9	3,3	0,3	23,4
(25-200)°C	15,2	0,9	0,0	16,1
(200-225)°C	19,2	0,8	0,0	20,0
(225-250)°C	20,9	1,9	0,0	22,8
(250-275)°C	21,3	4,0	0,0	25,3
(275-300)°C	20,2	5,1	0,2	25,5
(300-325)°C	20,0	6,5	0,4	26,8
(325-350)°C	20,2	5,4	1,7	27,4

ΕΛΠΕ ΗΤ	% Μονο-αρωματικά	% Δι-αρωματικά	% Τρι+αρωματικά	% Συνολικά αρωματικά
καύσιμο βάσης	26,7	1,8	0,0	28,5
(25-200)°C	23,4	0,3	0,0	23,6
(200-225)°C	32,1	1,5	0,0	33,6
(225-250)°C	33,5	0,9	0,0	34,5
(250-275)°C	30,4	1,6	0,0	32,1
(275-300)°C	27,4	2,2	0,0	29,6
(300-325)°C	24,1	2,5	0,1	26,7
(325-350)°C	18,0	1,4	0,4	19,8

ΕΛΠΕ ΗC	% Μονο-αρωματικά	% Δι-αρωματικά	% Τρι+αρωματικά	% Συνολικά αρωματικά
καύσιμο βάσης	16,2	1,8	0,3	18,3
(25-200)°C	16,2	0,3	0,0	16,5
(200-225)°C	16,2	0,3	0,0	16,2
(225-250)°C	22,8	0,7	0,0	23,5
(250-275)°C	22,3	1,3	0,0	23,6
(275-300)°C	20,4	2,0	0,1	22,4
(300-325)°C	16,6	2,3	0,2	19,1
(325-350)°C	12,2	2,6	0,5	15,3
(350+)°C	8,7	1,6	0,9	11,2

ΜΟΗ ΗDS	% Μονο-αρωματικά	% Δι-αρωματικά	% Τρι+αρωματικά	% Συνολικά αρωματικά
καύσιμο βάσης	22,5	4,8	0,0	27,4
(25-200)°C	22,1	0,4	0,0	22,5
(200-225)°C	29,2	1,3	0,0	30,5
(225-250)°C	27,1	2,8	0,0	29,9
(250-275)°C	24,0	4,5	0,1	28,6
(275-300)°C	22,5	5,7	0,2	28,3
(300-325)°C	20,5	8,8	0,7	29,9
(325-350)°C	18,5	6,7	4,5	29,7

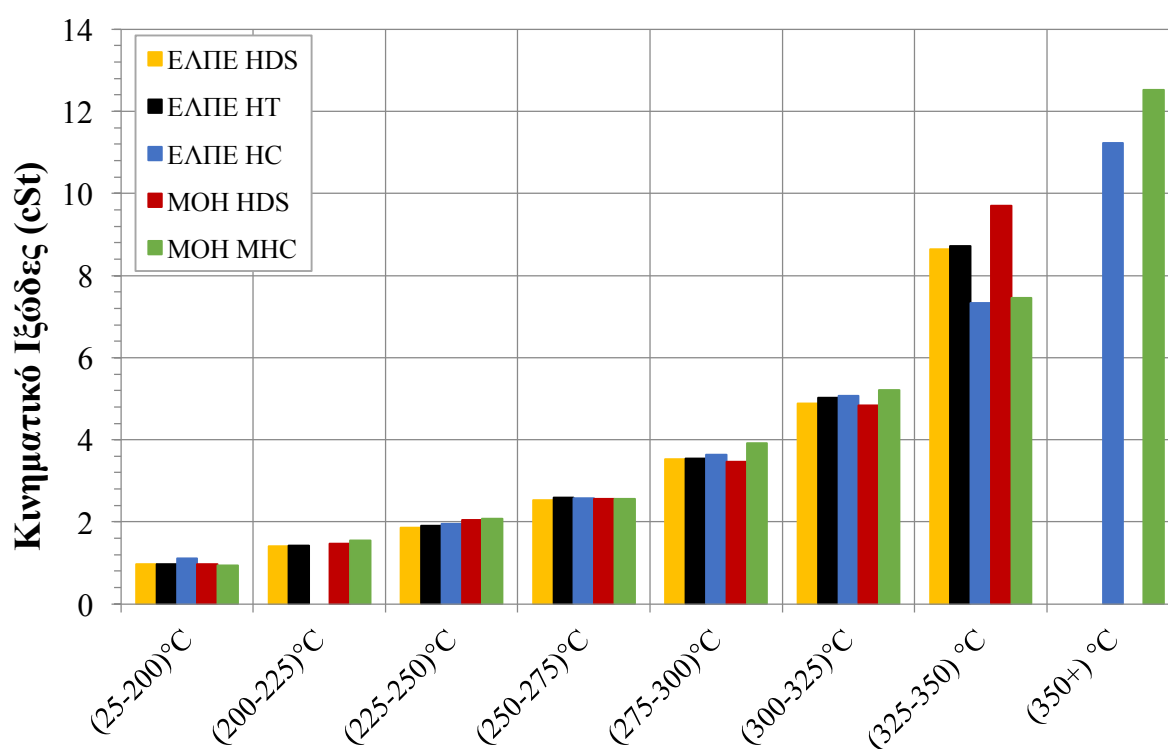
ΜΟΗ ΜHC	% Μονο-αρωματικά	% Δι-αρωματικά	% Τρι+αρωματικά	% Συνολικά αρωματικά
καύσιμο βάσης	18,7	1,5	0,2	20,4
(25-200)°C	18,4	0,0	0,0	18,4
(200-225)°C	19,8	0,5	0,0	20,3
(225-250)°C	21,1	0,9	0,0	22,0
(250-275)°C	21,0	1,4	0,0	22,4
(275-300)°C	20,2	1,9	0,0	22,1
(300-325)°C	18,1	2,1	0,1	20,3
(325-350)°C	16,1	2,3	0,3	18,7
(350+)°C	13,8	2,0	1,1	16,8



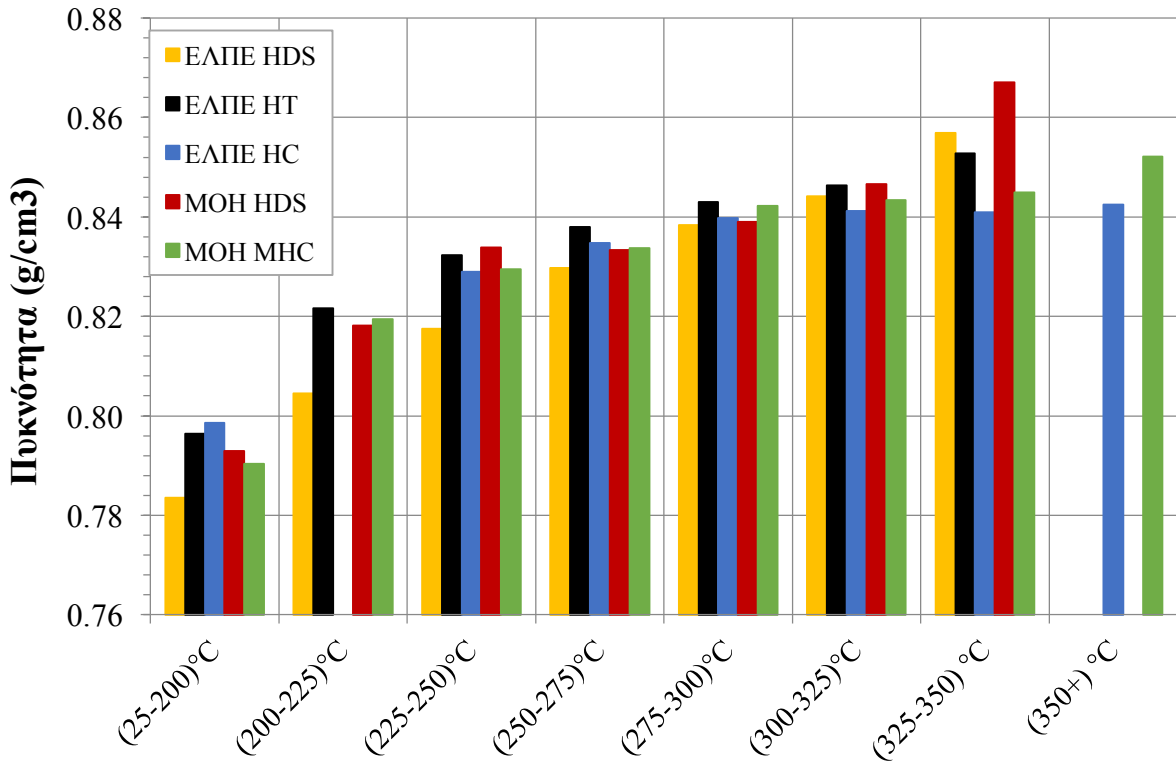
Διάγραμμα D.1.1.14: Περιεκτικότητα σε αρωματικά καυσίμων βάσης

D.1.2 Αποτελέσματα για τα κλάσματα δειγμάτων βάσης

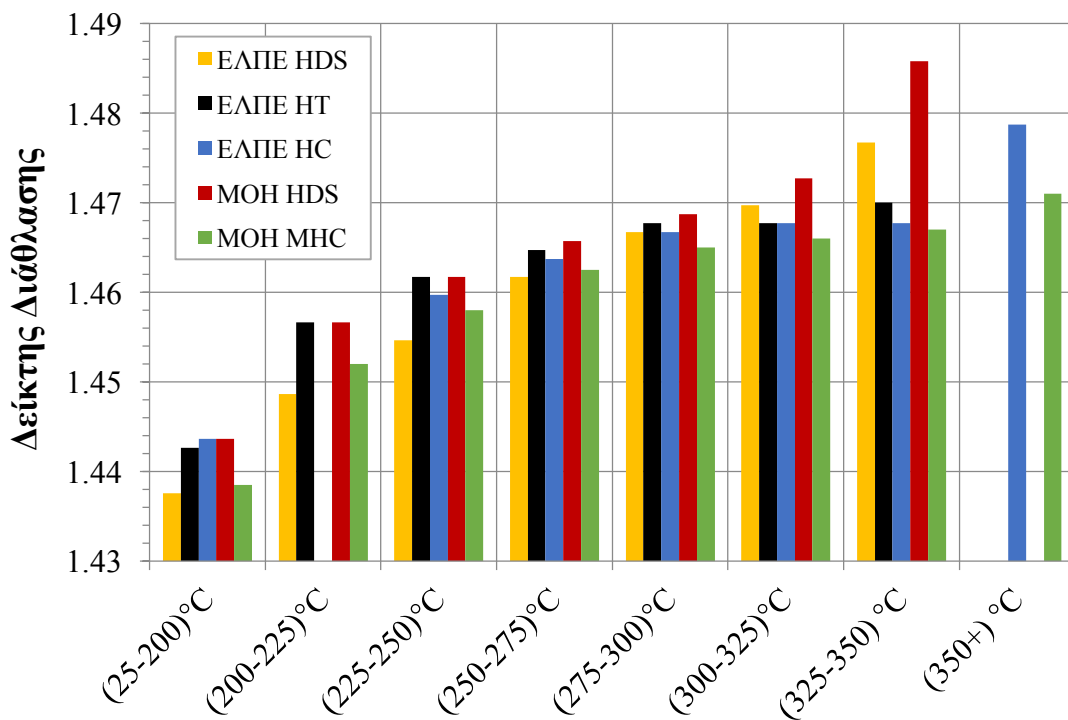
Στη συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα των ιδίων ιδιοτήτων που μετρήθηκαν για τα καύσιμα βάσης αλλά για κάθε ένα από τα οκτώ με εννέα κλάσματα στα οποία χωρίστηκαν τα καύσιμα βάσης μέσω της κλασματικής απόσταξης. Κατασκευάζονται τα διαγράμματα συσχέτισης περιεκτικότητας σε αρωματικά με πυκνότητα, αριθμού κετανίου με πυκνότητα και περιεκτικότητας αρωματικών με αριθμό κετανίου με σκοπό την καλύτερη επεξεργασία των αποτελεσμάτων.



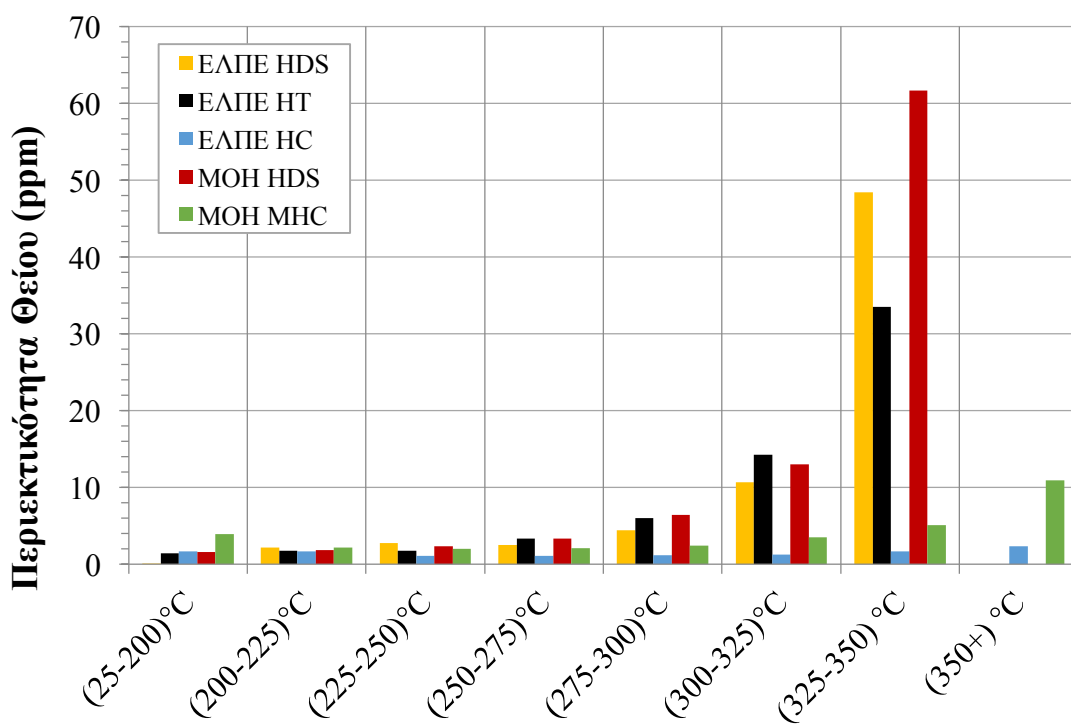
Διάγραμμα D.1.2.1: Κινηματικό ιξώδες (@40°C) όλων των κλασμάτων



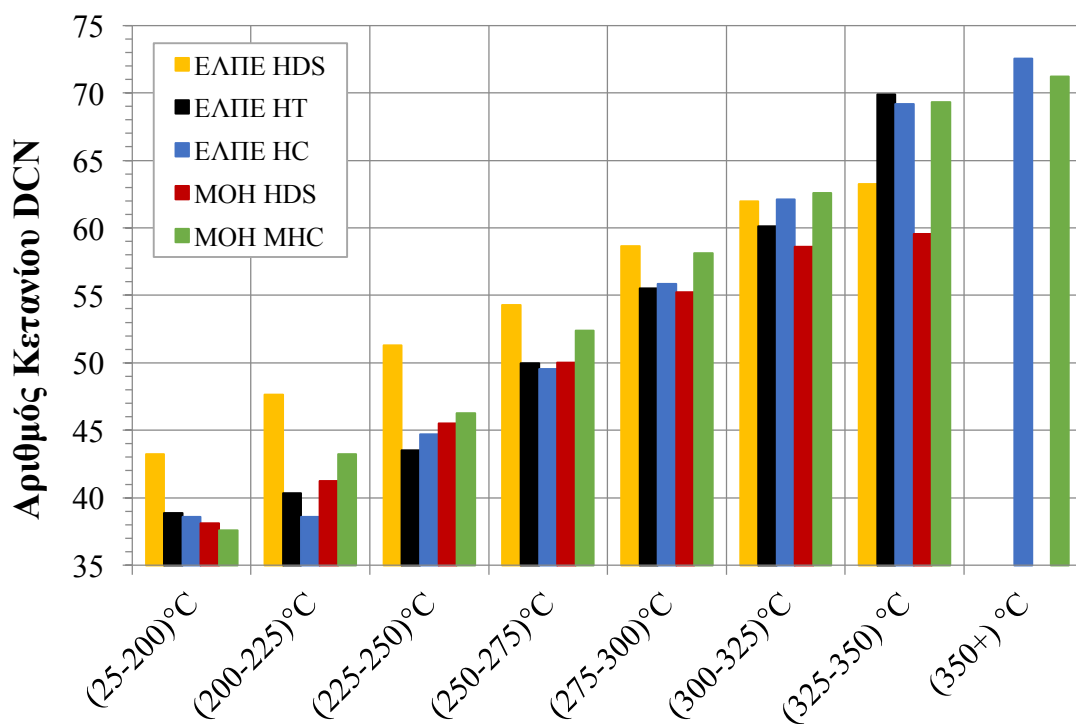
Διάγραμμα D.1.2.2: Πυκνότητα (@15°C) όλων των κλασμάτων



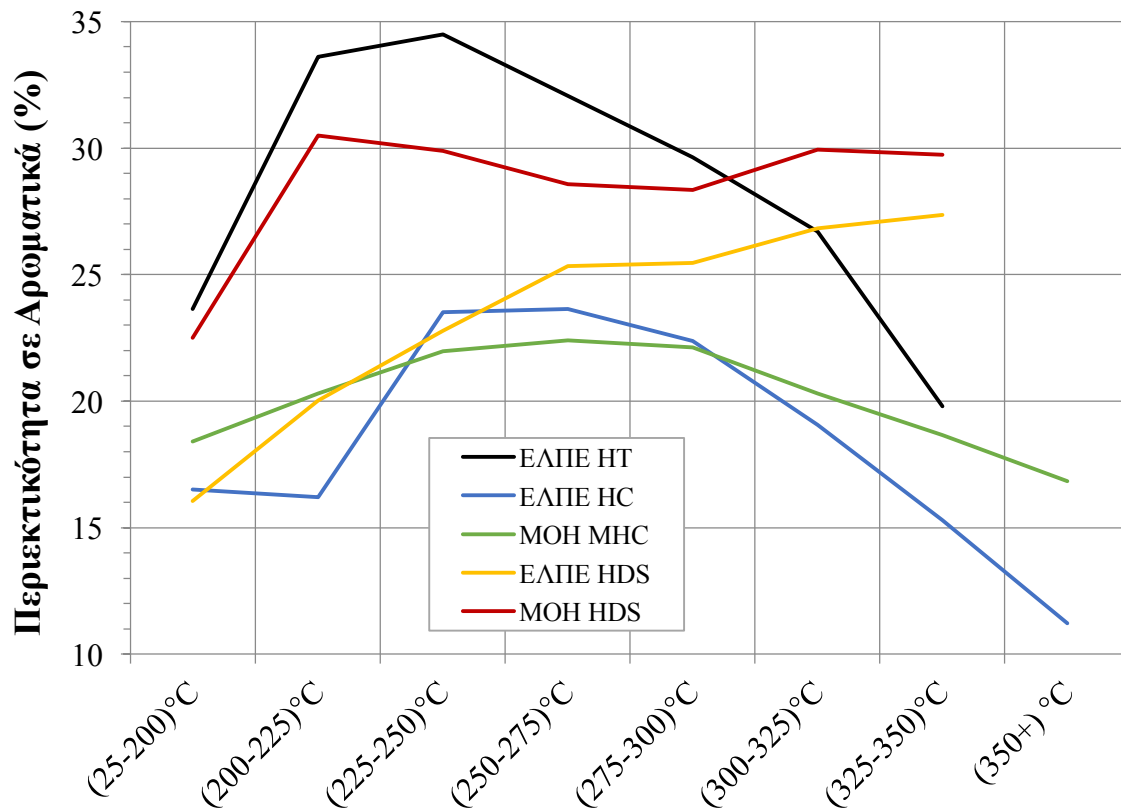
Διάγραμμα D.1.2.3: Δείκτης διάθλασης όλων των κλασμάτων



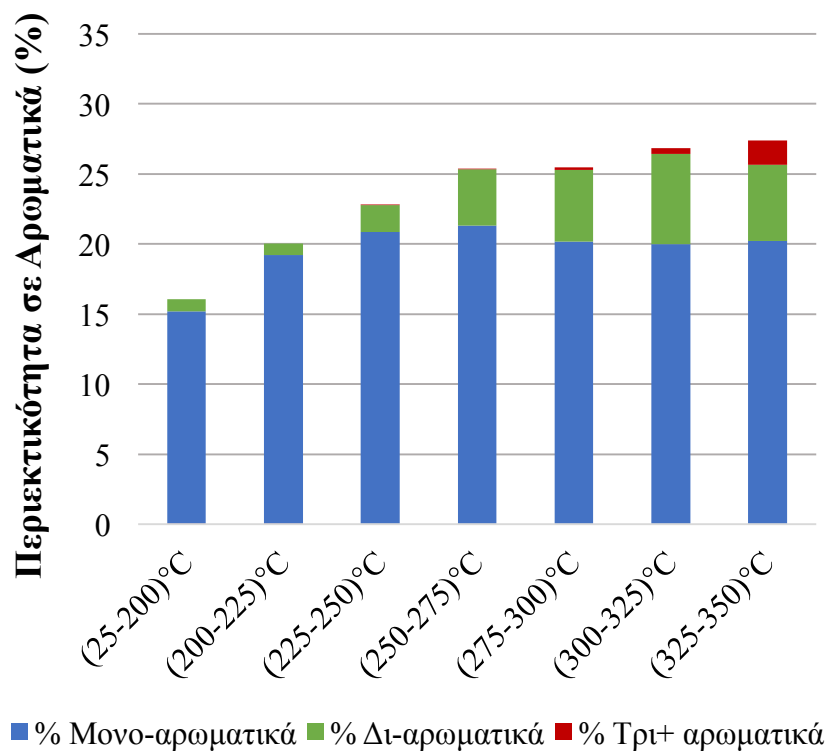
Διάγραμμα D.1.2.4: Περιεκτικότητα σε θείο όλων των κλασμάτων



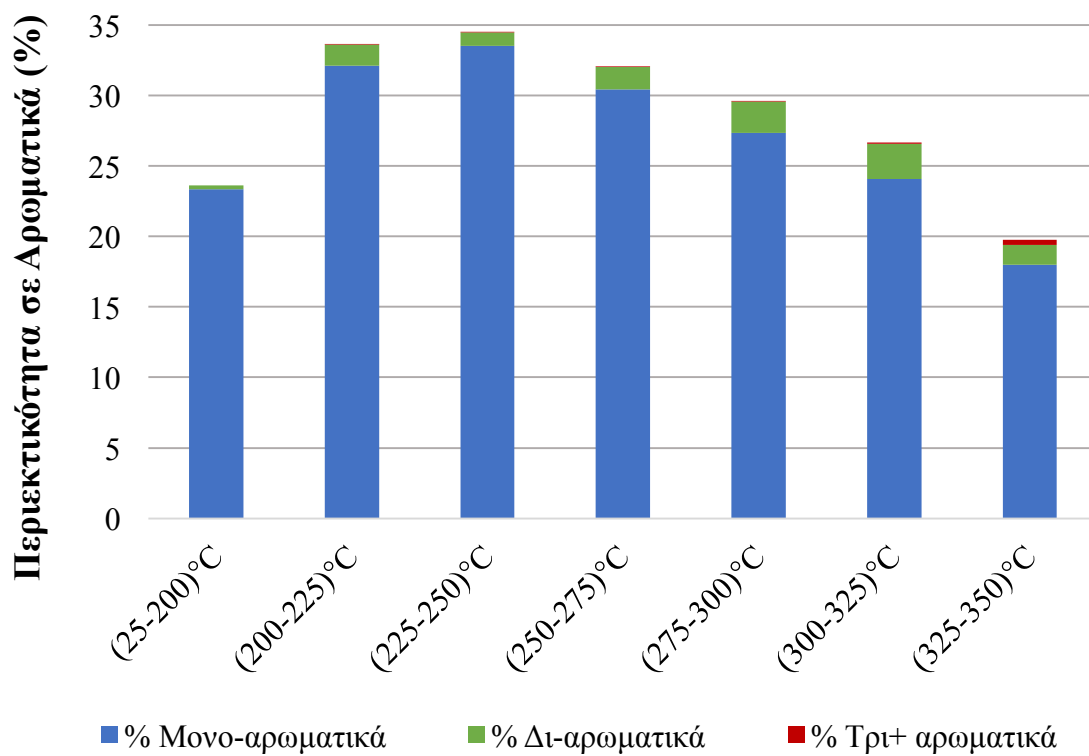
Διάγραμμα D.1.2.5: Αριθμός κετανίου όλων των κλασμάτων



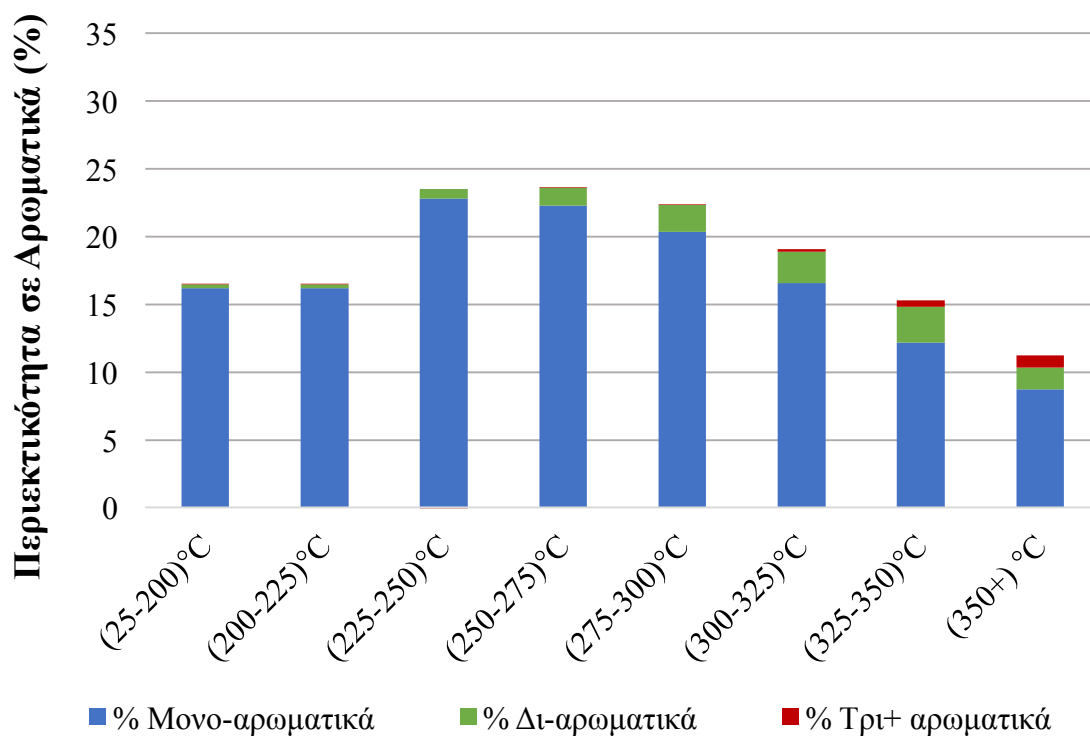
Διάγραμμα D.1.2.6: Συνολική περιεκτικότητα σε αρωματικά όλων των κλασμάτων



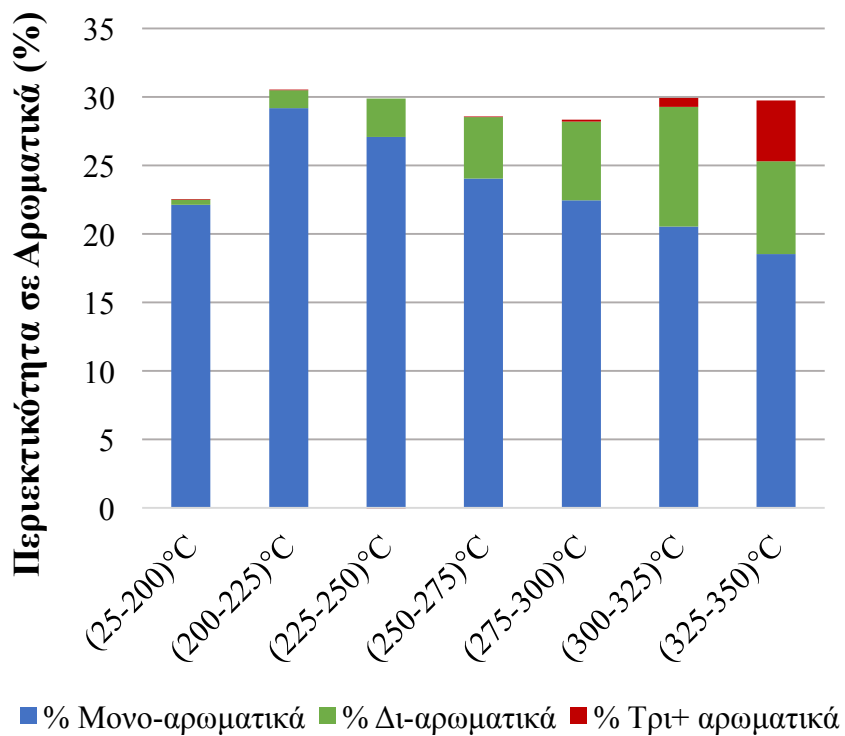
Διάγραμμα D.1.2.7: Αρωματικά των κλασμάτων του ΕΛΠΕ ΗDΣ



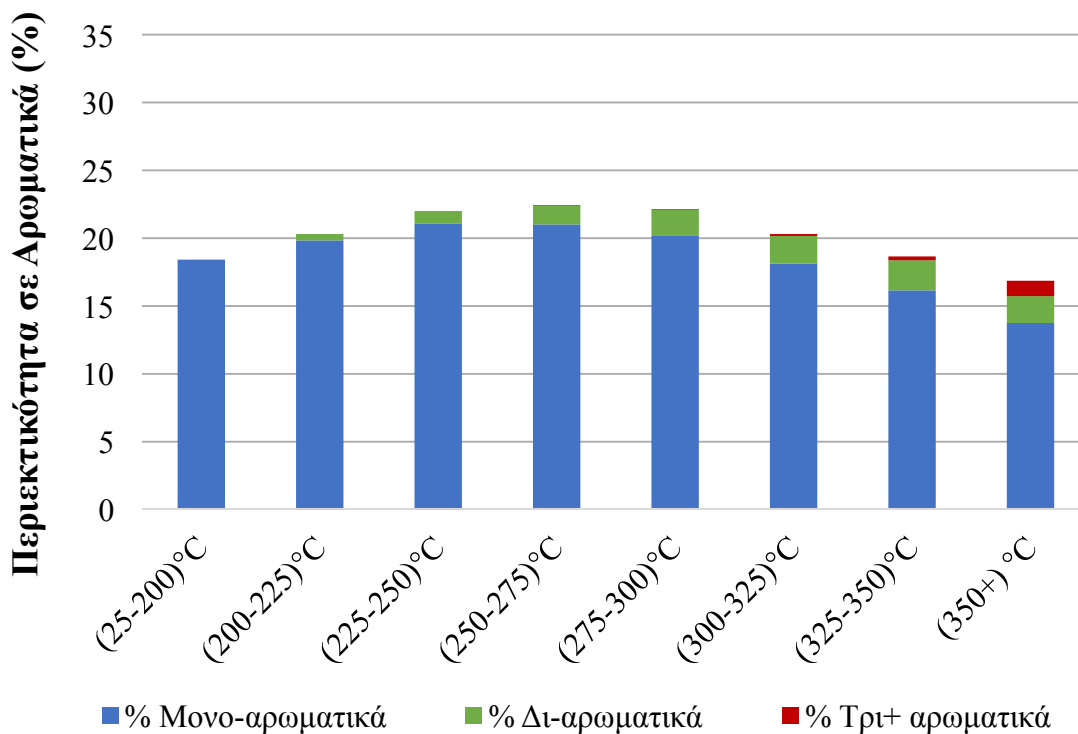
Διάγραμμα D.1.2.8: Αρωματικά των κλασμάτων του ΕΛΠΕ ΗΤ



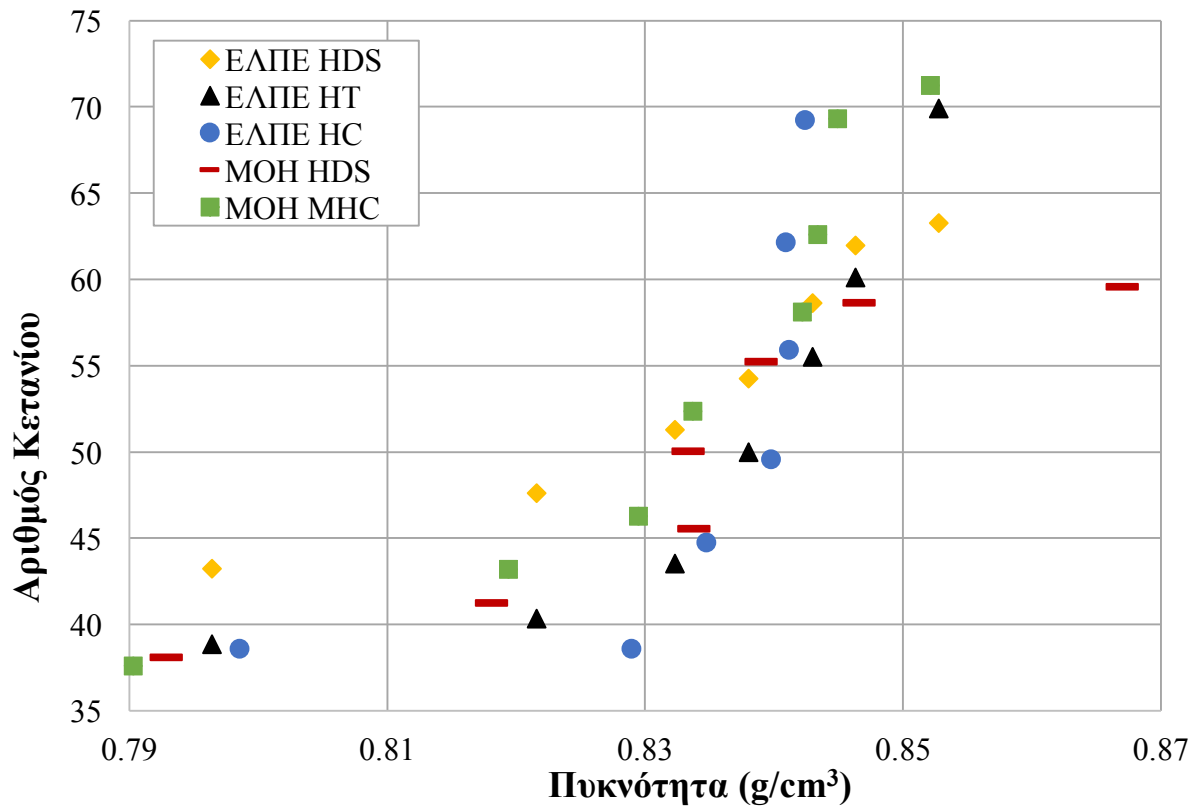
Διάγραμμα D.1.2.9: Αρωματικά των κλασμάτων του ΕΛΠΕ ΗC



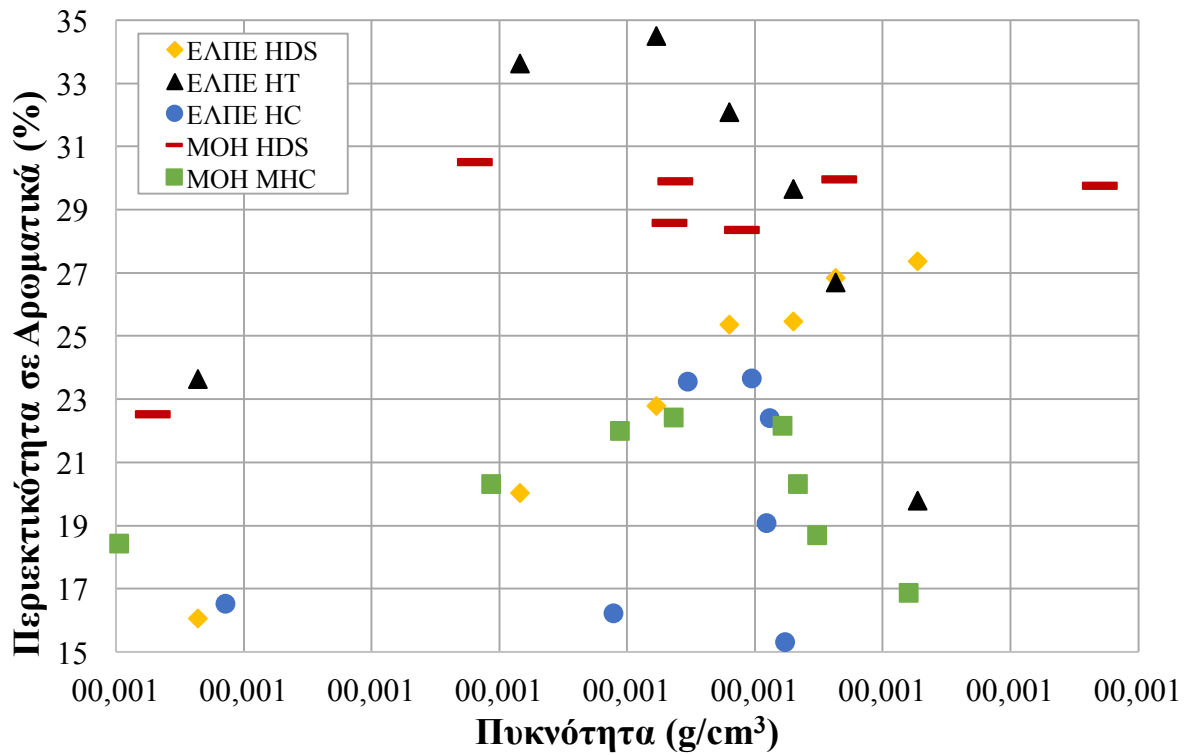
Διάγραμμα D.1.2.10: Αρωματικά των κλασμάτων του MOH HDS



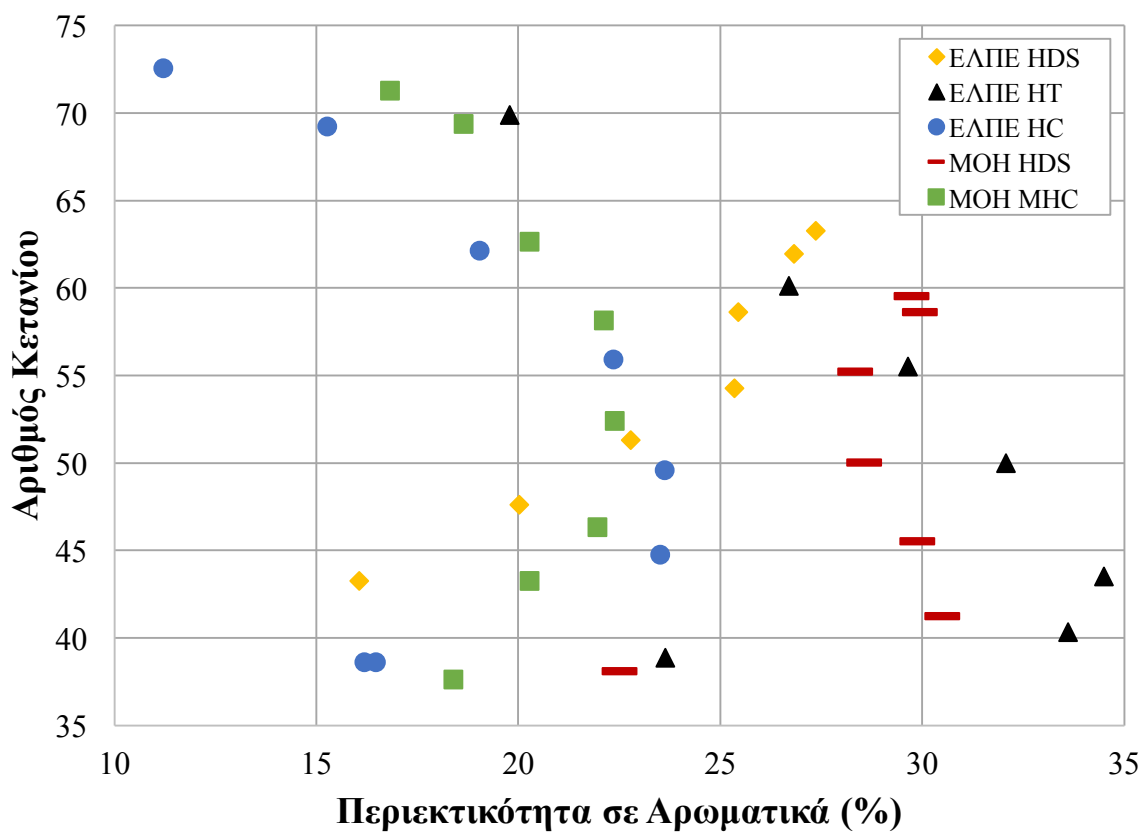
Διάγραμμα D.1.2.11: Αρωματικά των κλασμάτων του MOH MHC



Διάγραμμα D.1.2.12: Συσχετισμός αριθμού κετανίου – πυκνότητας (@15°C)



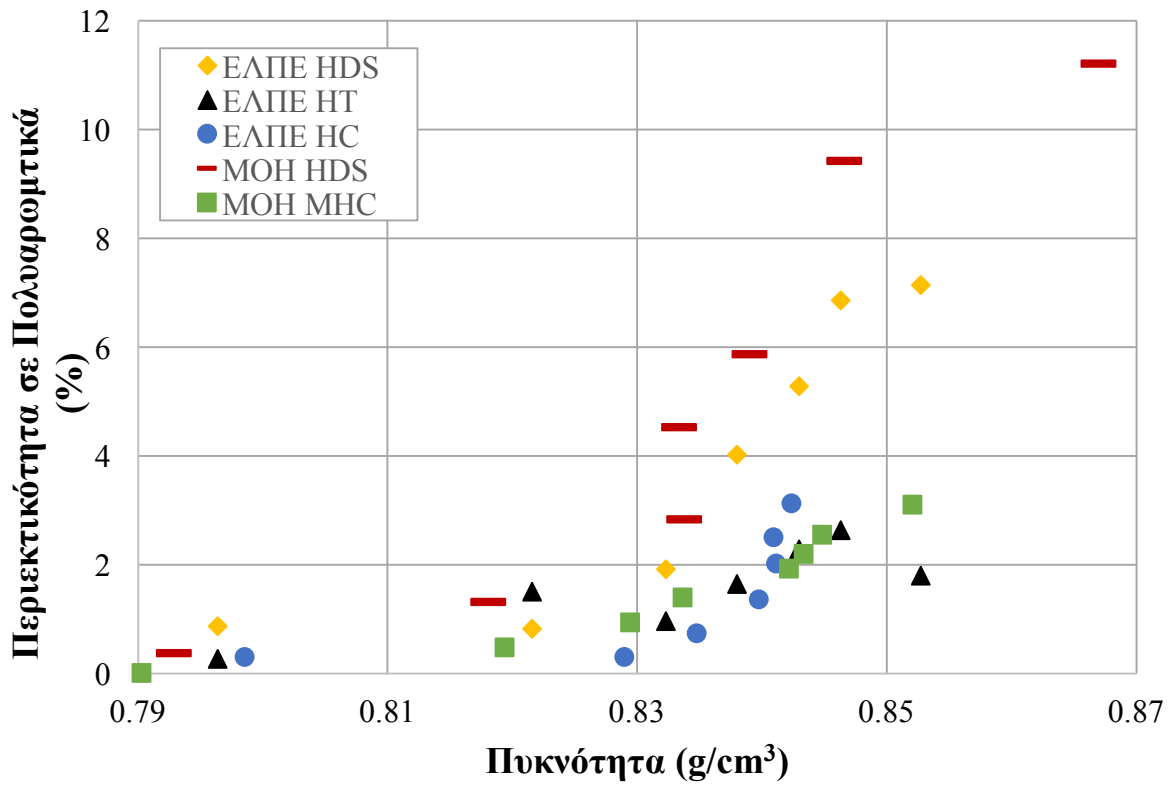
Διάγραμμα D.1.2.13: Συσχετισμός περιεκτικότητας αρωματικών – πυκνότητας (@15°C)



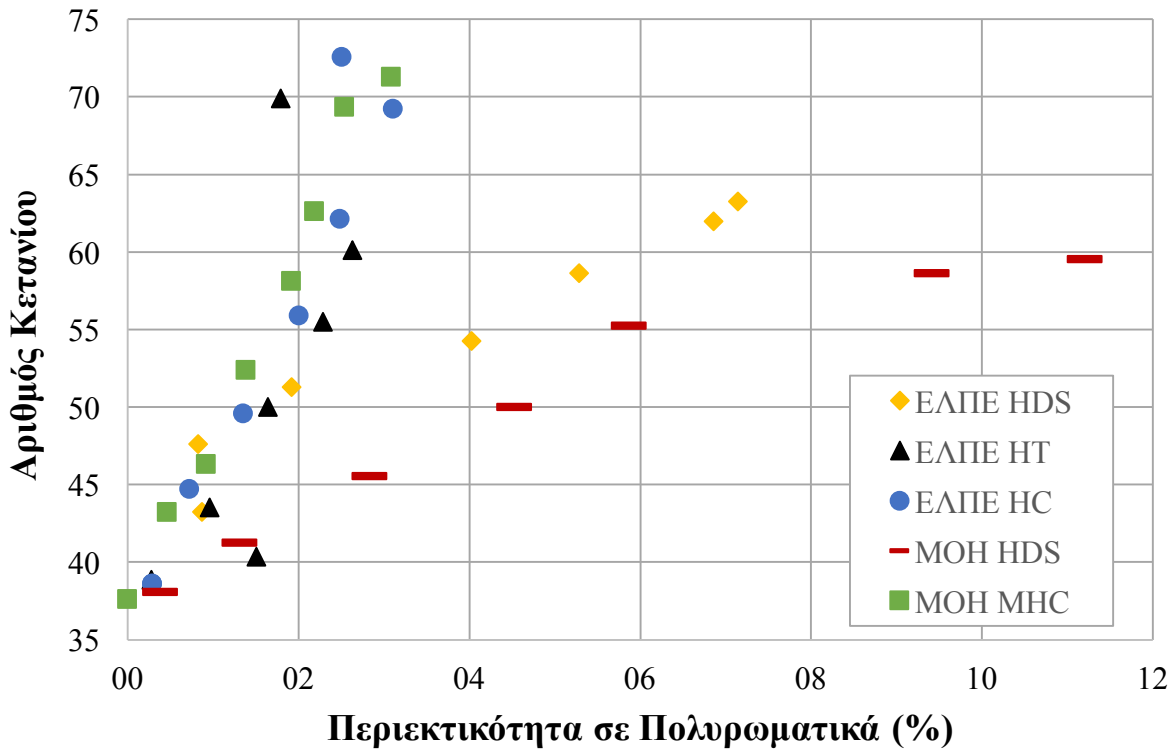
Διάγραμμα D.1.2.14: Συσχετισμός αριθμού κετανίου περιεκτικότητας αρωματικών

Παρατηρώντας όλες τις ιδιότητες που μετρήθηκαν στα καύσιμα βάσης συνδυαστικά, με τις ιδιότητες των επιμέρους κλασμάτων, μπορούμε να οδηγηθούμε σε διάφορα συμπεράσματα σχετικά με την σύσταση των καυσίμων.

Αρχικά παρατηρώντας τα Διάγραμμα D.1.2.5 και Διάγραμμα D.1.2.6, διαπιστώνεται πως μοιάζουν πολύ με τα Διάγραμμα D.1.2.12 και Διάγραμμα D.1.2.13 αντίστοιχα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι η πυκνότητα των δειγμάτων αυξάνεται συναρτήσει του μέσου μοριακού βάρους κάθε κλάσματος και του σημείου βρασμού. Έτσι, η πυκνότητα είναι ανάλογη των κλασμάτων κάθε δείγματος από το ελαφρύτερο στο βαρύτερο. Τέλος το Διάγραμμα D.1.2.14 είναι σχετικά συμμετρικό ως προς την ευθεία $y=x$ με το Διάγραμμα D.1.2.6 και αυτό οφείλεται στο ότι και πάλι ο αριθμός κετανίου σε γενικές γραμμές είναι ανάλογος της πυκνότητας. Όσο υψηλότερος σε γενικές γραμμές είναι ο αριθμός κετανίου, τόσο μεγαλύτερη και η πυκνότητα των δειγμάτων (Διάγραμμα D.1.2.5).



Διάγραμμα D.1.2.15: Συσχετισμός περιεκτικότητας πολυαρωματικών – πυκνότητας (@15°C)



Διάγραμμα D.1.2.16: Συσχετισμός αριθμού κετανίου περιεκτικότητας πολυαρωματικών

Από το Διάγραμμα D.1.2.15 προκύπτει πως σε αντίθεση με τα συνολικά αρωματικά, τα πολυαρωματικά αυξάνονται με την πυκνότητα, άρα και συναντήσει του σημείου βρασμού των κλασμάτων κάθε δείγματος. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το δείγμα ΕΛΠΕ ΗC.

Στο Διάγραμμα D.1.2.16 παρατηρείται πως ο αριθμός κετανίου αυξάνεται με μεγαλύτερους ρυθμούς όπου η περιεκτικότητα σε αρωματικά είναι μικρότερη, ενώ εκεί που η περιεκτικότητα είναι μεγαλύτερη συμβαίνει το αντίθετο. Τα αρωματικά και ιδιαίτερα τα πολυαρωματικά έχουν χαμηλό αριθμό κετανίου, γεγονός που επαληθεύεται από τα πειραματικά αποτελέσματα.

D.2 Συζήτηση αποτελεσμάτων

D.2.1 ΕΛΠΕ HDS – ΜΟΗ HDS

ΕΛΠΕ HDS

Όπως έχει προαναφερθεί το ΕΛΠΕ HDS αποτελεί το δείγμα με τα πτητικότερα συστατικά σύμφωνα και με την καμπύλη απόσταξης. Παρά το γεγονός ότι το τελικό σημείο βρασμού του είναι παρόμοιο με τα υπόλοιπα, παρουσιάζει μεγαλύτερα ποσοστά ανάκτησης στις χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τα άλλα δείγματα. Η υπόθεση αυτή επαληθεύεται εάν παρατηρήσουμε το Διάγραμμα D.1.1.9. Συνδυάζοντας την πτητικότητα με τα δεδομένα για τις θερμοκρασίες βρασμού των συστατικών του ντίζελ (Πίνακας B.1.2.1) τα δεδομένα για το δείκτη διάθλασης (Διάγραμμα B.1.2.1) μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το δείγμα είναι πλουσιότερο σε παραφίνες μικρού μήκους σε σχέση με τα υπόλοιπα. Οι παραφίνες έχουν χαμηλότερο σημείο βρασμού και δείκτη διάθλασης για τον ίδιο αριθμό ανθράκων σε σχέση με τα ναφθένια τα αρωματικά και τις ισοπαραφίνες. Η έντονη παρουσία παραφινών όμως δεν έχει ιδιαίτερα θετική επίδραση στον αριθμό κετανίου. Αυτό οφείλεται στο μήκος των παραφινικών υδρογονανθράκων. Έτσι ο χαμηλός αριθμός κετανίου των αρωματικών παίζει καθοριστικό ρόλο. Τέλος, το χαμηλό CFPP του δείγματος (Διάγραμμα D.1.1.12), οφείλεται στο γενικότερα μικρό μέσο παραφινικό μοριακό βάρος του δείγματος σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα σε συνδυασμό με τα αυξημένα αρωματικά.

Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα D.1.2.5 παρά το γεγονός ότι μέχρι περίπου και το κλάσμα των (275-300 °C) το δείγμα φαίνεται να έχει τον υψηλότερο αριθμό κετανίου, τα δύο

βαρύτερα κλάσματα του φαίνεται να είναι αρκετά πλούσια σε δι- και τρι- αρωματικά, με αποτέλεσμα ο συνολικός αριθμός κετανίου να είναι χαμηλός. Πράγματι, εάν παρατηρήσουμε τα αποτελέσματα της HPLC (Διάγραμμα D.1.2.7) είναι ξεκάθαρο πως η περιεκτικότητα σε αρωματικά αυξάνει με την θερμοκρασία. Μάλιστα, μετά τους 300°C η παρουσία κυρίως διαρωματικών αλλά και τριαρωματικών είναι έντονη. Ταυτόχρονα στο Διάγραμμα D.1.2.5 η πορεία του αριθμού κετανίου με τη θερμοκρασία φαίνεται να φθάνει σε καμπή μετά τους 300°C. Ομοίως, δείκτης διάθλασης αυξάνεται εντονότερα, το ίδιο και η πυκνότητα.

Αξιολογώντας τα αποτελέσματα όσον αφορά το θείο, παρατηρούμε χαμηλή περιεκτικότητα στα κλάσματα χαμηλής θερμοκρασίας βρασμού. Βεβαίως, συγκρίνοντας με κλάσματα αντίστοιχης περιοχής βρασμού άλλων δειγμάτων η περιεκτικότητα δείχνει αυξημένη. Αντίθετα, τα βαριά κλάσματα φτάνουν μέχρι και 50 ppm (Διάγραμμα D.1.1.10). Τα αποτελέσματα αυτά συμβαδίζουν με τα παραπάνω συμπεράσματα: η απομάκρυνση του θείου είναι πολύ δυσκολότερη στα βαρύτερα συστατικά εξ ου και η περιεκτικότητα αυξάνεται κατακόρυφα. Όπως έχει αναφερθεί και στο Κεφάλαιο B.1.3 τα βαριά κλάσματα του πετρελαίου περιέχουν βενζοθειοφαίνια – διβενζοθειοφαίνια, τα οποία απομακρύνονται πολύ δύσκολα. Επομένως οι ήπιες συνθήκες λειτουργίας της μονάδας δεν είναι επαρκείς για να τα απομακρύνουν.

Η υψηλή αυτή περιεκτικότητα σε θείο στα βαριά συστατικά είναι αναμενόμενη δεδομένου της μονάδας από την οποία προέρχεται το δείγμα. Το δείγμα ΕΛΠΕ HDS προέρχεται μια μονάδα παλαιότερης τεχνολογίας με πίεση λειτουργίας 40 kg/m² η οποία είναι αισθητά χαμηλότερη αυτής των μονάδων υδρογονοπυρόλυσης. Επομένως, η μετατροπή και η αποτελεσματικότητα της μονάδας αναμένονται χαμηλότερες.

ΜΟΗ HDS

Το δείγμα ΜΟΗ HDS προέρχεται και αυτό από μονάδα υδρογονοαποθείωσης. Οι μετρήσεις όμως έδειξαν πως η ιδιότητες και η σύσταση εξόδου διαφοροποιούνται μεταξύ των δύο μονάδων.

Παρατηρώντας το διάγραμμα της ανάκτησης συναρτήσει της θερμοκρασίας, η διαφοροποίηση είναι διακριτή (Διάγραμμα D.1.1.1). Παρ' ολ' αυτά το δείγμα φαίνεται να είναι το δεύτερο πτητικότερο μετά το ΕΛΠΕ HDS. Η διαφοροποίηση του από αυτό των ΕΛΠΕ είναι ξεκάθαρη και όσον αφορά το ιξώδες (Διάγραμμα D.1.2.1) και όσον αφορά την πυκνότητα

(Διάγραμμα D.1.2.2). Βεβαίως και στις δύο αυτές ιδιότητες καταλαμβάνει τη δεύτερη θέση. Επομένως είναι μεγαλύτερης συγγένειας με αυτό των ΕΛΠΕ HDS σε σχέση με τα υπόλοιπα.

Κάποιες από τις ιδιότητες φαίνονται να διαφοροποιούνται αρκετά από το ΕΛΠΕ HDS. Η υψηλότερη τιμή CFPP (Διάγραμμα D.1.1.12) μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πιθανώς η περιεκτικότητα του σε παραφίνες είναι υψηλότερη. Εναλλακτικά τα αρωματικά του θα μπορούσαν να έχουν μακρύς παραφινικούς υποκαταστάτες που να βελτιώνουν τον αριθμό κετανίου τους. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε μελετώντας και τα διαγράμματα αριθμού κετανίου (Διάγραμμα D.1.2.5). Ο αριθμός κετανίου αν και είναι σχετικά χαμηλός για κάθε κλάσμα είναι υψηλότερος του ΕΛΠΕ HDS. Ο δείκτης διάθλασης επίσης είναι ο υψηλότερος (Διάγραμμα D.1.1.11) , από το οποίο συμπεραίνουμε την εντονότερη ύπαρξη αρωματικών. Πράγματι σε όλα τα κλάσματα του δείγματος η παρουσία των αρωματικών είναι αρκετά μεγάλη (Διάγραμμα D.1.2.10). Μάλιστα στα βαριά κλάσματα 300-325°C και 325-350°C οι δι- και τρι- αρωματικοί δακτύλιοι φθάνουν και ξεπερνούν το 10%. Επομένως το δείγμα αν και όχι ιδιαίτερα βαρύ είναι χαμηλότερης ποιότητας. Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε αρωματικά με την ταυτόχρονη μικρή αύξηση σε αριθμό κετανίου και CFPP επαληθεύει τον αυξημένο παραφινικό χαρακτήρα.

Τα αποτελέσματα της περιεκτικότητας σε θείο είναι τα αναμενόμενα. Σύμφωνα με το (Διάγραμμα D.1.2.4) η περιεκτικότητα σε θείο είναι η υψηλότερη. Αυτό οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα σε αρωματικά και κυρίως στα μεγάλα μόρια (δι- και τρι- αρωματικά), το θείο από τα οποία είναι δύσκολο να απομακρυνθεί (βενζοθειοφαίνια – διβενζοθειοφαίνια), ιδίως στις ήπιες συνθήκες στις οποίες λειτουργεί η μονάδα (40kg/m²).

Συμπεράσματα

Η μονάδα HDS της ΜΟΗ αποτελεί μια μονάδα αντίστοιχη αυτής της HDS των ΕΛΠΕ. Παρ' ολ' αυτά, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δύο μονάδων παρατηρούνται διαφορές οι οποίες πιθανώς να οφείλονται και σε διαφοροποιήσεις στο ρεύμα τροφοδοσίας της μονάδας αλλά και στην ίδια τη διεργασία. Όσον αφορά την τροφοδοσία, φαίνεται ότι αυτή των ΕΛΠΕ να είναι ελαφρύτερη. Όσον αφορά τη διεργασία, στα πλαίσια αυτής της εργασίας, από τις συνθήκες λειτουργίας, γνωστή είναι μόνο η πίεση λειτουργίας της μονάδας (40kg/m², ίδια με αυτή των ΕΛΠΕ) η οποία είναι μια καθοριστική μεταβλητή σχεδιασμού αλλά όχι η μόνη. Ο

καταλύτης που χρησιμοποιείται στην κάθε μονάδα παραδείγματος χάρη ενδέχεται να είναι διαφορετικός και προφανώς διαφορετικής σχέσης αποτελεσματικότητας-χρόνου ζωής.

Το γεγονός ότι τα δείγματα και των δύο μονάδων είναι ελαφρύτερα, σχετίζεται με την αποτελεσματικότητά τους. Όπως έχει προαναφερθεί, και οι δύο μονάδες αποτελούν διεργασίες παλαιότερης τεχνολογίας με ηπιότερες συνθήκες λειτουργίας, με αποτέλεσμα να μην μπορούν να ανταπεξέλθουν σε βαρύτερες τροφοδοσίες. Γι' αυτό το λόγο και τροφοδοτούνται με straight run gasoil (Σχήμα Β.2.3.1, Σχήμα Β.2.3.2). Παρά την ελαφριά τροφοδοσία όμως φαίνεται η αδυναμία της αποτελεσματικότητάς τους σε σχέση με τις άλλες διεργασίες.

D.2.2 ΕΛΠΕ HC – ΜΟΗ ΜΗC

ΕΛΠΕ HC

Το δείγμα της υδρογονοπυρόλυσης των ΕΛΠΕ φαίνεται να είναι το λιγότερο πτητικό όλων (Διάγραμμα D.1.1.4) Επίσης το ΕΛΠΕ HC είναι ένα από τα δύο δείγματα τα οποία συλλέχθηκε και κλάσμα θερμοκρασίας 350+ °C. Η καμπύλη ανάκτησης μάλιστα είναι σχεδόν γραμμική μετά την 10% ανάκτηση, χαρακτηριστικό στοιχείο της υδρογονοπυρόλυσης. Το υψηλό μοριακό βάρος του καυσίμου πιστοποιείται και από τα διαγράμματα πυκνότητας (Διάγραμμα D.1.1.9) και ιξώδους (Διάγραμμα D.1.1.7) όπου το ΕΛΠΕ HC παίρνει σταθερά τις υψηλότερες τιμές.

Παρά όμως την υψηλή μέση μοριακή μάζα του καυσίμου, οι υπόλοιπες ιδιότητες φαίνεται να διαφοροποιούνται από αυτές των μονάδων υδρογονοαποθείωσης προφανώς λόγω της διαφορετικότητας της διεργασίας. Το CFPP είναι υψηλότερο από το όλες τις μονάδες υδρογονοκατεργασίας (Διάγραμμα D.1.1.12). Ταυτόχρονα, ο αριθμός κετανίου φαίνεται να είναι ο υψηλότερος (Διάγραμμα D.1.1.13). Άρα αναμένεται χαμηλότερη περιεκτικότητα αρωματικών ή υψηλότερη παραφινών Πράγματι η περιεκτικότητα των αρωματικών είναι χαμηλότερη (Διάγραμμα D.1.2.9). Για το ΕΛΠΕ HC και ειδικά στα κλάσματα υψηλής θερμοκρασίας βρασμού, η συνολική ποσότητα αρωματικών περιορίζεται μέχρι και στο 12%. Η υδρογονοπυρόλυση έχει μειώσει σημαντικά την περιεκτικότητα σε αρωματικά και κυρίως μεγάλης μοριακής μάζας, είτε με μετατροπή τους σε ναφθένια σε πρώτη φάση, είτε πυρολύοντας τα ως προς μικρότερα μόρια. Τα αποτελέσματα της μείωσης των αρωματικών είναι αισθητή στο Διάγραμμα D.1.2.6 αλλά κυρίως Διάγραμμα D.1.2.16. Ο αριθμός κετανίου

αυξάνεται ραγδαία στα κλάσματα υψηλού μοριακού βάρους σε σχέση με την πορεία του στα αντίστοιχα κλάσματα των υδρογονοκατεργασιών HDS.

Ως προς το θείο, η περιεκτικότητά του είναι σταθερή και ιδιαίτερα μικρή κοντά στα 1,5 – 2 ppm (Διάγραμμα D.1.2.4). Η υδρογονοπυρόλυση είναι λοιπόν ιδιαίτερα αποτελεσματική στην αποθείωση δεδομένου ότι παρά την βαρύτερη τροφοδοσία η εκροή έχει την χαμηλότερη περιεκτικότητα θείου. Οι εντονότερες συνθήκες στις οποίες λειτουργεί η μονάδα (175kg/m²) σίγουρα επηρεάζουν τα αποτελέσματα.

ΜΟΗ ΜΗC

Σύμφωνα με το Διάγραμμα D.1.1.1 το ΜΟΗ ΜΗC είναι το αμέσως ελαφρύτερο δείγμα από το ΕΛΠΕ ΗC. Και πάλι η καμπύλη ανάκτησης τείνει σε ευθεία. Η ταξινόμησή του ως προς το μέσο μοριακό βάρος σε σχέση με τα άλλα δείγματα (δεύτερο βαρύτερο) επαληθεύεται και από τα διαγράμματα ιξώδους (Διάγραμμα D.1.1.7) και πυκνότητας (Διάγραμμα D.1.1.9).

Το υψηλό CFPP πιστοποιεί και πάλι την υψηλή περιεκτικότητα σε παραφίνες ή τα χαμηλά αρωματικά (Διάγραμμα D.1.1.12). Ο αριθμός κετανίου είναι υψηλός εξ αιτίας της και πάλι χαμηλής περιεκτικότητας σε αρωματικά, αλλά λίγο χαμηλότερος του ΕΛΠΕ ΗC (Διάγραμμα D.1.1.13). Η μικρή αυτή διαφοροποίηση είναι λογική εάν παρατηρήσουμε τη συγκριτική περιεκτικότητα σε αρωματικά (Διάγραμμα D.1.2.6). Ο ΜΗC (ήπιες συνθήκες) εκ κατασκευής δεν αποσκοπεί σε έντονη πυρόλυση γι' αυτό και η περιεκτικότητα σε αρωματικά υψηλότερου μοριακού βάρους είναι μεγαλύτερη. Παρ' όλ' αυτά και εδώ από το Διάγραμμα D.1.2.6 αλλά κυρίως Διάγραμμα D.1.2.16 φαίνεται και πάλι η εντονότερη αύξηση του αριθμού κετανίου στα βαριά κλάσματα.

Και αυτή η διεργασία φαίνεται αρκετά αποτελεσματική στην απομάκρυνση του θείου. Το δείγμα ΜΟΗ ΜΗC έχει συνολικά 4ppm θείο, λιγότερο του μισού της προδιαγραφής (10ppm). Και εδώ βέβαια η έντονη αποθείωση παρά την βαριά τροφοδοσία οφείλεται στην υψηλή μερική πίεση υδρογόνου (120kg/m²).

Συμπεράσματα

Συγκρίνοντας τις δύο μονάδες υδρογονοπυρόλυσης με τις δύο υδρογονοαποθείωσης φαίνεται ξεκάθαρα η διαφορά αποτελεσματικότητας. Οι μονάδες υδρογονοπυρόλυσης εκτός από την πυρόλυση των υδρογονανθράκων προς μικρότερα μόρια, όπως έχει αναφερθεί και στο

Κεφάλαιο B.2.3, μπορούν να αποθειώνουν αποτελεσματικότερα από τις μονάδες υδρογονοαποθείωσης (HDS) παλαιότερης τεχνολογίας. Τα αποτελέσματα μας δείχνουν πως οι εντονότερες συνθήκες στις οποίες λειτουργούν οι υδρογονοπυρόλυσεις, ευνοούν την αποτελεσματικότητα ως προς την απομάκρυνση θείου, ενώ ταυτόχρονα είναι σε θέση όχι μόνο να διαχειρίζονται βαρύτερες τροφοδοσίες από αυτές των ΕΛΠΕ HDS και ΜΟΗ HDS, αλλά και μέσω της πυρόλυσης να τις μετατρέπουν σε εντός προδιαγραφών καύσιμα και μάλιστα με καλύτερες ιδιότητες (βλέπε αριθμό κετανίου, αρωματικά). Η μόνη ιδιότητα που δεν βελτιώνεται είναι το CFPP και αυτό λόγω του περιορισμού των αρωματικών τα οποία έχουν τις καλύτερες ιδιότητες ψυχρής ροής. Η έντονη υδρογονοπυρόλυση προκαλεί κορεσμό των μορίων που δημιουργούνται λόγω της διάσπασης της βαριάς τροφοδοσίας και οδηγεί σε παραγωγή καυσίμων με υψηλό ποσοστό κορεσμένων υδρογονανθράκων, άρα και παραφινών.

Συγκρίνοντας τις δύο μονάδες μεταξύ τους, μπορεί να φανεί η διαφορά της ήπιας από την συμβατική υδρογονοπυρόλυση στο Διάγραμμα D.1.2.6. Η περιεκτικότητα σε αρωματικά μεγάλου μοριακού βάρους είναι μεγαλύτερη στην ήπια σε σχέση με τη συμβατική, ενώ στα αρωματικά μεσαίας μοριακής μάζας η περιεκτικότητα αντιστρέφεται. Από τα δεδομένα αυτά φαίνεται ο εντονότερος χαρακτήρας πυρόλυσης της συμβατικής ΕΛΠΕ HC σε σχέση με την ήπια ΜΟΗ MHC. Το γεγονός ότι παρά τις εντονότερες συνθήκες της ΕΛΠΕ HC η ΜΟΗ MHC φαίνεται να έχει ελαφρύτερη έξοδο (Διάγραμμα D.1.1.1) οφείλεται στην διαφοροποίηση του μέσου μοριακού βάρους των δύο τροφοδοσιών. Όπως προαναφέρθηκε και παραπάνω, στόχος της ΜΟΗ MHC είναι κυρίως η υδρογονοκατεργασία γι' αυτό και η τροφοδοσία της είναι ελαφρύτερη. Για το λόγο αυτό κρίθηκε απαραίτητο η ΜΟΗ MHC να συγκριθεί και με την ΕΛΠΕ HT που τελικά αποτελεί την μονάδα με τους πιο παρεμφερείς στόχους.

D.2.3 ΕΛΠΕ HT – ΜΟΗ MHC

ΕΛΠΕ HT

Συγκρίνοντας τις ιδιότητες της ΕΛΠΕ HT με των υπολοίπων δειγμάτων, διαπιστώνεται πως τόσο για το προφίλ απόσταξης (Διάγραμμα D.1.1.1), όσο για την πυκνότητα (Διάγραμμα D.1.1.9), το ιξώδες (Διάγραμμα D.1.1.7) και τον δείκτη διάθλασης (Διάγραμμα D.1.2.3), οι τιμές είναι ενδιάμεσα σε αυτές των υδρογονοαποθειώσεων και των υδρογονοπυρόλυσεων. Δεδομένου του ότι δεν πραγματοποιείται σε μεγάλο βαθμό πυρόλυση κατά τη διεργασία

μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η τροφοδοσία είναι βαρύτερη των HDS και ελαφρύτερη των MHC και HC. Για το λόγο αυτό και το CFPP παίρνει ενδιάμεση τιμή (Διάγραμμα D.1.1.12). Η τιμή του αριθμού κετανίου (Διάγραμμα D.1.1.13) είναι υψηλότερη των HDS κάτι που οφείλεται στην μικρότερη περιεκτικότητα αρωματικών. Πράγματι η ΕΛΠΕ ΗΤ είναι αποτελεσματικότερη ως προς τον κορεσμό των αρωματικών σε σχέση με τις HDS (Διάγραμμα D.1.2.8). Η υψηλότερη μερική πίεση του υδρογόνου (70kg/m^2) σε σχέση με τις ΕΛΠΕ HDS και ΜΟΗ HDS ευνοεί την μεγαλύτερη μετατροπή. Παρ' ολ' αυτά, η περιεκτικότητα σε αρωματικά μικρού μοριακού βάρους είναι η αυξημένη, γι' αυτό και ο αριθμός κετανίου των ελαφρών κλασμάτων του ΕΛΠΕ ΗΤ είναι χαμηλός. Βέβαια οφείλεται στην βαρύτερη τροφοδοσία και όχι στην αναποτελεσματικότητα της μονάδας. Η αποτελεσματικότητά της στα βαριά κλάσματα φαίνεται στο Διάγραμμα D.1.2.6 αλλά κυρίως Διάγραμμα D.1.2.16. Ο αριθμός κετανίου αυξάνεται ραγδαία σε αντίθεση με τις άλλες μονάδες HDS. Τελικά, οι ογκώδεις αρωματικοί και πολυαρωματικοί δακτύλιοι που δημιουργούν και πρόβλημα στις προδιαγραφές έχουν κορεσθεί αποτελεσματικά.

Η κατανομή των αρωματικών ως προς την περιεκτικότητα συναρτήσει του μοριακού βάρους φαίνεται να έχει την ίδια μορφή με αυτή των υδρογονοπυρολύσεων, δηλαδή αποκτά ένα μέγιστο στα κλάσματα μεσαίου μοριακού βάρους και μειώνεται απότομα μέχρι το δείγμα υπολείμματος. Η υπόθεση πως οι τροφοδοσίες τους είναι χαμηλότερης περιεκτικότητας σε μεγάλα αρωματικά πιθανώς να είναι η απάντηση. Βεβαίως αξίζει να σημειωθεί πως οι δύο μονάδες HDS έχουν τροφοδοσία χαμηλότερου μέσου μοριακού βάρους, αλλά παρ' ολ' αυτά η περιεκτικότητα σε μεγάλα αρωματικά είναι μεγαλύτερη. Τροφοδοσία της μονάδας ΗΤ αποτελεί το βαρύ ατμοσφαιρικό Gasoil και το LKGO. Το πρώτο κατά πάσα πιθανότητα δεν θα έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε βαριά αρωματικά, εφόσον το απλό gasoil της ίδιας αποστακτικής στήλης έχει περισσότερα (ΕΛΠΕ HDS). Άρα εάν υποθέσουμε πως η τροφοδοσία οφείλεται στην χαμηλή αυτή περιεκτικότητα, το LKGO θα πρέπει να έχει λιγότερους βαρείς αρωματικούς δακτυλίους. Εναλλακτικά, εάν υποθέσουμε πως η φύση της διεργασίας προκαλεί αυτή τη μείωση, τότε οι εντονότερες συνθήκες που επικρατούν αυξάνουν την αποτελεσματικότητα του κορεσμού των μεγάλων αρωματικών.

Σύγκριση ΕΛΠΕ ΗΤ – ΜΟΗ ΜΗC

Παρατηρώντας αρχικά το προφίλ απόσταξης των δύο μονάδων, προκύπτει πως το δείγμα της ΜΟΗ ΜΗC είναι βαρύτερο. Ωστόσο, παρατηρώντας την περιεκτικότητα σε αρωματικά τα συμπεράσματα είναι αντίθετα. Το δείγμα του ΜΗC έχει λιγότερα αρωματικά. Το ίδιο συμβαίνει και με τα αποτελέσματα ως προς το θείο: η περιεκτικότητα του ΕΛΠΕ ΗΤ είναι υψηλότερη. Ο αριθμός κετανίου του ΜΟΗ ΜΗC είναι υψηλότερος, το ίδιο και το CFPP. Συμπεραίνουμε λοιπόν πως ο ΜΗC είναι αποτελεσματικότερος, πλην του υψηλού CFPP που οφείλεται στα χαμηλά αρωματικά. Αυτό οφείλεται και στις εντονότερες συνθήκες λειτουργίας (50kg/m παραπάνω) αλλά και στο ότι πρόκειται για διαφορετική διεργασία. Σημαντική παράμετρος είναι και η διαφοροποίηση της τροφοδοσίας. Ο ΗΤ των ΕΛΠΕ τροφοδοτείται σε σημαντικό ποσοστό με LKGO, τροφοδοσία πολύ υψηλής περιεκτικότητας σε ακόρεστα συστατικά (θερμική πυρόλυση) και υψηλής περιεκτικότητας σε θείο. Ο ΜΗC της Motor Oil τροφοδοτείται κυρίως με βαρύ ατμοσφαιρικό gasoil και σε μικρό ποσοστό με κλάσματα από διεργασίες πυρόλυσης όπως LCO από τη μονάδα FCC και gasoil από τη μονάδα ιξωδόλυσης.

Ε Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χαρακτηρίστηκαν και η συγκρίθηκαν οι ιδιότητες δειγμάτων από διεργασίες υδρογονοκατεργασίας, υδρογονοαποθείωσης και υδρογονοπυρόλυσης. Στόχος ήταν η εύρεση ομοιοτήτων και διαφορών καθώς και η μελέτη του που οφείλονται τα παραπάνω ευρήματα.

Στην αρχή μελετήθηκαν οι ιδιότητες των δειγμάτων όπως παραλήφθηκαν από τα διυλιστήρια και ελέγχθηκε το κατά πόσο πληρούν τις προδιαγραφές του Ευρωπαϊκού προτύπου EN590. Στη συνέχεια και αφού το κάθε δείγμα χωρίστηκε μέσω κλασματικής απόσταξης σε 7 με 8 δείγματα, μελετήθηκαν αναλυτικότερα οι ιδιότητες των επιμέρους κλασμάτων με σκοπό να οδηγηθούμε σε συμπεράσματα ως προς την κατανομή των ιδιοτήτων και τη σύσταση αυτών των κλασμάτων.

Όσον αφορά τις προδιαγραφές οι περισσότερες ήταν εντός των ορίων εκτός από την πτητικότητα οριακά στα δείγματα ΕΛΠΕ ΗC, ΜΟΗ ΜΗC (όριο 360°C) και την περιεκτικότητα σε θείο του ΜΟΗ ΗDS. Οι αποκλίσεις από τις προδιαγραφές ήταν μικρές. Το

πρόβλημα να αντιμετωπίζεται με ανάμειξη των εκτός προδιαγραφών ροών με άλλες που διαθέτουν χαμηλότερες τιμές των συγκεκριμένων ιδιοτήτων.

Κατά την μελέτη των ιδιοτήτων των επιμέρους κλασμάτων, προέκυψαν πολλά χρήσιμα συμπεράσματα για τα καύσιμα βάσης, καθώς επίσης και για την αποτελεσματικότητα και αποδοτικότητα των διεργασιών.

Συγκρίνοντας αρχικά τα δείγματα από σκοπιάς σύστασης συμπεραίνονται τα παρακάτω.

Το ΕΛΠΕ HDS διαπιστώθηκε πως είναι το ελαφρύτερο από όλα τα δείγματα, άρα και αυτό με το χαμηλότερο ιξώδες και πυκνότητα, χωρίς αυτό να σημαίνει όμως πως είναι και το καλύτερο. Παρά το χαμηλό μέσο μοριακό βάρος φάνηκε να έχει πολλά αρωματικά και κυρίως πολυαρωματικά, γεγονός που οδηγεί στο χαμηλότερο αριθμό κετανίου από όλα τα δείγματα αλλά ταυτόχρονα και το καλύτερο CFPP. Τέλος, όσον αφορά το θείο η περιεκτικότητά του είναι αρκετά υψηλή, η δεύτερη κατά σειρά μεγαλύτερη, κάτι το οποίο αποδίδεται κυρίως στις ήπιες συνθήκες της διεργασίας HDS. Λόγω των συνθηκών πιθανότατα και ο κορεσμός των αρωματικών είναι μειωμένος.

Το δείγμα ΜΟΗ HDS μπορεί να χαρακτηριστεί ως το δείγμα με τα περισσότερα θείο και αρωματικά, κυρίως πολυαρωματικά. Η υψηλή περιεκτικότητα σε θείο οφείλεται και πάλι στις ήπιες συνθήκες επεξεργασίας. Το ίδιο και τα υψηλά αρωματικά. Η διαφοροποίηση από το ΕΛΠΕ HDS οφείλεται η σε διαφορά τροφοδοσίας η ενδεχομένως συνθηκών επεξεργασίας (πχ καταλύτης). Ο αριθμός κετανίου είναι ελαφρός υψηλότερος του ΕΛΠΕ HDS, το ίδιο και το CFPP. Η περιεκτικότητα σε παραφίνες είναι επομένως αυξημένη σε σχέση με το ΕΛΠΕ HDS.

Το δείγμα υδρογονοπυρόλυσης των ΕΛΠΕ (ΕΛΠΕ ΗC) παρά το γεγονός ότι είναι το βαρύτερο, άρα και αυτό με το υψηλότερο ιξώδες και πυκνότητα, έχει τον υψηλότερο αριθμό κετανίου, τα λιγότερα αρωματικά και πολυαρωματικά και το λιγότερο θείο. Η βελτιωμένη ποιότητα του δείγματος οφείλεται στην διεργασία της συμβατικής υδρογονοπυρόλυσης και την υψηλή πίεση λειτουργίας. Τέλος το CFPP έχει αρκετά υψηλή τιμή δεδομένου των χαμηλών αρωματικών.

Το δείγμα ΜΟΗ ΜΗC μαζί με το ΕΛΠΕ ΗC αποτελούν τα δύο βαρύτερα με το πρώτο ελαφρώς ελαφρύτερο. Παρ' ολ' αυτά, το δείγμα φαίνεται να έχει το δεύτερο μεγαλύτερο αριθμό κετανίου και την δεύτερη μικρότερη περιεκτικότητα σε αρωματικά και πολυαρωματικά, μετά το ΕΛΠΕ ΗC. Οι συνθήκες της ήπιας υδρογονοπυρόλυσης είναι

εντονότερες της υδρογονοεπεξεργασίας, αλλά ηπιότερες της συμβατικής υδρογονοπυρόλυσης. Τέλος το δείγμα αυτό έχει το υψηλότερο CFPP. Η περιεκτικότητα σε παραφίνες είναι αυξημένη.

Το ΕΛΠΕ ΗΤ αποτελεί το δείγμα του οποίου οι ιδιότητες βρίσκονται περίπου στη μέση σε σχέση με τα άλλα. Το ίδιο όμως ισχύει και για τις συνθήκες της διεργασίας. Η πτητικότητα του είναι ενδιάμεση, το ίδιο και το ιξώδες, ο αριθμός κετανίου το θείο και τα αρωματικά. Η τιμή του CFPP αν και ενδιάμεση είναι χαμηλότερη του ΜΟΗ ΗDS, ενδεχομένως λόγω της έντονης περιεκτικότητας του ΜΟΗ ΗDS σε παραφίνες που αναφέρθηκε.

Συγκρίνοντας στη συνέχεια τα δείγματα από σκοπιάς διεργασιών συμπεραίνονται τα παρακάτω.

Αρχικά διαπιστώθηκε το γεγονός ότι οι διεργασίες με εντονότερες συνθήκες επεξεργασίας, στην συγκεκριμένη περίπτωση μεγαλύτερη πίεση λειτουργίας, μπορούν όχι μόνο να επεξεργαστούν τροφοδοσίες αρκετά υψηλότερου μέσου μοριακού βάρους, αλλά και να τις επεξεργαστούν αποτελεσματικότερα, με βεβαίως διπλάσιο είτε και παραπάνω κόστος.

Η διαφοροποίηση μεταξύ των δύο υδρογονοπυρόλυσεων είναι διακριτή. Βέβαια αυτό οφείλεται και στον διαφορετικό σκοπό της κάθε μίας: πρόκειται για μία ήπια και μία συμβατική. Οι διαφορές στην περιεκτικότητα τους σε αρωματικά βάση τη μέση μοριακή μάζα (Διάγραμμα D.1.2.6) είναι ένα στοιχείο που αποδεικνύει τον διαφορετικό τους στόχο.

Τα αποτελέσματα της ΜΟΗ ΜΗC διαφοροποιούνται αρκετά και από αυτά της ΕΛΠΕ ΗΤ. Οι δύο μονάδες φαίνεται να έχουν τους πιο κοντινούς στόχους σε σχέση με τις υπόλοιπες. Η ΜΗC όμως φαίνεται αποτελεσματικότερη πιθανώς λόγω των εντονότερων συνθηκών επεξεργασίας.

Συγκρίνοντας τις τρεις διαφορετικές μονάδες υδρογονοαποθείωσης και πάλι διαπιστώνεται η σημασία των εντονότερων συνθηκών επεξεργασίας. Οι δύο μονάδες ΕΛΠΕ ΗDS και ΜΟΗ ΗDS με την χαμηλότερη πίεση λειτουργίας (40kg/m^3) απαιτούν και πιο καθαρή τροφοδοσία έτσι ώστε να την επεξεργαστούν ικανοποιητικά αλλά και τα αποτελέσματά τους είναι λιγότερο ικανοποιητικά της ΕΛΠΕ ΗΤ η οποία με 70kg/m^2 πραγματοποιεί αποτελεσματικότερη επεξεργασία.

Διαφοροποιήσεις παρουσιάζονται όμως και μεταξύ των ΕΛΠΕ ΗDS και ΜΟΗ ΗDS. Ενδεχομένως η τροφοδοσία, παρά το γεγονός ότι και στις 2 μονάδες είναι το straight run

gasoil, δεν έχει όμοια σύσταση. Αυτό βεβαίως εξαρτάται και από την προέλευση καυσίμου του διωλιστηρίου που ενδεχομένως να μην είναι η ίδια. Επίσης, οι μεταβλητές σχεδιασμού του αντιδραστήρα υδρογονοαποθείωσης είναι πολύ περισσότερες από την γνωστή σε εμάς πίεση. Η χρήση διαφορετικού καταλύτη παραδείγματος χάρη μπορεί να είναι μια αιτία ικανή να προκαλέσει τις διαφοροποιήσεις που υπάρχουν στα πειραματικά αποτελέσματα.

F Βιβλιογραφία

- [1] Δ. Καρώνης, Ε. Λόης and Φ. Ζαννίκος, Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου, Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2011.
- [2] Γ. Μήτσης, Πετρελαιοκίνηση, Αθήνα: 1ο ΕΠΑΛ Αθήνας, 2013.
- [3] Ε. Λόης, Δ. Καρώνης and Φ. Ζαννίκος, Τεχνολογία Καυσίμων & Λιπαντικών, Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2013.
- [4] Chevron Co., Diesel Fuels Technical Review, San Ramon, California: Chevron Co., 2007.
- [5] Α. Αυγερόπουλος , Πετρέλαια, Πετροχημικά & Λιπαντικά, Ιωάννινα: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2012.
- [6] Π. Λαμπρινουδάκης, Χαρακτηρισμός μειγμάτων υδρογονοκατεργασμένου χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου με βαρύ gasoil, Αθήνα: Διπλωματική εργασία, 2015.
- [7] F. H. Vitor, Investigation of the Refractive Index of Combustion Engines Fuels for Applications in Spray Diagnostics, Göteborg: Chalmers University of Technology, 2008.
- [8] J. W. Rose and R. J. Cooper, Technical Data on Fuel, London: The British National Committee, 1977.
- [9] Φλαμουράκης, "www.gcex.gr," 19 6 2016. [Online]. Available: <http://www.gcex.gr/wp-content/uploads/2012/03/flamourakis-peirama-web.pdf>.
- [10] M. Fahim, A. S. Taher and A. Elkilani, Fundamentals of Petroleum Refining, 1 ed., Elsevier, 2010.

- [11] Κ. Πανόπουλος, Καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία μινεράτων heavy coker gasoil, vacuum gasoil και unconverted oil, Αθήνα: Διπλωματική Εργασία, 2015.
- [12] J. G. Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum, 4 ed., Laramie, Wyoming: CRC, 2006.
- [13] D. S. Jones and P. R. Pujado, Handbook of Petroleum Processing, Springer, 2006.
- [14] A. Billon and P. H. Bigeard, Hydrocracking, France: TECHNIP, 2001.
- [15] J. Secherzer and A. J. Gruia, Hydrocracking Science and Technology, New York: Marcell Dekker, 1996.
- [16] Anton Paar Gmbh, Stabinger Viscometer STM 3000 Manual, Anton Paar, 2016.
- [17] Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων & Λιπαντικών Ε.Μ.Π., Εργαστηριακός Οδηγός: Προσδιορισμός Θείου σε Δείγματα Καυσίμων, Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2015.
- [18] EN 116, European Standard. Diesel and domestic heating fuels - Determination of cold filter plugging point, Brussels: Technical Committee CEN/TC 19, 1997.
- [19] Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων & Λιπαντικών Ε.Μ.Π., Εργαστηριακός οδηγός: Προσδιορισμός Αριθμού Κετανίου σε Ντήζελ, Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2015.
- [20] EN 12916, European Standard. Petroleum products, lubricants and related products, Brussels: Technical Committee CEN/TC 19, 2000.
- [21] EN ISO 3405, European Standard. Petroleum products - Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure, Brussels: ISO/TC 28, CEN/TC 19, 2000.
- [22] Braush & Lomb, Abbe 3L Refractometer Instructions, New York: Braush & Lomb.
- [23] Α. Βάρσος, Καταλυτική υδρογονοκατεργασία βαρέων κλασμάτων σε έντονες συνθήκες, Αθήνα: Διπλωματική Εργασία, 2015.