

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ  
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

# ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΣΕ ΤΡΙΦΑΣΙΚΟΥΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ

---

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΤΕΜΠΛΗΣ ΧΡΥΣΟΒΑΛΑΝΤΗΣ  
ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2016



Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα. (Ν.5343/1932, Άρθρο 202).



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω βαθύτατα τον Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Παπαγιαννάκο Νικόλαο για την ανάθεση του θέματος, τη καθοδήγηση και την υποστήριξη που μου παρείχε καθ'όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής. Τον ευχαριστώ πολύ για την πολύ καλή συνεργασία, και την πάντα ευγενή και άμεση ανταπόκρισή του για συζητήσεις σε θέματα με απασχολούσαν. Οι συζητήσεις που κάναμε σε επιστημονικά θέματα οι συμβουλές που μου έδινε καθώς και οι γνώσεις που μου μετέφερε με δίδαξαν πολλά.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω για την βοήθεια και υποστήριξή τους τα άλλα δυο μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής την Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Γρηγοροπούλου Ελένη και τον Καθηγητή Ε.Μ.Π. Φιλιππόπουλο Κωνσταντίνο, καθώς και τον ομότιμο Καθηγητή Ε.Μ.Π. Ανδρουσόπουλο Γεώργιο.

Ο Δρ. Καλλίνικος Λεωνίδας με βοήθησε σημαντικά τον πρώτο καιρό εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής, τον ευχαριστώ θερμά για την βοήθειά του, τις γνώσεις που μου μετέφερε και την εκπαίδευση που μου παρείχε στη λειτουργία της Μονάδας Υδρογονοεπεξεργασίας Μίνι-κλίμακας. Με τον Δρ. Βονόρτα Ανδρέα, συνοδοιπόρο στα χρόνια του διδακτορικού, είχαμε καθημερινή επικοινωνία αν και εργαζόμασταν σε διαφορετικές μονάδες, τον ευχαριστώ πολύ για την συνεργασία μας κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων συνεπεξεργασίας αεριοελαίου/φοινικελαίου αλλά και τη γενικότερη ανταλλαγή των απόψεών μας. Ευχαριστώ θερμά την Δρ. Ζέρβα Αικατερίνη για την πολύ καλή συνεργασία μας και τη βοήθειά της στα τελευταία πειράματα της παρούσας διατριβής. Θερμές ευχαριστίες οφείλω επίσης στην Δρ. Λουλουΐδη Αργυρώ, με την οποία συνυπήρξαμε αρκετό καιρό στο ίδιο εργαστήριο, για την σημαντική βοήθεια, την υποστήριξη αλλά και τις συμβουλές που μου παρείχε.

Με τον Δρ. Σέμπο Ιωάννη ΕΔΙΠ του Ε.Μ.Π. συνυπήρξαμε στον χώρο του ημιβιομηχανικού εργαστηρίου, τον ευχαριστώ για τις πάντα ενδιαφέρουσες συζητήσεις που είχαμε. Ευχαριστώ για την συνεργασία μας τους Χημικούς Μηχανικούς Φωτόπουλο Ελευθέριο και Παπαστυλιανού Ανέστη που ως προπτυχιακοί φοιτητές εκπόνησαν τη διπλωματική τους εργασία στο εργαστήριο. Τον Δρ. Κορολόγο Χρήστο είχα την τύχη να τον γνωρίσω στα πλαίσια της διπλωματικής μου εργασίας και να συναναστρέφομαι μαζί του μέχρι την ολοκλήρωση της διατριβής του στα πρώτα χρόνια εκπόνησης της διατριβής μου, τον ευχαριστώ για την ευγένεια και την προθυμία που συνεχώς έδειχνε. Επίσης ευχαριστώ την υποψήφια διδάκτορα Παπαηλιοπούλου Νατάσα και τον υποψήφιο διδάκτορα Πουλάκη Ευάγγελο για το εύθυμο κλίμα και τις συναναστροφές μας στο εργαστήριο. Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω για τις πάντα ουσιαστικές συζητήσεις μας τον φίλο από τα φοιτητικά ακόμα χρόνια αλλά και συνοδοιπόρο στα χρόνια εκπόνησης των διδακτορικών διατριβών μας Δρ. Κολοκάθη Παναγιώτη.

Ευχαριστώ την Ερευνητική Ομάδα του Δρ. Κατσαρού Φώτη από το ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος για την εργαστηριακή παρασκευή των καταλυτών Cu/SBA που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης. Επίσης ευχαριστώ τον Χημικό Μηχανικό Κατσούλη Γρηγόριο για την βοήθειά του και τα βιομηχανικά δεδομένα που μου παρείχε από την βιομηχανική μονάδα υδρογονοαπθραίωσης του διύλιστηρίου της Μότορ Όιλ Ελλάς.

Θέλω να ευχαριστήσω θερμά για την χρηματοδότησή τους στα πλαίσια εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής :

την Μότορ Όιλ Ελλάς Διύλιστήρια Κορίνθου για την χρηματοδότηση που παρείχε κατά τη μελέτη της καταλυτικής συνεπεξεργασίας αεριοελαίου/φοινικελαίου μέσω του έργου «Παραγωγή βιοκαυσίμου ντίζελ από φυτικά έλαια με καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία»,

το Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίου IFP Énergies nouvelles (IFPEN) για την χρηματοδότηση που παρείχε κατά την πειραματική μελέτη της συμπεριφοράς του μίνι κλίμακας αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων μέσω του έργου «Αντιδραστήρες σειριακών σωματιδίων σε αντιδράσεις ταχείας υδρογόνωσης»,

το επιχειρησιακό πρόγραμμα «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση», εθνικό στρατηγικό πλαίσιο αναφοράς ΕΣΠΑ 2007-2013, για τη χρηματοδότηση που παρείχε κατά την πειραματική μελέτη υδρογονοαποξυγόνωσης της φαινόλης μέσω του έργου «ΘΑΛΗΣ-ΕΚΕΤΑ-Νέες καταλυτικές διεργασίες για την παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς»,

καθώς και το 7<sup>th</sup> Framework Programme για τη χρηματοδότησή του στα πλαίσια της απασχόλησής μου με άλλο ερευνητικό θέμα, παράλληλα με τη διδακτορική διατριβή, μέσω του έργου «Development of NEXT GENERATION cost efficient automotive CATalysts».

Επίσης ευχαριστώ θερμά το ίδρυμα Ευγενίδου και τον ειδικό λογαριασμό κονδυλίων και έρευνας Ε.Λ.Κ.Ε. Ε.Μ.Π. για την οικονομική υποστήριξή τους μέσω των υποτροφιών που μου παρείχαν σε διαφορετικές περιόδους στα χρόνια εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής.

Τέλος ευχαριστώ βαθύτατα την οικογένειά μου για την ανιδιοτελή και σημαντική υποστήριξή τους σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ .....	i
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	v
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	xiii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	xvii
ABSTRACT .....	xxi
1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	1
1.1 ΤΡΙΦΑΣΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ .....	1
1.1.1 Βιομηχανικοί αντιδραστήρες σταθερής κλίνης .....	1
1.1.1.1 Αντιδραστήρες σταθερής κλίνης με κατωροή .....	2
1.1.1.2 Αντιδραστήρες σταθερής κλίνης με ανωροή .....	3
1.1.2 Εργαστηριακοί αντιδραστήρες σταθερής κλίνης .....	3
1.1.3 Εργαστηριακός αντιδραστήρας σειριακών σωματιδίων .....	5
1.2 ΡΕΥΣΤΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΡΙΦΑΣΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ .....	6
1.2.1 Μοτίβα ροής .....	7
1.2.2 Υγρό παρακράτημα .....	9
1.2.3 Αποκλίσεις από την ιδανική ροή.....	9
1.2.4 Διαβροχή καταλύτη.....	15
1.2.5 Φαινόμενα τοιχώματος .....	19
1.3 ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ ΣΕ ΤΡΙΦΑΣΙΚΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ .....	19
1.3.1 Μεταφορά μάζας αερίου-υγρού .....	22
1.3.1.1 Τεχνικές προσδιορισμού .....	22
1.3.1.2 Επίδραση ταχυτήτων και ιδιοτήτων φάσεων .....	24
1.3.2 Μεταφορά μάζας υγρού-στερεού .....	25
1.3.2.1 Τεχνικές προσδιορισμού .....	25
1.3.2.2 Επίδραση ταχυτήτων, ιδιοτήτων φάσεων και γεωμετρικών χαρακτηριστικών .....	28
1.3.3 Φαινόμενα διάχυσης στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου.....	31
1.4 ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ.....	33
1.4.1 Υδρογονοαποθείωση .....	34
1.4.2 Οργανικά θειούχα συστατικά και Μηχανισμός υδρογονοαπο-θείωσης.....	34
1.4.3 Ανασχέσεις στη υδρογονοαποθείωση.....	36
1.4.4 Κινητικές υδρογονοαποθείωσης.....	37
1.4.5 Καταλύτες υδρογονοαποθείωσης .....	39
1.5 ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΟ-ΠΡΑΣΙΝΟ ΝΤΙΖΕΛ .....	40
1.5.1 Φυτικά έλαια .....	40
1.5.2 Υδρογονοεπεξεργασία φυτικών ελαίων-παραγωγή ανανεώσιμου -πράσινου ντίζελ.....	42
1.5.3 Μηχανισμός αντίδρασης.....	42
1.5.4 Υδρογονοεπεξεργασία αμιγών φυτικών ελαίων .....	44
1.5.5 Συνεπεξεργασία φυτικού ελαίου και πετρελαϊκής βάσης τροφοδοσιών .....	45
1.5.5.1 Επίδραση συνεπεξεργασίας στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος .....	47
1.5.5.2 Εκλεκτικότητα στα μονοπάτια μετατροπής του φυτικού ελαίου.....	48
1.5.5.3 Επίδραση φυτικού ελαίου στην υδρογονοαποθείωση.....	49
1.5.5.4 Επίδραση συνεπεξεργασίας στις λειτουργικές παραμέτρους του βιομηχανικού αντιδραστήρα.....	50
1.6 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΠΡΟΣΤΙΘΕΜΕΝΗΣ ΑΞΙΑΣ ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟ-ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΒΙΟ-ΕΛΑΙΟΥ .....	51
1.6.1 Πυρόλυση βιομάζας-Βιοέλαιο.....	52

1.6.2	Ταχεία πυρόλυση.....	52
1.6.3	Σύσταση βιο-ελαίου .....	53
1.6.4	Ιδιότητες βιο-ελαίου .....	53
1.6.5	Τρόποι αναβάθμισης βιο-ελαίου.....	54
1.6.6	Αποξυγόνωση φαινόλης.....	56
1.6.6.1	Καταλύτης Co .....	57
1.6.6.2	Καταλύτης Ni.....	60
1.6.6.3	Καταλύτης Pd .....	64
1.6.6.4	Καταλύτης Pt.....	68
1.6.6.5	Κινητικές μελέτες.....	69
1.6.7	Προοπτική της καταλυτικής αναβάθμισης του βιο-ελαίου σε βιομηχανική κλίμακα.....	70
1.7	ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ.....	72
1.8	ΑΠΟΔΡΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ .....	74
2	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	77
2.1	ΘΕΡΜΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ .....	77
2.1.1	Ημι-πilotική Μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας.....	77
2.1.2	Πειράματα συνεπεξεργασίας αεριελαίου-φοινικελαίου .....	79
2.1.3	Μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας Μίνι-κλίμακας.....	83
2.1.4	Μελέτη εγγενούς ρυθμού υδρογόνωσης βενζολίου.....	85
2.1.5	Μελέτη φαινομένων μεταφοράς μάζας σπειροειδούς αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων με πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου. ....	87
2.1.6	Υδρογόνωση βενζολίου σε καταλύτη Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	88
2.1.7	Υδρογονοεπεξεργασία φαινόλης.....	90
2.1.8	Χαρακτηριστικά καταλυτων .....	93
2.2	ΨΥΧΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ .....	93
2.2.1	Μελέτη ρευστοδυναμικών χαρακτηριστικών αντιδραστήρων σειριακών σωματιδίων ....	93
2.2.1.1	Διάγραμμα ροής Μίνι-κλίμακας Μονάδας Ψυχρών Πειραμάτων για την μελέτη ρευστοδυναμικών χαρακτηριστικών .....	94
2.2.1.2	Μελετώμενες πειραματικές συνθήκες και κλίμες για την μελέτη ρευστοδυναμικών χαρακτηριστικών αντιδραστήρων .....	95
2.2.1.3	Πειραματική διαδικασία για την μελέτη ρευστοδυναμικών χαρακτηριστικών αντιδραστήρων .....	96
2.2.2	Μελέτη φαινομένων μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού αντι-δραστήρων σειριακών σωματιδίων με ψυχρά πειράματα.....	97
2.3	ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	99
2.4	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΑΠΟΘΕΙΩΣΗΣ U-1500.....	100
2.4.1	Διάγραμμα ροής Βιομηχανικής Μονάδας U-1500 .....	101
2.4.2	Στοιχεία βιομηχανικού αντιδραστήρα .....	102
3	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	105
3.1	ΠΡΟΣΔΙΡΙΣΜΟΣ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΕΡΙΕΛΑΙΟΥ-ΦΥΤΙΚΟΥ ΕΛΑΙΟΥ .....	105
3.1.1	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΕΡΙΕΛΑΙΟΥ-ΦΥΤΙΚΟΥ ΕΛΑΙΟΥ .....	106
3.1.1.1	Κινητικό μοντέλο συνεπεξεργασίας αεριελαίου-φυτικού ελαίου .....	106
3.1.1.1.1	Κινητική Υδρογονοαποθείωσης.....	106
3.1.1.1.2	Κινητική Υδρογονοκατανάλωσης του αεριελαίου .....	107
3.1.1.1.3	Κινητική Υδρογονοκατανάλωσης του φυτικού ελαίου .....	107
3.1.1.2	Μαθηματικό μοντέλο προσομοίωσης .....	108
3.1.1.3	Προσδιορισμός κινητικών παραμέτρων.....	109
3.1.1.3.1	Προσδιορισμός κινητικών παραμέτρων υδρογονοαποθείωσης.....	109



3.1.1.3.2	Προσδιορισμός υδρογονοκατανάλωσης φυτικού ελαίου .....	111
3.1.1.3.3	Προσδιορισμός κινητικών παραμέτρων υδρογονοκατανάλωσης αεριελαίου.....	112
3.1.1.4	Μοντελοποίηση επίδρασης φυτικού ελαίου στην βαθειά αποθείωση μιγμάτων αεριελαίου-φυτικού ελαίου .....	113
3.1.2	ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΥΔΡΟΓΟ-ΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΑΕΡΙΕΛΑΙΟΥ–ΦΥΤΙΚΟΥ ΕΛΑΙΟΥ .....	115
3.1.2.1	Μαθηματικό μοντέλο.....	115
3.1.2.1.1	Παραδοχές Μοντέλου.....	115
3.1.2.1.2	Ισοζύγια μάζας και ενέργειας.....	116
3.1.2.2	Τυπικές τιμές λειτουργικών παραμέτρων βιομηχανικού αντιδραστήρα .....	119
3.1.2.3	Αποτελέσματα προσομοίωσης βιομηχανικού αντιδραστήρα .....	122
3.1.2.3.1	Επίδραση της περιεκτικότητας του φυτικού ελαίου .....	127
3.1.2.3.2	Συνθήκες με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο του τελικού προϊόντος.....	132
3.1.2.4	Κατανομές κατά μήκος του βιομηχανικού αντιδραστήρα .....	132
3.1.2.5	Επίδραση εκλεκτικότητας του καταλύτη στη λειτουργία του βιομηχανικού αντιδραστήρα.....	136
3.2	ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΡΙΦΑΣΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΣΕΙΡΙΑΚΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ .....	144
3.2.1	ΡΕΥΣΤΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΣΕΙΡΙΑΚΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ .....	144
3.2.1.1	Μαθηματικό Μοντέλο.....	144
3.2.1.2	Αποτελέσματα .....	148
3.2.1.2.1	Αριθμοί $Pe$ .....	148
3.2.1.2.1.1	Επίδραση διευθέτησης αντιδραστήρα στον αριθμό $Pe$ .....	150
3.2.1.2.1.2	Επίδραση γεωμετρίας σωματιδίων στον αριθμό $Pe$ .....	151
3.2.1.2.2	Υγρό παρακράτημα .....	151
3.2.1.2.2.1	Επίδραση διευθέτησης αντιδραστήρα στο υγρό παρακράτημα .....	153
3.2.1.2.2.2	Επίδραση γεωμετρίας σωματιδίων στο υγρό παρακράτημα.....	154
3.2.1.2.2.3	Επίδραση κενού χώρου στο υγρό παρακράτημα .....	154
3.2.1.2.3	Πτώση πίεσης.....	155
3.2.2	ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ ΥΓΡΟΥ-ΣΤΕΡΕΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΣΕΙΡΙΑΚΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕ ΨΥΧΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ .....	157
3.2.2.1	Συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού για μονοφασική ροή .....	157
3.2.2.2	CFD υπολογισμοί για την υγρή μονοφασική ροή .....	160
3.2.2.3	Συντελεστής μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού για διφασική ροή.....	164
3.2.2.3.1	Κατακόρυφη διαμόρφωση.....	164
3.2.2.3.2	Σπειροειδής διαμόρφωση.....	166
3.2.3	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΓΓΕΝΟΥΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ .....	170
3.2.3.1	Κινητικό μοντέλο .....	170
3.2.3.2	Μαθηματικό μοντέλο.....	170
3.2.3.3	Αποτελέσματα .....	171
3.2.4	ΜΕΛΕΤΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ ΣΠΕΙΡΟΕΙΔΟΥΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΣΕΙΡΙΑΚΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ .....	174
3.2.4.1	Μοντελοποίηση σπειροειδούς αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων .....	174
3.2.4.1.1	Μοντέλο ροής .....	174
3.2.4.1.2	Λεπτομερές Μαθηματικό Μοντέλο .....	175
3.2.4.2	Αποτελέσματα .....	180
3.2.4.2.1	Εξάτμιση υγρής φάσης.....	180
3.2.4.2.2	Διαβροχή καταλύτη.....	181
3.2.4.2.3	Αποδραστικοποίηση.....	182
3.2.4.2.4	Φαινόμενος συντελεστής διάχυσης – Παράγοντας αποτελεσματικότητας...183	
3.2.4.2.5	Επίδραση αξονικής διασποράς- θερμικών φαινομένων.....	186
3.2.4.2.6	Συσχέτιση των παραμέτρων μεταφοράς μάζας και ροής.....	187

3.2.4.3	Τιμές συντελεστών μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού και υγρού-στερεού από συσχετίσεις στις μελετώμενες συνθήκες.....	189
3.2.4.4	Κατανομές συγκεντρώσεων.....	192
3.2.4.5	Ελέγχον αντιδρών.....	193
3.2.4.6	Συνεισφορά του ρυθμού $R_{GS}$ στο μη διαβρεγμένο κλάσμα του σωματιδίου στο συνολικό ρυθμό αντίδρασης.....	195
3.2.4.7	Προβλεψιμότητα των φαινομένων μεταφοράς αερίου-υγρού σε ψυχρά πειράματα.....	197
3.2.4.8	Σύγκριση με άλλες μελέτες.....	198
3.2.5	ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	201
3.3	ΥΔΡΟΓΟΝΟΑΠΟΞΥΓΟΝΩΣΗ ΦΑΙΝΟΛΗΣ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΣΠΕΙΡΟΕΙΔΟΥΣ ΜΟΡΦΗΣ.....	204
3.3.1	ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ.....	204
3.3.2	ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ.....	204
3.3.3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	206
3.3.3.1	Καταλύτης NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	206
3.3.3.1.1	Αποδραστικοποίηση.....	206
3.3.3.1.2	Εκλεκτικότητα.....	206
3.3.3.1.3	Επίδραση εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς.....	209
3.3.3.1.4	Σχήμα αντίδρασης – Κινητικές σταθερές.....	210
3.3.3.1.5	Επίδραση διαλύτη.....	212
3.3.3.1.6	Μεταβολή εκλεκτικότητας με μετατροπή της φαινόλης.....	213
3.3.3.2	Καταλύτης CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	214
3.3.3.2.1	Αποδραστικοποίηση.....	214
3.3.3.2.2	Εκλεκτικότητα-Μετατροπή.....	215
3.3.3.2.3	Σχήμα αντίδρασης-Κινητικές σταθερές.....	215
3.3.3.3	Καταλύτης Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	217
3.3.3.3.1	Εκλεκτικότητα-Μετατροπή.....	217
3.3.3.3.2	Σχήμα αντίδρασης-Κινητικές σταθερές.....	217
3.3.3.4	Καταλύτης Cu/SBA.....	219
3.3.3.4.1	Αποδραστικοποίηση.....	219
3.3.3.4.2	Εκλεκτικότητα-Μετατροπή.....	220
3.3.3.4.3	Σχήμα αντίδρασης-Κινητικές σταθερές.....	222
3.3.3.4.4	Διερεύνηση μηχανισμού αποξυγόνωσης φαινόλης.....	223
3.3.3.5	Σύγκριση δραστηριότητας καταλυτών.....	227
3.3.3.6	Μελέτη βιομηχανικής εφαρμογής αποξυγόνωσης του βιο-ελαίου.....	228
4	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	231
5	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	239
6	ΣΥΜΒΟΛΑ.....	241
7	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	247
8	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	261
9	ΔΗΜΟΣΙΕΥΜΕΝΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ.....	275
9.1	Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Περιοδικά.....	275
9.2	Δημοσιεύσεις σε Συνέδρια.....	275

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1. Τριφασικοί αντιδραστήρες σταθερής καταλυτικής κλίνης (Mills and Chaudhari (1997)).	1
Σχήμα 1.2. Αντιδραστήρες σειριακών σωματιδίων, σε διάφορες διαμορφώσεις. α) Σπειροειδής διαμόρφωση, β) Κατακόρυφη διαμόρφωση, γ) Οριζόντια διαμόρφωση. ....	5
Σχήμα 1.3. Σχηματική αναπαράσταση μοτίβων ροής σε σχέση με τις διεπιφανειακές ταχύτητες υγρής και αέριας φάσης (Urseau et al. (2005)). ....	7
Σχήμα 1.4. Παλμοί υγρού κατά την διφασική ροή σε σπειροειδείς αντιδραστήρες (Kallinikos and Parayannakos (2007b)). ....	8
Σχήμα 1.5. Διαβροχή καταλύτη (Mederos et al. (2009)). ....	16
Σχήμα 1.6. Στάδια μεταφορά μάζας σε τριφασικούς καταλυτικούς αντιδραστήρες. Μεταφορά μάζας αερίου. ....	20
Σχήμα 1.7. Διβενζοθειοφαίνιο DBT. ....	35
Σχήμα 1.8. Σχετική δραστηριότητα θειούχων ενώσεων (El-Gendy and Speight (2016)). ....	35
Σχήμα 1.9. Μηχανισμός καταλυτικής υδρογονοαποθείωσης DBT. ....	36
Σχήμα 1.10. Δομή χαρακτηριστικού μορίου τριγλυκεριδίου. ....	41
Σχήμα 1.11. Μονοπάτια υδρογονοαποξυγόνωσης τριγλυκεριδίου. ....	43
Σχήμα 1.12. Κύρια στάδια αποξυγόνωσης φαινόλης. ....	56
Σχήμα 1.13. Σχήμα αποξυγόνωσης φαινόλης σε καταλύτη Pt/HY (Hong et al. (2009)). ....	57
Σχήμα 1.14. Διάγραμμα ροής για την παραγωγή βιο-καυσίμων με καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία βιο-ελαίου (Jones et al. (2011)). ....	71
Σχήμα 2.1. Διάγραμμα ροής Ημι-πιλοτικής Μονάδας Υδρογονοεπεξεργασίας. ....	78
Σχήμα 2.2. Θερμοκρασιακό πρόγραμμα θείωσης καταλύτη CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	81
Σχήμα 2.3. Σχήμα φόρτωσης του πιλοτικού αντιδραστήρα. ....	82
Σχήμα 2.4. Διάγραμμα ροής Μονάδας Υδρογονοεπεξεργασίας Μίνι-κλίμακας. ....	83
Σχήμα 2.5. Θερμοκρασιακό πρόγραμμα αναγωγής τριμμένου καταλύτη Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου για τον προσδιορισμό εγγενούς κινητικής. ....	87
Σχήμα 2.6. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα αναγωγής καταλύτη Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου. ....	90
Σχήμα 2.7. Αναγωγή καταλυτών που δοκιμάστηκαν για την μελέτη υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης. ....	93
Σχήμα 2.8. Διάγραμμα ροής της Μίνι-κλίμακας Μονάδας Ψυχρών Πειραμάτων, για τον προσδιορισμό ρευστοδυναμικών χαρακτηριστικών. ....	94
Σχήμα 2.9. Σύστημα εισαγωγής αερίου στον αντιδραστήρα, α) με βελόνα και β) χωρίς βελόνα. ....	95
Σχήμα 2.10. Τροποποιημένο διάγραμμα ροής της Μίνι-κλίμακας Μονάδας Ψυχρών Πειραμάτων, για τον μελέτη φαινομένων μεταφοράς υγρού-στερεού. ....	97
Σχήμα 2.11. Σχηματική απεικόνιση του συστήματος εισαγωγής στην κλίνη σωματιδίων. Ψυχρά πειράματα για μελέτη των φαινομένων μεταφοράς υγρού-στερεού. ....	98
Σχήμα 2.12. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της βιομηχανικής μονάδας υδρογονοαποθείωσης. ....	101
Σχήμα 2.13. Σχήμα φόρτωσης βιομηχανικού αντιδραστήρα υδρογονοαποθείωσης R-1501. ....	104
Σχήμα 3.1. Προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα. Υδρογονοαποθείωση. Θερμοκρασίες α) T=350 °C, β) T=330 °C, γ) T=310 °C. Τάξης αντίδρασης 1.6. ....	110
Σχήμα 3.2. Arrhenius για την σταθερά του ρυθμού αποθείωσης και για διάφορες περιεκτικότητες φυτικού ελαίου στο μίγμα. ....	111
Σχήμα 3.3. Προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα. Υδρογονοκατανάλωση αεριοελαίου. CH <sub>TGO</sub> =105 Ni <sub>H<sub>2</sub></sub> /kg <sub>GO</sub> . Θερμοκρασίες α) T=350 °C, β) T=330 °C, γ) T=310 °C. ....	113
Σχήμα 3.4. Σύγκριση πειραματικών τιμών και υπολογιζόμενων από το μοντέλο για τη συγκέντρωση θείου προϊόντος. Αερίελαιο με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο 5000 ppmw. ....	114
Σχήμα 3.5. Σταθερά υδρογονοαποθείωσης για κάθε θερμοκρασία κι περιεκτικότητα τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο. Αερίελαιο με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο 5000 ppmw. Τάξη αντίδρασης n=1.55. ....	114

Σχήμα 3.6. Κατανομές θερμοκρασίας για επιλεγμένες σειρές μόνιμης λειτουργίας του βιομηχανικού αντιδραστήρα. Βέλτιστη τιμή $\Delta HR_{GO}$ . (συνεχής γραμμή: μοντέλο, γκρι σημεία: βιομηχανικά δεδομένα). .....	122
Σχήμα 3.7. Αποτελέσματα προσομοίωσης για συνολική υδρογονοκατανάλωση. Περιεκτικότητα τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο α) 0% κ.β., β) 2.5% κ.β., γ) 5% κ.β., δ) 10% κ.β.. Κινητικές παράμετροι από πειράματα με τροφοδοσία αεριοελαίου υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (8800 ppmw). .....	123
Σχήμα 3.8. Αποτελέσματα προσομοίωσης για συνολική υδρογονοκατανάλωση. Περιεκτικότητα τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο α) 0% κ.β., β) 5% κ.β., γ) 10% κ.β.. Κινητικές παράμετροι από πειράματα με τροφοδοσία αεριοελαίου χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (5000 ppmw). .....	123
Σχήμα 3.9. Αποτελέσματα προσομοίωσης για συγκέντρωση θείου στο τελικό υγρό προϊόν. Περιεκτικότητα τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο α) 0% κ.β., β) 2.5% κ.β., γ) 5% κ.β., δ) 10% κ.β.. Κινητικές παράμετροι από πειράματα με τροφοδοσία αεριοελαίου υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (8800 ppmw). .....	124
Σχήμα 3.10. Αποτελέσματα προσομοίωσης για συγκέντρωση θείου στο τελικό υγρό προϊόν. Περιεκτικότητα τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο α) 0% κ.β., β) 5% κ.β., γ) 10% κ.β.. Κινητικές παράμετροι από πειράματα με τροφοδοσία αεριοελαίου χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (5000 ppmw). .....	125
Σχήμα 3.11. Αποτελέσματα προσομοίωσης για θερμοκρασία στην έξοδο του βιομηχανικού αντιδραστήρα. Περιεκτικότητα τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο α) 0% κ.β., β) 2.5% κ.β., γ) 5% κ.β., δ) 10% κ.β.. Κινητικές παράμετροι από πειράματα με τροφοδοσία αεριοελαίου υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (8800 ppmw). .....	126
Σχήμα 3.12. Αποτελέσματα προσομοίωσης για θερμοκρασία στην έξοδο του βιομηχανικού αντιδραστήρα. Περιεκτικότητα τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο α) 0% κ.β., β) 5% κ.β., γ) 10% κ.β.. Κινητικές παράμετροι από πειράματα με τροφοδοσία αεριοελαίου χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (5000 ppmw). .....	127
Σχήμα 3.13. Επίδραση της περιεκτικότητας της υγρής τροφοδοσίας στη θερμοκρασία εξόδου του αντιδραστήρα, για διάφορες τιμές θερμοκρασίας εισόδου της στον αντιδραστήρα. Ταχύτητες χώρου α) $1 \text{ h}^{-1}$ , β) $1.4 \text{ h}^{-1}$ . Τροφοδοσία αεριοελαίου υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (8800 ppmw). .....	128
Σχήμα 3.14. Επίδραση της περιεκτικότητας της υγρής τροφοδοσίας στη θερμοκρασία εξόδου του αντιδραστήρα, για διάφορες τιμές θερμοκρασίας εισόδου της στον αντιδραστήρα. Ταχύτητες χώρου α) $1 \text{ h}^{-1}$ , β) $1.4 \text{ h}^{-1}$ . Τροφοδοσία αεριοελαίου χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (5000 ppmw). .....	128
Σχήμα 3.15. Επίδραση της περιεκτικότητας της υγρής τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο στην συνολική υδρογονοκατανάλωση, για διάφορες τιμές θερμοκρασίας εισόδου της στον αντιδραστήρα. Ταχύτητες χώρου α) $1 \text{ h}^{-1}$ , β) $1.4 \text{ h}^{-1}$ . Τροφοδοσία αεριοελαίου υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (8800 ppmw). .....	129
Σχήμα 3.16. Επίδραση της περιεκτικότητας της υγρής τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο στην συνολική υδρογονοκατανάλωση, για διάφορες τιμές θερμοκρασίας εισόδου της στον αντιδραστήρα. Ταχύτητες χώρου α) $1 \text{ h}^{-1}$ , β) $1.4 \text{ h}^{-1}$ . Τροφοδοσία αεριοελαίου χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (5000 ppmw). .....	129
Σχήμα 3.17. Επίδραση της περιεκτικότητας υγρής τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο στο θείο του τελικού προϊόντος, για διάφορες τιμές θερμοκρασίας εισόδου της στον αντιδραστήρα. Ταχύτητες χώρου α) $1 \text{ h}^{-1}$ , β) $1.4 \text{ h}^{-1}$ . Τροφοδοσία αεριοελαίου υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (8800 ppmw). .....	130
Σχήμα 3.18. Επίδραση της περιεκτικότητας υγρής τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο στο θείο του τελικού προϊόντος, για διάφορες τιμές θερμοκρασίας εισόδου της στον αντιδραστήρα. Ταχύτητες χώρου α) $1 \text{ h}^{-1}$ , β) $1.4 \text{ h}^{-1}$ . Τροφοδοσία αεριοελαίου χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (5000 ppmw). .....	130
Σχήμα 3.19. Επίδραση θερμοκρασίας εισόδου της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα στο θείο του τελικού προϊόντος, για διάφορες τιμές κ.β. περιεκτικότητας υγρής τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο. Ταχύτητες χώρου α) $1 \text{ h}^{-1}$ , β) $1.4 \text{ h}^{-1}$ . Τροφοδοσία αεριοελαίου υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (8800 ppmw). .....	131

Σχήμα 3.20. Επίδραση θερμοκρασίας εισόδου της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα στο θείο του τελικού προϊόντος, για διάφορες τιμές κ.β. περιεκτικότητας υγρής τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο. Ταχύτητες .....	131
Σχήμα 3.21. Συνθήκες για επίτευξη βαθιάς αποθείωσης με συγκέντρωση σε θείο τελικού προϊόντος $C_s < 10$ ppmw. α) Τροφοδοσία αερίελλαιο χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (5000 ppmw), β) Τροφοδοσία αερίελλαιο υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (8800 ppmw). .....	132
Σχήμα 3.22. Κατανομές α) συγκέντρωσης οργανικού θείου, β) θερμοκρασίας, γ) παροχής $H_2$ , δ) υδρογονοκατανάλωσης κατά μήκος του βιομηχανικού αντιδραστήρα. Υδρογονοεπεξεργασία αμιγούς αεριελαίου $C_s = 8800$ ppmw. Θερμοκρασία εισόδου $T = 350$ °C, και ταχύτητα χώρου $WHSV = 1.4$ . .....	133
Σχήμα 3.23. Κατανομές α) συγκέντρωσης οργανικού θείου, β) θερμοκρασίας, γ) παροχής $H_2$ , δ) μετατροπής φυτικού ελαίου κατά μήκος του βιομηχανικού αντιδραστήρα. Υδρογονοεπεξεργασία μίγματος αεριελαίου $C_s = 8800$ ppmw με 10% κ.β. σε φυτικό έλαιο. Θερμοκρασία εισόδου $T = 350$ °C, και ταχύτητα χώρου $WHSV = 1.4$ . .....	133
Σχήμα 3.24. Κατανομές α) συγκέντρωσης οργανικού θείου, β) θερμοκρασίας, γ) παροχής $H_2$ , δ) υδρογονοκατανάλωσης κατά μήκος του βιομηχανικού αντιδραστήρα. Υδρογονοεπεξεργασία αμιγούς αεριελαίου $C_s = 5000$ ppmw. Θερμοκρασία εισόδου $T = 350$ °C, και ταχύτητα χώρου $WHSV = 1.4$ . .....	134
Σχήμα 3.25. Κατανομές α) συγκέντρωσης οργανικού θείου, β) θερμοκρασίας, γ) παροχής $H_2$ , δ) μετατροπής φυτικού ελαίου κατά μήκος του βιομηχανικού αντιδραστήρα. Υδρογονοεπεξεργασία μίγματος αεριελαίου $C_s = 5000$ ppmw με 10% κ.β. φυτικό έλαιο. Θερμοκρασία εισόδου $T = 350$ °C, και ταχύτητα χώρου $WHSV = 1.4$ . .....	134
Σχήμα 3.26. Επίδραση θερμοκρασίας στην κατανομή της μετατροπής του φυτικού κατά μήκος του βιομηχανικού αντιδραστήρα για διάφορες θερμοκρασίες εισόδου. Υδρογονοεπεξεργασία μίγματος αεριελαίου $C_s = 5000$ ppmw με 10% φυτικό έλαιο. Ταχύτητα χώρου $WHSV = 1.4$ . Θερμοκρασία α) $T = 300$ °C, β) $T = 325$ °C, γ) $T = 350$ °C. .....	135
Σχήμα 3.27. Επίδραση των σταδίων υδρογονοαποξυγόνωσης στην υδρογονοκατανάλωση. α) αποκαρβοξυλίωση, β) αποκαρβονυλίωση, γ) αποξυγόνωση. Ταχύτητες χώρου $WHSV = 1.0$ και $1.4$ $h^{-1}$ . Τροφοδοσία αερίελλαιο υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (8800 ppmw). .....	137
Σχήμα 3.28. Επίδραση των σταδίων υδρογονοαποξυγόνωσης στην υδρογονοκατανάλωση. α) αποκαρβοξυλίωση, β) αποκαρβονυλίωση, γ) αποξυγόνωση. Ταχύτητες χώρου $WHSV = 1.0$ και $1.4$ $h^{-1}$ . Τροφοδοσία αερίελλαιο χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (5000 ppmw). .....	138
Σχήμα 3.29. Επίδραση των σταδίων υδρογονοαποξυγόνωσης στην θερμοκρασιακή άνοδο του αντιδραστήρα. α) αποκαρβοξυλίωση, β) αποκαρβονυλίωση, γ) αποξυγόνωση. Ταχύτητες χώρου $WHSV = 1.0$ και $1.4$ $h^{-1}$ . Τροφοδοσία αερίελλαιο υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (8800 ppmw). .....	139
Σχήμα 3.30. Επίδραση των σταδίων υδρογονοαποξυγόνωσης στην θερμοκρασιακή άνοδο του αντιδραστήρα. α) αποκαρβοξυλίωση, β) αποκαρβονυλίωση, γ) αποξυγόνωση. Ταχύτητες χώρου $WHSV = 1.0$ και $1.4$ $h^{-1}$ . Τροφοδοσία αερίελλαιο χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (5000 ppmw). .....	140
Σχήμα 3.31. Επίδραση των σταδίων υδρογονοαποξυγόνωσης στη συγκέντρωση θείου τελικού προϊόντος. α) αποκαρβοξυλίωση, β) αποκαρβονυλίωση, γ) αποξυγόνωση. Ταχύτητες χώρου $WHSV = 1.0$ και $1.4$ $h^{-1}$ . Τροφοδοσία αερίελλαιο υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (8800 ppmw). .....	141
Σχήμα 3.32. Επίδραση των σταδίων υδρογονοαποξυγόνωσης στη συγκέντρωση θείου τελικού προϊόντος. α) αποκαρβοξυλίωση, β) αποκαρβονυλίωση, γ) αποξυγόνωση. Ταχύτητες χώρου $WHSV = 1.0$ και $1.4$ $h^{-1}$ . Τροφοδοσία αερίελλαιο χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (5000 ppmw). .....	142
Σχήμα 3.33. Συνθήκες επεξεργασίας για τις οποίες η συγκέντρωση θείου του τελικού προϊόντος είναι μικρότερη από 10 ppmw. Επίδραση των σταδίων υδρογονοαποξυγόνωσης α) αποκαρβοξυλίωση, β) αποκαρβονυλίωση, γ) αποξυγόνωση. Τροφοδοσία αερίελλαιο χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (5000 ppmw). .....	143
Σχήμα 3.34. Τυπική μορφή καμπύλης απόκρισης στο δοχείο συλλογής του ιχνηθέτη και στην έξοδο του αντιδραστήρα, κατά την βηματική επιβολή. .....	145
Σχήμα 3.35. Μορφή καμπύλης απόκρισης στο δοχείο συλλογής του ιχνηθέτη, κατά την βηματική επιβολή, με διακοπτόμενη ροή υγρού. .....	147

Σχήμα 3.36. Επιλογή σημείων για επεξεργασία πειραματικών δεδομένων. Στην περίπτωση διακοπτόμενης ροής υγρού. ....	147
Σχήμα 3.37. Προσέγγιση της καμπύλης απόκρισης δοχείου συλλογής του ιχνηθέτη με σκαλοπάτια. ....	148
Σχήμα 3.38. Αριθμοί Pe για τον αντιδραστήρα κατακόρυφης διεύθετησης με κυλινδρικά σωματίδια VRC. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα. ....	148
Σχήμα 3.39. Αριθμοί Pe για τον αντιδραστήρα κατακόρυφης διεύθετησης με σφαιρικά σωματίδια VRS. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα. ....	149
Σχήμα 3.40. Αριθμοί Pe για τον αντιδραστήρα σπειροειδούς διεύθετησης με σφαιρικά σωματίδια SRS. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα. ....	149
Σχήμα 3.41. Επίδραση της διεύθετησης των αντιδραστήρων SRS vs VRS με σφαιρικά σωματίδια στον αριθμό Pe. Διεπιφανειακή ταχύτητα υγρής φάσης α) $u_{is}=1.63$ mm/s β) $u_{is}=0.88$ mm/s και γ) $u_{is}=0.33$ mm/s. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα. ....	150
Σχήμα 3.42. Επίδραση της γεωμετρίας των φορτωμένων σωματιδίων στους κατακόρυφους αντιδραστήρες VRC και VRS στον αριθμό Pe. Διεπιφανειακή ταχύτητα υγρής φάσης α) $u_{is}=1.63$ mm/s β) $u_{is}=0.88$ mm/s και γ) $u_{is}=0.33$ mm/s. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα. ....	151
Σχήμα 3.43. Υγρό παρακράτημα για τον αντιδραστήρα κατακόρυφης διεύθετησης με κυλινδρικά σωματίδια VRC. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα. ....	152
Σχήμα 3.44. Υγρό παρακράτημα για τον αντιδραστήρα κατακόρυφης διεύθετησης με σφαιρικά σωματίδια VRS. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα. ....	152
Σχήμα 3.45. Υγρό παρακράτημα για τον αντιδραστήρα σπειροειδούς διεύθετησης με σφαιρικά σωματίδια SRS. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα. ....	152
Σχήμα 3.46. Επίδραση της διεύθετησης των αντιδραστήρων SRS vs VRS με σφαιρικά σωματίδια στο υγρό παρακράτημα. Διεπιφανειακή ταχύτητα υγρής φάσης α) $u_{is}=1.63$ mm/s β) $u_{is}=0.88$ mm/s και γ) $u_{is}=0.33$ mm/s. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα. ....	153
Σχήμα 3.47. Επίδραση της γεωμετρίας των φορτωμένων σωματιδίων στους κατακόρυφους αντιδραστήρες VRC vs VRS στον υγρό παρακράτημα. Διεπιφανειακή ταχύτητα υγρής φάσης α) $u_{is}=1.63$ mm/s β) $u_{is}=0.88$ mm/s και γ) $u_{is}=0.33$ mm/s. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα. ....	154
Σχήμα 3.48. Επίδραση κενού ενδιάμεσου όγκου σε κλίνες σπειροειδών αντιδραστήρων με κυλινδρικά σωματίδια SRC vs SRC-V στον υγρό παρακράτημα. Διεπιφανειακή ταχύτητα υγρής φάσης α) $u_{is}=0.88$ mm/s και β) $u_{is}=0.33$ mm/s. Σύστημα εισαγωγής χωρίς βελόνα. ....	155
Σχήμα 3.49. Πτώση πίεσης για τον αντιδραστήρα κατακόρυφης διεύθετησης με κυλινδρικά σωματίδια VRC. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα. ....	155
Σχήμα 3.50. Πτώση πίεσης για τον αντιδραστήρα κατακόρυφης διεύθετησης με σφαιρικά σωματίδια VRS. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα. ....	156
Σχήμα 3.51. Πτώση πίεσης για τον αντιδραστήρα σπειροειδούς διεύθετησης με σφαιρικά σωματίδια SRS. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα. ....	156
Σχήμα 3.52. Μεταβολή της σχετικής συγκέντρωσης διχρωμικών ιόντων στην έξοδο με την διεπιφανειακή ταχύτητα του υγρού. Μονοφασική ροή. α) Κατακόρυφη διαμόρφωση β) Σπειροειδής διαμόρφωση. ....	157
Σχήμα 3.53. Σύγκριση πειραματικά υπολογιζόμενων τιμών συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού με αντίστοιχες προβλεπόμενες από την συσχέτιση. Μονοφασική ροή. α) Κατακόρυφη διαμόρφωση. β) Σπειροειδής διαμόρφωση. ....	159
Σχήμα 3.54. Τιμές $k_{is}/D$ στα εύρη διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής φάσης που δίνονται για το εκάστοτε μελετώμενο σύστημα στις δημοσιευμένες εργασίες και σε αυτήν την διατριβή. Μονοφασική ροή. ....	160
Σχήμα 3.55. Διατομή του αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων για τις δυο θεωρούμενες διευθετήσεις των σωματιδίων χαλκού στην κλίση. α) Τα σωματίδια αγγίζουν το εσωτερικό τοίχωμα του αντιδραστήρα κατά μήκος μιας γενέτειρας (PT). β) Τα σωματίδια είναι τοποθετημένα ομόκεντρα κατά μήκος του κεντρικού άξονα του αντιδραστήρα (PA). ....	161

Σχήμα 3.56. α) Πεδίο ταχύτητας και β) Κατανομές συγκέντρωσης κατά μήκος του αντιδραστήρα, για την PT διευθέτηση. γ) Πεδίο ταχύτητας και δ) Προφίλ συγκέντρωσης κατά μήκος του αντιδραστήρα, για την PA διευθέτηση. Διεπιφανειακή ταχύτητα υγρού $u_{is}=3.9 \times 10^{-4}$ m/s. ....	162
Σχήμα 3.57. Συντελεστής μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού ως προς την υγρή διεπιφανειακή ταχύτητα. α) Πειραματικά αποτελέσματα από μονοφασική ροή και CFD υπολογισμοί για τις σπειροειδείς κλίνες. β) Πειραματικά αποτελέσματα από μονοφασική ροή και CFD υπολογισμοί για τις κατακόρυφες κλίνες. ....	163
Σχήμα 3.58. Μεταβολή της σχετικής συγκέντρωσης διχρωμικών ιόντων στην έξοδο με το λόγο υγρής προς αέρια διεπιφανειακή ταχύτητα. α) Κατακόρυφος αντιδραστήρας VRB με συνολικό μήκος 6 cm. β) Κατακόρυφος αντιδραστήρας VRA με συνολικό μήκος 30 cm. Μήκος τμήματος με χάλκινα σωματίδια 3 cm. Διφασική ροή. ....	164
Σχήμα 3.59. Προσαρμογή συσχέτισης στις πειραματικές τιμές συντελεστή μεταφοράς μάζα υγρού στερεού. Διφασική ροή. Κατακόρυφη διαμόρφωση. ....	165
Σχήμα 3.60. Σύγκριση πειραματικά υπολογιζόμενων τιμών συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού με αντίστοιχες προβλεπόμενες από την συσχέτιση. Διφασική ροή. Κατακόρυφες κλίνες. ....	165
Σχήμα 3.61. Μεταβολή της σχετικής συγκέντρωσης διχρωμικών ιόντων στην έξοδο με το λόγο υγρής προς αέρια διεπιφανειακή ταχύτητα. Σπειροειδής αντιδραστήρας SR με συνολικό μήκος 30 cm. Μήκος τμήματος με χάλκινα σωματίδια 3 cm. Διφασική ροή. ....	166
Σχήμα 3.62. Προσαρμογή συσχέτισης στις πειραματικές τιμές συντελεστή μεταφοράς μάζα υγρού στερεού. Διφασική ροή. Σπειροειδείς κλίνες. ....	167
Σχήμα 3.63. Σύγκριση πειραματικά υπολογιζόμενων τιμών συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού με αντίστοιχες προβλεπόμενες από την συσχέτιση. Διφασική ροή. Σπειροειδείς κλίνες... ..	167
Σχήμα 3.64. Τιμές $k_{is} \cdot a_{is} / (D^* a_{is})$ στα εύρη διεπιφανειακών ταχυτήτων α) υγρής φάσης και β) αέριας φάσης που δίνονται για το εκάστοτε μελετώμενο σύστημα στις δημοσιευμένες εργασίες και σε αυτήν την διατριβή. Διφασική ροή. ....	169
Σχήμα 3.65. Εξέλιξη δραστηκότητας καταλυτικής κλίνης με τριμμένο καταλύτη με τον χρόνο λειτουργίας. ....	171
Σχήμα 3.66. Μεταβολή μετατροπής βενζολίου με λόγο παροχών αερίου προς υγρό. Υδρογόνωση βενζολίου. Κλίνη με τριμμένο καταλύτη Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	172
Σχήμα 3.67. Προβλεπόμενες τιμές μετατροπής βενζολίου από το μοντέλο σε σχέση με τις αντίστοιχες πειραματικές στο εύρος των πειραματικών συνθηκών που μελετήθηκαν. Υδρογόνωση βενζολίου. Κλίνη με τριμμένο καταλύτη Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	173
Σχήμα 3.68. Σχηματική αναπαράσταση της εγκάρσιας διατομής του σπειροειδούς αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων και των περιοχών που αυτή χωρίζεται, σύμφωνα με τις υποθέσεις του λεπτομερούς μοντέλου. ....	175
Σχήμα 3.69. Αντιστάσεις στην μεταφορά μάζας για το H <sub>2</sub> στις δυο περιοχές GLS και GS του αντιδραστήρα. Λεπτομερές μοντέλο. ....	176
Σχήμα 3.70. Επίδραση της αέρια παροχής στην μετατροπή του βενζολίου. Μαζική παροχή 10 g/h. Πίεση 31 bar. Καταλυτική κλίνη SR-H-TR1. ....	180
Σχήμα 3.71. Εξάτμιση υγρής τροφοδοσίας στην είσοδο του αντιδραστήρα ως προς τον λόγο παροχών αερίου προς υγρό. Σύσταση τροφοδοσίας 4% κ.β. βενζόλιο σε κ-εξάνιο. T=70-110 °C. P=31 bar. ....	181
Σχήμα 3.72. Μεταβολή διεπιφανειακής ταχύτητας υγρής φάσης στην είσοδο του αντιδραστήρα με τον λόγο παροχών αέριας προς υγρής τροφοδοσίας. Σύσταση υγρής τροφοδοσίας 4% κ.β. βενζόλιο σε κ-εξάνιο. Παροχή υγρής τροφοδοσίας 10 g/h. Πίεση P=31 bar. ....	181
Σχήμα 3.73. Διαβροχή σωματιδίου ως προς το υγρό παρακράτημα. ....	182
Σχήμα 3.74. Μεταβολή της διαβροχής του καταλύτη με το λόγο διεπιφανειακών ταχυτήτων αερίου προς υγρό για διάφορες παροχές υγρής τροφοδοσίας. ....	182
Σχήμα 3.75. Εξέλιξη δραστηκότητας καταλυτικής κλίνης SR-H-TR1 με τον χρόνο λειτουργίας. ....	183
Σχήμα 3.76. Μεταβολή του φαινόμενου συντελεστή διάχυσης H <sub>2</sub> στους πόρους του καταλύτη που πρόεκυψε με την θερμοκρασία θερμοκρασία. ....	184

Σχήμα 3.77. Παράγοντες αποτελεσματικότητας $\eta_L$ και $\eta_G$ στα δυο κλάσματα του καταλυτικού σωματιδίου στην GLS και GS περιοχή. Αρχή της καταλυτικής κλίνης. ....	185
Σχήμα 3.78. Προσαρμογή της συσχέτισης στις τιμές του λόγου ειδικής διεπιφάνειας αερίου-υγρού προς το πάχος του οριακού στρώματος για το $H_2$ .....	187
Σχήμα 3.79. Προσαρμογή του αναλυτικού μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα μετατροπών στο εύρος των πειραματικών συνθηκών που μελετήθηκαν. Κλίνη SR-H-TR1. ....	188
Σχήμα 3.80. Προβλεπόμενες τιμές μετατροπής βενζολίου σε σχέση με τις αντίστοιχες πειραματικές στο εύρος των πειραματικών συνθηκών που μελετήθηκαν. Κλίνη SR-H-TR2.....	188
Σχήμα 3.81. Συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού και αερίου-υγρού για το $H_2$ ως προς λόγους διεπιφανειακών ταχυτήτων αέριας προς υγρής φάσης. Θερμοκρασία 70 °C. Πίεση 31 bar. Μαζικές παροχές υγρού α) 5 g/h β) 10 g/h και γ) 15 g/h. Αποτελέσματα συσχέτισεων. ....	189
Σχήμα 3.82. Συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού και αερίου-υγρού για το βενζόλιο ως προς λόγους ταχυτήτων αέριας προς υγρής φάσης. Θερμοκρασία 70 °C. Πίεση 31 bar. Μαζικές παροχές υγρού α) 5 g/h β) 10 g/h και γ) 15 g/h. Αποτελέσματα συσχέτισεων. ....	190
Σχήμα 3.83. Συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού και αερίου-υγρού για το $H_2$ ως προς λόγους ταχυτήτων αέριας προς υγρής φάσης. Θερμοκρασία 110 °C. Πίεση 31 bar. Μαζικές παροχές υγρού α) 5 g/h β) 10 g/h και γ) 15 g/h. Αποτελέσματα συσχέτισεων. ....	191
Σχήμα 3.84. Συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού και αερίου-υγρού για το βενζόλιο ως προς λόγους ταχυτήτων αέριας προς υγρής φάσης. Θερμοκρασία 110 °C. Πίεση 31 bar. Μαζικές παροχές υγρού α) 5 g/h β) 10 g/h και γ) 15 g/h. Αποτελέσματα συσχέτισεων. ....	192
Σχήμα 3.85. Κατανομές συγκεντρώσεων βενζολίου και $H_2$ στην κύρια μάζα της υγρής φάσης και στην επιφάνεια του κλάσματος των καταλυτικών σωματιδίων που περιβάλλεται από υγρό, κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης. P=31 bar. Υγρή τροφοδοσία βενζόλιο 4% κ.β. σε κ-εξάνιο. Υγρή μαζική παροχή 10 g/h. α) T=70 °C, $u_{gs}/u_{ls}=1.5$ , β) T=70 °C, $u_{gs}/u_{ls}=40$ , γ) T=90 °C, $u_{gs}/u_{ls}=1.5$ , δ) T=90 °C, $u_{gs}/u_{ls}=40$ . ....	193
Σχήμα 3.86. Διερεύνηση ελέγχοντος αντιδρώντος. Μελέτη της επίδρασης των περιορισμών της μεταφοράς μάζας στην απόδοση του αντιδραστήρα ξεχωριστά για τα επιμέρους συστατικά βενζολίου και $H_2$ . Πίεση 31 bar. Μαζική παροχή υγρής τροφοδοσίας 10 g/h. Θερμοκρασίες α) 70 °C, β) 90 °C, γ) 110 °C. Αποτελέσματα μοντέλου.....	194
Σχήμα 3.87. Συγκεντρώσεις ισορροπίας συστατικών στην υγρή φάση. Είσοδος του αντιδραστήρα. Υγρή τροφοδοσία 4% κ.β. βενζόλιο σε κ-εξάνιο. P=31 bar.....	195
Σχήμα 3.88. α) Λόγος των ρυθμών $R_{GS}/R_{GL}$ . β) Συνεισφορά του ρυθμού $R_{GS}$ στον συνολικό ρυθμό αντίδρασης. Μαζική παροχή 10 g/h σε όλο το εύρος των μελετώμενων συνθηκών. Δραστηκότητα καταλύτη 1. Είσοδος καταλυτικής κλίνης. Αποτελέσματα μοντέλου. ....	196
Σχήμα 3.89. α) Λόγος των ρυθμών $R_{GS}/R_{GL}$ β) Συνεισφορά του ρυθμού $R_{GS}$ στον συνολικό ρυθμό αντίδρασης. Μαζική παροχή 10 g/h και στο εύρος των μελετώμενων συνθηκών. Δραστηκότητα καταλύτη 1. Έξοδος καταλυτικής κλίνης. Αποτελέσματα μοντέλου. ....	196
Σχήμα 3.90. Κατανομή του λόγου των ρυθμών $R_{GS}/R_{GL}$ κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης. Μαζική παροχή 10 g/h. Θερμοκρασία 90 °C. Δραστηκότητα καταλύτη 1. α) 30 bar, β) 10 bar. Αποτελέσματα μοντέλου.....	196
Σχήμα 3.91. Κατανομή της συνεισφοράς του ρυθμού $R_{GS}$ στο συνολικό ρυθμό αντίδρασης κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης. Μαζική παροχή 10 g/h. Θερμοκρασία 90 °C. Δραστηκότητα καταλύτη 1. α) 30 bar, β) 10 bar. Αποτελέσματα μοντέλου.....	197
Σχήμα 3.92. Τιμές λόγου ειδικής διεπιφάνειας αερίου-υγρού προς το πάχος του οριακού στρώματος για το $O_2$ όπως εκτιμήθηκε από ψυχρά πειράματα απορρόφησης $O_2$ (Καλλίνικος (2010)), και τιμές όπως προβλέπονται από συσχέτιση που προήλθε από θερμά πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου, σε διάφορες τιμές διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής και αέρια φάσης. ....	197
Σχήμα 3.93. Συντελεστές μεταφοράς μάζας για το $H_2$ δημοσιευμένοι σε εργασίες με παρόμοια συστήματα στις συνθήκες που εκτιμήθηκαν α) ως προς την διεπιφανειακή ταχύτητα της αέριας φάσης $u_{gs}$ , β) ως προς τον λόγο διεπιφανειακών ταχυτήτων $u_{gs}/u_{ls}$ .....	199
Σχήμα 3.94. Μετατροπή βενζολίου ως προς τον χρόνο λειτουργίας, για διάφορους λόγους αέριας προς υγρή παροχή σε LHSV=5 h <sup>-1</sup> και T=110 °C. ....	201



Σχήμα 3.95. Μετατροπή βενζολίου ως προς τον λόγο αέριας προς υγρή παροχή σε $LHSV=10\text{ h}^{-1}$ και $T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	202
Σχήμα 3.96. Γενικό σχήμα αντίδρασης φαινόλης.....	204
Σχήμα 3.97. Πτώση δραστηριότητας καταλύτη $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ με τον αριθμό των πειραμάτων.....	206
Σχήμα 3.98. Εκλεκτικότητα του καταλύτη $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ σε α) κυκλεξάνιο β) κυκλοεξανόλη με την ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα και την θερμοκρασία. Πίεση 30 bar. Υψηλή δραστηριότητα καταλύτη.....	207
Σχήμα 3.99. Εκλεκτικότητα του καταλύτη $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ σε α) κυκλεξάνιο β) κυκλοεξανόλη με την ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα και την θερμοκρασία. Πίεση 30 bar. Χαμηλή δραστηριότητα καταλύτη.....	207
Σχήμα 3.100. Εκλεκτικότητα του καταλύτη $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ σε α) κυκλεξάνιο β) κυκλοεξανόλη με την ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα και την θερμοκρασία. Πίεση 20 bar.....	208
Σχήμα 3.101. Εκλεκτικότητα του καταλύτη $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ σε α) κυκλεξάνιο β) κυκλοεξανόλη με την ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα και την θερμοκρασία. Πίεση 40 bar.....	208
Σχήμα 3.102. Επίδραση της πίεσης στην εκλεκτικότητας του καταλύτη $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ σε α) κυκλοεξάνιο β) κυκλοεξανόλη. $T=145\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	209
Σχήμα 3.103. Επίδραση της πίεσης στην εκλεκτικότητας του καταλύτη $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ σε α) κυκλοεξάνιο β) κυκλοεξανόλη. $T=155\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	209
Σχήμα 3.104. Επίδραση λόγου παροχών αερίου προς υγρό στις αποδόσεις των επιμέρους προϊόντων και τη συνολική μετατροπή σε συνθήκες α) $WHSV=32\text{ h}^{-1}$ , $P=30\text{ bar}$ , $T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , β) $WHSV=32\text{ h}^{-1}$ , $P=40\text{ bar}$ , $T=145\text{ }^{\circ}\text{C}$ , γ) $WHSV=21\text{ h}^{-1}$ , $P=30\text{ bar}$ , $T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	210
Σχήμα 3.105. Σχήμα αποξυγόνωσης φαινόλης σε καταλύτη $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ .....	210
Σχήμα 3.106. Προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα μετατροπής φαινόλης X και αποδόσεων $Y_i$ στα επιμέρους προϊόντα που προέκυψαν κατά την υδρογονοαποξυγόνωση της φαινόλης. Καταλύτης $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ .....	211
Σχήμα 3.107. Προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα μετατροπών που προέκυψαν κατά την υδρογονοαποξυγόνωση της κυκλοεξανόλης. Καταλύτης $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ .....	212
Σχήμα 3.108. Επίδραση του διαλύτη στις αποδόσεις των προϊόντων κατά την υδρογονοεπεξεργασία της φαινόλης. Διαλύτης κ-εξάνιο (C6) και κ-δωδεκάνιο (C12). Καταλύτης $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ . $P=30\text{ bar}$ . α) $WHSV=11\text{ h}^{-1}$ , $T=155\text{ }^{\circ}\text{C}$ , β) $WHSV=11\text{ h}^{-1}$ , $T=170\text{ }^{\circ}\text{C}$ , γ) $WHSV=21\text{ h}^{-1}$ , $T=170\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	212
Σχήμα 3.109. Μεταβολή εκλεκτικότητας κυκλοεξανόλης με τη μετατροπή της φαινόλης για δραστηριότητες καταλύτη α) 1 β) 0.5 γ) 0.2. Αποτελέσματα μοντέλου.....	214
Σχήμα 3.110. Μεταβολή της δραστηριότητας του καταλύτη $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ με τον αριθμό των πειραμάτων.....	214
Σχήμα 3.111. Εκλεκτικότητα Si του καταλύτη $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ στα επιμέρους προϊόντα και μετατροπή της φαινόλης X με την θερμοκρασία. $WHSV=21\text{ h}^{-1}$ . Πίεση 30 bar.....	215
Σχήμα 3.112. Σχήμα αποξυγόνωσης φαινόλης σε καταλύτη $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ . $T=170-230\text{ }^{\circ}\text{C}$ . $P=30\text{ bar}$ . $WHSV=21\text{ h}^{-1}$ .....	215
Σχήμα 3.113. Προσαρμογή πρώτης τάξης ως προς συγκέντρωση φαινόλης σε πειραματικά δεδομένα. Καταλύτης $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ . Πίεση 30 bar. Θερμοκρασία $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	216
Σχήμα 3.114. Νόμος του Arrhenius. Καταλύτης $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ . $P=30\text{ bar}$ .....	216
Σχήμα 3.115. Προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα μετατροπών της φαινόλης. Καταλύτης $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ .....	216
Σχήμα 3.116. Εκλεκτικότητα Si του καταλύτη $Pt/\gamma-Al_2O_3$ στα προϊόντα και μετατροπή φαινόλης X με την θερμοκρασία. $WHSV=21\text{ h}^{-1}$ . Πίεση 30 bar.....	217
Σχήμα 3.117. Σχήμα αποξυγόνωσης φαινόλης σε καταλύτη $Pt/\gamma-Al_2O_3$ . $T=170-230\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	217
Σχήμα 3.118. Προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα για τάξη 1.5 ως προς συγκέντρωση φαινόλης. Στάδιο υδρογόνωσης φαινόλης προς κυκλοεξανόλη. Καταλύτης $Pt/\gamma-Al_2O_3$ . Θερμοκρασία $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Πίεση 30 bar.....	218
Σχήμα 3.119. Νόμος του Arrhenius. Στάδιο υδρογόνωσης φαινόλης προς κυκλοεξανόλη. Καταλύτης $Pt/\gamma-Al_2O_3$ . $P=30\text{ bar}$ .....	218

Σχήμα 3.120. Προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά αποτελέσματα μετατροπής φαινόλης X και αποδόσεων Y <sub>i</sub> στα προϊόντα κατά την υδρογονοεπεξεργασία φαινόλης. Καταλύτης Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ..	219
Σχήμα 3.121. Μεταβολή της δραστηριότητας του καταλύτη Cu/SBA περιεκτικότητας 11% κ.β. σε Cu με τον αριθμό των πειραμάτων. ....	220
Σχήμα 3.122. Μεταβολή με την θερμοκρασία της μετατροπής X της φαινόλης και της εκλεκτικότητας Si στα προϊόντα. Καταλύτης Cu/SBA με περιεκτικότητα 1.4% κ.β. σε Cu. Υδρογονοεπεξεργασία φαινόλης. WHSV=21 h <sup>-1</sup> . Πίεση 30 bar. ....	220
Σχήμα 3.123. Μεταβολή με την θερμοκρασία της μετατροπής X της φαινόλης και της εκλεκτικότητας Si στα προϊόντα. Καταλύτης Cu/SBA με περιεκτικότητα 11% κ.β. σε Cu. Υδρογονοεπεξεργασία φαινόλης. WHSV=21 h <sup>-1</sup> . Πίεση 30 bar. ....	221
Σχήμα 3.124. Μεταβολή με την πίεση της μετατροπής X της φαινόλης και της εκλεκτικότητας Si στα προϊόντα. Καταλύτης Cu/SBA περιεκτικότητας 11% κ.β. σε Cu. Υδρογονοεπεξεργασία φαινόλης. WHSV=21 h <sup>-1</sup> . T=190 °C. ....	221
Σχήμα 3.125. Σχήμα αποξυγόνωσης φαινόλης. Καταλύτης Cu/SBA. ....	222
Σχήμα 3.126. Προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα μετατροπών X της φαινόλης και των αποδόσεων Y <sub>i</sub> στα προϊόντα κατά την υδρογονοεπεξεργασία φαινόλης. Καταλύτης Cu/SBA με περιεκτικότητα 11% κ.β. σε Cu. ....	222
Σχήμα 3.127. Προσαρμογή του μοντέλου προέκυψε από πειραματικά δεδομένα μετατροπής φαινόλης σε καταλύτη Cu/SBA(11%) στα πειραματικά αποτελέσματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης με καταλύτη Cu/SBA(1.4%). Καταλύτης Cu/SBA με περιεκτικότητα 1.4% κ.β. σε Cu. P=30 bar. Λόγος δραστηριότητας [Cu/SBA(1.4%)]/[Cu/SBA(11%)]=0.092. ....	223
Σχήμα 3.128. Προσαρμογή του μοντέλου που προέκυψε από πειραματικά δεδομένα μετατροπής και αποδόσεων σε καταλύτη Cu/SBA(11%) στα πειραματικά αποτελέσματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης με καταλύτη Cu/SBA(1.4%). Καταλύτης Cu/SBA με περιεκτικότητα 1.4% κ.β. σε Cu. P=30 bar. Λόγος δραστηριότητας [Cu/SBA(1.4%)]/[Cu/SBA(11%)]=0.092. ....	223
Σχήμα 3.129. Μεταβολή με την θερμοκρασία της μετατροπής και της εκλεκτικότητας του καταλύτη Cu/SBA περιεκτικότητας 11% κ.β. σε Cu. Υδρογονοεπεξεργασία κυκλοεξανόλης. WHSV=21 h <sup>-1</sup> . P=30 bar. ....	224
Σχήμα 3.130. Σχήμα αποξυγόνωσης της κυκλοεξανόλης. Καταλύτης Cu/SBA. ....	224
Σχήμα 3.131. Προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά αποτελέσματα μετατροπής κυκλοεξανόλης X και αποδόσεων Si των προϊόντων κατά την υδρογονοεπεξεργασία κυκλοεξανόλης. Καταλύτης Cu/SBA με περιεκτικότητα 11% κ.β. σε Cu. ....	225
Σχήμα 3.132. Μεταβολή με τη θερμοκρασία της μετατροπής και της εκλεκτικότητας του καταλύτη Cu/SBA περιεκτικότητας 11% σε Cu. Υδρογονοεπεξεργασία κυκλοεξανόλης. WHSV=21 h <sup>-1</sup> . P=30 bar. ....	225
Σχήμα 3.133. Υποθετικό σχήμα αποξυγόνωσης της κυκλοεξανόλης. Καταλύτης Cu/SBA. ....	225
Σχήμα 3.134. Προσαρμογή μοντέλου κυκλοεξανόλης σε πειραματικά δεδομένα υδρογονοεπεξεργασίας κυκλοεξανόλης. Καταλύτης Cu/SBA με περιεκτικότητα 11% κ.β. σε Cu. P=30 bar. WHSV=21 h <sup>-1</sup> . α) T=150 °C, β) T=170 °C. ....	226
Σχήμα 3.135. Σχήμα αποξυγόνωσης της κυκλοεξανόλης. Καταλύτης Cu/SBA. ....	226
Σχήμα 3.136. Σχήμα αποξυγόνωσης φαινόλης στο εύρος των μελετώμενων συνθηκών σε καταλύτη Cu/SBA. Πιθανά στάδια. ....	227
Σχήμα 3.137. Μεταβολή με τη θερμοκρασία της σταθεράς αντίδρασης φαινόλης για πρώτης τάξης κινητική ως προς συγκέντρωση φαινόλης για όλους του μελετώμενους καταλύτες. Πίεση P=30 bar. ....	227
Σχήμα 3.138. Τυπική βιομηχανική εφαρμογή αποξυγόνωσης βιο-ελαίου προς παραγωγή αποξυγονομένου προϊόντος και ανάμιξής του με πετροκαύσιμο. ....	229
Σχήμα 3.139. Υπολογιζόμενη απαιτούμενη μάζα καταλύτη βιομηχανικού αντιδραστήρα υδρογονοεπεξεργασίας βιο-ελαίου και συνολική μάζα καταλύτη για λειτουργία 3 ετών ως προς μέση θερμοκρασία λειτουργίας αντιδραστήρα, για κάθε έναν από τους πειραματικά μελετώμενους καταλύτες. Παραγωγικότητα 11 tn/h αποξυγονομένου προϊόντος. Πίεση λειτουργίας 30 bar. ....	229

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1. Τυπική σύσταση διαφόρων φυτικών ελαίων σε λιπαρά οξέα % κ.β (Watkins et al. (2008), Sotelo-Boyas et al. (2012)).	41
Πίνακας 1.2. Κύριες εμπορικές τεχνολογίες για παραγωγή ανανεώσιμων καυσίμων από ζωικά λίπη και φυτικά έλαια (Sotelo-Boyas et al. (2012)).	45
Πίνακας 1.3. Μελέτες συνεπεξεργασίας πετρελαϊκών κλασμάτων με φυτικά έλαια.	46
Πίνακας 1.4. Σύγκριση των χαρακτηριστικών βιο-ελαίου, αναβαθμισμένου βιο-ελαίου με καταλυτική υδρογονοαποξυγόνωση (HDO), αναβαθμισμένου βιο-ελαίου με πυρόλυση σε ζεόλιθο, και αργού πετρελαίου. (Mortensen et al. (2011)).	55
Πίνακας 1.5. Συνθήκες που έχουν μελετηθεί για την αποξυγόνωση της φαινόλης σε καταλύτες Co.	58
Πίνακας 1.6. Συνθήκες που έχουν μελετηθεί για την αποξυγόνωση της φαινόλης σε καταλύτες Ni.	60
Πίνακας 1.7. Συνθήκες που έχουν μελετηθεί για την αποξυγόνωση της φαινόλης σε καταλύτες Pd.	65
Πίνακας 2.1. Συνθήκες διεξαγωγής πειραμάτων συνεπεξεργασίας μίγμάτων αεριοελαίου-φοινικελαίου.	80
Πίνακας 2.2. Σύσταση χρησιμοποιούμενου φοινικέλαιου.	81
Πίνακας 2.3. Ιδιότητες χρησιμοποιούμενου αεριοελαίου.	81
Πίνακας 2.4. Χαρακτηριστικά καταλυτικής κλίνης και συνθήκες που εξετάστηκαν για τον προσδιορισμό εγγενούς κινητικής υδρογόνωσης βενζολίου σε καταλύτη Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	86
Πίνακας 2.5. Χαρακτηριστικά των αντιδραστήρων σειριακών σωματιδίων, και οι εξεταζόμενες συνθήκες που μελετήθηκαν. Υδρογόνωση βενζολίου. Μελέτη φαινομένων μεταφοράς. Καταλύτης Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	88
Πίνακας 2.6. Χαρακτηριστικά των αντιδραστήρων σειριακών σωματιδίων, και οι εξεταζόμενες συνθήκες που μελετήθηκαν. Υδρογόνωση βενζολίου. Καταλύτης Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	90
Πίνακας 2.7. Χαρακτηριστικά κλίνης, και συνθήκες πειραμάτων με τον καταλύτη NiMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , για την μελέτη υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης.	91
Πίνακας 2.8. Χαρακτηριστικά κλίνης, και συνθήκες πειραμάτων με τον καταλύτη CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , για την μελέτη υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης.	91
Πίνακας 2.9. Χαρακτηριστικά κλίνης, και συνθήκες πειραμάτων με τον καταλύτη Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , για την μελέτη υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης.	92
Πίνακας 2.10. Χαρακτηριστικά κλίνης, και συνθήκες πειραμάτων με τον καταλύτη Cu/SBA περιεκτικότητας 11% κ.β. σε Cu, για την μελέτη υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης.	92
Πίνακας 2.11. Χαρακτηριστικά κλίνης, και συνθήκες πειραμάτων με τον καταλύτη Cu/SBA περιεκτικότητας 1.4 % κ.β. σε Cu, για την μελέτη υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης.	92
Πίνακας 2.12. Χαρακτηριστικά χρησιμοποιούμενων καταλυτών.	93
Πίνακας 2.13. Κλίνες για την μελέτη των ρευστοδυναμικών χαρακτηριστικών.	96
Πίνακας 2.14. Κλίνες για την μελέτη φαινομένων μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού με ψυχρά πειράματα.	99
Πίνακας 2.15. Μέση σχετική τυπική απόκλιση μέτρησης των αναλυτικών οργάνων και επαναληψιμότητας της διεργασίας σε κάθε πειραματική μελέτη.	100
Πίνακας 2.16. Εκτίμηση σφαλμάτων σε κάθε πειραματική μελέτη, με στάθμη σημαντικότητας 95%.	100
Πίνακας 2.17. Σχήμα φόρτωσης βιομηχανικού αντιδραστήρα υδρογονοαποθείωσης R-1501.	103
Πίνακας 3.1. Τιμές σταθεράς του ρυθμού υδρογονοαποθείωσης $k_{HDS}$ ( $\text{ppmws}^{(1-n)} \text{ Kg}_{\text{FEED}}/\text{h}/\text{Kg}_{\text{cat}}$ ), σε καταλύτη CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , για διάφορες τιμές περιεκτικότητας του μίγματος τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο και θερμοκρασίας υδρογονοεπεξεργασίας.	110
Πίνακας 3.2. Κινητικές παράμετροι της κινητικής εξίσωσης για την υδρογονοαποθείωση. Τάξη αντίδρασης n=1.6.	111

Πίνακας 3.3. Κινητικές παράμετροι της κινητικής εξίσωσης για την υδρογονοκατανάλωση του αεριοελαίου.....	113
Πίνακας 3.4. Κινητικές παράμετροι της κινητικής εξίσωσης για την υδρογονοαποθείωση για κάθε εξεταζόμενη τροφοδοσία. Τάξη αντίδρασης $n=1.55$ . ....	115
Πίνακας 3.5. Τυπικές συστάσεις Συμπληρωματικού και Ανακυκλούμενου αερίου. ....	119
Πίνακας 3.6. Υδρογονοκαταναλώσεις και ενθαλπίες αντίδρασης σε εύρος 300-400 °C, για τα επιμέρους στάδια αποξυγόνωσης του φυτικού ελαίου και κατά το συνολικό σχήμα αντίδρασης. .	121
Πίνακας 3.7. Εκτιμώμενες τιμές σταθερών και συντελεστής συσχέτισης $R^2$ για την συσχέτιση του συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού με την διεπιφανειακή ταχύτητα της υγρή φάσης (εξίσωση (3-37)). Μονοφασική ροή. ....	158
Πίνακας 3.8. Κινητικές παράμετροι εγγενούς κινητικής υδρογόνωσης βενζολίου σε καταλύτη Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	172
Πίνακας 3.9. Εκτιμώμενες τιμές κινητικών παραμέτρων. Προεκθετικός παράγοντας $K_{i,O} (g_{feed})^{n_i} mol^{(1-n_i)} bar^{-m_i} g_{cat}^{-1} h^{-1}$ , ενέργεια ενεργοποίησης $E_a$ (KJmol <sup>-1</sup> ) και τάξεις ρυθμού ως προς συγκεντρώσεις συστατικών και πίεση. Καταλύτης NiMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	211
Πίνακας 3.10. Επίδραση διαλύτη στους λόγους αποδόσεων των προϊόντων και στη μετατροπή. (ane: κυκλοεξάνιο, ene: κυκλοεξένιο, c-ol: κυκλοεξανόλη).....	213
Πίνακας 3.11. Κινητικές παράμετροι των σταδίων αποξυγόνωσης της φαινόλης σε καταλύτη Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	219
Πίνακας 3.12. Κινητικές παράμετροι των σταδίων αποξυγόνωσης της φαινόλης σε καταλύτη Cu/SBA με 11% κ.β. περιεκτικότητα σε Cu. Σχήμα αντίδρασης Σχήμα 3.125. ....	222
Πίνακας 3.13. Κινητικές παράμετροι των σταδίων αποξυγόνωσης της κυκλοεξανόλης σε καταλύτη Cu/SBA. P=30 bar. Σχήμα αντίδρασης Σχήμα 3.130. ....	224
Πίνακας 3.14. Μέση θερμοκρασία λειτουργίας βιομηχανικού αντιδραστήρα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης. Μάζα καταλύτη 2 tn. Πίεση λειτουργίας 30 bar. Παραγωγικότητα 11 tn/h σε αποξυγονομένο προϊόν. ....	230
Πίνακας I. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας μιγμάτων αεριοελαίου 8000 rpmwS με φοινικέλαιο.....	261
Πίνακας II-1. Πρωτογενή πειραματικά δεδομένα των ψυχρών πειραμάτων που διεξήχθησαν για τον προσδιορισμό των συντελεστών μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού σε σπειροειδείς αντιδραστήρες. Συνολικό μήκος κλίνης 30 cm. Μήκος σωματιδίων χαλκού 3 cm. ....	262
Πίνακας II-2. Πρωτογενή πειραματικά δεδομένα των ψυχρών πειραμάτων που διεξήχθησαν για τον προσδιορισμό των συντελεστών μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού σε κατακόρυφους αντιδραστήρες. Συνολικό μήκος κλίνης 30 cm. Μήκος σωματιδίων χαλκού 3 cm.....	263
Πίνακας II-3. Πρωτογενή πειραματικά δεδομένα των ψυχρών πειραμάτων που διεξήχθησαν για τον προσδιορισμό των συντελεστών μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού σε κατακόρυφους αντιδραστήρες. Συνολικό μήκος κλίνης 6 cm. Μήκος σωματιδίων χαλκού 3 cm. ....	264
Πίνακας III. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου σε τριμμένο καταλύτη Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	265
Πίνακας IV-1. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου σε τρίλοβο καταλύτη Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , στις εμπορικές του διαστάσεις. Καταλυτική κλίση SR-H-TR1.....	266
Πίνακας IV-2. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου σε τρίλοβο καταλύτη Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , στις εμπορικές του διαστάσεις. Καταλυτική κλίση SR-H-TR2.....	267
Πίνακας V-1. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου με την μη αραιωμένη κλίση με καταλύτη Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	268
Πίνακας V-2. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου με την αραιωμένη κλίση με καταλύτη Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	269
Πίνακας VI-1. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε λειοτριβημένο καταλύτη NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , με διαλύτη κανονικό-δωδεκάνιο.....	270
Πίνακας VI-2. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας κυκλοεξανόλης σε λειοτριβημένο καταλύτη NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , με διαλύτη κανονικό-δωδεκάνιο.....	271

Πίνακας VI-3. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας βενζολίου σε λειοτριβημένο καταλύτη NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , με διαλύτη κανονικό-δωδεκάνιο.....	272
Πίνακας VI-4. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε λειοτριβημένο καταλύτη NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Μελέτη επίδρασης διαφορετικού διαλύτη. Διαλύτης κανονικό-δωδεκάνιο έναντι κανονικό εξάνιο.....	272
Πίνακας VII. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε λειοτριβημένο καταλύτη CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , με διαλύτη κανονικό-εξάνιο.....	272
Πίνακας VIII. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε λειοτριβημένο καταλύτη Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , με διαλύτη κανονικό-εξάνιο.....	273
Πίνακας IX. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε λειοτριβημένο καταλύτη Cu/SBA περιεκτικότητας 1.4 % κ.β. σε Cu, με διαλύτη κανονικό-εξάνιο.....	273
Πίνακας X-1. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε λειοτριβημένο καταλύτη Cu/SBA περιεκτικότητας 11% κ.β. σε Cu, με διαλύτη κανονικό-εξάνιο.....	273
Πίνακας X-2. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας κυκλοεξανόλης σε λειοτριβημένο καταλύτη Cu/SBA περιεκτικότητας 11% κ.β. σε Cu, με διαλύτη κανονικό-εξάνιο.....	274
Πίνακας X-3. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας βενζολίου σε λειοτριβημένο καταλύτη Cu/SBA περιεκτικότητας 11% κ.β. σε Cu, με διαλύτη κανονικό-εξάνιο.....	274
Πίνακας X-4. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας κυκλοεξανόλης σε λειοτριβημένο καταλύτη Cu/SBA περιεκτικότητας 11% κ.β. σε Cu, με διαλύτη κανονικό-εξάνιο.....	274



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η διατριβή αυτή εμπίπτει στη γενικότερη έρευνα της παραγωγής βιοκαυσίμων με καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία σε τριφασικούς αντιδραστήρες. Η διεξόδυση των βιοκαυσίμων στην αγορά των καυσίμων περνά από τη σταδιακή υποκατάσταση των πετρο-καυσίμων και οι δυνατότητες υποδοχής τους και επεξεργασίας τους από υπάρχουσες διύλιστηριακές μονάδες αποτελούν κομβικό σημείο για τη βιομηχανική παραγωγή και εφαρμογή τους.

Στην εργασία αυτή στοχεύεται η διερεύνηση της εφαρμογής της καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας για την αποξυγόνωση ελαίων σε βιομηχανική κλίμακα. Η διερεύνηση περιλαμβάνει την εκτέλεση πειραματικών δοκιμών και την υπολογιστική προσομοίωση τριφασικών αντιδραστήρων εργαστηριακής και βιομηχανικής κλίμακας. Για τη συλλογή των πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιήθηκαν εργαστηριακοί αντιδραστήρες μίνι-κλίμακας (εσωτερική διάμετρος 2.1 mm) και ημι-πιλοτικής κλίμακας (εσωτερική διάμετρος 2.54 cm). Μελετήθηκε η συμπεριφορά του αντιδραστήρα μίνι κλίμακας και με τα κινητικά πρότυπα που εξήχθησαν και από τα δυο μεγέθη εργαστηριακών αντιδραστήρων προσομοιώθηκε η λειτουργία αντιδραστήρων βιομηχανικής κλίμακας.

Τα επιμέρους αντικείμενα της παρούσας διατριβής είναι :

- Η διερεύνηση της συνεπεξεργασίας αεριελαίου και φοινικελαίου με εμπορικό καταλύτη  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  σε τυπικές συνθήκες υδρογονοαποθείωσης προς αποθείωση του αεριελαίου και υδρογονοαποξυγόνωση του περιεχόμενου φυτικού ελαίου και την παραγωγή μίγματος πετρελαϊκού ντίζελ και πράσινου ντίζελ σε αντιδραστήρα βιομηχανικής κλίμακας. Η μελέτη περιλαμβάνει την πειραματική διερεύνηση της επίπτωσης της περιεκτικότητας της υγρής τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο στην υδρογονοαποθείωση και την υδρογονοκατανάλωση κατά την συνεπεξεργασία αεριελαίου και φυτικού ελαίου σε ημι-πιλοτικό αντιδραστήρα για την κινητική μοντελοποίηση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την διεργασία. Τα κινητικά πρότυπα χρησιμοποιήθηκαν για τη προσομοίωση της λειτουργίας ενός αδιαβατικού, βιομηχανικής κλίμακας αντιδραστήρα.

Η μελέτη της υδρογονοεπεξεργασίας των μιγμάτων αεριελαίου/φοινικελαίου πραγματοποιήθηκε σε πίεση  $P=33$  bar, σε εύρη θερμοκρασιών  $T=330\text{-}365$  C και ταχυτήτων χώρου  $0.7\text{-}1.4$  h<sup>-1</sup>. Στο εύρος των πειραματικά μελετώμενων συνθηκών η παρουσία φυτικού ελαίου μειώνει τον ρυθμό υδρογονοαποθείωσης έως και 65%. Σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες για περιεκτικότητες φυτικού ελαίου στο μίγμα τροφοδοσίας μέχρι 5% κ.β. ο ρυθμός αποθείωσης μειώνεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε φυτικό έλαιο, ενώ σε εύρος περιεκτικότητων 5-10% περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας του φυτικού ελαίου δεν μειώνει περαιτέρω τον ρυθμό αποθείωσης. Αναπτύχθηκε κινητικό και μαθηματικό μοντέλο για την περιγραφή της υδρογονοαποθείωσης μιγμάτων αεριελαίου/φοινικελαίου και της υδρογονοκατανάλωσης του αεριελαίου και του φοινικελαίου με προσαρμογή των προρρήσεων στα πειραματικά δεδομένα. Με βάση τα αποτελέσματα προσομοίωσης λειτουργίας ενός αδιαβατικού βιομηχανικού αντιδραστήρα η παρουσία του φυτικού ελαίου στην τροφοδοσία αυξάνει την υδρογονοκατανάλωση και την θερμοκρασιακή αύξηση κατά μήκος του αντιδραστήρα. Εντός του εύρους των συνθηκών που μελετήθηκαν το φυτικό έλαιο μετατρέπεται πλήρως προκαλώντας απότομη αύξηση της θερμοκρασίας και υψηλή κατανάλωση υδρογόνου στην πρώτη ή και τη δεύτερη καταλυτική κλίνη του αδιαβατικού βιομηχανικού αντιδραστήρα. Παρατηρείται γραμμική αύξηση της συνολικής κατανάλωσης υδρογόνου και της θερμοκρασιακής ανύψωσης με την αύξηση της περιεκτικότητας φοινικέλαίου κατά  $1.8\text{-}2.3$   $\text{NiH}_2/\text{Kg}_{\text{FEED}}$  και  $1.4$  °C αντίστοιχα ανά μοναδιαία ποσοστιαία αύξηση της κ.β. περιεκτικότητας σε φυτικό έλαιο. Με τον μελετώμενο καταλύτη, η προσθήκη του

φυτικού ελαίου απαιτεί μίγματα με αερίελλαιο χαμηλής περιεκτικότητας σε οργανικό θείο και εντονότερες συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας για την διατήρηση της αποδοτικότητας του αντιδραστήρα, και για την επίτευξη της προδιαγραφής για συγκέντρωση θείου στο τελικό προϊόν μικρότερη από 10 ppmw. Κατά την υδρογονοαποξυγόνωση αποξυγόνωση του φυτικού ελαίου μέσω του μονοπατιού της αποξυγόνωσης (αφυδάτωση-υδρογόνωση) σημειώνεται μεγαλύτερη αύξηση της υδρογονοκατανάλωσης (3-4 φορές) και της θερμοκρασιακής ανύψωσης (2.5 φορές) με την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο καθώς και χαμηλότερη συγκέντρωση οργανικού θείου στο τελικό προϊόν (30-70%) σε σχέση με το λιγότερο απαιτητικό σε υδρογόνο μονοπάτι της αποκαρβοξυλίωσης.

- Η διερεύνηση της συμπεριφοράς μίνι κλίμακας αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων σε σπειροειδή και κατακόρυφη διαμόρφωση ως προς τα ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά, στην μεταφορά μάζας υγρού-στερεού και στην μεταφορά μάζας αερίου-υγρού με ανωρορή υγρού και αερίου, με διεξαγωγή ψυχρών και θερμών πειραμάτων.

Τα ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά, αριθμός Pe, υγρό παρακράτημα και πτώση πίεσης, αντιδραστήρων σειριακών σφαιρικών και κυλινδρικών σωματιδίων με μέσο λόγο διαμέτρων αντιδραστήρα/σωματιδίων 1.25, μελετήθηκαν διεξάγοντας ψυχρά πειράματα κατανομής χρόνου παραμονής της υγρής φάσης. Εφαρμόστηκε η μέθοδος της ιχνηθείας με βηματική επιβολή ιχνηθέτη (πυκνό υδατικό διάλυμα KCl) σε εύρος διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής φάσης  $3.3 \times 10^{-4}$ - $1.67 \times 10^{-3}$  m/s και εύρος λόγων αέριας προς υγρής διεπιφανειακής ταχύτητας 2.5-40. Το μοντέλο της αξονικής διασποράς χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει την αξονική ανάμειξη της υγρής φάσης και τις αποκλίσεις από την εμβολική ροή. Στις μελετώμενες συνθήκες υπολογίστηκαν αριθμοί Pe στο εύρος 7-55 και υγρό παρακράτημα στο εύρος 0.27-0.55. Σε περιπτώσεις μικρών λόγων αέριας προς υγρή διεπιφανειακή ταχύτητα σε κατακόρυφους αντιδραστήρες η λειτουργία είναι περιοδική και η ροή είναι διακοπτόμενη. Η γεωμετρία των σωματιδίων και η διαμόρφωση των αντιδραστήρων δεν έχει σημαντική επίδραση.

Τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού σε αντιδραστήρες σειριακών κυλινδρικών σωματιδίων με λόγο διαμέτρων αντιδραστήρα/σωματιδίων 1.37 και σε εύρος διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής φάσης  $3.4 \times 10^{-4}$ - $7.3 \times 10^{-3}$  m/s και λόγους αέριας προς υγρή διεπιφανειακή ταχύτητα 2.7-23, μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας την τεχνική της ελεγχόμενης από τη διάχυση διάλυση κυλινδρικών σωματιδίων χαλκού σε οξινισμένο αραιό υδατικό διάλυμα διχρωμικού καλίου ακολουθώντας το μοντέλο του λεπτού φιλμ. Διεξήχθησαν πειράματα με υγρή μονοφασική αλλά και διφασική ροή για τη μελέτη της επίπτωσης των ταχυτήτων των φάσεων στους συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού. Προτείνονται συσχετίσεις για την πρόρρησή τους. Υπολογισμοί υπολογιστικής ρευστοδυναμικής (CFD) διεξήχθησαν για την επιβεβαίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων και την μελέτη της επίδρασης της διευθέτησης των σωματιδίων στον συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού για την μονοφασική υγρή ροή. Η διευθέτηση των σωματιδίων χαλκού κατά μήκος του αντιδραστήρα και η διαμόρφωση (κατακόρυφη ή σπειροειδής) του αντιδραστήρα επηρεάζουν τον συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού. Στις μελετώμενες συνθήκες και τους μελετώμενους αντιδραστήρες η επίδραση της υγρής διεπιφανειακής ταχύτητας στον ογκομετρικό συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού στερεού ήταν εντονότερη σε σχέση με εκείνη της αέρια φάσης που ήταν σχεδόν αμελητέα.

Οι περιορισμοί μεταφοράς μάζας στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου και οι περιορισμοί στην μεταφορά μάζας αερίου-υγρού του σπειροειδούς αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας ως αντίδραση μοντέλο την ταχεία καταλυτική υδρογόνωση βενζολίου σε εμπορικό καταλύτη Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε εύρος συνθηκών πίεσης 10-31 bar, θερμοκρασίας 50-110 ° C, ταχυτήτων χώρου 29-109 h<sup>-1</sup>,



διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής φάσης  $6.9 \times 10^{-4}$ - $2.8 \times 10^{-3}$  m/s και λόγους διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής/αέριας φάσης 1.4-55. Αναπτύχθηκε ένα λεπτομερές μοντέλο το οποίο ενσωματώνει περιορισμούς μεταφοράς μάζας στο εσωτερικό του σωματιδίου, περιορισμούς μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού, περιορισμούς μεταφοράς υγρού-στερεού, διαβροχή καταλύτη, εγγενείς καταλυτικούς ρυθμούς και φαινόμενα εξάτμισης της υγρής φάσης, συνδυάζοντας δεδομένα από ψυχρά πειράματα. Προτείνονται συσχετίσεις για την πρόρρηση των συντελεστών μεταφοράς μάζας υγρού-αερίου. Η μελέτη της απόδοσης του μίνι κλίμακας σπειροειδούς αντιδραστήρα σε συνθήκες ταχείας αντίδρασης όπου ένα τουλάχιστον αντιδρών περιέχεται στην αέρια φάση έδειξε ότι η σειριακή διευθέτηση των καταλυτικών εκβόλων σε σπειροειδείς αντιδραστήρες έχει δυσμενή επίπτωση στα φαινόμενα μεταφοράς αερίου-υγρού σε χαμηλούς λόγους διεπιφανειακών ταχυτήτων αερίου/υγρού. Τα αποτελέσματα με τον μελετώμενο καταλύτη έδειξαν σημαντική συνεισφορά της επιφανειακής διάχυσης στην συνολική αποτελεσματική διαχυτότητα του  $H_2$  και περιορισμούς στα εσωτερικά φαινόμενα μεταφοράς σε υψηλές θερμοκρασίες.

Η λειτουργία της μίνι κλίμακας κλίνης σειριακών εκβόλων σε σπειροειδή αντιδραστήρα ελέγχθηκε επίσης με την ταχεία αντίδραση της υδρογόνωσης του βενζολίου με καταλύτη Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι κατά τη διεξαγωγή ταχέων αντιδράσεων σε χαμηλές ταχύτητες αερίου, η περιορισμένη μεταφορά μάζας  $H_2$  στην επιφάνεια του καταλύτη (λόγω περιορισμών μεταφοράς μάζας στην διαβρεχόμενη καταλυτική επιφάνεια) είναι ικανή να προκαλέσει μερική και αντιστρεπτή μείωση της καταλυτικής δραστηριότητας που αποδίδεται στον σχηματισμό oligομερών από μερικούς υδρογονωμένα αρωματικά μόρια πάνω στην καταλυτική επιφάνεια.

- Η διερεύνηση της υδρογονοαποξυγόνωσης της φαινόλης ως συστατικού μοντέλου χαμηλής δραστηριότητας του βιο-ελαίου της πυρολυμένης βιομάζας σε διάφορους εμπορικούς και εργαστηριακούς καταλύτες. Η μελέτη περιλαμβάνει τη διεξαγωγή πειραμάτων σε μίνι κλίμακας σπειροειδή αντιδραστήρα και κινητική μοντελοποίηση της υδρογονοαποξυγόνωσης της φαινόλης. Παρουσιάζεται η δυνατότητα βιομηχανικής εφαρμογής υδρογονοεπεξεργασίας βιο-ελαίου σε μικρού μεγέθους αντιδραστήρα σταθερής κλίνης προς παραγωγή αποξυγονομένου προϊόντος υδρογονανθράκων για ανάμιξη του με κλάσματα πετρελαϊκής προέλευσης.

Η υδρογονοεπεξεργασία της φαινόλης μελετήθηκε σε εύρος πιέσεων 10-40 bar, ταχυτήτων χώρου  $11$ - $32$  h<sup>-1</sup> και θερμοκρασιών 50-230 °C ανάλογα με την δραστηριότητα του καταλύτη. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε μίνι-κλίμακας σπειροειδείς αντιδραστήρες για λόγους οικονομικότητας πρώτων υλών, με καταλύτες σε μορφή μικρών κόκκων και υψηλούς λόγους αέριας/υγρής παροχής ώστε οι περιορισμοί μεταφοράς μάζας να είναι αμελητέοι. Η μελέτη περιλαμβάνει επιπλέον την υδρογονοεπεξεργασία των κυκλικών ακόρεστων και αρωματικών προϊόντων σε ίδιες συνθήκες για κινητική μοντελοποίηση υδρογονοαποξυγόνωσης της φαινόλης στα προϊόντα της. Η δραστηριότητα των μελετώμενων καταλυτών στην μετατροπή της φαινόλης στις μελετώμενες συνθήκες ακολουθεί την παρακάτω σειρά Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  > NiMo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  > Cu/SBA(11%Cu) > CoMo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  > Cu/SBA(1.4%Cu). Η σειρά δραστηριότητας για την πλήρη μετατροπή της φαινόλης σε αποξυγονομένα προϊόντα σε συνθήκες αναφοράς πίεσης 30 bar και ταχύτητας χώρου  $22$  h<sup>-1</sup> είναι : NiMo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ (175°C)  $\approx$  Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ (180°C) > Cu(11%)/SBA(230°C) > Cu(1.4%)/SBA(290°C) > CoMo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ (350°C). Οι καταλύτες υπόκεινται σε μείωση της αρχικής δραστηριότητάς τους με το χρόνο λειτουργίας. Μεγαλύτερη αρχική αποδραστικοποίηση υπέστη ο καταλύτης CoMo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  ωστόσο ο καταλύτης Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  δεν σημείωσε πτώση δραστηριότητας. Στις μελετώμενες συνθήκες για μετατροπές φαινόλης μικρότερες από 90% οι καταλύτες NiMo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  και Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  έδειξαν μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε κυκλοεξανόλη, σε αντίθεση με τους CoMo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  και Cu/SBA που έδειξαν μεγάλη εκλεκτικότητα σε αποξυγονομένα προϊόντα κυκλοεξάνιο και κυκλοεξένιο αντίστοιχα.

Γενικά η εκλεκτικότητα σε κυκλοεξάνιο αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και μείωση της ταχύτητας χώρου. Η χρήση ενός μικρού μεγέθους σταθερής κλίνης βιομηχανικού αντιδραστήρα υδρογονοεπεξεργασίας βιο-ελαίου προς παραγωγή αποξυγονομένου προϊόντος που θα αναμιγνύεται με πετρο-καύσιμο για την δημιουργία μιγμάτων με 90% πετρο-καυσίμου και 10% συνολικά αποξυγονομένου βιο-ελαίου είναι εφικτή με τους μελετώμενους καταλύτες και το μέγεθος του απαιτούμενου αντιδραστήρα εξαρτάται από τη δραστικότητα του καταλύτη, τον ρυθμό αποδραστικοποίησης και τις συνθήκες λειτουργίας του.

Λέξεις κλειδιά: Συνεπεξεργασία αεριελαίου φυτικού ελαίου, υδρογονοαποθείωση, υδρογονοαποξυγόνωση φυτικού ελαίου, ανανεώσιμο ντίζελ, υδρογονοαποξυγόνωση φαινόλης, αντιδραστήρας σειριακών σωματιδίων, ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά, μεταφορά μάζας υγρού-στερεού, μεταφορά μάζας αερίου-υγρού, εσωτερικά φαινόμενα διάχυσης, υδρογόνωση βενζολίου.

## ABSTRACT

This thesis falls within the scope of the general research about biofuels production by catalytic hydro-processing in three phase reactors. The penetration of biofuels in the fuel market passes through the gradual substitution of petro-fuels and the capability of their processing in existing refinery units is a focal point for their industrial production and application.

This work is intended to investigate the application of the catalytic hydro-processing for the oils deoxygenation on an industrial scale. The investigation includes the performance of experimental tests and computational modeling of three-phase laboratory and industrial-scale reactors. For the collection of experimental data mini-scale (internal diameter 2.1 mm) and semi-pilot scale (internal diameter 2.54 cm) laboratory reactors were used. The performance of the mini scale reactor was studied and kinetic models exported by both laboratory reactors' sizes were used for the simulation of the operation of industrial-scale reactors.

The individual objects of the present study are:

- The investigation of the gasoil and palm oil co-processing over a CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commercial catalyst at typical hydrodesulfurization conditions towards the gasoil desulfurization and the vegetable oil hydrodeoxygenation with the purpose of producing mixtures of petroleum diesel and green diesel in industrial-scale reactor. The study involves the experimental investigation of the effect of the vegetable oil content in liquid feed on hydrodesulfurization and hydrogen consumption during gasoil-vegetable oil co-processing in the semi-pilot reactor and the kinetic modeling of the reactions taking place in the process. Kinetic models were used to simulate the operation of an adiabatic industrial-scale reactor.

The experimental investigation of the hydro-processing of gasoil-palm oil mixtures was conducted at pressure  $P=33$  bar, temperatures  $T=330-365$  °C and weight hourly space velocities  $0.7-1.4$  h<sup>-1</sup>. Within the range of the experimental conditions tested the presence of vegetable oil reduces the hydrodesulfurization rate up to 65%. At isothermal conditions for vegetable oil content in the feed mixture up to to 5% wt the desulfurization rate is reduced by increasing the content in vegetable oil, while for vegetable oil content in the range 5 to 10% wt further increase in the vegetable oil content does not further reduce the desulfurization rate. Kinetic and mathematical model was developed for the modelling of the hydrodesulfurization and hydrogen consumption reactions of the process by fitting predictions to experimental data. The results of the industrial reactor simulation have shown that the presence of the vegetable oil in the liquid feed increases the hydrogen consumption and temperature increase across the reactor. Within the range of the conditions studied, the vegetable oil is converted completely, causing a sharp increase in temperature and high hydrogen consumption in the first or second catalytic bed of the adiabatic industrial reactor. The total hydrogen consumption and the temperature elevation increase linearly by  $1.8-2.3$  NI<sub>H<sub>2</sub></sub>/Kg<sub>FEED</sub> and  $1.4$  ° C respectively per 1% wt increase of vegetable oil content in feed. Over the tested catalyst, gasoil with lower total organic sulfur content and stronger hydroprocessing conditions are required in the case of co-processing gasoil/vegetable oil mixtures for the maintenance of reactor efficiency and the achievement of the specification for sulfur concentration in the final liquid product less than 10 ppmw. The hydrodeoxygenation of the vegetable oil through the deoxygenation (dehydration-hydrogenation) path leads to greater increase of the hydrogen consumption (3-4 times) and the temperature elevation (2.5 times) with vegetable oil content increase and to lower organic sulfur concentration in the final product (30 -70%) as compared with the less hydrogen demanding decarboxylation path.

- The study of the behavior and the performance of a mini scale string bed reactor in spiral and vertical configuration and upflow mode, in fluid flow characteristics, in the liquid-solid mass transfer and in the gas-liquid mass transfer by conducting cold flow mock up experiments and experiments under reaction conditions.

The fluid dynamic characteristics Pe number, liquid hold up, and pressure drop of structured bed string bed reactors loaded with spherical and cylindrical particles and with mean reactor/particle diameter ratio 1.25, were investigated conducting residence time distribution (RTD) experiments of the liquid phase. The technique of the step response of a tracer solution (high concentration potassium chloride aqueous solution) was applied. Mock up tests were performed at ambient conditions. The liquid superficial velocities varied within the range  $3.3 \times 10^{-4}$ - $1.67 \times 10^{-3}$  m/s, and the gas to liquid phase superficial velocity ratio ranged from 2.5 to 40. The axial dispersion model was used to describe the axial back mixing for the liquid phase and the deviations from plug flow. In the tested conditions the Pe number varied in the range 7-55 and the liquid hold up in the range 0.27-0.55. In the case of low gas to liquid superficial velocity ratios in vertical reactors, the operation is periodical and the flow is interrupted. The geometry of the particles and the reactor configuration has no significant effect.

Liquid to particle mass transfer effects in a string pellet mini-reactor with reactor diameter to particle diameter ratio 1.35 were studied by applying the technique of the diffusion-controlled dissolution of cylindrical copper particles in dilute acidified dichromate solution. The liquid solid mass transfer coefficients were calculated using the thin film theory. Single and two phase flow mock up experiments were conducted at liquid superficial velocities within the range  $3.4 \times 10^{-4}$ - $7.3 \times 10^{-3}$  m/s and gas to liquid superficial velocity ratios within the range 2.7-23 to study the effect of the liquid and gas velocity on liquid-solid mass transfer coefficients. Correlations for the prediction of the mass transfer coefficients are proposed. Computational fluid dynamic (CFD) calculations were performed for the confirmation of experimental results and study the effect of the particles' arrangement into the reactor tube on the liquid to particle effective mass transfer coefficient for the single phase flow. The copper particles' arrangement along the reactor and the reactor configuration (vertical or spiral) affect the liquid-solid mass transfer coefficient. Within the experimental conditions tested the effect of the liquid superficial velocity on the volumetric liquid-solid mass transfer coefficient was more pronounced in comparison to the effect of the gas phase which appeared almost negligible.

The internal diffusion limitations into the catalyst particles, and gas-liquid mass transfer limitations in a spiral string bed reactor were determined using as model reaction the fast catalytic hydrogenation of benzene over a commercial Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst. The experiments were performed at pressure conditions within the range 10-31 bar, temperatures 50-110 °C, weight hourly space velocities 29-109  $\text{h}^{-1}$ , liquid superficial velocities  $6.9 \times 10^{-4}$ - $2.8 \times 10^{-3}$  m/s and gas to liquid superficial velocity ratios 1.4-55. A detailed model was developed incorporating mass transfer limitations within the particle, gas-liquid mass transfer limitations, liquid-solid mass transfer limitations, catalyst wetting, intrinsic catalytic rates and evaporation effects of the liquid phase, combining data derived from mock up experiments. Correlations for the prediction of the gas-liquid mass transfer coefficients are proposed. The study of the performance of mini-scale spiral reactor under conditions of fast reaction wherein at least one reactant exist in the gas phase has shown that the string arrangement of the catalyst particles into the spiral reactors have a negative impact on the gas-liquid mass transfer phenomena at low values of gas to liquid superficial velocity ratios. The results showed a significant contribution of surface diffusion to the overall effective diffusivity of  $\text{H}_2$  over the tested catalyst and strong internal particle diffusion limitations at high temperatures.

The performance of the mini-scale string bed spiral reactor was also tested conducting benzene hydrogenation experiments over Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. The experimental data have shown that when fast reactions take place under conditions of low gas superficial velocities, the limited H<sub>2</sub> mass transfer to the catalyst surface due to mass transfer limitations in wetted catalytic surface, is capable of causing partial and reversible reduction of catalytic activity. This is due to the formation of oligomers consisting of partially hydrogenated aromatic molecules which cover and deactivate the catalyst surface.

- The study of the catalytic hydrodeoxygenation of phenol which is a representative low reactivity model compound of bio-oils derived from biomass pyrolysis, over various commercial and laboratory prepared catalysts. The study involves catalytic experiments in a mini-scale spiral reactor and kinetic modelling of phenol hydrodeoxygenation. The capability for industrial application of bio-oil hydrotreatment in a small size industrial fixed bed reactor towards deoxygenated product and mixing with petroleum based fuel is examined.

Phenol hydrotreatment experiments have been conducted at pressure range 20-40 bar, weight hourly space velocities 11-32 h<sup>-1</sup> and temperatures 50-230 °C, depending on the catalyst activity. The experiments were performed in mini scale spiral reactors for cost effectiveness reasons, at high gas to liquid flow rate ratio using catalysts in the form of small grains to eliminate the mass transfer effects.

The study also involves hydroprocessing of the cyclic unsaturated and aromatic products at the same conditions for the kinetic modeling of phenol hydrodeoxygenation in to products. The activity of the tested catalysts in the conversion of phenol at the studied conditions follows the order Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Cu/SBA(11%Cu) > CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Cu/SBA(1.4%Cu). The order of activity for complete conversion of the phenol to deoxygenated products at reference conditions of pressure 30 bar and weight hourly space velocity 22 h<sup>-1</sup> is: NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (175 °C)  $\approx$  Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (180°C) > Cu (11%)/SBA (230°C) > Cu (1.4%)/SBA (290°C) > CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (350 °C). The catalysts have shown reduction of their initial activity with the time on stream. The CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst has shown the higher initial deactivation, however, with the Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst activity decrease was not recorded. For phenol conversion less than 90% the catalysts NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have shown greater selectivity to cyclohexanol, unlike CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cu/SBA, which showed high selectivity to the deoxygenated products cyclohexane and cyclohexene respectively. Generally, the selectivity to cyclohexane increases with temperature increase and weight hourly space velocity decrease. The use of a small size industrial fixed bed reactor for bio-oil hydrotreatment and production of deoxygenated oil to be mixed with petroleum fuels creating mixtures with 90% petroleum fuel and 10% deoxygenated bio-oil product is possible using the catalysts tested, while the size of the required reactor depends on the activity of the catalyst, the rate of the activity loss and the operating conditions.

Keywords: co-processing gasoil vegetable oil, hydrodesulfurization, vegetable oil hydrodeoxygenation, renewable diesel, phenol hydrodeoxygenation, string bed reactor, fluid dynamic characteristics, liquid-solid mass transfer, gas-liquid mass transfer, internal diffusion phenomena, benzene hydrogenation.



## 1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1.1 ΤΡΙΦΑΣΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

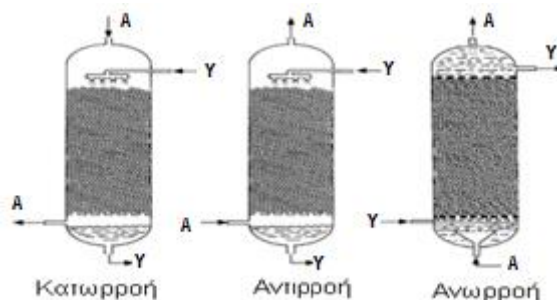
Η χρήση των τριφασικών καταλυτικών αντιδραστήρων βρίσκει ποικίλες εφαρμογές στην βιομηχανία όπως στην παραγωγή καυσίμων σε διύλιστήρια, στην παραγωγή συνθετικών καυσίμων, στην παραγωγή χημικών προϊόντων, στην επεξεργασία τροφών (λιπαρά οξέα, σάκχαρα), σε βιοχημικές διεργασίες. Αυτού του είδους αντιδραστήρες χρησιμοποιούνται επίσης σε πιλοτική, μικροπιλοτική, εργαστηριακή και μίνι εργαστηριακή κλίμακα για τον έλεγχο καταλυτών και για συλλογή δεδομένων κλιμάκωσης μεγέθους και προσομοίωσης. Στους τριφασικούς καταλυτικούς αντιδραστήρες τα υπό επεξεργασία αντιδραστήρια είναι υγρά υπό τις συνθήκες αντίδρασης και επεξεργάζονται με αέριο όπως  $H_2$  παρουσία ενός ετερογενούς στερεού καταλύτη. Ο καταλύτης μέσα στον αντιδραστήρα μπορεί να είναι σταθερός/ακίνητοποιημένος σε μία σταθερή καταλυτική κλίνη ή μπορεί να είναι ελεύθερος να κινείται με την υγρή και την αέρια φάση.

#### 1.1.1 Βιομηχανικοί αντιδραστήρες σταθερής κλίνης

Σε έναν αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, η κλίνη του καταλύτη είναι σταθερή, η ροή προσεγγίζει ικανοποιητικά το εμβολικό πρότυπο και η αναλογία υγρού προς το στερεό καταλύτη είναι μικρή. Αν οι επιδράσεις θερμότητας είναι σημαντικές, δηλαδή λαμβάνουν χώρα εξαιρετικά εξώθερμες αντιδράσεις όπως στην περίπτωση της υδρογόνωσης ακόρεστων ενώσεων, αυτές μπορούν να ελεγχθούν με την ανακύκλωση ρεύματος υγρού προϊόντος. Η ανακύκλωση μπορεί να μην είναι πρακτική εάν το προϊόν δεν είναι σχετικά σταθερό κάτω από συνθήκες αντίδρασης ή εάν είναι επιθυμητή πολύ υψηλή μετατροπή όπως στην υδρογονοαποθείωση HDS, δεδομένου ότι ένα υψηλό ποσοστό ανακύκλωσης προκαλεί το σύστημα να προσεγγίσει τη συμπεριφορά πλήρους ανάμειξης.

Για περιπτώσεις μεγάλων αυξήσεων στην θερμοκρασία, είναι προτιμώμενη η τροφοδότηση φρέσκου αερίου ψύξης σε ζώνες ψύξης. Ακόμα και αν μια αντίδραση είναι εφικτή σε αέρια φάση στον καταλυτικό αντιδραστήρα με εφαρμογή χαμηλών πιέσεων (π.χ. HDS της νάφθας), ο αντιδραστήρας στάζουσας κλίνης προτιμάται λόγω μειωμένου ενεργειακού κόστους λειτουργίας. Το περιοριστικό αντιδρών μπορεί να είναι στην υγρή φάση ή και στις δύο φάσεις υγρού και αερίου και η κατανομή των αντιδρώντων και των προϊόντων μεταξύ της αέριας και υγρής φάσης μπορεί να ποικίλει με τη μετατροπή.

Με βάση την κατεύθυνση ροής των φάσεων οι καταλυτικοί αντιδραστήρες σταθερής κλίνης μπορούν να ταξινομηθούν σε αντιδραστήρες στάζουσας κλίνης (TBR) με κατωρροή υγρού και αερίου, αντιδραστήρες στάζουσας κλίνης (TBR) με ανιρροή υγρού και αερίου και αντιδραστήρες πλημμυρισμού με ανωρροή υγρού και αερίου (Σχήμα 1.1).



Σχήμα 1.1. Τριφασικοί αντιδραστήρες σταθερής καταλυτικής κλίνης (Mills and Chaudhari (1997)).

### 1.1.1.1 Αντιδραστήρες σταθερής κλίνης με κατωρροή

Οι συμβατικοί αντιδραστήρες στάζουσας κλίνης με κατωρροή υγρού και αερίου αποτελούνται από μια στήλη που το ύψος της μπορεί να φτάσει τα 10-30 m. Αποτελούνται από μία ή περισσότερες σταθερές κλίνες στερεών καταλυτικών σωματιδίων, μέσω των οποίων ρέουν υγρή και αέρια φάση με κατεύθυνση προς τα κάτω. Αυτή η λειτουργία προτιμάται σε σχέση με την αντηρροή λόγω της εύκολης και οικονομικής λειτουργίας της. Για τις αντιδράσεις που περιορίζονται από το αέριο, ιδιαίτερα σε συνθήκες μερικής διαβροχής η κατωρροή του αερίου προτιμάται καθώς διευκολύνει τη μεταφορά του αερίου αντιδρώντος προς τον καταλύτη. Τα κύρια πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των αντιδραστήρων στάζουσας κλίνης με κατωρροή υγρού και αερίου είναι τα εξής (Mederos et al. (2009)) :

#### Πλεονεκτήματα

Η ροή της υγρής φάσης προσεγγίζει την εμβολική οδηγώντας σε υψηλές μετατροπές. Η απώλεια του καταλύτη είναι αμελητέα. Η κατασκευή τους είναι απλή εξαιτίας απουσίας κινούμενων μερών. Μπορούν και λειτουργούν σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Το κόστος επένδυσης είναι σχετικά χαμηλό. Η παροχή του υγρού μπορεί και να μεταβάλλεται ανάλογα για με την διαβροχή του καταλύτη και τις αντιστάσεις μεταφοράς μάζας και θερμότητας. Η ποικιλία μοτίβων ροής που παρουσιάζει, τον κάνει πιο ευέλικτο σε ποικίλες απαιτήσεις απόδοσης. Εμφανίζει σχετικά μικρή πτώση πίεσης κατά μήκος της κλίνης πράγμα που μειώνει το κόστος των αντλιών. Η λειτουργία σε κατωρροή βοηθά επίσης στη διατήρηση της κλίνης στη θέση της. Σε υψηλότερες παροχές αερίου, η κατανομή του υγρού βελτιώνεται και η πτώση πίεσης αυξάνεται. Η λειτουργία του σε αδιαβατικές συνθήκες είναι εύκολη. Σε συστήματα με εξώθερμες αντιδράσεις, ρεύματα υγρού ή αερίου χρησιμοποιούνται με ανακύκλωση ή τροφοδοτούνται σε ζώνες ψύξης (quench) για περιορισμό της θερμοκρασιακής αύξησης. Συνιστάται για αντιδράσεις που περιορίζονται από το αέριο αντιδρών.

#### Μειονεκτήματα

Το μέγεθος των καταλυτικών σωματιδίων δεν μπορεί να είναι μικρότερο από 1 mm, για περιορισμό της πτώσης πίεσης. Η αποτελεσματικότητα του καταλύτη είναι δυνατόν να είναι μικρή λόγω του μεγάλου μεγέθους των καταλυτικών σωματιδίων. Υπάρχει κίνδυνος αύξησης της πτώσης πίεσης ή φράξιμο των πόρων του καταλύτη από παραπροϊόντα παράπλευρων αντιδράσεων. Φαινόμενα ανομοιομορφίας ροής, ελλειπούς ή/και μη αποδοτικής διαβροχής και κανάλωσης (παράκαμψης της ροής) μπορούν να προκύψουν σε χαμηλές ταχύτητες υγρής φάσης και σε χαμηλούς λόγους διαμέτρου αντιδραστήρα προς μέγεθος σωματιδίου. Υπάρχουν περιορισμοί σχετικά με τη χρήση ιξωδών υγρών ή υγρών με ιδιότητες αφρισμού. Χαρακτηρίζονται από ευαισθησία σε θερμικές επιδράσεις, αν και αυτό το μειονέκτημα μπορεί να περιοριστεί ανακυκλώνοντας μέρος του υγρού εξόδου ή με παροχή αερίου ψύξης σε ζώνες ψύξης (quench). Παρουσιάζει μικρότερο υγρό παρακράτημα σε σύγκριση με την ανωρροή υγρού και αερίου. Υπάρχουν περιορισμοί σε γρήγορες αντιδράσεις. Σε αντιδραστήρες υδρογονοεπεξεργασίας (HDT) το μεγαλύτερο μέρος της κλίνης είναι πλούσιο σε  $H_2S$  και  $NH_3$  που είναι ανασταλτικοί παράγοντες στον ρυθμό αποθείωσης οργανικών θειούχων ενώσεων. Ιδιαίτερα η  $NH_3$  καταστέλλει έντονα τη δραστηριότητα των όξινων θέσεων των καταλυτών υδρογονοδιάσπασης. Σε διεργασίες υδρογονοεπεξεργασίας, η μερική πίεση του  $H_2$  στην έξοδο του αντιδραστήρα είναι χαμηλότερη εξαιτίας της συνδυασμένης επίδρασης της πτώσης πίεσης, της κατανάλωσης υδρογόνου και της παρουσίας των παραγόμενων αέριων παραπροϊόντων ( $H_2S$ ,  $NH_3$  και  $H_2O$ ) κατά μήκος της κλίνης.



### 1.1.1.2 Αντιδραστήρες σταθερής κλίνης με ανωροή

Μια τέτοια λειτουργία συνιστάται σε περιπτώσεις όπου τα υγρά αντιδραστήρια επεξεργάζονται με σχετικά μικρή ποσότητα αερίου, ή σε περιπτώσεις που απαιτείται σχετικά μεγάλος χρόνος παραμονής υγρού για την επίτευξη επιθυμητού βαθμού μετατροπής. Αυτοί οι αντιδραστήρες χρησιμοποιούνται όταν είναι απαραίτητο για να εξασφαλιστεί πλήρης εξωτερική διαβροχή του καταλύτη και συγχρόνως υψηλό υγρό παρακράτημα. Η επαφή του υγρού με τον καταλύτη είναι πιο αποτελεσματική από ό, τι στην λειτουργία κατωροής. Για τις αντιδράσεις περιοριζόμενες από το υγρό η ανωροή προτιμάται δεδομένης της πλήρους διαβροχής του καταλύτη και της ταχύτερης μεταφοράς του υγρού αντιδραστηρίου προς τον καταλύτη. Σε συστήματα όπου η αντίδραση είναι ταχεία και εξαιρετικά εξώθερμη, η μεταφορά θερμότητας μεταξύ υγρού και στερεού μπορεί να είναι πιο αποτελεσματική. Η ροή του υγρού μπορεί να κατανέμεται πιο ομοιόμορφα. Οι συντελεστές μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού και υγρού-στερεού είναι μεγαλύτεροι σε λειτουργία με ανωροή. Η αποδραστικοποίηση του καταλύτη από απόθεση πολυμερών είναι λιγότερο έντονη.

Ωστόσο κάποια από τα βασικά μειονεκτήματα είναι ο σχηματισμός στάσιμων περιοχών υγρού στο εσωτερικό της καταλυτικής κλίνης, η υψηλότερη αξονική διασπορά του υγρού σε σύγκριση με τη λειτουργία κατωροής, οι υψηλότερες απαιτήσεις σε άντληση προκειμένου να υπερνικηθεί η υδροστατική πίεση του υγρού και η συγκράτηση της κλίνης με επιπλέον βάρος ή κατάλληλες μηχανικές μεθόδους ώστε να είναι σταθερή (Mederos et al. (2009)).

### 1.1.2 Εργαστηριακοί αντιδραστήρες σταθερής κλίνης

Οι εργαστηριακοί αντιδραστήρες αποτελούν ένα πολύ χρήσιμο, φθινό και ασφαλές εργαλείο στην μελέτη καταλυτών, στην μελέτη νέων διεργασιών, στην βελτίωση ήδη εφαρμοζόμενων διεργασιών αλλά και στην προσομοίωση και τον σχεδιασμό βιομηχανικών αντιδραστήρων και διεργασιών.

Στην υποκλιμάκωση μεγέθους το κύριο ερώτημα είναι πως θα μειωθεί το μέγεθος των μονάδων χωρίς να μειώνεται η ακρίβεια και η ποιότητα των δεδομένων της διεργασίας στις μικρής κλίμακας μονάδες. Για ένα αντιδραστήρα σταθερής κλίνης που λειτουργεί υπό σταθερές συνθήκες, οι σημαντικότεροι παράγοντες κλιμάκωσης είναι οι διαστάσεις της καταλυτικής κλίνης και των σωματιδίων καταλύτη. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι υποκλιμάκωσης ενός βιομηχανικού αντιδραστήρα (Sie (1996), Sie and Krishna (1998)).

Η υποκλιμάκωση με βάση τη γεωμετρική ομοιότητα κατά την οποία το ύψος και η διάμετρος του εργαστηριακού αντιδραστήρα είναι μειωμένες κατά τον ίδιο παράγοντα οπότε προκύπτουν εργαστηριακοί αντιδραστήρες μεγάλης διατομής και σχετικά μικρού μήκους, δεν ενδείκνυται λόγω των πολύ μικρών διεπιφανειακών ταχυτήτων που προκύπτουν με την διατήρηση ίδιων ταχυτήτων χώρου με τον βιομηχανικό αντιδραστήρα. Οι μικρές διεπιφανειακές ταχύτητες των ρευστών αναπόφευκτα οδηγούν σε διαφορετικά ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά και μεγάλες αποκλίσεις από την ιδανικότητα (Sie and Krishna (1998)).

Εφόσον το μήκος και η διάμετρος των αντιδραστήρων δεν μειωθούν κατά τον ίδιο παράγοντα αλλά ανεξάρτητα το ένα από το άλλο τότε μπορεί να επιλεγεί κάποιο από τα παρακάτω δύο (Sie and Krishna (1998)) :

- την διατήρηση της ίδιας ταχύτητας των ρευστών που παράλληλα συνεπάγεται μείωση του χρόνου παραμονής των αντιδρώντων λόγω της αυξημένης ταχύτητας χώρου που προκύπτει από την σημαντικότερη μείωση του μήκους κλίνης σε σχέση με τη διάμετρο. Στην περίπτωση πολύ μικρού μήκους αντιδραστήρα ο αντιδραστήρας λειτουργεί σε διαφορεική μορφή. Βασικό πλεονέκτημα είναι ότι τα ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά του

εργαστηριακού αντιδραστήρα παραμένουν ίδια με αυτά του εμπορικού, ωστόσο οι μετατροπές που επιτυγχάνονται είναι αρκετά μικρότερες σε σχέση με αυτές του βιομηχανικού αντιδραστήρα. Για την πρόβλεψη της απόδοσης του βιομηχανικού αντιδραστήρα απαιτείται μια σειρά πειραμάτων με τροφοδοσίες που αντιπροσωπεύουν διάφορους βαθμούς μετατροπής της πραγματικής τροφοδοσίας. Η συγκεκριμένη περίπτωση μπορεί να μην έχει σε πολλές περιπτώσεις πρακτική εφαρμογή.

- την διατήρηση της ίδιας ταχύτητας χώρου χωρίς ωστόσο να διατηρούνται ίδιες και οι ταχύτητες της υγρής φάσης λόγω της σημαντικότερης μείωσης της διαμέτρου. Ο εργαστηριακός αντιδραστήρας σε αυτή την περίπτωση λειτουργεί ως ολοκληρωτικός αντιδραστήρας. Λόγω του μικρού λόγου διαμέτρου αντιδραστήρα προς μέγεθος σωματιδίων και λόγω των μικρών ταχυτήτων υγρής και αέριας φάσης που προκύπτουν από τη μικρή διάμετρο του αντιδραστήρα και την απαίτηση διατήρησης ίδιου χρόνου χώρου με τον βιομηχανικό αντιδραστήρα, οι περιορισμοί μεταφοράς μάζας, η απόκλιση της ροής από το εμβολικό πρότυπο, πιθανά φαινόμενα τοιχώματος, κανάλωσης και μερικής διαβροχής δεν είναι αμελητέα και επηρεάζουν την απόδοσή του. Τα φαινόμενα αυτά εμποδίζουν επίσης στην άμεση εξαγωγή σωστών κινητικών εκφράσεων και μπορεί να οδηγήσουν σε παρερμηνείες κατά την ανάπτυξη κινητικών μοντέλων (Sie and Krishna (1998), Mederos et al. (2009)).

Στους βιομηχανικούς αντιδραστήρες οι επιδράσεις των εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας και θερμότητας και αξονικής διασποράς είναι περιορισμένες λόγω των μεγάλων ταχυτήτων του υγρού και του αερίου. Η κύρια πτυχή για την προσομοίωση ενός εργαστηριακού αντιδραστήρα εστιάζει στην ανάγκη είτε για την εξάλειψη των φαινομένων που περιορίζουν την απόδοση του αντιδραστήρα είτε αυτά να μελετηθούν και να ληφθούν υπ' όψιν κατά την επεξεργασία πειραματικών δεδομένων και την κατάσχεση των αντίστοιχων ισοζυγίων (Mederos et al. (2009)).

Η αραίωση της καταλυτικής κλίνης με λεπτόκοκκα αδρανή σωματίδια είναι μια μέθοδος που εξασφαλίζει ομοιομορφία στην ροή, μείωση της αξονική διασποράς και των φαινομένων κανάλωσης, τοιχώματος και μερικής διαβροχής. Αυτό δεν είναι το ίδιο με την χρήση τριμμένου καταλύτη, καθώς δεν αυξάνει τα σημεία επαφής ανά μονάδα όγκου τόσο πολύ ενώ συγχρόνως δεν μεταβάλλεται ο παράγοντας αποτελεσματικότητας του καταλύτη (Al-Dahhan et al. (1995)). Ωστόσο μια τέτοια τεχνική πρέπει να εφαρμόζεται αποδοτικά καθώς δεν είναι εύκολα αναπαραγωγίσιμη, ενώ το μέγεθος του αραιωτικού και ο λόγος καταλύτη προς αραιωτικό ώστε να εξασφαλίζεται αναπαραγωγισιμότητα και ομοιομορφία στην κατανομή καταλύτη/αραιωτικού και αποφυγή καναλιών παράκαμψης στην κλίση αποτελεί ένα ερώτημα (Al-Dahhan et al. (1995), van Herk et al. (2009)).

Υπάρχει μια γενικότερη τάση μείωσης του μεγέθους των εργαστηριακών αντιδραστήρων σε μίνι- ή μικρο- κλίμακα με συνολικό όγκο καταλυτικής κλίνης 5-50 ml λόγω των μεγάλων πλεονεκτημάτων και δυνατοτήτων που παρέχουν. Η μείωση του μεγέθους των εργαστηριακών αντιδραστήρων μειώνει σημαντικά το κόστος εξοπλισμού, κατασκευής και εγκατάστασης. Το λειτουργικό κόστος επίσης μειώνεται δεδομένου ότι απαιτούνται μικρότερες παροχές τροφοδοσιών και επομένως οι αναγκαίες ποσότητες πρώτων υλών όπως υγρών και αέριων τροφοδοσιών αλλά και καταλυτών είναι μικρότερες. (Sie (1996), Al-Rifai et al. (2013))

Η μείωση του μεγέθους παρέχει επίσης μεγαλύτερη ασφάλεια λειτουργίας τους λόγω του μικρού όγκου των μονάδων και επομένως του μικρότερου όγκου αερίου π.χ.  $H_2$  που εσωκλείουν ενώ παρέχουν την δυνατότητα μελέτης αντιδράσεων υπό έντονες συνθήκες. Η αυτοματοποίησή τους είναι ευκολότερη, αυξάνει την ασφάλεια και επιταχύνει τη φάση της συλλογής πληροφοριών που αφορά στον σχεδιασμό. Η ασφάλειά τους δεν είναι εγγενής αλλά περιορίζουν στο ελάχιστο την διάδοση και τις συνέπειες μιας πιθανής έκρηξης. Η μικρότερης

κλίμακας αντιδραστήρες απαιτούν λιγότερες εργατώρες για την παρακολούθησή τους και την ρύθμιση των λειτουργικών παραμέτρων. (Al-Rifai et al. (2013))

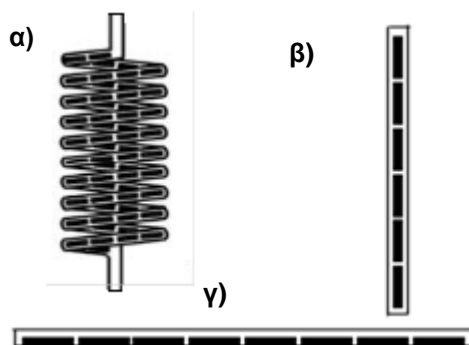
Ένας σημαντικός περιοριστικός παράγοντας που αφορά την μείωση της κλίμακας είναι η χρήση ποσότητας καταλύτη τέτοιας που να θεωρείται αντιπροσωπευτική της καταλυτικής παρτίδας (Sie (1996)). Για βιομηχανικούς καταλύτες το ελάχιστο αντιπροσωπευτικό δείγμα είναι της τάξης των 2 g.

Τα αποτελέσματα από μικρής κλίμακας αντιδραστήρες δεν είναι ελεύθερα από επιδράσεις φαινομένων μεταφοράς μάζας, θερμότητας και αξονικής διασποράς. Η επιτυχία της χρήσης των αντιδραστήρων εξαρτάται από την επιτυχή λειτουργία και προσομοίωσή τους ενώ οι ιδανικές συνθήκες πρέπει να επαληθεύονται (Al-Rifai et al. (2013)).

### 1.1.3 Εργαστηριακός αντιδραστήρας σειριακών σωματιδίων

Είναι σημαντική η μελέτη για αναζήτηση αντιδραστήρων μικρής κλίμακας με δομή τέτοια που όλα τα καταλυτικά σωματίδια να είναι εξίσου προσβάσιμα από το υγρό και το αέριο, και να αποφεύγονται προβλήματα όπως παράκαμψης μέρους καταλυτικής μάζας και ανομοιόμορφης κατανομής υγρού και αερίου στην καταλυτική κλίνη, που προκύπτουν, όπως προαναφέρθηκε, λόγω των μικρών ταχυτήτων των ρευστών.

Ο αντιδραστήρας σειριακών σωματιδίων αποτελεί μια εναλλακτική διαμόρφωση αντιδραστήρα δομημένης κλίνης σε μίνι-κλίμακα, που έχει προταθεί για δοκιμές με καταλύτες στις εμπορικές τους διαστάσεις για να αποφευχθούν τα μειονεκτήματα που προκύπτουν από την χρήση ημιπilotικών αντιδραστήρων σταθερής κλίνης (Bellos et al. (2006), Kallinikos and Parayannakos (2010)). Τα σωματίδια τα οποία χρησιμοποιούνται έχουν διάμετρο λίγο μικρότερη από την διάμετρο του αντιδραστήρα, και φορτώνονται σειριακά το ένα μετά το άλλο ώστε να σχηματίσουν μια δομημένη κλίνη σωματιδίων σε σειρά. Ο αντιδραστήρας σειριακών σωματιδίων μπορεί να λειτουργήσει σε κατακόρυφη, οριζόντια και σπειροειδή διαμόρφωση (Σχήμα 1.2). Ωστόσο σε διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών για λόγους εξοικονόμησης χώρου και χρήσης μικρών τυπικών φούρνων προτιμάται η χρήση της σπειροειδούς μορφής του αντιδραστήρα. Η τροφοδότηση του υγρού και του αερίου μπορεί να γίνεται με ανωροή ή κατωροή.



Σχήμα 1.2. Αντιδραστήρες σειριακών σωματιδίων, σε διάφορες διαμορφώσεις. α) Σπειροειδής διαμόρφωση, β) Κατακόρυφη διαμόρφωση, γ) Οριζόντια διαμόρφωση.

Η δυνατότητα χρήσης σωματιδίων στις εμπορικές τους διαστάσεις είναι πολύ σημαντική στη κλιμάκωση μεγέθους καθώς οι αντιστάσεις κατά την ενδοσωματιδιακή μεταφορά μάζας στους πόρους του καταλύτη παραμένουν ίδιες με εκείνες στους βιομηχανικούς αντιδραστήρες και δεν μεταβάλλεται ο παράγοντας αποτελεσματικότητας.

Δεδομένου ότι το μέγεθος των εμπορικών καταλυτών βρίσκεται στο εύρος 1.1-1.8 mm, ο αντιδραστήρας έχει διάμετρο 2.1 mm ώστε να εξασφαλίζεται η σειριακή τοποθέτηση των σωματιδίων.

Η απόδοσή του σε σπειροειδή μορφή έχει μελετηθεί σε συνθήκες αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης αλλά και σε ψυχρές συνθήκες (Kallinikos and Papayannakos (2007a), Kallinikos and Papayannakos (2007b), Kallinikos and Papayannakos (2010)). Τα κύρια πλεονεκτήματά του είναι : Οι διεπιφανειακές ταχύτητες υγρής και αέριας φάσης είναι πολύ υψηλότερες για ίδιες ογκομετρικές παροχές με αυτές άλλων μεγαλύτερης ή και μικρότερης κλίμακας αντιδραστήρων λόγω της μικρής εσωτερικής διαμέτρου του αντιδραστήρα. Υπάρχει δυνατότητα λειτουργίας με μικρή μάζα καταλύτη η οποία μπορεί να είναι μικρότερη από 0.5 g. Η αέρια και η υγρή φάση διέρχονται από όλη την μάζα των καταλυτικών σωματιδίων αποφεύγοντας φαινόμενα κανάλωσης και μερικής διαβροχής σε οποιεσδήποτε τιμές ταχυτήτων. Η κατασκευή του είναι πολύ εύκολη. Το φόρτωμα του αντιδραστήρα είναι εύκολα αναπαραγωγίσιμο. Σε διεξαγωγή εξώθερμων αντιδράσεων θερμά σημεία αποφεύγονται λόγω του υψηλού λόγου εξωτερικής επιφάνειας καταλύτη προς μάζα καταλύτη. Στην σπειροειδή μορφή του αντιδραστήρα το θερμοστοιχείο τοποθετείται εξωτερικά ανάμεσα από τις σπείρες. Η σταθερότητα της λειτουργίας της μονάδας είναι αναπαραγωγίσιμη. Η πτώση πίεσης είναι αμελητέα.

Παρόμοιοι αντιδραστήρες έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία. Οι Hipolito et al. (2010) χρησιμοποίησαν αντιδραστήρες σειριακών σωματιδίων τετραγωνικής διατομής 4 mmx4 mm σε οριζόντια διεύθυνση και φορτωμένους με σφαιρικά σωματίδια 4 mm και 3 mm. Οι Vonortas et al. (2010) χρησιμοποίησαν σπειροειδείς αντιδραστήρες σειριακών σωματιδίων κυκλικής διατομής διαμέτρου 4 mm και 2.5 mm, με λόγο διαμέτρου αντιδραστήρα προς διάμετρο σωματιδίων 1.37, αλλά και οριζόντιο αντιδραστήρα τετραγωνικής διατομής 4mmx4 mm με λόγο 1.37. Οι Haase et al. (2013) χρησιμοποίησαν αντιδραστήρα τετραγωνικής διατομής με υδραυλική διάμετρο 1 mm σε κατακόρυφη διεύθυνση φορτωμένο με σφαιρικά σωματίδια 0.8 mm. Οι Langsch et al. (2014) χρησιμοποίησαν αντιδραστήρα κυκλικής διατομής διαμέτρου 2.0 mm σε κατακόρυφη διαμόρφωση φορτωμένο με σφαιρικά σωματίδια 0.8 mm που ωστόσο δεν δημιουργούσαν κλίση σειριακών σωματιδίων αλλά στην διατομή του αντιδραστήρα υπήρχαν 2-3 σωματίδια. Για το σύστημα των αντιδραστήρων σειριακών σωματιδίων με κυκλική διατομή φορτωμένων με κυλινδρικά σωματίδια δεν υπάρχουν μελέτες στην βιβλιογραφία εκτός από αυτές που έχουν γίνει από τους Kallinikos and Papayannakos (2007a), Kallinikos and Papayannakos (2007b), Kallinikos and Papayannakos (2010), Kallinikos et al. (2010) σε σπειροειδή διαμόρφωση του αντιδραστήρα.

## **1.2 ΡΕΥΣΤΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΡΙΦΑΣΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ**

Τα ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά των τριφασικών αντιδραστήρων είναι το μοτίβο ροής που δημιουργείται από τη διέλευση των δύο φάσεων, υγρού και αερίου, μέσα από την σταθερή καταλυτική κλίση, η πτώση πίεσης, το υγρό παρακράτημα, η μερική διαβροχή καθώς και η διασπορά της υγρής φάσης. Η μερική διαβροχή και η διασπορά της υγρής φάσης επηρεάζουν ιδιαίτερα την απόδοση των μικρής κλίμακας εργαστηριακών καταλυτικών αντιδραστήρων λόγω των μικρών ταχυτήτων και του χαμηλού λόγου διαμέτρου αντιδραστήρα προς μέγεθος σωματιδίου. Εφόσον εμφανίζονται αυτοί οι περιορισμοί είναι σημαντικό είτε να εφαρμόζονται τεχνικές που να τους απαλείφουν ειδάλλως πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν στην μοντελοποίηση των αντιδραστήρων για τη σωστή ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων.

### 1.2.1 Μοτίβα ροής

Το χαρακτηριστικά της διφασικής ροής του υγρού και του αερίου συνδέονται άμεσα με τα υπόλοιπα ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά και καθορίζουν τον τρόπο που αλληλεπιδρούν οι φάσεις μεταξύ τους.

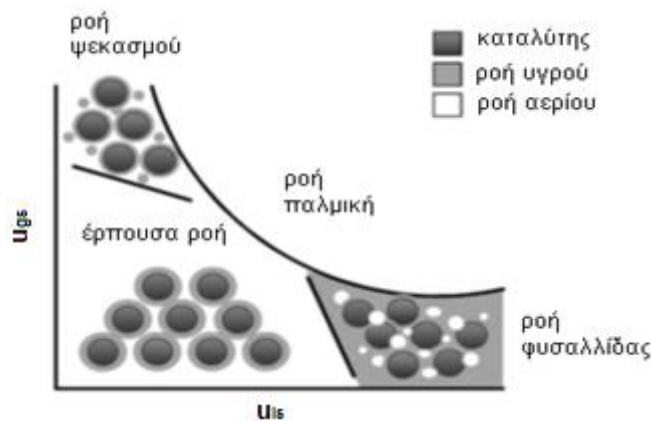
Η διαμόρφωση της ροής σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης με κατωροή εμπίπτουν σε δύο γενικότερες κατηγορίες μοτίβων που χαρακτηρίζονται ως χαμηλής και υψηλής αλληλεπίδρασης. Το χαμηλής αλληλεπίδρασης μοτίβο ροής παρατηρείται σε χαμηλές ταχύτητες υγρής και αέριας φάσης και χαρακτηρίζεται από μια περιορισμένη αλληλεπίδραση μεταξύ υγρού και αερίου. Το υψηλής αλληλεπίδρασης μοτίβο ροής παρατηρείται σε ενδιάμεσες προς υψηλές παροχές υγρού, χαρακτηρίζεται από σημαντικές διατμήσεις μεταξύ υγρού και αερίου και περιλαμβάνει διάφορα μοτίβα ροής (Onsan and Ainci (2016)). Διακρίνονται τα παρακάτω μοτίβα ροών (Σχήμα 1.3) (Dudukovic et al. (1996), Urseanu et al. (2005), Saha (2016)) :

Έρπουσα ροή (Trickle flow): Εμφανίζεται σε χαμηλές ταχύτητες αερίου και υγρού. Η αέρια φάση είναι συνεχής, το υγρό ρέει με μορφή ρυακιών και μερικών ασυνεχών φιλμ υγρού πάνω στην επιφάνεια των καταλυτικών σωματιδίων ενώ στον υπόλοιπο χώρο ρέει η αέρια φάση.

Ροή ψεκασμού (Spray flow): Εμφανίζεται σε υψηλές ταχύτητες αερίου. Η αέρια φάση είναι συνεχής και υγρή φάση ρέει σε διασπορά με μορφή σταγονιδίων.

Ροή φυσαλίδων (Bubble flow): Εμφανίζεται για μεγάλες ταχύτητες υγρού και μικρές ταχύτητες αερίου. Η ροή της υγρής φάση είναι συνεχής και το αέριο ρέει υπό μορφή φυσαλίδων που διασπείρονται στην υγρή φάση.

Παλμική ροή (Pulse flow): Εμφανίζεται σε μέτριες ταχύτητες υγρής και αέριας φάσης. Η διφασική ροή είναι διακοπτόμενη, και χαρακτηρίζεται από αλληλεπόμενες ροές περιοχών υγρού και περιοχών αερίου διαχωριζόμενων μεταξύ τους.



Σχήμα 1.3. Σχηματική αναπαράσταση μοτίβων ροής σε σχέση με τις διεπιφανειακές ταχύτητες υγρής και αέριας φάσης (Urseanu et al. (2005)).

Η έρπουσα ροή και η παλμική ροή συναντούν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην βιομηχανία και για αυτό η πλειονότητα των ερευνών επικεντρώνονται στην μελέτη της μετάβασης από έρπουσα σε παλμική ροή. Τα όρια της μετάβασης μεταξύ των μοτίβων ροής εξαρτώνται από το πορώδες της κλίνης και από τις ιδιότητες των ρευστών, όπως η επιφανειακή τάση, το ιξώδες και η πυκνότητα του υγρού και του αερίου (Onsan and Ainci (2016)). Πολλά κριτήρια έχουν προταθεί για την οριοθέτηση των μοτίβων ροής, ωστόσο η εφαρμογή κανενός από αυτά δεν έχει απόλυτη επιτυχία σε όλα τα συστήματα (Dudukovic et al.(1999)).

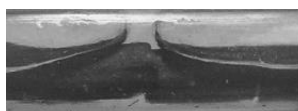
Σε καθεστώς ανωροής υγρού και αερίου το μοτίβο της έρπουσας ροής δεν συναντάται καθότι σε αυτό η ροή του υγρού καθορίζεται από τη βαρυτική δύναμη (Onsan and Ainci (2016)).

Οι Vonortas et al. (2010) διεξήγαγαν οπτικές παρατηρήσεις διφασικής ροής σε μίνι κλίμακας τριφασικούς σπειροειδείς και οριζόντιους αντιδραστήρες σειριακών σωματιδίων με σφαιρικά υάλινα σωματίδια και με κατωροή υγρού και αερίου. Το εύρος των διεπιφανειακών ταχυτήτων της υγρής φάσης που μελετήθηκαν ήταν  $0.7 \times 10^{-4}$ - $3.8 \times 10^{-4}$  m/s, ενώ το εύρος των λόγων αέριας διεπιφανειακής ταχύτητας προς την υγρή διεπιφανειακή ταχύτητα ήταν 3-100.

Για τους σπειροειδείς αντιδραστήρες κυκλικής διατομής διαμέτρου 4 mm και 2.5 mm, με λόγο διαμέτρου αντιδραστήρα προς διάμετρο σωματιδίων 1.37, οι οπτικές παρατηρήσεις της διφασικής ροής έδειξαν ότι σε χαμηλές ταχύτητες αερίου αναπτύσσεται ροή φυσαλίδας. Για χαμηλούς λόγους ταχυτήτων  $u_{gs}/u_{is}$  οι φυσαλίδες έχουν ασυνεχή κίνηση όταν αλληλεπιδρούν με τα σωματίδια: σταματούν, παραμορφώνονται, και τελικά συγχωνεύονται με την ακόλουθη φυσαλίδα. Σε υψηλότερο λόγο  $u_{gs}/u_{is}$ , οι φυσαλίδες ρέουν συνεχώς γύρω από τα σωματίδια, αν και υπάρχουν κάποιες στατικές φυσαλίδες. Σε υψηλές ταχύτητες αερίου, η αέρια φάση είναι συνεχής και το υγρό ρέει με μορφή φιλμ πάνω από τα σωματίδια.

Για τους οριζόντιους αντιδραστήρες τετραγωνικής διατομής 4mmx4 mm, με λόγο διαμέτρου αντιδραστήρα προς διάμετρο σωματιδίων 1.37, εντοπίστηκαν δύο σημαντικά μοτίβα ροής. Για διεπιφανειακές ταχύτητες υγρού  $u_{is} < 0.1$  cm/s η υγρή και η αέρια φάση είναι συνεχής, η αέρια φάση ρέει στο επάνω μέρος του αντιδραστήρα και το υγρό ρέει στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα διαβρέχοντας τα σωματίδια ως μια διαστρωματωμένη ροή (stratified flow). Για διεπιφανειακές ταχύτητες υγρού  $u_{is} > 0.1$  cm/s, και το άνω κενό τμήμα του αντιδραστήρα πληρώνεται με υγρό, η υγρή φάση είναι συνεχής και το αέριο ρέει ως φυσαλίδες αερίου διεσπαρμένες στο υγρό. Μετάβαση μεταξύ των δύο μοτίβων παρατηρήθηκε σε ορισμένες περιπτώσεις για ταχύτητες υγρής φάσης 0.1 cm/s. Τα ίδια πρότυπα ροής παρατήρησαν και οι Hipolito et al. (2010) σε όμοια πειράματα με την ίδια γεωμετρία αντιδραστήρα, με την μετάβαση από ροή φυσαλίδας σε διαστρωματωμένη ροή να γίνεται σε λόγο ταχυτήτων αέριας προς υγρής φάσης  $u_{gs}/u_{is}$  ίσο με 10.

Οι Kallinikos and Papayannakos (2007b) διεξήγαγαν οπτικές παρατηρήσεις διφασικής ροής σε σπειροειδείς αντιδραστήρες διαμέτρου 2 mm και 2.5 mm, οι οποίοι ήταν πληρωμένοι με μη πορώδη κυλινδρικά σωματίδια διαμέτρου 1.4 mm, σε λειτουργία ανωροής υγρού και αερίου. Το εύρος των διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής φάσης που μελέτησαν ήταν  $0.167 \times 10^{-3}$ - $1.55 \times 10^{-3}$  m/s, ενώ το εύρος των εξεταζόμενων λόγων αέριας προς υγρής διεπιφανειακής ταχύτητας ήταν 3-100. Παρατήρησαν ότι σε υψηλούς λόγους ταχυτήτων αερίου προς υγρού η ροή της αέριας φάσης είναι συνεχής ενώ το υγρό διαβρέχει μεγάλο μέρος του σωματιδίου ρέοντας πάνω σε αυτό, έχοντας τη μορφή ροής ψεκάσμου. Σε χαμηλούς λόγους η υγρή φάση είναι συνεχής και καλύπτει το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας των καταλυτικών σωματιδίων, ρέοντας με κυματοειδή μορφή. Περιοδικά σχηματίζονται παλμοί υγρού που κατά την κίνησή τους διαβρέχουν συνολικά τα σωματίδια (Σχήμα 1.4). Οι παλμοί που δημιουργούνται απορροφούνται στην υγρή φάση ταξιδεύοντας μικρή απόσταση. Αυτό το φαινόμενο του σχηματισμού παλμού ήταν πιο έντονο με μείωση της ταχύτητας της αέριας φάσης και με μείωση του λόγου διαμέτρων αντιδραστήρα/σωματιδίου. Η μορφή της λειτουργίας των παλμών αυτών έχει τα χαρακτηριστικά της ροής Taylor σε κενά κανάλια.



Σχήμα 1.4. Παλμοί υγρού κατά την διφασική ροή σε σπειροειδείς αντιδραστήρες (Kallinikos and Papayannakos (2007b)).

### 1.2.2 Υγρό παρακράτημα

Το υγρό παρακράτημα είναι μια σημαντική ρευστοδυναμική παράμετρος για τον χαρακτηρισμό των κλινών σωματιδίων. Το υγρό παρακράτημα είναι ένα αδιάστατο μέγεθος και ορίζεται ως το ποσοστό του κενού όγκου το οποίο καταλαμβάνεται από υγρό.

Το υγρό παρακράτημα μπορεί να διακριθεί σε (de Klerk A. (2003)) :

1. Εσωτερικό υγρό παρακράτημα: το υγρό παρακράτημα που περιέχεται μέσα στα πορώδη σωματίδια της καταλυτικής κλίνης. (Για μη πορώδη σωματίδια δεν υφίσταται εσωτερικό υγρό παρακράτημα).
2. Εξωτερικό υγρό παρακράτημα: το συνολικό υγρό παρακράτημα πλην αυτού που περιλαμβάνεται στα πορώδη σωματίδια της καταλυτικής κλίνης. (Για κλίνες με μη πορώδη σωματίδια το εξωτερικό υγρό παρακράτημα θα είναι ίδιο με το συνολικό υγρό παρακράτημα).
3. Υπολειμματικό υγρό παρακράτημα: το μέρος του εξωτερικού υγρού παρακράτηματος που παραμένει στην κλίνη μετά από στράγγισή της αφού πρώτα διαβραχεί πλήρως.
4. Δυναμικό υγρό παρακράτημα: το υγρό παρακράτημα που συλλέγεται από τον πυθμένα της κλίνης μετά από σταμάτημα τροφοδότησης του υγρού.
5. Στατικό υγρό παρακράτημα: το άθροισμα του εσωτερικού υγρού παρακράτηματος και του υπολειπόμενου υγρού παρακράτηματος. Για μία κλίνη με μη πορώδη σωματίδια, το στατικό υγρό παρακράτημα είναι ίσο με το υπολειμματικό.

Το υγρό παρακράτημα μπορεί να προσδιοριστεί με διάφορες μεθόδους. Μια από τις μεθόδους που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του ολικού υγρού παρακράτηματος είναι η απομόνωση του αντιδραστήρα με το κλείσιμο των βανών εισόδου και εξόδου και ζύγιση του αντιδραστήρα. Η διαφορά από την μάζα που έχει ο στεγνός αντιδραστήρας με το πληρωτικό υλικό πριν διαβροχή του αποτελεί το υγρό συνολικό παρακράτημα. Μια δεύτερη μέθοδος είναι η στράγγιση του αντιδραστήρα μετά την διαβροχή του και ζύγιση του υγρού που συλλέγεται από τον πυθμένα του, με αυτήν την μέθοδο προσδιορίζεται το δυναμικό υγρό παρακράτημα (Al-Dahhan and Dudukovic (1996)). Τέλος μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος που θα αναλυθεί παρακάτω είναι ο προσδιορισμός του υγρού παρακράτηματος από την κατανομή του χρόνου παραμονής (RTD) των στοιχείων του ρευστού με τον υπολογισμό του μέσου χρόνου παραμονής ή της πραγματικής ταχύτητας του υγρού (Papayannakos et al. (1992), Tsamatsoulis and Papayannakos (1994), Thanos et al. (1999), Kallinikos and Papayannakos (2007b), Hipolito et al. (2010), Vonortas et al. (2010)). Μια άλλη μέθοδος που δίνει την δυνατότητα προσδιορισμού των αξονικών διακυμάνσεων του υγρού παρακράτηματος είναι η χρήση ηλεκτροδίων ηλεκτροαγωγιμότητας (Tsochatzidis et al. (2002), Trivizadakis et al. (2006)).

### 1.2.3 Αποκλίσεις από την ιδανική ροή

Η εμβολική ροή και η πλήρης ανάμειξη αποτελούν δυο ιδανικά πρότυπα ροής στους συνεχείς αντιδραστήρες. Τα δυο ιδανικά αυτά πρότυπα ροής περιγράφουν δυο ακραίες ρεολογικές καταστάσεις των αντιδραστήρων και επιτρέπουν την απλή μαθηματική περιγραφή των αντιδραστήρων που προσεγγίζουν την μία ή την άλλη συμπεριφορά, και την εύκολη επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων.

Το μοντέλο εμβολικής ροής βρίσκει εφαρμογή συνήθως σε αυλωτούς αντιδραστήρες. Όταν το ρευστό μέσα στον αντιδραστήρα κινείται με εμβολική ροή, ο χρόνος παραμονής για όλους τους στοιχειώδεις όγκους του ρευστού είναι ίδιος και κάθε στοιχειώδης όγκος μετακινείται σαν έμβολο κατά μήκος του αντιδραστήρα. Αυτό γενικά εξασφαλίζει την απουσία βαθμίδων

συγκέντρωσης, θερμοκρασίας και ταχύτητας κατά την ακτινική διεύθυνση. Το ρευστό είναι πλήρως αναμεμειγμένο ακτινικά ενώ αξονικά υπάρχει μηδενική ανάμειξη.

Η συμπεριφορά των πραγματικών αντιδραστήρων πολλές φορές απέχει από τα ιδανικά αυτά πρότυπα ροής οπότε και η ροή χαρακτηρίζεται ως μη ιδανική. Οι βαθμίδες συγκέντρωσης ή θερμοκρασίας που παρουσιάζονται στον αντιδραστήρα είναι οι κύριοι λόγοι των αποκλίσεων από τα ιδανικά πρότυπα ροής, τα οποία μπορεί να προκύψουν από ατελή ανάμειξη στην περίπτωση των αντιδραστήρων πλήρους ανάμειξης ή από φαινόμενα όπως η αξονική διασπορά, τα φαινόμενα τοιχώματος ή η παράκαμψη της ροής (κανάλωση) στην περίπτωση των αντιδραστήρων εμβολικής ροής. Αυτές οι βαθμίδες επηρεάζουν το ρυθμό των χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν στο εσωτερικό του, και ως εκ τούτου οι όροι των ακτινικών και αξονικών διασπορών μάζας και θερμότητας στις εξισώσεις συνέχειας πρέπει να συμπεριληφθούν και να ληφθούν υπόψη ώστε να αποφευχθούν σφάλματα κατά την ερμηνεία και επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων. (Sie and Krishna (1998), Mederos et al. (2009))

Η αξονική διασπορά στους βιομηχανικούς αντιδραστήρες δεν είναι σημαντική. Μείωση του μήκους και της διαμέτρου της καταλυτικής κλίνης οδηγεί σε μεγαλύτερες αποκλίσεις από το πρότυπο της εμβολικής ροής. Η μείωση της διαμέτρου του αντιδραστήρα οδηγεί σε φαινόμενα τοιχώματος τα οποία οδηγούν σε αξονική διασπορά λόγω της μεγαλύτερης ροής κοντά στο τοίχωμα του αντιδραστήρα όπου ο κενός όγκος είναι μεγαλύτερος.

Μια εκτίμηση της μη ιδανικότητας της ροής και της προσομοίωσης της ροής στους πραγματικούς αντιδραστήρες μπορεί να προκύψει από την κατανομή του χρόνου παραμονής (RTD) των στοιχείων του ρευστού.

Η μέθοδος της ιχνηθεσίας αποτελεί την κύρια μέθοδο για την πειραματική διερεύνηση της κατανομής των χρόνων παραμονής στους αντιδραστήρες σταθερής καταλυτικής κλίνης και περιλαμβάνει την επιβολή-διαταραχή της συγκέντρωσης μιας αδρανούς και εύκολα ανιχνεύσιμης ουσίας στην τροφοδοσία, και μέτρηση της απόκρισης της συγκέντρωσής της σε κάποιο σημείο στην έξοδο του αντιδραστήρα. Θα πρέπει να χρησιμοποιούνται μη αντιδρώντα συστήματα τα οποία να προσομοιάζουν όσο το δυνατόν περισσότερο τις ιδιότητες του αντιδρώντος συστήματος στο οποίο αναφέρονται, αποκλείοντας συγχρόνως την επίδραση της ενδοσωματιδιακής διάχυσης ή ρόφησης με χρήση μη πορωδών σωματιδίων. Οι πλέον διαδεδομένες μορφές επιβολής του ιχνηθέτη κατά τη διαδικασία της ιχνηθέτησης είναι η παλμική και η βηματική.

Οι καμπύλες κατανομής χρόνων παραμονής RTD μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορα ημι-εμπειρικά μοντέλα ροής για τον προσδιορισμό του βαθμού ανισοκατανομής της ροής. Οι παράμετροι των μοντέλων αυτών συσχετίζονται με τα χαρακτηριστικά της κλίνης του αντιδραστήρα, ενώ ιδιότητες ρευστών και χαρακτηριστικά ροής μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προσομοίωση και το σχεδιασμό. (Parayannakos et al. (1992))

Το πιο κοινό και ευρέως χρησιμοποιούμενο μοντέλο που εφαρμόζεται στην πράξη είναι το μοντέλο της αξονικής διασποράς το οποίο αποδίδει τη μη ιδανική συμπεριφορά της ροής σε έναν όρο φαινομένου συντελεστή διάχυσης,  $D_{ax}$  κατά τον διαμήκη άξονα του δοχείου. Ο συντελεστής αξονικής διασποράς εκφράζεται συχνά μέσω του αδιάστατου αριθμού  $Pe = u_{is}L/D_{ax}$ . Η μερική διαφορική εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο αξονικής διασποράς είναι η ακόλουθη και προκύπτει από το ισοζύγιο μάζας σε μη μόνιμη κατάσταση (Levenspiel (1999)) :

$$\frac{1}{u_{isL}} \cdot L \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1}{L} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right) = 0 \quad (1-1)$$



Για την επίλυση της παραπάνω εξίσωσης απαιτούνται μία αρχική συνθήκη και δύο οριακές συνθήκες. Η αρχική συνθήκη προκύπτει από το είδος της επιβολής που χρησιμοποιείται ενώ οι οριακές συνθήκες προκύπτουν από τους περιορισμούς στα άκρα του συστήματος (ανοιχτό ή κλειστό δοχείο). Στους ετερογενείς καταλυτικούς αντιδραστήρες εφαρμόζονται οι οριακές συνθήκες κλειστού δοχείου (Thanos et al. (1999), Kallinikos and Papayannakos (2007b), Vonortas et al. (2010)) :

$$u_{isL} \cdot (C_o - C) = -D_{ax} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \quad z=0 \quad (1-2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad z=L \quad (1-3)$$

Σε έναν αντιδραστήρα εμβολικής ροής, ο αριθμός Pe τείνει στο άπειρο. Πρακτικά για αριθμούς  $Pe > 100$  η ροή θεωρείται εμβολική, ενώ αριθμοί  $Pe < 10$  υποδηλώνουν έντονες αποκλίσεις από το εμβολικό πρότυπο.

Ένας άλλος αδιάστατος αριθμός που αποτελεί μέτρο της αξονικής διασποράς είναι ο αριθμός  $Bo$  που αντί του μήκους κλίνης χρησιμοποιείται το χαρακτηριστικό μέγεθος των σωματιδίων  $d$ ,  $Bo = u_{is}d/D_{ax}$ .

Σε σύστημα με χημική αντίδραση  $n$ -οστής τάξης και για μικρής έκτασης διασπορές η επίδραση της αξονικής διασποράς στην τελική μετατροπή δίνεται από την παρακάτω εξίσωση.

$$\frac{C}{C_p} = 1 + \frac{v}{Pe} \cdot \frac{k \cdot T \cdot C_F^{v-1}}{1 + (v-1) \cdot k \cdot T \cdot C_F^{v-1}} \cdot \ln \frac{C_F}{C_p} \quad (1-4)$$

Όπου  $C_F$  η συγκέντρωση τροφοδοσίας,  $C_p$  η συγκέντρωση για εμβολική ροή και  $C$  η συγκέντρωση σε πραγματικές συνθήκες. Η επίδραση της αξονικής διασποράς είναι μεγαλύτερη στις υψηλές μετατροπές.

Ο Mears (1971) ανέπτυξε ένα κριτήριο για  $n$ -οστής τάξη αντίδραση με το οποίο υπολογίζεται για ποιο μήκος αντιδραστήρα η αξονική διασπορά επιδρά για ποσοστό μεγαλύτερο από 5% στην μετατροπή:

$$\frac{L}{d_s} \geq \frac{20 \cdot n}{Bo} \cdot \ln \left( \frac{C_{in}}{C_{out}} \right) \quad (1-5)$$

όπου ο αριθμός  $Bo$  είναι υπολογισμένος για ισοδύναμη σφαιρική διάμετρο και για διεπιφανειακή ταχύτητα υγρού.

Υπάρχουν αρκετές μελέτες στη διεθνή βιβλιογραφία οι οποίες εστιάζονται στον προσδιορισμό της αξονικής διασποράς και του υγρού παρακρατήματος. Αυτά τα δύο ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά παρουσιάζονται μαζί, διότι συνήθως προκύπτουν από κατανομές χρόνων παραμονής με την μέθοδο της ιχνηθεσίας.

Η μέθοδος της αραίωσης της καταλυτικής κλίνης έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε εργαστηριακούς αντιδραστήρες για να αποφευχθούν οι επιπτώσεις της αξονικής διασποράς και της μη πλήρους διαβροχής των σωματιδίων στην απόδοση του αντιδραστήρα (Papayannakos et al. (1992), Al-Dahhan and Dudukovic (1996), Thanos et al. (1999)).

Οι Thanos et al. (1999) διεξήγαγαν ρευστοδυναμικά πειράματα κατανομής χρόνου παραμονής σε ημι-πιλοτικό αντιδραστήρα χρησιμοποιώντας ως ιχνηθέτη π-νιτροφαινόλη. Τα πειράματα διεξήχθησαν με ανωροή υγρού και αερίου χρησιμοποιώντας ως υγρή φάση τολουόλιο και ως αέρια  $N_2$ . Οι αντιδραστήρες που μελετήθηκαν είχαν διαμέτρους 10-25 mm, μήκη κλινών 16-

250 cm, και ήταν φορτωμένοι με μη πορώδη κυλινδρικά σωματίδια διαμέτρου 1.2-1.5 mm και τετράλοβα με διάμετρο λοβού 1 mm. Μελετήθηκε η επίπτωση της αραίωσης της κλίνης με λεπτόκοκκα αδρανή μη πορώδη σωματίδια μεγέθους 250 μm, ενώ διεξήχθησαν και πειράματα φορτώνοντας τον αντιδραστήρα μόνο με το λεπτόκοκκο αραιωτικό. Το εύρος των μελετώμενων ταχυτήτων της υγρής και της αέριας φάσης ήταν 0.023-0.6 mm/s και 0.4-6 mm/s αντίστοιχα. Αναφέρεται ότι η αραίωση είχε έντονη επίδραση στα ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά του ημιπιλοτικού αντιδραστήρα ανωροής

Το υγρό παρακράτημα ήταν μικρότερο για την αραιωμένη κλίνη ενώ μεγαλύτερες διαφορές σημειώθηκαν στις υψηλές ταχύτητες αέριας φάσης. Το υγρό παρακράτημα ήταν το ίδιο και στην αραιωμένη κλίνη αλλά και σε εκείνη που φορτώθηκε μόνο με το λεπτόκοκκο αραιωτικό μέσο, υποδεικνύοντας σημαντικές τριχοειδής δυνάμεις.

Οι αριθμοί Pe αυξήθηκαν σημαντικά έως και 100 φορές με την αραίωση της κλίνης. Η αύξηση του Pe στις αραιωμένες κλίνες αποδόθηκε εν μέρει στην αύξηση της πραγματικής ταχύτητα υγρού στην κλίνη λόγω του μικρότερου κενού όγκου, ωστόσο όπως προκύπτει από τον συντελεστή αξονικής διασποράς ως κύριος παράγοντας αναφέρεται η μικρότερη αξονική ανάμειξη που επιτυγχάνεται με την αραίωση της κλίνης. Μια σύγκριση των αριθμών Pe μεταξύ αραιωμένων κλινών και κλινών φορτωμένων μόνο με το λεπτόκοκκο αραιωτικό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι δυο κλίνες δεν έχουν την ίδια συμπεριφορά. Οι υψηλότεροι αριθμοί Pe που προσδιορίστηκαν με την κλίνη του αραιωτικού υποδεικνύουν ότι η αραίωση μειώνει αλλά δεν εξαλείφει την επίδραση της ανάμειξης του υγρού.

Οι Tsamatsoulis and Papayannakos (1994) διεξήγαγαν πειράματα κατανομής χρόνου παραμονής με ιχνηθεσία σε αντιδραστήρα εσωτερικής διαμέτρου 2.54 cm ο οποίος διέθετε μια θερμοθήκη διαμέτρου 8 mm στο εσωτερικό του. Ως υγρή τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκε HVGO και ως αέριο  $H_2$ . Ο αντιδραστήρας φορτώθηκε με μη πορώδη σωματίδια διαμέτρου 1.1 και 2.5 mm. Ως αραιωτικό χρησιμοποιήθηκαν σωματίδια διαμέτρου 0.315-0.4 mm. Το συνολικό μήκος των κλινών ήταν 0.47 m. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε πίεση 50 bar και θερμοκρασίες 350-400 °C. Το υγρό παρακράτημα ήταν το ίδιο στην αραιωμένη κλίνη αλλά και σε εκείνη που φορτώθηκε μόνο με το λεπτόκοκκο αραιωτικό μέσο. Οι αραιωμένες κλίνες παρουσίασαν μικρότερη αξονική διασπορά. Οι αριθμοί Bo συσχετίστηκαν με χαρακτηριστικά των κλινών όπως πορώδες κλίνης και χαρακτηριστικό μέγεθος σωματιδίων.

Σε άλλη εργασία τους, οι Thanos et al. (2003) μελέτησαν την επίδραση του μήκους στα ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά αραιωμένων και μη αραιωμένων κλινών διεξάγοντας πειράματα ιχνηθεσίας σε αντιδραστήρες ανωροής με διαμέτρους 10-25 mm και μήκη κλινών 16-250 cm, φορτωμένους με μη πορώδη κυλινδρικά σωματίδια διαμέτρου 1.2 mm. Το εύρος των ταχυτήτων υγρής και αέριας φάσης ήταν 0.02-0.09 mm/s και 1.4-15 mm/s αντίστοιχα. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι το υγρό παρακράτημα αυξάνεται με το μήκος της κλίνης για τις αραιωμένες και μη αραιωμένες κλίνες. Η μεταβολή της αξονικής διασποράς με το μήκος είναι διαφορετική με τις αραιωμένες κλίνες και τις αραιωμένες. Στις μη αραιωμένες κλίνες η αξονική διασπορά δεν μεταβάλλεται για συνολικό ύψος μικρότερο των 0.6 m ενώ για μεγαλύτερα ύψη ακολουθεί αυξητική τάση με το μήκος. Στις αραιωμένες κλίνες, η αξονική διασπορά αυξάνεται γραμμικά μέχρι τα 0.6 m ενώ για μεγαλύτερα ύψη παραμένει σταθερή. Η εξάρτηση του συντελεστή αξονικής διασποράς από το μήκος της κλίνης υποδεικνύει ότι οι συνθήκες ανάμειξης κατά μήκος του αντιδραστήρα δεν είναι σταθερές ακόμα και για σταθερές ταχύτητες αέριας φάσης και ίδια φόρτωση, και επομένως τα φαινόμενα ανάμειξης δεν μπορούν να θεωρηθούν εκ των προτέρων γραμμικά με το μήκος, αλλά πρέπει πάντα να ελέγχονται.

Οι Trivizadakis et al. (2006) διεξήγαγαν πειράματα για τον προσδιορισμό της επίδρασης του σχήματος των σωματιδίων στο υγρό παρακράτημα σταθερών κλινών και την μεταβολή του

κατά μήκος της κλίνης. Χρησιμοποίησαν ηλεκτρόδια-ανιχνευτές εγκατεστημένα σε ίση απόσταση μεταξύ τους, για τη μέτρηση του μέσου υγρού παρακρατήματος σε κάθε εγκάρσια διατομή. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε αντιδραστήρα διαμέτρου 14 cm και ύψους 1.24 m. Αέρας και νερό χρησιμοποιήθηκε ως υγρή και αέρια φάση για την διεξαγωγή των πειραμάτων, καλύπτοντας ρυθμούς ροής υγρής φάσης 2.4-6.13 kg/m<sup>2</sup>s και αέριας φάσης 0-0.37 kg/m<sup>2</sup>s. Τα σωματίδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν υάλινα σφαιρίδια 6 mm, σφαιρικά σωματίδια αλούμινας 3 mm και κυλινδρικά σωματίδια αλούμινας 1.5 mm. Λαμβάνονταν στιγμιαίες μετρήσεις υγρού παρακρατήματος κατά μήκος της στήλης,

Το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων συσχετίζεται με μεγαλύτερο δυναμικό υγρό παρακράτημα, ωστόσο η διαφορά είναι μικρή για τα σωματίδια μεγάλου μεγέθους. Το δυναμικό υγρό παρακράτημα για τα κυλινδρικά σωματίδια είναι σημαντικά μεγαλύτερο από εκείνο για σφαίρες συγκρίσιμου μεγέθους, γεγονός που υποδηλώνει μάλλον ισχυρή επίδραση του σχήματος των σωματιδίων. Για κυλινδρικά σωματίδια το υγρό παρακράτημα αυξάνεται κατά μήκος της κλίνης γραμμικά, σε αντίθεση με τα σφαιρικά σωματίδια για τα οποία πρακτικά παραμένει σταθερό.

Οι Parayannakos et al. (1992) διεξήγαγαν πειράματα ιχνηθέτησης σε συνθήκες αντίδρασης (P=70 bar, T=200-350°C) χρησιμοποιώντας σαν υγρή τροφοδοσία αερίαια με υψηλή και χαμηλή συγκέντρωση σε θείο και σαν αέρια φάση υδρογόνο. Το εύρος των διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής φάσης που μελετήθηκε ήταν 0.04-0.2 mm/s. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε αντιδραστήρες διαμέτρων 19 και 21 mm με θερμοθήκες διαμέτρων 3.3 και 2.5 mm αντίστοιχα και μήκη κλινών 0.65-0.8 m. Τα αδρανή μη πορώδη σωματίδια που χρησιμοποιήθηκαν είχαν ισοδύναμες διαμέτρους  $d_p=0.25-3.6$  mm. Το υγρό παρακράτημα προσδιορίστηκε ίσο με 0.9. Οι αριθμοί Pe βρέθηκαν ανεξάρτητοι από το ιξώδες της υγρής φάσης.

Ο αριθμός Pe μειωνόταν με την διάμετρο των σωματιδίων και στην περίπτωση της μέγιστης ισοδύναμης διαμέτρου που εξετάστηκε, 3.6 mm, γινόταν μια τάξη μικρότερη σε σχέση με την μικρότερη διάμετρο που εξετάστηκε, 0.25 mm. Οι αριθμοί Pe μειώνονταν με την αύξηση του λόγου της διεπιφανειακής ταχύτητας της υγρής προς την διεπιφανειακή ταχύτητα της αέριας φάσης υποδεικνύοντας αξονική ανάμειξη υγρού.

Οι Kallinikos and Parayannakos (2007b) διεξήγαγαν δυναμικά πειράματα κατανομής χρόνων παραμονής με βηματική επιβολή ιχνηθέτη KCl, χρησιμοποιώντας ως υγρή τροφοδοσία υδατικό διάλυμα KCl και ως αέριο το N<sub>2</sub>, για τη μελέτη των ρευστοδυναμικών χαρακτηριστικών μίνι-κλίμακας σπειροειδών σειριακών σωματιδίων. Οι αντιδραστήρες που εξετάστηκαν είχαν διάμετρο 2 mm και 2.5 mm, ήταν φορτωμένοι με μη πορώδη κυλινδρικά σωματίδια διαμέτρου 1.4 mm και είχαν συνολικό μήκος 2 m και 4 m. Διεξήγαγαν μονοφασικά και διφασικά πειράματα με ανωροή και κατωροή υγρού και αερίου, με εύρος διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής φάσης  $0.167 \times 10^{-3} - 2.5 \times 10^{-3}$  m/s, ενώ το εύρος των εξεταζόμενων λόγων αέριας προς υγρής διεπιφανειακής ταχύτητας ήταν 3-100. Οι εκτιμώμενες τιμές των υγρού παρακρατήματος για τους σπειροειδείς σειριακούς αντιδραστήρες ήταν χαμηλότερες από 0.5 και εμφανίζονται αρκετά χαμηλότερες από τις τιμές που εκτιμήθηκαν σε συμβατικούς αντιδραστήρες σταθερής κλίνης. Αναφέρουν ότι στους σπειροειδείς αντιδραστήρες σειριακών κυλινδρικών σωματιδίων οι αριθμοί Pe είναι ανάλογοι του μήκους του αντιδραστήρα.

Σε μια άλλη τους εργασία οι Kallinikos and Parayannakos (2010) διεξήγαγαν επίσης όμοια πειράματα ιχνηθεσίας με υγρή φάση επτάνιο και ιχνηθέτη θειούχα οργανική ένωση σε σπειροειδής αντιδραστήρες διαμέτρου 2.5 mm. Προέκυψε ότι στο σύστημα επτανίου-N<sub>2</sub> το υγρό παρακράτημα υπολογίστηκε 25% μικρότερο σε σχέση με το σύστημα νερό-N<sub>2</sub>, ενώ οι αριθμοί Pe είναι σχεδόν διπλάσιοι.

Οι Vonortas et al. (2010) διεξήγαγαν ίδια πειράματα βηματικής ιχνηθεσίας σε μίνι κλίμακας σπειροειδής και οριζόντιους αντιδραστήρες σειριακών σωματιδίων με σφαιρικά υάλινα

σωματίδια και με ανωροή υγρού και αερίου. Οι αντιδραστήρες που μελετήθηκαν ήταν σπειροειδείς αντιδραστήρες κυκλικής διατομής διαμέτρου 4 mm και 2.5 mm, μήκους 4 m, με ίδιο λόγο διαμέτρων αντιδραστήρα/σωματιδίων 1.37, αλλά και οριζόντιος αντιδραστήρας τετραγωνικής διατομής 4 mm x 4 mm, μήκους 1 m, και λόγο διαμέτρων αντιδραστήρα/σωματιδίων 1.37. Το εύρος των διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής φάσης που μελετήθηκαν ήταν  $0.7 \times 10^{-4}$ - $3.8 \times 10^{-4}$  m/s, ενώ το εύρος των εξεταζόμενων λόγων αέριας προς υγρής διεπιφανειακής ταχύτητας ήταν 3-100. Το υγρό παρακράτημα για τους σπειροειδείς αντιδραστήρες κυκλικής διατομής ήταν μεγαλύτερο από 0.25 ενώ για τους οριζόντιους αντιδραστήρες τετραγωνικής διατομής μεγαλύτερο από 0.55.

Σύμφωνα με τους Vonortas et al. (2010) ο οριζόντιος αντιδραστήρας τετραγωνικής διατομής εμφάνισε υψηλότερο υγρό παρακράτημα, περίπου 2.5 φορές, σε σχέση με τους σπειροειδείς κυκλικής διατομής με ίδιο λόγο διαμέτρων αντιδραστήρα/σωματιδίων και αυτό αποδόθηκε στο υψηλότερο κενό όγκο που παρουσιάζει ο τετραγωνικής διατομής αντιδραστήρας. Επίσης οι αριθμοί Pe του αντιδραστήρα τετραγωνικής διατομής εμφανίζονται υψηλότεροι εφόσον αναχθούν γραμμικά στο ίδιο μήκος με τους σπειροειδείς κυκλικής διατομής. Για τους σπειροειδείς αντιδραστήρες κυκλικής διατομής με ίδιο λόγο διαμέτρων αντιδραστήρα/σωματιδίου η μεγαλύτερη διάμετρος αντιδραστήρα οδήγησε σε σημαντικά μικρότερους αριθμούς Pe.

Οι Hipolito et al. (2010) μελέτησαν ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά οριζόντιων αντιδραστήρων τετραγωνικής διατομής με υδραυλική διάμετρο 4 mm φορτωμένων με αδρανή σφαιρικά σωματίδια με λόγο υδραυλικής διαμέτρου αντιδραστήρα προς διάμετρο σωματιδίου 0.5-1. Η υγρή φάση ήταν επτάνιο και η αέρια  $N_2$ , και ως ιχνηθέτης χρησιμοποιήθηκε ισο-δεκαεξάνιο. Το εύρος των μελετώμενων διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής φάσης ήταν  $3.5 \times 10^{-4}$ - $5.2 \times 10^{-2}$  m/s, ενώ οι λόγοι διεπιφανειακών ταχυτήτων αέριας/υγρής φάσης έφταναν μέχρι την τιμή 50. Οι αριθμοί Pe προσδιορίστηκαν μεγαλύτεροι από 40. Στις μελετώμενες συνθήκες οι τιμές του υγρού παρακρατήματος προσδιορίστηκαν μεγαλύτερες από 0.6.

Το σύστημα εισαγωγής των ρευστών στους αντιδραστήρες παίζει σημαντικό ρόλο στα ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο E. Πουλάκης (2012) διεξάγοντας όμοια πειράματα με τους Vonortas et al. (2010) και χρησιμοποιώντας σύστημα εισαγωγής αερίου με βελόνα που οδηγεί το αέριο στην είσοδο της κλίνης προσδιόρισε μεγαλύτερους αριθμούς Pe.

Σχετικά με την επίδραση των διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής και αέριας φάσης στο υγρό παρακράτημα, οι Iliuta et al. (1998) βασισμένοι σε μαζικές βάσεις δεδομένων υδροδυναμικών χαρακτηριστικών που αφορούν σταθερές κλίνες σωματιδίων οι οποίες συγκεντρώθηκαν από το 1954 έως το 1998 αναφέρουν γενικά ότι το υγρό παρακράτημα αυξάνεται με την ταχύτητα της υγρής φάσης και μειώνεται με αύξηση της ταχύτητας του αερίου. Ωστόσο σύμφωνα με πολλούς ερευνητές αυτή η τάση δεν είναι μονότονη αλλά διαφοροποιείται ανάλογα με το εύρος των μελετώμενων τιμών.

Σύμφωνα με τους Kallinikos and Papayannakos (2007b), Vonortas et al. (2010) και Kallinikos and Papayannakos (2010) το υγρό παρακράτημα για τους σπειροειδείς αντιδραστήρες σειριακών σωματιδίων εξαρτάται από τον λόγο αέριας διεπιφανειακής ταχύτητας προς υγρή διεπιφανειακή ταχύτητα, αρχικά μειώνεται με μείωση του λόγου ενώ σε λόγους υψηλότερους από 10 φθάνει σε πλατό και είναι ανεξάρτητο από αυτόν. Οι Hipolito et al. (2010) αναφέρουν ότι σε χαμηλούς λόγους διεπιφανειακών ταχυτήτων το υγρό παρακράτημα αυξάνεται με την ταχύτητα της υγρής φάσης και μειώνεται με την ταχύτητα της αέριας φάσης, ενώ σε υψηλότερους λόγους είναι σταθερό και ανεξάρτητο από τις ταχύτητες υγρής και αέριας φάσης.

Οι Thanos et al. (1996) και Thanos et al. (1999) διαπίστωσαν ότι το υγρό παρακράτημα και για τις δυο κλίνες, αραιωμένα και μη αραιωμένα, ήταν ανεξάρτητο από την ταχύτητα της υγρής φάσης και μειωνόταν με την αύξηση της ταχύτητας του αερίου. Οι Tsamatsoulis and Papayannakos (1994) αναφέρουν ότι το υγρό παρακράτημα αυξάνεται με την ταχύτητα της υγρής φάσης στις αραιωμένες κλίνες ενώ στις μη αραιωμένες δεν μεταβάλλεται.

Σχετικά με την επίδραση των διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής και αέριας φάσης στον αριθμό Pe οι τάσεις δεν είναι ξεκάθαρες.

Οι Hipolito et al. (2010) αναφέρουν ότι ο αριθμός Pe αυξάνει με την ταχύτητα της υγρής φάσης, ενώ η τάση της μεταβολής του με την διεπιφανειακή ταχύτητα της αέριας φάσης δεν είναι σαφής.

Σύμφωνα με τους Kallinikos and Papayannakos (2007b) σε συνθήκες ανωροής, σε χαμηλές ταχύτητες αέριας φάσης, η ενισχυτική επίδραση της ταχύτητας της αέριας φάσης στον αριθμό Pe είναι μεγαλύτερη σε σχέση με εκείνη της υγρής, μάλιστα σε αντιδραστήρες με μεγαλύτερη διατομή ή μεγαλύτερους λόγους διαμέτρων αντιδραστήρα/σωματιδίων η επίδραση της ταχύτητας της υγρής φάσης είναι αμελητέα και ο Pe εξαρτάται από τον λόγο διεπιφανειακών ταχυτήτων αέριας/υγρής φάσης. Σε υψηλούς λόγους οι αριθμοί Pe είναι σταθεροί και ανεξάρτητοι από τις ταχύτητες υγρής και αέριας φάσης. Αυτήν την επίδραση σε υψηλούς λόγους διεπιφανειακών ταχυτήτων αέριας/υγρής φάσης και οι Vonortas et al. (2010).

Οι Thanos et al. (1999) συμπέραναν ότι ο αριθμός Pe μειώνεται με την αύξηση της ταχύτητας της αέριας φάσης και αυξάνεται με την αύξηση της ταχύτητας της υγρής φάσης, ενώ στην εργασία τους Thanos et al. (1996) αναφέρουν ότι σε υψηλές ταχύτητες αέριας φάσης είναι ανεξάρτητος από την ταχύτητα της αέριας φάσης. Οι Papayannakos et al. (1992) αναφέρουν αύξηση του αριθμού Pe με αύξηση του λόγου διεπιφανειακών ταχυτήτων αέριας/υγρής φάσης.

Σχετικά με την επίδραση του λόγου της διαμέτρου του αντιδραστήρα προς τη διάμετρο των σωματιδίων, γενικά με μείωση του λόγου οι εκτιμώμενοι αριθμοί Pe αυξάνονται (Papayannakos et al. (1992), Thanos et al. (1996), Kallinikos and Papayannakos (2007b)), ωστόσο οι Hipolito et al. (2010) αναφέρουν ότι η μεταβολή του αριθμού Pe με τον λόγο αυτό δεν είναι σαφής. Οι Tsamatsoulis and Papayannakos (1994), Trivizadakis et al. (2006) και Kallinikos and Papayannakos (2007b) αναφέρουν ότι το υγρό παρακράτημα αυξάνεται με αύξηση του λόγου διαμέτρου αντιδραστήρα προς διάμετρο σωματιδίων. Αντίθετα οι Hipolito et al. (2010) διαπίστωσαν ότι το υγρό παρακράτημα αυξάνει με την μείωση του λόγου αυτού.

Οι Iliuta et al. (1998) αναφέρουν την ακόλουθη εξάρτηση του υγρού παρακρατήματος από τις φυσικές ιδιότητες των φάσεων: (i) αυξάνεται με το ιξώδες της υγρής φάσης (ii) μειώνεται με αύξηση της επιφανειακής τάσης του υγρού (iii) μειώνεται με αύξηση της πυκνότητας του αερίου, με εξαίρεση τις πολύ χαμηλές ταχύτητες αερίου όπου είναι ευαίσθητο (iv) το ιξώδες του αερίου φαίνεται να έχει οριακή επίδραση.

#### 1.2.4 Διαβροχή καταλύτη

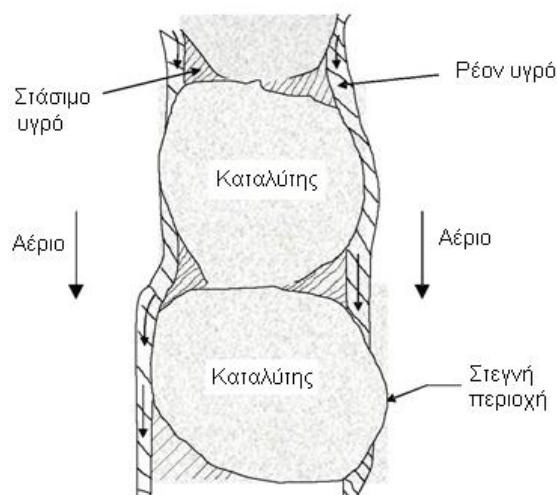
Μία βασική προϋπόθεση για την ιδανική λειτουργία των αντιδραστήρων είναι η πλήρης διαβροχή του καταλύτη ώστε όλα τα σωματίδια του καταλύτη να συμβάλλουν εξίσου στη συνολική μετατροπή. Κάθε σωματίδιο του καταλύτη θα πρέπει ως εκ τούτου να περιβάλλεται από κινούμενο φιλμ υγρού, και η ροή του υγρού και του αερίου θα πρέπει να είναι η ίδια σε οποιοδήποτε μέρος της κλίνης.

Σε κλίμακα κλίνης, η μη ομοιόμορφη ροή του υγρού μπορεί να διαχωριστεί και να γίνει ανομοιόμορφη. Ιδιαίτερα σε χαμηλές ταχύτητες υγρού με μεγάλα σωματίδια καταλύτη, τμήματα της κλίνης παρακάμπτονται και το υγρό ρέει μέσα από κάποια μόνο μονοπάτια-κανάλια με τη

μορφή ρυακιών, το δε αέριο περνά μέσα από κάποια άλλα μονοπάτια-κανάλια που δεν καταλαμβάνονται από υγρό. Η χαρακτηριστική απόσταση μεταξύ γειτονικών ρυακιών υγρού είναι συνάρτηση της διαμέτρου των σωματιδίων καταλύτη και της ταχύτητας της υγρής φάσης. Επομένως κατά την ανομοιόμορφη αυτή ροή του υγρού λαμβάνει χώρα ατελής διαβροχή του καταλύτη.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η πλήρης κάλυψη των σωματιδίων από υγρό δεν σημαίνει απαραίτητα βέλτιστη αξιοποίηση του καταλύτη. Αν και ο όρος της "ατελούς διαβροχής" είναι κατάλληλος σε περιπτώσεις όπου μέρος της εξωτερικής επιφάνειας των σωματιδίων του καταλύτη παραμένουν μη διαβρεγμένα από υγρό, συχνά χρησιμοποιείται και ο όρος της "ανομοιόμορφης άρδευσης". Αυτό το πρόβλημα επιδεινώνεται με φτωχή και μη ομοιόμορφη αρχική κατανομή του υγρού στην είσοδο του αντιδραστήρα αλλά μπορεί επίσης να προκύψει σε χαμηλές ταχύτητες, ακόμη και αν η αρχική κατανομή του υγρού στην είσοδο είναι επαρκής. Εάν η ροή του υγρού γύρω από τα σωματίδια του καταλύτη είναι ανομοιόμορφη, το πάχος του υγρού φιλμ που καλύπτει τα σωματίδια είναι ανομοιόμορφο και επομένως μέρος αυτού δεν ανανεώνεται αποδοτικά και με τον ίδιο ρυθμό. Αυτό επηρεάζει ιδιαίτερα τη διάχυση-αντίδραση στον πόρο όπου η ανανέωση του υγρού είναι απαραίτητη. Επίσης κοντά στα σημεία επαφής των γειτονικών σωματιδίων καταλύτη δημιουργούνται στάσιμοι θύλακες υγρού. Η μεταφορά μάζας μεταξύ των στάσιμων θυλάκων υγρού και του ρέοντος υγρού γίνεται με διάχυση (Σχήμα 1.5) συνεισφέροντας ελάχιστα στην συνολική μεταφορά μάζας. Αυτά τα φαινόμενα διαβροχής γίνονται έντονα όταν η ροή του υγρού οδηγείται από την βαρύτητα, ωστόσο η μεγάλη πτώση πίεσης βοηθά το υγρό να διέρχεται από κάθε πιθανό κανάλι της κλίνης ρέοντος πιο ομοιόμορφα σε όλη την διατομή της κλίνης και βελτιώνοντας έτσι την επαφή του υγρού με την καταλυτική επιφάνεια. (Burghardt et al. (1995), Sie and Krishna (1998), Mederos et al. (2009))

Σε ότι αφορά την εσωτερική διαβροχή των πόρων του καταλύτη, υπάρχει γενική συμφωνία στην άποψη ότι οι πόροι είναι πλήρως πληρωμένοι με υγρό λόγω τριχοειδών δυνάμεων, ακόμα και όταν η διαβροχή του καταλύτη είναι μερική και όχι πλήρης (Ramachandran and Smith (1979), Mills and Dudukovic (1980), Tan and Smith (1980), Burghardt et al. (1995), Al-Dahhan and Dudukovic (1996), Mederos et al. (2009)). Η εσωτερική διαβροχή του πορώδους καταλύτη μπορεί να είναι μερική σε περιπτώσεις επεξεργασίας πτητικών οργανικών ενώσεων με εξαιρετικά εξώθερμη χημική αντίδραση (Satterfield and Ozel (1973), Herskowitz and Smith (1983)).



Σχήμα 1.5. Διαβροχή καταλύτη (Mederos et al. (2009)).

Ο συντελεστής αποδοτικής διαβροχής ορίζεται ως το κλάσμα της εξωτερικής επιφάνειας των σωματιδίων που διαβρέχονται αποδοτικά από το υγρό. Με βάση τα παραπάνω πρέπει να σημειωθεί ότι η αποδοτικά διαβρεγμένη επιφάνεια δεν είναι ίση με την επιφάνεια που είναι

φυσικά διαβρεγμένη δεδομένου ότι στις στάσιμες περιοχές η μεταφορά μάζας είναι ιδιαίτερα περιορισμένη.

Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της διαβροχής είναι τρεις. Η μέθοδος της αντίδρασης που βασίζεται σε σύγκριση των ρυθμών αντίδρασης σε σχέση με τους ρυθμούς που παρατηρούνται σε αντιδραστήρα πλήρως γεμάτο με υγρό (Morita et al. (1978), Leung et al. (1987)). Μία άλλη τεχνική είναι η τεχνική της ιχνηθέτησης που βασίζεται στην κατανομή χρόνων παραμονής και περιλαμβάνει ένα λεπτομερές μοντέλο που περιλαμβάνει την αξονική διασπορά του υγρού, τη μεταφορά μάζας στο τοίχωμα του καταλύτη και τη διάχυση στους πόρους του καταλύτη και την απορρόφηση (Burghardt et al. (1995), Julcour-Lebigue et al. (2007)). Τέλος μία άλλη τεχνική που δίνει λεπτομερείς πληροφορίες σε τοπικό επίπεδο, περιλαμβάνει την έγχυση μίας χρωστικής ουσίας στην είσοδο του αντιδραστήρα και η οποία χρωματίζει την εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων που έρχονται σε επαφή με το υγρό φιλμ. Λαμβάνονται εικόνες εγκάρσιων διατομών της σταθερής κλίνης και υποβάλλονται σε επεξεργασία για τον προσδιορισμό της διαβρεχόμενης επιφανείας (Baussaron et al. (2007)).

Το κλάσμα της καταλυτικής επιφάνειας που είναι αποτελεσματικά διαβρεγμένη είναι συνάρτηση της αρχικής κατανομής του υγρού στην κορυφή του αντιδραστήρα, της ταχύτητας της υγρής φάσης και του λόγου μήκους προς διάμετρο κλίνης. Σε μικρής διαμέτρου εργαστηριακούς αντιδραστήρες που φορτώνονται με καταλύτη στις εμπορικές του διαστάσεις, όπου οι ταχύτητες της υγρής φάσης είναι χαμηλές για να επιτευχθεί λειτουργία σε ίδιους χρόνους χώρου με τους βιομηχανικούς, παρατηρείται ατελής εξωτερική διαβροχή, λόγω της ανομοιόμορφης ροής υγρού και των φαινομένων τοιχώματος. Οι Mederos et al. (2009) παρουσιάζουν διάφορα κριτήρια αποδοτικής διαβροχής των αντιδραστήρων σταθερής κλίνης.

Για την εξάλειψη των παραπάνω φαινομένων έχει προταθεί και εφαρμόζεται η τεχνική της αραίωσης της καταλυτικής κλίνης με λεπτόκοκκα αδρανή σωματίδια. Οι Al-Dahhan and Dudukovic (1996) αναφέρουν ότι σε λειτουργία ατμοσφαιρικών συνθηκών η αραίωση της κλίνης αυξάνει την διαβροχή μέσω της αύξησης του υγρού παρακρατήματος και της πτώσης πίεσης. Σε υψηλές πιέσεις η διαβροχή αυξάνεται επιπλέον ενώ η πτώση πίεσης αυξάνεται και το υγρό παρακράτημα αυξάνεται. Ωστόσο οι Tsamatsoulis et al. (2001) διαπίστωσαν ότι η αραίωση της κλίνης με αδρανή λεπτόκοκκα σωματίδια δεν εγγυούνται πάντα πλήρη εξωτερική διαβροχή του καταλύτη σε όλες τις διεπιφανειακές ταχύτητες υγρού καθώς πιθανή ανομοιομορφία της κατανομής του αραιωτικού μπορεί να οδηγήσει σε ανομοιόμορφη ροή του υγρού μέσα από την καταλυτική κλίνη επιδρώντας αρνητικά στην μετατροπή. Επιπλέον αν η φόρτωση των αντιδραστήρων δεν είναι αναπαραγωγίσιμη δημιουργούνται δυσκολίες στην ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Η προδιαβροχή της κλίνης με υγρό, λειτουργώντας πρώτα τον αντιδραστήρα με υψηλή παροχή υγρού και ύστερα μείωση της ροής στην επιθυμητή τιμή, αλλά και η χρήση κάποιων κατανομένων στην είσοδο της κλίνης που να εξασφαλίζουν ομοιόμορφη κατανομή του υγρού στην είσοδο της κλίνης είναι σημαντική και εξασφαλίζει αποδοτική λειτουργία του καταλύτη (Al-Dahhan and Dudukovic (1996), Baussaron et al. (2007)).

Πλήρης διαβροχή της καταλυτικής κλίνης μπορεί να επιτευχθεί με λειτουργία ανωροής όπου το υγρό παρακράτημα είναι πολύ μεγαλύτερο από τους αντιδραστήρες στάζουσας κλίνης. Αυτή η λειτουργία βέβαια μπορεί να είναι ανεπιθύμητη αν παράπλευρες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην υγρή φάση ή όταν ο ρυθμός μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού παρεμποδίζεται από μεγαλύτερες αντιστάσεις στην μικρής κλίμακας κλίνη (Dudukovic et al. (1999)).

Οι Baussaron et al. (2007) μελέτησαν την επίδραση πολλών λειτουργικών παραμέτρων στην απόδοση της διαβροχής των εργαστηριακών αντιδραστήρων στάζουσας κλίνης. Η μεταβολή

της πυκνότητας του αερίου και της ταχύτητας της αέριας φάσης δεν επηρεάζει σημαντικά την διαβροχή. Η ταχύτητα του υγρού, η προδιαβροχή της κλίνης και η καλύτερη κατανομή του υγρού στην είσοδο του αντιδραστήρα επηρεάζουν σημαντικά της απόδοση της διαβροχής. Η χρήση διαφορετικών υγρών τροφοδοσιών (νερό, αιθανόλη και επτάνιο) έδειξε ότι η διαβρεξιμότητα που χαρακτηρίζεται από τη γωνία επαφής στερεού-υγρού επηρεάζει την απόδοση της διαβροχής σε χαμηλές μόνο ταχύτητες υγρής φάσης. Το σχήμα των σωματιδίων δεν έδειξε κάποια επίδραση στην απόδοση της διαβροχής, ωστόσο μείωση του μεγέθους των σωματιδίων οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης διαβροχής.

Στη μελέτη χημικών διεργασιών και καταλυτών είναι πολύ σημαντικό οι αντιδραστήρες να λειτουργούν με πλήρη διαβροχή του καταλύτη. Η μερική διαβροχή σε μικρής κλίμακας αντιδραστήρες επιδρά στον παράγοντα αποτελεσματικότητας και έχει ως αποτέλεσμα να οδηγεί σε εσφαλμένο προσδιορισμό παραμέτρων ρυθμού αντίδρασης καθώς και σε εσφαλμένη κλιμάκωση μεγέθους. Ο ρυθμός της αντίδρασης σε μερικώς διαβρεγμένα σωματίδια καταλύτη μπορεί να είναι μεγαλύτερος ή μικρότερος από αυτό που λαμβάνεται με πλήρη διαβροχή των καταλυτικών σωματιδίων, ανάλογα με το αν το περιοριστικό αντιδραστήριο είναι παρόν μόνο στο υγρό ή και στις δύο φάσεις. Όταν το περιοριστικό αντιδραστήριο είναι μη πτητικό, μείωση της διαβροχής οδηγεί σε μείωση της περιοχής για μεταφορά μάζας υγρού-στερεού και επομένως σε μείωση του ρυθμού αντίδρασης (Herskowitz and Smith (1983)).

Όταν ο ρυθμός της αντίδρασης στην υγρή φάση ελέγχεται από το αέριο αντιδρών όπως υδρογόνο, δεδομένου ότι το υδρογόνο είναι ελάχιστα διαλυτό σε υδρογονάνθρακες, ο ρυθμός υδρογόνωσης ελέγχεται κυρίως από την διαθεσιμότητα του υδρογόνου. Το αέριο μπορεί να προσεγγίσει τους πόρους του καταλύτη από την διαβρεγμένη (διαλυμένο αέριο) αλλά και από τη μη διαβρεγμένη περιοχή.

Σε περιπτώσεις που η υγρή φάση είναι έντονα πτητική, η αντίδραση έντονα εξώθερμη και οι θερμοκρασίες υψηλές η εσωτερική διαβροχή του καταλύτη μπορεί να είναι μερική ( $<1$ ). Σε αυτήν την περίπτωση η αντίδραση θα διεξάγεται στη διαβρεγμένη περιοχή του καταλύτη στην υγρή φάση ενώ στην μη διαβρεγμένη περιοχή στην αέρια φάση. Η αντίδραση στην αέρια φάση συνεισφέρει σημαντικά στον συνολικό ρυθμό δεδομένου ότι η εξωτερική μεταφορά μάζας από το αέριο στο στερεό και η εσωτερική διάχυση στον καταλύτη είναι πιο αποδοτική λόγω της μεγαλύτερης διαχυτότητας στην αέρια φάση (Satterfield and Ozel (1973), Herskowitz and Smith (1983), Cheng and Yang (2002)). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η υδρογόνωση του βενζολίου σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου σύμφωνα με τους Satterfield and Ozel (1973) και Cheng and Yang (2002) η μερική διαβροχή του καταλύτη αυξάνει τον ρυθμό της αντίδρασης λόγω της σημαντικής συνεισφοράς του ρυθμού της αντίδρασης στη αέρια φάση. Με αύξηση της διαβροχής μειώνεται η συνεισφορά της αντίδρασης στην αέρια φάση. Για υψηλές παροχές υγρού όπου η διαβροχή της στάζουσας κλίνης προσεγγίζει εκείνη της λειτουργίας με ανωροή η απόδοση των δύο αντιδραστήρων είναι παρόμοια (Cheng and Yang (2002)). Ο ρυθμός της αντίδρασης στην υγρή και στην αέρια φάση θα είναι ίδιος όταν οι δύο αυτές θα βρίσκονται σχεδόν σε ισορροπία και οι περιορισμοί στην μεταφορά μάζας και στην προσρόφηση είναι αμελητέοι (Satterfield and Ozel (1973)).

Ωστόσο, η εσωτερική διαβροχή όπως προαναφέρθηκε είναι συνήθως πλήρης ακόμα και όταν η εξωτερική διαβροχή είναι μερική λόγω τριχοειδών δυνάμεων (Ramachandran and Smith (1979), Mills and Dudukovic (1980), Tan and Smith (1980), Burghardt et al. (1995), Al-Dahhan and Dudukovic (1996), Mederos et al. (2009)). Σε περίπτωση πλήρους εσωτερικής διαβροχής του καταλύτη η αντίδραση λαμβάνει χώρα στην υγρή φάση. Όταν εξωτερική διαβροχή είναι μερική και οι αντιστάσεις μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού και υγρού-στερεού είναι σημαντικές, τότε η αποδοτικότερη μεταφορά μάζας αερίου-στερεού στη μη διαβρεγμένη επιφάνεια μπορεί



να ενισχύσει σε μεγάλο βαθμό τον συνολικό ρυθμό της αντίδρασης (Morita and Smith (1978), Herskowitz et al. (1979), Herskowitz and Smith (1983), Yentekakis and Vayenas (1987), Onsan and Avcı (2016)). Με αύξηση της διαβροχής μειώνεται η επιφάνεια άρα και η αντίδραση στο τμήμα του σωματιδίου που είναι εξωτερικά καλυμμένο από αέριο.

### 1.2.5 Φαινόμενα τοιχώματος

Σε μικρής κλίμακας αντιδραστήρες με κατωροή, όπου ο λόγος της διαμέτρου του αντιδραστήρα προς τη διάμετρο των σωματιδίων είναι μικρός το υγρό τείνει να κινηθεί προς τα τοιχώματα του αντιδραστήρα λόγω του μεγαλύτερου πορώδους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ανομοιόμορφη ροή του υγρού κατά μήκος της κλίνης λόγω της ανομοιομορφίας στην δομή της κλίνης. Η ταχύτητα του υγρού στο τοίχωμα είναι μεγάλη, και οι μετατροπές λόγω του μικρότερου χρόνου παραμονής μικρότερες προκαλώντας μια μικρότερη φαινόμενη δραστηριότητα για όλη την κλίνη.

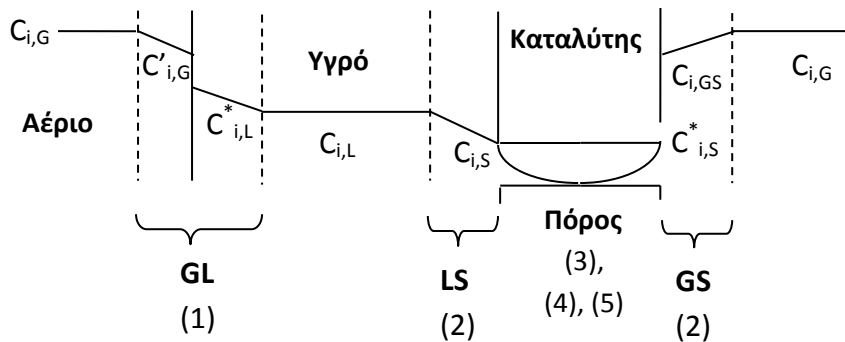
Τα πιο κοινά κριτήρια για την εξάλειψη του φαινομένου του τοιχώματος βασίζονται στον λόγο της διαμέτρου του αντιδραστήρα προς τη διάμετρο του σωματιδίου. Ωστόσο πόσο μικρός πρέπει να είναι αυτός ο λόγος δεν είναι εύκολο να ειπωθεί δεδομένου το φαινόμενο του τοιχώματος γίνεται πιο σημαντικό με την μείωση της διαμέτρου του αντιδραστήρα. Το φαινόμενο του τοιχώματος δεν παρατηρείται σε βιομηχανικούς αντιδραστήρες όπου ο λόγος αυτός είναι πολύ μεγάλος.

Οι μέθοδοι για τη μείωση του φαινομένου του τοιχώματος είναι: ο έλεγχος του λόγου της διαμέτρου του αντιδραστήρα προς τη διάμετρο των σωματιδίων, η αραίωση της υγρής τροφοδοσίας ώστε να επιτευχθεί μικρότερη επιφανειακή τάση και πυκνότητα, και η αύξηση της ταχύτητας του υγρού και του αερίου (Mederos et al. (2009)).

## 1.3 ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ ΣΕ ΤΡΙΦΑΣΙΚΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

Οι περιορισμοί μεταφοράς μάζας διαδραματίζουν ένα σημαντικό ρόλο στον ρυθμό των καταλυτικών αντιδράσεων. Στις ομογενείς καταλυτικές αντιδράσεις στις οποίες όλες οι ουσίες (αντιδρώντα, προϊόντα, και καταλύτης) βρίσκονται στην ίδια φάση, οι περιορισμοί μεταφοράς μάζας μεταξύ των φάσεων είναι ως επί το πλείστον αμελητέα. Στους τριφασικούς αντιδραστήρες στους οποίους η αντίδραση μεταξύ υγρού και αερίου καταλύεται από πορώδη στερεά καταλυτικά σωματίδια η διάχυση και η μεταφορά μάζας μεταξύ των φάσεων επηρεάζουν τον συνολικό ρυθμό αντίδρασης, την δραστηριότητα και την εκλεκτικότητα του καταλύτη.

Για να πραγματοποιηθεί η καταλυτική αντίδραση πρέπει πρώτα το αέριο αντιδρών να μεταφερθεί στην υγρή φάση μέσα από τα οριακά στρώματα αερίου και υγρού στην διεπιφάνεια αερίου-υγρού (μεταφορά μάζας αερίου-υγρού), στην συνέχεια τα αντιδρώντα πρέπει να μεταφερθούν μέσα από το φιλμ του υγρού που περιβάλλει τα σωματίδια του καταλύτη (μεταφορά μάζας υγρού-στερεού) και στην συνέχεια να διαχυθούν μέσα από τους πόρους των καταλυτικών σωματιδίων (εσωτερική διάχυση). Η εσωτερική διάχυση των μορίων ανταγωνίζεται με την αντίδραση.



Σχήμα 1.6. Στάδια μεταφορά μάζας σε τριφασικούς καταλυτικούς αντιδραστήρες. Μεταφορά μάζας αερίου.

Τα βήματα για μια καταλυτική αντίδραση όπως παρουσιάζονται στο παραπάνω Σχήμα 1.6 είναι :

(1) διάχυση των αερίων αντιδρώντων από την κύρια μάζα του αερίου στην διεπιφάνεια αερίου-υγρού μέσω του αερίου και στη συνέχεια μέσω του υγρού φιλμ στην κύρια μάζα του υγρού (μεταφορά μάζας αερίου-υγρού),

(2) διάχυση των αντιδρώντων είτε από την κύρια μάζα του υγρού προς την διαβρεγμένη εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου (μεταφορά μάζας υγρού-στερεού) είτε από την κύρια μάζα του αερίου προς την στεγνή από υγρό εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου (μεταφορά μάζας αερίου-στερεού),

(3) διάχυση των αντιδρώντων από την εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου μέσω των πόρων στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου όπου λαμβάνει χώρα η χημική μετατροπή (ενδοσωματιδιακή διάχυση),

(4) προσρόφηση των αντιδρώντων στην εσωτερική καταλυτική επιφάνεια,

(5) αντίδραση στα ενεργά κέντρα του καταλύτη,

(6) εκρόφηση των προϊόντων από το εσωτερική επιφάνεια,

(7) διάχυση των προϊόντων από το εσωτερικό του σωματιδίου στο στόμιο του πόρου στην εξωτερική επιφάνεια,

(8) διάχυση των προϊόντων από την εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου προς την κύρια μάζα των ρευστών.

Η προσρόφηση, η επιφανειακή αντίδραση, και εκρόφηση είναι διαδοχικά βήματα. Όταν μια χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα σε μια επιφάνεια, σε μόνιμες συνθήκες ο ρυθμός μεταφοράς μάζας από την εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη προς την εσωτερική δραστική επιφάνειά του (ενδοσωματιδιακή διάχυση) είναι ίση με τον ρυθμό της αντίδρασης. Η μεταφορά μάζας μέσω του υγρού ή του αερίου φιλμ (στην περίπτωση στεγνής από υγρό καταλυτικής επιφάνειας) που περιβάλλει εξωτερικά το καταλυτικό σωματίδιο και η χημική αντίδραση στα ενεργά καταλυτικά κέντρα είναι βήματα επίσης διαδοχικά και επομένως σε μόνιμες συνθήκες οι δυο ρυθμοί είναι ίσοι.

Αξίζει να σημειωθεί ότι ακόμη και αν το σωματίδιο του καταλύτη περιβάλλεται από την αέρια φάση, ένα λεπτό φιλμ υγρού περιβάλλει την επιφάνεια του καταλύτη, οπότε σε αυτήν την περίπτωση η συνεισφορά της μεταφοράς μάζας αερίου-στερεού είναι αμελητέα (Haase et al. (2013)).

Αν δεν υπάρχει αντίσταση στην διάχυση των μορίων στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου (π.χ. αργή αντίδραση, μικρή διάμετρος σωματιδίου) τότε η συγκέντρωση στο εσωτερικό του σωματιδίου είναι ίδια με εκείνη στην επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου.

Στην περίπτωση που η μεταφορά μάζας αερίου-υγρού στην διεπιφάνεια αερίου και υγρού είναι αμελητέα τότε η συγκέντρωση των αέριων συστατικών διαλυμένων στην υγρή φάση είναι ίση με την συγκέντρωση ισορροπίας.

Στην περίπτωση που η μεταφορά μάζας προς την επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου είναι αμελητέα τότε η συγκέντρωση των συστατικών στην επιφάνεια των σωματιδίων καταλύτη είναι ίδια με εκείνη στην κύρια μάζα του ρευστού.

Τα εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς, όπως θα αναλυθεί και στην συνέχεια, εξαρτώνται έντονα από τις συνθήκες ροής όπως μέγεθος σωματιδίων, ταχύτητες των φάσεων, θερμοκρασία και επομένως μεταβάλλοντας τις παραμέτρους αυτές σε κατάλληλες τιμές η επίδρασή των εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς στον ρυθμό αντίδρασης μπορεί να μεταβληθεί σημαντικά. Σε κάθε περίπτωση ο προσδιορισμός των αντιστάσεων μεταφοράς μάζας μεταξύ των φάσεων αερίου υγρού και στερεού είναι πολύ σημαντικός για τον χαρακτηρισμό του συστήματος και την αξιοπιστία των κινητικών δεδομένων που προκύπτουν από μελέτες στο ίδιο σύστημα.

Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί διάφορα μοντέλα για την μοντελοποίηση των φαινομένων μεταφοράς μάζας. Υπάρχουν δύο κατηγορίες μοντέλων μεταφοράς μάζας, τα μοντέλα γραμμικής μεταφοράς μάζας και τα μοντέλα μη γραμμικής μεταφοράς.

Στα μοντέλα γραμμικής μεταφοράς μάζας θεωρείται ότι η εξίσωση της συναγωγής-διάχυσης είναι γραμμική, δηλαδή η ταχύτητα και η διάχυση είναι ανεξάρτητες από τη συγκέντρωση της μεταφερόμενης ουσίας. Αυτές οι συνθήκες ισχύουν σε συστήματα όπου η μεταφορά μάζας δεν επηρεάζει τα ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά και σχετίζεται γραμμικά με το δυναμικό της συγκέντρωσης. Η θεωρία της γραμμικής μεταφοράς μάζας που έχει αναπτυχθεί με αυτές τις υποθέσεις, έχει δύο κύρια χαρακτηριστικά: (1) ο συντελεστής μεταφοράς μάζας είναι ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση και (2) ο ρυθμός μεταφοράς μάζας δεν επηρεάζεται από την κατεύθυνση της μεταφοράς μάζας μεταξύ των φάσεων. Τυχόν αποκλίσεις από αυτά τα δύο κριτήρια υποδεικνύουν μη γραμμική μεταφορά μάζας. Η μη γραμμικότητα αυτή παρατηρείται κυρίως λόγω δευτερευουσών ροών που προκαλούνται από τους υψηλούς ρυθμούς ή επιδράσεις συγκέντρωσης στους συντελεστές μεταφοράς μάζας όπως το ιξώδες και η ικανότητα διάχυσης. Οι δευτερεύουσες ροές μπορεί να προκληθούν από μια βαθμίδα συγκέντρωσης (μη γραμμικής μεταφοράς μάζας), μία βαθμίδα επιφανειακής τάσης, μία βαθμίδα πυκνότητας (φυσικό μεταφορά), ή μια βαθμίδα πίεσης.

Τα μοντέλα γραμμικής μεταφοράς μάζας είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες θεωρίες προσέγγισης της γραμμικής μεταφοράς μάζας με εφαρμογή διαφόρων απλουστεύσεων. Η απλούστερη θεωρία η οποία είναι ευρέως εφαρμοζόμενη λόγω της απλότητάς της είναι η θεωρία του λεπτού φιλμ. Σε αυτή την θεωρία η μεταφορά μάζας γίνεται σε μόνιμες συνθήκες διάχυσης μέσω ενός ακίνητου φιλμ συγκεκριμένου πάχους  $h$ . Σε αυτή την προσέγγιση υπάρχει μια γραμμική εξάρτηση του συντελεστή μεταφοράς μάζας με τον συντελεστή διάχυσης  $k=D/h$ . Παρά την απλότητά της κάποιες από τις υποθέσεις της έχουν πιο θεμελιώδη χαρακτήρα όπως π.χ. ότι η μεταφορά μάζας πραγματοποιείται σε ένα λεπτό στρώμα κοντά στα όρια των φάσεων, ότι στο όριο της διεπιφάνειας των φάσεων υπάρχει θερμοδυναμική ισορροπία και επιπλέον ότι οι αντιστάσεις διάχυσης στην διεπιφάνεια συνδέονται σε σειρά. Στις περιπτώσεις που η μεταφορά μάζας περιπλέκεται με μια γρήγορη χημική αντίδραση, όπου ο ρυθμός μεταφοράς μάζας δεν εξαρτάται από την ταχύτητα της ροής, τα αποτελέσματα αυτής της θεωρίας είναι έγκυρα. Κάποιες άλλες θεωρίες που έχουν αναπτυχθεί είναι η θεωρία της διείσδυσης και η θεωρία της επιφανειακής ανανέωσης. Στην θεωρία της διείσδυσης θεωρείται ότι η μεταφορά μάζας λαμβάνει χώρα μέσω ενός λεπτού στρώματος το οποίο δεν είναι στατικό αλλά κινείται με σταθερή ταχύτητα. Από την άλλη πλευρά, η θεωρία της επιφανειακής ανανέωσης, λαμβάνει υπ' όψιν της σε μεγαλύτερο βάθος τις διεργασίες που συμβαίνουν κοντά στην διεπιφάνεια. Η κύρια ιδέα αυτής της θεωρίας είναι

ότι υπάρχει μια μόνιμη ανανέωση του ρευστού που βρίσκεται σε επαφή με την διεπιφάνεια. Το ρευστό αρχικά προσεγγίζει και στην συνέχεια μένει σε επαφή με την διεπιφάνεια για κάποιο χρονικό διάστημα και τέλος ανανεώνεται με την ενσωμάτωσή του στην κύρια μάζα του ρευστού λόγω των δημιουργούμενων τυρβών. Κατά τη χρονική διάρκεια της επαφής, η μεταφορά μάζας γίνεται με διάχυση σε μεταβατικές συνθήκες (Boydjiev (2010)).

### 1.3.1 Μεταφορά μάζας αερίου-υγρού

Οι συντελεστές μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού αποτελούν σημαντικά χαρακτηριστικά των τριφασικών αντιδραστήρων. Η μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού συνήθως περιορίζεται από την μεταφορά μάζας στο υγρό φιλμ δηλαδή από την πλευρά του υγρού, επειδή τα αέρια που χρησιμοποιούνται είναι καθαρά ή ελάχιστα διαλυτά στην υγρή φάση, και επομένως η αντίσταση μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού από την πλευρά του αερίου είναι αμελητέα.

#### 1.3.1.1 Τεχνικές προσδιορισμού

Για τον προσδιορισμό των συντελεστών μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού έχουν προταθεί διάφορες τεχνικές. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες για τη διερεύνηση των επιπτώσεων της μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού σε ψυχρές συνθήκες είναι η φυσική απορρόφηση ή εκρόφηση ενός αερίου, συνήθως  $O_2$ , από την υγρή φάση και η τεχνική της χημικής απορρόφησης η οποία περιλαμβάνει την αντίδραση ενός αερίου συστατικού που απορροφάται στην υγρή φάση.

Η εφαρμογή της τεχνικής της φυσικής απορρόφησης  $O_2$  περιορίζεται σε περιπτώσεις που οι τιμές του συντελεστή μεταφοράς μάζας είναι μικρές για δύο λόγους. Πρώτον, διότι η αντίστροφη τιμή του συντελεστή μεταφοράς μάζας θα πρέπει πάντα να είναι μεγάλη σε σχέση με το χρόνο απόκρισης του αισθητήρα οξυγόνου. Αυτός ο περιορισμός αφορά τα συνήθη ηλεκτρόδια οξυγόνου με μεμβράνη, αλλά μπορεί να ξεπεραστεί με τη χρήση ηλεκτροχημικών αισθητήρων. Δεύτερον, ακόμη και όταν η διαλυτότητα του αερίου είναι μικρή όπως το οξυγόνο, η διαφορά μεταξύ της πραγματικής συγκέντρωσης και της συγκέντρωσης ισορροπίας (διαλυτότητα) γίνεται πολύ μικρή και είναι δύσκολο να μετρηθεί. Στην τεχνική της φυσικής απορρόφησης ως αέριο εκτός από  $O_2$  (Goto and Smith (1975), Goto et al. (1975), Samb et al. (1996), Maldonado et al. (2008) Kallinikos and Papayannakos (2010)), έχει χρησιμοποιηθεί και  $CO_2$  (Sylvester et al. (1975), Martin et al. (1980), Evren and Ozdural (1975), Bennada et al. (2000)).

Οι περισσότερες τεχνικές χημικής απορρόφησης χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της διεπιφάνειας επαφής μεταξύ υγρού και αερίου μέσω μιας γρήγορης ψεύδο ν-οστής τάξης αντίδρασης. Ωστόσο, ένας αριθμός τεχνικών χημικής απορρόφησης αφορούν τον προσδιορισμό των ογκομετρικών συντελεστών μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού. Αυτές βασίζονται στη μέτρηση του ρυθμού απορρόφησης ενός αερίου που αντιδρά με ένα διαλυμένο συστατικό στην υγρή φάση.

Απορρόφηση με στιγμιαία χημική αντίδραση δεν έχει πρακτική εφαρμογή και συνήθως αποφεύγεται καθώς οι ρυθμοί απορρόφησης είναι πολύ υψηλοί ενώ σε αυτήν την περίπτωση οι περιορισμοί από την πλευρά του αερίου παίζουν σημαντικό ρόλο. Συνήθως διεξάγεται απορρόφηση με μια αντίδραση η οποία είναι αργή στο υγρό φιλμ μέσω του οποίου λαμβάνει χώρα η μεταφορά μάζας ( $Ha < 0.3$ ), αλλά είναι αρκετά γρήγορη στην κύρια μάζα του υγρού ( $R_{αντιδρ}/R_{μεταφ. μάζας} > 10$ ) ώστε η συγκέντρωση του διαλυόμενου αερίου  $A$  να μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα (Marquez et al. (1992)). Με αυτόν τον τρόπο ο ρυθμός απορρόφησης ανά μονάδα όγκου είναι ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση του συν-αντιδρώντος  $B$  και είναι συνάρτηση μόνο της σύστασης του αερίου. Ο γενικός περιορισμός αυτής της τεχνικής είναι ότι οι

παραπάνω συνθήκες δεν μπορούν πάντα να επιτευχθούν ταυτόχρονα, ωστόσο επιλέγονται συστήματα-τεχνικές με υψηλούς ρυθμούς αντίδρασης τα οποία δίνουν την δυνατότητα προσδιορισμού υψηλού άνω ορίου για τις τιμές των συντελεστών μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού. Δύο τεχνικές χημικής απορρόφησης έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία, η χημική απορρόφηση του CO<sub>2</sub> από διαλύματα αμινών (Midoux et al. (1984), Marquez et al. (1992), Larachi et al. (1998)), και η χημική απορρόφηση O<sub>2</sub> σε διάλυμα Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (Marquez et al. (1992)).

Το μειονέκτημα της χημικής απορρόφησης του CO<sub>2</sub> από αμίνες είναι ότι το CO<sub>2</sub> είναι αρκετά διαλυτό στους περισσότερους διαλύτες και συχνά περιορίζεται από την τοπική εξάντληση του αερίου ή του υγρού. Ένα πλεονέκτημα αυτών των αντιδράσεων είναι ότι δεν είναι καταλυτικές και επομένως δημοσιευμένες στην βιβλιογραφία τιμές σταθερών του ρυθμού της αντίδρασης μπορούν να χρησιμοποιηθούν με μεγαλύτερη εμπιστοσύνη.

Η οξειδωση των θειωδών αλάτων από το οξυγόνο του αέρα είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη χημική τεχνική για τη διερεύνηση της μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού. Το κύριο πλεονέκτημα είναι η χαμηλή διαλυτότητα του οξυγόνου σε υδατικά διαλύματα και ως εκ τούτου είναι δυνατόν να προσδιοριστεί ο ογκομετρικός συντελεστής μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού σε πιο αποδοτικά συστήματα ως προς τη μεταφορά μάζας αμελώντας την σύσταση του αερίου σε O<sub>2</sub>. Ένα βασικό μειονέκτημα είναι ότι η αντίδραση καταλύεται από ίχνη στοιχείων μετάπτωσης και λόγω της διασποράς που εμφανίζουν οι τιμές που έχουν δημοσιευτεί στην βιβλιογραφία είναι απαραίτητη η κινητική μελέτη της αντίδρασης στην ίδια διάταξη και με τα ίδια αντιδραστήρια που έχουν χρησιμοποιηθεί. Επίσης το ιξώδες του διαλύματος θειώδους νατρίου είναι περίπου ίσο με αυτό του νερού, επομένως δεν είναι δυνατόν να μελετηθεί η επίδραση του ιξώδους στον συντελεστή μεταφοράς μάζας ωστόσο αυτός ο περιορισμός μπορεί να ξεπεραστεί με την προσθήκη καρβοξυ-μεθυλο-κυτταρίνης (Marquez et al. (1994)). Τέλος, μια άλλη τεχνική που έχει προταθεί είναι η οξειδωση της υδραζίνης σε αντικατάσταση του θειώδους νατρίου το οποίο έχει αναφερθεί ότι δρα παρεμποδιστικά στην συνένωση των φουσαλίδων η οποία επιδρά στην μεταφορά μάζας αερίου-υγρού (Marquez et al. (1994)).

Επίσης φαινόμενα μεταφοράς έχουν μελετηθεί και σε θερμές συνθήκες χρησιμοποιώντας ως αντιδράσεις μοντέλα τις γρήγορες καταλυτικές αντιδράσεις υδρογόνωσης βενζολίου (Metaxas and Parayannakos (2006)), υδρογόνωσης τολουολίου (Toppinen et al. (1996b)), υδρογόνωσης α-μεθυλ-στυρενίου (Turek and Lange (1981), Hipolito (2010), Haase et al. (2013), Langsch et al. (2014)), υδρογόνωσης κυκλοεξενίου (Losey et al. (2001)), 1,5,9 κυκλο-δωδεκατριενίου και κυκλο-δωδεκανίου (Stuber et al. (1996)) και υδρογόνωσης ο-νιτροανισόλης (Tadepalli et al. (2007)). Αρκετοί από τους παραπάνω ερευνητές που διεξήγαγαν πειράματα σε θερμές συνθήκες με γρήγορες καταλυτικές αντιδράσεις προσδιόρισαν τους συνολικούς συντελεστές μεταφοράς μάζας που περιλαμβάνουν την μεταφορά μάζας αερίου-υγρού και υγρού-στερεού (Turek and Lange (1981), Losey et al. (2001), Hipolito (2010), Langsch et al. (2014)). Κάποιοι ερευνητές απέδωσαν τους παρατηρούμενους περιορισμούς μόνο στη μεταφορά μάζας αερίου-υγρού θεωρώντας ή αποδεικνύοντας μικρές έως αμελητέες αντιστάσεις μεταφοράς υγρού-στερεού (Metaxas and Parayannakos (2006), Tadepalli et al. (2007)), ενώ κάποιοι άλλοι από τα πειραματικά δεδομένα υπολογίζουν συντελεστές μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού και υγρού-στερεού (Stuber et al. (1996), Haase et al. (2013)).

Στην βιβλιογραφία έχουν δημοσιευτεί πολλές μελέτες για την μελέτη των φαινομένων μεταφοράς αερίου-υγρού σε ημιπιλοτικής κλίμακας εργαστηριακούς αντιδραστήρες, ωστόσο λίγες μελέτες έχουν δημοσιευτεί για καταλυτικούς αντιδραστήρες σε μίνι ή μικρότερη κλίμακα.

Οι Metaxas and Parayannakos (2006) εκτίμησαν τους συντελεστές μεταφοράς αερίου-υγρού διεξάγοντας πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου με τριμμένο καταλύτη Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μεγέθους

0.315-0.4 mm, σε αντιδραστήρα στάζουσας κλίνης εσωτερικής διαμέτρου 1 in. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε πίεση 17 bar και εύρος διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής φάσης  $5.3 \times 10^{-5}$ - $1.7 \times 10^{-4}$  m/s.

Η Hipolito (2010) πραγματοποίησε πειράματα υδρογόνωσης α-μεθυλ-στυρενίου σε καταλύτη Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε συνθήκες πίεσης 10 bar και θερμοκρασίας 30-100 °C για τον προσδιορισμό των συνολικών συντελεστών μεταφοράς μάζας σε οριζόντιο αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων τετραγωνικής διατομής 4x4 mm. Χρησιμοποιήθηκαν σφαιρικά καταλυτικά σωματίδια με διάμετρο  $2 < d_p < 2.83$  mm και  $3.15 < d_p < 4$  mm. Το εύρος των διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής φάσης που εξετάστηκαν ήταν  $3.5 \times 10^{-3}$ - $43.4 \times 10^{-3}$  m/s, και το εύρος των διεπιφανειακών ταχυτήτων αέριας φάσης  $8.7 \times 10^{-3}$ -0.34 m/s.

Οι Kallinikos and Parayannakos (2010) διεξήγαγαν πειράματα απορρόφησης και εκρόφησης O<sub>2</sub> σε υδατική υγρή φάση για τον προσδιορισμό συντελεστών μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού σε σπειροειδή αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων εσωτερικής διαμέτρου 2.5 mm, φορτωμένο με κυλινδρικά σωματίδια διαμέτρου 1.4 mm. Το εύρος των διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής και αέριας φάσης ήταν στο εύρος  $6.23 \times 10^{-4}$  m/s <  $u_{is} < 1.47 \times 10^{-3}$  m/s και  $1.24 \times 10^{-3}$  m/s <  $u_{gs} < 5 \times 10^{-2}$  m/s.

Οι Tadepalli et al. (2007) πραγματοποίησαν πειράματα υδρογόνωσης ο-νιτροανισόλης σε μικροαντιδραστήρα εσωτερικής διαμέτρου 0.775 mm. Χρησιμοποιήθηκε καταλύτης Pd σε ζεόλιθο με διαστάσεις 75-150 μm. Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε θερμοκρασίες 30-50 °C, πίεση έως 100 psig και συνολική ταχύτητα φάσεων από  $1 \times 10^{-2}$  έως  $4.5 \times 10^{-2}$  m/s.

Οι Losey et al. (2001) διεξήγαγαν πειράματα υδρογόνωσης κυκλοξενίου σε θερμοκρασία δωματίου και εύρος πιέσεων 0.1-0.25 Mpa, σε ένα μικρο-αντιδραστήρα φορτωμένο με θρυμματισμένο καταλύτη Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Οι Langsch et al. (2014) προσδιόρισαν το συνολικό συντελεστή μεταφοράς μάζας με διεξαγωγή πειραμάτων υδρογόνωσης α-μεθυλ-στυρενίου σε σφαιρικά σωματίδια καταλύτη Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> διαμέτρου 0.8 mm. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ένα μίνι αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με εσωτερική διάμετρο 2 mm, σε συνθήκες πιέσεων 6-10 bar και θερμοκρασίας 60-90 °C. Οι διεπιφανειακές ταχύτητες υγρής και αέριας φάσης που μελετήθηκαν βρίσκονται στο εύρος  $0.005 < u_{is} < 0.10$  m/s, και  $0.002 < u_{gs} < 1.18$  m/s, αντιστοίχως.

Οι Haase et al. (2013) διεξήγαγαν πειράματα υδρογόνωσης α-μεθυλ-στυρενίου σε πίεση 10 bar θερμοκρασία 70 °C σε σφαιρικό καταλύτη Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> διαμέτρου 0.8 mm, σε ορθογώνιας διατομής κανάλι κορδιερίτη και υδραυλικής διαμέτρου 1 mm. Οι συνθήκες ροής αντιστοιχούν σε διεπιφανειακές ταχύτητες υγρής φάσης εντός του εύρους  $2.5 \times 10^{-3}$ -0.15 m/s και σε λόγους αέριας προς υγρή διεπιφανειακή ταχύτητα  $u_{gs}/u_{gs}$  εντός του εύρους 0.33 έως 3. Προσδιόρισαν συντελεστές μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού και υγρού-στερεού.

### 1.3.1.2 Επίδραση ταχυτήτων και ιδιοτήτων φάσεων

Πολλοί ερευνητές αναφέρουν ότι οι συντελεστές μεταφοράς μάζας αυξάνονται με αύξηση της ταχύτητας της αέριας και της υγρής φάσης (Sylvester et al. (1975), Midoux et al. (1984), Marquez et al. (1992), Samb et al. (1996), Iliuta and Thyriou (1997), Maldonado et al. (2008), Hipolito (2010), Καλλίνικος (2010), Langsch et al. (2014)). Οι Langsch et al. (2014), και Καλλίνικος (2010) έχουν συσχετίσει τους συντελεστές μεταφοράς απευθείας με τις διεπιφανειακές ταχύτητες υγρής και αέριας φάσης. Οι Metaxas and Parayannakos (2006) συσχέτισαν τους συντελεστές μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού μόνο με την ταχύτητα της αέριας φάσης διότι το εύρος ταχυτήτων υγρής φάσης που μελετήθηκε ήταν μικρό. Άλλοι ερευνητές συσχέτισαν τους συντελεστές μεταφοράς μάζας χρησιμοποιώντας αδιάστατους αριθμούς.

Οι Stuber et al. (1996), έχουν αναφέρει ότι η ταχύτητα του υγρού δεν έχει σημαντική επίδραση στους συντελεστές μεταφοράς μάζας. Οι Goto et al. (1975) έχουν αναφέρει ότι η ταχύτητα της αέρια φάσης επηρεάζει τον συντελεστή μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού σε συνθήκες ανωροής υγρού και αερίου, όμως σε συνθήκες κατωροής η επίδραση είναι αμελητέα. Οι Turek and Lange (1981) επίσης αναφέρουν, ότι η επίδραση της ταχύτητας της αέριας φάσης στον συντελεστή μεταφοράς μάζας είναι αμελητέα.

Η αύξηση της πίεσης ή της πυκνότητα του αερίου έχει αναφερθεί ότι έχουν θετική επίδραση στο ογκομετρικό συντελεστή μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού  $k_{GL}a_{GL}$  (Marquez et al. (1992), Larachi et al. (1998), Bennada et al. (2000)). Η επίδραση της πίεσης στον ογκομετρικό συντελεστή μεταφοράς μάζας είναι μικρότερη σε χαμηλές ταχύτητες αέριας φάσης (Marquez et al. (1992), Stuber et al. (1996)). Οι Marquez et al. (1992) αναφέρουν ότι σε χαμηλές ταχύτητες οι δύο φάσεις είναι εντελώς διαχωρισμένες και χωρίς σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ του αερίου και του υγρού. Δεδομένου ότι η αδράνεια του αερίου δεν είναι σημαντική, η διεπιφάνεια αερίου-υγρού δεν επηρεάζεται από την πυκνότητα του αερίου αλλά από την εξάπλωση του υγρού γύρω και ανάμεσα τα σωματίδια. Οι Marquez et al. (1992) και Larachi et al. (1998) ανέφεραν ότι σε υψηλές πιέσεις λειτουργίας και μέτρια παροχή αερίου, η αέρια φάση διεισδύει μέσα στο υγρό με τη μορφή μικροσκοπικών φυσαλίδων, αυξάνοντας την επιφάνεια επαφής αερίου-υγρού  $a_{GL}$ . Οι μικροσκοπικές αυτές φυσαλίδες μπορούν να οδηγήσουν στην ανανέωση του υγρού φιλμ (Marquez et al. (1992)) αυξάνοντας τον συντελεστή  $k_{GL}$ . Η επίδραση της πίεσης στον συντελεστή  $k_{GL}$  στην βιβλιογραφία δεν είναι ξεκάθαρη. Οι Bennada et al. (2000) αναφέρουν στην μελέτη τους ότι ο συντελεστής  $k_{GL}$  είναι ανεξάρτητος από την πίεση. Οι Langsch et al. (2014) έχουν αναφέρει ότι οι συνολικοί ογκομετρικοί συντελεστές μεταφοράς μάζας δεν εξαρτώνται από την πίεση για τις χαμηλές ταχύτητες αερίου που εξέτασαν.

Οι Midoux et al. (1984), Iliuta and Thyriou (1997), και Larachi et al. (2003) διεξάγοντας πειράματα με υγρή τροφοδοσία διαφορετικού ιξώδους αναφέρουν ότι οι ογκομετρικοί συντελεστές μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού αυξάνονται με αύξηση του ιξώδους της υγρής φάσης. Η αύξηση αυτή αποδίδεται στην αύξηση της διεπιφάνειας αερίου-υγρού.

### 1.3.2 Μεταφορά μάζας υγρού-στερεού

Στην βιβλιογραφία έχουν δημοσιευτεί πολλές μελέτες μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού για ημιπιλοτικής κλίμακας εργαστηριακούς αντιδραστήρες σταθερής κλίσης, ωστόσο αντίστοιχες μελέτες για μικρής κλίμακας αντιδραστήρες είναι περιορισμένες (Hipolito (2010), Tidona et al. (2012), Haase et al. (2013)). Διάφορες τεχνικές για τον προσδιορισμό της μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία. Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη είναι η τεχνική της φυσικής διάλυσης, η τεχνική της ελεγχόμενης από τη διάχυση διάλυση σωματιδίων χαλκού και η ηλεκτροχημική τεχνική. Ωστόσο έχουν αναφερθεί και κάποιες άλλες τεχνικές όπως χημική αντίδραση (Morita and Smith (1978), Herskowitz and Abuelhaija (1985), Gholap et al. (1987), Leung et al. (1987), van Houwelingen and Nicol (2011), Wenmakers et al. (2010), Nicol and Jouber (2013), Haase et al. (2013)), απορρόφηση από σωματίδια ενεργού άνθρακα (Tan and Smith (1982)), και εναλλαγή ιόντων  $Na^+$  από υδατικό διάλυμα  $NaOH$  (Yoshikawa et al. (1981)).

#### 1.3.2.1 Τεχνικές προσδιορισμού

##### Τεχνική της φυσικής διάλυσης

Η τεχνική της φυσικής διάλυσης αποτελεί μια από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους για τον πειραματικό προσδιορισμό του μέσου ογκομετρικού συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού κλινών σωματιδίων. Σε αυτή τη μέθοδο τα δραστικά σωματίδια

κατασκευάζονται με χύτευση ή με επικάλυψη ενός δυσδιάλυτου στερεού. Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει την διάλυση του οργανικού αυτού συστατικού από έναν διαλύτη συνήθως νερό, και προσδιορίζεται ο ρυθμός διάλυσης των στερεών σωματιδίων. Με τη μέθοδο της φυσικής διάλυσης το υγρό που εξέρχεται από την κλίνη δεν πρέπει να είναι κορεσμένο με το υπό διάλυση στερεό.

Διάφορες ενώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί και μορφοποιηθεί σε σωματίδια όπως βενζοϊκό οξύ (Williamson et al. (1963), Wilson and Greankoplis (1966), Sylvester and Pitayagulsam (1975), Hirose et al. (1976), Spechia et al. (1978), Satterfield 1978, Al-Dahhan and High-Fill (2000), Joubert (2009)), ναφθαλένιο (Goto et al. (1975), Lakota and Levec (1990), Al-Dahhan and High-Fill (2000)), β-ναφθόλης (Goto and Smith (1975), Baussaron et al. (2007), Hipolito (2010)), ενώ κάποιοι ερευνητές χρησιμοποιούν μίγματα βενζοϊκού οξέος με φθορίζουσα χρωστική (Rhodamine B) (Lemay et al. (1975), Ruether et al. (1980)).

Οι τεχνικές της διάλυσης τροποποιούν την επιφάνεια των σωματιδίων (Delaunay et al. (1982)). Επίσης η μεταβολή της τραχύτητας στην επιφάνεια των σωματιδίων αυξάνει τις αναταράξεις στην περιοχή κοντά στο σωματίδιο (Latifi et al. (1988)). Αυτή η τεχνική απαιτεί τη μείωση του ύψους της κλίνης που υφίσταται διάλυση και μείωση του χρόνου επαφής υγρού-στερεού ώστε η γεωμετρία της κλίνης να μην μεταβάλλεται πολύ κατά την διάρκεια των μετρήσεων (Burghardt et al. (1995)) και να διατηρεί το δυναμικό για την διάλυση του οργανικού συστατικού μεταξύ 25% και 75% του μέγιστου δυναμικού (Lakota and Levec (1990)). Οι ερευνητές χρησιμοποιούν είτε κοντές κλίνες αποτελούμενες μόνο από τα δραστικά σωματίδια, ή μακρύτερες κλίνες αδρανών σωματιδίων με κοντό τμήμα δραστικών σωματιδίων ενδιάμεσα και συμπλήρωση του υπόλοιπου μήκους με αδρανή. Επιπλέον τα δραστικά σωματίδια μπορούν να διασπαρούν μέσα σε μια αραιωμένη με αδρανή σωματίδια κλίνη σε ποσότητα ισοδύναμη με κοντύτερο τμήμα (Al-Dahhan and High-Fill (2000)). Κάποιοι ερευνητές προτιμούν να χρησιμοποιούν σωματίδια επικαλυμμένα με το δραστικό υλικό παρόλο του ρίσκου να διαλυθεί όλο το υλικό πριν την λήξη του πειράματος (Joubert (2009)). Δυσκολίες έχουν αναφερθεί στην εφαρμογή αυτής της τεχνικής σε κλίνες με υψηλή πίεση λειτουργίας (Al-Dahhan and High-Fill (2000)), εξαιτίας των αξιοσημείωτων απωλειών στο διαλυόμενο συστατικό λόγω της απογύμνωσης/εξάτμισης από την υγρή φάση στην ατμόσφαιρα και στο ρεύμα αερίου κατά την διάρκεια της διαδικασίας δειγματοληψίας.

Η τεχνική της φυσικής διάλυσης σωματιδίων β-ναφθόλης από επτάνιο εφαρμόστηκε από την Hipolito (2010) σε μικρής κλίμακας οριζόντιους αντιδραστήρες σειριακών σωματιδίων, με τετραγωνική διατομή διαστάσεων 4x4 mm και με μέσο λόγο διαμέτρων σωματιδίων προς διάμετρο αντιδραστήρα 0.7-0.88. Χρησιμοποιήθηκαν σφαιρικά σωματίδια β-ναφθόλης διαμέτρου  $2 < dp < 2.83$  mm και  $3.15 < dp < 4$  mm. Οι ταχύτητες της υγρής φάσης μελετήθηκαν στο εύρος  $1.7 \times 10^{-3} - 0.1$  m/s. Στα πειράματα με διφασική ροή μελετήθηκαν λόγοι διεπιφανειακής ταχύτητας αέριας φάσης προς διεπιφανειακή ταχύτητα υγρής φάσης έως την τιμή 20.

### Τεχνική διάλυσης Χαλκού

Μία τεχνική ανταγωνιστική της φυσικής διάλυσης είναι η ελεγχόμενη από τη διάχυση διάλυση χαλκού (Hirose et al. (1976), Sedahmed et al. (1996), Gruber and Melin (2003), Saroha (2010), Tidona et al. (2012), El-Naggar et al. (2014)). Αυτή η τεχνική περιλαμβάνει την αντίδραση διάλυσης χάλκινων σωματιδίων από ένα οξινοσμένο αραιό υδατικό διάλυμα διχρωμικού καλίου.



Η αντίδραση είναι στιγμιαία και ο συνολικός ρυθμός της διάλυσης του χαλκού περιορίζεται από την διάχυση των διχρωμικών ιόντων  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  από την υγρή φάση στη στερεή επιφάνεια χαλκού



μέσω του υγρού λεπτού φιλμ που περιβάλλει τα σωματίδια. Απαιτείται μια πολύ χαμηλή συγκέντρωση διχρωμικών ιόντων στο διάλυμα τροφοδοσίας για την καταστολή της φυσικής μεταφοράς των διχρωμικών ιόντων σύμφωνα με τους Gruber and Melin (2003). Επιπλέον, ο λόγος των συγκεντρώσεων οξέος/διχρωμικών ιόντων απαιτείται να είναι πολύ υψηλότερος από 7 σύμφωνα με τους Gregory and Riddiford (1960) ώστε να εξασφαλιστεί ότι η μεταφορά των διχρωμικών ιόντων πραγματοποιείται μόνο με εξαναγκασμένη μεταφορά μέσω του οριακού στρώματος στην επιφάνεια των σωματιδίων χαλκού, καταστέλλοντας την ιοντική τους μετανάστευση. Σε αυτή την τεχνική αποφεύγεται η χρήση μεταλλικών μερών στην διάταξη προς αποφυγή προβλημάτων διάβρωσης και αδικαιολόγητης κατανάλωσης διχρωμικών ιόντων. Η τεχνική αυτή παρουσιάζει τα ίδια μειονεκτήματα με την τεχνική της φυσικής διάλυσης. Σε μια πρόσφατη εργασία οι Tidona et al. (2012) διεξήγαγαν πειράματα διάλυσης χαλκού με μονοφασική υγρή ροή για τον προσδιορισμό των συντελεστών μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού σε μικρής κλίμακας οριζόντιους αντιδραστήρες με ορθογώνια και κυκλική διατομή και λόγους διαμέτρων αντιδραστήρα/σωματιδίου 4-24.4. Χρησιμοποιήθηκαν χάλκινα σωματίδια διαμέτρου 80 μm και 149 μm και οι διεπιφανειακές ταχύτητες υγρής φάσης ήταν εντός του εύρους από 0.03-0.30 m/s.

### Ηλεκτροχημική τεχνική

Η ηλεκτροχημική μέθοδος χρησιμοποιείται για τη στιγμιαία μέτρηση του τοπικού συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού σε μία ορισμένη θέση της κλίνης (Jolls & Hanratty (1969), Chou et al. (1979), Delaunay et al. (1982), Rao and Drinkenburg (1985), Latifi et al. (1988), Bartelmus (1989), Highfill and Al-Dahhan (2001), Gostick et al. (2004), Trivizadakis and Karabelas (2006), Joubert (2009), Nicol and Joubert (2013), Mohammed et al. (2014)). Στη μέθοδο αυτή, ένα ή και περισσότερα σημεία της κλίνης επιλέγονται για μέτρηση των τοπικών συντελεστών μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού οι οποίοι θεωρούνται αντιπροσωπευτικοί ολόκληρης της κλίνης.

Η υγρή φάση αποτελείται από ένα διαλύτη, έναν ηλεκτρολύτη και έναν υποστηρικτικό ηλεκτρολύτη ο οποίος προστίθεται για να μειωθεί το ρεύμα λόγω μετανάστευσης. Μια κάθοδος, με το ίδιο μέγεθος και γεωμετρία με τα αδρανή σωματίδια της κλίνης, τοποθετείται σε ένα ορισμένο σημείο της κλίνης και η εφαρμοζόμενη τάση ελέγχεται έτσι ώστε να επιτευχθεί ένα επίπεδο κορεσμού στο οποίο η μεταφορά των ιόντων προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου να είναι πολύ πιο αργή από την επιφανειακή αντίδραση. Σε αυτή την λειτουργία η ροή μάζας των ιόντων προς το ηλεκτρόδιο μπορεί να σχετιστεί με την ροή των ηλεκτρονίων μέσω του ηλεκτροδίου με την εφαρμογή του νόμου Faraday, και με αυτόν τον τρόπο υπολογίζεται ο συντελεστής μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού.

Η πλειοψηφία των ερευνητών, λαμβάνοντας υπόψη τα κριτήρια επιλογής του διαλύτη και ηλεκτρολυτών που προτείνεται από τους Latifi et al. (1988), βασίζονται στο σύστημα  $K_4Fe(CN)_6 - K_3Fe(CN)_6$  (Joubert (2009)). Συνήθως νικέλιο και σε μικρότερο βαθμό πλατίνα χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια για την αναγωγή.

Αυτή η προσέγγιση υπερτερεί σε κάποια από τα μειονεκτήματα των μεθόδων διάλυσης, δεδομένου ότι επιτυγχάνει την άμεση και στιγμιαία μέτρηση του συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού συγχρόνως στην ακτινική και αξονική διεύθυνση χωρίς να αλλάζει η γεωμετρία και η επιφάνεια της κλίνης. Επιτρέπει τον χαρακτηρισμό και την μελέτη της μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού σε μικροσκοπικό, μακροσκοπικό επίπεδο αλλά και σε μεταβατική λειτουργία (Gostick et al. (2004)).

Η ηλεκτροχημική τεχνική περιλαμβάνει και αρκετά μειονεκτήματα. Όπως αναφέρθηκε από τον Mochizuki (1978), ο ρυθμός της μεταφοράς μάζας στην κλίμακα ενός μόνο σωματιδίου μπορεί να εξαρτάται από την ακτινική θέση του αισθητήρα και μπορεί να διαφέρει σημαντικά από το

μέσο ρυθμό της εγκάρσιας διατομής αλλά και ολόκληρης της κλίνης (Delaunay et al. (1982)). Οι Delaunay et al. (1982) και Latifi et al. (1988) χρησιμοποίησαν ένα ηλεκτρόδιο αποτελούμενο πολλαπλές δραστικές σφαίρες για τον προσδιορισμό του συνολικού συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού. Αυτός ο νέος τύπος ηλεκτροδίων χαρακτηρίζεται από μεγάλο εμβαδόν ανά μονάδα όγκου του αντιδραστήρα και υψηλό συνολικό συντελεστή μεταφοράς μάζας σε σύγκριση με τα κλασσικά ηλεκτρόδια.

### **Χημική αντίδραση**

Εκτός από τη μέθοδο διάλυσης και την ηλεκτροχημική μέθοδο, μερικοί ερευνητές έχουν μετρήσει μέσους συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού μελετώντας καταλυτικές αντιδράσεις. Ωστόσο, δεν είναι πάντα εύκολη η λειτουργία του συστήματος σε συνθήκες τέτοιες που η μεταφορά μάζας υγρού-στερεού να αποτελεί το ελέγχων στάδιο. Σφάλμα στην εκτίμηση της κινητικής της αντίδρασης καθώς και της φαινόμενης διαχυτότητας στον πορώδη καταλύτη επηρεάζουν την ακρίβεια προσδιορισμού του συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού. (Gholap et al. (1987))

Οι Morita and Smith (1978) διεξήγαγαν πειράματα υδρογόνωσης μεθυλ-στυρενίου σε ατμοσφαιρική πίεση με καταλύτη Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε διαφορεικό αντιδραστήρα με ανακυκλοφορία, για τον προσδιορισμό του μέσου συνολικού συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού. Η πειραματική τους μελέτη περιελάμβανε λειτουργία του αντιδραστήρα με υγρή και διφασική ροή ενώ για την λειτουργία σε διφασική ροή χρησιμοποιήθηκαν συσχετίσεις για τον προσδιορισμό των συντελεστών μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού

Οι Herskowitz and Abuelhaija (1985) προσδιόρισαν τους συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού διεξάγοντας πειράματα υδρογόνωση κυκλο-εξενίου σε καταλύτη Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε αντιδραστήρα με ανακυκλοφορία, τροφοδοτώντας υγρό πλήρως κορεσμένο με H<sub>2</sub> και σε υψηλές παροχές για την διασφάλιση πλήρους διαβροχής των καταλυτικών σωματιδίων.

Ο Leung et al. (1987) διεξήγαγαν πειράματα ενυδάτωσης ισο-βουτενίου σε ατμοσφαιρική πίεση χρησιμοποιώντας ως καταλύτη ρητίνη εναλλαγής ιόντων Amberlyst-15 για τον προσδιορισμό της διαβροχής, και των συντελεστών μεταφοράς μάζας μεταφοράς υγρού-στερεού. Χρησιμοποιήθηκαν τροφοδοσίες με διαφορετικές συστάσεις σε ισο-βουτένιο.

Η μέθοδος χημικής αντίδρασης εφαρμόστηκε από τους Haase et al. (2013) για μικρότερης κλίμακας αντιδραστήρα με χαμηλό λόγο διαμέτρων αντιδραστήρα/σωματιδίου. Οι Haase et al. (2013) διεξήγαγαν πειράματα υδρογόνωσης α-μεθυλ-στυρενίου σε πίεση 1,0 MPa και θερμοκρασία 343 K σε καταλύτη Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> διαμέτρου 0.8 mm, σε ορθογωνικής διατομής κανάλι κορδιερίτη με υδραυλική διάμετρο 1 mm. Οι πειραματικές συνθήκες καλύπτουν τέσσερις διαφορετικές διφασικές ταχύτητες στο εύρος από 0.01 m/s έως 0.20 m/s με αέριο-παρακράτημα στην είσοδο 0.25, 0.50, και 0.75. Προσδιόρισαν τις επιφάνειες των διεπιφανειών αερίου-στερεού και υγρού-στερεού, καθώς και τους συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού και αερίου-υγρού.

### **1.3.2.2 Επίδραση ταχυτήτων, ιδιοτήτων φάσεων και γεωμετρικών χαρακτηριστικών**

#### **Επίδραση διαμέτρου σωματιδίων**

Οι περισσότεροι ερευνητές έχουν αναφέρει μια αύξηση στο συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού με μείωση της διαμέτρου των σωματιδίων (Goto and Smith (1975), Goto et al. (1975), Specchia et al. (1978), Satterfield et al. (1978), Tan and Smith (1982), Saroha (2010)).

Οι Rao and Drinkenburg (1985) ανέφεραν ότι με μείωση της διαμέτρου των σωματιδίων η μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού ενισχύεται περίπου 40% στο πρότυπο ροής υψηλής

αλληλεπίδρασης (HIR) και 17% στο πρότυπο ροής χαμηλής αλληλεπίδρασης. Η μικρότερη αύξηση για τα μικρότερα σωματίδια στο πρότυπο ροής χαμηλής αλληλεπίδρασης (LIR) οφείλεται στη σχετική μείωση των αναταράξεων ή και σε σχετική αύξηση περιοχών με στάσιμο υγρό στα σημεία επαφής των σωματιδίων το οποίο καταλαμβάνει μεγαλύτερη επιφάνεια του σωματιδίου.

Όσον αφορά μικρότερης κλίμακας αντιδραστήρες οι Tidona et al. (2012) έχουν διερευνήσει την επίδραση του διαφορετικού σχήματος διατομής σε μικρής κλίμακας οριζόντιους αντιδραστήρες αλλά και την επίδραση του λόγου διαμέτρων αντιδραστήρα/σωματιδίων στο εύρος 4 έως 24.4 στον συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού. Η επίδραση του σχήματος καναλιού και της αναλογίας διαστάσεων w/h (για ορθογώνιας διατομής αντιδραστήρα) αναφέρθηκε ότι είναι μικρό για σταθερό λόγο διαμέτρων αντιδραστήρα/σωματιδίου N. Για  $N > 4$  αναφέρεται ότι η αύξηση του N έχει ενισχυτική επίδραση στον αριθμό Sherwood, λόγω της εμφάνισης επιδράσεων κανάλωσης, δημιουργώντας μια ανομοιογενή κατανομή της ροής κατά μήκος της διατομής. Αντιθέτως, για τις περιπτώσεις όπου  $N < 4$ , αναφέρθηκε το αντίθετο αποτέλεσμα και αυτό αποδόθηκε σε μια καλύτερη κατανομή της ροής λόγω της εξαφάνισης της επίπτωσης της ροής τοιχώματος.

### **Επίδραση ταχύτητας υγρής και αέριας φάσης**

Ο συντελεστής μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού γενικά αναφέρεται ότι αυξάνει με την ταχύτητα του υγρού σε όλα τα πρότυπα ροής. Η αύξηση της ταχύτητας υγρού προκαλεί την αύξηση της διαβροχής των στερεών σωματιδίων από το υγρό αυξάνοντας έτσι την ενεργή επιφάνεια για μεταφορά μάζας υγρού-στερεού. Επιπλέον, το πάχος του υγρού φιλμ που περιβάλλει τα στερεά σωματίδια συρρικνώνεται λόγω των ενισχυμένων αναταράξεων που δημιουργούνται από τις υψηλότερες ταχύτητες υγρού ενισχύοντας την μεταφορά μάζας.

Σε τριφασικά συστήματα, η αύξηση του συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού με αύξηση της ταχύτητας του αερίου έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές, ωστόσο κάποιιοι άλλοι αναφέρουν ότι η ταχύτητα του αερίου έχει μια περιορισμένη/ελάχιστη επίπτωση στο συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού σε ορισμένα πρότυπα ροής. Η εισαγωγή της ροής του αερίου μπορεί να επηρεάσει τον συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού σε αντιδραστήρες στάζουσας κλίνης με τρεις τρόπους: με την μεταβολή του συντελεστή διαβροχής, με μείωση του υγρού παρακρατήματος και ως εκ τούτου την αύξηση της πραγματικής ταχύτητας του υγρού, και με την εισαγωγή ή την αύξηση της αναταράξης στο σύστημα λόγω της διφασικής ροής (Satterfield et al. (1978), Rao and Drinkenburg (1985), Sedahmed et al. (1996), Saroha (2010)). Οι Hirose et al. (1976) και οι Tan and Smith (1982) έχουν αναφέρει ότι δεν παρατηρήθηκε καμία επίδραση της ταχύτητας ροής του αερίου σε συνθήκες που η ροή του αερίου ήταν συνεχής. Οι Goto and Smith (1975), Satterfield et al. (1978), Yoshikawa et al. (1981), Bartelmus (1989) και Burghardt et al. (1995) έχουν επίσης αναφέρει ότι σε συνθήκες που η ροή του αερίου ήταν συνεχής, η εισαγωγή της αέριας φάσης και η αύξηση της ταχύτητάς οδηγεί σε μικρή μόνο ενίσχυση.

### **Επίδραση ιδιοτήτων αερίου και υγρού**

Οι Satterfield et al. (1978) μελέτησαν την επίδραση της πυκνότητας του αερίου στον συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού σε ατμοσφαιρικές συνθήκες χρησιμοποιώντας τρία αέρια διαφορετικών πυκνοτήτων ήλιο (MB = 4), άζωτο (MB = 28), και αργό (MB = 40). Στα αποτελέσματά τους ανέφεραν ότι η επίδραση της φύσης του αερίου στην μεταφορά μάζας ήταν πολύ μικρότερη σε λειτουργία στάζουσας κλίνης και ότι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού αυξάνεται με αύξηση της πυκνότητας του αερίου.

Οι Specchia et al. (1978) μελέτησαν διάφορες τροφοδοσίες όπως νερό, υδατικά διαλύματα γλυκερόλης, και διαλύματα νερού με τασιενεργά, με αριθμούς Sc στο εύρος από 1220 έως

5400 και με επιφανειακές τάσεις στο εύρος από 0.0072 έως 0.044 kg/s<sup>2</sup>. Έχουν αναφέρει ότι ο ογκομετρικός συντελεστής μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού επηρεάζεται ελάχιστα από την επιφανειακή τάση του υγρού ακόμη και σε πολύ χαμηλές ταχύτητες υγρού, σε βαθμό που να μπορεί να αγνοηθεί η επίδραση αυτής της παραμέτρου. Σε συνθήκες κατωροής υγρού και αερίου, ο ρυθμός αύξησης του ογκομετρικού συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού αυξάνεται με την ταχύτητα αερίου και ήταν υψηλότερος για τον χαμηλότερο λόγο της επιφανειακής τάσης προς το ιξώδες του υγρού.

Σύμφωνα με τους Tan and Smith (1982), το ευρύ φάσμα των συντελεστών μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού που έχουν δημοσιευθεί στη βιβλιογραφία οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην μικρή αναπαραγωγιμότητα της διφασικής ροής από κλίνη σε κλίνη. Τα ρυάκια και το στάσιμο υγρό στα σημεία επαφής επηρεάζουν την μεταφορά μάζας υγρού-στερεού. Οι Satterfield et al. (1978) και Chou et al. (1979) αναφέρουν ότι οι μέσοι ογκομετρικοί συντελεστές υγρού-στερεού ίσως να επηρεάζονται σε πολλές από τις μελέτες από φαινόμενα εξόδου. Το ρευστοδυναμικό μοντέλο ροής μπορεί να μεταβάλλεται με την αξονική απόσταση, με αποτέλεσμα να συνυπάρχουν στην κλίνη περισσότερα από ένα πρότυπα ροής. Η φύση της ροής και επομένως οι πειραματικές μετρήσεις μπορεί να επηρεάζονται από το ύψος της κλίνης και τα τμήματα εισόδου και εξόδου. Ο βαθμός διαβροχής είναι επίσης μια σημαντική παράμετρος.

Για το σύστημα των αντιδραστήρων σειριακών σωματιδίων με κυκλική διατομή φορτωμένων με κυλινδρικά σωματίδια δεν υπάρχουν μελέτες είτε στην βιβλιογραφία σχετικά με τους περιορισμούς μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού.

### **Συσχετίσεις**

Διάφορες συσχετίσεις έχουν προταθεί για διαφορετικά ρευστοδυναμικά πρότυπα διφασικής ροής. Η κατανόηση της φύσης της διφασικής ροής, η διαβροχή των σωματιδίων από υγρό και ο τρόπος που αυτά μεταβάλλονται με τις λειτουργικές μεταβλητές, αποτελούν σημαντικές παραμέτρους για την ερμηνεία των φαινομένων μεταφοράς μάζας. Αυτές οι παράμετροι μπορούν να τροποποιηθούν με ταχύτητες αερίου και υγρού, το μέγεθος των σωματιδίων και με τις φυσικές ιδιότητες των υγρών και αερίων (Satterfield et al. (1978)).

Οι περισσότεροι ερευνητές συσχετίζουν τους υπολογιζόμενους συντελεστές μεταφοράς μάζας μέσα από αδιάστατους αριθμούς, συσχετίζοντας αριθμούς Sherwood με Reynolds και Schmidt, ή με τροποποιημένους τέτοιους αριθμούς (Hirose et al. (1976), Satterfield et al. (1978), Specchia et al. (1978), Chou et al. (1979), Ruether et al. (1980), Yoshikawa et al. (1981), Tan and Smith (1982), Rao and Drinkenburg (1985), Bartelmus (1989), Lakota and Levec (1990), Burghardt et al. (1995), Sedahmed et al. (1996)). Κάποιοι συσχετίζουν τους συντελεστές μεταφοράς μάζας με ταχύτητες υγρής και αέριας φάσης (Sylvester and Pitayagulsam (1975), Hirose et al. (1976), Saroha (2010)).

Σε ότι αφορά τη διφασική ροή, η επίδραση της ταχύτητας του αερίου σε πολλά πρότυπα ροής δεν συσχετίζεται πάντα μέσω του αριθμού  $Re_g$  για την αέρια φάση (Specchia et al. (1978), Chou et al. (1979), Yoshikawa et al. (1981), Rao and Drinkenburg (1985), Burghardt et al. (1995), Sedahmed et al. (1996), Hipolito (2010)) αλλά εμμέσως μέσα από την επίδραση στο υγρό παρακράτημα, την διαβροχή της κλίνης και την πτώση πίεσης.

Δεδομένου ότι η ενεργή διεπιφάνεια για μεταφορά μάζας υγρού-στερεού είναι δύσκολο να προσδιοριστεί, πολλοί ερευνητές ενσωματώνουν στον αριθμό Sh συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού εκφρασμένους ανά συνολική γεωμετρική επιφάνεια σωματιδίου είτε στις προτεινόμενες συσχετίσεις χρησιμοποιούν το γινόμενο με τον συντελεστή διαβροχής  $\phi Sh$  (Hirose et al. (1976), Satterfield et al. (1978), Chou et al. (1979), Ruether et al. (1980), Tan and Smith (1982), Rao and Drinkenburg (1985), Latifi et al. (1987)). Μερικοί ερευνητές

χρησιμοποιούν συσχετίσεις για τον υπολογισμό της διαβροχής των σωματιδίων για τον υπολογισμό της ενεργής επιφάνειας για μεταφορά μάζας υγρού-στερεού (Sarooha (2010)).

### 1.3.3 Φαινόμενα διάχυσης στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου

Το μεγαλύτερο ποσοστό της καταλυτικά ενεργού επιφάνειας σε ένα πορώδη καταλύτη βρίσκεται στο εσωτερικό του. Όταν ένα μόριο προσκρούει στο τοίχωμα του πόρου και προσροφάται τότε δυο πράγματα είναι πιθανά για αυτό το μόριο είτε εκροφάται στο ρευστό είτε μεταναστεύει σε ένα νέο ενεργό κέντρο στο τοίχωμα του πόρου. Αν λάβει χώρα εκρόφηση τότε το μόριο μπορεί να συνεχίσει την πορεία του στο κενό χώρο του πόρου είτε να προσροφηθεί προσκρούοντας στο τοίχωμα. Το μόριο κατά τη κίνησή του κατά μήκος του τοιχώματος θα μετακινηθεί ορισμένες φορές στην επιφάνεια και ορισμένες φορές στο ρευστό. Η συνεισφορά της επιφανειακής μετανάστευσης θα αυξάνει όσο αυξάνει το εμβαδόν της επιφάνειας δηλαδή όσο μειώνεται το μέγεθος του πόρου. (Smith (1997))

Η πιο σημαντική παράμετρος για την ανάλυση της διαχυτότητας είναι το μέγεθος του πόρου σε σχέση με την ελεύθερη διαδρομή του μορίου. Όταν η διάμετρος  $d$  των πόρων είναι πολύ μεγαλύτερη από τη μέση ελεύθερη διαδρομή  $\lambda$  διάχυσης των μορίων, η διάχυση λαμβάνει χώρα με τον συνηθισμένο (Maxwell) τρόπο που παρατηρείται και εκτός των πόρων του καταλύτη (μοριακή διάχυση). Όταν η διάμετρος είναι περίπου ίση με την μέση ελεύθερη διαδρομή της διάχυσης των μορίων ( $d \approx \lambda$ ) τότε τα μόρια συγκρούονται με τα τοιχώματα των πόρων πιο συχνά από ότι με άλλα μόρια (διάχυση Knudsen). Επομένως η συνεισφορά του όγκου των πόρων στην ολική μεταφορά μάζας δεν εξαρτάται αποκλειστικά από τη διαχυτότητα στη κύρια μάζα του ρευστού αλλά μπορεί να επηρεάζεται (ή και να καθορίζεται) από τη διάχυση Knudsen. Σε μικροπορώδη στερεά όπου η διάμετρος των πόρων είναι κοντά στο μέγεθος των αντιδρώντων μορίων, παρατηρείται επιφανειακή διάχυση κατά την οποία τα μόρια διαχέονται μέσα στους πόρους παραμένοντας συνεχώς σε επαφή με τα τοιχώματα πόρου. Γενικά η επιφανειακή μετανάστευση είναι μια ενεργή διεργασία η οποία εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας και από τα προσροφημένα μόρια και μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τον ρυθμό της αντίδρασης σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε υψηλές θερμοκρασίες αναπτύσσεται διαφορά πίεσης κατά μήκος του πόρου, δημιουργώντας μια εξαναγκασμένη ροή μέσα στους πόρους. (Smith (1997), Forni (1999))

Ο φαινόμενος συντελεστής διάχυσης που οφείλεται στην επιφανειακή διάχυση λαμβάνει μεγαλύτερες τιμές και κυμαίνεται στο εύρος από  $10^{-3}$ - $10^{-6}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  για ελαφρούς υδρογονάνθρακες πάνω σε διάφορους καταλύτες. Η επιφανειακή διάχυση εξαρτάται από την φύση του υλικού προσρόφησης και από την προσροφημένη ποσότητα. Η ενέργεια ενεργοποίησης της επιφανειακής διάχυσης ισούται με μερικά μόνο kcal/mol. Δεδομένου ότι η επιφανειακή διάχυση συνδέεται με την συγκέντρωση των προσροφημένων μορίων στην επιφάνεια η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης του παρατηρούμενου ρυθμού επιφανειακής διάχυσης περιλαμβάνει την ενθαλπία ρόφησης των προσροφημένων μορίων που έχει θετικό πρόσημο. Σε πολλές περιπτώσεις η επιφανειακή διάχυση είναι μικρή αλλά σε κάθε περίπτωση αυτή θα πρέπει να προστεθεί με τη διάχυση στον όγκο του πόρου ώστε να υπολογιστεί η συνολική μεταφορά μάζας. (Smith (1997))

Η επίδραση της αντίστασης στην εσωτερική μεταφορά μάζας (ενδοσωματιδιακή) οδηγεί στη μείωση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων κατά μήκος της ακτίνας του καταλυτικού σωματιδίου. Επιπλέον κατά την αντίδραση στο εσωτερικό του καταλύτη απελευθερώνεται ή απορροφάται θερμότητα. Η βαθμίδα της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και η βαθμίδα της θερμοκρασίας που αναπτύσσονται στο εσωτερικό του σωματιδίου δημιουργούν μεταβολή του ρυθμού αντίδρασης κατά μήκος του εσωτερικού του καταλυτικού σωματιδίου. Σε ενδοσωματιδιακές ισοθερμοκρασικές συνθήκες, ο ρυθμός με θετικής τάξης εξάρτηση θα είναι

μικρότερος σε σύγκριση με εκείνον που θα προέκυπτε αν δεν υπήρχε βαθμίδα συγκέντρωσης στο καταλυτικό σωματίδιο. Για ενδόθερμες αντιδράσεις οι βαθμίδες θερμοκρασίας οδηγούν σε ακόμα μεγαλύτερη μείωση του ρυθμού αντίδρασης σε σχέση με την τιμή της στην εξωτερική επιφάνεια. Για ισχυρά εξώθερμες αντιδράσεις παρατηρείται αύξηση της ενδοσωματιδιακής θερμοκρασίας οδηγώντας σε αύξηση του ρυθμού αντίδρασης. Όλες οι ενδοσωματιδιακές επιδράσεις μεταφοράς γίνονται λιγότερο σημαντικές καθώς μειώνεται το μέγεθος του καταλυτικού σωματιδίου, ωστόσο σημαντική μείωση του μεγέθους των σωματιδίων προκαλεί προβλήματα μεγάλης πτώση πίεσης κατά μήκος της κλίνης, ιδιαίτερα σε βιομηχανικούς αντιδραστήρες.

Αν τα καταλυτικά σωματίδια σε ένα βιομηχανικό αντιδραστήρα λειτουργούν με εξαιρετικά χαμηλούς εγγενείς ρυθμούς, η μεταφορά με διάχυση των χημικών ουσιών προς και από την επιφάνεια του καταλύτη δεν έχει καμία επίδραση στους μετρούμενους ρυθμούς. Αυτή η "περιορισμένη από την αντίδραση" συνθήκη είναι ιδανική για τον προσδιορισμό των εγγενών κινητικών, και αποτελεί σαφώς μια ιδανική κατάσταση για την λειτουργία μιας διεργασίας. Παρομοίως, αν τα καταλυτικά σωματίδια λειτουργούν υπό συνθήκες εξαιρετικά υψηλών εγγενών ρυθμών αντίδρασης, ο συνολικός παρατηρούμενος ρυθμός αντίδρασης μειώνεται λόγω της περιορισμένης μεταφοράς των αντιδρώντων στο εσωτερικό του καταλύτη. (Davis and Davis (2003))

Ο μέσος ρυθμός αντίδρασης στο καταλυτικό σωματίδιο εκφραζόμενος ως συνάρτηση της επιφανειακής συγκέντρωσης υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την εξίσωση του εγγενούς ρυθμού και την κατανομή της συγκέντρωσης και της θερμοκρασίας κατά μήκος του καταλυτικού σωματιδίου με κατάστρωση διαφορικών εξισώσεων διατήρησης μάζας και ενέργειας. Σε μόνιμες συνθήκες ο ρυθμός μεταφοράς μάζας από την εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη προς την εσωτερική δραστική επιφάνειά του (ενδοσωματιδιακή διάχυση) είναι ίσος με τον ρυθμό της αντίδρασης. Οι διαφορικές αυτές εξισώσεις περιέχουν όρους αποτελεσματικής διαχυτότητας εκφρασμένης ανά μονάδα συνολικής επιφάνειας κάθετης στην κατεύθυνση διάχυσης. Η προοδευτική μείωση της συγκέντρωσης κατά μήκος του πόρου εξαρτάται από μια αδιάστατη ποσότητα που λέγεται μέτρο Thiele (Levenspiel (1999)).

Η επίπτωση των εσωτερικών φαινομένων διάχυσης εκφράζεται από τον παράγοντα αποτελεσματικότητας που ορίζεται ως ο λόγος του πραγματικού μέσου ρυθμού αντίδρασης μέσα στο σωματίδιο προς τον εγγενή ρυθμό αντίδρασης ανεπηρέαστο από την διάχυση στο σωματίδιο.

Έχουν αναπτυχθεί συσχετίσεις του ισοθερμοκρασιακού παράγοντα αποτελεσματικότητας με το μέτρο Thiele για τον προσδιορισμό του παράγοντα αποτελεσματικότητας για διάφορες γεωμετρίες σωματιδίων και απαιτούνται δεδομένα εγγενούς κινητικής εξίσωσης, αποτελεσματικής διάχυσης και σχήματος των καταλυτικών σωματιδίων. Επίσης για μη ισοθερμοκρασιακές βαθμίδες μέσα στο σωματίδιο έχουν υπολογιστεί αντίστοιχες συσχετίσεις του παράγοντα αποτελεσματικότητας. Ο παράγοντας αποτελεσματικότητας μπορεί να λάβει τιμές μεγαλύτερης της μονάδας στην περίπτωση εξώθερμων αντιδράσεων.

Περιορισμοί από εσωτερικά φαινόμενα διάχυσης έχουν μελετηθεί από τους Metaxas and Parayannakos (2006) για την αντίδραση υδρογόνωσης βενζολίου σε καταλύτη Ni με τις εμπορικές του διαστάσεις σε πίεση 17 bar και θερμοκρασίες 70-150 °C. Για τον προσδιορισμό του παράγοντα αποτελεσματικότητας η εγγενής κινητική προσδιορίστηκε από πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου με τριμμένο καταλύτη στα οποία οι περιορισμοί των εσωτερικών φαινομένων ήταν αμελητέοι. Η βαθμίδα θερμοκρασίας στο εσωτερικό του σωματιδίου μελετήθηκε και προσδιορίστηκε αμελητέα. Το προφίλ των συγκεντρώσεων του υδρογόνου και του βενζολίου κατά μήκος της ακτίνας του καταλυτικού σωματιδίου δείχνουν ότι τα αντιδρώντα αρχικά καταναλώνονται κοντά στην επιφάνεια του σωματιδίου και εν συνέχεια να υπάρχουν σε

μεγάλη περίσσεια κατά μήκος της ακτίνας σωματιδίου. Ο παράγοντας αποτελεσματικότητας κυμαίνεται από 0.19 έως 0.35, που συνεπάγεται ισχυρούς περιορισμούς διάχυσης.

Ο Καλλίνικος (2010) μελέτησε την αντίσταση διάχυσης στο εσωτερικό του καταλύτη σε αντιδράσεις αποθείωσης ελαφρού αεριολαίου (LGO) σε καταλύτη CoMo διαμέτρου 1.1 mm και μήκους 4 mm. Τα πειραματικά αποτελέσματα συγκέντρωσης σε οργανικό θείο του τελικού προϊόντος με τον καταλύτη στις εμπορικές του διαστάσεις ήταν πολύ κοντά στα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα αποθείωσης της ίδιας τροφοδοσίας στις ίδιες συνθήκες επεξεργασίας που προέκυψαν με τον ίδιο καταλύτη σε λειοτριβημένη μορφή (0.063-0.2 mm). Τα αποτελέσματα αυτά έδειξαν ότι η διάσπαση των θειούχων ενώσεων δεν επηρεάζεται σημαντικά από τις αντιστάσεις εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς λόγω του μικρού σχετικού ρυθμού τους.

Ο παράγοντας αποτελεσματικότητας επίσης επηρεάζεται από την μερική διαβροχή της καταλυτικής κλίνης. Σε περιπτώσεις μερικής διαβροχής στην επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου η συγκέντρωση των αντιδρώντων δεν είναι ομοιόμορφη λόγω των διαφορετικών ρυθμών μεταφοράς μάζας στην επιφάνεια του καταλύτη. Οι Herskowitz et al. (1979) διεξήγαγαν υδρογόνωση α-μεθυλ-στυρενίου σε καταλύτη Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και υπολόγισαν τον συνολικό παράγοντα αποτελεσματικότητας σε συνθήκες μερικής διαβροχής με μη ομοιόμορφες οριακές συνθήκες. Θεώρησαν ότι οι πόροι του καταλύτη είναι γεμάτοι από υγρό λόγω των τριχοειδών δυνάμεων, και επίσης ότι στο μη διαβρεγμένο κομμάτι των καταλυτικών σωματιδίων που καλύπτεται από αέριο η μεταφορά μάζας είναι αμελητέα. Επομένως ο ρυθμός της αντίδρασης στο μη διαβρεγμένο τμήμα είναι μεγαλύτερος. Συμπέραναν ότι όταν η διαβροχή είναι μεγάλη ο συνολικός παράγοντας αποτελεσματικότητας είναι ευαίσθητος ως προς το κλάσμα της επιφάνειας που διαβρέχεται από υγρό, κάτι που δικαιολογείται από το γεγονός ότι με αύξηση της διαβροχής μειώνεται η επιφάνεια άρα και η αντίδραση στο τμήμα του σωματιδίου που είναι εξωτερικά καλυμμένο από αέριο. Η επίδραση αυτή γίνεται ακόμη πιο έντονη όταν αυξάνονται οι περιορισμοί μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού.

Και άλλα μοντέλα έχουν προταθεί για τον προσδιορισμό του συνολικού παράγοντα αποτελεσματικότητας για αντιδράσεις περιοριζόμενες από το αέριο αντιδρών στηριζόμενοι στις ίδιες θεωρήσεις πλήρους εσωτερικής διαβροχής του καταλύτη και μηδενικής αντίστασης στις εξωτερικές αντιστάσεις μεταφοράς μάζας στη μη διαβρεγμένη επιφάνεια. Σε αυτά τα μοντέλα έχει θεωρηθεί ότι ο συνολικός παράγοντας αποτελεσματικότητας είναι ο σταθμικός μέσος των παραγόντων για το καλυμμένο με υγρό και καλυμμένο με αέριο τμήμα του σωματιδίου (Ramachandran and Smith (1979), Mills and Dudukovic (1980), Tan and Smith (1980)).

## 1.4 ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ

Τα πετρελαϊκά κλάσματα αποτελούν μίγματα πολλών οργανικών ενώσεων, οι οποίες είτε είναι καθαροί υδρογονάνθρακες, είτε περιέχουν ετεροάτομα, όπως S, N, O, διάφορα μέταλλα (Ni, V) ή ακόμα και αλογόνα.

Οι διεργασίες υδρογονοεπεξεργασίας των πετρελαϊκών κλασμάτων έχουν ως στόχο την καταλυτική επεξεργασία τους με H<sub>2</sub> και συντελούν παραγωγή καυσίμων με βελτιωμένες ιδιότητες και μικρότερες εκπομπές ρύπων κατά την καύση τους.

Οι αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας είναι εξώθερμες αντιδράσεις και μπορούν να καταταχθούν στις εξής κατηγορίες :

Απομάκρυνση ετεροατόμων

- Υδρογονοαποθείωση ( HDS - Hydrodesulfurisation)

- Υδρογονοαπαζώτωση (HDN - Hydrodenitrogenation)
- Υδρογονοαποξυφόνωση (HDO - Hydrodeoxygenation)
- Υδρογονοαπομετάλωση (HDM - Hydrodemetallisation)

Κορεσμό ακόρεστων δεσμών

- Υδρογόνωση αρωματικών (HDAr - Polyaromatic Saturation)
- Υδρογόνωση ολεφινών (HDOI - Olefin Saturation)

Σχάσεις δεσμών

- Υδρογόνοδιασπάσεις (Hydrocracking)

Οι βιομηχανικοί καταλύτες υδρογονοεπεξεργασίας είναι συνήθως διμεταλλικοί και περιέχουν τις ομάδες VI και VIII του περιοδικού πίνακα (Ni, Co, W και Mo). Οι πιο κοινά χρησιμοποιούμενοι καταλύτες είναι οι NiMo και CoMo υποστηριγμένοι σε φορέα  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

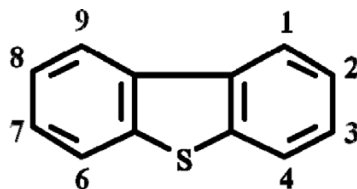
#### 1.4.1 Υδρογονοαποθείωση

Μία από τις βασικότερες προδιαγραφές για τα καύσιμα είναι η περιεκτικότητα τους σε οργανικό θείο. Το οργανικό θείο που περιέχεται στα ορυκτά καύσιμα μετατρέπεται κατά τη καύση σε  $\text{SO}_2$ , κατά την εκπομπή του στην ατμόσφαιρα οξειδώνεται φωτοχημικά προς  $\text{SO}_3$  το οποίο έπειτα μετατρέπεται σε θειικό οξύ προκαλώντας την όξινη βροχή. Κατά την καταλυτική υδρογονοαποθείωση το ετεροάτομο του θείου απομακρύνεται από τις οργανικές θειούχες ενώσεις με καταλυτική υδρογόνωση σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις προς παραγωγή αποθειωμένων οργανικών ενώσεων και υδροθείου.

#### 1.4.2 Οργανικά θειούχα συστατικά και Μηχανισμός υδρογονοαποθείωσης

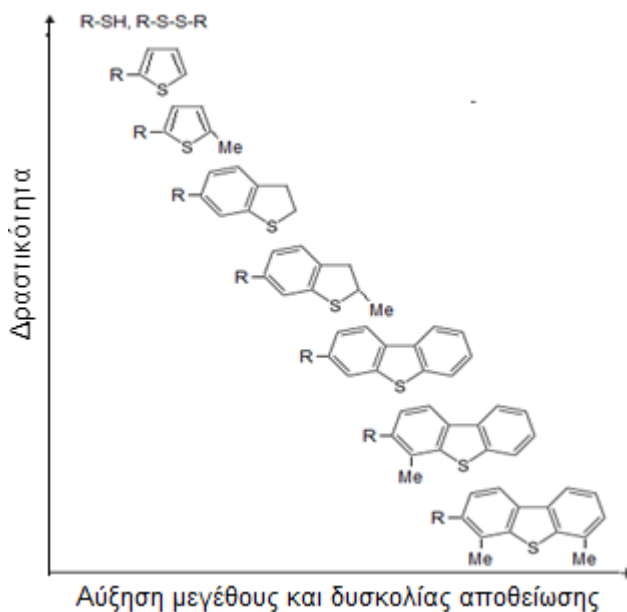
Στα πετρελαϊκά κλάσματα συναντώνται πολλές οργανικές θειούχες ενώσεις όπως σουλφίδια, δισουλφίδια, μερκαπτάνες, θειοφένια, βενζοθειοφαίνια και ενώσεις τους με αλκυλικούς υποκατάστες. Η δραστηριότητα των οργανικών θειούχων ενώσεων είναι διαφορετική κατά την αποθείωση. Οι πιο δύσκολα αποθειούμενες ενώσεις είναι τα διβενζοθειοφαίνια DBT (Σχήμα 1.7) και τα υποκατεστημένα αλκυλ-DBT. Ένα χαρακτηριστικό σχήμα της δραστηριότητάς τους παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.8. Πειραματικές μελέτες που περιλαμβάνουν μελέτη της υδρογονοαποθείωσης θειούχων συστατικών έδειξαν ότι τα ισομερή των αλκυλ-DBT που έχουν υποκαταστάτες μεθυλικές ομάδες κοντά στο ετεροάτομο του θείου, δηλαδή σε θέσεις 4 (π.χ. 4MDBT) ή σε θέσεις 4 και 6 (π.χ. 4-6 MDBT) αποτελούν τα λιγότερα δραστικά προς αποθείωση (Houalla et al. (1980), Kabe et al. (1993), Schulz et al. (1999), Bataille et al. (2000), Steiner and Blekkan (2002), Chen and Ring (2004), Kallinikos et al. (2010), Ali et al. (2012)), και επομένως αποτελούν το κλειδί για την βαθιά αποθείωση των πετρελαϊκών κλασμάτων. Για παράδειγμα, οι Shih et al. (1992) διαπίστωσαν ότι μετά από υδρογονοαποθείωση μίγματος τροφοδοσίας με περιεκτικότητα σε οργανικό θείο 1900 ppmw το προϊόν περιεκτικότητας 240 ppmw S, περιείχε μόνο DBT και υποκατεστημένα παράγωγα του αλκυλ-DBTs.





Σχήμα 1.7. Διβενζοθειοφαίνιο DBT.

Οι Bataille et al. (2000) και οι Kallinikos et al. (2010) αναφέρουν ότι η δραστηριότητα του 4-6 DMDBT είναι 5 φορές μικρότερη σχέση με την δραστηριότητα του DBT, ενώ οι Houalla et al. (1980) αναφέρουν 14 φορές μικρότερη δραστηριότητα του 4-6 DMDBT. Οι Macaud et al. (2000) αναφέρουν ότι το μέγεθος της αλκυλομάδας στις θέσεις 4 και 6 που είναι κοντά στο ετεροάτομο του θείου έχει μεγάλη επίπτωση στην δραστηριότητα των DMDBT.



Σχήμα 1.8. Σχετική δραστηριότητα θειούχων ενώσεων (El-Gendy and Speight (2016)).

Η αρνητική επίδραση αυτή του υποκαταστάτη έχει αποδοθεί στην στερεοχημική παρεμπόδιση των υποκαταστατών για την οποία έχουν αναφερθεί δυο διαφορετικές εξηγήσεις. Η πρώτη εξήγηση αναφέρει ότι παρεμποδίζεται στερεοχημικά η προσρόφηση στην επιφάνεια, και η δεύτερη ότι παρεμποδίζεται στερεοχημικά η σχάση του δεσμού C-S των προσροφημένων μορίων. (Kabe et al. (1993), Meille et al. (1997), Bataille et al. (2000), Macaud et al. (2000))

Η υδρογονοαποθείωση των θειούχων ενώσεων DBT και DMDBT περιλαμβάνει δυο παράλληλα στάδια (1) το στάδιο της υδρογονόλυσης με άμεση αποθείωσης (DDS) και (2) της υδρογόνωσης (HYD) όπου η οργανική ένωση υδρογονώνεται πριν την αποθείωσή της (Σχήμα 1.9).

Σύμφωνα με τους Houalla et al. (1980) η υδρογονοαποθείωση του DBT γίνεται κυρίως μέσω του σταδίου της άμεσης αποθείωσης με την μικρότερη κατανάλωση υδρογόνου, ενώ η υδρογόνωση των αρχικών προϊόντων (διφαινυλίου και κυκλοέξυλ-βενζολίου) γίνεται με αργό ρυθμό. Οι Al-Rashidy et al. (2015) αναφέρουν ότι η σταθερά αντίδρασης του σταδίου της άμεσης αποθείωσης (DDS) για το DBT είναι 8 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με εκείνη του σταδίου της υδρογόνωσης.



Η ανασχετική δράση του  $H_2S$  επηρεάζει περισσότερο το στάδιο της άμεσης αποθείωσης (DDS) ενώ έχει μικρή επίδραση στο στάδιο της υδρογόνωσης (HYD) (Meille et al. (1997), Bataille et al. (2000), Farag et al. (2000), Kabe et al. (2001)).

Η ανασχετική δράση του  $H_2S$  στον ρυθμό αποθείωσης είναι λιγότερο σημαντική για τα υποκατεστημένα DBT (π.χ. 4,6-DMDBT) σε σχέση με τα μη υποκατεστημένο DBT (Bataille et al. (2000), Farag et al. (2000), Kabe et al. (2001), Kallinikos et al. (2010)). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι για το DBT η υδρογονοαποθείωση γίνεται κυρίως μέσω του σταδίου της άμεσης αποθείωσης (DDS) ενώ για την υδρογονοαποθείωση του 4,6-DMDBT συνεισφέρει περισσότερο το στάδιο της υδρογόνωσης (HYD). Η ανασχεση του  $H_2S$  συνήθως λαμβάνετε υπ' όψιν στις κινητικές με έναν όρο Langmuir-Hinshelwood. Σε βιομηχανικούς αντιδραστήρες η μείωση της μερικής πίεσης του  $H_2S$  άρα και της ανασχετικής του δράσης επιτυγχάνεται με εισαγωγή φρέσκου αερίου ψύξης στις ζώνες ψύξης του αντιδραστήρα ενδιάμεσα από τις καταλυτικές κλίνες.

#### 1.4.4 Κινητικές υδρογονοαποθείωσης

Η κινητική πολλών οργανικών θειούχων ενώσεων μοντέλων όπως, βενζοθειοφαίνια, διβενζοθειοφαίνια και αλκυλο-διβενζοθειοφαίνια έχουν μελετηθεί λεπτομερώς από πολλούς ερευνητές με χρήση Langmuir-Hinshelwood κινητικών εξισώσεων με ανταγωνιστική ή μη ανταγωνιστική προσρόφηση (Stanislaus et al. (2010)).

Δεδομένου ότι οι πραγματικές τροφοδοσίες αποτελούνται από πληθώρα οργανικών θειούχων ενώσεων με διαφορετικές δραστηρότητες κάνει πολύ δυσχερή την κινητική μοντελοποίηση κάθε ουσίας ξεχωριστά. Ωστόσο, κάποιοι ερευνητές με ανάλυση των πραγματικών τροφοδοσιών προσδιορίζουν και κατηγοριοποιούν τα θειούχα συστατικά των τροφοδοσιών και διεξάγουν έτσι μια αναλυτική μοντελοποίηση της υδρογονοαποθείωσης των συστατικών. Οι Kallinikos et al. (2010) διεξήγαγαν πειράματα υδρογονοαποθείωσης βαρέως αεριολαίου σε τυπικές συνθήκες αποθείωσης και έκαναν κινητική μοντελοποίηση της υδρογονοαποθείωσης κατηγοριοποιώντας την τροφοδοσία σε 10 θειούχα συστατικά με διαφορετικές δραστηρότητες. Αυτή η προσέγγιση είναι πολύ πολύπλοκη, απαιτεί εξειδικευμένες αναλύσεις ενώ οι κινητικές παράμετροι που απαιτούνται για την κινητική μοντελοποίηση είναι πολλές.

Οι Bellos and Papayannakos (2003) διεξήγαγαν πειράματα υδρογονοαποθείωσης SRHGO, σε θερμοκρασίες 320-350 °C και πίεση 54 bar. Για την κινητική μοντελοποίηση της υδρογονοαποθείωσης θεωρήθηκαν στην τροφοδοσία 5 ψευδοσυστατικά.

Για πραγματικές βιομηχανικές τροφοδοσίες συνήθως χρησιμοποιούνται απλές κινητικές εκφρασμένες ως προς την συνολική συγκέντρωση του οργανικού θείου. Ενώ για τα μεμονωμένα οργανικά θειούχα συστατικά συνήθως χρησιμοποιούνται κινητικές πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωσή τους, ωστόσο σε πραγματικές τροφοδοσίες λόγω της παρουσίας πολλών οργανικών θειούχων ενώσεων με διαφορετική δραστηρότητα, για την έκφραση της συνολικής υδρογονοαποθείωσης χρησιμοποιούνται κινητικές n-οστής ως προς το συνολικό οργανικό θείο.

Πολλοί χρησιμοποιούν απλή κινητική της μορφής  $R_{HDS} = kC_s^n$ .

Κάποιοι άλλοι χρησιμοποιούν Langmuir-Hinshelwood κινητικές που περιλαμβάνουν ανασχές από το  $H_2S$  και το  $H_2$  (Papayannakos and Marangozis (1984), Tsamatsoulis and Papayannakos (1998)).

$$R_{\text{HDS}} = \frac{K C_{\text{S}}^n P_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{H}_2\text{S}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2})} \quad (1-7)$$

Οι Parayannakos and Marangozis (1984) μελέτησαν την υδρογονοαποθείωση μαζούτ σε θειωμένο καταλύτη CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, σε πιέσεις 30-70 bar και θερμοκρασίες 325-400 °C. Προσδιόρισαν τάξη υδρογονοαποθείωσης ως προς το συνολικό οργανικό θείο 2 και ενέργεια ενεργοποίησης 150 kJ/mol. Η σταθερά ανάσχεσης από το H<sub>2</sub>S υπολογίστηκε 0.18 bar<sup>-1</sup>. Σε υψηλές πιέσεις παρατήρησαν ανάσχεση από το H<sub>2</sub>.

Οι Callejas and Martínez (1999) διεξήγαγαν πειράματα υδρογονοαποθείωσης μαζούτ σε θειωμένο καταλύτη NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, σε θερμοκρασίες 375-415 °C και πιέσεις 100-150 bar. Προσδιόρισαν τάξη ως προς συγκέντρωση θείου ίση με 2, ενώ η τάξη ως προς την πίεση H<sub>2</sub> προσδιορίστηκε ίση με 0.4.

Οι Chang et al. (1998) μελέτησαν την υδρογονοαποθείωση διαφόρων πετρελαϊκών υπολειμμάτων σε συνθήκες πίεσης 120-170 bar και θερμοκρασίας 370-405 °C χρησιμοποιώντας διάφορους καταλύτες αποθείωσης. Με απλή κινητική πρώτης τάξης υπολόγισαν ενέργεια ενεργοποίησης 80-145kJ/mol.

Οι Tsamatsoulis and Parayannakos (1998) μελέτησαν την υδρογονοαποθείωση VGO σε θειωμένους καταλύτες CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και σε συνθήκες πίεσης 30-100 bar και θερμοκρασίας 350-410 °C. Προσδιόρισαν τάξη υδρογονοαποθείωσης ως προς το συνολικό οργανικό θείο 2.5 και ενέργεια ενεργοποίησης 150 kJ/mol. Η σταθερά ανάσχεσης από το H<sub>2</sub>S υπολογίστηκε 0.2-0.37 bar<sup>-1</sup>.

Οι Vradman et al. (1999) διεξήγαγαν πειράματα υδρογονοαποθείωσης HAGO σε θειωμένο καταλύτη CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και προσδιόρισαν τάξη υδρογονοαποθείωσης 1.65.

Οι Bacaud et al. (2002) διεξήγαγαν πειράματα υδρογονοαποθείωσης SRGO σε θειωμένο καταλύτη CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, σε πίεση 30 bar και θερμοκρασία 360 °C και προσδιόρισαν τάξη 1.6. Οι Bej et al. (2000) διεξήγαγαν υδρογονοαποθείωση SRGO σε θειωμένο καταλύτη CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, σε πίεση 35 bar και θερμοκρασίες 330-360 °C. Χρησιμοποιώντας απλή κινητική τάξης 1.65 προσδιόρισαν ενέργεια ενεργοποίησης 88-105 kJ/mol. Οι Reinhoudt et al. (1999) διεξήγαγαν πειράματα υδρογονοαποθείωσης SRGO σε θειωμένο καταλύτη NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, σε θερμοκρασία 340 °C και πίεση 50 bar και προσδιόρισαν τάξη 2.

Οι Ancheyta et al. (1999) διεξήγαγαν πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας SRGO και μιγμάτων SRGO-LCO σε πιέσεις 54-90 bar και σε θερμοκρασίες 350-380 °C, σε θειωμένο καταλύτη CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Υπολογίστηκαν τάξεις 1.57-1.78 και ενέργειες ενεργοποίησης 84-68 kJ/mol. Η φαινόμενη τάξη αντίδρασης αυξάνεται ενώ η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης μειώνεται με την περιεκτικότητα του μίγματος σε LCO, λόγω αύξησης της περιεκτικότητας του μίγματος σε δύσκολα αποθειούμενες ενώσεις.

Οι Laredo et al. (2004), διεξήγαγαν πειράματα υδρογονοαποθείωσης μιγμάτων SRGO/LCO περιεκτικότητας έως 15% σε LCO, σε θειωμένο καταλύτη CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, σε πίεση 55 bar και θερμοκρασίες 340-380 °C. Χρησιμοποιώντας απλή κινητική προσδιόρισαν φαινόμενες τάξεις στο εύρος 1.52-1.56 και φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης 79-142 kJ/mol.

Οι Ancheyta et al. (2002) διεξήγαγαν πειράματα υδρογονοαποθείωσης δημιουργώντας διάφορα μίγματα SRGO, κηροζίνης και καυσίμου αεριοθούμενων (jet fuel), σε θειωμένο καταλύτη CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, σε θερμοκρασίες 340-360 °C και πίεση 54 bar. Με χρήση απλής κινητικής η-οστής τάξης προσδιορίστηκαν τάξεις στο εύρος 1.70-1.98, και έδειξαν αύξηση με το μοριακό βάρος της τροφοδοσίας. Τροφοδοσίες με ίδιο μοριακό βάρος ή περιεχόμενο

οργανικό θείο παρουσιάζουν διαφορετικές τάξεις αντίδρασης, κάτι που αποδίδεται στο διαφορετικό τύπο και συγκέντρωση των περιεχόμενων οργανικών θειούχων ενώσεις. Τροφοδοσίες με ίδια τάξη αντίδρασης έδειξαν σχεδόν ταυτόσημη ενέργεια ενεργοποίησης.

Οι Al-Barood et al. (2005) διεξήγαγαν πειράματα αποθείωσης πετρελαίου οπτανθρακοποίησης CGO και SRGO, και προσδιόρισαν τάξη ίση με 1.5 και για τις δυο τροφοδοσίες και ενέργειες ενεργοποίησης 100 kJ/mol για το SRGO και 125 kJ/mol για το CGO.

Γενικά η τάξη της αντίδρασης και η ενέργεια ενεργοποίησης εξαρτώνται από την ποιότητα της τροφοδοσίας, την περιεκτικότητα αυτής σε δύσκολα αποθειούμενες οργανικές ενώσεις και τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη. Η τάξη επίσης μπορεί να σημειώνει μείωση με αύξηση της θερμοκρασίας. (Stanislaus et al. (2010))

#### 1.4.5 Καταλύτες υδρογονοαποθείωσης

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται ευρέως για υδρογονοαποθείωση είναι καταλύτες CoMo και NiMo σε θειωμένη μορφή, υποστηριγμένοι σε  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Το Co και το Ni έχουν ρόλο προαγωγέα. Ο ρόλος των καταλυτών αυτών είναι να ενισχύσουν την απομάκρυνση των ετεροατόμων θείου, αζώτου και άλλων ανεπιθύμητων προσμείξεων που υπάρχουν στα ρεύματα τροφοδοσίας.

Οι εμπορικοί καταλύτες βρίσκονται σε οξειδωμένη μορφή και για να αποκτήσουν την ενεργή θειωμένη μορφή τους απαιτείται η μετατροπή των οξειδίων των μετάλλων σε ενεργά μεταλλικά σουλφίδια (MoS<sub>2</sub>, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>). Η θείωση των καταλυτών πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας είτε αέρια τροφοδοσία μίγματος H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, είτε με υγρή τροφοδοσία πετρελαϊκού κλάσματος με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό θείο ή με ανάμιξη ενός μέσου θείωσης (DMS, DMDS, CS<sub>2</sub>, κ.α.) σε πετρελαϊκό κλάσμα μικρής περιεκτικότητας σε θείο. Ο πιο διαδομένος τρόπος θείωσης είναι η χρησιμοποίηση μέσου θείωσης δεδομένου ότι διασπάται απελευθερώνοντας H<sub>2</sub>S σε πολύ μικρότερη θερμοκρασία από τις οργανικές θειώσεις που περιλαμβάνονται σε πετρελαϊκά κλάσματα. Η συνολική περιεκτικότητα σε θείο της τροφοδοσίας πρέπει να είναι μικρότερη από 2 % κ.β., ώστε να είναι δυνατός ο έλεγχος της θερμοκρασιακής αύξησης λόγω της υψηλά εξώθερμης αντίδρασης. Το θερμογράμμα επίσης που ακολουθείται κατά την διαδικασία της θείωσης είναι σημαντικό ώστε να σχηματιστούν οι ενεργές φάσεις και να μειωθεί η πιθανότητα σχηματισμού κωκ. (Marroquin et al. (2004))

Γενικά αναφέρεται ότι οι ενεργές θέσεις στους θειωμένους καταλύτες είναι οι κενές θέσεις θείου (CUS coordinatively unsaturated sites) οι οποίες βρίσκονται στα άκρα των νανοσυμπλεγμάτων MoS<sub>2</sub>, (Topsoe et al. (1996)). Αυτές οι θέσεις εκδηλώνουν όξινο χαρακτήρα Lewis και μπορούν να απορροφήσουν άτομα με ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Ως εκ τούτου, οι κενές θέσεις ανιόντος θείου διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην σχάση του δεσμού άνθρακα-ετεροατόμου. Οι καταλυτικές ιδιότητες αυτών των θέσεων εξαρτώνται σημαντικά από τους γειτονικούς προαγωγείς Co ή Ni. Τα άτομα Ni και Mo καταλαμβάνουν τις άκρες των φάσεων MoS<sub>2</sub> προς τον σχηματισμό των λεγόμενων δομών Co-Mo-S και Ni-Mo-S (Brorson et al. (2007)), όπου μέσω δωρεάς d-ηλεκτρονίων το Mo αναγκάζεται να μιμηθεί ένα ευγενές καταλυτικό μεταλλικό υλικό (Chianelli et al. (2009)). Τα άτομα Ni ή Co δεν αυξάνουν τον αριθμό των κενών θέσεων, αλλά προκαλούν αισθητή αύξηση της δραστηριότητας των κενών θέσεων με την αποδυνάμωση του δεσμού μεταξύ του θείου και μολυβδαινίου. Επιπλέον, οι θειωμένοι καταλύτες επιδεικνύουν όξινο χαρακτήρα Bronsted λόγω των ομάδων H<sup>+</sup> και SH που υπάρχουν στην επιφάνεια του καταλύτη.

Μελέτες με συστατικά μοντέλα DBT και αλκυλο-DBT έχουν δείξει ότι οι καταλύτες CoMo αποθειώνουν κυρίως μέσω του σταδίου της άμεσης αποθείωσης (DDS), ενώ, οι NiMo

καταλύτες εμφανίζουν μια σχετικά υψηλή δραστηριότητα για την απομάκρυνση του θείου μέσω της υδρογόνωσης (HYD). Οι καταλύτες CoMo είναι λιγότερο αποτελεσματικοί για αποθείωση των αλκυλ-DBTs που περιέχουν υποκαταστάτες σε θέσεις 4 και 6 λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης. Οι καταλύτες NiMo, από την άλλη πλευρά, είναι πιο αποτελεσματικοί για την αποθείωση ενώσεων με στερεοχημική παρεμπόδιση μέσω του σταδίου της υδρογόνωσης. (Stanislaus et al. (2010))

## 1.5 ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΟ-ΠΡΑΣΙΝΟ ΝΤΙΖΕΛ

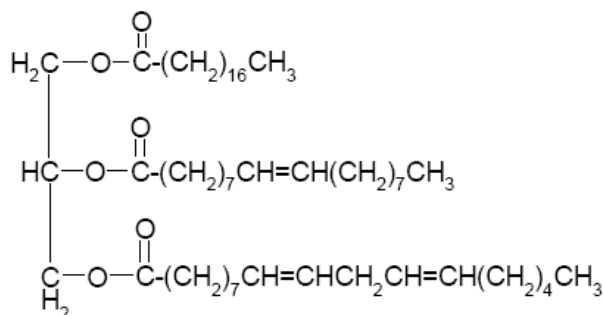
Οι διαρκώς αυξανόμενες απαιτήσεις σε μεταφορές απαιτούν περισσότερα καύσιμα. Επιπλέον, απαιτούνται βελτιώσεις στην ποιότητα των παραγόμενων καυσίμων για την προστασία του περιβάλλοντος. Ένας αριθμός μελετών έχει δείξει ότι τα τριγλυκερίδια θα μπορούσαν να είναι ένα εναλλακτικό καύσιμο σε πετρελαιοκινητήρες. Ωστόσο, η απευθείας χρήση των φυτικών ελαίων ή μειγμάτων τους με πετρελαϊκό ντίζελ ως καύσιμο γενικά δεν είναι αρκετά ικανοποιητική. Το υψηλό ιξώδες, η περιεκτικότητα τους σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (όξινη σύνθεση), η κολλώδης σύνθεση τους λόγω της οξειδωσης και των αλλοιώσεων που υφίστανται κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, καθώς και οι αποθέσεις άνθρακα κατά την καύση τους είναι μερικά από τα πιο εμφανή προβλήματά τους (Srivastava and Prasad (2000)). Συνεπώς, μεγάλη προσπάθεια έχει γίνει στην ανάπτυξη της μετατροπής των φυτικών ελαίων σε προϊόντα που να προσεγγίζουν τις ιδιότητες και την απόδοση του πετρελαϊκής βάσης ντίζελ.

Το βιοντίζελ (μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων) αποτελεί ένα πρώτης γενιάς βιοκαύσιμο που προκύπτει από την μετεστεροποίηση των φυτικών ελαίων. Αυτή η διαδικασία έχει πολλά οφέλη, εντούτοις, απαιτούνται νέες εγκαταστάσεις και νέες επενδύσεις για την παραγωγή. Η οικονομικότητα της παραγωγής του βιοντίζελ εξαρτάται και από την πώληση του υποπροϊόντος της γλυκερίνης. Αυτά σε συνδυασμό με κάποια άλλα μειονεκτήματα όπως υψηλό ποσοστό οξυγόνου, μικρή σταθερότητα κατά την αποθήκευση, προβλήματα διάβρωσης λόγω του περιεχόμενου νερού, ευαισθησία στην υδρόλυση, φτωχές ψυχρές ιδιότητες, οδήγησε σε άλλους τρόπους αναβάθμισης των φυτικών ελαίων προς βιοκαύσιμα όπως είναι η καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία τους. Οι επιταγές της ευρωπαϊκής ένωσης ορίζουν μέχρι το 2020 την αύξηση του ποσοστού αντικατάστασης των πετρελαϊκής βάσης καυσίμων από βιοκαύσιμα στο 10% σε επίπεδο ενεργειακού περιεχομένου.

### 1.5.1 Φυτικά έλαια

Το βασικό συστατικό των φυτικών ελαίων είναι τα τριγλυκερίδια. Τα φυτικά έλαια περιλαμβάνουν κατά 90-98% τριγλυκερίδια και μικρές ποσότητες από μονο- και δι-γλυκερίδια. Τα φυτικά έλαια επίσης περιέχουν ελεύθερα λιπαρά οξέα (γενικά 1 έως 5%), φωσφολιπίδια, φωσφατίδια, καροτένια, τοκοφερόλες, και ενώσεις του θείου (Srivastava and Prasad (2000)).

Τα τριγλυκερίδια είναι τριεστέρες της γλυκερίνης με λιπαρά οξέα, και περιέχουν σημαντικές ποσότητες οξυγόνου στη δομή τους. Στο Σχήμα 1.10 παρουσιάζεται ένα τυπικό μόριο τριγλυκεριδίου. Το τμήμα των λιπαρών οξέων στους εστέρες διαφοροποιούνται ως προς το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και στον αριθμό των διπλών δεσμών. Οι τρεις πλευρικές αλυσίδες των λιπαρών οξέων μπορούν να είναι κορεσμένες, μονο-ακόρεστες ή πολύ-ακόρεστες (Srivastava and Prasad (2000)). Το τμήμα του λιπαρού οξέος στον εστέρα συνήθως περιέχει ένα ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα σε μια γραμμική αλυσίδα από 14 έως 22 άτομα άνθρακα με μέχρι τρεις ακόρεστους δεσμούς συνήθως στις θέσεις 9, 12 και 15 με *cis* προσανατολισμό, και επικρατέστερα στις θέση 9 και 12, όπως π.χ. σε ένα λινολεϊκό οξύ (Sotelo-Boyas et al. (2012)).



Σχήμα 1.10. Δομή χαρακτηριστικού μορίου τριγλυκεριδίου.

Η σύνθεση φυτικού ελαίου περιγράφεται συνήθως από το περιεχόμενό τους σε λιπαρά οξέα. Τα λιπαρά οξέα αντίστοιχα χαρακτηρίζονται από τον αριθμό ατόμων άνθρακα και τον αριθμό των διπλών δεσμών στο μόριό τους. Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζεται η σύσταση διαφόρων φυτικών ελαίων όπως φοινικέλαιο, έλαιο ελαιοκράμβης, σογιέλαιο, ηλιέλαιο, βαμβακέλαιο, αραβοσιτέλαιο, φυστικέλαιο και *Jatropha* (Watkins et al. (2008), Sotelo-Boyas et al. (2012)).

Πίνακας 1.1. Τυπική σύσταση διαφόρων φυτικών ελαίων σε λιπαρά οξέα % κ.β (Watkins et al. (2008), Sotelo-Boyas et al. (2012)).

Λιπαρά οξέα	Φοινικέλαιο	Φυστικέλαιο	Βαμβακέλαιο	Αραβοσιτέλαιο	Ελαιόλαδο	Ηλιέλαιο	Σογιέλαιο	<i>Jatropha</i>	Κραμβέλαιο
C14:0 Μυριστικό	3.5	0.5	1.5	1	1		0.3		
C16:0 Παλμιτικό	39.5	7	19	9	13	6	7.8	15.9	3.5
C16:1 Παλμιτολικό		1.5		1.5	2		0.4	0.9	0.2
C18:0 Στεαρικό	3.5	4.5	2	2.5	2	4.2	2.5	6.9	2
C18:1 Ολεϊκό	46	52	31	40	68	18.7	26	41.1	13.5
C18:2 Λινολεϊκό	7.5	27	44	45	12	69.4	51	34.7	17
C18:3 Λινολενικό						0.3	5	0.3	7.5
C20:0 C22:0 Αραχιδικό Μπεχενικό		7.5			0.5	1.4	7		0.9
C20:1 C22:1 Αραχιδονικό-Ερουκικό			2.5	1	1				56.3

Τα λιπαρά οξέα που βρίσκονται συνήθως σε φυτικά έλαια είναι στεατικό (C18:0), παλμιτικό (C16:0), ελαϊκό (C18:1), λινολεϊκό (C18:2) και λινολενικό (C18:3) με αριθμό ατόμων άνθρακα 16-18. Το μέσο μοριακό βάρος των φυτικών ελαίων είναι 870. Το περιεχόμενο οξυγόνο στα μόρια των φυτικού ελαίων κυμαίνεται στο 10-15% και εξαρτάται από το μήκος της αλυσίδας των λιπαρών οξέων και τον βαθμό ακορεστότητας.

Τα λίπη όπως και τα έλαια αποτελούνται από τριγλυκερίδια. Η διαφορά μεταξύ τους είναι το σημείο τήξης: τα λίπη είναι στερεά σε θερμοκρασία δωματίου (20 °C) ενώ τα έλαια είναι υγρά (Sotelo-Boyas et al. (2012)).

### 1.5.2 Υδρογονοεπεξεργασία φυτικών ελαίων-παραγωγή ανανεώσιμου -πράσινου ντίζελ

Ένας εναλλακτικός τρόπος στην παραγωγή βιοκαυσίμου από φυτικά έλαια, που χαρακτηρίζεται από πλήρη συμβατότητα του προϊόντος με τις μηχανές καύσης ντίζελ χωρίς απαίτηση μετατροπών, με υψηλό αριθμό κετανίου και ευελιξία στην πρώτη ύλη είναι η καταλυτική υδρογονο-επεξεργασία φυτικών ελαίων. Η καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες περιλαμβάνει την σχάση των πλευρικών αλυσίδων των λιπαρών οξέων των τριγλυκεριδίων και την πλήρη μετατροπή τους σε κανονικά αλκάνια. Η υδρογονοεπεξεργασία των περισσότερων φυτικών ελαίων οδηγεί στην παραγωγή ανανεώσιμου-πράσινου ντίζελ, ενός υγρού μίγματος ευθύγραμμων κορεσμένων υδρογονανθράκων με αριθμό ατόμων άνθρακα 16-22, με χημική φύση και σημείο ζέσης κοντά στο πετρελαϊκό ντίζελ (Rana et al. (2013)).

Κατά την παραγωγή του δεν υπάρχουν υποπροϊόντα που απαιτούν επιπλέον επεξεργασία (π.χ. γλυκερίνη), ενώ το τελικό προϊόν δεν περιέχει οξυγονούχες ενώσεις και επομένως χαρακτηρίζεται από μεγάλη σταθερότητα. Η περιεκτικότητά του σε αρωματικά, άζωτο και θείο είναι πολύ μικρή. Η πυκνότητα και η θερμογόνος δύναμη συναντά τα πρότυπα του συμβατικού ντίζελ (Bezergianni and Dimitriadis (2013)). Ο αριθμός κετανίου των κανονικών παραφινών που παράγονται είναι υψηλός (85-110), ωστόσο το σημείο πήξης τους είναι επίσης υψηλό (C14: 6 °C, C 21: 40 °C), οπότε η χρήση τους δε ενδείκνυται σε ψυχρές συνθήκες (Lapuerta et al. (2011)). Σε μίγματά τους με πετρελαϊκό ντίζελ δεν προκύπτει κάποιο πρόβλημα, ωστόσο για την αμιγή τους χρήση απαιτείται βελτίωση των ψυχρών ιδιοτήτων τους. Για την βελτίωση των ψυχρών ιδιοτήτων τους τα κανονικά αλκάνια που παράγονται μπορούν να μετατραπούν σε ισοαλκάνια με εξαιρετικές ιδιότητες ψυχρής ροής σε διεργασίες ισομερίωσης, αποκήρωσης χωρίς να επηρεάζονται οι άλλες βελτιωμένες ιδιότητες του προϊόντος ντίζελ. Τα ισομεριωμένα αλκάνια έχουν χαμηλότερο αριθμό κετανίου 10-40 μονάδες, ωστόσο τα σημεία πήξεως τους είναι πολύ χαμηλότερα (ακόμη και κατά 20-60 °C) (Lapuerta et al. (2011)). Ο βαθμός ισομερισμού τους θα καθορίσει και τις επιθυμητές τελικές ιδιότητες του τελικού καυσίμου.

Διάφορα φυτικά έλαια ως πηγές των τριγλυκεριδίων μπορούν να υποστούν καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία για την παραγωγή ανανεώσιμων καυσίμων, όπως φοινικέλαιο, ηλιέλαιο, ελαιοκράμβη, και έλαια σόγιας, χωρίς να επηρεάζουν τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Μεταξύ άλλων μη βρώσιμα έλαια και απόβλητα έλαια έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί ως πηγή μη εδωδιμων ελαίων για την παραγωγή ανανεώσιμων καυσίμων.

Η παραγωγή ανανεώσιμου-πράσινου ντίζελ από τριγλυκερίδια μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους. Ο πρώτος αφορά στην υδρογονοεπεξεργασία αμιγών φυτικών ελαίων προς παραγωγή 100% ανανεώσιμου καυσίμου και ο δεύτερος αφορά στην συν-επεξεργασία φυτικών ελαίων με πετρελαϊκής βάσης τροφοδοσίες, προς παραγωγή μέρους ανανεώσιμου καυσίμου. Σε ότι αφορά τον δεύτερο τρόπο της συνεπεξεργασίας φυτικών ελαίων με πετρελαϊκής βάσης τροφοδοσίες, αυτός είναι πολύ οικονομικός με μικρό κόστος επένδυσης καθώς χρησιμοποιούνται ήδη υπάρχουσες διύλιστήριακές εγκαταστάσεις. Το προϊόν μεταφέρεται μέσω των ίδιων αγωγών που χρησιμοποιούνται για τη διανομή του πετρελαϊκού ντίζελ.

### 1.5.3 Μηχανισμός αντίδρασης

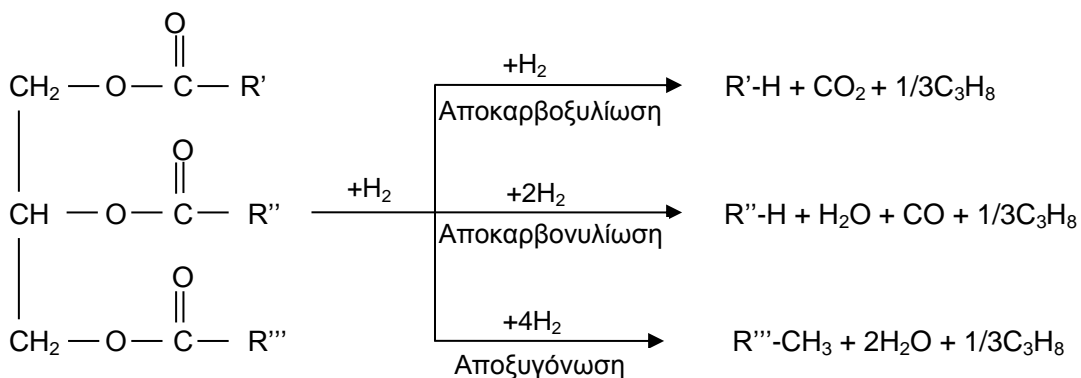
Όπως προαναφέρθηκε τα τριγλυκερίδια των φυτικών ελαίων στο μεγαλύτερο ποσοστό τους αποτελούνται από ευθύγραμμες, κορεσμένες ή ακόρεστες, πλευρικές αλυσίδες λιπαρών οξέων με αριθμό ατόμων άνθρακα 14-22. Εφόσον αυτές οι ευθύγραμμες πλευρικές αλυσίδες των λιπαρών οξέων μπορούν να διαχωριστούν και να αποδεσμευτούν από το μόριο της



γλυκερόλης που τα συνδέει τότε μπορεί να παραχθεί υγρό προϊόν με μήκος και δομή ανθρακικής αλυσίδας συμβατών με το πετρελαϊκό ντίζελ.

Αυτή η διάσπαση των πλευρικών αλυσίδων των λιπαρών οξέων από το μόριο της γλυκερόλης γίνεται με την καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία των φυτικών ελαίων σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες, προς απομάκρυνση του ετεροατόμου του Ο.

Ο μηχανισμός αντίδρασης περιλαμβάνει αρχικά την υδρογόνωση των ακόρεστων δεσμών των πλευρικών αλυσίδων των λιπαρών οξέων, και στην συνέχεια την υδρογονοαποξυγόνωση των τριγλυκεριδίων. Η υδρογονοαποξυγόνωση των τριγλυκεριδίων γίνεται μέσω τριών μονοπατιών. Το μονοπάτι της αποκαρβοξυλίωσης, το μονοπάτι της αποκαρβονυλίωσης και το μονοπάτι της αποξυγόνωσης (αφυδάτωση/υδρογόνωση). Στο παρακάτω Σχήμα 1.11 δίνονται τα τρία μονοπάτια αποξυγόνωσης του τριγλυκεριδίου. Κατά την διάσπαση του φυτικού ελαίου έχει αναφερθεί ότι σχηματίζονται ενδιάμεσα προϊόντα κυρίως μονογλυκερίδια, διγλυκερίδια και καρβοξυλικά οξέα (Huber et al. (2007)).



Σχήμα 1.11. Μονοπάτια υδρογονοαποξυγόνωσης τριγλυκεριδίου.

Κατά την αποξυγόνωση (αφυδάτωση/υδρογόνωση) παράγεται κανονικό αλκάνιο με αριθμό ατόμων άνθρακα ίδιο με αυτόν του μητρικού λιπαρού οξέος, ενώ κατά την αποκαρβονυλίωση και αποκαρβοξυλίωση παράγεται κανονικό αλκάνιο με αριθμό ατόμων άνθρακα κατά ένα λιγότερο από αυτόν του μητρικού λιπαρού οξέος. Ο λόγος των αλκανίων με διαφορετικά άτομα C καθορίζει την εκλεκτικότητα στα μονοπάτια της αποξυγόνωσης και αποκαρβοξυλίωσης/αποκαρβονυλίωσης. Τα παραγόμενα αλκάνια σε υψηλότερες θερμοκρασίες μπορούν να ισομεριστούν ή να διασπαστούν παράγοντας ισομερισμένα ή ελαφρύτερα αντίστοιχα αλκάνια.

Το λιγότερο απαιτητικό μονοπάτι σε κατανάλωση  $\text{H}_2$  είναι η αποκαρβοξυλίωση κατά την οποία για την υδρογονοαποξυγόνωση ενός κορεσμένου τριγλυκεριδίου απαιτούνται 3 μόρια  $\text{H}_2$ , ενώ το περισσότερο απαιτητικό είναι η αποξυγόνωση κατά την οποία απαιτείται 4πλάσια ποσότητα σε  $\text{H}_2$  (12 μόρια  $\text{H}_2$  ανά μόριο τριγλυκεριδίου). Φυσικά, φυτικά έλαια με περισσότερα ακόρεστα τριγλυκερίδια απαιτούν περισσότερο  $\text{H}_2$  για την αρχική τους υδρογόνωση.

Ως αέρια προϊόντα παράγονται  $\text{C}_3\text{H}_8$  (και από τα τρία μονοπάτια),  $\text{H}_2\text{O}$  (από τα μονοπάτια της αποκαρβονυλίωσης και αποξυγόνωσης),  $\text{CO}_2$  (από το μονοπάτι αποκαρβοξυλίωσης) και  $\text{CO}$  (από το μονοπάτι αποκαρβονυλίωσης). Στην αέρια φάση πραγματοποιούνται επίσης αντιδράσεις του  $\text{CO}$  και του  $\text{CO}_2$  με το  $\text{H}_2$  όπως η μεθανοποίηση και η αντίδραση μετατόπισης (WGS), που αυξάνουν την κατανάλωση  $\text{H}_2$ . Η αντίδραση μετατόπισης καθιστά δύσκολο να εξακριβωθεί ποιο ποσό από τα  $\text{CO}$  και  $\text{CO}_2$  παράγεται από τις αντιδράσεις αποκαρβονυλίωσης και αποκαρβοξυλίωσης.

### 1.5.4 Υδρογονοεπεξεργασία αμιγών φυτικών ελαίων

Σε μελέτες που αφορούν επεξεργασία αμιγών φυτικών ελαίων έχουν μελετηθεί φυτικά έλαια όπως ηλιέλαιο (Huber et al. (2007), Kikhtyanin et al. (2010), Mikulec et al.(2010), Toth et al. (2011a), Toth et al. (2011b)), κραμβέλαιο (Kubicka et al. (2009), Mikulec et al. (2010), Kubicka and Kaluza (2010), Sotelo-Boyas et al.(2011), Hancsok et al. (2011)), φοινικέλαιο (Mikulec et al. (2010), Liu et al. (2013), Satyarathi et al. (2014)), σογιέλαιο (Veriansyah et al. (2011), Wang et al. (2014)). Επίσης έχουν μελετηθεί μη βρώσιμα έλαια όπως *jatropha* (Liu et al. (2012), Chen et al. (2013), Herskowitz et al. (2013)) αλλά και απόβλητα έλαια (Guzman et al. (2010), Bezergianni et al. (2010), Toba et al. (2011), Tiwari et al. (2011), Rana et al. (2013), Nava et al. (2009)).

Οι καταλύτες που περισσότερο έχουν μελετηθεί είναι θειωμένοι καταλύτες, όπως θειωμένοι καταλύτες NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Huber et al. (2007), Guzman et al. (2010), Mikulec et al.(2010), Kubicka and Kaluza (2010), Tiwari et al. (2011), Toba et al. (2011), Toth et al. (2011a), Toth et al. (2011b), Veriansyah et al. (2011), Sotelo-Boyas et al.(2011), Rana et al. (2013), Satyarathi et al. (2014)), θειωμένοι καταλύτες NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mikulec et al.(2010), Toba et al. (2011)), θειωμένοι καταλύτες CoMo σε φορέα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Kubicka et al. (2009), Toba et al. (2011), Veriansyah et al. (2011)), σε φορέα MCM-41 (Kubicka et al. (2010), και σε φορείς SBA-16, DMS-1 και HMS (Nava et al. (2009)).

Επίσης μελετήθηκαν μη θειωμένοι καταλύτες Ni όπως NiMo,P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hancsok et al. (2011)), NiMoCe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Liu et al. (2012)), καθώς και καταλύτες Ni σε φορείς SAPO-11 (Liu et al. (2013), Wang et al. (2014)), ZSM-22 (Wang et al. (2014)) και ZSM-23 (Wang et al. (2014)).

Η λίστα των καταλυτών περιλαμβάνει και καταλύτες ευγενών μετάλλων. Καταλύτες Pt σε φορείς Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Veriansyah et al. (2011)), H-Y, H-ZSM-5 (Sotelo-Boyas et al. (2011)) και SAPO-11 (Chen et al. (2013), Herskowitz et al. (2013)). Καταλύτες Pd σε φορείς SAPO-31 (Kikhtyanin et al. (2010)) και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Veriansyah et al. (2011)), και καταλύτες Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Veriansyah et al. (2011)).

Οι Kubicka and Kaluza (2010) διεξήγαγαν πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας κραμβελαίου με θειωμένους καταλύτες Ni, Mo και NiMo σε φορέα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και συνθήκες πίεσης 35 bar θερμοκρασίας 260-280 °C, και χρόνους χώρου 0.25-4 h<sup>-1</sup>. Περισσότερο δραστήριος ήταν ο καταλύτης NiMo με τον οποίο για θερμοκρασίας 280 °C απαιτούνται ταχύτητες χώρου μικρότερες από 2 h<sup>-1</sup> για πλήρη μετατροπή του ελαίου. Ο καταλύτης Ni ακολουθούσε αποκλειστικά το μονοπάτι της αποκαρβοξυλίωσης, ο καταλύτης Mo ακολουθούσε αποκλειστικά το μονοπάτι αποξυγόνωσης, ενώ ο NiMo ακολουθούσε και τα δυο μονοπάτια.

Γενικά κατά την υδρογονοεπεξεργασία αμιγών φυτικών ελαίων έχει αναφερθεί ότι η εκλεκτικότητα στα μονοπάτια αποκαρβονυλίωσης/αποκαρβοξυλίωσης αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας (Huber et al. (2007), Kubicka et al. (2009), Kikhtyanin et al. (2010), Mikulec et al.(2010)), το αντίθετο ωστόσο διαπίστωσαν οι Liu et al. (2013) σε καταλύτη Ni/SAPO.

Οι Veriansyah et al. (2011) διεξήγαγαν πειράματα σογιέλαιου σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου με πίεση υδρογόνου 92 bar, θερμοκρασία 400 °C, λόγο μαζών καταλύτη/ελαίου 0.044. Τα κυρίαρχα μονοπάτια για τους καταλύτες Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Pd//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ήταν εκείνα της αποκαρβοξυλίωσης/αποκαρβονυλίωσης, ενώ για καταλύτες Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και τους θειωμένους καταλύτες NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> το κυρίαρχο μονοπάτι ήταν εκείνο της αποξυγόνωσης. Μικρά ποσοστά υδρογονοδιάσπασης αναφέρθηκαν με μέγιστο ποσοστό 11% με τον CoMo.

Το πράσινο ντίζελ που λαμβάνεται από αποξυγόνωση αμιγών φυτικών ελαίων αποτελείται κυρίως από κανονικές παραφίνες οι οποίες χαρακτηρίζονται από όχι ικανοποιητικές ιδιότητες ψυχρής ροής. Ως εκ τούτου, η ποιότητά τους της πρέπει να ενισχυθούν φέρνοντας το μέσω

μιας δεύτερης διαδικασίας κατά την οποία λαμβάνει χώρα εκλεκτικός ισομερισμός και διάσπαση με χρήση όξινων καταλυτών. Με αυτή τη διαδικασία, δεν βελτιώνεται μόνο η ποιότητα του παραγόμενου ανανεώσιμου ντίζελ αλλά παράγονται και ανανεώσιμα καύσιμα αεριωθούμενων. (Sotelo-Boyas et al. (2012))

Οι μικροπορώδεις πυριτοαργιλοφωσφορικοί φορείς (SAPO) έχει αναφερθεί ότι κατέχουν όξινες θέσεις με εξαιρετικά υψηλή εκλεκτικότητα σε ισομερισμό (Kikhtyanin et al. (2010), Liu et al. (2013), Herskowitz et al. (2013), Wang et al. (2014)). Σε αυτήν την περίπτωση, ήταν δυνατό να ληφθούν ισομερισμένες παραφίνες στην περιοχή του ντίζελ με έναν μόνο τύπο καταλύτη, το οποίο είναι επιθυμητό σε βιομηχανική κλίμακα λόγω οικονομικότητας.

Τα τελευταία χρόνια πολλές εταιρείες έδειξαν ενδιαφέρον για παραγωγή ανανεώσιμου ντίζελ με υδρογονοεπεξεργασία φυτικών ελαίων ή ζωικών λιπών και πλέον έχει βρει εμπορική εφαρμογή. Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται οι σημαντικότερες εμπορικές εφαρμογές.

Πίνακας 1.2. Κύριες εμπορικές τεχνολογίες για παραγωγή ανανεώσιμων καυσίμων από ζωικά λίπη και φυτικά έλαια (Sotelo-Boyas et al. (2012)).

Τεχνολογία	Διεργασία	Τροφοδοσία	Προϊόν
UOP/Eni (Ecofining process)	Υδρογονοεπεξεργασία και ισομερισμός	φυτικά έλαια, απόβλητα μαγειρικά έλαια	Ανανεώσιμο ντίζελ και καύσιμο αεριωθούμενων
Haldor Topsoe	Υδρογονοεπεξεργασία	ταλλέλαιο	Ανανεώσιμο ντίζελ και καύσιμο αεριωθούμενων
The Neste Oil. (NExBTL process)	Υδρογονοεπεξεργασία	Φοινικέλαιο, απόβλητα ζωικά λίπη	Ανανεώσιμο ντίζελ και καύσιμο αεριωθούμενων
Tyson Foods Inc. and Syntroleum Corporation	Υδρογονοεπεξεργασία	ζωικό λίπος (λίπος βοδινού, χοιρινού, κοτόπουλου)	Ανανεώσιμο ντίζελ και καύσιμο αεριωθούμενων
Valero Energy Corporation	Υδρογονοεπεξεργασία και ισομερισμός	Χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια, ζωικά λίπη	Ανανεώσιμο ντίζελ
ConocoPhillips	Υδρογονοεπεξεργασία	Ζωικά λίπη και φυτικά έλαια (π.χ. σογιέλαιο, έλαιο κουκούσιών)	Ανανεώσιμο ντίζελ
Toyota Motor Corporation, Hino Motors, Nippon Oil Corporation.	Υδρογονοεπεξεργασία	Φυτικά έλαια	Ανανεώσιμο ντίζελ

### 1.5.5 Συνεπεξεργασία φυτικού ελαίου και πετρελαϊκής βάσης τροφοδοσιών

Στις μελέτες που αφορούν την συνεπεξεργασία φυτικών ελαίων με αερίελαια χρησιμοποιούνται συμβατικοί θειωμένοι καταλύτες NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ενώ έχουν αναφερθεί και καταλύτες NiW/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Στον Πίνακα 1.3 δίνονται συνοπτικά οι συμβατικοί καταλύτες, οι τροφοδοσίες και οι συνθήκες οι οποίες μελετήθηκαν σε διάφορες εργασίες που αφορούν στην συνεπεξεργασία πετρελαϊκών κλασμάτων με φυτικά έλαια.

Πίνακας 1.3. Μελέτες συνεπεξεργασίας πετρελαϊκών κλασμάτων με φυτικά έλαια.

	Καταλύτης	Τροφοδοσία	Σύσταση φυτικό έλαιο κ.β.	P (bar)	T (°C)	WHSV-LHSV (h <sup>-1</sup> )	G/L (NI/I)
Sebos et al. (2009)	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ντίζελ/βαμβακέλαιο	10%	30	305-345	5-25	150-800
Walendziewski et al. (2009)	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LGO/ελαιοκράμβη	10-20%	30-50	320-380	2	500
Hancsok et al. (2011)	NiMo,P/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GO/ελαιοκράμβη	5-50%	40-60	330-380	1.5-3	400-800
Donis et al. (2010)	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GO/ελαιοκράμβη	15-25	45	350	1.5	250-500
Vonortas et al. (2012)	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GO/φοινικέλαιο	5-10%	33	330-365	0.85-1.4	300-500
Vonortas et al. (2014)	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GO/φοινικέλαιο	5-30%	33	310-350	0.85-1.4	300-500
Huber et al. (2007)	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HVO/ηλιέλαιο	50-50%	50	300-450	5.2	1600
Toth et al. (2011a)	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GO/ηλιέλαιο	5-25%	60-80	300-380	1	600
Toth et al. (2011b)	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GO(DBT)/ηλιέλαιο	5-25%	80	320-380	1	600
Sankaranarayanan et al. (2011)	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BEA	SRGO/ηλιέλαιο	20-40	30-60	320-350	1-4	500
Rana et al. (2013)	NiW/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GO/Soya	10-40%	50	340-380	2-4	500
Tiwari et al. (2011)	NiW/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GO/Soya	10-25%	50	340-380	2-4	1500
Satyarthi et al. (2014)	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SRD/Jatropha	10-50%	50	300	1.2	N/A
Kumar et al. (2010)	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GO/Jatropha	5-10%	50	340-380	1-2	1500

Εκτός από τις παραπάνω μελέτες υδρογονοεπεξεργασίας με συμβατικούς καταλύτες σε μέσες τιμές πίεσης, μερικοί ερευνητές έχουν μελετήσει την συνεπεξεργασία VGO/φυτικού ελαίου με χρήση καταλυτών υδρογονοδιάσπασης σε υψηλές πιέσεις (70-180 bar) και θερμοκρασίες (350-420 °C) για την αναβάθμιση μιγμάτων φυτικών ελαίων και πετρελαϊκών κλασμάτων (Bezergianni et al. (2009), Lappas et al. (2009), Simacek and Kubicka (2010)) προς παραγωγή και ελαφρύτερων υδρογονανθράκων εκτός από ντίζελ. Οι Bezergianni et al. (2009) διερεύνησαν την συνεπεξεργασία του ηλιέλαιου και πετρελαϊκού κλάματος VGO μελετώντας διαφορετικούς καταλύτες υδρογονοδιάσπασης με διαφορετικές οξύτητες. Η αναλογία ντίζελ/βενζίνης στο προϊόν θα μπορούσε να ρυθμιστεί με βάση τον καταλύτη που χρησιμοποιείται. Ο τύπος του καταλύτη και οι συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας είναι ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες για τον προσδιορισμό της απόδοσης και τη σύνθεση των υγρών προϊόντων, όπως νάφθα (C5-C10), καύσιμο αεριωθούμενων (Jet fuel) (C11-C13), και ντίζελ (C14-C20). Η θερμοκρασία επεξεργασίας επίσης παίζει σημαντικό ρόλο (Simacek and Kubicka (2010)). Υψηλές θερμοκρασίες και χρήση ισχυρά όξινων καταλυτών (υδρογονοδιάσπασης) αυξάνουν την εκλεκτικότητα σε παραγωγή νάφθα, ενώ ενδιάμεσες θερμοκρασίες και χρήση καταλύτη ήπιας υδρογονοδιάσπασης θα οδηγήσει στην παραγωγή κυρίως ντίζελ.

Όλοι οι ερευνητές αναφέρουν ότι στις μελετώμενες συνθήκες ή σε κάποιο εύρος αυτών ότι η μετατροπή του φυτικού ελαίου είναι πλήρης. Οι συνθήκες αυτές εξαρτώνται και από την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο (Toth et al. (2011a)).

Γενικά αναφέρεται ότι στις μελετώμενες συνθήκες των παραπάνω εργασιών ο ρυθμός υδρογονοαποξυγόνωσης του φυτικού ελαίου είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό

υδρογονοαποθείωσης. Οι Kumar et al. (2010) αναφέρουν ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες η υδρογονοαποθείωση είναι πολύ πιο γρήγορη από την αποξυγόνωση των τριγλυκεριδίων.

Οι Toth et al. (2011b) διαπίστωσαν ότι η μετατροπή του φυτικού ελαίου ήταν πλήρης και δεν επηρεάστηκε από την συγκέντρωση του οργανικού θείου στην τροφοδοσία.

Οι Sebos et al. (2009) συμπέραναν ότι η αποξυγόνωση του φυτικού ελαίου σε ανανεώσιμο ντίζελ ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης ως προς την περιεκτικότητα σε εστέρες με ενέργεια ενεργοποίησης 111 kJ/mol. Επίσης στις μελετώμενες συνθήκες πίεσης  $P=30$  bar, θερμοκρασίας  $T=305-345$  °C με περιεκτικότητα τροφοδοσίας 10% κ.β. βαμβακελαίου σε διαλύτη αποθειωμένου ντίζελ η μετατροπή του φυτικού ελαίου ήταν πλήρης για ταχύτητες χώρου μικρότερες από  $5\text{ h}^{-1}$ .

Οι Huber et al. (2007) διαπίστωσαν η απόδοση σε αλκάνια ευθείας αλυσίδας αυξήθηκε όταν το ηλιέλαιο αναμείχθηκε με το HVO, δείχνοντας ότι η αραίωση με HVO μπορεί να βελτιώσει τη χημεία της αντίδρασης.

Οι Donis et al. (2010) αναφέρουν ότι η παρουσία του φυτικού ελαίου αυξάνει την ειδική υδρογονοκατανάλωση η οποία αυξήθηκε από 47NI/l για το αμιγές αεριέλαιο σε 83 για την τροφοδοσία με περιεκτικότητα 15% σε φυτικό έλαιο και 107 αντίστοιχα για την περιεκτικότητα 25%.

Κάποιοι ερευνητές αναφέρουν αντιδράσεις υδρογονοδιάσπασης και ισομερίωσης σε υψηλές θερμοκρασίες επεξεργασίας (Huber et al. (2007), Kumar et al. (2010), Tiwari et al. (2011), Toth et al. (2011b), Rana et al. (2013)). Οι Huber et al. (2007) αναφέρουν ότι σε καταλύτη NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αρχικά με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η απόδοση σε ευθύγραμμες ανθρακικές αλυσίδες αλκανίων C15-C18, ωστόσο σε υψηλότερες θερμοκρασίες (>350 °C) όπου η μετατροπή του φυτικού ελαίου είναι πλήρης, με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οι αντιδράσεις υδρογονοδιάσπασης και ισομερίωσης μειώνουν την απόδοση σε ευθύγραμμο αλκάνια n-C15-C18 στο τελικό προϊόν. Τα παραγόμενα οργανικά οξέα μπορούν να ευνοήσουν τις αντιδράσεις ισομερίωσης και υδρογονοδιάσπασης. Μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε αντιδράσεις υδρογονοδιάσπασης εμφανίζουν οι καταλύτες NiW σε μεσοπορώδη φορέα SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> λόγω μεγαλύτερης οξύτητας του φορέα (Tiwari et al. (2011), Rana et al. (2013)). Οι Tiwari et al. (2011) αναφέρουν ότι σε καταλύτη NiMo υποστηριγμένο σε μεσοπορώδη φορέα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και στο εύρος των μελετώμενων θερμοκρασιών η απόδοση σε ελαφρύτερα κλάσματα κηροζίνης ήταν μικρότερη από 10%, ωστόσο στον καταλύτη NiW/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> η απόδοση σε ελαφρύτερα κλάσματα ήταν πολύ μεγαλύτερη 50-85%. Όμοια οι Rana et al. (2013) αναφέρουν ότι η απόδοση σε κηροζίνη έφτανε το 30-35%, και ότι με αύξηση της περιεκτικότητας σε φυτικό έλαιο αυξάνεται η απόδοση σε ντίζελ (C15-C18) λόγω της μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε αυτά.

#### 1.5.5.1 Επίδραση συνεπεξεργασίας στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος

Κατά την συνεπεξεργασία πετρελαϊκών κλασμάτων με φυτικά έλαια έχει αναφερθεί ότι το τελικό προϊόν εμφάνισε μεγαλύτερο αριθμό κετανίου (Sebos et al. (2009), Donis et al. (2010), Kumar et al. (2010), Hancsok et al. (2011), Rana et al. (2013)) και αυξημένες ιδιότητες ψυχρής ροής (Walendziewski et al. (2009), Donis et al. (2010), Toth et al. (2011a)) λόγω των παραγόμενων κανονικών παραφινών. Οι ιδιότητες ψυχρής ροής αυξάνονται με αύξηση της περιεκτικότητας της τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο (Satyarthi et al. (2014)).

Οι Toth et al. (2011a) αναφέρουν ότι οι ιδιότητες ψυχρής ροής μειώνονται με αύξηση της θερμοκρασίας επεξεργασίας και έτσι σε θερμοκρασίες 360-380 °C προσεγγίζουν τις τιμές του τελικού προϊόντος που προκύπτει από υδρογονοεπεξεργασία αμιγούς αεριελαίου. Οι Toth et al. (2011b) αναφέρουν ότι σε θερμοκρασίες υδρογονοεπεξεργασίας 340-380 °C και

περιεκτικότητες φυτικού ελαίου στην τροφοδοσία 10-20% κ.β. το τελικό προϊόν πληρούσε τις προδιαγραφές του προτύπου για καλοκαιρινή ποιότητα ντίζελ, ωστόσο ισομερίωση του προϊόντος θα αύξανε την απόδοσή του στις ιδιότητες ψυχρής ροής. Οι ίδιοι αναφέρουν ότι αύξηση της περιεκτικότητας της τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο μείωσε το αρωματικό περιεχόμενο αρωματικών.

Οι Sebos et al. (2009) αναφέρουν ότι κατά την υδρογονοεπεξεργασία φοινικέλαιου με αποθειωμένο ντίζελ σε περιεκτικότητες 10% κ.β. σε φυτικό έλαιο, η πυκνότητα το σημείο θόλωσης και η καμπύλη απόσταξης δεν μεταβλήθηκαν.

Σε διάφορες εργασίες έχουν επίσης αναφερθεί συνθήκες που απαιτούνται για παραγωγή τελικού προϊόντος με συγκέντρωση θείου μικρότερη από 10 ppm, κατά την συνεπεξεργασία μιγμάτων πετρελαϊκών κλασμάτων με φυτικά έλαια. Οι Toth et al. (2011a) αναφέρουν για αερίλαιο με αρχική περιεκτικότητα σε θείο 10400 ppm και περιεκτικότητες φυτικού ελαίου μικρότερες από 15% κ.β. στο μίγμα τροφοδοσίας, για ταχύτητα χώρου  $1 \text{ h}^{-1}$  απαιτούνται συνθήκες πίεσης 80 bar, και θερμοκρασία 380 °C. Οι Toth et al. (2011b) αναφέρουν ότι για αερίλαιο με αρχική περιεκτικότητα σε θείο 10000 ppm (DBT) και ταχύτητα χώρου  $1 \text{ h}^{-1}$  απαιτείται πίεση 80 bar και θερμοκρασία 340 °C για αμιγές αερίλαιο, 360 °C για περιεκτικότητα 10% κ.β. φυτικού ελαίου, και 380 °C για περιεκτικότητα 20% κ.β. σε φυτικό έλαιο. Οι Hancsok et al. (2011) αναφέρουν ότι στα μίγματα με χρήση αεριοελαίου περιεκτικότητας 9500 ppm σε θείο απαιτούνται συνθήκες  $T=350-360 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P=50-60 \text{ bar}$  και  $LHSV=1.5-3.0 \text{ h}^{-1}$ .

### 1.5.5.2 Εκλεκτικότητα στα μονοπάτια μετατροπής του φυτικού ελαίου

Η εκλεκτικότητα στα μονοπάτια της αποξυγόνωσης του περιεχόμενου στην τροφοδοσία φυτικού ελαίου εξαρτάται από τον καταλύτη και από τις συνθήκες επεξεργασίας. Επιπλέον διάκριση των μονοπατιών αποκαρβοξυλίωσης και αποκαρβονυλίωσης δεν είναι πολλές φορές εφικτή λόγω της γρήγορης ισορροπίας της αντίδρασης μετατόπισης (WGS).

Οι Tiwari et al. (2011) και Rana et al. (2013) αναφέρουν ότι σε καταλύτη  $\text{NiW/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ευνοούνται περισσότερο τα μονοπάτια αποκαρβονυλίωσης και αποκαρβοξυλίωσης σε σχέση με το μονοπάτι της αποξυγόνωσης.

Οι Hancsok et al. (2011) χρησιμοποιώντας καταλύτη  $\text{NiMo,P/Al}_2\text{O}_3$  διαπίστωσαν ότι στις μελετώμενες συνθήκες το μονοπάτι της αποξυγόνωσης (υδρογόνωση/αφυδάτωση) είναι το κυρίαρχο για τη μετατροπή του φυτικού ελαίου.

Οι Satyarathi et al. (2014) αναφέρουν ότι στον εμπορικό καταλύτη  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  και στις μελετώμενες συνθήκες το μονοπάτι της αποξυγόνωσης εμφάνισε μεγάλη εκλεκτικότητα, με τον λόγο προϊόντων C17/C18 ίσο προς 0.5. Οι ίδιοι αναφέρουν ότι στον εργαστηριακό καταλύτη  $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$  το μονοπάτι της αποκαρβοξυλίωσης και αποκαρβονυλίωσης ήταν πιο προωθημένο (λόγος προϊόντων C17/C18 ίσο προς 1.3), συμφωνώντας με τους Donis et al. (2010) οι οποίοι στη μελέτη τους με καταλύτη  $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ , αναφέρουν ότι η πλειοψηφία των τριγλυκεριδίων (66-74%) μετατρέπεται μέσω του μονοπατιού της αποκαρβοξυλίωσης.

Αντίθετα με τους Satyarathi et al. (2014), οι Vonortas et al. (2012) διεξάγοντας πειράματα με καταλύτη  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ , προσδιόρισαν ότι το μεγαλύτερο μέρος των περιεχόμενων τριγλυκεριδίων στην τροφοδοσία (62%) ακολουθούσαν το μονοπάτι της αποκαρβοξυλίωσης και αποκαρβονυλίωσης.

Σε άλλες μελέτες σχετικές με καταλύτη  $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$  και σε αντίθεση με τους Donis et al. (2010) και Satyarathi et al. (2014), οι Sankaranarayanan et al. (2011), Tiwari et al. (2011), Rana et al. (2013) και Vonortas et al. (2014) διαπίστωσαν μεγαλύτερη εκλεκτικότητα στο μονοπάτι της

αποξυγόνωσης (υδρογόνωση/αφυδάτωση) στις μελετώμενες συνθήκες σε σχέση με τα μονοπάτια αποκαρβοξυλίωσης/αποκαρβονυλίωσης.

Σχετικά με την επίδραση της περιεκτικότητας του φυτικού ελαίου στην εκλεκτικότητα, οι Rana et al. (2013) αναφέρουν σε καταλύτη NiW/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> διαπίστωσαν ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε φυτικό έλαιο ευνοεί τα μονοπάτια αποκαρβονυλίωσης και αποκαρβοξυλίωσης, ενώ αντίθετα με τον καταλύτη NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> το μονοπάτι της αποξυγόνωσης (υδρογόνωση/αφυδάτωση) ευνοείται ακόμα περισσότερο με αύξηση της περιεκτικότητας σε έλαιο Soya. Διαφορετικές ωστόσο ήταν οι διαπιστώσεις των Huber et al. (2007) που σύμφωνα με την μελέτη τους σε καταλύτη NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> η εκλεκτικότητα στα προϊόντα της αποκαρβονυλίωσης και αποκαρβοξυλίωσης αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ηλιέλαιο. Οι Sankaranarayanan et al. (2011) από την άλλη πλευρά δουλεύοντας με μικρότερο εύρος περιεκτικότητας ηλιέλαιου και σε καταλύτη NiMo συμπέραναν ότι η περιεκτικότητα του φυτικού ελαίου δεν επηρεάζει την εκλεκτικότητα υδρογονοαποξυγόνωσης του φυτικού ελαίου, μικρές μόνο διαφορές αναφέρθηκαν για τον μικρότερο χρόνο χώρου.

Οι Huber et al. (2007), Sankaranarayanan et al. (2011) και Tiwari et al. (2011) αναφέρουν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί τα μονοπάτια της αποκαρβοξυλίωσης/αποκαρβονυλίωσης. Οι Sankaranarayanan et al. (2011) επίσης διαπίστωσαν ότι η αύξηση του χρόνου χώρου ευνόησε τα μονοπάτια αποκαρβονυλίωσης και αποκαρβοξυλίωσης. Η ενσωμάτωση του ζεόλιθου Beta στον καταλύτη NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οδήγησε σε αύξηση της δραστηριότητας του καταλύτη στην μετατροπή του ελαίου ευνοώντας περισσότερο το μονοπάτι της αποξυγόνωσης.

### 1.5.5.3 Επίδραση φυτικού ελαίου στην υδρογονοαποθείωση

Η επίδραση του φυτικού ελαίου και της περιεκτικότητάς του είναι διαφορετική στους καταλύτες NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Οι Vonortas et al. (2012) αναφέρουν ότι σε καταλύτη CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> η παρουσία του φυτικού ελαίου οδήγησε σε μία μείωση του ρυθμού αποθείωσης του αεριοελαίου, ωστόσο σε εύρος περιεκτικότητας 5-10% αύξηση της περιεκτικότητας δεν οδήγησε σε περαιτέρω μείωση του ρυθμού υδρογονοαποθείωσης. Όμοια οι Satyarathi et al. (2014) διαπίστωσαν ότι σε καταλύτη CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> η παρουσία του φυτικού ελαίου στην τροφοδοσία οδήγησε σε μία μείωση του ρυθμού αποθείωσης.

Οι περισσότερες μελέτες συνεπεξεργασίας με καταλύτη NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και NiW/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αναφέρουν ότι στις μελετώμενες συνθήκες και περιεκτικότητες φυτικού ελαίου στην τροφοδοσία η παρουσία του φυτικού ελαίου δεν μειώνει τον ρυθμό υδρογονοαποθείωσης και επομένως σε αυτόν τον καταλύτη η υδρογονοαποξυγόνωση δεν δρα ανταγωνιστικά με την υδρογονοαποθείωση. (Huber et al. (2007), Donis et al. (2010), Kumar et al. (2010), Tiwari et al. (2011), Rana et al. (2013), Vonortas et al. (2014)). Μάλιστα πολλοί είναι εκείνοι που παρατήρησαν μια μικρή αύξηση του ρυθμού υδρογονοαποθείωσης με την αύξηση της περιεκτικότητας σε φυτικό έλαιο, την οποία και απέδωσαν στην αραίωση της τροφοδοσίας του πετρελαϊκού κλάσματος λόγω της παρουσίας του φυτικού ελαίου (Kumar et al. (2010), Donis et al. (2010), Rana et al. (2013)). Οι Kumar et al. (2010) επίσης αναφέρουν ότι η αύξηση στον ρυθμό υδρογονοαποθείωσης με την περιεκτικότητα τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο Jatropha, οφείλεται κατά ένα μέρος στην αύξηση της οξύτητας του μίγματος λόγω της οξύτητας του ελαίου που θα μπορούσε να ευνοήσει την αντίδραση HDS.

Οι Toth et al. (2011a) και Satyarathi et al. (2014) στις μελέτες τους με καταλύτη NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αναφέρουν ότι η ανασχετική ή μη δράση του φυτικού ελαίου στην υδρογονοαποθείωση

εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε φυτικό έλαιο. Οι Toth et al. (2011a) διαπίστωσαν ότι η παρουσία του φυτικού ελαίου σε περιεκτικότητες έως 15% δεν επηρεάζει την συγκέντρωση θείου του τελικού προϊόντος, ωστόσο σε περιεκτικότητες φυτικού ελαίου 25% ο ρυθμός αποθείωσης μειώνεται. Αντίστοιχα οι Satyarthi et al. (2014) αναφέρουν ότι για περιεκτικότητες φυτικού ελαίου έως 40% κ.β. η περιεκτικότητα του τελικού προϊόντος σε θείο μειώνεται με αύξηση της περιεκτικότητας του φυτικού ελαίου, ωστόσο για τροφοδοσίες με μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε φυτικό έλαιο ο ρυθμός υδρογονοαποθείωσης μειώνεται.

Αντίθετα οι Toth et al. (2011b) διεξάγοντας πειράματα συνεπεξεργασίας σε καταλύτη NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με τροφοδοσία στην οποία η πηγή οργανικού θείου ήταν η ένωση DBT, αναφέρουν την ανασχετική δράση του φυτικού ελαίου στην υδρογονοαποθείωση του DBT λόγω ανταγωνιστικής ρόφησης των οξυγονούχων ενώσεων στα ενεργά κέντρα της υδρογονοαποθείωσης. Μάλιστα διαπίστωσαν ότι η επίδραση του φυτικού ελαίου στο οργανικό θείο του τελικού προϊόντος είναι μεγαλύτερη σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις θείου στην τροφοδοσία.

Οι Vonortas et al. (2014) αναφέρουν ότι ο λόγος της διαφορετικής επίδρασης του φυτικού ελαίου στους δύο θειωμένους καταλύτες CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οφείλεται στην ανταγωνιστική ρόφηση των οξυγονούχων και θειούχων ενώσεων στα ενεργά κέντρα της άμεσης υδρογονόλυσης (DDS) που αποτελεί το κύριο μονοπάτι υδρογονοαποθείωσης στον CoMo σε αντίθεση με το NiMo που ακολουθεί περισσότερο το μονοπάτι της υδρογόνωσης/υδρογονόλυσης (HYD).

Οι Egeberg et al. αναφέρουν ότι η παρουσία του CO μειώνει τον ρυθμό υδρογονοαποθείωσης στον καταλύτη CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ενώ η επίδρασή του στον καταλύτη NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι από μικρή έως αμελητέα. Κάνουν λόγο για ανασταλτική δράση του CO και μείωση στην δραστικότητα υδρογονοαποθείωσης στον καταλύτη CoMo λόγω της ανταγωνιστικής προσρόφησης του στα ενεργά κέντρα, και όχι για μόνιμη αποδραστικοποίηση καθώς όταν το CO αφαιρείται από το αέριο ή αντίστοιχα όταν το φυτικό έλαιο απομακρύνεται από την υγρή τροφοδοσία, η αρχική δραστηριότητα αποκαθίσταται.

#### **1.5.5.4 Επίδραση συνεπεξεργασίας στις λειτουργικές παραμέτρους του βιομηχανικού αντιδραστήρα**

Η αποξυγόνωση των τριγλυκεριδίων είναι μια εξώθερμη αντίδραση και πολύ πιο δραστική ιδιαίτερα σε σχέση με την υδρογονοαποθείωση δύσκολα αποθειούμενων ενώσεων θείου, οι οποίες πρέπει να απομακρυνθούν για την παραγωγή ντίζελ με περιεκτικότητα σε οργανικό θείο λιγότερο από 10 ppmw.

Το πρόβλημα στη βιομηχανική λειτουργία της συνεπεξεργασίας πετρελαϊκών κλασμάτων και φυτικών ελαίων τυπικά δεν είναι η επίτευξη πλήρους μετατροπής των φυτικών ελαίων, αλλά ο έλεγχος των πολύ εξώθερμων αντιδράσεων υδρογονοαποξυγόνωσης των φυτικών ελαίων σε αδιαβατικούς αντιδραστήρες. Επίσης οι αντιδράσεις αποξυγόνωσης καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες υδρογόνου, και επομένως απαιτούνται υψηλότερες ροές υδρογόνου αλλά και ψυχρού αερίου στις ζώνες ψύξης ακόμη και κατά τη συν-επεξεργασία τροφοδοσιών με μικρή περιεκτικότητα σε φυτικό έλαιο. Η κατανάλωση H<sub>2</sub> επηρεάζονται από τον βαθμό ακορεστότητας των λιπαρών οξέων των τριγλυκεριδίων του φυτικού ελαίου, και την εκλεκτικότητα στα μονοπάτια υδρογονοαποξυγόνωσης τα οποία χαρακτηρίζονται από διαφορετικές απαιτήσεις σε H<sub>2</sub>. (Donnis et al. (2009), Egeberg et al.)

Η μεγαλύτερη κατανάλωση υδρογόνου σε συνδυασμό με τις υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να οδηγήσει σε επιταχυνόμενη απενεργοποίηση του καταλύτη. Ο έλεγχος των παραγόντων αυτών θα απαιτούσε τη χρήση κατάλληλων καταλυτών και μια προσεκτική επιλογή των



συνθηκών αντίδρασης. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατόν να επιτευχθεί η σταδιακή μετατροπή χωρίς να επηρεάζεται η διάρκεια του κύκλου καλύπτοντας τις τεχνικές προδιαγραφές του προϊόντος. (Egeberg et al.)

Σε αντίθεση με την υδρογονοεπεξεργασία συμβατικών πετρελαϊκών κλασμάτων, κατά την συνεπεξεργασία με φυτικά έλαια παράγονται υψηλές ποσότητες προπανίου, νερού, μονοξειδίου του άνθρακα, διοξειδίου του άνθρακα και μεθανίου. Αυτά τα αέρια πρέπει να απομακρυνθούν, είτε μέσω ενός χημικού μετασχηματισμού τους σε ένα στάδιο καθαρισμού με έκπλυση του αερίου σε αμίνη ή με αύξηση της ροής του αερίου καθαρισμού (purge gas). Το CO δεν μπορεί να απομακρυνθεί με έκπλυση του αερίου σε αμίνες, και επομένως απαιτείται άλλος τρόπος χημικού μετασχηματισμού του για την ανάκτηση του αερίου καθαρισμού, όπως π.χ. η μεθανίωσή του με υδρογόνο χρησιμοποιώντας έναν κατάλληλο καταλύτη. Εναλλακτικά, θα μπορούσε να αφαιρεθεί μαζί με άλλα συστατικά πρόσμειξης με ρόφηση μεταβλητής πίεσης (Tiwari et al. (2011)). Αν δεν γίνει σωστή διαχείριση, τα αέρια που σχηματίζονται θα μειώσουν την μερική πίεση του υδρογόνου, επηρεάζοντας την δραστηριότητα του καταλύτη. Επίσης η παρουσία των αερίων CO και CO<sub>2</sub> μπορεί να μειώσουν τα ρυθμούς των αντιδράσεων υδρογονοαποθείωσης λόγω ανταγωνιστικής προσρόφησης τους στα ενεργά κέντρα με τις θειούχες και αζωτούχες ενώσεις. Στην έξοδο του αντιδραστήρα, το νερό και το CO<sub>2</sub> μπορεί να σχηματίσουν ανθρακικό οξύ, για το οποίο πρέπει να γίνει σωστός χειρισμός για να αποφευχθεί αύξηση του ρυθμού διάβρωσης. (Egeberg et al.)

## **1.6 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΠΡΟΣΤΙΘΕΜΕΝΗΣ ΑΞΙΑΣ ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟ-ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΒΙΟ-ΕΛΑΙΟΥ**

Η προοδευτική εξάντληση των ορυκτών καυσίμων έχει οδηγήσει σε παγκόσμια ενεργειακή κρίση. Οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (GHG) από την καύση ορυκτών καυσίμων έχει καταστήσει την υπερθέρμανση του πλανήτη μια από τις μεγαλύτερες περιβαλλοντικές προκλήσεις στην ανθρώπινη ιστορία. Μία από τις πιο σημαντικές ανανεώσιμες πηγές στη γη αλλά και συγχρόνως η μόνη ανανεώσιμη πηγή που μπορεί να μετατραπεί σε υγρά καύσιμα, η βιομάζα, έχει λάβει πρόσφατα σημαντική προσοχή στην έρευνα ως εναλλακτική λύση των ορυκτών καυσίμων (Bu et al. (2012)).

Η βιοαιθανόλη και το βιοντίζελ, ως τα κύρια βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς, προέρχονται από βιομάζα ενώ κάποιες από αυτές τις πηγές είναι κατάλληλες για τρόφιμα. Τα μειονεκτήματα των βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς περιλαμβάνουν τον ανταγωνισμό στη χρήση γεωργικής γης για την παραγωγή τροφίμων. Αυτές οι τροφοδοσίες είναι σε ανταγωνισμό με τη βιομηχανία τροφίμων, και αυτό εγείρει ηθικά ζητήματα. Είναι σημαντικό τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς να προέρχονται από μη βρώσιμη βιομάζα. Το βασικό εμπόδιο στα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς είναι η αποδόμηση της βιομάζας, και ειδικότερα της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας. (He and Wang (2012))

Λιγνοκυτταρινούχα αποθέματα (άχυρο σίτου, άχυρο ρυζιού, άχυρο καλαμποκιού, βαγάσση ζαχαροκάλαμου κ.λπ.), μη βρώσιμες καλλιέργειες και το ξύλο αποτελούν ενεργειακές καλλιέργειες, οι οποίες μετατρέπονται σε δεύτερης γενιάς βιο-διύλιστήρια (Jacobson et al. (2013)).

Τα κύρια συστατικά της βιομάζας είναι η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη. Η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη αποτελούνται από πολύπλοκους πολυσακχαρίτες. Οι λιγνίνες είναι υποκατεστημένα ή μη φαινολικά άμορφα πολυμερή που αποτελούνται από μονάδες φαινυλπροπανίου, οι πρόδρομες ουσίες των οποίων είναι τρεις μονολιγνόλες

συμπεριλαμβανομένων π-κουμαρυλικών αλκοολών, κωνιφερυλικών αλκοολών, και σιναπυλικών αλκοολών.

Η παρουσία προσμείξεων (συμπεριλαμβανομένων της τέφρας, νερού και οξυγόνου), η μεταβολή στη χημική σύνθεση, και η χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα της βιομάζας απαιτούν την μετατροπή της σε μια πιο ομοιόμορφη και σταθερή δομή, μετά την οποία δευτερεύουσες διαδικασίες μετατροπής, θα την μετατρέψουν σε καύσιμα μεταφορών και χημικών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. (Jacobson et al. (2013))

Η κυτταρινούχα βιομάζα μπορεί να μετατραπεί σε καύσιμα μεταφορών μέσω τριών μεγάλων οδών: την παραγωγή αερίου σύνθεσης από την αεριοποίηση, παραγωγή βιο-ελαίων με πυρόλυση ή υγροποίηση και υδατικά διαλύματα σακχάρων με υδρόλυση (Huber et al. (2006)). Ωστόσο, αυτά είναι τα πρώτα βήματα στα μονοπάτια προς την παραγωγή καυσίμων μεταφορών, αναβάθμιση προϊόντων/διαχωρισμός είναι συχνά πιο εκτεταμένες διεργασίες από ότι η πρωτογενής μετατροπή βιομάζας (Bu et al. (2012), Jacobson et al. (2013)).

Η πυρόλυση είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη διαδικασία για την παραγωγή βιο-ελαίου. (Mortensen et al. (2011)). Η πυρόλυση έχει αναφερθεί ότι είναι πιο οικονομική από ότι η υψηλής πίεσης υγροποίηση στην παραγωγή βιο-ελαίου. Έτσι, περισσότερες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην παραγωγή βιο-ελαίου από πυρόλυση (He and Wang (2012)).

### 1.6.1 Πυρόλυση βιομάζας-Βιοέλαιο

Τα τελευταία χρόνια, τα υγρά προϊόντα που λαμβάνονται από πυρόλυση βιομάζας έχουν λάβει σημαντικής προσοχής. Ωστόσο, αυτά τα υγρά δεν είναι χρήσιμα ως καύσιμα εκτός από τις άμεσες εφαρμογές του σε λέβητες και ενδεχομένως σε ορισμένους τύπους στροβίλων αφού τροποποιηθούν (Jacobson et al. (2013)). Επί του παρόντος, τα βιο-έλαια θεωρούνται ως εναλλακτική πηγή για ένα ευρύ φάσμα καυσίμων και χημικών υψηλής προστιθέμενης αξίας και άλλων προϊόντων, ωστόσο απαιτείται η αναβάθμισή τους και διαχωρισμός τους. Πιθανά χημικά που προκύπτουν από τα βιο-έλαια περιλαμβάνουν φαινολικές ενώσεις και κυκλικές κετόνες για ρητίνες και διαλύτες, λεβογλυκοζάνη και λεβογλυκοζενόνη για πολυμερή, και αρωματικοί υδρογονάνθρακες για καύσιμα και διαλύτες (Bu et al. (2012)).

### 1.6.2 Ταχεία πυρόλυση

Κατά την πυρόλυση γίνεται ελλιπής αποικοδόμηση της βιομάζας, κατά την οποία παράγονται τρία κύρια προϊόντα (μετά από τη συμπύκνωσή τους): στερεά (συνήθως άνθρακας, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον εμπλουτισμό του εδάφους, ως πηγή για ενεργό άνθρακα, ή ως πρόσθετο στερεών καυσίμων), αέριο (που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οποιοδήποτε καυστήρα ή τροφοδοσία αερίου σύνθεσης), και υγρό βιο-έλαιο που μπορεί να αναβαθμιστεί περαιτέρω σε βιο-καύσιμο (Jacobson et al. (2013)). Σχεδόν όλα τα είδη βιομάζας είναι δυνατόν να υποστούν πυρόλυση, και αυτά κυμαίνονται από τις πιο παραδοσιακές πηγές, όπως καλαμπόκι και ξύλο μέχρι απόβλητα προϊόντα, όπως η ιλύς καθαρισμού λυμάτων (Mortensen et al. (2011), Bridgwater (2012)). Η πυρόλυση λαμβάνει χώρα σε ρευστοστερές κλίνες (bubbling fluid beds).

Η ταχεία πυρόλυση είναι μια τεχνική επεξεργασίας όπου η μαζική και ενεργειακή πυκνότητα της βιομάζας αυξάνεται με κατεργασία της σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες (~500 °C), με υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης και σε σύντομους χρόνους παραμονής (~2 s) σε μια ατμόσφαιρα χωρίς οξυγόνο (Zhang et al. (2007), Bridgwater (2012)). Οι ενδιάμεσες τιμές θερμοκρασίας, και ο μικρός χρόνος παραμονής αυξάνει την απόδοση σε παραγωγή βιο-ελαίου, η οποία φτάνει το 60-70% κ.β. (Bridgwater (2012), Bu et al. (2012)). Μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής από

εκείνους της ταχείας πυρόλυσης οδηγούν σε μικρότερη παραγωγή υγρού βιο-ελαίου (Bridgwater (2012)).

### 1.6.3 Σύσταση βιο-ελαίου

Λόγω της πολυπλοκότητας της βιομάζας και των διακυμάνσεων στη σύστασή της σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη, η ακριβής σύσταση του βιο-ελαίου που προέρχεται από πυρόλυση είναι απρόβλεπτη και πολύπλοκη. Το βιο-έλαιο αποτελεί ένα πολύπλοκο μίγμα περισσότερων από 300 ενώσεων που προέρχονται από τις αντιδράσεις αποπολυμερισμού και διάσπασης της κυτταρίνης, ημικυτταρίνης, και λιγνίνης (Bu et al. (2012)).

Ανεξάρτητα από την πηγή της βιομάζας, οι Huber et al. (2006) ανέφεραν ότι στο βιο-έλαιο περιέχονται οξέα (συμπεριλαμβανομένου του οξικού και προπανοϊκού), αλκοόλες (μεθανόλη, αιθυλενογλυκόλη, αιθανόλη), κετόνες (ακετόνη), αλδεΐδες (ακεταλδεΐδη, φορμαλδεΐδη, αιθανεδιάλη), διάφορες οξυγονούχες ενώσεις (γλυκολαλδεΐδη, ακετόλη), σάκχαρα (1,6-ανυδρογλυκόζης, ακετόλη), φουράνια (φουρφουρόλη, φουρφουράλη), φαινόλες (φαινόλη, μεθυλ-φαινόλη, διμεθυλ-φαινόλη), και γουαϊακόλες (ισοευγενόλη, ευγενόλη, 4-μεθυλ προπυλ συρινγκόλη).

Το βιο-έλαιο επίσης περιέχει νερό σε περιεκτικότητες 10-30% κ.β. (Mortensen et al. (2011)). Η περιεκτικότητα του βιο-ελαίου σε οξυγόνο είναι τυπικά 35-40%. Επιπλέον, οποιαδήποτε μεταβολή στη διαδικασία πυρόλυσης μπορεί να δώσει πολύ διαφορετική σύσταση βιο-ελαίων. Αρκετές μελέτες ανέφεραν ότι οι παράμετροι όπως η χημική σύνθεση της πρώτης ύλης, το μέγεθος των σωματιδίων, η περιεκτικότητα σε υγρασία, η θερμοκρασία πυρόλυσης, και ο ρυθμός θέρμανσης, επηρεάζουν σημαντικά την σύσταση και τις ιδιότητες του παραγόμενου βιο-ελαίου (Furimsky (2000), Bridgwater (2012), Jacobson et al. (2013)).

Οι φαινολικές ενώσεις (φαινόλη, γουαϊακόλη και άλλες υποκατεστημένες ενώσεις φαινόλης) σχηματίζονται από την αποσύνθεση της λιγνίνης, ενώ οι άλλες οξυγονούχες ενώσεις όπως τα σάκχαρα και τα φουράνια, σχηματίζονται από το αποπολυμερισμό της κυτταρίνης και ημικυτταρίνης της βιομάζας. Οι εστέρες, τα οξέα, οι αλκοόλες, οι κετόνες, και οι αλδεΐδες μπορούν να παραχθούν από την αποσύνθεση των διαφόρων μικρών οξυγονούχων μορίων, των σακχάρων και των φουρανίων (Huber et al. (2006), Bu et al. (2012), Jacobson et al. (2013)).

### 1.6.4 Ιδιότητες βιο-ελαίου

Το βιο-έλαιο έχει πολικό χαρακτήρα λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του σε νερό και συνεπώς είναι μη αναμίξιμο με το αργό πετρέλαιο. Η υψηλή περιεκτικότητά του σε νερό και οξυγόνο έχει ως αποτέλεσμα μια χαμηλή θερμογόνο δύναμη, η οποία είναι περίπου η μισή από εκείνη του αργού πετρελαίου (Mortensen et al. (2011), Bridgwater (2012)).

Η οξύτητα του βιο-ελαίου ( $P_h=2-3$ ) αποτελεί επίσης πρόβλημα, καθώς δημιουργεί δυσμενείς επιπτώσεις στον εξοπλισμό που χρησιμοποιείται για την αποθήκευση, τη μεταφορά και την επεξεργασία του (Zhang et al. (2007)). Κοινά υλικά κατασκευής όπως ο ανθρακούχος χάλυβας και το αλουμίνιο έχουν αποδειχθεί ακατάλληλα λόγω της διάβρωσης που υφίστανται (Mortensen et al. (2011)).

Ένα έντονο επίσης πρόβλημα με το βιο-έλαιο είναι η αστάθειά του κατά την αποθήκευση. Μια συνολική μείωση της ποιότητας του ελαίου παρατηρείται ως συνάρτηση του χρόνου αποθήκευσης επηρεάζοντας το ιξώδες, τη θερμογόνο δύναμη, και την πυκνότητα, οδηγώντας σε διαχωρισμό φάσεων. Αυτό οφείλεται στην παρουσία οργανικών ενώσεων υψηλής δραστηριότητας. Οι ολεφίνες είναι ενεργές για επαναπολυμερισμό παρουσία αέρα. Επιπλέον,

κετόνες, αλδεΐδες, και οργανικά οξέα μπορούν να αντιδράσουν για να σχηματίσουν αιθέρες, ακετάλες και ημιακετάλες αντίστοιχα. (Mortensen et al. (2011))

Επομένως, αυτά τα δυσμενή χαρακτηριστικά των βιο-ελαίων το καθιστούν δύσκολο να χρησιμοποιηθεί ως έχει. Σε γενικές γραμμές τα δυσμενή χαρακτηριστικά του βιο-ελαίου σχετίζονται με τις οξυγονούχες ενώσεις. Η αναβάθμισή τους είναι απαραίτητη ώστε καταστεί ως ανταγωνιστικό υποκατάστατο των καυσίμων πετρελαίου και χημικών πρώτων υλών στη χημική βιομηχανία. (Mortensen et al. (2011), Bu et al. (2012))

### 1.6.5 Τρόποι αναβάθμισης βιο-ελαίου

Προκειμένου το βιο-έλαιο να καταστεί χρήσιμο ως καύσιμο για τις μεταφορές, απαιτεί χημικό μετασχηματισμό για να αυξηθεί η θερμογόνος δύναμη, η θερμική σταθερότητα και να μειωθεί η αστάθεια και το ιξώδες μέσω μείωσης του μοριακού βάρους και μέσω της μείωσης της περιεκτικότητας των οξυγονούχων ενώσεων. Δυο είναι οι εφικτοί δρόμοι για την αναβάθμιση του βιο-ελαίου (He and Wang (2012), Jacobson et al. (2013)) :

(i) αναβάθμιση με ζεόλιθο: λαμβάνει χώρα παρουσία ενός όξινου και κατά προτίμηση υδρόφοβου καταλύτη, τυπικά ZSM-5, σε ατμοσφαιρική πίεση και υψηλές θερμοκρασίες (300-600 °C) όπου το οξυγόνο απομακρύνεται ως CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O.

(ii) αναβάθμιση με καταλυτική υδρογονοαποξυγόνωση (HDO) : λαμβάνει χώρα υπό την παρουσία H<sub>2</sub> σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία, προς κορεσμό των δεσμών C=C και των αρωματικών δακτυλίων και με απώτερο στόχο την απομάκρυνση του ετεροατόμου του οξυγόνου από τις οξυγονούχες ενώσεις και την παραγωγή αποξυγονομένων ενώσεων.

Η αναβάθμιση με ζεόλιθο οδηγεί σε χαμηλή ποιότητα του παραγόμενου καυσίμου (τιμές έως 0.6 για τις μοριακές αναλογίες O/C), αλλά και υψηλό σχηματισμό άνθρακα (20-40% κ.β.). Αντιθέτως η διεργασία της υδρογονοαποξυγόνωσης (HDO) είναι πολύ ελκυστική λόγω της υψηλής απόδοσης σε παραγωγή υδρογονανθράκων με μηδενικές εκπομπές CO<sub>2</sub>, αλλά και λόγω της συμβατότητας της τεχνολογίας με την υπάρχουσα τεχνολογία υδρογονοεπεξεργασίας πετρελαίου (He and Wang (2012), Mortensen et al. (2011)).

Στον Πίνακα 1.4 περιλαμβάνονται χαρακτηριστικές τιμές της σύνθεσης και της κατανομής στα παραγόμενα προϊόντα που προκύπτουν από την υδρογονοαποξυγόνωση και τη πυρόλυση σε ζεόλιθο του βιο-ελαίου όπως αυτές αναφέρονται στην εργασία των Mortensen et al. (2011). Ανάλογα με την διαδικασία αναβάθμισης του βιο-ελαίου παράγονται προϊόντα με διαφορετικά χαρακτηριστικά. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά του βιο-ελαίου, των ελαίων που προκύπτουν ύστερα από αναβάθμιση του βιο-ελαίου μέσω των διεργασιών υδρογονοαποξυγόνωσης και πυρόλυσης του με ζεόλιθο, και ως σημείο αναφοράς παρατίθενται επίσης και τα χαρακτηριστικά του αργού πετρελαίου. Συγκρίνοντας την διεργασία της υδρογονο-αποξυγόνωσης και της πυρόλυσης σε ζεόλιθο, παρατηρείται ότι η υδρογονο-αποξυγόνωση οδηγεί σε μεγαλύτερη αποξυγόνωση του βιο-ελαίου (<5% κ.β. O) σε σχέση με την πυρόλυση σε ζεόλιθο (13-24% κ.β. O). Σε αυτό οφείλεται και η αυξημένη θερμογόνος δύναμη HHV που παρατηρείται στο προϊόν της καταλυτικής υδρογονοαποξυγόνωσης σε σύγκριση με εκείνη που προκύπτει από την πυρόλυση σε ζεόλιθο. Η μείωση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο επηρεάζει επίσης την τιμή pH του ελαίου, καθώς αυτό αυξάνει σε τιμή περίπου 6 κατά την διεργασία της υδρογονο-αποξυγόνωσης καθιστώντας το σχεδόν ουδέτερο. Γενικά η απόδοση και η ποιότητα του αναβαθμισμένου ελαίου που προκύπτει κατά την υδρογονοαποξυγόνωση του βιο-ελαίου είναι καλύτερη σε σύγκριση με το προϊόν που προκύπτει από την πυρόλυση του βιο-ελαίου σε ζεόλιθο, και προσεγγίζει περισσότερο τα χαρακτηριστικά του αργού πετρελαίου. (Mortensen et al. (2011))

Πίνακας 1.4. Σύγκριση των χαρακτηριστικών βιο-ελαίου, αναβαθμισμένου βιο-ελαίου με καταλυτική υδρογονοαποξυγόνωση (HDO), αναβαθμισμένου βιο-ελαίου με πυρόλυση σε ζεόλιθο, και αργού πετρελαίου. (Mortensen et al. (2011))

	Βιο-έλαιο	Προϊόν HDO	Προϊόν πυρόλυσης με ζεόλιθο	Αργό πετρέλαιο
Y <sub>Oil</sub> [% κ.β.]	100	21–65	12–28	–
Y <sub>υδατ. φάσης</sub> [% κ.β.]	–	13–49	24–28	–
Y <sub>αέριας φάσης</sub> [% κ.β.]	–	3–15	6–13	–
Y <sub>C</sub> [% κ.β.]	–	4–26	26–39	–
<b>Χαρακτηριστικά ελαίου</b>				
Νερό [% κ.β.]	15-30	1.5	–	0.1
pH	2.8-3.8	5.8	–	–
ρ [kg/l]	1.05–1.25	1.2	–	0.86
μ <sub>50-C</sub> [cP]	40–100	1–5	–	180
HHV [MJ/kg]	16–19	42–45	21–36	44
C [% κ.β.]	55–65	85–89	61–79	83–86
O [% κ.β.]	28–40	<5	13–24	<1
H [% κ.β.]	5–7	10–14	2–8	11–14
S [% κ.β.]	<0.05	<0.005	–	<4
N [% κ.β.]	<0.4	–	–	<1
H/C	0.9–1.5	1.3–2.0	0.3–1.8	1.5–2.0
O/C	0.3–0.5	<0.1	0.1–0.3	≈0

Μια εναλλακτική λύση για τις διαδικασίες αναβάθμισης μετά την πυρόλυση είναι η καταλυτική πυρόλυση, που αποτελεί έναν συνδυασμό των βημάτων πυρόλυσης και αποξυγόνωσης. Το στάδιο θερμικής πυρόλυσης μπορεί να συνδυαστεί με το στάδιο της καταλυτικής επεξεργασίας με αντικατάσταση της άμμου διοξειδίου του πυριτίου στο αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης με έναν κατάλληλο καταλύτη ή με την τοποθέτηση του καταλύτη απευθείας στον ελεύθερο χώρο του αντιδραστήρα (Bridgwater (2012), Thegarid et al. (2014)).

Οι οξυγονούχες ενώσεις του βιο-ελαίου προέρχονται από διάφορες πηγές και επομένως χαρακτηρίζονται από διαφορετική δραστικότητα σε υδρογονοαποξυγόνωση (HDO). Ως εκ τούτου, η κύρια στρατηγική για την μελέτη αναβάθμισης των βιο-ελαίων από πυρόλυση είναι η μελέτη ενώσεων μοντέλων. Αυτό έχει μεγάλη σημασία, ώστε να κατανοηθούν οι συμπεριφορές των διαφόρων συστατικών του βιο-ελαίου. Με κατανόηση των μηχανισμών και της χημείας των αντιδράσεων, είναι δυνατός ο έλεγχος της εκλεκτικότητας και δραστικότητας συγκεκριμένων ενώσεων και μπορούν να διερευνηθούν τρόποι επεξεργασίας πολύπλοκων τροφοδοσιών όπως τα βιο-έλαια.

Σε αυτή την βάση η φαινόμενη δραστικότητα των οξυγονούχων ενώσεων στην αποξυγόνωση έχει περιγραφεί με την εξής σειρά : αλκοόλες > κετόνες > αλκυλ-αιθέρες > καρβοξυλικά οξέα ≈ m-/p-φαινόλες ≈ ναφθόλες > φαινόλες > διαρυλαιθέρας ≈ ο-φαινόλες ≈ αλκυφουράνια > βενζοφουράνια > διβενζοφουράνια (Furimsky (2000)).

Οι φαινόλες λόγω της μικρής δραστικότητάς τους στην αποξυγόνωση έχουν λάβει ιδιαίτερης προσοχής και αποτελούν ένα αντιπροσωπευτικό συστατικό μοντέλο του βιο-ελαίου, καθώς η αποξυγόνωσή τους αποτελεί αντίδραση κλειδί στις αντιδράσεις αναβάθμισης του βιοελαίου (Bu et al. (2012)).

Αρκετοί είναι επίσης και οι ερευνητές που έχουν κάνει μελέτες υδρογονοεπεξεργασίας σε πραγματικές τροφοδοσίες (π.χ. Stephanidis et al. (2011), Capunitan and Capareda (2014), Elkasabi et al. (2014), Gholizadeh et al. (2016)). Επίσης έχουν γίνει μελέτες συνεπεξεργασίας

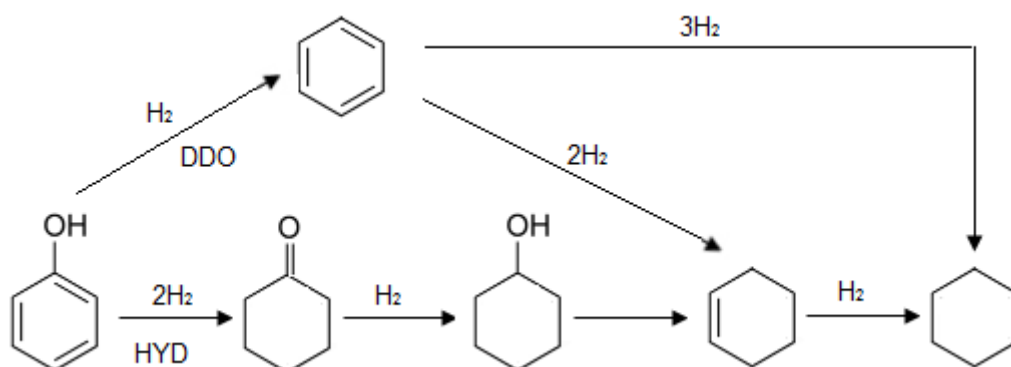
αναβαθμισμένου με αποξυγόνωση βιο-ελαίου με αερίελλαιο VGO, σε εργαστηριακούς αντιδραστήρες FCC (Fogassy et al. (2010), Thegarid et al. (2014)).

### 1.6.6 Αποξυγόνωση φαινόλης

Οι περισσότεροι μελετώμενοι καταλύτες για την υδρογονοαποξυγόνωση της φαινόλης είναι καταλύτες Co, Ni, Pt και Pd, σε διάφορους φορείς. Αρχικές μελέτες είχαν επικεντρωθεί στη μελέτη θειωμένων καταλυτών υδρογονοαποθειώσεως CoMo και NiMo. Ωστόσο, τέτοιοι καταλύτες HDS απαιτούν την προσθήκη ενώσεων που περιέχουν θείο, όπως  $H_2S$  ή θειοφάνιο, ώστε οι καταλύτες να διατηρηθούν στην ενεργή θειωμένη τους μορφή, αυξάνοντας τον κίνδυνο μόλυνσης των βιο-ελαίων (Bu et al. (2012)). Επίσης το περιεχόμενο νερό στο βιο-έλλαιο μπορεί να αντιδράσει με την αλούμινα (Laurent και Delmon (1994), Zakzeski et al. (2010)), καθώς είναι γνωστό ότι η αλούμινα είναι ασταθής υπό υδροθερμικές συνθήκες και μπορεί να μετατραπεί εν μέρει σε βοημίτη. Νέες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην μελέτη καταλυτών στην αναγμένη τους μορφή.

Οι Mortensen et al. (2012) αναφέρουν ότι οι καταλύτες σύνθεσης μεθανόλης ( $Cu/ZnO/Al_2O_3$ ,  $NiCu/SiO_2$ ,  $Cu/SiO_2$ ) δεν ήταν δραστικοί στην αποξυγόνωση της φαινόλης σε θερμοκρασία  $275\text{ }^\circ C$  και πίεση 100 bar, λόγω της αδυναμίας τους να υδρογονώσουν την φαινόλη. Επίσης χαμηλή δραστηριότητα έχει αναφερθεί και για τον καταλύτη Cu σε φορέα HZSM-5 (Huynh et al. (2013)).

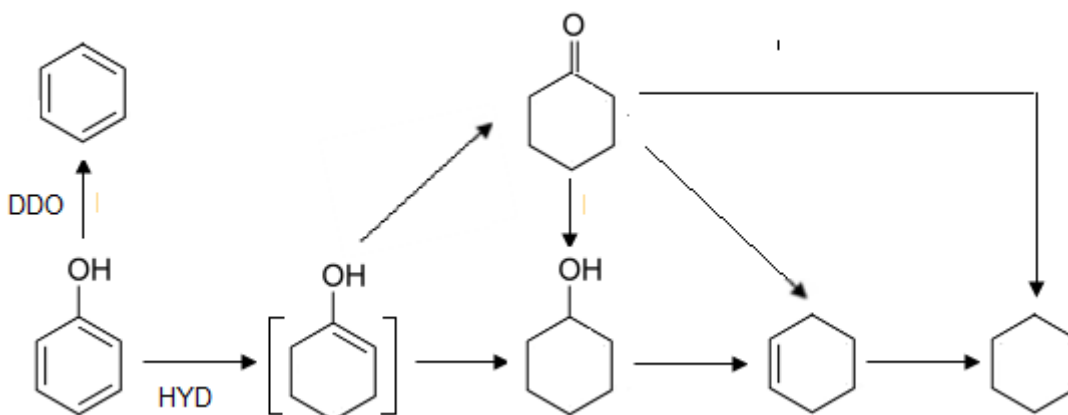
Η υδρογονοαποξυγόνωση της φαινόλης πραγματοποιείται μέσω δυο βασικών μονοπατιών (Σχήμα 1.12). Το ένα μονοπάτι είναι της άμεσης αποξυγόνωσης (DDO) το οποίο περιλαμβάνει την άμεση αποξυγόνωση της φαινόλης με διάσπαση του δεσμού C-O προς παραγωγή βενζολίου το οποίο μπορεί περαιτέρω να υδρογονωθεί σε κυκλοεξάνιο η/και κυκλοεξένιο. Κάποιοι ερευνητές αναφέρουν ότι στις συνθήκες που μελέτησαν και με τους καταλύτες που χρησιμοποίησαν το βενζόλιο δεν υδρογονώνεται περαιτέρω σε κυκλοεξάνιο και κυκλοεξένιο. Το δεύτερο μονοπάτι (HYD) περιλαμβάνει τη σταδιακή υδρογόνωση-υδρογονόλυση της φαινόλης. Με αυτό το μονοπάτι σε πρώτο στάδιο παράγεται κυκλοεξανόνη με υδρογόνωση της φαινόλης και αυτή εμφανίζεται ως ενδιάμεσο που με περαιτέρω υδρογόνωση μετατρέπεται σε κυκλοεξανόλη, η οποία ακολούθως αποξυγώνεται σταδιακά προς κυκλοεξένιο και κυκλοεξάνιο.



Σχήμα 1.12. Κύρια στάδια αποξυγόνωσης φαινόλης.

Ανάλογα με τα προϊόντα που ανιχνεύονται, κάποιοι ερευνητές αναφέρουν ότι το μονοπάτι της σταδιακής υδρογόνωσης-υδρογονόλυσης (HYD) δεν διέρχεται μέσω της παραγωγής της κυκλοεξανόνης αλλά η φαινόλη υδρογονώνεται προς κυκλοεξανόλη χωρίς να διέρχεται από το ενδιάμεσο προϊόν κυκλοεξανόνης. Κάποιοι αναφέρουν ότι η παραγωγή της κυκλοεξανόλης ή της κυκλοεξανόνης γίνεται μέσω του ενδιάμεσου της κυκλοεξανόλης.

Ωστόσο υπάρχει και μια αναφορά στην βιβλιογραφία (Hong et al. (2009)) με χρήση καταλύτη Pt η οποία αναφέρει ότι υπό τις μελετώμενες συνθήκες κατά το μονοπάτι της σταδιακής υδρογόνωσης-υδρογονόλυσης εμφανίζονται δυο ανταγωνιστικά παράλληλα μονοπάτια για την υδρογόνωση της φαινόλης σε κυκλοεξανόλη και κυκλοεξανόνη (Σχήμα 1.13).



Σχήμα 1.13. Σχήμα αποξυγόνωσης φαινόλης σε καταλύτη Pt/HY (Hong et al. (2009)).

Το μονοπάτι της άμεσης αποξυγόνωσης (DDO) έχει την μικρότερη απαίτηση σε  $H_2$  για την αποξυγόνωση της φαινόλης. Η εκλεκτικότητα στα δυο μονοπάτια (DDO) και (HYD) είναι διαφορετική ανάλογα με τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται αλλά και τις συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας, όπως θα αναλυθούν εκτενώς παρακάτω.

Επομένως, τα οξυγονούχα προϊόντα που ανιχνεύονται κατά την υδρογονοεπεξεργασία της φαινόλης είναι κυκλοεξανόλη ή/και κυκλοεξανόνη. Τα μη οξυγονούχα προϊόντα είναι κυκλοεξένιο, κυκλοεξάνιο και βενζόλιο. Ωστόσο έχουν αναφερθεί και προϊόντα, όπως μεθυλκυκλοπεντάνιο από τον ισομερισμό κυκλοεξανίου, αλλά και ίχνη από δι-κυκλικά προϊόντα C12 και τρι-κυκλικά C18 οξυγονούχα ή μη που προέρχονται από αλκυλίωση οξυγονούχων ή/και μη οξυγονούχων προϊόντων μεταξύ τους ή με την φαινόλη, όπως θα αναφερθεί παρακάτω.

Είναι γενικώς παραδεκτό ότι σε μικροκλίμακα το οξυγόνο από τις οξυγονούχες ενώσεις ροφάται σε ακόρεστες μεταλλικές θέσεις (CUS) μέσω της αλληλεπίδρασης Lewis οξέος/βάσης, ή στο H της ομάδας -OH που είναι συνδεδεμένη με μη μεταλλικά οξειδία όπως  $SiO_2$ , ή ακόμα και σε μεταλλικές θέσεις όπως ευγενή μέταλλα. Η δωρεά -H είναι διαθέσιμη απευθείας από φωσφίδια, καρβίδια, νιτρίδια, Bronsted όξινες ομάδες -OH ή -SH και από μέταλλα μέσω διάχυσης (spillover)  $H_2$ . Τα ενεργοποιημένα είδη H στην συνέχεια αντιδρούν με οξυγονούχες ενώσεις για να δώσουν αποξυγονομένα προϊόντα. (He and Wang (2012))

Οι Shin and Keane (2000) αναφέρουν σε υψηλές θερμοκρασίες μια πτώση στην μετατροπή της φαινόλης με αύξηση της θερμοκρασίας, που αποδίδεται σε θερμοδυναμικούς περιορισμούς ή/και εκρόφηση της φαινόλης προκαλούμενη από τη θερμοκρασία.

Παρακάτω παρατίθενται οι μελέτες που αφορούν την υδρογονοαποξυγόνωση της φαινόλης σε καταλύτες Co, Ni, Pd και Pt.

### 1.6.6.1 Καταλύτης Co

Το Co έχει περισσότερο μελετηθεί σε θειωμένους καταλύτες  $CoMo/\gamma-Al_2O_3$  (Viljava et al. (2000), Senol et al. (2007), Badawi et al. (2013), Platanitis et al. (2014)), σε αναγμένους καταλύτες  $CoMo/\gamma-Al_2O_3$  (Platanitis et al. (2014)),  $CoMo/TiO_2$  (Platanitis et al. (2014)),  $Co/HZSM-5$  (Huynh et al. (2013)) καθώς και σε άμορφους καταλύτες Co-B, Co-Mo-B (Wang et al. (2011)) και  $CoMoS_2$  (Yoosuk et al. (2012)), αλλά και σε φωσφιδωμένους καταλύτες

Co<sub>2</sub>P/Al-SBA-15, Co<sub>2</sub>P/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Co<sub>2</sub>P/CMK-3 (Berenguer et al. (2016)). Στον Πίνακα 1.5 παρατίθενται οι συνθήκες που μελετήθηκαν σε κάθε αναφερόμενη εργασία.

Πίνακας 1.5. Συνθήκες που έχουν μελετηθεί για την αποξυγόνωση της φαινόλης σε καταλύτες Co.

	Αντιδραστήρας	Διαλύτης	m <sub>cat</sub> (g)	P (bar)	T (°C)	Παροχή Γ/Ογκος	Καταλύτης/φορέας
Platanitis et al. (2014)	Σταθερής κλίνης	δεκαεξάνιο	0.2	15	250-350	11.5 g/h	CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoMo/TiO <sub>2</sub>
Badawi et al. (2013)	Σταθερής κλίνης	τολουόλιο	0.05	70	400	-	CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Senol et al. (2007)	Σταθερής κλίνης	m-ξυλενιο	0.5	15	250	10 g/h	CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Viljana et al. (2000)	Σταθερής κλίνης	m-ξυλενιο	0.5	15	200-300	10 g/h	CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Berenguer et al. (2016)	Διαλείπontos έργου	δεκαλίνη	0.1	40	220	50 ml	Co <sub>2</sub> P/Al-SBA-15, Co <sub>2</sub> P/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> και Co <sub>2</sub> P/CMK-3
Huynh et al. (2013)	Διαλείπontos έργου	νερό	0.025	50	250	10 ml	Co/HZSM-5,
Yoosuk et al. (2012)	Διαλείπontos έργου	δωδεκάνιο	0.0075	28	350	20 ml	CoMoS <sub>2</sub> άμορφος
Wang et al. (2011)	Διαλείπontos έργου	δωδεκάνιο	0.1	40	250-275	100 ml	Co-B, Co-Mo-B άμορφοι
Senol et al. (2007)	Διαλείπontos έργου	m-ξυλενιο	0.5	75	250	16 ml	CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

## Προϊόντα

Τα προϊόντα βενζόλιο κυκλοεξάνιο και κυκλοεξένιο αναφέρονται σε όλες τις προαναφερθείσες μελέτες, με την αποξυγόνωση της φαινόλης να ακολουθεί και τα δυο μονοπάτια της άμεση υδρογονόλυσης (DDO) και της σταδιακής υδρογόνωσης-υδρογονόλυσης (HYD). Σχετικά με οξυγονούχες ενώσεις, ανίχνευση κυκλοεξανόλης αναφέρεται στις μελέτες (Wang et al. (2011), Berenguer et al. (2016)) και κυκλοεξανόνης στις μελέτες (Senol et al. (2007), Wang et al. (2011), Yoosuk et al. (2012)). Οι Viljana et al. (2000) και Badawi et al. (2013) δεν αναφέρουν την ανίχνευση κυκλοεξανόλης και κυκλοεξανόνης. Εκτός από αυτά τα προϊόντα αναφέρεται σχηματισμός μεθυλ-κυκλοπεντανίου ως προϊόν ισομερισμού του κυκλοεξανίου (Platanitis et al. (2014)), και ανίχνευση ιχνών διφαινυλαιθέρα και κυκλοεξανοθιόλης, σε θειωμένους καταλύτες CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Senol et al. (2007)).

Στους θειωμένους καταλύτες CoMo οι Senol et al. (2007) και Badawi et al. (2013) αναφέρουν ότι οι δύο δρόμοι αποξυγόνωσης της φαινόλης λαμβάνουν χώρα στα ίδια ενεργά κέντρα (κενές θέσεις CUS στην φάση MoS<sub>2</sub>) με προσρόφηση και πρωτονίωση του ατόμου άνθρακα που φέρει την ομάδα -OH (DDO) είτε του ατόμου του άνθρακα σε θέση β ως προς το άτομο του οξυγόνου (HYD). Οι Viljana et al. (2000) αναφέρουν ότι λόγω της διαφορετικής ανασχετικής δράσης του H<sub>2</sub>S στα δύο μονοπάτια, αυτά καταλύονται σε διαφορετικά ενεργά κέντρα που όμως χαρακτηρίζονται από την ίδια αποδραστικοποίηση και εκλεκτικότητα σε σχέση με τον χρόνο.

## Συνέργεια Co

Η συνεργιστική και η ενισχυτική δράση του Co στην αποξυγόνωση της φαινόλης έχει αναφερθεί τόσο σε θειωμένους καταλύτες υποστηριζόμενους σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Yoosuk et al. (2012), Badawi et al. (2013)) όσο και σε άμορφους Co-Mo-B (Wang et al. (2011)). Οι Wang et al. (2011) αναφέρουν ότι η δραστηριότητα αυξανόταν με αύξηση του λόγου Co/Mo, και



η αποξυγόνωση μπορούσε να φτάσει στο 100%. Οι Yoosuk et al. (2012) και Badawi et al. (2013) αναφέρουν ότι η παρουσία του Co έχει περισσότερη ενισχυτική επίδραση στο στάδιο της άμεσης αποξυγόνωσης της φαινόλης (DDO) σε σχέση με το στάδιο της υδρογόνωσης/υδρογονόλυσης (HYD). Σύμφωνα με τους Yoosuk et al. (2012) η προσθήκη Co στον άμορφο καταλύτη MoS άλλαξε την μορφολογία δρώντας ανασταλτικά στην ανάπτυξη των κρυσταλλικών σωματιδίων MoS<sub>2</sub>, και μείωσε την ένταση των δεσμών Mo-S-Co οδηγώντας σε αύξηση της δραστηριότητας.

### **Εκλεκτικότητα**

Οι Viljava et al. (2000) και Senol et al. (2007) αναφέρουν ότι οι θειωμένοι καταλύτες CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ακολουθούν κυρίως το μονοπάτι της άμεσης αποξυγόνωσης (DDO) προς παραγωγή βενζολίου που αποτελεί το κύριο συστατικό. Επίσης αναφέρουν ότι η υδρογόνωση του βενζολίου ήταν αμελητέα κάτω από τις μελετώμενες συνθήκες. Οι Yoosuk et al. (2012) ανέφεραν ότι οι μη υποστηριγμένοι καταλύτες CoMoS-A στις μελετώμενες συνθήκες έδειξαν ότι η αποξυγόνωση της φαινόλης γίνεται κυρίως μέσω του σταδίου της άμεσης αποξυγόνωσης (DDO) και το βενζόλιο αποτελεί το κύριο προϊόν. Ωστόσο οι Badawi et al. (2013) για υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις αναφέρουν ότι ο θειωμένος καταλύτης CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσίασε μεγαλύτερη δραστηριότητα στο μονοπάτι HYD (υδρογόνωσης-υδρογονόλυσης) σε σχέση με το μονοπάτι της άμεσης αποξυγόνωσης (DDO) και το κυκλοεξάνιο αποτελούσε το κύριο συστατικό τους. Οι Wang et al. (2011) στην μελέτη τους με άμορφο καταλύτη Co-Mo-B αναφέρουν ότι μελετώμενες συνθήκες η αποξυγόνωση της φαινόλης πραγματοποιούνταν μέσω του μονοπατιού υδρογόνωσης-υδρογονόλυσης (HYD) προς παραγωγή κυκλοεξανίου ενώ η εκλεκτικότητα στο βενζόλιο που παράγεται από την άμεση αποξυγόνωση (DDO) ήταν περιορισμένη. Σε υψηλές θερμοκρασίες η εκλεκτικότητα σε κυκλοεξάνιο άγγιζε το 100%. Οι Berenguer et al. (2016) αναφέρουν ότι καταλύτες με φωσφίδια Co, Co<sub>2</sub>P/Al-SBA-15 και Co<sub>2</sub>P/m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χαρακτηρίζονται από μικρή αποδοτικότητα σε αποξυγόνωση παράγοντας κυκλοεξανόλη ως κύριο συστατικό.

Η παρουσία του H<sub>2</sub>S, είναι απαραίτητη σε υδρογονοεπεξεργασίες με θειωμένους καταλύτες για την διατήρηση της δραστηριότητάς τους ωστόσο δρα ανασχετικά στην αποξυγόνωση της φαινόλης, αναστέλλοντας περισσότερο στους καταλύτες CoMo το μονοπάτι της άμεσης αποξυγόνωσης (DDO) της φαινόλης προς βενζόλιο, και μεταβάλλοντας την εκλεκτικότητα (Viljava et al. (2000), Senol et al. (2007)).

### **Δραστηριότητα**

Οι Platanitis et al. (2014) αναφέρουν ότι ο εμπορικός καταλύτης υδρογονοαποθείωσης CoMo σε αναγμένη μορφή ήταν δυο φορές λιγότερο δραστήριος σε σχέση με την θειωμένη μορφή. Ωστόσο οι εργαστηριακά κατασκευασμένοι καταλύτες CoMoTiO<sub>3</sub> και NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είχαν επιδείξει μεγαλύτερη δραστηριότητα σε αναγμένη μορφή κατά την υδρογονοαποξυγόνωση της φαινόλης σε σχέση την θειωμένη μορφή που χρησιμοποιήθηκε σε σύγχρονη υδρογονοαποξυγόνωση και υδρογονοαποθείωση, αλλά και μεγαλύτερη δραστηριότητα σε σχέση με τον εμπορικό καταλύτη υδρογονοαποθείωσης CoMo που χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά. Οι Viljava et al. (2000) αναφέρουν ότι ο καταλύτης αποθείωσης CoMo σε μορφή οξειδίων δεν ήταν δραστήριος στην αποξυγόνωση της φαινόλης αλλά απαιτούνταν η θειωμένη μορφή του.

Οι Platanitis et al. (2014) εξετάζοντας την επίδραση του φορέα στην δραστηριότητα αναφέρουν ότι καταλύτες CoMo υποστηριγμένοι σε φορέα τιτανίας με την μέθοδο EDF αύξησε σημαντικά τη δραστηριότητα του καταλύτη. Λαμβάνοντας υπ'όψιν τη μεγαλύτερη αντοχή του φορέα αυτού στο νερό σε σχέση με την αλούμινα, ο καταλύτης αυτός θεωρείται ότι αποτελεί έναν υποσχόμενο καταλύτη κοβαλτίου.

Η παρουσία του  $H_2S$  σε καταλυτικές διεργασίες που πραγματοποιούνται με θειωμένους καταλύτες είναι απαραίτητη για την διατήρηση της θειωμένης-δραστικής μορφής του καταλύτη. Ωστόσο η παρουσία του  $H_2S$  δρα ανασχετικά στην αποξυγόνωση της φαινόλης εξαιτίας ανταγωνιστικής ρόφησης στα ενεργά κέντρα, μειώνοντας το ρυθμό αποξυγόνωσης (Viljana et al. (2000), Senol et al. (2007)).

Οι Senol et al. (2007) αναφέρουν ότι παρουσία αλλά και απουσία  $H_2S$  η σύσταση του καταλύτη ήταν αμετάβλητη μετά την αντίδραση. Οι Viljana et al. (2000) ωστόσο αναφέρουν ότι κατά τα πειράματα αποξυγόνωσης της φαινόλης ο θειωμένος καταλύτης αποθιωνόταν και η δομή του θειωμένου καταλύτη άλλαζε ακόμη και με την προσθήκη στην τροφοδοσία μέσου θείωσης μικρού μοριακού βάρους, με αποτέλεσμα την συνεχή αποδραστικοποίησή του. Με την απομάκρυνση του θειωτικού μέσου από την τροφοδοσία η δραστηριότητα του καταλύτη ήταν μικρότερη.

### 1.6.6.2 Καταλύτης Ni

Το Ni έχει μελετηθεί σε θειωμένους καταλύτες  $NiMo/\gamma-Al_2O_3$  (Senol et al. (2007), Gandarias et al. (2008), Ryumin et al. (2010)) και σε θειωμένους καταλύτες  $NiW/\gamma-Al_2O_3$  (Gandarias et al. (2008)). Σε αναγμένους καταλύτες  $NiMo$  σε φορέα  $\gamma-Al_2O_3$  (Gandarias et al. (2008), Platanitis et al. (2014)), και σε φορέα  $TiO_2$  (Platanitis et al. (2014)). Σε αναγμένους καταλύτες  $NiW$  σε φορέα  $\gamma-Al_2O_3$  (Gandarias et al. (2008), Platanitis et al. (2014)), σε φορέα  $TiO_2$  (Platanitis et al. (2014)) και σε φορέα AC (Echeandia et al. (2010)). Σε καταλύτες  $Ni-V_2O_5$  σε φορέα  $ZrO_2$  (Mortensen et al. (2013)), και σε φορέα  $SiO_2$  (Mortensen et al. (2012), Mortensen et al. (2013)). Σε καταλύτες  $Ni-Cu/HZSM-5$  (Huynh et al. (2013)). Σε φωσφιδωμένους καταλύτες  $Ni_2P/Al-SBA-15$ ,  $Ni_2P/\gamma-Al_2O_3$  και  $Ni_2P/CMK-3$  (Berenguer et al. (2016)). Σε μονομεταλλικούς καταλύτες Ni σε φορέα  $SiO_2$  (Shin and Keane (2000), Mortensen et al. (2012), Mortensen et al. (2013)), σε φορέα HZSM-5 (Zhao et al. (2012b), Zhang et al. (2013), Huynh et al. (2013)), σε φορέα  $Al_2O_3$  (Mortensen et al. (2013), Zhang et al. (2013)), σε φορέα  $Al_2O_3$  HZSM-5 (Zhao et al. (2012b)), σε φορέα  $ZrO_2$  (Mortensen et al. (2013)), σε φορέα C (Mortensen et al. (2013)), σε φορέα  $CeO_2$  (Mortensen et al. (2013)), και σε φορέα  $CeO_2-ZrO_2$  (Mortensen et al. (2013)). Επίσης μελετήθηκαν διμεταλλικοί καταλύτες NiCo σε φορείς HZSM-5 (Huynh et al. (2013), HBeta (Huynh et al. (2014), HY και  $ZrO_2$  (Huynh et al. (2015)). Στον Πίνακα 1.6 παρατίθενται οι συνθήκες που μελετήθηκαν σε κάθε αναφερόμενη εργασία.

Πίνακας 1.6. Συνθήκες που έχουν μελετηθεί για την αποξυγόνωση της φαινόλης σε καταλύτες Ni.

	Αντιδραστήρας	Διαλύτης	$m_{cat}$ (g)	P (bar)	T (°C)	Παροχή ΓΟγκος	Καταλύτης/ φορέας
Platanitis et al. (2014)	Σταθερής κλίνης	δεκαεξάνιο	0.2	15	250-350	11.5 g/h	$NiMo/\gamma-Al_2O_3$ , $NiMo/\gamma-TiO_2$ , $NiW/\gamma-Al_2O_3$ , $NiW/\gamma-TiO_2$
Echeandia et al. (2010)	Σταθερής κλίνης	οκτάνιο	0.2	15	150-300	0.1 g/h	$NiW/AC$
Gandarias et al. (2008)	Σταθερής κλίνης	οκτάνιο	0.5	15	200-350	10 g/h	$NiMo/\gamma-Al_2O_3$ , $NiW/\gamma-Al_2O_3$
Senol et al. (2007)	Σταθερής κλίνης	m-ξυλενιο	0.5	15	250	10 g/h	$NiMo/\gamma-Al_2O_3$
Shin and Keane (2000)	Σταθερής κλίνης	μεθανόλη, νερό	0.5	1	150-250	5-26 mmol <sub>ph</sub> /h	$Ni/SiO_2$
Berenguer et al. (2016)	Διαλείποντος έργου	δεκαλίνη	0.1	40	220	50 ml	$Ni_2P/Al-SBA-15$ , $Ni_2P/\gamma-Al_2O_3$ , $Ni_2P/CMK-3$

Huynh et al. (2015)	Διαλείπontos έργου	νερό	0.025	50	250	10 ml	Ni-Co/HY, Ni/HY, Ni-Co/ZrO <sub>2</sub> , Ni/ZrO <sub>2</sub>
Huynh et al. (2014)	Διαλείπontos έργου	νερό	0.025	50	250	10 ml	Ni-Co/HBeta, Ni/HBeta
Huynh et al. (2013)	Διαλείπontos έργου	νερό	0.025	50	250	10 ml	Ni-Cu/HZSM-5, Ni-Co/HZSM-5Ni/HZSM-5
Mortensen et al. (2013)	Διαλείπontos έργου	νερό	1	100	275	50 ml	Ni-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> , Ni-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> , Ni/SiO <sub>2</sub> , Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/C, Ni/ZrO <sub>2</sub> , Ni/CeO <sub>2</sub> , Ni/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>
Zhang et al. (2013)	Διαλείπontos έργου	νερό	1.5	40	160-240	40 ml	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/HZSM-5
Mortensen et al. (2012)	Διαλείπontos έργου	νερό	0.5	100	275	100 ml	Ni-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> , Ni/SiO <sub>2</sub>
Zhao et al. (2012b)	Διαλείπontos έργου	νερό	0.1	50	160-220	80 ml	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HZSM-5, Ni/HZSM-5
Ryymin et al. (2010)	Διαλείπontos έργου	δωδεκάνιο	0.5	60-90	200-250	16.6 ml	NiMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Senol et al. (2007)	Διαλείπontos έργου	m-ξυλενιο	0.5	75	250	16 ml	NiMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

### Προϊόντα

Τα προϊόντα που συνήθως αναφέρονται κατά την αποξυγόνωση της φαινόλης σε καταλύτες Ni είναι βενζόλιο, κυκλοεξένιο και κυκλοεξάνιο, ακολουθώντας και τα δυο μονοπάτια αποξυγόνωσης της φαινόλης, την άμεση υδρογονόλυση (DDO) και την σταδιακή υδρογόνωση-υδρογονόλυση (HYD). Σχετικά με οξυγονούχα προϊόντα, σε κάποιες μελέτες συνυπάρχουν η κυκλοεξανόλη και κυκλοεξανόνη (Shin and Keane (2000), Zhao et al. (2012b)) σε κάποιες αναφέρεται μόνο η κυκλοεξανόλη (Echeandia et al. (2010), Mortensen et al. (2013), Zhang et al. (2013)) σε κάποιες άλλες αναφέρεται μόνο η κυκλοεξανόνη (Senol et al. (2007)). Τέλος σε κάποιες μελέτες δεν αναφέρεται κανένα οξυγονούχο προϊόν Gandarias et al. (2008), Ryymin et al. (2010), (Platanitis et al. (2014)).

Οι Senol et al. (2007) αναφέρουν ότι με απουσία αλλά και παρουσία του H<sub>2</sub>S, τα κύρια προϊόντα της αποξυγόνωσης της φαινόλης υπό τις μελετώμενες συνθήκες για τον θειωμένο καταλύτη NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ήταν κυκλοεξάνιο, σε αντίθεση με τον θειωμένο καταλύτη CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που το κύριο προϊόν ήταν το βενζόλιο. Ο κυρίαρχος σχηματισμός του κυκλοεξανίου στον καταλύτη NiMo είναι σε καλή συμφωνία με την υψηλή δραστικότητα υδρογόνωσης του καταλύτη.

Εκτός από αυτά τα προϊόντα έχει αναφερθεί η παραγωγή μεθυλ-κυκλοπεντανίου από ισομερίωση του κυκλοεξανίου (Kallury and Tidwell (1984), Gandarias et al. (2008), Echeandia et al. (2010), Huynh et al. (2013), Zhang et al. (2013), Platanitis et al. (2014)). Επιπλέον αναφέρονται ίχνη από προϊόντα κυκλοξυλ-κυκλοεξανίου (Kallury and Tidwell (1984), Ryymin et al. (2010)), διφαινουλίου (Kallury and Tidwell (1984)), κυκλοεξυλοβενζολίου (Kallury and Tidwell (1984)), αλλά και οξυγονούχων προϊόντων 2 και 4 κυκλοξυλ-φαινόλης (Ryymin et al. (2010)) που παράγονται από συνδυασμό οξυγονούχων και μη, προϊόντων της αντίδρασης.

Οι Zhang et al. (2013) αναφέρουν ότι η ισομερίωση του κυκλοεξανίου σε μεθυλ-κυκλοπεντάνιο σε καταλύτη Ni/HZSM-5 (Si/Al=38) ευνοείται λόγω της μεγαλύτερης οξύτητάς του. Οι Gandarias et al. (2008) αναφέρουν ότι ο καταλύτης NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσίασε υψηλότερη

δραστικότητα ισομερισμού σε σύγκριση με τον καταλύτη NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Στην περίπτωση του θειωμένου καταλύτη NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, η απόδοση σε μεθυλ-κυκλοπεντάνιο ήταν περίπου 50% της συνολικής μετατροπής.

Οι Ryymin et al. (2010) αναφέρουν ότι το κυκλοέξυλ-κυκλοεξάνιο, και τα ίχνη από οξυγονούχα προϊόντα 2 και 4 κυκλοέξυλ-φαινόλης που ανίχνευσαν, δημιουργούνται από ισομερίωση φαινόλης με κυκλοεξένιο. Η ισομερίωση φαινόλης με κυκλοεξένιο οδηγεί στον σχηματισμό κυκλοέξυλ-φαινόλης που με επιπλέον υδρογόνωση και αφυδάτωσή της παράγεται κυκλοέξυλ-κυκλοεξάνιο.

Οι Kallury and Tidwell (1984) αναφέρουν ότι ο σχηματισμός κυκλοέξυλ-κυκλοεξανίου οφείλεται σε διμερισμό ελευθέρων ριζών. Ο σχηματισμός του κυκλοέξυλ-βενζολίου προέρχεται από αντίδραση κατιόντος κυκλοεξυλίου με φαινόλη προς σχηματισμό κυκλοέξυλ-φαινόλης και με υδρογονόλυσή της παράγεται το κυκλοέξυλ-βενζόλιο. Οι ερευνητές αναφέρουν επίσης αμελητέα υδρογόνωση του βενζολίου.

Οι Zhao et al. (2012b) διεξάγοντας πειράματα σε καταλύτη Ni με φορείς HZSM-5 και μίγμα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-5, αναφέρουν ότι στις μελετώμενες συνθήκες το μονοπάτι της άμεσης υδρογονόλυσης προς σχηματισμό βενζολίου ήταν αμελητέο.

### **Συνεργιστική δράση Ni**

Η συνεργιστική και η ενισχυτική δράση του Ni στην αποξυγόνωση της φαινόλης έχει αναφερθεί σε θειωμένους καταλύτες NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> λόγω της αύξησης των κενών θέσεων και της εξασθένισης του δεσμού μετάλλου-θείου με προσφορά ηλεκτρονίων από το Ni στο Mo (Ryymin et al. (2010)).

Οι Echeandia et al. (2010) αναφέρουν επίσης την ενισχυτική δράση του Ni σε αναγμένους καταλύτες Ni-W/AC παρασκευασμένους με διάφορες πρόδρομες ενώσεις βολφραμίου HPW, HSiW και HW. Για τους μονομεταλικούς καταλύτες παρατηρήθηκε μικρότερη δραστηριότητα και μικρότερη εκλεκτικότητα σε αποξυγονωμένα προϊόντα. Το Ni μπορούσε να υδρογονώσει την φαινόλη προς κυκλοεξανόλη, ενώ οι καταλύτες W/C μπορούσαν να μετατρέψουν την φαινόλη σε κυκλοεξένιο (W/C) ή κυκλοεξάνιο (W(P)/C και W(Si)/C). Ανεξάρτητα από την πρόδρομη ένωση βολφραμίου που χρησιμοποιήθηκε, η ενσωμάτωση Ni στους καταλύτες W/C οδήγησε σε αύξηση δραστηριότητας. Η συνεργιστική δράση του Ni ήταν μεγαλύτερη στην περίπτωση καταλυτών Ni-W(P) και Ni-W(Si) που παρασκευάστηκαν με πρόδρομες ενώσεις HPW και HSiW αντίστοιχα, και αυξανόταν με αύξηση της θερμοκρασίας.

### **Δραστηριότητα και εκλεκτικότητα**

Μεγάλη δραστηριότητα του NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στις υδρογονώσεις ειδικά στις χαμηλές θερμοκρασίες αναφέρουν οι Platanitis et al. (2014) και Gandarias et al. (2008). Σύμφωνα με τους Gandarias et al. (2008), ο καταλύτης NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσίασε μικρότερη δραστηριότητα αλλά μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε ισομερίωση προς μεθυλ-κυκλοπεντάνιο, ιδιαίτερα στη θειωμένη μορφή του.

Οι Gandarias et al. (2008) αναφέρουν ότι ο NiW σε θειωμένη μορφή ήταν πιο δραστήριος από την αναγμένη του μορφή, ενώ αντίθετα ο NiMo ήταν λιγότερο δραστήριος στην θειωμένη του μορφή σε σχέση με την αναγμένη του μορφή, και αυτό το απέδωσαν στην αδυναμία σχηματισμού της δραστηρικής φάσης MoS<sub>2</sub> λόγω της πιθανής παρουσίας P.

Οι Shin and Keane (2000) αναφέρουν ότι στον καταλύτη Ni/SiO<sub>2</sub> με αύξηση της φόρτωσης του Ni ευνοείται η άμεση αποξυγόνωση της φαινόλης (DDO) προς παραγωγή βενζολίου και αποδίδεται στην μεγαλύτερη συνεισφορά της επιφανειακής διασποράς (spillover) του H<sub>2</sub> στην αποξυγόνωση.

Οι Huynh et al. (2013) αναφέρουν ότι σε καταλύτη Ni/HZSM-5 η υποκατάσταση με Cu μείωσε την δραστικότητα του καταλύτη λόγω μείωσης των ενεργών θέσεων και μείωσης της διασποράς του Ni. Ωστόσο η υποκατάσταση με Co αύξησε την εκλεκτικότητα σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες.

Οι Senol et al. (2007) αναφέρουν ότι στις μελετώμενες συνθήκες παρουσία και απουσία του  $H_2S$  ο θειωμένος καταλύτης NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εμφάνισε μεγάλη εκλεκτικότητα σε κυκλοεξάνιο, η υδρογόνωση του βενζολίου ήταν αμελητέα, και επομένως η αποξυγόνωση της φαινόλης γινόταν μέσω του μονοπατιού υδρογόνωσης-υδρογονόλυσης (HYD). Αμελητέα υδρογόνωση του βενζολίου στα πειράματά τους αναφέρουν και οι Kallury and Tidwell (1984).

Σε καταλύτες Ni το μονοπάτι της άμεσης αποξυγόνωσης της φαινόλης (DDO) προς παραγωγή βενζολίου ευνοείται με την αύξηση της θερμοκρασίας οδηγώντας σε αύξηση της εκλεκτικότητας σε βενζόλιο (Kallury and Tidwell (1984), Shin and Keane (2000), Gandarias et al. (2008), Echeandia et al. (2010), Zhang et al. (2013)).

Σε θειωμένους καταλύτες NiMo η επίδραση του  $H_2S$  είναι ανασχετική (Senol et al. (2007), Gandarias et al. (2008), Ryymin et al. (2010)), ωστόσο για τον θειωμένο καταλύτη NiW έχει αναφερθεί ότι το  $H_2S$  δεν έχει κάποια ανασχετική επίδραση αλλά αντιθέτως δρούσε ενισχυτικά σε υψηλές θερμοκρασίες (>300 °C) (Gandarias et al. (2008)). Για τους θειωμένους καταλύτες οι Gandarias et al. (2008) αναφέρουν ότι η ανασχετική δράση του  $H_2S$  είναι μεγαλύτερη για το μονοπάτι της άμεσης αποξυγόνωσης ενώ οι Senol et al. (2007) αναφέρουν ότι ο βαθμός της ανασχεσης ήταν ίδιος για τους δύο δρόμους αποξυγόνωσης της φαινόλης DDO και HYD.

Αναφέρθηκε ότι οι διμεταλλικοί καταλύτες 10Ni10Co ξεπέρασαν σε δραστικότητα τους αντίστοιχους μονομεταλλικούς καταλύτες 20Ni και 20Co στην μετατροπή της φαινόλης και την εκλεκτικότητα σε αποξυγονομένα προϊόντα, ανεξάρτητα από τον φορέα που υποστηρίζονται (ZrO<sub>2</sub>, HY, HBeta, HZSM) (Huynh et al. (2015), Huynh et al. (2014), Huynh et al. (2013)).

### Επίδραση φορέα

Πολλοί ερευνητές έχουν μελετήσει την επίπτωση των ιδιοτήτων του φορέα στην δραστικότητα και στην εκλεκτικότητα των καταλυτών Ni.

Οι Mortensen et al. (2013) δοκιμάζοντας καταλύτες Ni αναφέρουν ότι η σειρά δραστικότητάς του είναι η εξής Ni/ZrO<sub>2</sub> > Ni-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> > Ni-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> > Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ni/SiO<sub>2</sub>. Το Ni υποστηριγμένο σε φορέα άνθρακα δεν είναι ενεργό για αποξυγόνωση φαινόλης και αναφέρεται ότι οι καταλύτες Ni απαιτούν οξειδίο μετάλλου ως φορέα στο οποίο μπορεί να λάβει χώρα η ετερολυτική διάσπαση του δεσμού O-H για την διευκόλυνση της αντίδρασης. Οι ίδιοι αναφέρουν ότι οι καταλύτες Ni/CeO<sub>2</sub>, και Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ήταν πολύ δραστικοί για την αρχική υδρογόνωση της φαινόλης σε κυκλοεξανόλη αλλά όχι στην αποξυγόνωσή της. Τέλος το Ni σε συνδυασμό με το V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> σε φορέα SiO<sub>2</sub> εμφανίζει μεγαλύτερη δραστικότητα στην αποξυγόνωση σε σχέση με τον μονομεταλλικό καταλύτη Ni, ωστόσο σε φορέα ZrO<sub>2</sub> ο μονομεταλλικός είναι πιο δραστικός.

Οι Zhang et al. (2013) διεξάγοντας πειράματα αποξυγόνωσης φαινόλης σε καταλύτες Ni με διάφορους φορείς γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/HZSM-5 με λόγους Si/Al 50 και 38, αναφέρουν ότι ο καταλύτης Ni/HZSM-5 (Si/Al=38) ήταν περισσότερο δραστικός από τον Ni/HZSM-5 (Si/Al=50) για όλες τις φορτώσεις Ni, και η δραστικότητα του καταλύτη Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ήταν η χαμηλότερη. Ένας από τους λόγους είναι η μικρή επιφάνεια BET και η μικροπορώδης επιφάνεια του καταλύτη Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Επίσης η εκλεκτικότητα σε κυκλοεξάνιο αυξάνεται με την σειρά, Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/HZSM-5 (Si/Al=50), και Ni/HZSM-5 (Si/Al=38) ακολουθώντας την αύξηση της οξύτητας του φορέα, και επομένως μεγάλη οξύτητα φορέα ευνοεί την αφυδάτωση της κυκλοεξανόλης προς

κυκλοεξάνιο. Η μεγαλύτερη οξύτητα επίσης ευνοεί και την ισομερίωση του κυκλοεξανίου σε μεθυλ-κυκλοπεντάνιο.

Οι Zhao et al. (2012b) διεξάγοντας πειράματα με καταλύτη Ni σε φορείς HZSM-5 και μίγμα  $Al_2O_3$ -HZSM-5, αναφέρουν ότι το μονοπάτι της άμεσης υδρογονόλυσης προς σχηματισμό βενζολίου ήταν αμελητέο, και επομένως η αποξυγόνωση της φαινόλης διεξαγόταν μέσω του μονοπατιού της υδρογόνωσης-υδρογονόλυσης (HYD). Ο καταλύτης Ni/ $Al_2O_3$ -HZSM-5 έδειξε πέντε φορές μεγαλύτερη δραστικότητα στις αντιδράσεις υδρογόνωσης σε σχέση με τον καταλύτη Ni/HZSM-5 λόγω της μεγαλύτερης διασποράς του Ni που αποτελεί τα ενεργά κέντρα. Αντίθετα στην αντίδραση αφυδάτωσης μεγαλύτερη δραστικότητα έδειξε ο καταλύτης Ni/HZSM-5 λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσης όξινων θέσεων Bronsted (BAS).

Οι Berenguer et al. (2016) δοκιμάζοντας φωσφιδωμένους καταλύτες Ni σε φορείς m- $Al_2O_3$  και Al-SBA-15 αναφέρουν διαφορετική εκλεκτικότητα. Πιο συγκεκριμένα ο καταλύτης  $Ni_2P/m-Al_2O_3$  έδειξε μεγάλη εκλεκτικότητα σε κυκλοεξανόλη δείχνοντας πολύ χαμηλή αποτελεσματικότητα σε αποξυγόνωση της φαινόλης. Σε αντίθεση, ο καταλύτης  $Ni_2P/Al-SBA-15$  έδειξε σχεδόν πλήρη μετατροπή φαινόλης και εξαιρετικά υψηλή απόδοση αποξυγόνωσης, με εκλεκτικότητα σε κυκλοεξάνιο μεγαλύτερη από 90%. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε μια συνεργιστική δράση μεταξύ των διάφορων όξινων θέσεων που υπάρχουν στον καταλύτη και την υψηλή ανεπάρκεια ηλεκτρονίων, που δημιουργείται λόγω μεταφοράς ηλεκτρονίων από το Ni προς το P.

Οι Platanitis et al. (2014) αναφέρουν ότι ο NiMo ήταν πιο δραστικός και εκλεκτικός στις υδρογονώσεις σε φορέα γ-αλούμινα από ότι σε τιτανία. Οι ίδιοι επίσης συμπέραναν ότι σε φορέα  $Al_2O_3$  ο NiMo καταλύτης είναι πιο δραστικός σε σχέση με τον CoMo ενώ σε φορέα τιτανίας ο CoMo είναι πιο δραστικός.

Οι Huynh et al. (2015) συγκρίνοντας την απόδοση διμεταλλικών καταλυτών 10Ni10Co σε διάφορους φορείς αναφέρουν ότι η μετατροπή της φαινόλης για καταλύτη σε φορέα  $ZrO_2$  έφθασε το 100% παρά τη χαμηλή επιφάνεια BET, ενώ οι μετατροπές σε καταλύτη με φορείς HZSM-5, HBeta και HY προσδιορίστηκαν 100%, 85% και 36%, αντίστοιχα. Οι φορείς επηρέασαν επίσης σημαντικά την εκλεκτικότητα και την κατανομή των προϊόντων. Η εκλεκτικότητα προς αποξυγονομένα προϊόντα, προσδιορίστηκε μικρή 10% για τον καταλύτη 10Ni10Co/ $ZrO_2$ , 30% για τον 10Ni10Co/HY, 84% για τον 10Ni10Co/HBeta και σχεδόν 100% για τον 10Ni10Co/HZSM-5. Οι υψηλές αποδόσεις προς υδρογονάνθρακες για τον 10Ni10Co/HZSM-5 αποδίδονται στην υψηλότερη πυκνότητα όξινων κέντρων Bronsted του φορέα. Από την άλλη πλευρά, λόγω της μικρότερης οξύτητας του φορέα  $ZrO_2$  ο καταλύτης 10Ni10Co/ $ZrO_2$  δεν είναι δραστικός στην αφυδάτωση της κυκλοεξανόλης αλλά μόνο σε υδρογονώσεις που καταλύονται από τα μεταλλικά κέντρα.

### Επίδραση διαλύτη

Οι Shin and Keane (2000) διεξάγοντας πειράματα αποξυγόνωσης φαινόλης σε καταλύτη Ni/SiO<sub>2</sub> με διαφορετικούς διαλύτες αναφέρουν ότι ο διαλύτης έχει επίδραση στην εκλεκτικότητα. Σε διαλύτη μεθανόλης ευνοείται η αντίδραση υδρογονόλυσης ενώ σε διαλύτη νερού ευνοούνται οι αντιδράσεις υδρογόνωσης. Επομένως σε καταλύτη Ni/SiO<sub>2</sub> με την χρήση μίγματος μεθανόλης και νερού η εκλεκτικότητα της αποξυγόνωσης της φαινόλης σε αέρια φάση εξαρτάται έντονα από την περιεκτικότητα σε νερό.

### 1.6.6.3 Καταλύτης Pd

Στη βιομηχανία, καταλύτες Pd χρησιμοποιούνται στην υδρογόνωση της φαινόλης κυρίως για την παραγωγή κυκλοεξανόνης, η οποία αποτελεί συστατικό κλειδί για την κατασκευή nylon-6 και ρητινών πολυαμιδίου. Κυκλοεξανόλη και κυκλοεξανόνη είναι τα κύρια ανταγωνιστικά

υδρογονωμένα προϊόντα από την υδρογόνωση της φαινόλης. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι οι Sulman et al. (2011) διεξάγοντας πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε αέρια φάση ( $T=120-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) σε καταλύτη Pd/HPS και οι Cheng et al. (2014) διεξάγοντας πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε υγρή φάση ( $P=1\text{ atm}$ ,  $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), σε καταλύτες Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  και Pd/ $\text{SiO}_2$  ανίχνευσαν ως προϊόντα κυκλοεξανόλη και κυκλοεξανόνη ενώ επιτεύχθηκαν υψηλές μετατροπές και εκλεκτικότητες σε κυκλοεξανόνη μεγαλύτερες από 97%. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία σε καταλύτες Pd απαιτούνται εκτός από μεταλλικές θέσεις και όξινα υγρά διαλύματα ή όξινα στερεά για την παραγωγή αποξυγονομένων συστατικών (Zhao et al. (2011)).

Οι καταλύτες Pd που μελετήθηκαν για την υδρογονοαποξυγόνωση της φαινόλης ήταν υποστηριγμένοι σε φορείς  $\text{SiO}_2$  (Zhao et al. (2011), de Souza et al. (2015)),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Zhao et al. (2011), Echeandia et al. (2014), de Souza et al. (2015)),  $\text{ZrO}_2$  (de Souza et al. (2015)), ζεολίθου HY (Echeandia et al. (2014)),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -HY (Echeandia et al. (2014)), C (Zhao et al. (2011), Zhao et al. (2012a), He et al. (2014)), HBEA (Zhao et al. (2012a)), και ASA (Zhao et al. (2011)). Οι δοκιμές περιελάμβαναν υδρογονοεπεξεργασία φαινόλης σε υδατική φάση (Zhao et al. (2011), Zhao et al. (2012a), He et al. (2014)) ή οργανική φάση (Echeandia et al. (2014), He et al. (2014)). Στον Πίνακα 1.7 παρατίθενται οι μελετώμενες συνθήκες για αποξυγόνωση της φαινόλης με καταλύτες Pd.

Πίνακας 1.7. Συνθήκες που έχουν μελετηθεί για την αποξυγόνωση της φαινόλης σε καταλύτες Pd.

	Αντιδραστήρας	Διαλύτης	$m_{\text{cat}}$ (g)	P (bar)	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Παροχή /Όγκος	Καταλύτης/ φορέας
Echeandia et al. (2014)	Σταθερής κλίνης	κ-οκτάνιο	0.2	15	250-350	0.1 g/h	Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pd/HY, Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -HY
Zhao et al. (2011)	Διαλείποντος έργου	νερό	0.02	50	150-250	80 ml	Pd/ $\text{SiO}_2$ , Pd / $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pd/C, Pd/ASA
He et al. (2014)	Διαλείποντος έργου	νερό/ δεκαεξάνιο/ μεθανόλη	0.02-0.1	40	160-220	80 ml	Pd/C + HBEA
Zhao et al. (2012a)	Διαλείποντος έργου	νερό	0.04	50	200-250	80 ml	Pd/C + HBEA, Pd/HBEA

### Επίδραση φορέα

Οι de Souza et al. (2015) διεξάγοντας πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε αέρια φάση ( $P=1\text{ atm}$ ,  $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{WHSV}>6.25\text{ h}^{-1}$ ) με καταλύτη Pd υποστηριγμένο σε φορείς  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{ZrO}_2$  μελέτησαν την επίδραση του φορέα στην αποξυγόνωση της φαινόλης. Αναφέρουν ότι ο καταλύτης Pd/ $\text{ZrO}_2$  ήταν περισσότερο δραστικός σε σχέση με τους καταλύτες Pd/ $\text{SiO}_2$  οι Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , οι οποίοι εμφάνισαν την ίδια μετατροπή. Επίσης οι καταλύτες Pd υποστηριζόμενοι σε φορέα  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  εμφανίζουν μεγάλη εκλεκτικότητα σε κυκλοεξανόνη, ωστόσο όταν υποστηρίζεται σε όξινο φορέα όπως η  $\text{ZrO}_2$ , ευνοείται η αποξυγόνωση της φαινόλης μειώνοντας τα οξυγονούχα προϊόντα κυκλοεξανόνης και κυκλοεξανόλης και αυξάνοντας την εκλεκτικότητα προς βενζόλιο. Το κυκλοεξάνιο στις μελετώμενες συνθήκες είχε απόδοση μικρότερη από 5%.

Οι de Souza et al. (2015) αναφέρουν τη συμμετοχή ενός ενδιάμεσου κετο-ταυτομερούς (2,4-κυκλοεξαδιενόνης) στην αντίδραση. Αυτό το ενδιάμεσο μπορεί να υδρογονωθεί σε δύο διαφορετικά μονοπάτια, το μονοπάτι της υδρογόνωσης του δακτυλίου στις μεταλλικές θέσεις προς παραγωγή κυκλοεξανόνης και κυκλοεξανόλης (κύρια προϊόντα στην περίπτωση των καταλυτών Pd/ $\text{SiO}_2$  και Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), και το μονοπάτι της άμεσης αποξυγόνωσης με υδρογόνωση του της καρβονυλικής ομάδας του ενδιαμέσου στις όξινες

θέσεις προς παραγωγή βενζολίου μέσω αφυδάτωσης (κύριο προϊόν στην περίπτωση των καταλυτών Pd/ ZrO<sub>2</sub>). Στην περίπτωση του Pd/ZrO<sub>2</sub> έχουν αναφερθεί μικρές ποσότητες προϊόντων ισομερίωσης C12.

Οι Echeandia et al. (2014) διεξάγοντας πειράματα με καταλύτη Pd σε φορείς Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ζεολίθου HY και μίγματος Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HY μελέτησαν την επίδραση του φορέα στην δραστηριότητα και εκλεκτικότητα κατά την στην αποξυγόνωση της φαινόλης σε διαλύτη οκτανίου. Παρατήρησαν ότι μεγαλύτερη δραστηριότητα είχε ο καταλύτης υποστηριγμένος σε φορέα 20% HY/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και αποδόθηκε στο φαινόμενο της επιφανειακής διασποράς του H<sub>2</sub> (spillover) και στη μεγαλύτερη διασπορά της δραστικής φάσης στην επιφάνεια του φορέα.

Η μετατροπή της φαινόλης σε καταλύτες Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/HY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Pd/HY χρησιμοποιώντας οκτάνιο ως διαλύτη διεξάγεται μέσα από δυο μονοπάτια, την άμεση υδρογονόλυση προς βενζόλιο (DDO), και την σταδιακή υδρογόνωση/υδρογονόλυση (HYD) της φαινόλης. Η κυκλοεξανόλη δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα από τους καταλύτες που μελετήθηκαν αλλά το προϊόν αυτό θεωρείται ως ενδιάμεσο του μονοπατιού (HYD) το οποίο μετασχηματίζεται σε κυκλοεξένιο και κυκλοεξάνιο. Όλοι οι καταλύτες στις μελετώμενες συνθήκες έδειξαν εκλεκτικότητα 100% σε μη οξυγονούχα συστατικά η εκλεκτικότητα σε κυκλοεξάνιο ακολουθεί την τάση Pd/10%HY-Al > Pd/20%HY-Al > Pd /Al > Pd/HY. Ανεξάρτητα από την θερμοκρασία της αντίδρασης, οι καταλύτες Pd υποστηριγμένοι σε μικτούς φορείς (10 % και 20% κ.β. σε HY) απέδωσαν ένα υψηλό ποσοστό κυκλοεξανίου και κυκλοεξένιου, με μικρές ποσότητες βενζολίου. Η παραγωγή του βενζολίου αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, και αυτό αποδόθηκε στο γεγονός ότι η ισορροπία βενζολίου-κυκλοεξένιου-κυκλοεξανίου υπόκειται σε θερμοδυναμικούς περιορισμούς και εξαρτάται από την θερμοκρασία. (Echeandia et al. (2014))

Οι Zhao et al. (2012a) διεξήγαγαν πειράματα αποξυγόνωσης φαινόλης σε αυτόκλειστο, σε υδατική φάση, χρησιμοποιώντας καταλύτες Pd/HBEA και συνδυασμό Pd/C με HBEA. Αναφέρουν ότι η φαινόλη αντιδρά μέσω του μονοπατιού υδρογόνωσης-υδρογονόλυσης, αλλά επίσης και μέσω αλκυλίωσης της φαινόλης με κυκλοεξάνιο προς παραγωγή προϊόντων C12 και C18 ενώ το μονοπάτι της άμεσης αποξυγόνωσης της φαινόλης προς παραγωγή βενζολίου δεν παρατηρείται. Η κινητική μελέτη υποδεικνύει ότι σε καταλύτη Pd/HBEA, οι αντιδράσεις αλκυλίωσης και αφυδάτωσης του ενδιάμεσου της κυκλοαλκόλης, καταλύονται από όξινες θέσεις και είναι παράλληλα ανταγωνιστικές, ενώ οι αντιδράσεις υδρογόνωσης λαμβάνουν χώρα στις μεταλλικές θέσεις. Μικρές μεταβολές της οξύτητας του στερεού και θερμοκρασίας, στερεοχημικοί περιορισμοί, οι θέσεις των μετάλλων, καθώς και οι αναλογίες μέταλλου-αντιδραστήριου μπορούν να επηρεάσουν δραματικά την εκλεκτικότητα. Οι σχετικοί ρυθμοί των μεμονωμένων αντιδράσεων υποδεικνύουν ότι ο λόγος των μορίων της φαινόλης προς τα προσβάσιμα άτομα Pd στον καταλύτη είναι κρίσιμος για την τελική κατανομή των προϊόντων. Όταν ο λόγος των μορίων της φαινόλης προς τα άτομα Pd είναι υψηλός, οι συγκεντρώσεις φαινόλης και κυκλοεξανόλη είναι επαρκώς υψηλές ώστε να επιτρέπει την αποτελεσματική αλκυλίωση. Όταν ο λόγος των μορίων της φαινόλης προς τα άτομα Pd είναι χαμηλή, η φαινόλη άμεσα θα υδρογονωθεί/αφυδατωθεί προς κυκλοεξάνιο (>90%), οδηγώντας σε μικρό ποσοστό μόνο 2.1% προϊόντων αλκυλίωσης.

Οι Zhao et al. (2012a) αναφέρουν ότι η μεγάλη εκλεκτικότητα του καταλύτη Pd σε φορέα HBEA σε αλκυλίωση-αποξυγόνωση της φαινόλης σε αντίθεση με τον φορέα HZSM-5 οφείλεται στο ευρύτερο χώρο που παρέχουν τα κανάλια του φορέα HBEA για μεγαλύτερη κάλυψη από όξινες θέσεις Bronsted, και κατάλυσης της αλκυλίωσης.

### **Επίδραση διαλύτη**

Οι He et al. (2014) διεξήγαγαν πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης με συνδυασμό καταλυτών Pd/C και HZSM-5, για τη μελέτη της επίδρασης του διαλύτη στην αποξυγόνωση



της φαινόλης χρησιμοποιώντας ως διαλύτες δεκαεξάνιο, νερό και μεθανόλη. Η υδρογονοαποξυγόνωση της φαινόλης δεν περιλαμβάνει το μονοπάτι της άμεσης αποξυγόνωσης (DDO) αλλά γίνεται μέσω του μονοπατιού της υδρογόνωσης-υδρογονόλυσης (HYD). Οι υδρογονώσεις λαμβάνουν χώρα στα μεταλλικά κέντρα Pd/C και η αφυδάτωση στο HZSM-5. Κατά την υδρογονοεπεξεργασία φαινόλης σε διαλύτη μεθανόλης λαμβάνει χώρα επίσης αντίδραση ακετυλίωσης της κυκλοεξανόνης με την μεθανόλη, η οποία είναι πολύ πιο γρήγορη από την υδρογόνωση της κυκλοεξανόνης. Επομένως, αλκοόλες ή πολυόλες δεν είναι κατάλληλοι διαλύτες για την αποξυγόνωση φαινολικών ενώσεων στις μελετώμενες συνθήκες.

Οι He et al. (2014) αναφέρουν ότι ο διαλύτης επηρεάζει τον ρυθμό αποξυγόνωσης της φαινόλης καθώς μεταβάλλονται η διαλυτότητα του  $H_2$ , οι αλληλεπιδράσεις διαλύτη-αντιδρώντων και η ανταγωνιστική προσρόφηση διαλύτη/αντιδρώντων. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι ρυθμοί υδρογόνωσης επηρεάζονται περισσότερο από τις ιδιότητες διαλύτη, αλλά όχι (όπως θα πρέπει να αναμένεται) από τη διαλυτότητα  $H_2$  στις συνθήκες που επιλέχθηκαν. Οι ρυθμοί αφυδάτωσης της κυκλοεξανόλης και υδρογόνωσης του κυκλοεξενίου ήταν παρόμοιοι στους τρεις διαλύτες, αλλά οι ρυθμοί υδρογόνωσης φαινόλης και κυκλοεξανόνης ήταν πολύ πιο μικροί σε μεθανόλη και δεκαεξάνιο σε σύγκριση με τις τιμές στο νερό. Στο νερό, το πιο αργό βήμα είναι η αφυδάτωση της κυκλοεξανόλης και επομένως το κύριο προϊόν είναι η κυκλοεξανόλη, ενώ στο δεκαεξάνιο, το πιο αργό βήμα είναι η υδρογόνωση της φαινόλης και επομένως το κυκλοεξάνιο αναμένεται να εμφανιστεί ως το κύριο προϊόν σε σύντομο χρονικό διάστημα. Ο μειωμένος ρυθμός υδρογόνωσης της φαινόλης σε δεκαεξάνιο αποδίδεται σε δύο παράγοντες. Ο ένας είναι η χαμηλή διαλυτότητα του φαινόλης σε δεκαεξάνιο, περιορίζοντας τις συγκεντρώσεις φαινόλης κοντά στα προσβάσιμα ενεργά κέντρα Pd/C προκαλώντας περιορισμούς στην διάχυση. Ο δεύτερος σχετίζεται με την ισχυρότερη αλληλεπίδραση δεκαεξανίου-Pd σε σχέση με την αλληλεπίδραση ύδατος-Pd, η οποία μειώνει την επιφανειακή συγκέντρωση φαινόλης στο Pd.

Οι Zhao et al. (2011) διεξήγαγαν πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε υδατική φάση χρησιμοποιώντας καταλύτη Pd/C και μεταβάλλοντας την οξύτητα του υδατικού διαλύματος. Η υδρογονοαποξυγόνωση της φαινόλης δεν περιλαμβάνει το μονοπάτι της άμεσης αποξυγόνωσης (DDO) αλλά γίνεται μέσω του μονοπατιού της υδρογόνωσης-υδρογονόλυσης (HYD). Οι υδρογονώσεις λαμβάνουν χώρα στα μεταλλικά κέντρα Pd/C ενώ για την αφυδάτωση απαιτούνται υδρογονοκατιόντα. Οι ερευνητές ανέφεραν ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες (150 °C) ανεξάρτητα από την οξύτητα του υδατικού διαλύματος τα κύρια προϊόντα ήταν η κυκλοεξανόλη και κυκλοεξανόνη. Με ταυτόχρονη αύξηση της οξύτητας του διαλύματος και της θερμοκρασίας αντίδρασης η δραστηριότητα στην αποξυγόνωση αυξάνεται προς παραγωγή κυκλοεξανίου ως κύριο συστατικό. Η αύξηση της θερμοκρασίας υδρογονοεπεξεργασίας της φαινόλης (200 °C) σε ουδέτερο και αλκαλικό διάλυμα δεν έδειξε απόδοση σε αποξυγόνωση αλλά έδειξε μεγάλη εκλεκτικότητα σε κυκλοεξανόλη. Ωστόσο, σε όξινο διάλυμα οξικού οξέος (pH = 2.6), που αποτελεί το κύριο οργανικό οξύ στο βιο-έλαιο (μέχρι 32.% κ.β.), η κατανομή των προϊόντων άλλαξε, αυξάνοντας την δραστηριότητα στην αποξυγόνωση προς κυκλοεξάνιο που αποτελούσε το κύριο συστατικό. Η χρήση ενός ισχυρότερου ανόργανου οξέος, όπως φωσφορικό οξύ (PH = 2.1), οδήγησε σε ακόμα μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε κυκλοεξάνιο, υποδεικνύοντας ότι η οξύτητα του υδατικού διαλύματος είναι ο ουσιαστικός παράγοντας για την αποξυγόνωση της φαινόλης προς κυκλοεξάνιο. Χρήση άλλων φορέων όπως  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , και ASA σε όξινα διαλύματα οδήγησε στην διάλυσή τους.

#### 1.6.6.4 Καταλύτης Pt

Η υδρογονοαποξυγόνωση της φαινόλης σε καταλύτη Pt μελετήθηκε σε φορείς ζεόλιθου Beta με διάφορες αναλογίες Si/Al (Horacek et al. (2013)), σε φορείς ζεόλιθου HY, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/SiO<sub>2</sub> (Horacek et al. (2013)) και φορέα C (Zhao et al. (2011), Mortensen et al. (2013)).

Οι Zhao et al. (2011) διεξήγαγαν πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε υδατική φάση σε αυτόκλειστο σε θερμοκρασίες 150-250 °C, πίεση 50 bar, χρησιμοποιώντας καταλύτη Pt/C και μεταβάλλοντας την οξύτητα του υδατικού διαλύματος. Αναφέρουν ότι ο καταλύτης Pt/C κατά την αποξυγόνωση της φαινόλης σε ουδέτερη ή βασική υδατική φάση παρουσίαζε εκλεκτικότητα 100% σε κυκλοεξανόλη, ωστόσο σε υδατική φάση οξεισμένη με H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> παρουσίασε μεγάλη εκλεκτικότητα σε κυκλοεξάνιο. Επομένως απαιτούνται εκτός από μεταλλικές θέσεις και όξινα υγρά διαλύματα ή όξινοι φορείς την παραγωγή αποξυγονομένων συστατικών.

Οι Horacek et al. (2013) διεξήγαγαν πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου με διαλύτη ισο-οκτάνιο στους 180 °C και 50 bar, σε καταλύτη Pt με φορείς δύο εμπορικούς ζεόλιθους Beta με διαφορετική αναλογία Si/Al Z-20 (CP 814 E; Si/Al=12.7) και Z-23 (CP 814C; Si/Al=20.7), ενώ επίσης μελετήθηκε καταλύτης σε φορέα απαργιλοποιημένο ζεόλιθο Beta Z-20D (Si/Al Si/Al=21.5).

Τρία βασικά προϊόντα παρατηρήθηκαν κυκλοεξανόνη, κυκλοεξανόλη και κυκλοεξάνιο. Το βενζόλιο ανιχνεύθηκε σε ίχνη. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το κυκλοεξάνιο είναι προϊόν της αποξυγόνωσης της κυκλοεξανόλης παρά της υδρογόνωσης του βενζολίου που προκύπτει από την άμεση αποξυγόνωση της φαινόλης. Επομένως η αποξυγόνωση της φαινόλης πραγματοποιείται κυρίως κατά το μονοπάτι σταδιακής υδρογόνωσης-υδρογόνωσης, που περιλαμβάνει υδρογόνωση φαινόλης προς κυκλοεξανόνη η οποία υδρογονώνεται περαιτέρω προς κυκλοεξανόλη με αφυδάτωση της οποίας παράγεται κυκλοεξάνιο.

Η κυκλοεξανόλη ήταν το κύριο προϊόν της αντίδρασης για όλες τους καταλύτες Pt/Beta. Ο καταλύτης Pt/Z-20D ήταν ο πιο δραστήριος αλλά και ο πιο εκλεκτικός στην παραγωγή κυκλοεξανίου αποδίδοντας σχεδόν πλήρη μετατροπή προς κυκλοεξάνιο (Horacek et al. (2013)).

Η σύγκριση των δύο μητρικών ζεόλιθων Beta (Z-20, Z-23) δείχνει μια υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα και μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε κυκλοεξανόλη του Pt/Z-23, σε σύγκριση με τον Pt/Z-20. Δεδομένου ότι και οι δύο καταλύτες έχουν το ίδιο περιεχόμενο Pt, αυτή η διαφορά θα μπορούσε να αποδοθεί σε ότι αφορά την εκλεκτικότητα στη χαμηλότερη οξύτητα Bronsted και Lewis (λόγω της υψηλότερης αναλογίας Si/Al) του Pt/Z-23, και σε ότι αφορά την δραστηριότητα στο μικρότερο μέγεθος των συσσωματωμάτων κρυστάλλων ζεόλιθου στον Pt/Z-23, και επομένως την βελτιωμένη προσβασιμότητα των ενεργών θέσεων. (Horacek et al. (2013))

Η αυξημένη δραστηριότητα του απαργιλιωμένου καταλύτη Pt/Z-20D θα μπορούσε να εξηγηθεί από την ενισχυμένη μεταφορά της φαινόλης στην πορώδη δομή λόγω της μερικής απομάκρυνσης αλουμινίου. Η μεγάλη εκλεκτικότητα του Pt/Z-20D σε κυκλοεξάνιο, παρόλη την μικρή διαφορά που παρουσιάζει στο λόγο Si/Al σε σχέση με τον καταλύτη Pt/Z-23, δεν μπορεί να αποδοθεί στην διαφορά οξύτητας που είναι πολύ μικρή αλλά στο μεγαλύτερο πορώδες και επομένως στη καλύτερη προσβασιμότητα των ενεργών κέντρων. (Horacek et al. (2013))

Οι Hong et al. (2009) διεξήγαγαν πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης, σε υδατική φάση και σε συνθήκες θερμοκρασίας 200-250 °C, πίεσης 40 bar και WHSV=5-20 h<sup>-1</sup>, σε καταλύτες Pt/HY, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Pt/SiO<sub>2</sub>. Στην περίπτωση των καταλυτών Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Pt/SiO<sub>2</sub>, τα κύρια προϊόντα ήταν κυκλοεξανόλη υποδηλώνοντας ότι η αποξυγόνωση της φαινόλης υπό τις μελετώμενες συνθήκες απαιτεί όξινα πρωτόνια για την αφυδάτωση και μεταλλικές θέσεις για

υδρογόνωση. Στον καταλύτη Pt/HY το κυκλοεξάνιο είναι το κυρίαρχο προϊόν με εκλεκτικότητα μεγαλύτερη από 60%, ακόμη και σε χαμηλές μετατροπές φαινόλης.

Οι Hong et al. (2009) αναφέρουν ότι με την αύξηση της μετατροπής της φαινόλης, η εκλεκτικότητα προς κυκλοεξάνιο αυξάνεται σχεδόν γραμμικά. Ίχνη κυκλοεξενόλης ως ενδιάμεσο προϊόν ανιχνεύτηκαν σε χαμηλές μετατροπές. Υπό τις μελετώμενες συνθήκες η παραγωγή της κυκλοεξανόλης είναι πιο σημαντική από εκείνη της κυκλοεξανόλης, υποδεικνύοντας δυο ανταγωνιστικά παράλληλα μονοπάτια για την υδρογόνωση του ενδιάμεσου της κυκλοεξενόλης σε κυκλοεξανόλη και κυκλοεξανόνη. Ίχνη βενζολίου υποδεικνύουν επίσης ότι η αποξυγόνωση της φαινόλης γίνεται και μέσω του μονοπατιού της άμεσης αποξυγόνωσης (DDO) προς βενζόλιο. Η εκλεκτικότητα σε κυκλοεξένιο δεν μεταβλήθηκε με την μετατροπή ακόμα και με σημαντική μεταβολή στην εκλεκτικότητα κυκλοεξανόλης και κυκλοεξανόνης, υποδεικνύοντας ότι το κυκλοεξένιο παράγεται παράλληλα και από τα δυο συστατικά κυκλοεξανόλη και κυκλοεξανόνη.

Επιπλέον, μία μικρή ποσότητα μεθυλ-κυκλοπεντάνιου και μια σειρά δικυκλικών προϊόντων κυκλοέξυλ-φαινόλης, κυκλοέξυλ-κυκλοεξανόνης και τρικυκλοεξυλίου σχηματίζονται από την σύζευξη δυο μορίων προϊόντων, όπως δυο μορίων κυκλοεξανόνης ή μορίων φαινόλης και κυκλοεξανόλης.

Οι Mortensen et al. (2013) διεξάγοντας πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε πίεση 100 bar και θερμοκρασία 275 °C αναφέρουν ότι ο καταλύτης Pt/C είναι δραστήσιμος για την αρχική υδρογόνωση της φαινόλης σε κυκλοεξανόλη αλλά όχι για τη μετέπειτα αποξυγόνωσή της, Δοκιμάζοντας διάφορους καταλύτες και φορείς, για τους περισσότερους αποδοτικούς καταλύτες αποξυγόνωσης αναφέρουν την παρακάτω σειρά δραστηριότητας  $Ni/ZrO_2 > Ni-V_2O_5/ZrO_2 > Ni-V_2O_5/SiO_2 > Ru/C > Ni/Al_2O_3 > Ni/SiO_2 \gg Pd/C > Pt/C$ .

#### 1.6.6.5 Κινητικές μελέτες

Αρκετοί ερευνητές χρησιμοποιούν ψεύδο-πρώτης τάξης κινητική για τον προσδιορισμό σταθερών αντίδρασης ως μέσο αξιολόγησης της δραστηριότητας των καταλυτών στην μετατροπή της φαινόλης (Viljava and Krause (1996), Shin and Keane (2000), Yang et al. (2008), Echeandia et al. (2010), Yoosuk et al. (2012), Platanitis et al. (2014)). Οι Yang et al. (2008), Shin and Keane (2000) και Viljava and Krause (1996) αναφέρουν ότι η θεώρηση πρώτης τάξης για την μετατροπή της φαινόλης έδειξε καλή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα. Οι Platanitis et al. (2014) διεξήγαγαν πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε καταλύτες CoMo, NiMo και Ni/W υποστηριγμένους σε φορείς  $\gamma-Al_2O_3$  και  $TiO_2$ , και εφαρμόζοντας πρώτης τάξης κινητική υπολόγισαν ενέργεια ενεργοποίησης 89-104 KJ/mol για την μετατροπή της φαινόλης στους παραπάνω καταλύτες. Οι Viljava and Krause (1996) διεξάγοντας πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε καταλύτη CoMo/ $\gamma-Al_2O_3$  και πρώτης τάξης κινητική και για τα δυο μονοπάτια αποξυγόνωσης της φαινόλης υπολόγισαν ενέργειες ενεργοποίησης 67-87 KJ/mol για το στάδιο άμεσης αποξυγόνωσης (DDO) και 105-130 KJ/mol για το στάδιο της υδρογόνωσης/υδρογονόλυσης (HYD).

Οι Zhao et al. (2012b) διεξάγοντας πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης αλλά και των προϊόντων αυτής, σε καταλύτες Ni/HZSM-5 και Ni/ $Al_2O_3$ -HZSM-5, σε συνθήκες πίεσης 50 bar και θερμοκρασίας 160-220 °C, προσδιόρισαν ενέργειες ενεργοποίησης των επιμέρους μονοπατιών αποξυγόνωσης της φαινόλης. Για την υδρογονοεπεξεργασία της φαινόλης προσδιόρισαν ενέργειες ενεργοποίησης 48 και 56 kJ/mol αντίστοιχα για τους δυο καταλύτες Ni/HZSM-5 και Ni/ $Al_2O_3$ -HZSM-5. Για την υδρογόνωση της κυκλοεξανόνης προέκυψαν ενέργειες ενεργοποίησης 129 και 142 KJ/mol αντίστοιχα. Για την αφυδάτωση της κυκλοεξανόλης προέκυψαν ενέργειες ενεργοποίησης 112 και 114 kJ/mol αντίστοιχα. Για την

υδρογόνωση του κυκλοεξενίου προσδιορίστηκαν ενέργειες ενεργοποίησης 25 και 35 kJ/mol αντίστοιχα.

Όμοια οι He eta al. (2014) διεξάγοντας πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης αλλά και των προϊόντων αυτής, με συνδυασμό καταλυτών Pd/C και HZSM-5, σε συνθήκες πίεσης 40 bar και θερμοκρασίας 160-220 °C και με χρήση διάφορων διαλυτών, προσδιόρισαν ενέργειες ενεργοποίησης των επιμέρους μονοπατιών αποξυγόνωσης της φαινόλης. Για την υδρογονοεπεξεργασία της φαινόλης προσδιορίστηκαν ενέργειες ενεργοποίησης 79, 70 και 50 KJ/mol για διαλύτη δεκαεξάνιο, νερό και μεθανόλη αντίστοιχα. Για την υδρογόνωση της κυκλοεξανόνης προσδιορίστηκαν ενέργειες ενεργοποίησης 48, 37 και 28 KJ/mol αντίστοιχα. Για την αφυδάτωση της κυκλοεξανόλης προσδιορίστηκαν ενέργειες ενεργοποίησης 124, 115 και 124 KJ/mol αντίστοιχα. Για την υδρογόνωση του κυκλοεξενίου προσδιορίστηκαν ενέργειες ενεργοποίησης 24, 25 και 12 KJ/mol αντίστοιχα. Σε διαλύτη νερό για την φαινόλη και κυκλοεξανόλη προσδιορίστηκε ότι ο ρυθμός είχε 1<sup>ns</sup> τάξης εξάρτηση από την συγκέντρωσή τους, για την κυκλοεξανόνη προσδιορίστηκε τάξη ρυθμού 0.55 ως προς τη συγκέντρωση της κυκλοεξανόνης, ενώ για το κυκλοεξένιο προσδιορίστηκε μηδενική τάξη. Η εξάρτηση του ρυθμού ως προς τη συγκέντρωση υδρογόνου έδειξε τάξη 1.5 για την υδρογονοεπεξεργασία της φαινόλης και 0.6 για την υδρογόνωση της κυκλοεξανόνης.

Οι Shin and Keane (1998) διεξήγαγαν πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε αέρια φάση (P=1 atm, T=150-300 °C), σε καταλύτη Ni/SiO<sub>2</sub> και χρησιμοποιώντας απλή κινητική n-οστής τάξης ως προς τη μερική πίεση της φαινόλης και m-οστής τάξης ως προς τη μερική πίεση του H<sub>2</sub>, προσδιόρισαν σταθερή τάξη n=1 ως προς τη φαινόλη στο εύρος των μελετώμενων συνθηκών, ενώ η τάξη για το H<sub>2</sub> αυξανόταν με την θερμοκρασία από 0.5 στους 150 °C σε 1.7 στους 300 °C.

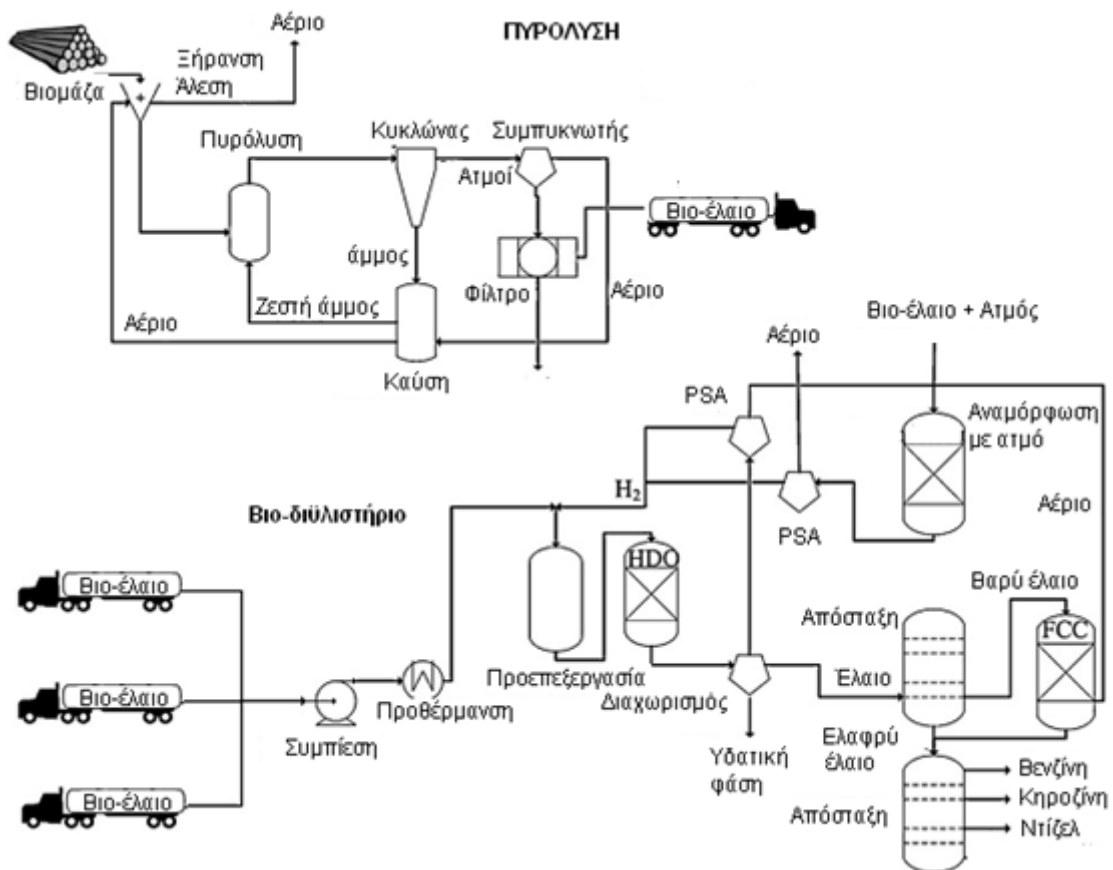
Οι Massoth et al. (2006) διεξήγαγαν πειράματα μεθυλ-υποκατεστημένων φαινολών σε θειωμένο καταλύτη CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, σε συνθήκες πίεσης 28.5 bar και θερμοκρασίας 300 °C. Χρησιμοποιήθηκε κινητική Langmuir-Hinshelwood που περιλαμβάνει ανάσχεση από την φαινόλη για προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα. Η σταθερά προσρόφησης προσδιορίστηκε ίδια και για τις δύο μονοπάτια αποξυγόνωσης της DDO και HYD υποδεικνύοντας ίδια καταλυτικά κέντρα για τα δυο μονοπάτια αποξυγόνωσης. Αναφέρεται εξάρτηση των σταθερών προσρόφησης και αντίδρασης από τον υποκατάστατη του μεθυλίου.

### **1.6.7 Προοπτική της καταλυτικής αναβάθμισης του βιο-ελαίου σε βιομηχανική κλίμακα**

Η προοπτική της καταλυτικής αναβάθμισης του βιο-ελαίου θα πρέπει να εξεταστεί όχι μόνο σε εργαστηριακό επίπεδο, αλλά και σε βιομηχανική κλίμακα. Κατά το σχεδιασμό μιας καταλυτικής μονάδας αναβάθμισης του βιο-ελαίου είναι σημαντικό να ληφθεί υπ' όψιν η ήδη καλά καθιερωμένη διεργασία υδρογονοαποθειώσης HDS, όπου η συνήθης επιλογή είναι ένας αντιδραστήρας στάζουσας κλίνης.

Οι Jones et al. (2011) έχουν προτείνει ένα σχήμα λειτουργίας βιο-διύλισηριού για την παραγωγή βιο-καυσίμου με υδρογονοεπεξεργασία βιο-ελαίου όπως αυτό απεικονίζεται στο Σχήμα 1.14. Για την ελαχιστοποίηση του κόστους μεταφοράς, η παραγωγή βιο-ελαίου θα πρέπει να λάβει χώρα σε μικρότερες εγκαταστάσεις που βρίσκονται κοντά στην πηγή βιομάζας, κατόπιν το παραγόμενο βιο-έλαιο θα πρέπει να προωθείται σε βιο-διυλιστήρια για την παραγωγή τελικού προϊόντος. Μεταξύ του σταδίου πυρόλυσης της βιομάζας και της μονάδας καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας θα μπορούσε να παρεμβληθεί ένα πιθανό βήμα σταθεροποίησης λόγω της αστάθειας του βιο-ελαίου. Η αναγκαιότητα του σταδίου αυτού εξαρτάται από μια σειρά παραμέτρων όπως : ο χρόνος που απαιτείται για αποθήκευση του

βιο-ελαίου, ο χρόνος που απαιτείται για τη μεταφορά, και την σταθερότητα της συγκεκριμένης παρτίδας βιο-ελαίου. Επίσης έχει προταθεί πριν την τροφοδότηση του βιο-ελαίου στον καταλυτικό αντιδραστήρα για υδρογονοαποξυγόνωση, ένα βήμα θερμικής επεξεργασίας του βιο-ελαίου χωρίς καταλύτη, σε θερμοκρασίες 200-300 °C, με ή χωρίς την παρουσία υδρογόνου για τη σταθεροποίηση κάποιων δραστικών ενώσεων και τη μείωση του σχηματιζόμενου άνθρακα κατά την επεξεργασία. Μετά τη θερμική επεξεργασία ακολουθεί η καταλυτική υδρογονοαποξυγόνωση σε καταλυτικό αντιδραστήρα. Το ελαφρύ προϊόν της υδρογονοαποξυγόνωσης οδηγείται σε απόσταξη προς διαχωρισμό σε επιμέρους κλάσματα ντίζελ, βενζίνη κ.λ.π. ενώ το βαρύ κλάσμα οδηγείται σε αντιδραστήρα καταλυτικής πυρόλυσης προς παραγωγή ελαφρύτερου κλάσματος το οποίο ενώνεται με το ελαφρύ κλάσμα της υδρογονοαποξυγόνωσης προς απόσταξη. Το αέριο που παράγεται από τον καταλυτικό αντιδραστήρα υδρογονοαποξυγόνωσης και καταλυτικής πυρόλυσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή  $H_2$ , ωστόσο επειδή η ποσότητα δεν είναι ικανή για να καλύψει τις ανάγκες του διυλιστηρίου απαιτείται επιπλέον βιο-έλαιο (ή άλλη τροφοδοσία). Στο διάγραμμα εμφανίζεται ένα στάδιο αναμόρφωσης με ατμό που ακολουθείται από διαχωρισμό  $H_2$  με προσρόφηση υπό πίεση (PSA).



Σχήμα 1.14. Διάγραμμα ροής για την παραγωγή βιο-καυσίμων με καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία βιο-ελαίου (Jones et al. (2011)).

Σύμφωνα με τους συγγραφείς η διαδικασία φαίνεται ακόμα μακριά από την εμπορική βιομηχανική εφαρμογή. Τρεις κρίσιμες πτυχές πρέπει περαιτέρω να εξεταστούν: η εκλεκτικότητα των προϊόντων (έλαιο αντί για αέριο και στερεά), η διάρκεια ζωής του καταλύτη, και η ποιότητα των προϊόντων.

## 1.7 ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ

Τα πιθανά προϊόντα της υδρογόνωσης του βενζολίου είναι δυο : το κυκλοεξένιο και το κυκλοεξάνιο, ωστόσο για την παραγωγή κυκλοεξενίου απαιτούνται ειδικές συνθήκες και καταλύτες (Zhao et al. (2008), Wu et al. (2015)) και επομένως το κυκλοεξάνιο είναι το μόνο προϊόν που συνήθως παρατηρείται. Τα προϊόντα της υδρογόνωσης βενζολίου αποτελούν πρωτογενείς ενώσεις για την παρασκευή πολυμερών Νάιλον αλλά και άλλων χημικών ενώσεων (Savva et al. (2008)). Η υδρογόνωση βενζολίου βρίσκει επίσης εφαρμογή στην απομάκρυνση των αρωματικών από τα καύσιμα ντίζελ και βενζίνης για βελτίωση της ποιότητάς τους (Corma et al. (1997), Navarro et al. (2000), Lu et al. (2008)). Επίσης, αποτελεί επιλογή από πολλούς η χρήση της ως αντίδραση μοντέλο για εύκολη και γρήγορη εκτίμηση της δραστηρότητας νέων καταλυτών (Louloudi et al. (2003), Jassik et al. (2005), Savva et al. (2008), κ. α.), ή και για μελέτη εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας σε τριφασικούς αντιδραστήρες (Metaxas and Papayannakos (2006)).

Η μελέτη της αντίδρασης του βενζολίου έχει λάβει χώρα κυρίως σε μέταλλα της ομάδας VIII του περιοδικού πίνακα με περισσότερο μελετώμενα τα Ni, Pd, Pt, αλλά και Ru, Rd σε φορείς κυρίως  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  και ζεόλιθους. Οι περισσότερες μελέτες υδρογόνωσης βενζολίου έχουν λάβει χώρα στην αέρια φάση (van Meerten and Coenen (1975), Franco and Phillips (1980), Yoon and Vannice (1983), Takahashi et al. (1986), Chou and Vannice (1987), Mirodatos et al. (1987), Coughlan and Keane (1991), Marecot et al. (1991), Lin and Vannice (1993), Rusic and Zrncevic (1993), Reyes et al. (1996), Keane and Peterson (1999), Vincent and Gonzalez (2001), Louloudi et al. (2003)), ωστόσο είναι λίγες εκείνες που αναφέρονται στη υγρή φάση (Murzin et al. (1989), Sharma et al. (1993), Toppinen et al. (1996a), Franco et al. (1999), Singh et al. (1999), Metaxas and Papayannakos (2006), Lu et al. (2008), Konuspayev et al. (2009), Lal and Pant (2016))

Κατά την υδρογόνωση του βενζολίου κάποιοι αναφέρουν ότι η αντίδραση προχωρά μέσω μορίων υδρογόνου που φθάνουν από την αέρια φάση ενώ κάποιοι άλλοι μέσω ροφημένου υδρογόνου. Αν θεωρηθεί ότι το υδρογόνο και το βενζόλιο αντιδρούν στη ροφημένη κατάσταση τους, τότε για την περιγραφή της κινητικής επιλέγεται το μοντέλο που εισήγαγαν οι Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) (Takahashi et al. (1986), Chou and Vannice (1987), Chou and Vannice (1987), Mirodatos et al. (1987), Lin and Vannice (1993), Franco et al. (1999), Keane and Peterson (1999), Singh and Vannice (1999), Metaxas and Papayannakos (2006)). Αν θεωρηθεί ότι ένα από τα δύο αντιδρώντα εισέρχεται στην αντίδραση από χημοροφημένη κατάσταση ενώ το άλλο από κατάσταση φυσικής ρόφησης ή απευθείας από την αέρια φάση τότε για την περιγραφή χρησιμοποιείται το μοντέλο των Eley-Rideal (Parmaliana et al. (1983), Mirodatos et al. (1987)). Σύμφωνα με το μοντέλο των LHHW ο ρυθμός της δράσης έχει μέγιστη τιμή. Ωστόσο, πολλές φορές χρησιμοποιείται ένα απλοποιημένο εμπειρικό μοντέλο που συνοψίζεται σε μια αλγεβρική εξίσωση με τις μεταβλητές συγκεντρώσεων ή μερικών πιέσεων των αντιδρώντων υψωμένες σε κάποια δύναμη (van Meerten and Coenen (1975), Franco and Phillips (1980), Yoon and Vannice (1983), Chou and Vannice (1987), Mirodatos et al. (1987), Murzin et al. (1989), Coughlan and Keane (1991), Marecot et al. (1991), Lin and Vannice (1993), Rusic and Zrncevic (1993), Reyes et al. (1996), Vincent and Gonzalez (2001)).

Υπάρχει διχογνωμία σχετικά με τον αριθμό των τύπων των ενεργών κέντρων που εμπλέκονται στην υδρογόνωση του βενζολίου. Κάποιοι αναφέρουν ότι η προσρόφηση του υδρογόνου είναι ανταγωνιστική (Takahashi et al. (1986), Toppinen et al. (1996a)) ενώ κάποιοι άλλοι μη ανταγωνιστική (Chou and Vannice (1987), Coughlan and Keane (1991), Lin and Vannice (1993), Franco et al. (1999), Singh and Vannice (1999), Metaxas and Papayannakos (2006)).

Έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί υδρογόνωσης βενζολίου οι οποίοι ερμηνεύουν τα πειραματικά αποτελέσματα κάθε πειραματικής μελέτης. Ο μηχανισμός περιλαμβάνει συνήθως την ρόφηση των αντιδρώντων και η αντίδραση προχωράει με την διαδοχική προσθήκη ατόμων ή μορίων υδρογόνου. Σχετικά με μελέτες υδρογόνωσης βενζολίου στην υγρή φάση οι Chou and Vannice (1987), Lin and Vannice (1993) και οι Singh and Vannice (1999) αναφέρουν ατομική μη ανταγωνιστική ρόφηση υδρογόνου σε διαφορετικά κέντρα με την προσθήκη του πρώτου ατόμου ως ρυθμορυθμιστικό βήμα. Ωστόσο οι Torppinen et al. (1996a) αναφέρουν ανταγωνιστική ρόφηση υδρογόνου και βενζολίου, ενώ η περαιτέρω διάκριση μεταξύ μοριακής ή ατομικής ρόφησης υδρογόνου δεν ήταν δυνατή. Όλα τα στάδια της προσθήκης θεωρούνται ρυθμορυθμιστικά, ενώ αναφέρουν ότι δεν προκύπτουν ενδιάμεσα κυκλοεξανίου ή κυκλοεξανίου αλλά τα δημιουργούμενα ενδιάμεσα διατηρούν τον αρωματικό τους χαρακτήρα. Οι Murzin et al. (1989) αναφέρουν ότι το ρυθμορυθμιστικό βήμα είναι η δημιουργία με ισομερισμό του κυκλοεξανίου. Οι Franco et al. (1999) και οι Metaxas and Papayannakos (2006) δοκιμάζοντας διάφορες κινητικές εκφράσεις αναφέρουν ότι καλύτερη προσαρμογή επιτεύχθηκε με εκείνη την κινητική έκφραση που θεωρεί μη ανταγωνιστική και μοριακή ρόφηση H<sub>2</sub>. Ως ρυθμορυθμιστικό βήμα θεωρείται η προσθήκη του πρώτου μορίου H<sub>2</sub>.

Οι Metaxas and Papayannakos (2006) αναφέρουν μη ανασχετική δράση κυκλοεξανίου και η κινητική έκφραση που προτείνουν συνοψίζεται στην παρακάτω σχέση :

$$R_B = \frac{k \cdot K_B \cdot C_B \cdot K_H \cdot C_H}{(1 + K_B \cdot C_B)(1 + K_H \cdot C_H)} \quad (1-8)$$

Στις μελέτες που αφορούν την αντίδραση υδρογόνωσης βενζολίου σε αέρια φάση, σε συνολικό θερμοκρασιακό εύρος 50-300 °C η τάξη ως προς τη μερική πίεση βενζολίου αναφέρεται στο εύρος 0-0.8 και αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Η τάξη ως προς τη μερική πίεση του H<sub>2</sub> αναφέρεται στο εύρος 0.3-4 είναι μεγαλύτερη από εκείνη του βενζολίου ενώ αυξάνει και αυτή με αύξηση της θερμοκρασίας (van Meerten and Coenen (1975), Franco and Phillips (1980), Martin και Dalmon (1982), Yoon and Vannice (1983), Chou and Vannice (1987), Mirodatos et al. (1987), Marecot et al. (1991), Rusic and Zrncevic (1993), Lin and Vannice (1993), Reyes et al. (1996), Vincent and Gonzalez (2001)). Στην υγρή φάση οι Singh and Vannice (1999) στις μελετώμενες συνθήκες αναφέρουν τάξη ως προς συγκέντρωση βενζολίου 0 και ως προς συγκέντρωση H<sub>2</sub> 0.5-1. Όμοια οι Torppinen et al. (1996a) αναφέρουν τάξη ως προς συγκέντρωση H<sub>2</sub> μικρότερη της μονάδας.

Η πλειοψηφία των μελετών αναφέρει ενέργεια ενεργοποίησης της υδρογόνωσης βενζολίου στην αέρια φάση στο εύρος 42-60 kJ/mol (van Meerten and Coenen (1975), Franco and Phillips (1980), Martin and Dalmon (1982), Takahashi et al. (1986), Mirodatos et al. (1987), Reyes et al. (1996), Chou and Vannice (1987), Coughlan and Keane (1991), Keane and Patterson (1999), Louloudi and Papayannakos (2000), Louloudi et al. (2003)). Ωστόσο έχουν αναφερθεί και μεγαλύτερες τιμές στο εύρος 62-104 kJ/mol (Canjar et al. (1962), Molina and Poncelet (2001), Saeys et al. (2004)) αλλά και αρκετά χαμηλότερες 26 kJ/mol (Taylor and Staffin (1967), Keane and Patterson (1999), Vincent and Gonzalez (2001)). Η ενέργεια ενεργοποίησης της υδρογόνωσης του βενζολίου στην υγρή φάση και για εύρος μελετώμενων θερμοκρασιών 85-215 °C κυμαίνεται στο εύρος 34-67 kJ/mol (Murzin et al. (1989), Torppinen et al. (1996a), Franco et al. (1999), Singh and Vannice (1999), Lu et al. (2008), Lal and Pant (2016)).

Οι εκτιμώμενες τιμές ενθαλπίας ρόφησης του H<sub>2</sub> από πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου αναφέρονται στο εύρος 30-77 kJ/mol. Για αντίδραση σε αέρια φάση οι Chou and Vannice (1987) σε καταλύτη Pd αναφέρουν 62 kJ/mol, οι Mirodatos et al. (1985) σε καταλύτη Ni 30 kJ/mol, οι Keane and Patterson (1999) σε καταλύτη Ni 31-77 kJ/mol. Από πειράματα

υδρογόνωσης βενζολίου σε υγρή φάση οι Metaxas and Parayannakos (2006) σε καταλύτη Ni αναφέρουν 43 kJ/mol, ενώ οι Singh and Vannice (1999) σε καταλύτη Pd αναφέρουν 30 kJ/mol.

Σχετικά με εκτιμώμενες τιμές ενθαλπίας ρόφησης του βενζολίου από πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου σε αέρια φάση, οι Keane and Patterson (1999) σε καταλύτη Ni 74 kJ/mol και οι Chou and Vannice (1987) σε καταλύτη Pd αναφέρουν τιμές 59-71 kJ/mol. Από πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου σε υγρή φάση οι Metaxas and Parayannakos (2006) σε καταλύτη Ni αναφέρουν 5.7 kJ/mol, ενώ οι Singh and Vannice (1999) αναφέρουν σε καταλύτη Pd 80 kJ/mol.

Οι Singh and Vannice (1999) αναφέρουν ότι οι ενθαλπίες ρόφησης των αρωματικών εξαρτώνται από την κάλυψη της επιφάνειας, και οι τιμές που προκύπτουν από κινητικές μελέτες μπορεί να διαφέρουν από εκείνες που προκύπτουν από άμεσες μετρήσεις ενθαλπίας ρόφησης. Οι Chou and Vannice (1987) παραθέτουν τιμές για καθαρή επιφάνεια Ni 103 kJ/mol και για μονο-μοριακή κάλυψη 43 kJ/mol, ενώ οι Singh and Vannice (1999) αναφέρουν εύρος 50-105 kJ/mol.

## 1.8 ΑΠΟΔΡΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Ο ρυθμός μιας ετερογενούς καταλυτικής αντίδρασης συνήθως μειώνεται με το χρόνο λειτουργίας, λόγω της απενεργοποίησης του καταλύτη. Η απενεργοποίηση του καταλύτη λαμβάνει χώρα για διάφορους λόγους. Γενικά, υπάρχουν τρεις κατηγορίες απενεργοποίησης που σχετίζονται με την απώλεια της καταλυτικής δραστηριότητας : συσσωμάτωση, απόθεση κωκ και δηλητηρίαση (Fogler (2006)).

### Απενεργοποίηση με συσσωμάτωση

Απενεργοποίηση με συσσωμάτωση είναι η απώλεια της καταλυτικής δραστηριότητας λόγω αλλαγής δομής του καταλυτικού φορέα είτε των αποτεθιμένων ενεργών μετάλλων στην επιφάνεια του φορέα. Οι αλλαγές αυτές δημιουργούνται από παρατεταμένη έκθεση σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας. Η δραστηρική επιφάνεια μπορεί να μειωθεί είτε με συσσωμάτωση κρυστάλλων των μετάλλων που είναι αποτεθιμένα στον φορέα είτε από στένωση ή και κλείσιμο των πόρων στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου. Μια αλλαγή στη δομή της επιφάνειας μπορεί επίσης να προκύψει είτε από ανακρυστάλλωση της επιφάνειας ή τον σχηματισμό ή την εξάλειψη των επιφανειακών ανωμαλιών (δραστικές θέσεις).

### Απενεργοποίηση από κωκ

Η απενεργοποίηση από κωκ παρατηρείται στις περισσότερες αντιδράσεις υδρογονανθράκων, όπως καταλυτική αναμόρφωση, υδρογόνωση, οξειδωση κ.λ.π. Ο μηχανισμός απενεργοποίησης περιλαμβάνει την δημιουργία ενός ανθρακούχου υλικού (κωκ) το οποίο αποτίθεται στην επιφάνεια του καταλύτη. Ο σχηματισμός του κωκ έχει στενή σχέση με την δομή του καταλύτη (Netzels et al. (1996)), δεδομένου ότι οι αντιδράσεις πολυμερισμού οι οποίες είναι οι κύριες αντιδράσεις που οδηγούν σε σχηματισμό κωκ συμβαίνουν στην επιφάνεια του καταλύτη, η οποία μειώνει σημαντικά τις ενεργές θέσεις από τον ανταγωνισμό με το αντιδραστήριο. Επίσης οι ιδιότητες της τροφοδοσίας έχει σημαντική επίδραση στον σχηματισμό κωκ. Η συγκέντρωση του κωκ στην επιφάνεια ακολουθεί ν-στής τάξης εξάρτηση με τον χρόνο λειτουργίας. Οι Coughlan and Keane (1992) αναφέρουν ότι κατά την υδρογόνωση βενζολίου σε καταλύτη Ni σε φορέα ζεολίθου, ο καταλύτης απενεργοποιούταν από την εναπόθεση μη πτητικών ανθρακούχων ενώσεων (κωκ) στην επιφάνεια του καταλύτη, η οποία προωθείται περισσότερο με την αύξηση της οξύτητας του ζεολίθου. Μάλιστα



αναφέρουν ότι η αποδραστικοποίηση για τους καταλύτες με μικρή φόρτωση καταλύτη είναι αντιστρεπτή και η δραστικότητα επανέρχεται με ξέπλυμα σε περιβάλλον  $H_2$ , αντίθετα αναντίστρεπτη αποδραστικοποίηση αναφέρεται για τους καταλύτες με υψηλή φόρτωση σε μέταλλο. Οι Barbier et al. (1985) μελετώντας τον αρχικό ρυθμό σχηματισμού κωκ με αντίδραση κυκλοπεντανίου σε διάφορους καταλύτες  $Pt/Al_2O_3$  με διαφορετική διασπορά μετάλλου, αναφέρουν ότι η εναπόθεση κωκ παράγεται κατά προτίμηση σε μεγάλα σωματίδια μετάλλου. Ο αριθμός ατόμων άνθρακα που εναποτίθεται ανά ενεργό κέντρο μετάλλου μειώνεται με αύξηση της διασποράς του μετάλλου. Οι Barbier et al. (1988) αναφέρουν ότι η απόθεση κωκ είναι μια πολύπλοκη αντίδραση που προκύπτει από την παραγωγή των προδρόμων ενώσεων κωκ αλλά και από την καταστροφή τους. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, όταν η αντίδραση καταστροφής τους (υψηλή φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης) είναι αμελητέα, ο ρυθμός απόθεσης κωκ είναι μεγάλος λόγω της ευκολότερης προσβασιμότητας στο μέταλλο. Αντίθετα, σε υψηλές θερμοκρασίες, ο ρυθμός απόθεσης κωκ παρεμποδίζεται με αύξηση της φόρτωσης του μετάλλου. Μεταβολές στη θερμοκρασία δεν επηρεάζουν τη χημική φύση κωκ ούτε την κατανομή τους μεταξύ των μεταλλικών και των όξινων θέσεων του καταλύτη. Από την άλλη πλευρά, η αύξηση της πίεσης (με σταθερό λόγο γραμμομορίων υδρογόνου: υδρογονάνθρακων) προωθεί την γραφίτοποίηση του κωκ επί του φορέα, προστατεύοντας την καταλυτική δραστικότητα της μεταλλικής φάσης. Άλλοι ερευνητές αναφέρουν ότι σε υψηλές πιέσεις υδρογονάνθρακα υπάρχουν πολλές ακόρεστες ενώσεις πρόδρομες του κωκ στην επιφάνεια του καταλύτη, και μία αυξανόμενη συγκέντρωση υδρογονάνθρακα αυξάνει το ρυθμό της παραγωγής κωκ. Οι Gualda and Kasztelan (1996) αναφέρουν ότι ο σχηματισμός κωκ μειώθηκε με την αύξηση της πίεσης του υδρογόνου, της θερμοκρασίας αντίδρασης και του χρόνου επαφής, ως αποτέλεσμα της μείωσης των προδρόμων ενώσεων κωκ και βελτιωμένης υδρογόνωσης του κωκ που εναποτίθεται στην επιφάνεια του καταλύτη.

### **Απενεργοποίηση από δηλητηρίαση**

Η απενεργοποίηση λόγω δηλητηρίασης συμβαίνει όταν μόρια-δηλητήρια χημειορροφούνται ανεπίστρεπτα στις δραστικές θέσεις του καταλύτη, μειώνοντας έτσι τον αριθμό των διαθέσιμων ενεργών θέσεων για την κύρια αντίδραση. Το μόριο-δηλητήριο μπορεί να είναι ένα αντιδρών ή και ένα προϊόν της κύριας αντίδρασης, ή μπορεί να είναι μια ακαθαρσία στο ρεύμα τροφοδοσίας. Μία από τις πιο σημαντικές και συχνά αναφερόμενες αποδραστικοποιήσεις από δηλητηρίαση προκαλείται από προσρόφηση προσμίξεων θειούχων ενώσεων σε καταλύτες μετάλλων. Στη περίπτωση των καταλυτών νικελίου, έχουν γίνει κάποιες προσπάθειες για να χαρακτηριστεί η επίδραση των ενώσεων θείου στη δραστικότητά τους ως προς τις αντιδράσεις υδρογόνωσης. Γενικά ενώσεις θείου μειώνουν την δραστηριότητα των καταλυτών νικελίου για αυτές τις αντιδράσεις και η έκταση της δηλητηρίασης εξαρτάται από τις ακόλουθες μεταβλητές: (1) τα είδη των ενώσεων θείου, (2) η φύση του καταλύτη, (3) οι πειραματικές συνθήκες του πειράματος, και (4) οι οργανικές ενώσεις που υποβάλλονται σε υδρογόνωση (Marecot et al. (1992)).

### **Εκτίμηση της αποδραστικοποίησης**

Στις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμογών ο ρυθμός της αποδραστικοποίησης παίζει σημαντικό ρόλο στην εφικτότητα και την οικονομικότητα της διεργασίας. Η παρακολούθηση της αποδραστικοποίησης ενός καταλύτη επιτυγχάνεται με τη διεξαγωγή πειραμάτων και λειτουργία του καταλυτικού αντιδραστήρα στις ίδιες συνθήκες και σύγκριση των αποτελεσμάτων της αντίδρασης στις συνθήκες αυτές.



## 2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής έλαβαν χώρα σε συσκευές διαφορετικής κλίμακας και λειτουργικών συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης. Τα πειράματα καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας διεξήχθησαν σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών (θερμά πειράματα) και πιέσεων και πραγματοποιήθηκαν σε δυο μικρής κλίμακας μονάδες, κάποια από αυτά έλαβαν χώρα στην Ημιπυλοτική Μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας, ενώ κάποια άλλα στην Μίνι-κλίμακας Μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας. Τα περισσότερα θερμά, καταλυτικά πειράματα έλαβαν χώρα στην Μίνι-κλίμακας Μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας. Για τα ψυχρά πειράματα που διεξήχθησαν σε συνθήκες περιβάλλοντος χρησιμοποιήθηκε η Μίνι-κλίμακας Μονάδα Ψυχρών Πειραμάτων, ενώ ανάλογα με την πειραματική διαδικασία πραγματοποιούνταν απαραίτητες μικρές τροποποιήσεις της μονάδας.

### 2.1 ΘΕΡΜΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ

Τα θερμά πειράματα αφορούσαν πειράματα καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες μιγμάτων αεριοελαίου-φαινόλης, αλλά και συστατικών μοντέλων όπως αρωματικές ενώσεις (βενζόλιο, φαινόλη), και κυκλικών οξυγονούχων ενώσεων (κυκλοεξανόλη, κυκλοεξανόνη). Τα πειράματα συνεπεξεργασίας μιγμάτων αεριοελαίου-φαινόλης πραγματοποιήθηκαν στην Ημι-πυλοτική Μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας, ενώ τα πειράματα καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας βενζολίου, φαινόλης, κυκλοεξανόλης και κυκλοεξανόνης πραγματοποιήθηκαν στην Μίνι-κλίμακας Μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας.

#### 2.1.1 Ημι-πυλοτική Μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας

Το διάγραμμα ροής της Ημι-πυλοτικής μονάδας φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Το κύριο μέρος της Μονάδας είναι ένας αυλωτός αντιδραστήρας κατασκευασμένος από ειδικό ανοξείδωτο χάλυβα, ανθεκτικός σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες (75 bar-350 °C). Ο αντιδραστήρας έχει μήκος 49 cm και εσωτερική διάμετρο 2.54 cm. Ομοαξονικά στο κέντρο του βρίσκεται τοποθετημένη θερμοθήκη από αστάλι, εσωτερικής διαμέτρου 6 mm, μέσα στην οποία τοποθετούνται 5 θερμοστοιχεία σε συγκεκριμένα ύψη, για τη μέτρηση και ρύθμιση της θερμοκρασίας. Ο αντιδραστήρας θερμαίνεται από 4 αντιστάσεις οι οποίες τον περιβάλλουν εξωτερικά, και είναι μονωμένος σε όλη την παράπλευρη επιφάνειά του. Ο Ημι-πυλοτικής κλίμακας αντιδραστήρας μπορεί να λειτουργήσει είτε σε συνθήκες ανωροής (upflow) υγρού/αερίου είτε σε συνθήκες κατωροής (downflow).

Η υγρή τροφοδοσία βρίσκεται αποθηκευμένη σε υάλινο αποθηκευτικό δοχείο (T-1) και διακινείται με την βοήθεια μιας δοσιμετρικής αντλίας (PP) η οποία διαθέτει βαθμονομημένο βερνιέρο για την ρύθμιση της μαζικής παροχής. Η αντλία έχει την δυνατότητα τροφοδότησης έως 400 g/h. Το υάλινο αποθηκευτικό δοχείο της υγρής τροφοδοσίας βρίσκεται τοποθετημένο πάνω σε έναν ηλεκτρονικό ζυγό ακρίβειας ενός δεκαδικού ψηφίου, ο οποίος μας δίνει τη δυνατότητα ακριβούς μέτρησης της μαζικής παροχής της τροφοδοσίας κατά την διάρκεια του πειράματος.

Το υγρό από την έξοδο της αντλίας, οδηγείται μέσω βανών στην επιθυμητή γραμμή ανωροής ή κατωροής. Μία βαλβίδα αντεπιστροφής (CV-2) εμποδίζει την είσοδο αερίου στην αντλία, ενώ βάνες δειγματοληψίας, χρησιμοποιούνται για το άδειασμα του δοχείου τροφοδοσίας και την εξαέρωση της αντλίας αντίστοιχα.



Ακολουθεί ένας δεύτερος μειωτήρας υψηλής πίεσης με τον οποίο ρυθμίζεται η πίεση στην επιθυμητή τιμή λειτουργίας της μονάδας. Μία βαλβίδα ανεπιστροφής (CV-1) προστατεύει τα παραπάνω όργανα από τυχόν επιστροφή υγρού.

Στην συνέχεια το αέριο διέρχεται από έναν τετράοδο σύνδεσμο στα άκρα του οποίου υπάρχει ένα αναλογικό ενδεικτικό πίεσης (μανόμετρο) τύπου Bourdon, ένα ηλεκτρονικό μανόμετρο που επικοινωνεί με κάρτα του H/Y, που δείχνουν την πίεση λειτουργίας της μονάδας, και ένα ασφαλιστικό πίεσης που προστατεύει από αστοχία στη ρύθμιση της πίεσης και ενεργοποιείται όταν η πίεση στο σημείο αυτό υπερβεί τα 100 bar. Το αέριο ρεύμα στην συνέχεια οδηγείται προς τον αντιδραστήρα (στην κορυφή ή τον πυθμένα του, ανάλογα με την γραμμή που επιλέχθηκε να είναι ανοιχτή), και αναμιγνύεται με την υγρή τροφοδοσία.

Το διφασικό μίγμα μετά από την αντίδραση εξέρχεται από τον αντιδραστήρα R, και οδηγείται σε διαχωριστή υψηλής πίεσης υγρού-αερίου (S) που λειτουργεί στην πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα. Ο διαχωριστής αυτός είναι αυτοματοποιημένος με έναν μετρητή διαφοράς πίεσης μεταξύ της κορυφής και του πυθμένα του διαχωριστή με την βοήθεια του οποίου υπολογίζεται η στάθμη του υγρού στον διαχωριστή.

Η εκροή του υγρού από τον διαχωριστή προς την ατμόσφαιρα γίνεται ασυνεχώς, με την βοήθεια μιας ηλεκτροβάνας (EV-1). Η ηλεκτροβάνα αυτή παίρνει σήμα να ανοίξει και να επιτρέψει την έξοδο του υγρού από τον διαχωριστή όταν η στάθμη του υγρού ξεπεράσει ένα όριο ύψους που θέτει ο χειριστής. Η ποσότητα του υγρού που εξέρχεται με κάθε άνοιγμα της ηλεκτροβάνας ρυθμίζεται από τον πειραματιστή με μία βελονοειδή βάνα (NV-2) τοποθετημένη πριν την ηλεκτροβάνα (EV-1). Το υγρό που εξέρχεται συλλέγεται είτε σε δοχείο αποβλήτων είτε σε κατάλληλο δοχείο δειγματοληψίας.

Σε ότι αφορά το αέριο ρεύμα που εξέρχεται από την κορυφή του διαχωριστή, αρχικά εκτονώνεται με μειωτήρα χαμηλής πίεσης σε πίεση περίπου 3-4 bar. Στη συνέχεια γίνεται ρύθμιση παροχής του αερίου ρεύματος στην έξοδο, με την βοήθεια μιας βελονοειδούς βάνας (NV-1). Το αέριο ρεύμα κατόπιν οδηγείται προς έκπλυση σε μια πλυντρίδα (E-1) που περιέχει υδατικό διάλυμα NaOH, όπου το H<sub>2</sub>S του ρεύματος καθιζάνει ως Na<sub>2</sub>S, και πλέον απαλλαγμένο από H<sub>2</sub>S οδηγείται στον αθροιστικό μετρητή αερίου (WGM), με την βοήθεια του οποίου μετρείται η ροή του αερίου H<sub>2</sub>. Το αέριο H<sub>2</sub> στην συνέχεια οδηγείται στην ατμόσφαιρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι πριν την έκπλυση του αερίου στις πλυντρίδες υπάρχει δυνατότητα λήψης αερίου δείγματος με την βοήθεια μιας τρίοδης βάνας.

Ο έλεγχος της μονάδας επιτυγχάνεται με το πρόγραμμα GENIE της Advantech το οποίο ελέγχεται μέσω παραθυρικού περιβάλλοντος και προσφέρει ένα φιλικό στο χρήστη περιβάλλον εργασίας. Η συλλογή των δεδομένων λειτουργίας της μονάδας επιτυγχάνεται με χρήση καρτών Adam.

Οι σωληνώσεις και οι συνδέσεις τη μονάδας είναι κατασκευασμένα από ανοξείδωτο χάλυβα SS316. Οι σωληνώσεις έχουν εξωτερική διάμετρο 1/4”.

### 2.1.2 Πειράματα συνεπεξεργασίας αεριοελαίου-φοινικελαίου

Τα πειράματα συνεπεξεργασίας αεριοελαίου-φοινικελαίου είχαν ως σκοπό τη συλλογή πειραματικών δεδομένων για την προσομοίωση της διεργασίας και την πρόρρηση της λειτουργίας βιομηχανικής κλίμακας αντιδραστήρα. Για το σκοπό αυτό έγινε μελέτη της επίδρασης της παρουσίας του φοινικελαίου στον βαθμό αποθείωσης και στην κατανάλωση H<sub>2</sub> που επιτυγχάνεται κατά την υδρογονοεπεξεργασία των μιγμάτων σε τυπικές συνθήκες αποθείωσης, και επιχειρήθηκε η κινητική μοντελοποίηση αντιδράσεων αποθείωσης και υδρογονοκατανάλωσης. Τα πειράματα διεξήχθησαν στην Ημι-πilotική μονάδα

υδρογονοεπεξεργασίας. Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη αυτή ήταν εμπορικός καταλύτης CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και τα πειράματα έλαβαν χώρα με την θειωμένη μορφή του. Τα χαρακτηριστικά του καταλύτη παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.12 (σελ. 93) του υποκεφαλαίου 2.1.8.

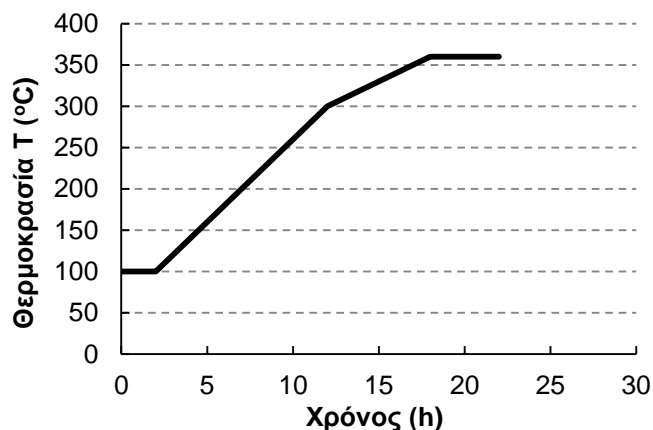
Η καταλυτική κλίνη περιείχε συνολική μάζα 40.2 g καταλύτη και ήταν αραιωμένη με αδρανές λεπτόκοκκο SiC. Η υγρή τροφοδοσία που χρησιμοποιήθηκε κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν αμιγές αερίελλαιο και μίγματα αεριελαίου με φοινικέλαιο, σε περιεκτικότητες 2.5%, 5% και 10% κ.β. σε φυτικό έλαιο. Τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας διεξήχθησαν σε σταθερή πίεση στα 33-34 bar, όπως επίσης και σε σταθερή παροχή H<sub>2</sub> στην είσοδο του αντιδραστήρα, κυμαινόμενη στο εύρος 20-22 NI/h. Ο αντιδραστήρας λειτούργησε σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες με κατωρροή υγρού και αερίου. Μελετήθηκαν τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας: 310, 330 και 350 °C, και τρεις διαφορετικές τιμές ταχύτητας χώρου αντιδραστήρα WHSV : 1.4, 1.0 και 0.7 g<sub>FEED</sub>/g<sub>cat</sub>/h. Στον Πίνακα 2.1 παρατίθενται συνοπτικά οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων. Κατά την περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα έλαβαν χώρα πρότυπα πειράματα για τον προσδιορισμό της αποδραστικοποίησης του καταλύτη. Ως πρότυπο πείραμα επιλέχθηκε η υδρογονοεπεξεργασία τροφοδοσίας αμιγούς αεριελαίου, σε θερμοκρασία T=330 °C, με ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα WHSV=1.4 h<sup>-1</sup>.

Πίνακας 2.1. Συνθήκες διεξαγωγής πειραμάτων συνεπεξεργασίας μιγμάτων αεριελαίου-φοινικελαίου.

Πίεση	33-34 bar
Θερμοκρασία	310 / 330 / 350 °C
Καταλύτης	CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40.2 g) θειωμένος
Υγρή τροφοδοσία	0 / 2.5 / 5 / 10 % κ.β. φοινικέλαιο σε μείγμα με αερίελλαιο
Παροχή αέριας τροφοδοσίας (H <sub>2</sub> )	20-22 NI/h
WHSV	1.4 / 1.0 / 0.7 h <sup>-1</sup>
Κατεύθυνση ροής υγρού, αερίου	Κατωρροή

Για την θείωση του καταλύτη χρησιμοποιήθηκε ως υγρή τροφοδοσία μίγμα αεριελαίου (SRGO) και διμεθυλσουλφιδίου (DMDS) με περιεκτικότητα 2% κ.β. σε DMDS, και με συνολική περιεκτικότητα μίγματος σε οργανικό θείο 1.4% κ.β.. Η διαδικασία θείωσης έλαβε χώρα σε πίεση P=35 bar και με ροή H<sub>2</sub> Q<sub>H2</sub>=14 NL/h. Αρχικά τροφοδοτήθηκε μόνο H<sub>2</sub> για 2 h σε θερμοκρασία 100 °C. Στην συνέχεια ακολούθησε τροφοδότηση υγρής τροφοδοσίας με παροχή 40 g/h (WHSV=1 h<sup>-1</sup>) και αύξηση θερμοκρασίας αρχικά με ρυθμό 20 °C/h μέχρι τους 300 °C/h και στην συνέχεια με ρυθμό 10 °C/h μέχρι τους 360 °C. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2 και περιλαμβάνει ως τελικό στάδιο παραμονή στους 360 °C για 4 h. Η ροή του H<sub>2</sub> σε όλη την διαδικασία παρέμενε σταθερή 14 NI/h.

Στον Πίνακα 2.2 αναφέρεται η περιεκτικότητα του φοινικελαίου στα επιμέρους λιπαρά οξέα που το αποτελούν. Στον Πίνακα 2.3 αναφέρονται οι ιδιότητες του αεριελαίου το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως βάση των μιγμάτων.

Σχήμα 2.2. Θερμοκρασιακό πρόγραμμα θείωσης καταλύτη CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Πίνακας 2.2. Σύσταση χρησιμοποιούμενου φοινικέλαιου.

Τύπος Λιπαρού Οξέος	Ατομα Άνθρακα: Διπλοί Δεσμοί	Χημικός Τύπος	% κβ
Λαυρικό	12:0	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	0.3
Μυριστικό	14:0	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	0.8
Παλμιτικό	16:0	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	44.3
Παλμιτολεϊκό	16:1	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0.2
Στεαρικό	18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	5.0
Ολεϊκό	18:1	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	39.1
Λινολεϊκό	18:2	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	10.1
Λινολενικό	18:3	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0.1

Πίνακας 2.3. Ιδιότητες χρησιμοποιούμενου αεριελαιίου.

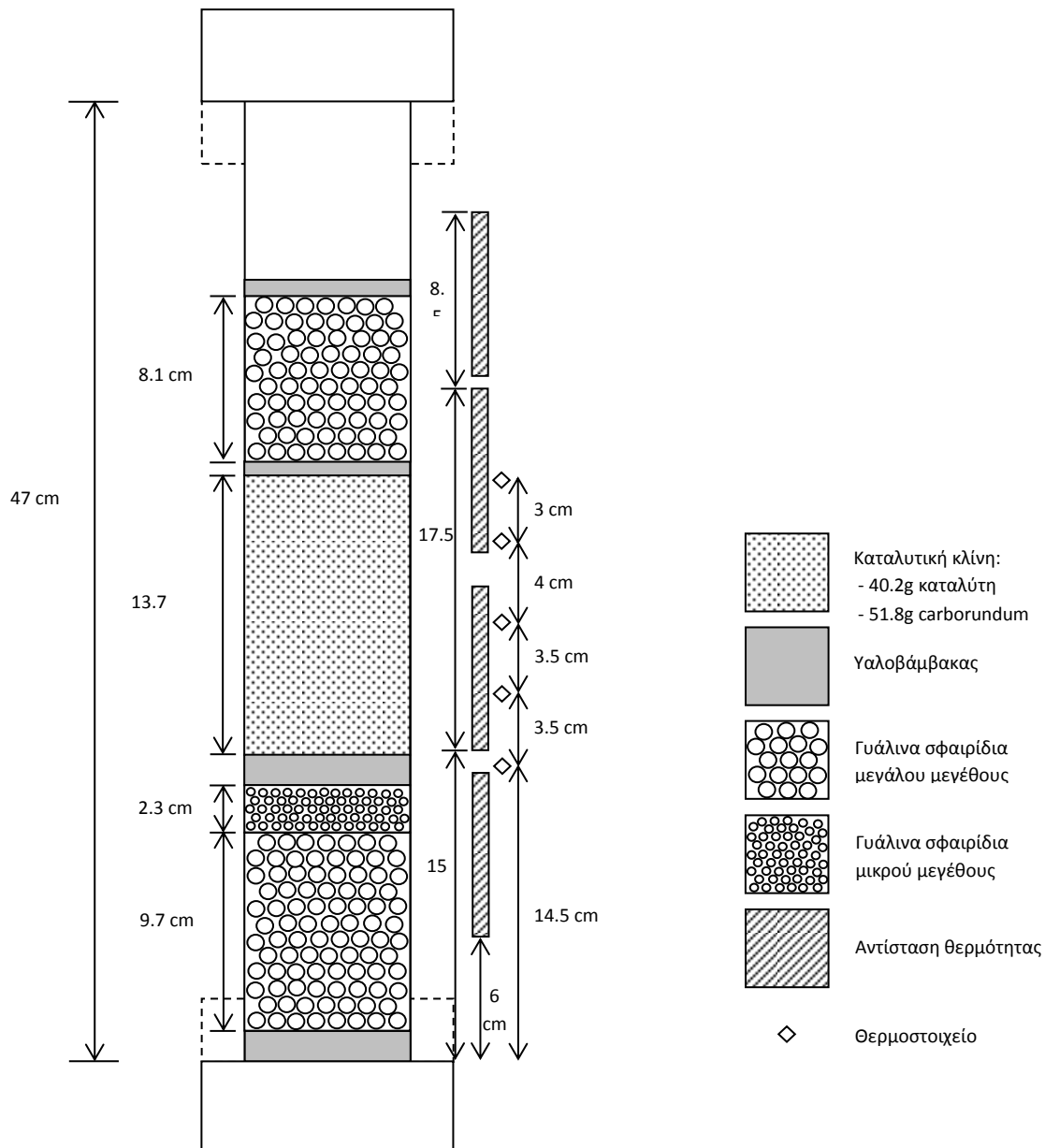
Ιδιότητα	Τιμή
Πυκνότητα (g/ml)	0.865
Σημείο θόλωσης (°C)	3
Περιεκτικότητα σε νερό (ppm)	250
Περιεκτικότητα σε θείο (S% w/w)	0.88
Δείκτης κετανίου	48.3

Καμπύλη απόσταξης αεριελαιίου (%-°C)													
IBP	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	85%	90%	95%	FBP
174	233	248	264	274	284	294	305	317	331	338	348	360	368

Σε κάθε πειραματική συνθήκη τα δείγματα υγρού που συλλέγονται από το διαχωριστή μετρώνται ως προς τη συγκέντρωση σε οργανικό θείο, με χρήση αναλυτή θείου ANTEK 9000 S. Το δείγμα αμέσως μετά την λήψη του και πριν τη μέτρηση της περιεκτικότητας του θείου εκπλένεται με υδατικό διάλυμα NaOH για την απομάκρυνση του εναπομείναντος διαλυμένου H<sub>2</sub>S. Η μέτρηση του οργανικού θείου στο υγρό προϊόν καθορίζει επίσης και την επίτευξη μόνιμης κατάστασης. Μια άλλη βασική μέτρηση αφορούσε την μέτρηση της υδρογονοκατανάλωσης, μιας σημαντικής παραμέτρου της υδρογονοεπεξεργασίας και της οικονομικότητας της διεργασίας, καθώς αντιπροσωπεύει την ποσότητα H<sub>2</sub> που καταναλώνεται

ανά Kg επεξεργαζόμενης τροφοδοσίας στις συνθήκες που μελετήθηκαν. Οι πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα I του Παραρτήματος.

Παρακάτω παρατίθεται το σχήμα φόρτωσης του αντιδραστήρα. Η καταλυτική κλίνη ήταν αραιωμένη με αδρανές λεπτόκοκκο SiC σε αναλογία 1 g καταλύτη προς 1.25 g αραιωτικό. Το ύψος της αραιωμένης καταλυτικής κλίνης ήταν 13.7 cm, ενώ στα δυο άκρα της αυτής είχαν τοποθετηθεί αδρανή σωματίδια όπως χοντρόκοκκο SiC, γυάλινα έκβολα και υαλοβάμβακας, για την πάκτωσή της και την εξομάλυνση της ροής. Σημειώνεται ότι στο κατώτερο σημείο του αντιδραστήρα τοποθετήθηκε μεταλλικό πλέγμα για την συγκράτηση των σωματιδίων.



Σχήμα 2.3. Σχήμα φόρτωσης του πιλοτικού αντιδραστήρα.





Η ρύθμιση της πίεσης λειτουργίας της μονάδας λαμβάνει χώρα στην είσοδο και πραγματοποιείται με την βοήθεια ενός ηλεκτρονικού ρυθμιστή πίεσης PIC (Brooks) που διαθέτει σύστημα μέτρησης της κατωρευματικής πίεσης και βελονοειδή βάνα για την ρύθμισή της. Ο ρυθμιστής πίεσης μπορεί να ρυθμίσει μέγιστη πίεση 90 bar, ενώ διαθέτει στοιχεία ρύθμισης P και I στα οποία μπορεί να επέμβει ο χειριστής με κατάλληλη περιστροφή των αντίστοιχων κοχλίων για την επίτευξη καλύτερης απόκρισης του εισερχόμενου H<sub>2</sub>.

Η μαζική παροχή του H<sub>2</sub> στην έξοδό του προς την ατμόσφαιρα ρυθμίζεται σε μία επιθυμητή τιμή με την βοήθεια ενός ηλεκτρονικού ρυθμιστή μαζικής ροής H<sub>2</sub> FIC (Brooks) ο οποίος είναι συνδεδεμένος με σύστημα μέτρησης της μαζικής ροής H<sub>2</sub> και βελονοειδή βάνα για την ρύθμισή της. Δεδομένου ότι ο κατασκευαστής δίνει εύρος ακριβούς ρύθμισης το  $\pm 10\%$  της μέγιστης τιμής, χρησιμοποιούνται δυο ρυθμιστικά μαζικής ροής H<sub>2</sub> με διαφορετικό εύρος ρύθμισης παροχής και συγκεκριμένα το ένα ρυθμίζει την παροχή μέχρι τα 15 NI/h ενώ το άλλο μέχρι 2 NI/h.

Ένα ηλεκτρονικό μετρητικό μαζικής ροής H<sub>2</sub> FI (Brooks) είναι τοποθετημένο στην είσοδο πριν το σημείο ανάμιξης του αερίου με το υγρό, για τη μέτρηση της ροής με την οποία εισέρχεται το H<sub>2</sub> στον αντιδραστήρα. Το εύρος λειτουργίας του είναι τα 0.18-15 NI/h.

Η ρύθμιση της υγρής παροχής γίνεται με την βοήθεια εμβολοφόρου αντλίας (PP), η οποία έχει εύρος λειτουργίας 1-600 ml/h. Η υγρή τροφοδοσία βρίσκεται αποθηκευμένη σε δοχείο (T-1), προστατευμένη από το φως και είναι τοποθετημένη σε ζυγό (B1) δυο δεκαδικών ψηφίων για την προσδιορισμό της ακριβούς μαζικής παροχής του υγρού.

Για την ρύθμιση της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα χρησιμοποιείται φούρνος που λειτουργεί με αντίσταση και αέρα. Η αντίσταση είναι ισχύος 2 kW, ενώ ο αέρας τροφοδοτείται μέσω ενός φυσητήρα. Ένα θερμοστοιχείο λειτουργεί ως ρυθμιστικό (TI-4) ενώ άλλα τρία θερμοστοιχεία (TI-1-TI-3) χρησιμοποιούνται για την καταγραφή της θερμοκρασίας κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης. Οι επαφές των θερμοστοιχείων σταθεροποιούνται στο εξωτερικό μέρος του σωλήνα-αντιδραστήρα ανάμεσα στις σπείρες του. Η θερμοκρασία φούρνου μπορεί να ρυθμιστεί με ακρίβεια  $\pm 1$  °C.

Τα αέριο H<sub>2</sub> αφού πρώτα διέλθει από τον ρυθμιστή πίεσης PIC για την ρύθμιση της πίεσης λειτουργίας στην επιθυμητή τιμή και από τον FI για μέτρηση της μαζικής παροχής του ενώνεται με την γραμμή του υγρού και οδηγείται στην είσοδο του αντιδραστήρα. Η λειτουργία του αντιδραστήρα είναι με ανωροή υγρού και αερίου. Οι ενώσεις των σωληνώσεων με τον αντιδραστήρα γίνονται έξω από τον φούρνο ώστε να αποφευχθεί δημιουργία εκρηκτικών και εύφλεκτων μιγμάτων σε περίπτωση διαρροής. Το διφασικό μίγμα μετά από την έξοδό του από τον αντιδραστήρα εισέρχεται στον διαχωριστή υγρού-αερίου (S) προς διαχωρισμό.

Το υγρό από τον πυθμένα του διαχωριστή εξέρχεται με το άνοιγμα μια ηλεκτρικής βάνας (EV-1) η οποία είναι ρυθμισμένη να ανοίγει όταν η στάθμη του υγρού στον διαχωριστή είναι μεγαλύτερη από ένα ορισμένο ύψος το οποίο ορίζει ο χειριστής. Το τρέχον ύψος της στάθμης του υγρού στον διαχωριστή υπολογίζεται με την υδροστατική πίεση η οποία μετρείται με βοήθεια ενός μετρητή διαφοράς πίεσης μεταξύ του πυθμένα και της κορυφής του διαχωριστή (στα δοχεία V-1 και V-2). Πριν την ηλεκτροβάνα υπάρχει τριχοειδής σωλήνας εσωτερικής διαμέτρου 0.254 mm και μήκους 8 m για ανάπτυξη διαφοράς πίεσης και μείωσης της ροής του υγρού που εξέρχεται σε κάθε άνοιγμα της ηλεκτροβάνας, ενώ έχει αναπτυχθεί ειδική συνδεσμολογία κυκλώματος με το πηνίο της ηλεκτροβάνας για ομαλότερη έξοδο του υγρού (Μπέλλος (2004)).

Μετά τον διαχωριστή η πίεση του αερίου μειώνεται με την βοήθεια ενός μειωτήρα πίεσης σε πίεση μικρότερη από τα 6 bar, αφού διέλθει από μια παγίδα (V-3) για την προστασία του μειωτήρα. Στην συνέχεια γίνεται ρύθμιση της παροχής του αερίου με έναν ρυθμιστή μαζικής

ροής  $H_2$  FIC αφού διέλθει από δυο εν σειρά παγίδες υγρού (V-4 και V-5) και κατόπιν απορρίπτεται στην ατμόσφαιρα.

Τόσο στην γραμμή του υγρού όσο και στην γραμμή το αερίου πριν αυτά συναντηθούν για την είσοδό τους στον αντιδραστήρα υπάρχουν τοποθετημένες ανεπίστροφες βάνες για την προστασία των ηλεκτρονικών οργάνων αερίου από επιστροφή υγρού και της αντλίας από επιστροφή αερίου. Όταν η μονάδα δεν λειτουργεί η βάνα BV-5 και BV-9 πρέπει να είναι κλειστές ώστε να μην διέλθει  $H_2$  στο τριχοειδές πριν την ηλεκτροβάνα EV-1 και στις κεφαλές της αντλίας αντίστοιχα.

Η πλειοψηφία των τμημάτων της μονάδας αυτής όπως σωληνώσεις, συνδέσεις, αντιδραστήρας και παγίδες είναι κατασκευασμένα από ανοξειδωτο χάλυβα SS316. Οι σωληνώσεις έχουν εξωτερική διάμετρο 1/8" και εσωτερική διάμετρο 2.1 mm. Τα ασφαλή όρια που μπορεί να λειτουργήσει η μονάδα είναι 400 °C και 90 bar.

Η διαχείριση των σημάτων γίνεται μέσω ηλεκτρονικών καρτών ADAM. Ο έλεγχος της μονάδας επιτυγχάνεται με το πρόγραμμα GENIE της Advantech. Η μονάδα είναι πλήρως αυτοματοποιημένη και έχει σχεδιαστεί ώστε να μπορεί να λειτουργεί αδιαλείπτως και με ασφάλεια χωρίς να καθιστά απαραίτητη την φυσική παρουσία του χειριστή στο χώρο. Η μονάδα είναι εφοδιασμένη με ασφαλιστικό πίεσης RFV-1 το οποίο ενεργοποιείται όταν πίεση λειτουργίας ξεπεράσει τα 100 bar. Επίσης είναι εφοδιασμένη με ανιχνευτή  $H_2$ . Έχει αναπτυχθεί (Καλλίνικος (2010)) ένα κατάλληλο σύστημα ελέγχου λειτουργίας της μονάδας το οποίο διακόπτει την λειτουργία της με διακοπή της εισόδου και εξόδου του υγρού και του αερίου, αλλά και με διακοπή της λειτουργίας του φούρνου με ειδικές συνδεσμολογίες σε περίπτωση έκτακτης ανάγκης, όπως αδικαιολόγητη αύξηση παροχής  $H_2$ , πτώση της θερμοκρασίας του φούρνου κλπ.. Η διακοπή της τροφοδότησης του αερίου γίνεται με τη βοήθεια τρίοδης ηλεκτρικής βάνας TWEV-1 η οποία ενεργοποιείται για να αποσυμπιέσει την γραμμή  $N_2$  και έτσι να κλείσει η πνευματική βάνα PV-1 που είναι εγκατεστημένη στη γραμμή. Σε περίπτωση που το  $N_2$  τελειώσει ή χαλάσει η πνευματική δίνεται η δυνατότητα παράκαμψης της πνευματικής με την εν παραλλήλω συνδεδεμένη βάνα BV-1. Περισσότερες πληροφορίες για τις χρησιμοποιούμενες ηλεκτρονικές κάρτες, την συνδεσμολογία και την διαχείριση των ηλεκτρικών σημάτων τους δίδονται στη διδακτορική διατριβή του Λ. Καλλίνικου (Καλλίνικος (2010)).

Επίσης δίνεται η δυνατότητα παρακολούθησης της λειτουργίας της μονάδας μέσω διαδικτύου με ενεργοποίηση ενός προγράμματος (Καλλίνικος (2010)) που αποστέλλει την εικόνα της οθόνης του H/Y με τις τρέχουσες λειτουργικές παραμέτρους ανά 5 min σε ιστοσελίδα που παρέχει το Ε.Μ.Π.

#### 2.1.4 Μελέτη εγγενούς ρυθμού υδρογόνωσης βενζολίου

Τα πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου με τριμμένο καταλύτη κοκκομετρίας 200-300  $\mu\text{m}$  για τον προσδιορισμό εγγενούς κινητικής διεξήχθησαν στην Μίνι-κλίμακας Μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας, σε σπειροειδή αντιδραστήρα διαμέτρου 2.1 mm. Ο αντιδραστήρας φορτώθηκε με 0.13 g εμπορικού τριμμένου καταλύτη  $Ni/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Η καταλυτική κλίνη αραιώθηκε με λεπτόκοκκα αδρανή κεραμικά σωματίδια ίδιας κοκκομετρίας με αναλογία 1 ml αραιωτικού ανά 2 ml καταλύτη. Εκατέρωθεν της καταλυτικής κλίνης τοποθετήθηκαν υαλοβάμβακας, λεπτόκοκκα αδρανή κεραμικά σωματίδια αυξανόμενου μεγέθους 0.5-0.8 και 0.8-1.0 mm και κεραμικά κυλινδρικά σωματίδια διαμέτρου 1.4 mm. Τα χαρακτηριστικά του καταλύτη παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.12 (σελ. 93) του υποκεφαλαίου 2.1.8.

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες σε θερμοκρασίες 50, 70, 90 και 100 °C σε πιέσεις 17 και 31 bar, με ανωροή υγρού και αερίου. Η υγρή τροφοδοσία ήταν

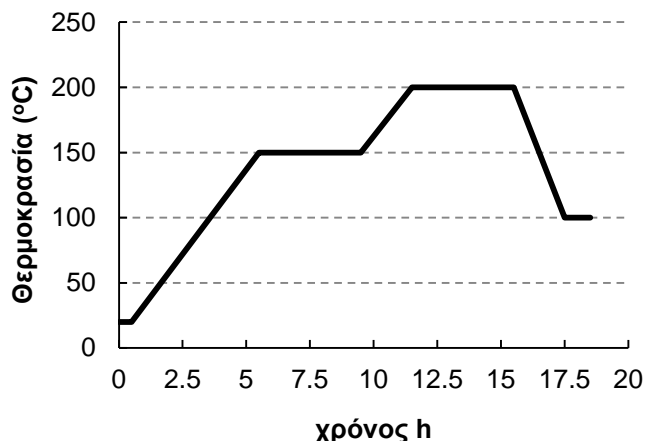
μίγματα βενζολίου σε υψηλής καθαρότητας διαλύτη κ-εξάνιο, με συστάσεις 2, 4 και 8 % κ.β. σε βενζόλιο. Ως αέριο χρησιμοποιήθηκε βιομηχανικό  $H_2$  (99% v/v). Η παροχή της υγρής τροφοδοσίας κυμαινόταν από 5 έως 13.5 g/h, και αντιστοιχεί σε ταχύτητες χώρου WHSV στο εύρος 38-104  $g_{FEDD}/g_{cat}/h$ . Τα κινητικά πειράματα διεξήχθησαν σε υψηλούς λόγους αέριας προς υγρή παροχή G/L μεγαλύτερους από 410 NI/l ώστε η επίδραση των εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας να γίνει αμελητέα, και εξετάστηκε η επίδραση της αέριας παροχής διεξάγοντας κάποια πειράματα σε εύρος λόγων 25 έως 700 NI/l. Το υγρό προϊόν αναλυόταν στα συστατικά του με αέρια χρωματογραφία σε χρωματογράφο DANI GC 1000 που διέθετε ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) και τριχοειδή στήλη J&W/DB-640 για τον προσδιορισμό της μετατροπής σε κάθε πειραματική συνθήκη. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα διεξάγονταν πρότυπα πειράματα για τον προσδιορισμό της δραστηριότητας της καταλυτικής κλίνης λόγω πτώσης της από αποδραστικοποίηση. Πρώτα έλαβαν χώρα τα πειράματα στην υψηλή πίεση 31 bar και έπειτα στην χαμηλή πίεση 17 bar. Πριν διεξαχθούν τα πειράματα στα 17 bar έλαβε χώρα δραστηριοποίηση του καταλύτη, περνώντας από την κλίση μόνο αέριο  $H_2$  με υψηλή παροχή 9 NI/h στα 31 bar και σε υψηλή θερμοκρασία 200 °C για 12 h. Οι πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα III του Παραρτήματος.

Στον Πίνακα 2.4 συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά της καταλυτικής κλίνης καθώς και οι εξεταζόμενες συνθήκες που μελετήθηκαν.

Πίνακας 2.4. Χαρακτηριστικά καταλυτικής κλίνης και συνθήκες που εξετάστηκαν για τον προσδιορισμό εγγενούς κινητικής υδρογόνωσης βενζολίου σε καταλύτη Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<b>Καταλυτική κλίση</b>	
Καταλύτης	Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Διάμετρος καταλύτη, d <sub>p</sub>	0.2-0.3 mm
Μάζα καταλύτη, m <sub>cat</sub>	0.13 g
Αραίωση κλίνης	2 ml καταλ.:1 ml αραιωτικό
Μήκος καταλυτικής κλίνης, L	10 cm
<b>Συνθήκες Λειτουργίας</b>	
Θερμοκρασία	50-100 °C
Πίεση	17,31 bar
Κατεύθυνση ροής υγρού και αερίου	Ανωροή
Ταχύτητες χώρου WHSV	38-104 h <sup>-1</sup>
Τροφοδοσία	2-8% κ.β. βενζόλιο σε κ-εξάνιο

Πριν από την έναρξη των πειραμάτων διεξήχθη η αναγωγή του καταλύτη στα 10 bar με ροή  $H_2$  10 NI<sub>H2</sub>/h. Το θερμοπρόγραμμα που ακολουθήθηκε παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.5, και περιλαμβάνει δύο θερμοκρασιακά πλάτο στους 150 και 200 °C.



Σχήμα 2.5. Θερμοκρασιακό πρόγραμμα αναγωγής τριμμένου καταλύτη Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου για τον προσδιορισμό εγγενούς κινητικής.

### 2.1.5 Μελέτη φαινομένων μεταφοράς μάζας σπειροειδούς αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων με πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου.

Οι αντιστάσεις στην μεταφορά μάζας στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου και οι περιορισμοί στην μεταφορά μάζας αερίου-υγρού του σπειροειδούς μίνι-αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων μελετήθηκαν σε συνθήκες αντίδρασης χρησιμοποιώντας ως αντίδραση μοντέλο την καταλυτική υδρογόνωση βενζολίου σε κυκλοεξάνιο σε καταλύτη Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Τα πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου διεξήχθησαν στην Μίνι-κλίμακας Μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας, σε σπειροειδή αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων εσωτερικής διαμέτρου 2.1 mm. Ο αντιδραστήρας φορτώθηκε με 0.17 g εμπορικού τρίλοβου καταλύτη Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στις πραγματικές του διαστάσεις μεγέθους 1.6 mm. Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίδιος με εκείνον που έλαβαν χώρα και τα πειράματα προσδιορισμού της εγγενούς κινητικής υδρογόνωσης βενζολίου (υποκεφάλαιο 2.1.4). Τα καταλυτικά σωματίδια φορτώθηκαν στον σπειροειδή αντιδραστήρα σχηματίζοντας κλίνη σειριακών σωματιδίων μήκους 8 cm. Εκατέρωθεν της καταλυτικής κλίνης φορτώθηκαν τμήματα σειριακών κυλινδρικών σωματιδίων γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ίδιας διαμέτρου με μήκος 8 cm. Μελετήθηκαν δυο συνολικά καταλυτικές κλίνες SR-H-TR1 και SR-H-TR2. Η δεύτερη κλίνη SR-H-TR2 χρησιμοποιήθηκε για την επιβεβαίωση του προτεινόμενου μοντέλου που προέκυψε από τα πειραματικά δεδομένα της κλίνης SR-H-TR1.

Τα πειράματα με τον SR-H-TR1 διεξήχθησαν σε θερμοκρασίες 50-110 °C και πιέσεις 10-31 bar, με ανωροή υγρού και αερίου. Η υγρή τροφοδοσία ήταν μίγματα βενζολίου σε υψηλής καθαρότητας διαλύτη κ-εξάνιο, με συστάσεις 2, 4 και 8 % κ.β. σε βενζόλιο. Για τη υδρογόνωση χρησιμοποιήθηκε βιομηχανικό H<sub>2</sub> (99% v/v). Η παροχή της υγρής τροφοδοσίας κυμαινόταν από 5 έως 18.5 g/h, που αντιστοιχεί σε ταχύτητες χώρου WHSV από 29-109 g<sub>FEED</sub>/g<sub>cat</sub>/h, και σε διεπιφανειακές ταχύτητες υγρής φάσης ( $u_{is}$ )  $6.9 \times 10^{-4}$ - $2.8 \times 10^{-3}$  m/s στις συνθήκες που μελετήθηκαν. Οι λόγοι παροχής της αέριας προς την υγρή φάση μελετήθηκαν στο εύρος από 25 έως 700 NI/I, αντιστοιχώντας σε λόγους διεπιφανειακών ταχυτήτων αέριας φάσης προς υγρή ( $u_{gs}/u_{is}$ ) 1.4-54. Το υγρό προϊόν αναλυόταν στα συστατικά του με αέρια χρωματογραφία σε χρωματογράφο DANI GC 1000 που διέθετε ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) και τριχοειδή στήλη J&W/DB-640, για τον προσδιορισμό της μετατροπής σε κάθε πειραματική συνθήκη. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα διεξάγονταν πρότυπα πειράματα σε υψηλό λόγο ταχυτήτων αέριας προς υγρής φάσης για τον προσδιορισμό της δραστηριότητας της καταλυτικής κλίνης λόγω αποδραστικοποίησης του καταλύτη.

Ο σωλήνας SR-H-TR2 είχε την ίδια δομή με τον SR-H-TR1. Τα πειράματα με τον SR-H-TR2 διεξήχθησαν σε θερμοκρασία 90 °C και πιέσεις 17 και 31 bar. Η υγρή τροφοδοσία αποτελούνταν από 4% κ.β. βενζόλιο σε υψηλής καθαρότητας κ-εξάνιο. Δύο τιμές παροχής υγρής τροφοδοσίας εξετάστηκαν 6 και 9.5 g/h που αντιστοιχούν σε ταχύτητες χώρου (WHSV) 35 και 56.5  $g_{FEED}/g_{cat}/h$  και διεπιφανειακές ταχύτητες υγρής φάσης ( $u_{ls}$ )  $9.0 \times 10^{-4}$ - $1.4 \times 10^{-3}$  m/s. Οι λόγοι ταχυτήτων αέριας προς υγρής φάσης ( $u_{gs}/u_{ls}$ ) κυμαίνονταν από 1.4 έως 43.

Οι πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις παρουσιάζονται στους Πίνακες IV-1 και IV-2 του Παραρτήματος.

Στον Πίνακα 2.5 συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά των αντιδραστήρων και των καταλυτικών κλινών καθώς και οι εξεταζόμενες συνθήκες που μελετήθηκαν.

Πίνακας 2.5. Χαρακτηριστικά των αντιδραστήρων σειριακών σωματιδίων, και οι εξεταζόμενες συνθήκες που μελετήθηκαν. Υδρογόνωση βενζολίου. Μελέτη φαινομένων μεταφοράς. Καταλύτης Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<b>Αντιδραστήρας SR-H-TR1 και SR-H-TR2</b>	
Καταλύτης	Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Μέγεθος καταλύτη, $d_p$	1.6 mm
Σχήμα καταλύτη	τρίλοβα
Μήκος καταλυτικής κλίνης, L	8 cm
Μάζα καταλύτη, $m_{cat}$	0.17 g
<b>Συνθήκες Λειτουργίας</b>	
Θερμοκρασία	50 - 110 °C
Πίεση	10, 17, 31 bar
Κατεύθυνση ροής υγρού, αερίου	Ανωροή
Ταχύτητες χώρου WHSV	29-109 h <sup>-1</sup>
Διεπιφανειακή ταχύτητα υγρού, $u_{ls}$	$9 \times 10^{-4}$ - $2.8 \times 10^{-3}$ m/s
Διεπιφανειακή ταχύτητα αερίου, $u_{gs}$	$2.0 \times 10^{-3}$ - $4.9 \times 10^{-2}$ m/s
Τροφοδοσία	2-8% κ.β. βενζόλιο σε κ-εξάνιο

Πριν από την έναρξη των πειραμάτων διεξήχθη η αναγωγή του καταλύτη στα 10 bar με ροή H<sub>2</sub> 10 NI<sub>H2</sub>/h. Εφαρμόστηκε η ίδια διαδικασία αναγωγής που ακολουθήθηκε και με τον λειοτριβημένο καταλύτη (Σχήμα 2.5).

### 2.1.6 Υδρογόνωση βενζολίου σε καταλύτη Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Τα πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου σε καταλύτη Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έλαβαν χώρα στην Μίνικλίμακας Μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας σε σπειροειδή αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων. Ο αντιδραστήρας εσωτερικής διαμέτρου 2.1 mm φορτώθηκε με καταλυτικά σωματίδια Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κυλινδρικού σχήματος και μέσης διαμέτρου 1.3 mm. Τα χαρακτηριστικά του καταλύτη παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.12 (σελ. 93) του υποκεφαλαίου 2.1.8.

Η υγρή τροφοδοσία αποτελούνταν από 3.5% κ.β. βενζόλιο σε υψηλής καθαρότητας κ-εξάνιο. Η αέρια φάση ήταν βιομηχανικό H<sub>2</sub>. Τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας έγιναν σε πίεση P=31 bar, θερμοκρασίες T=110-130°C, και διάφορες παροχές υγρής και αέριας φάσης που αντιστοιχούν σε ταχύτητες χώρου LHSV=5, 10 και 20  $I_{FEED}/I_{cat}/h$  και λόγους παροχών αερίου προς υγρό G/L=880±30, 450±25, 230±15, 130±15 και 75±10NI/l. Το υγρό προϊόν σε κάθε εξεταζόμενη πειραματική συνθήκη υδρογονοεπεξεργασίας αναλύονταν στα συστατικά του με αέρια χρωματογραφία σε χρωματογράφο DANI GC 1000 που διέθετε ανιχνευτή ιονισμού

φλόγας (FID) και τριχοειδή στήλη J&W/DB-640, για τον προσδιορισμό της μετατροπής σε κάθε πειραματική συνθήκη.

Εξετάστηκε η απόδοση καταλυτικής κλίνης σειριακών σωματιδίων μη αραιωμένης με αδρανή σωματίδια δηλαδή φορτωμένης μόνο με καταλυτικά σωματίδια αλλά και η συμπεριφορά καταλυτικής κλίνης σειριακών σωματιδίων αραιωμένης με αδρανή σωματίδια ενδιάμεσα στα καταλυτικά έκβολα (3 αδρανή σωματίδια : 1 καταλυτικό σωματίδιο). Τα αδρανή σωματίδια είχαν ίδια γεωμετρικά χαρακτηριστικά με τα καταλυτικά. Τα σωματίδια που χρησιμοποιήθηκαν είχαν μέση διάμετρο 1.3 mm και μέσο μήκος 5.7-5.8 mm, ώστε στην αραιωμένη κλίση να είναι πλήρως προσδιορισμένη η θέση των ενεργών καταλυτικών σωματιδίων όπου λαμβάνει χώρα αντίδραση αλλά και των αδρανών σωματιδίων. Και οι δυο κλίνες φορτώθηκαν με ίδια μάζα καταλύτη ίση με 0.5 g. Εκατέρωθεν των καταλυτικών κλινών ο αντιδραστήρας πληρώθηκε με αδρανή σωματίδια ίδιας διαμέτρου για συμπλήρωση μέχρι το επιθυμητό μήκος.

Για να αποφευχθούν προβλήματα σχετιζόμενα με την αποδραστικοποίηση του καταλύτη με τον χρόνο και την ακολουθία των εξεταζόμενων πειραματικών συνθηκών, η στρατηγική προσέγγιση που επιλέχθηκε για την σύγκριση της απόδοσης της αραιωμένης με την μη αραιωμένη καταλυτική κλίση ήταν η πραγματοποίηση των μελετώμενων πειραματικών συνθηκών με ίδια ακολουθία και χρονική διάρκεια και για τις δυο κλίνες. Για κάθε πειραματική συνθήκη που εξετάστηκε, επιλέχθηκε 24ωρη λειτουργία ώστε να αποφευχθεί η παρατηρούμενη εκτεταμένη αποδραστικοποίηση σε χαμηλούς λόγους αέριας προς υγρής τροφοδοσίας. Τις τελευταίες 3 h λειτουργίας σε κάθε συνθήκη μετριόταν η μετατροπή σε 3 ωριαία δείγματα. Η επανάληψη πρότυπων πειραμάτων ήταν τακτική πριν και μετά από κάθε ομάδα πειραματικών συνθηκών για να προσδιοριστεί το επίπεδο δραστηριότητας του καταλύτη, σε συνθήκες όπου η μετατροπή δεν ήταν πλήρης. Πρότυπα πειράματα έγιναν σε  $LHSV=5\text{ h}^{-1}$ , και σε λόγους αέριας προς υγρής παροχής  $G/L=230\pm 15\text{ NI/l}$  και  $G/L=130\pm 15\text{ NI/l}$ . Και σε  $LHSV=10-20\text{ h}^{-1}$  σε λόγους αέριας προς υγρής παροχής  $G/L=450\pm 25\text{ NI/l}$ . Οι πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις παρουσιάζονται στους Πίνακες V-1 και V-2 του Παραρτήματος.

Διενεργήθηκαν πειράματα τροφοδοτώντας τον αντιδραστήρα με υγρό κανονικό εξάνιο (χωρίς βενζόλιο), και αέριο  $H_2$  με στόχο να διαπιστωθεί η πιθανότητα αποδραστικοποίησης του καταλύτη από πιθανές ακαθαρσίες του διαλύτη. Τα πειράματα αυτά διεξήχθησαν με την μη αραιωμένη καταλυτική κλίση σε συνθήκες  $130\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $LHSV=5\text{ h}^{-1}$  και σε λόγο αέριας προς υγρής παροχής,  $G/L=235\text{ NI/l}$ .

Διεξήχθησαν επίσης πειράματα με μη αραιωμένη καταλυτική κλίση ίδιας μάζας σε καταλύτη  $Pt/\gamma-Al_2O_3$  που ωστόσο εκατέρωθεν της τοποθετήθηκαν μεγαλύτερης διαμέτρου 1.6 mm κυλινδρικά αδρανή σωματίδια ώστε να προσομοιάσουμε την διφασική ροή που παρατηρείται στην σπειροειδή κλίση σειριακών σωματιδίων SR-H-TR1 που ήταν φορτωμένη με καταλύτη  $Ni/Al_2O_3$ .

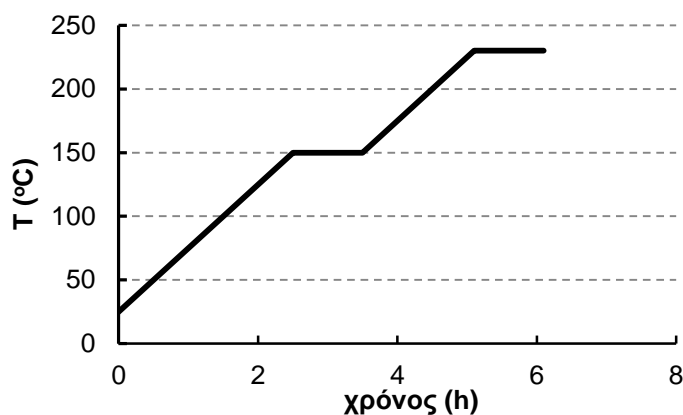
Μελετήθηκε η επίδραση της λειτουργίας μόνο με παροχή αερίου  $H_2$  και όχι υγρού, ενδιάμεσα σε πειράματα με διφασική ροή, ώστε να μελετηθεί η επίδραση αυτής της διαδικασίας στην απόδοση της κλίνης.

Στον Πίνακα 2.6 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των μη αραιωμένων καταλυτικών κλινών και της αραιωμένης καταλυτικής κλίνης, καθώς και το εύρος των συνθηκών που μελετήθηκαν.

Πίνακας 2.6. Χαρακτηριστικά των αντιδραστήρων σειριακών σωματιδίων, και οι εξεταζόμενες συνθήκες που μελετήθηκαν. Υδρογόνωση βενζολίου. Καταλύτης Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<b>Καταλυτικές κλίνες</b>	
Καταλύτης	Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Διάμετρος καταλύτη, d <sub>p</sub>	1.3 mm
Σχήμα καταλύτη	Κυλινδρικός
Μάζα Καταλύτη	0.5 g
<b>Μη αραιωμένη κλίνη</b>	
Μήκος καταλυτικής κλίνης, L	0.3 m
<b>Αραιωμένη κλίνη</b>	
Αραίωση	3 αδρανής:1 καταλυτικό
Μήκος καταλυτικής κλίνης, L	1.2 m
<b>Συνθήκες Λειτουργίας</b>	
Θερμοκρασία	110 - 130 °C
Πίεση	31 bar
Κατεύθυνση ροής υγρού, αερίου	Ανωροή
Ταχύτητες χώρου LHSV	5-20 h <sup>-1</sup>
Λόγος G/L	65-910 NI/l

Η αναγωγή του καταλύτη έλαβε χώρα σε πίεση 5 bar χωρίς ροή υγρού αλλά μόνο ροή H<sub>2</sub> και με παροχή αερίου 5 φορές μεγαλύτερη από εκείνη που αντιστοιχεί στον λόγο αέριος προς υγρής παροχής 60-80 NI/l για LHSV=10 h<sup>-1</sup>. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.6 περιλαμβάνει δυο θερμοκρασιακά πλατό στους 150 και 230 °C.



Σχήμα 2.6. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα αναγωγής καταλύτη Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου.

### 2.1.7 Υδρογονοεπεξεργασία φαινόλης

Τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης διεξήχθησαν στην Μίνι-κλίμακας Μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας, σε σπειροειδή αντιδραστήρα εσωτερικής διαμέτρου 2.1 mm. Εξετάστηκαν τέσσερις καταλύτες NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Cu/SBA. Ο καταλύτης Cu/SBA μελετήθηκε σε δυο διαφορετικές περιεκτικότητες Cu 1.4% και 11% κ.β.. Οι τρεις καταλύτες NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ήταν εμπορικοί και λειοτριβήθηκαν σε κόκκους 0.16-0.3 mm. Οι καταλύτες Cu/SBA είχαν παρασκευασθεί εργαστηριακά στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος από την Ερευνητική Ομάδα του Δρ. Φ. Κατσαρού και μας είχε δοθεί σε μορφή σκόνης, οπότε αρχικά πελετοποιήθηκε και στην συνέχεια λειοτριβήθηκε για να συλλεγεί το κλάσμα με την επιθυμητή κοκκομετρία. Τα χαρακτηριστικά του καταλύτη παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.12 (σελ. 93) του υποκεφαλαίου 2.1.8. Η ροή του H<sub>2</sub> ήταν αρκετά υψηλή (G/L>400



Ni/I) ώστε η επίδραση των φαινομένων μεταφοράς να μην επηρεάζει την απόδοση του αντιδραστήρα. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε υψηλής καθαρότητας κανονικό δωδεκάνιο και κανονικό εξάνιο (>99%). Τα πειράματα με τον καταλύτη NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> πραγματοποιήθηκαν με διαλύτη κανονικό δωδεκάνιο ενώ έλαβαν χώρα και κάποια πειράματα με διαλύτη κανονικό εξάνιο για την μελέτη της επίδρασης του διαλύτη. Τα πειράματα με τους άλλους καταλύτες CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Cu/SBA διεξήχθησαν με διαλύτη κανονικό εξάνιο.

Επίσης έλαβαν χώρα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας των αρωματικών και οξυγονούχων ακόρεστων κυκλικών ενώσεων που προέκυψαν ως προϊόντα από την υδρογονοεπεξεργασία της φαινόλης όπως κυκλοεξανόλη και βενζόλιο, για την διερεύνηση του μηχανισμού των αντιδράσεων. Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν υψηλής καθαρότητας (>99%).

Πρότυπα πειράματα επαναλαμβάνονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα για τον προσδιορισμό της δραστηριότητας του καταλύτη λόγω αποδραστικοποίησής του. Τα δείγματα αναλύονταν στα συστατικά τους σε χρωματογράφο Shimadzu 2010, με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) και στήλη DB-5 της Agilent. Επειδή με την συγκεκριμένη στήλη δεν επιτυγχάνεται διαχωρισμός βενζολίου και κυκλοεξανίου η ανίχνευση για την συνύπαρξή τους και σε αυτή την περίπτωση ο ποσοτικός τους προσδιορισμός τους γινόταν στον χρωματογράφο DANI GC 1000 που διέθετε ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) και τριχοειδή στήλη J&W/DB-640. Επίσης ποιοτική ανάλυση επιλεγμένων δειγμάτων διεξαγόταν σε φασματομέτρο μάζας HP 6890 GC-HP 5973 MS εξοπλισμένο με στήλη HP5 MS.

Στους παρακάτω πίνακες Πίνακα 2.7-Πίνακα 2.11 παρατίθενται οι πειραματικές συνθήκες που μελετήθηκαν με κάθε καταλύτη που εξετάστηκε.

Πίνακας 2.7. Χαρακτηριστικά κλίνης, και συνθήκες πειραμάτων με τον καταλύτη NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, για την μελέτη υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης.

Μάζα καταλύτη	0.25 g
Μέγεθος σωματιδίων	0.16-0.315 mm
Αραίωση κλίνης	1 ml κατ : 0.45 ml αδρανούς
Μήκος κλίνης	12.5 cm
Πίεση	20-30-40 bar
Θερμοκρασία	130-170 °C
Μαζικές Παροχές	2.8-5.2-8.0 g/h
WHSV	11-21-32 h <sup>-1</sup>
Τροφοδοσία	1% κ.β. φαινόλη σε δωδεκάνιο
	1.06% κ.β. κυκλοεξανόλη σε δωδεκάνιο
	0.84 % κ.β. βενζόλιο σε κ-δωδεκάνιο
	1% κ.β. φαινόλη σε κ-εξάνιο

Πίνακας 2.8. Χαρακτηριστικά κλίνης, και συνθήκες πειραμάτων με τον καταλύτη CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, για την μελέτη υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης.

Μάζα καταλύτη	0.25 g
Μέγεθος σωματιδίων	0.16-0.315 mm
Αραίωση κλίνης	1 ml κατ : 0.45 ml αδρανές
Μήκος κλίνης	12.0 cm
Πίεση	30 bar
Θερμοκρασία	130-230 °C
Μαζικές Παροχές	2.8-5.2 g/h
Ταχύτητα χώρου WHSV	11-21 h <sup>-1</sup>
Τροφοδοσία	1% κ.β. φαινόλη σε κ-εξάνιο

Πίνακας 2.9. Χαρακτηριστικά κλίνης, και συνθήκες πειραμάτων με τον καταλύτη Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, για την μελέτη υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης.

Μάζα καταλύτη	0.25 g
Μέγεθος σωματιδίων	0.16-0.315 mm
Αραίωση κλίνης	1 ml κατ : 0.45 ml αδρανες
Μήκος κλίνης	17.5 cm
Πίεση	30 bar
Θερμοκρασία	40-170 °C
Μαζικές Παροχές	2.8-5.2-8.0 g/h
Ταχύτητα χώρου WHSV	11-21-32 h <sup>-1</sup>
Τροφοδοσία	1% κ.β. φαινόλη σε κ-εξάνιο

Πίνακας 2.10. Χαρακτηριστικά κλίνης, και συνθήκες πειραμάτων με τον καταλύτη Cu/SBA περιεκτικότητας 11% κ.β. σε Cu, για την μελέτη υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης.

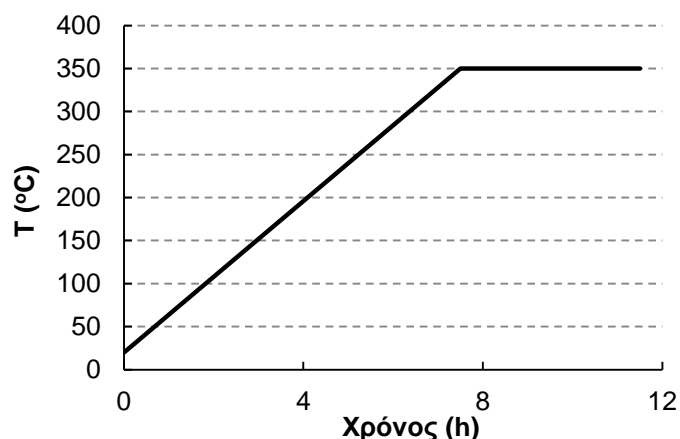
Μάζα καταλύτη	0.25 g
Μέγεθος σωματιδίων	0.16-0.315 mm
Αραίωση κλίνης	-
Μήκος κλίνης	15 cm
Πίεση	20-30-40 bar
Θερμοκρασία	130-230 °C
Μαζικές Παροχές	2.8-5.2-8.1 g/h
Ταχύτητα χώρου WHSV	11-21-33 h <sup>-1</sup>
Τροφοδοσία	1% κ.β. φαινόλη σε κ-εξάνιο
	1.0 % κ.β. κυκλοεξανόλη σε κ-εξάνιο
	1.0 % κ.β. κυκλοεξανόνη σε κ-εξάνιο
	1.0 % κ.β. βενζόλιο σε κ-εξάνιο

Πίνακας 2.11. Χαρακτηριστικά κλίνης, και συνθήκες πειραμάτων με τον καταλύτη Cu/SBA περιεκτικότητας 1.4 % κ.β. σε Cu, για την μελέτη υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης.

Μάζα καταλύτη	0.19 g
Μέγεθος σωματιδίων	0.16-0.315 mm
Αραίωση κλίνης	-
Μήκος κλίνης	11 cm
Πίεση	30 bar
Θερμοκρασία	130-230 °C
Μαζικές Παροχές	2.3 g/h
Ταχύτητα χώρου WHSV	12 h <sup>-1</sup>
Τροφοδοσία	1% κ.β. φαινόλη σε κ-εξάνιο

Οι πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις ξεχωριστά για κάθε μελετώμενο καταλύτη παρουσιάζονται στους Πίνακες VI-1 έως X-4 του Παραρτήματος.

Η αναγωγή των καταλυτών έγινε σε περιβάλλον H<sub>2</sub> στα 10 bar, με ροή H<sub>2</sub> 6 NI/h. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα περιελάμβανε αύξηση θερμοκρασίας με ρυθμό 44 °C/h μέχρι τους 350 °C και παραμονή για 4 h, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.7.



Σχήμα 2.7. Αναγωγή καταλυτών που δοκιμάστηκαν για την μελέτη υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης.

### 2.1.8 Χαρακτηριστικά καταλυτών

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται η περιεκτικότητα σε μέταλλα, ο όγκος των πόρων ανά γραμμάριο καταλύτη και η ειδική επιφάνεια για όλους τους καταλυτές που μελετήθηκαν.

Πίνακας 2.12. Χαρακτηριστικά χρησιμοποιούμενων καταλυτών.

Καταλύτης	Περιεκτικότητα (ppm)		Όγκος πόρων (cm <sup>3</sup> /g)	Ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)
	Co	Mo		
CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26733	133733	0.40	141
NiMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26080	123000	0.61	185
Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt		0.67	219
	2659			
Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni		0.29	175
	600000			
Cu/SBA	Cu		0.90	474
	14000			
	Cu		0.68	429
	110000			

## 2.2 ΨΥΧΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ

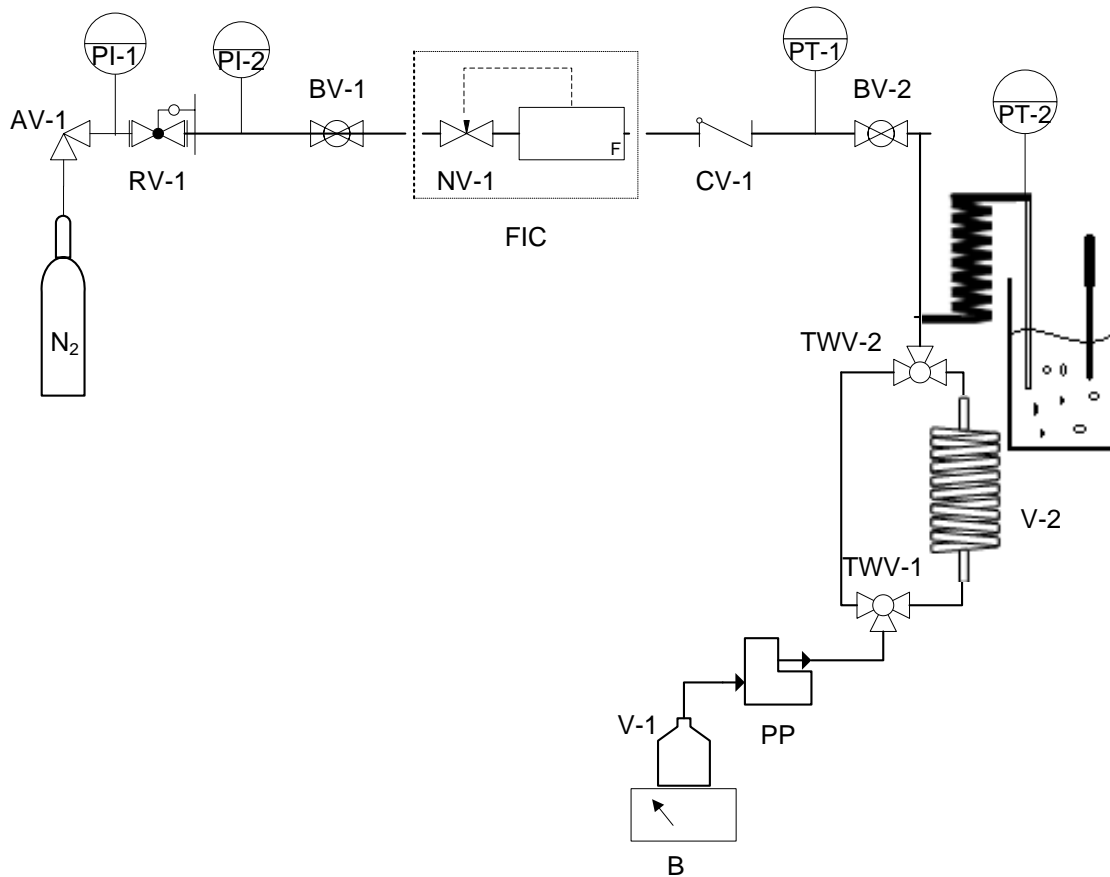
Τα ψυχρά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος αφορούσαν τη μελέτη των ρευστοδυναμικών χαρακτηριστικών καθώς και τη μελέτη των φαινομένων μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού σε αντιδραστήρες σειριακών σωματιδίων σπειροειδούς και κατακόρυφης διαμόρφωσης. Αυτές οι μελέτες έλαβαν χώρα στην Μίνι-κλίμακας Μονάδα Ψυχρών Πειραμάτων. Η μονάδα αυτή ανάλογα με την πειραματική διαδικασία τροποποιείται κατάλληλα.

### 2.2.1 Μελέτη ρευστοδυναμικών χαρακτηριστικών αντιδραστήρων σειριακών σωματιδίων

Τα ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά λειτουργίας του αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων μελετήθηκαν με τη διεξαγωγή ψυχρών πειραμάτων κατανομής χρόνου παραμονής της υγρής φάσης με την μέθοδο της ιχνηθείας και με βηματική επιβολή ιχνηθέτη (πυκνό KCl) στη Μίνι-κλίμακας Μονάδα Ψυχρών Πειραμάτων.

### 2.2.1.1 Διάγραμμα ροής Μίνι-κλίμακας Μονάδας Ψυχρών Πειραμάτων για την μελέτη ρευστοδυναμικών χαρακτηριστικών

Στο Σχήμα 2.8 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της Μίνι-κλίμακας Μονάδας Ψυχρών Πειραμάτων, όπως αυτό χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη των ρευστοδυναμικών χαρακτηριστικών αντιδραστήρων σειριακών σωματιδίων.



Σχήμα 2.8. Διάγραμμα ροής της Μίνι-κλίμακας Μονάδας Ψυχρών Πειραμάτων, για τον προσδιορισμό ρευστοδυναμικών χαρακτηριστικών.

Η μονάδα είναι εξοπλισμένη με μία υποδοχή για την τοποθέτηση των υπό μελέτη αντιδραστήρων και την σύνδεσή τους με το σύστημα εισόδου και εξόδου. Η υγρή τροφοδοσία βρίσκεται αποθηκευμένη σε υάλινο αποθηκευτικό δοχείο (V-1) και διακινείται με την βοήθεια μιας περιστατικής αντλίας. Το υάλινο αποθηκευτικό δοχείο της υγρής τροφοδοσίας βρίσκεται τοποθετημένο πάνω σε έναν ηλεκτρονικό ζυγό ακρίβειας (B), ο οποίος μας δίνει την δυνατότητα συνεχούς μέτρησης της μαζικής παροχής της τροφοδοσίας κατά την διάρκεια του πειράματος. Πριν τον αντιδραστήρα υπάρχει σωληνάκι από τεφλόν εξωτερικής διαμέτρου 1/4" μεγάλου μήκους τυλιγμένο σε σπείρες που αποτελεί τον αποθηκευτικό χώρο του πυκνού διαλύματος (V-2).

Οι δυο τρίοδες βάνες (TWV-1 και TWV-2) βρίσκονται τοποθετημένες για την εναλλαγή από το αραιό στο πυκνό διάλυμα που βρίσκεται αποθηκευμένο στο δοχείο V-2, ώστε η επιβολή να γίνει κατά το δυνατό κοντύτερα στην είσοδο του αντιδραστήρα και φαινόμενα εισόδου να μην επηρεάζουν σημαντικά την κατανομή των χρόνων παραμονής.

Η αέρια τροφοδοσία ήταν N<sub>2</sub> βιομηχανικού τύπου (99.5% v/v), αποθηκευμένο σε φιάλη 50 L υψηλής πίεσης (έως 200 bar). Η ρύθμιση της μαζικής ροής του N<sub>2</sub> επιτυγχάνεται με ένα

ρυθμιστικό όργανο μαζικής ροής αερίου N<sub>2</sub> FIC της εταιρείας Brooks. Μετά από το ρυθμιστικό όργανο ροής βρίσκεται μια ανεπίστροφη που το προστατεύει από τυχόν επιστροφή υγρού.

Πριν την είσοδο στον αντιδραστήρα και μετά την έξοδο του βρίσκονται τοποθετημένα ηλεκτρονικά μανόμετρα (PT-1 και PT-2) για την καταγραφή της πτώσης πίεσης κατά μήκος του αντιδραστήρα.

Στην έξοδο του αντιδραστήρα το διφασικό μίγμα ρέει σε ένα δοχείο που βρίσκεται υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση και στο οποίο βρίσκεται βυθισμένο ηλεκτρονικό αγωγιμόμετρο για την συνεχή καταγραφή της αγωγιμότητας στο δοχείο ανάμιξης.

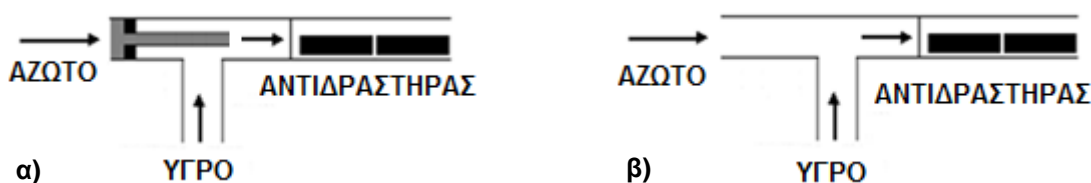
Η συλλογή των δεδομένων λειτουργίας της μονάδας επιτυγχάνεται με χρήση καρτών Adam. Ο έλεγχος της μονάδας επιτυγχάνεται με το πρόγραμμα GENIE της Advantech.

### 2.2.1.2 Μελετώμενες πειραματικές συνθήκες και κλίνες για την μελέτη ρευστοδυναμικών χαρακτηριστικών αντιδραστήρων

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων αυτών, για την υγρή φάση χρησιμοποιήθηκε αραιό υδατικό διαλύματα χλωριούχου καλίου συγκεντρώσεως 0.024 M, για αέρια φάση χρησιμοποιήθηκε άζωτο, ενώ πυκνό υδατικό διάλυμα συγκεντρώσεως 0.26 M σε χλωριούχο κάλλιο χρησιμοποιήθηκε για την βηματική ιχνηθεσία. Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κατασκευασμένοι από πολυαιθυλένιο, διαφανείς, κυλινδρικοί, με εσωτερική διάμετρο 2.06 mm και μήκη από 30 cm έως 1 m. Μελετήθηκαν αντιδραστήρες σε σπειροειδή και κατακόρυφη διεύθυνση, οι οποίοι φορτώθηκαν με μη πορώδη έκβολα σφαιρικά και κυλινδρικά με μέσο λόγο διαμέτρων σωματιδίου/αντιδραστήρα 0.80. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες ανωροής υγρού και αερίου, με εύρος διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρού  $3.3 \times 10^{-4}$ - $1.67 \times 10^{-3}$  m/s που αντιστοιχούν σε μαζικές παροχές 4-20 g/h και εύρος λόγων αέριας προς υγρής διεπιφανειακής ταχύτητας 2.5-40.

Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικοί τρόποι εισαγωγής του αερίου, στον έναν τρόπο χρησιμοποιήθηκε βελόνα μικρής διαμέτρου για την εισαγωγή του αερίου ώστε η ανάμιξη αερίου και υγρού να γίνεται μετά τον σύνδεσμο που υγρού και αερίου. Στον άλλον τρόπο εισαγωγής του αερίου δεν χρησιμοποιήθηκε βελόνα οπότε η ανάμιξη γινόταν στον σύνδεσμο που συνδέει την υγρή με την αέρια τροφοδοσία. Στο παρακάτω Σχήμα 2.9 παρουσιάζονται τα δύο συστήματα εισαγωγής αερίου στον αντιδραστήρα.

Μελετήθηκε η επίδραση των διεπιφανειακών ταχυτήτων αέριας και υγρής φάσης, η επίδραση της διαφορετικής διεύθυνσης του αντιδραστήρα σε κατακόρυφη και σπειροειδή μορφή, η επίδραση της διαφορετικής γεωμετρίας εκβόλων, στην έκταση της αξονικής διασποράς στο υγρό, στο συνολικό υγρό παρακράτημα, καθώς και στην πτώση πίεσης ανά μήκος αντιδραστήρα. Μελετήθηκε επίσης η επίδραση στο υγρό παρακράτημα ενός ενδιάμεσου κενού χώρου (χωρίς σωματίδια) σε σπειροειδείς κλίνες κυλινδρικών εκβόλων. Χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 6 διαφορετικές κλίνες σωματιδίων, τα χαρακτηριστικά των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.13.



Σχήμα 2.9. Σύστημα εισαγωγής αερίου στον αντιδραστήρα, α) με βελόνα και β) χωρίς βελόνα.

Πίνακας 2.13. Κλίνες για την μελέτη των ρευστοδυναμικών χαρακτηριστικών.

Αντιδραστήρας	Διευθέτηση	Μήκος	Πληρωτικό Υλικό	Σύστημα Εισαγωγής Αερίου
VRS	Κατακόρυφος	99 cm	Σφαιρικά υάλινα $d_p=0.15-0.19$ mm	Βελόνα
SRS	Κατακόρυφος	99 cm	Σφαιρικά υάλινα $d_p=0.15-0.19$ mm	Βελόνα
VRC	Σπειροειδής	99 cm	Κυλινδρικά κεραμικά $d_p=0.16$ mm	Βελόνα
SRC	Σπειροειδής	32 cm	Κεραμικά κυλινδρικά $d_p=0.16$ mm	Χωρίς βελόνα
SRC-V	Σπειροειδής	32 cm+ 50 cm κενό	Κυλινδρικά κεραμικά $d_p=0.16$ mm	Χωρίς βελόνα

Τυφλά πειράματα διεξήχθησαν σε όλο το εύρος των υγρών και αέριων ταχυτήτων με μόνο το σύστημα σωληνώσεων εισόδου και εξόδου με σκοπό την διερεύνηση της επίδρασης φαινομένων ανάμειξης στο σύστημα τροφοδοσίας και συλλογής στην απόκριση του αντιδραστήρα. Τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για την από-συνέλιξη και την «απεμπλοκή» των αποκρίσεων από τα φαινόμενα εισόδου και εξόδου, για την μελέτη των φαινομένων μόνο στο χώρο των αντιδραστήρων.

### 2.2.1.3 Πειραματική διαδικασία για την μελέτη ρευστοδυναμικών χαρακτηριστικών αντιδραστήρων

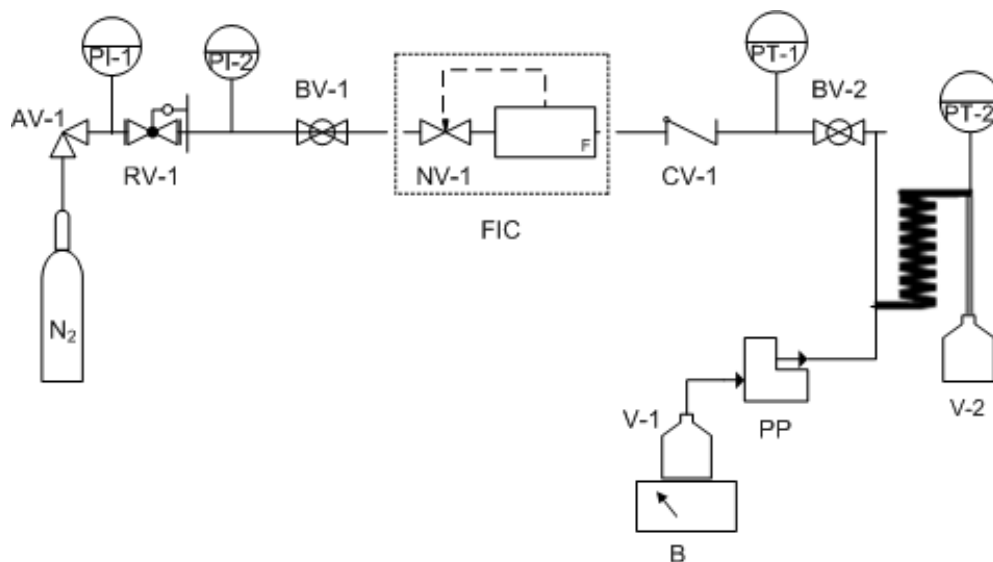
Πριν την έναρξη κάθε πειράματος γεμίζεται ο αποθηκευτικός χώρος του πυκνού διαλύματος που αποτελείται από σωληνάκι μεγάλου μήκους τυλιγμένο σε σπείρες γύρω από έναν κύλινδρο (V-2). Μετά την πλήρωση του χώρου αποθήκευσης, παρακάμπτεται ο χώρος αυτός και η μονάδα τροφοδοτείται με αραιό υδατικό διάλυμα για ξέπλυμα των υπόλοιπων σωληνώσεων. Κατά την έναρξη του πειράματος η μονάδα τροφοδοτείται με αραιό υδατικό διάλυμα. Όταν οι συνθήκες της διφασικής ροής γίνουν μόνιμες πραγματοποιείται βηματική επιβολή με την ταυτόχρονη αλλαγή των δύο τριόδων βανών (TWV-1 και TWV-2) κατά την οποία το αραιό υδατικό διάλυμα οδηγείται στον αποθηκευτικό χώρο του πυκνού διαλύματος (V-2) αναγκάζοντας το πυκνό διάλυμα να εκτοπισθεί και να εισέλθει στον αντιδραστήρα. Πρέπει να αναφερθεί πως το μεγάλο μήκος του σωλήνα που βρίσκεται αποθηκευμένο το πυκνό διάλυμα εξασφαλίζει πως όποια τοπική ανάμιξη στην περιοχή επαφής του αραιού με το πυκνό διάλυμα δε θα διαδοθεί μέχρι την είσοδο του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Την στιγμή της βηματικής επιβολής το διφασικό μίγμα εξερχόμενο από τον αντιδραστήρα οδηγείται σε δοχείο υπό μαγνητική ανάδευση στο οποίο βρίσκεται βυθισμένο ηλεκτρονικό αγωγιμόμετρο για τη συνεχή καταγραφή της αγωγιμότητας στο δοχείο ανάμειξης. Το δοχείο είναι προπληρωμένο με προζυγισμένη μικρή ποσότητα του αραιού διαλύματος KCl αναγκαία για την λειτουργία του αγωγιμόμετρου. Η βαθμονόμηση του οργάνου σε συγκέντρωση ιόντων χλωριούχου καλίου γίνεται πριν την έναρξη του πειράματος και επιτρέπει τον υπολογισμό της μεταβολής της συγκέντρωσης του χλωριούχου καλίου με τον χρόνο.

## 2.2.2 Μελέτη φαινομένων μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού αντιδραστήρων σειριακών σωματιδίων με ψυχρά πειράματα

Τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού σε αντιδραστήρες σειριακών κυλινδρικών σωματιδίων σε σπειροειδή και κατακόρυφη διαμόρφωση μελετήθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος και με ανωροή υγρού και αερίου. Ο συντελεστής μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού προσδιορίστηκε από πειραματικά δεδομένα εφαρμόζοντας την πειραματική τεχνική της ελεγχόμενης με διάχυση διάλυσης σωματιδίων χαλκού από οξινομένο υδατικό διάλυμα διχρωμικού καλίου. Η αντίδραση θεωρείται στιγμιαία, και ο συνολικός ρυθμός αντίδρασης του χαλκού καθορίζεται από τη μεταφορά μάζας των διχρωμικών ιόντων  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  από την υγρή φάση στο στερεό σωματίδιο μέσω του λεπτού φιλμ στην διεπιφάνεια υγρού-στερεού.

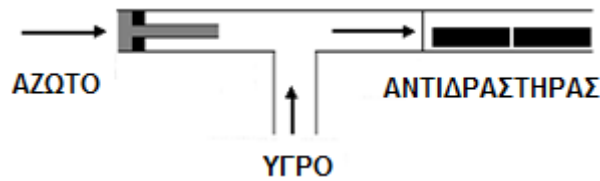
Η μονάδα τροποποιήθηκε κατάλληλα για την διεξαγωγή των παραπάνω πειραμάτων και το διάγραμμα ροής της τροποποιημένης μονάδας παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.10. Όπως παρατηρείται το δοχείο V-2 και το αγωγιμόμετρο δεν χρησιμοποιούνται σε αυτήν την πειραματική μελέτη.



Σχήμα 2.10. Τροποποιημένο διάγραμμα ροής της Μίνι-κλίμακας Μονάδας Ψυχρών Πειραμάτων, για τον μελέτη φαινομένων μεταφοράς υγρού-στερεού.

Η υγρή τροφοδοσία ήταν οξινομένο αραιό υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 0.34 mM σε διχρωμικό κάλλιο ώστε να ελαχιστοποιηθεί η φυσική μεταφορά των ιόντων  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  μεταξύ του ρευστού και της επιφάνειας των σωματιδίων χαλκού (Gruber and Melin (2003)). Η συγκέντρωση της τροφοδοσίας σε θειικό οξύ ήταν 1 M ώστε ο λόγος της συγκέντρωσης του οξέος προς το διχρωμικό κάλλιο να είναι αρκετά υψηλός (περίπου 3000) ώστε η μεταφορά των διχρωμικών ιόντων μέσω του φιλμ στην επιφάνεια των χάλκινων σωματιδίων να λαμβάνει χώρα μόνο μέσω εξαναγκασμένης μεταφοράς, καταστέλλοντας την ιοντική τους μετακίνηση (Gregory and Riddiford (1960)).

Η επίδραση της υγρής και της αέριας παροχής στον συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού στερεού μελετήθηκε διεξάγοντας πειράματα σε συνθήκες περιβάλλοντος με ανωροή υγρού και αερίου. Η υγρή τροφοδοσία ήταν οξινομένο υδατικό διάλυμα διχρωμικού καλίου και τροφοδοτούνταν με μια περισταλτική αντλία. Ως αέρια φάση χρησιμοποιήθηκε άζωτο, η παροχή του οποίου ρυθμιζόταν από ένα ρυθμιστικό όργανο μαζικής ροής FIC της εταιρείας Brooks. Η εισαγωγή του αερίου και η ανάμειξη με την υγρή φάση γινόταν μέσω μίας βελόνας σε απόσταση 2.5 cm πριν από την κλίση όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.11.



Σχήμα 2.11. Σχηματική απεικόνιση του συστήματος εισαγωγής στην κλίνη σωματιδίων. Ψυχρά πειράματα για μελέτη των φαινομένων μεταφοράς υγρού-στερεού.

Για την κατασκευή της συσκευής χρησιμοποιήθηκαν σύνδεσμοι από ανοξείδωτο χάλυβα SS316, προς αποφυγή προβλημάτων διάβρωσης και κατανάλωσης διχρωμικών ιόντων. Διεξαγωγή τυφλών πειραμάτων (δίχως τα σωματίδια χαλκού) έδειξαν ότι η αντίδραση των διχρωμικών ιόντων με τους ανοξείδωτους συνδέσμους ήταν αμελητέα, και δεν μετέβαλλε την συγκέντρωση των διχρωμικών ιόντων.

Η επίδραση της ταχύτητας της υγρής φάσης στον συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού μελετήθηκε διεξάγοντας πειράματα με υγρή μονοφασική ροή και μεταβάλλοντας την διεπιφανειακή ταχύτητα της υγρής φάσης στο εύρος  $3.4 \times 10^{-4}$ - $7.3 \times 10^{-3}$  m/s, που αντιστοιχούν σε εύρος μαζικής παροχής τροφοδοσίας από 3.8 έως 82.5 g/h.

Η επίδραση της παροχής της αέριας φάσης στον συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού μελετήθηκε διεξάγοντας πειράματα διφασικής ροής σε τέσσερις τιμές διεπιφανειακής ταχύτητας υγρής φάσης στο εύρος  $3.4 \times 10^{-4}$ - $2.0 \times 10^{-3}$  m/s. Σε κάθε παροχή μελετήθηκαν τέσσερις λόγοι διεπιφανειακών ταχυτήτων αέριας προς υγρής φάσης στο εύρος 2.7-23.

Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν διαφανής κυλινδρικοί σωλήνες από πολυαιθυλένιο εσωτερικής διαμέτρου 2.0 mm. Μελετήθηκαν τρεις διαφορετικοί αντιδραστήρες σειριακών σωματιδίων, ο ένας ήταν σπειροειδούς μορφής με μήκος 30 cm (SR), και οι άλλοι δύο ήταν κατακόρυφοι ο ένας εξ'αυτών είχε συνολικό μήκος 30 cm (VRA) ενώ ο άλλος 6 cm (VRB). Ο σπειροειδής αντιδραστήρας κατασκευάστηκε περιτυλίγοντας τον αντιδραστήρα σε κύλινδρο εξωτερικής διαμέτρου 4 cm.

Κάθε αντιδραστήρας περιελάμβανε ένα τμήμα που περιείχε τέσσερα ευθύγραμμα κυλινδρικά σωματίδια διαμέτρου 1.5 mm, συνολικού μήκους 3 cm. Τα χάλκινα σωματίδια ήταν τοποθετημένα στο μέσο της δομημένης κλίνης, ενώ εκατέρωθεν σε αυτά φορτώθηκαν αδρανή μη πορώδη κεραμικά σωματίδια ίδιας διαμέτρου για το χτίσιμο του επιθυμητού μήκους των κλινών σειριακών σωματιδίων. Επειδή στις πραγματικές παρτίδες καταλυτικών σωματιδίων περιέχονται καμπυλωτά σωματίδια, μελετήθηκε επίσης η επίδραση της καμπυλότητας στον συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού. Για αυτό τον σκοπό διεξήχθησαν κάποια πειράματα υγρής μονοφασικής ροής χρησιμοποιώντας καμπυλωτά σωματίδια που προσομοιάζουν την καμπυλότητα των εμπορικών καταλυτικών σωματιδίων.

Δεδομένου ότι οι τεχνικές διάλυσης τροποποιούν την επιφάνεια των σωματιδίων και κατ' αντιστοιχία το μέγεθός τους (Delaunay et al. (1982)), απαιτείται η μείωση του χρόνου επαφής υγρού και στερεού ώστε η γεωμετρία της κλίνης να μην μεταβάλλεται σημαντικά κατά την διάρκεια των μετρήσεων (Burghardt et al. (1995)). Ο αντιδραστήρας επαναφορτωνόταν με φρέσκα χάλκινα σωματίδια ύστερα από 4-5 πειράματα ώστε να αποτραπεί οποιαδήποτε επίδραση της μεταβολής του σχήματος και της επιφάνειας των σωματιδίων λόγω διάλυσης στους υπολογιζόμενους συντελεστές μεταφοράς μάζας.

Όταν επιτυγχάνονταν οι μόνιμες συνθήκες σε κάθε πείραμα, δείγματα των 10 ml συλλέγονταν στην έξοδο του αντιδραστήρα και αναλύονταν φασματοφωτομετρικά χρησιμοποιώντας φωτόμετρο υπεριώδους-ορατού για την τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των διχρωμικών ιόντων (Gruber and Melin (2003)).

Στον Πίνακα 2.14 παρουσιάζονται οι κλίνες σωματιδίων που μελετήθηκαν.



Πίνακας 2.14. Κλίνες για την μελέτη φαινομένων μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού με ψυχρά πειράματα.

Αντιδραστήρας	Διαμόρφωση	Συνολικό Μήκος	Μήκος με χάλκινα έκβολα	Αριθμός κλινών
SR	Σπειροειδής	30 cm	3 cm	12
VRA	Κατακόρυφη	30 cm	3 cm	5
VRB	Κατακόρυφη	6 cm	3 cm	5

Οι πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις ξεχωριστά για κάθε αντιδραστήρα παρουσιάζονται στους Πίνακες II-1 έως II-3 του Παραρτήματος.

## 2.3 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Σε κάθε πειραματική συνθήκη που μελετήθηκε λαμβάνονταν δείγματα τα οποία αναλύονταν ποσοτικά ως προς τα αντιδρώντα ή και τα προϊόντα. Η σταθερότητα με μικρές διακυμάνσεις στη σύσταση ή στη μετατροπή των αντιδρώντων και στην απόδοση των προϊόντων καθόριζαν τον χρόνο μετά τον οποίο το σύστημα λειτουργεί σε μόνιμες συνθήκες. Σε λειτουργία μόνιμων συνθηκών λαμβάνονταν 3 ή περισσότερα δείγματα και κάθε δείγμα μετριόταν 2-3 φορές στο αναλυτικό όργανο. Το τελικό αποτέλεσμα σύστασης ή μετατροπής-αποδόσεων που αντιστοιχούσε σε κάθε πειραματική συνθήκη υπολογιζόταν ως μέσος όρος των μέσων τιμών των μετρούμενων δειγμάτων σε μόνιμες συνθήκες λειτουργίας.

Για την εκτίμηση των πειραματικών σφαλμάτων μέτρησης των αναλυτικών οργάνων αλλά και της επαναληψιμότητας της διεργασίας σε μόνιμες συνθήκες λειτουργίας χρησιμοποιήθηκε η μέση σχετική τυπική απόκλιση του συνόλου των τιμών για κάθε πειραματική μελέτη που έγινε ξεχωριστά.

$$\sigma = \sqrt{\sum_{j=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{1}{K \cdot N - 1} \left( \frac{X_{i,j} - X_{m,j}}{X_{m,j}} \right)^2} \quad (2-1)$$

Η εκτίμηση του μέσου πειραματικού σφάλματος μέτρησης του αναλυτικού οργάνου έγινε χρησιμοποιώντας την εξίσωση (2-1) για το σύνολο των μετρήσεων που έγιναν στα δείγματα που λήφθηκαν σε όλες τις πειραματικές συνθήκες που εξετάστηκαν σε κάθε πειραματική μελέτη, όπου το  $j$  αντιστοιχεί στο δείγμα και το  $i$  στις μετρήσεις του με το αναλυτικό όργανο. Ο δείκτης  $m$  υποδηλώνει μέση τιμή της μετρούμενης ποσότητας  $X$  που αντιστοιχεί στο  $j$  δείγμα.

Η εκτίμηση της επαναληψιμότητας της διεργασίας σε μόνιμες συνθήκες λειτουργίας σε κάθε πειραματική συνθήκη έγινε χρησιμοποιώντας την εξίσωση (2-1) για το σύνολο των πειραματικών συνθηκών που εξετάστηκαν σε κάθε πειραματική μελέτη, όπου το  $j$  αντιστοιχεί στην πειραματική συνθήκη και το  $i$  στη μέση τιμή κάθε δείγματος. Ο δείκτης  $m$  υποδηλώνει μέση τιμή της μετρούμενης ποσότητας  $X$  που αντιστοιχεί στην  $j$  πειραματική συνθήκη.

Στην περίπτωση μέτρησης περισσότερων του ενός προϊόντος, όπως στην περίπτωση υδρογονοεπεξεργασίας της φαινόλης, λαμβάνονται υπ' όψιν όλα τα συστατικά.

Στον Πίνακα 2.15 παρουσιάζονται οι τιμές σχετικής απόκλισης για το σφάλμα μέτρησης των αναλυτικών οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και για την επαναληψιμότητα της διεργασίας σε κάθε πειραματική μελέτη.

Για τη μελέτη συνεπεξεργασίας αεριελαίου-φυτικού ελαίου παρουσιάζεται το σφάλμα μέτρησης στη συγκέντρωση του οργανικού θείου, για τα πειράματα υδρογόνωσης του βενζολίου παρουσιάζεται το σφάλμα μέτρησης στη μετατροπή του σε κυκλοεξάνιο, για την υδρογονοπαροξυγόνωση της φαινόλης παρουσιάζεται το σφάλμα μέτρησης της μετατροπής της

και των αποδόσεων των προϊόντων, ενώ για τη μελέτη των φαινομένων μεταφοράς παρουσιάζεται το σφάλμα μέτρησης της συγκέντρωσης των διχρωμικών ιόντων.

Πίνακας 2.15. Μέση σχετική τυπική απόκλιση μέτρησης των αναλυτικών οργάνων και επαναληψιμότητας της διεργασίας σε κάθε πειραματική μελέτη.

<b>Αναλυτικό όργανο</b>	<b>Διεργασία</b>
<b>Συνεπεξεργασίας αεριοελαίου-φυτικού ελαίου</b>	
1.33%	0.90%
<b>Υδρογόνωση βενζολίου</b>	
0.55%	0.73%
<b>Υδρογονοεπεξεργασία φαινόλης</b>	
0.37%	0.73%
<b>Μελέτη μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού</b>	
0.07%	1.40%

Στον παρακάτω Πίνακα 2.15 παρουσιάζεται η αντίστοιχη αβεβαιότητα εκτίμησης ορίζοντας στάθμη σημαντικότητας 95%.

Πίνακας 2.16. Εκτίμηση σφαλμάτων σε κάθε πειραματική μελέτη, με στάθμη σημαντικότητας 95%.

<b>Συνεπεξεργασίας αεριοελαίου-φυτικού ελαίου</b>	
<b>Αναλυτικό Όργανο</b>	<b>Διεργασία</b>
2.7%	1.8%
<b>Υδρογόνωση βενζολίου</b>	
1.1%	1.5%
<b>Υδρογονοεπεξεργασία φαινόλης</b>	
0.7%	1.5%
<b>Μελέτη μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού</b>	
0.14%	2.8%

Στα πειράματα συνεπεξεργασίας αεριοελαίου και φυτικού ελαίου η μέση σχετική τυπική απόκλιση για την υδρογονοκατανάλωση εκτιμήθηκε 5% χρησιμοποιώντας την εξίσωση (2-1) και είναι σχετικά μεγάλη επειδή αποτελεί διαφορά δυο μεγάλων αριθμών παροχής υδρογόνου στην είσοδο και παροχής υδρογόνου στην έξοδο. Η αβεβαιότητα εκτίμησής της σε στάθμη σημαντικότητας 95% είναι  $\pm 10\%$ .

Για την πειραματική μελέτη μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού εκτιμήθηκε η σχετική τυπική απόκλιση για την αναπαραγωγισιμότητα της συγκέντρωσης εξόδου των διχρωμικών ιόντων διεξάγοντας πειράματα με διαφορετικές κλίσεις ίδιων χαρακτηριστικών και σε ίδιες πειραματικές συνθήκες και η τιμή της προσδιορίστηκε ίση με 5%. Επομένως για στάθμη σημαντικότητας 95% η αβεβαιότητα εκτίμησης της συγκέντρωσης εξόδου γίνεται  $\pm 10\%$ .

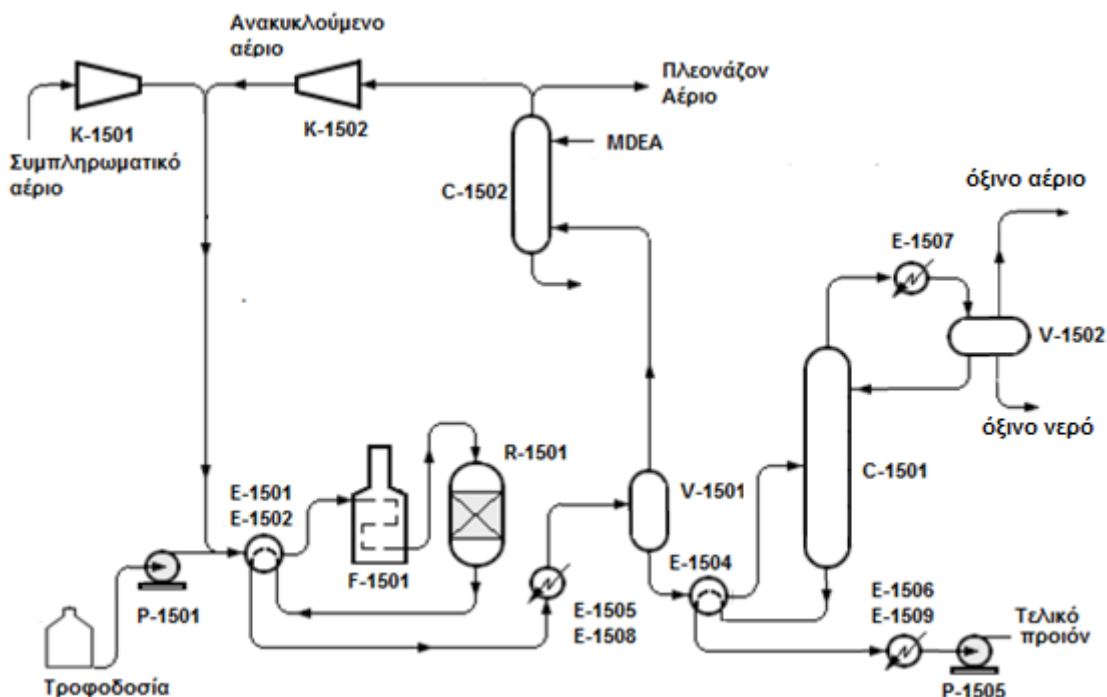
## **2.4 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΑΠΟΘΕΙΩΣΗΣ U-1500**

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα βασικά στοιχεία της βιομηχανικής μονάδας αποθείωσης U-1500 της Μότορ Οйл Ελλάς, και τα στοιχεία που αφορούν κυρίως την λειτουργία του αντιδραστήρα θα χρησιμοποιηθούν για την προσομοίωσή του κατά την υδρογονοεπεξεργασία μιγμάτων αεριοελαίου-φυτικού ελαίου.

### 2.4.1 Διάγραμμα ροής Βιομηχανικής Μονάδας U-1500

Η μονάδα 1500 της ΜΟΗ είναι μια τυπική μονάδα αποθείωσης. Ένα απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μονάδας που περιέχει μόνο βασικά στοιχεία της, παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.12.

Το διάγραμμα ροής της μονάδας θα μπορούσε να χωριστεί σε τέσσερα τμήματα: το τμήμα αντίδρασης, το τμήμα απογύμνωσης, το τμήμα ανακύκλωσης αερίου και το τμήμα συμπίεσης.



Σχήμα 2.12. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της βιομηχανικής μονάδας υδρογονοαποθείωσης.

#### Τμήμα Αντίδρασης

Σε αυτό το τμήμα της διεργασίας προετοιμάζεται η πρώτη ύλη της μονάδας για να εισέλθει στον αντιδραστήρα, όπου και θα λάβουν χώρα οι αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας. Επίσης λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός του προϊόντος στην αέρια και την υγρή του φάση.

Το προς αποθείωση υγρό μίγμα πετρελαϊκών κλασμάτων που είναι αποθηκευμένο στην δεξαμενή τροφοδοσίας τροφοδοτείται με την αντλία P-1501. Στην συνέχεια η υγρή τροφοδοσία αναμειγνύεται με αέριο υψηλής περιεκτικότητας σε υδρογόνο το οποίο προέρχεται από το τμήμα συμπίεσης. Το διφασικό μίγμα τροφοδοσίας υγρού-αερίου προθερμαίνεται σε σειρά εναλλακτών (E-1501 και E-1502) εναλλάσσοντας θερμότητα με το θερμό ρεύμα προϊόντων του αντιδραστήρα, κατόπιν διέρχεται από τον φούρνο F-1500 προκειμένου να αποκτήσει την επιθυμητή τιμή θερμοκρασίας εισόδου, και εισάγεται στην κορυφή του αντιδραστήρα R-1501.

Το προϊόν του αντιδραστήρα μετά την χρήση του για προθέρμανση ρευμάτων, και αφού επεξεργαστεί κατάλληλα ψύχεται περαιτέρω πριν την είσοδό του στον διαχωριστήρα υψηλής πίεσης V-1501, όπου και λαμβάνει χώρα διαχωρισμός ισορροπίας μεταξύ της υγρής και αέριας φάσης. Το αέριο ρεύμα οδηγείται στο τμήμα απορρόφησης, ενώ το υγρό ρεύμα οδηγείται στο τμήμα απογύμνωσης.

#### Τμήμα Απογύμνωσης

Στο τμήμα αυτό γίνεται επεξεργασία του υγρού ρεύματος που εξέρχεται από τον διαχωριστήρα V-1501. Η επεξεργασία του αυτή περιλαμβάνει την απομάκρυνση του διαλυμένου υδρόθειου στο υγρό προϊόν, καθώς και την τελική επεξεργασία του για

αποθήκευση. Κατά την διεργασία της απογύμνωσης παράγεται προϊόν πλούσιο σε  $H_2S$  το οποίο επεξεργάζεται κατάλληλα.

Η υγρή φάση που εξέρχεται από τον διαχωριστήρα V-1501 μετά από προθέρμανση εισέρχεται για απογύμνωση στον απογυμνωτή C-1501. Το υγρό προϊόν πυθμένα του απογυμνωτή C-1501 ψύχεται και διοχετεύεται απαλλαγμένο από υδατικό περιεχόμενο προς αποθήκευση και πώληση. Το πλούσιο σε  $H_2S$  αέριο προϊόν κορυφής του απογυμνωτή, αφού του προστεθεί αντιδιαβρωτικό και ψυχθεί (E-1507), οδηγείται σε διαχωρισμό ισορροπίας στο δοχείο V-1502. Από τη κορυφή του δοχείου V-1502 εξέρχεται αέριο πλούσιο σε υδρόθειο, το οποίο οδηγείται σε μονάδες έκπλυσης με αμίνες του διϋλιστηρίου.

### **Τμήμα Ανακύκλωσης Αερίου**

Στο τμήμα αυτό λαμβάνει χώρα η απομάκρυνση του υδρόθειου από την αέρια φάση που εξέρχεται από το διαχωριστήρα υψηλής πίεσης V-1501, με σκοπό την ανακύκλωσή της στον αντιδραστήρα.

Το αέριο που εξέρχεται από τον διαχωριστήρα υψηλής πίεσης V-1501 οδηγείται στον απορροφητή C-1502, όπου διοχετεύεται με καταιονισμό διάλυμα μέθυλοδιαιθανολαμίνης (MDEA) που προέρχεται από την μονάδα αναγέννησης αμίνης του διϋλιστηρίου, για την απομάκρυνση του περιεχόμενου υδρόθειου. Το αέριο ρεύμα απαλλαγμένο από υδρόθειο οδηγείται στο τμήμα συμπίεσης για την επαναφορά του στο τμήμα αντίδρασης.

Η υγρή φάση που εξέρχεται από τον πυθμένα της στήλης αποτελείται από MDEA και θειούχο άλας που παράγεται από την διεργασία, και οδηγείται προς αναγέννησή της MDEA στην μονάδα U-5300.

### **Τμήμα Συμπίεσης**

Στο τμήμα αυτό λαμβάνει χώρα η συμπίεση του αερίου ανακυκλοφορίας στο τμήμα αντίδρασης καθώς και η προσθήκη σε αυτό συμπληρωματικού αερίου για την κάλυψη των αναγκών υδρογόνου της επεξεργασίας.

Η αέρια φάση από τη κορυφή του απορροφητή C-1502, αφού εμπλουτιστεί σε  $H_2$  με την απομάκρυνση ενός μέρος της ως διαρροή καθαρισμού (προς τις μονάδες έκπλυσης με αμίνες του διϋλιστηρίου), διαχωρίζεται και η αέρια έξοδος διοχετεύεται στους συμπιεστές K-1502 όπου και συμπιέζεται στη πίεση λειτουργίας του τμήματος αντίδρασης. Συμπληρωματικά αέριο πλούσιο σε  $H_2$  που προέρχεται από την μονάδα καταλυτικής αναμόρφωσης διαχωρίζεται και οδηγείται στους συμπιεστές K-1501 όπου και συμπιέζεται και αυτό στη πίεση λειτουργίας του τμήματος αντίδρασης. Η πλεονάζουσα ποσότητα του αερίου επιστρέφει στο δίκτυο υδρογόνου του διϋλιστηρίου. Τα δύο αέρια ρεύματα ενώνονται και οδηγούνται στο τμήμα αντίδρασης.

## **2.4.2 Στοιχεία βιομηχανικού αντιδραστήρα**

Ο αντιδραστήρας R1501N αποτελεί αντιδραστήρα τύπου σταθερής καταλυτικής κλίνης που λειτουργεί σε συνθήκες κατωροής υγρού και αερίου. Έχει μήκος 22 m και εσωτερική διάμετρο 3.8 m. Αποτελείται από τρεις καταλυτικές κλίνες οι οποίες διαχωρίζονται μεταξύ τους από δύο περιοχές ψύξης, με τεχνική Quench. Οι ζώνες ψύξεως που βρίσκονται ανάμεσα στα τρία καταλυτικά στρώματα εξυπηρετούν αφ' ενός στην ψύξη του αντιδρώντος μίγματος ενδιάμεσα στον αντιδραστήρα ώστε να υπάρχει περιορισμός της θερμοκρασίας που αναπτύσσεται εξαιτίας του ισχυρού εξώθερμου των δράσεων και αφετέρου αύξηση του ρυθμού των δράσεων με αύξηση της μερικής πίεσης του  $H_2$  και αντίστοιχη μείωση εκείνης του  $H_2S$ . Η ψύξη επιτυγχάνεται με ανάμειξη του μείγματος που εξέρχεται από κάθε καταλυτικό στρώμα με το φρέσκο ψυχρό αέριο μίγμα που απέμεινε από το τμήμα συμπίεσης. Μετά την ανάμειξη το

εμπλουτισμένο πλέον με  $H_2$  μείγμα διοχετεύεται για περαιτέρω υδρογονοεπεξεργασία στο επόμενο καταλυτικό στρώμα. Ο αντιδραστήρας διαθέτει τρεις θήκες θερμοστοιχείων, οι οποίες διατρέχουν όλο το μήκος του. Οι θήκες αυτές περιέχουν θερμοστοιχεία σε διαφορετικές αποστάσεις από την είσοδο του αντιδραστήρα.

Σύμφωνα με τον κατασκευαστή (Operating Manual Unit 1500 MOH (1995)), η μονάδα έχει σχεδιαστεί για να επεξεργάζεται τροφοδοσία 150 tn/h, ωστόσο, η λειτουργία της μονάδας χαρακτηρίζεται από δυναμικότητα 170 tn/h. Η μέγιστη πίεση λειτουργίας της μονάδας ανέρχεται στα 48 bar ενώ η μέγιστη θερμοκρασία στους 410 °C.

### **Φόρτωση Βιομηχανικού Αντιδραστήρα**

Ο αντιδραστήρας χωρίζεται σε τρεις καταλυτικές κλίνες κάθε μία εκ των οποίων χαρακτηρίζεται από διαφορετικό συνολικό μήκος, διαφορετική διαδικασία φόρτωσης, και διαφορετική ποσότητα καταλυτών και αδρανών. Ο αντιδραστήρας είναι φορτωμένος με συνολική μάζα 121 tn καταλύτη  $CoMo/\gamma-Al_2O_3$  ίδιο με εκείνον που χρησιμοποιήθηκε και στα πειράματα συνεπεξεργασίας αεριολαίου/φοινικελαίου. Τα χαρακτηριστικά του καταλύτη έχουν ήδη παρουσιασθεί στον Πίνακα 2.12. Ακολούθως παρατίθεται το σχήμα φόρτωσης του βιομηχανικού αντιδραστήρα συνοδευόμενο από πίνακα με αναλυτικές πληροφορίες σχετικά με τις διαστάσεις των καταλυτικών κλινών και τις επιμέρους διαστρωματώσεις αυτών (Σχήμα 2.13, Πίνακας 2.17).

Πίνακας 2.17. Σχήμα φόρτωσης βιομηχανικού αντιδραστήρα υδρογονοαποθείωσης R-1501.

1 <sup>η</sup> κλίνη					
Υλικό	Ύψος mm	Όγκος m <sup>3</sup>	Μέθοδος Φόρτωσης	Πυκνότητα στρώματος kg/m <sup>3</sup>	Ποσότητα kg ή no. of bags
αδρανή (1)	150	1.7	αραιή	880	1497
αδρανή (2)	250	2.8	αραιή	595	1687
$CoMo/\gamma-Al_2O_3$ (1)	400	4.5	αραιή	660	2994
$CoMo/\gamma-Al_2O_3$ (2)	1100	12.5	αραιή	695	8670
$CoMo/\gamma-Al_2O_3$ (3)	150	1.7	αραιή	660	1123
αδρανή (3)	150	1.7	αραιή	-	<u>68</u>
αδρανή (4)	150	1.7	αραιή	-	<u>68</u>
QUENCH 1345 mm					
2 <sup>η</sup> κλίνη					
Υλικό	Ύψος mm	Όγκος m <sup>3</sup>	Μέθοδος Φόρτωσης	Πυκνότητα στρώματος kg/m <sup>3</sup>	Ποσότητα kg ή no. of bags
αδρανή (5)	150	1.7	αραιή	-	<u>68</u>
$CoMo/\gamma-Al_2O_3$ (4)	4515	51.2	πυκνή	795	40708
$CoMo/\gamma-Al_2O_3$ (5)	200	2.3	αραιή	695	1576
$CoMo/\gamma-Al_2O_3$ (6)	150	1.7	αραιή	660	1123
αδρανή (6)	150	1.7	αραιή	-	<u>68</u>
αδρανή (7)	150	1.7	αραιή	-	<u>68</u>
QUENCH 1360 mm					
3 <sup>η</sup> κλίνη					
Υλικό	Ύψος mm	Όγκος m <sup>3</sup>	Μέθοδος Φόρτωσης	Πυκνότητα στρώματος kg/m <sup>3</sup>	Ποσότητα kg ή no. of bags
αδρανή (8)	150	1.7	αραιή	-	<u>68</u>
$CoMo/\gamma-Al_2O_3$ (7)	7050	80.0	πυκνή	795	63564
$CoMo/\gamma-Al_2O_3$ (8)	150	1.7	αραιή	660	1123
αδρανή (9)	150	1.7	αραιή	-	<u>68</u>

Κατανομέας

	<u>Ύψος</u>	<u>Όγκος</u>	<u>Μάζα</u>
αδρανή (1)	150mm	1.7m <sup>3</sup> (S)	1497Kg
αδρανή (2)	250mm	2.8m <sup>3</sup> (S)	1687Kg
CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	400mm	4.5m <sup>3</sup> (S)	2994Kg
CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)	1100mm	12.5m <sup>3</sup> (S)	8670Kg
CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	150 mm	1.7m <sup>3</sup> (S)	1123Kg
αδρανή (3)	150mm	1.7m <sup>3</sup>	
αδρανή (4)	150mm	1.7m <sup>3</sup>	
<b>Ζώνη ψύξης</b>			
αδρανή (5)	150mm	1.7m <sup>3</sup>	
CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4)	4515mm	51.2m <sup>3</sup> (D)	40708Kg
CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	200mm	2.3m <sup>3</sup> (S)	1576Kg
CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6)	150mm	1.7m <sup>3</sup> (S)	1123Kg
αδρανή (6)	150mm	1.7m <sup>3</sup>	
αδρανή (7)	150mm	1.7m <sup>3</sup>	
<b>Ζώνη ψύξης</b>			
αδρανή (8)	150mm	1.7m <sup>3</sup>	
CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (7)	7050mm	80m <sup>3</sup> (D)	63564Kg
CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8)	150mm	1.7m <sup>3</sup> (S)	1123Kg
αδρανή			

Rx Dia: 3800 mm

Σχήμα 2.13. Σχήμα φόρτωσης βιομηχανικού αντιδραστήρα υδρογονοαποθείωσης R-1501.

### 3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και η μαθηματική επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων. Το κεφάλαιο αυτό χωρίζεται σε τρία υποκεφάλαια.

Στο πρώτο υποκεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την διερεύνηση της υδρογονοεπεξεργασίας μιγμάτων αεριοελαίου με φυτικό έλαιο σε τυπικές συνθήκες υδρογονοαποθείωσης για την αποθείωση του αεριοελαίου και την υδρογονοαποξυγόνωση του περιεχόμενου φυτικού ελαίου προς παραγωγή μίγματος πετρελαϊκού ντίζελ και πράσινου ντίζελ. Μελετάται η επίδραση της παρουσίας του φυτικού ελαίου στην υδρογονοαποθείωση και στην υδρογονοκατανάλωση της διεργασίας. Αξιοποιώντας πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν από τον ημιπιλοτικό αντιδραστήρα γίνεται κινητική μοντελοποίηση της διεργασίας και προσομοίωση της λειτουργίας ενός τυπικού βιομηχανικού αντιδραστήρα υδρογονοαποθείωσης κατά την συνεπεξεργασία αεριοελαίου/φυτικού ελαίου για την διερεύνηση της επίδρασης της παρουσίας του φυτικού ελαίου στις λειτουργικές συνθήκες του βιομηχανικού αντιδραστήρα.

Στο δεύτερο υποκεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που αφορούν την απόδοση και την λειτουργία των μίνι κλίμακας αντιδραστήρων σειριακών σωματιδίων σε κατακόρυφη και σπειροειδή διαμόρφωση στα πλαίσια της γενικότερης τάσης για περεταίρω μείωση της κλίμακας των αντιδραστήρων ως εργαλείου για ασφαλέστερη και οικονομικότερη μελέτη χημικών διεργασιών. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ρευστοδυναμικών χαρακτηριστικών (αριθμοί  $Re$ , υγρό παρακράτημα και πτώση πίεσης), των αντιστάσεων διάχυσης στο εσωτερικό των καταλυτικών σωματιδίων και των περιορισμών στην μεταφορά μάζας αερίου-υγρού και υγρού-στερεού, όπως αυτά προέκυψαν από θερμά και ψυχρά πειράματα. Παρουσιάζεται ένα λεπτομερές μοντέλο για την προσομοίωση της λειτουργίας των αντιδραστήρων σειριακών σωματιδίων σε σπειροειδή μορφή συνδυάζοντας αποτελέσματα από τα ψυχρά πειράματα σε συνθήκες περιβάλλοντος και τα θερμά καταλυτικά πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου.

Στο τρίτο υποκεφάλαιο μελετάται η υδρογονοαποξυγόνωση της φαινόλης ως αντιπροσωπευτικού συστατικού μοντέλο του βιο-ελαίου σε διάφορους σε διάφορους εμπορικούς και εργαστηριακούς καταλύτες. Η μελέτη αυτή διεξάγεται σε μίνι κλίμακας σπειροειδείς αντιδραστήρες για λόγους οικονομικότητας. Μελετάται η δραστηριότητα και η εκλεκτικότητα που εμφανίζει καθένας από τους μελετώμενους καταλύτες και γίνεται κινητική μοντελοποίηση της υδρογονοαποξυγόνωσης της φαινόλης σε κάθε έναν από αυτούς αξιοποιώντας τα πειραματικά δεδομένα υδρογονοεπεξεργασίας της φαινόλης και των κυκλικών ακόρεστων και αρωματικών προϊόντων της.

#### 3.1 ΠΡΟΣΔΙΡΙΣΜΟΣ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΕΡΙΟΕΛΑΙΟΥ-ΦΥΤΙΚΟΥ ΕΛΑΙΟΥ

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται αρχικά η πειραματική διερεύνηση της συνεπεξεργασίας αεριοελαίου με φυτικό έλαιο σε τυπικές συνθήκες υδρογονοαποθείωσης προς αποθείωση του αεριοελαίου και αποξυγόνωση του φυτικού ελαίου προς παραγωγή ντίζελ μέρος του οποίου προέρχεται από ανανεώσιμη πηγή καθώς και η προσομοίωση της κινητικής των αντιδράσεων της υδρογονοαποθείωσης και της υδρογονο-κατανάλωσης της διεργασίας. Στην συνέχεια χρησιμοποιώντας το κινητικό μοντέλο της διεργασίας που προέκυψε από τα εργαστηριακά πειράματα παρουσιάζεται η προσομοίωση της λειτουργίας ενός βιομηχανικού αντιδραστήρα κατά την συνεπεξεργασία αεριοελαίου και φυτικού ελαίου και διερευνάται η επίδραση της

παρουσίας του φυτικού ελαίου στο μίγμα τροφοδοσίας στις λειτουργικές παραμέτρους του βιομηχανικού αντιδραστήρα.

### 3.1.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΕΡΙΕΛΑΙΟΥ-ΦΥΤΙΚΟΥ ΕΛΑΙΟΥ

Σε αυτό το υποκεφάλαιο περιγράφεται το κινητικό μοντέλο και η μαθηματική επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων για την κινητική μοντελοποίηση των αντιδράσεων υδρογονοαποθείωσης και υδρογονοκατανάλωσης κατά την υδρογονοεπεξεργασία μιγμάτων αεριελαίου-φυτικού ελαίου σε τυπικές συνθήκες υδρογονοαποθείωσης. Περιγράφεται επίσης η μοντελοποίηση της διεργασίας σε βαθύτερη αποθείωση του αεριελαίου χρησιμοποιώντας πειραματικά δεδομένα συνεπεξεργασίας αεριελαίου και φυτικού ελαίου σε συνθήκες βαθύτερης αποθείωσης.

#### 3.1.1.1 Κινητικό μοντέλο συνεπεξεργασίας αεριελαίου-φυτικού ελαίου

Κατά την υδρογονοεπεξεργασία μιγμάτων αεριελαίου-φυτικού ελαίου οι αντιδράσεις χωρίζονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες, τις αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης των θειούχων ενώσεων που περιέχονται στο αερίελλαιο, τις αντιδράσεις κατανάλωσης υδρογόνου των ενώσεων που περιέχονται στο αερίελλαιο και τις αντιδράσεις κατανάλωσης υδρογόνου από τα μόρια του φυτικού ελαίου. Για αυτές τις αντιδράσεις υιοθετήθηκε ένα απλοποιημένο κινητικό μοντέλο που περιγράφεται αμέσως παρακάτω. Σε ότι αφορά την μοντελοποίηση της υδρογονοκατανάλωσης της διεργασίας ακολουθείται διαφορετικό μοντέλο κινητικής υδρογονοκατανάλωσης για το αερίελλαιο και για το φυτικό έλαιο στα μίγματα τροφοδοσίας.

##### 3.1.1.1.1 Κινητική Υδρογονοαποθείωσης

Για τις αντιδράσεις της υδρογονοαποθείωσης των διαφόρων θειούχων ενώσεων ακολουθείται μία συνολική απλοποιημένη κινητική υδρογονοαποθείωσης. Παρόλο που η τάξη αντίδρασης αποθείωσης για την κάθε θειούχα ένωση ξεχωριστά είναι μονάδα, δεδομένου ότι το αερίελλαιο αποτελείται από πολλές θειούχες ενώσεις ακολουθείται μια n-οστής τάξης κινητική ως προς τη συνολική συγκέντρωση οργανικού θείου (Parayannakos and Marangozis (1984), Tsamatsoulis and Parayannakos (1998), Bacaud et al. (2002)). Η καταλυτική μετατροπή του οργανικού θείου των θειούχων ενώσεων, σε υδρόθειο εκφράζεται με την παρακάτω κινητική εξίσωση :

$$R_{HDS} = k_{HDS} \cdot Cs^n \rightarrow R_{HDS} = k_{HDS0} \cdot \exp\left(\frac{-E_{HDS}}{R \cdot T}\right) \cdot Cs^n \quad (3-1)$$

όπου :

$R_{HDS}$  : ο ρυθμός υδρογονοαποθείωσης (ppmws\*Kg<sub>FEED</sub>/h/Kg<sub>cat</sub>).

$k_{HDS0}$  : ο προεκθετικός παράγοντας της αντίδρασης (ppmws<sup>(1-n)</sup>Kg<sub>FEED</sub>/h/Kg<sub>cat</sub>).

$E_{HDS}$  : η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης (J/mol).

$Cs$  : η ολική συγκέντρωση θείου στο υγρό προϊόν (ppmw).

$n$  : η τάξη της αντίδρασης ως προς τη συγκέντρωση σε οργανικό θείο.

$R$  : σταθερά τελείων αερίων (R=8.314 J/mol/K).

$T$  : η θερμοκρασία (K).

Η σταθερά της αντίδρασης ενσωματώνει την ανάσχεση από το H<sub>2</sub>S που παράγεται από τις αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης. Άλλωστε λόγω των υψηλών μετατροπών στην αποθείωση



στις συνθήκες που μελετήθηκαν και λόγω σταθερής ροής και πίεσης  $H_2$  σε όλα τα πειράματα η μεταβολή της περιεκτικότητας του  $H_2S$  στην αέρια φάση είναι σχεδόν αμελητέα, και επομένως η ανασχετική του δράση σταθερή.

### 3.1.1.1.2 Κινητική Υδρογονοκατανάλωσης του αεριελαίου

Κατά την υδρογονοεπεξεργασία του αεριελαίου λαμβάνουν χώρα, όπως προαναφέρθηκε, υδρογνώσεις πολλών ουσιών που περιέχονται σε αυτό (θειούχων, αζωτούχων, ολεφινών, μεταλλικών, κλπ.). Έτσι, το κινητικό μοντέλο υδρογονοκατανάλωσης που χρησιμοποιήθηκε για το περιεχόμενο αερίελλαιο περιγράφει συνολικά τις αντιδράσεις κατανάλωσης υδρογόνου όλων των περιεχόμενων σε αυτό ενώσεων.

Η "κινούσα δύναμη" για τη δράση της υδρογονοκατανάλωσης είναι η συγκέντρωση των διαθέσιμων προς υδρογόνωση ακόρεστων δεσμών, (εκφρασμένη σαν αντίστοιχη ειδική κατανάλωση υδρογόνου ( $N_{H_2}/Kg_{GO}$ )). Η ακολουθούμενη κινητική είναι δευτέρας τάξης ως προς την συγκέντρωση των διαθέσιμων προς υδρογόνωση δεσμών (Parayannakos and Georgiou (1988)) και συνοψίζεται στην παρακάτω εξίσωση:

$$R_{HCON,GO} = k_{HCONGO_0} \cdot \exp\left(\frac{-E_{HCON,GO}}{R \cdot T}\right) \cdot (CHT_{GO} - HCON_{GO})^2 \quad (3-2)$$

όπου :

$R_{HCON,GO}$  : ο ρυθμός υδρογονοκατανάλωσης για το αερίελλαιο ( $N_{H_2,GO}/h/Kg_{cat}$ ).

$k_{HCON,GO_0}$  : ο προεκθετικός παράγοντας της αντίδρασης ( $Kg_{GO}^2/N_{H_2,GO}/h/Kg_{cat}$ ).

$E_{HCON,GO}$  : η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης (J/mol).

$CHT_{GO}$  : η μέγιστη δυνατή ειδική υδρογονοκατανάλωση ( $N_{H_2,GO}/Kg_{GO}$ ).

$HCON_{GO}$  : η ειδική υδρογονοκατανάλωση ( $N_{H_2,GO}/Kg_{GO}$ ).

### 3.1.1.1.3 Κινητική Υδρογονοκατανάλωσης του φυτικού ελαίου

Η κατανάλωση υδρογόνου από τα μόρια του φυτικού ελαίου οφείλεται σε αντιδράσεις αποξυγόνωσης εστερικών δεσμών και κορεσμού ακόρεστων δεσμών του φυτικού ελαίου. Οι αντιδράσεις κατανάλωσης  $H_2$  από τα μόρια του φυτικού ελαίου είναι πολύ γρηγορότερες από τις αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης. Η κινητική της αποξυγόνωσης του φυτικού ελαίου είχε μελετηθεί στη ίδια μονάδα που έλαβαν χώρα και αυτά τα πειράματα από τους Sebos et al. (2009), και βρέθηκε πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση του φυτικού ελαίου. Η κινητική της αποξυγόνωσης του φυτικού ελαίου συνοψίζεται στην παρακάτω εξίσωση :

$$R_{HDO} = k_{HDO_0} \cdot \exp\left(\frac{-E_{HDO}}{R \cdot T}\right) \cdot (C_{v_o})_o \cdot (1 - X_{v_o}) \quad (3-3)$$

όπου :

$R_{HDO}$  : ρυθμός αντίδρασης αποξυγόνωσης του φυτικού ελαίου ( $Kg_{v_o}/h/Kg_{cat}$ ).

$k_{HDO_0}$  : ο παράγοντας συχνότητας της αντίδρασης ( $Kg_{FEED}/h/Kg_{cat}$ ).

$E_{HDO}$  : η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης (J/mol).

$(C_{v_o})_o$  : αρχική συγκέντρωση φυτικού ελαίου στο μίγμα τροφοδοσίας ( $Kg_{v_o}/Kg_{FEED}$ ).

$X_{v_o}$  : η μετατροπή του φυτικού ελαίου κατά την αποξυγόνωση.

Ο ρυθμός της υδρογονοκατανάλωσης που αντιστοιχεί στο φυτικό έλαιο εκφρασμένη ανά μονάδα μάζας φυτικού ελαίου, προκύπτει από τον ρυθμό αποξυγόνωσης του φυτικού ελαίου, και με δεδομένο ότι για την πλήρη μετατροπή ενός Kg φυτικού ελαίου απαιτείται  $\text{CHT}_{\text{VO}} \text{ Ni}_{\text{H}_2}$ , η κινητική της υδρογονοκατανάλωσης του φυτικού ελαίου δίδεται από την παρακάτω εξίσωση :

$$R_{\text{HCON,VO}} = R_{\text{HDO}} \cdot \text{CHT}_{\text{VO}} \rightarrow$$

$$R_{\text{HCON,VO}} = k_{\text{HDO}_0} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{HDO}}}{R \cdot T}\right) \cdot (C_{\text{VO}})_0 \cdot (1 - X_{\text{VO}}) \cdot \text{CHT}_{\text{VO}} \quad (3-4)$$

όπου :

- $R_{\text{HCON,VO}}$  : ο ρυθμός υδρογονοκατανάλωσης για την μετατροπή του φυτικού ελαίου ( $\text{Ni}_{\text{H}_2, \text{VO}}/\text{h}/\text{Kg}_{\text{cat}}$ ).
- $\text{CHT}_{\text{VO}}$  : η υδρογονοκατανάλωση που αντιστοιχεί στο φυτικό έλαιο για την πλήρη μετατροπή του ( $\text{Ni}_{\text{H}_2, \text{VO}}/\text{Kg}_{\text{VO}}$ ).

### 3.1.1.2 Μαθηματικό μοντέλο προσομοίωσης

Η προσομοίωση της λειτουργίας του εργαστηριακού ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα θα χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή των κινητικών παραμέτρων των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την υδρογονοεπεξεργασία. Οι παραδοχές για την εξαγωγή του μοντέλου είναι οι ακόλουθες : Η διφασική ροή θεωρείται ψεύδο-ομογενής. Αυτό σημαίνει πως κάθε συστατικό της ροής αποδίδεται σε μια και μόνο φάση, χωρίς να λαμβάνονται υπ' όψη φαινόμενα εξάτμισης υγρού ή συμπύκνωσης αερίου. Σχετικά με το φυτικό έλαιο δεδομένου ότι το σημείο ζέσης είναι μεγαλύτερο από 400 °C, η εξάτμισή του είναι αμελητέα και επομένως βρίσκεται μόνο στη υγρή φάση. Η ροή του αερίου και του υγρού στο εύρος των μελετώμενων διεπιφανειακών ταχυτήτων κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης προσεγγίζεται εύστοχα από την εμβολική ροή, δεδομένου ότι η αραίωση της καταλυτικής κλίνης με λεπτόκοκκο SiC εξασφαλίζει πλήρη διαβροχή του καταλύτη και αποφυγή φαινομένων αξονικής διασποράς που δημιουργούν κατανομή χρόνων παραμονής στον αντιδραστήρα (Thanos et al. (1999)).

Το μαθηματικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση της λειτουργίας του εργαστηριακού αντιδραστήρα αποτελείται από τις διαφορικές εξισώσεις των ισοζυγίων μάζας του συνολικού οργανικού θείου και υδρογόνου.

$$dC_s = -\frac{R_{\text{HDS}}}{M_{\text{FEED}}} \cdot dm_{\text{cat}} \quad (3-5)$$

$$d\text{HCON}_{\text{GO}} = -\frac{R_{\text{HCON,GO}}}{M_{\text{FEED}} \cdot [1 - (C_{\text{VO}})_0]} \cdot dm_{\text{cat}} \quad (3-6)$$

Γενικά κατά την υδρογονοεπεξεργασία μιγμάτων αεριελαίου με φυτικό έλαιο, ένα μέρος της συνολικής υδρογονοκατανάλωσης οφείλεται στο αεριέλαιο και το υπόλοιπο στο φυτικό έλαιο. Επομένως για ένα μίγμα περιεκτικότητας  $C_{\text{VO}}\%$  κ.β. σε φυτικό έλαιο, οι υδρογονοκαταναλώσεις του αεριελαίου  $\text{HCON}_{\text{GO}}$  ( $\text{Ni}_{\text{H}_2}/\text{Kg}_{\text{GO}}$ ) και του φυτικού ελαίου  $\text{HCON}_{\text{VO}}$  ( $\text{Ni}_{\text{H}_2}/\text{Kg}_{\text{VO}}$ ) συνεισφέρουν ποσοστιαία στην συνολική υδρογονοκατανάλωση του μίγματος :

$$\text{HCON}_{\text{TOT}} = \text{HCON}_{\text{GO}} \cdot (1 - (C_{\text{VO}})_0) + \text{HCON}_{\text{VO}} \cdot (C_{\text{VO}})_0 \quad (3-7)$$

όπου:  $\text{HCON}_{\text{GO}}$ : υδρογονοκατανάλωση του περιεχόμενου αεριελαίου στο μίγμα ( $\text{Ni}_{\text{H}_2}/\text{Kg}_{\text{GO}}$ ).

$\text{HCON}_{\text{VO}}$ : υδρογονοκατανάλωση του περιεχόμενου φυτικού ελαίου στο μίγμα ( $\text{Ni}_{\text{H}_2}/\text{Kg}_{\text{VO}}$ ).

### 3.1.1.3 Προσδιορισμός κινητικών παραμέτρων

Για την εκτίμηση των κινητικών παραμέτρων του κινητικού μοντέλου, τα δυο διαφορικά ισοζύγια μάζας για συνολικό οργανικό θείο (εξίσωση (3-5)) και υδρογονοκατανάλωσης αεριοελαίου (εξίσωση (3-6)) επιλύονται ανεξάρτητα θεωρώντας σταθερές μέσες κινητικές σταθερές κατά μήκος της κλίνης. Η αποδραστικοποίηση του καταλύτη λήφθηκε υπ' όψιν βάσει των πρότυπων πειραμάτων παρακολούθησης της δραστηριότητας που διεξάγονταν σε ενδιάμεσες χρονικές στιγμές κατά την πειραματική μελέτη. Η πτώση δραστηριότητας του καταλύτη σε δεδομένη χρονική περίοδο λειτουργίας, πριν και μετά την οποία διεξήχθηκε πρότυπο πείραμα αναφοράς σε ίδιες συνθήκες, προσδιορίζεται από τον λόγο των κινητικών σταθερών της υδρογονοαποθείωσης και υπολογίζεται με βάση τα ισοζύγια μάζας και τα δεδομένα συγκέντρωσης οργανικού θείου στο υγρό που προέκυψαν κατά τα πρότυπα πειράματα αναφοράς. Η αρχική δραστηριότητα του καταλύτη κατά την έναρξη της πειραματικής μελέτης θεωρήθηκε ίση με 1. Σε πειράματα που διεξήχθησαν χρονικά ενδιάμεσα μεταξύ των προτύπων η δραστηριότητα αποδίδεται χαράσσοντας καμπύλη αποδραστικοποίησης δραστηριότητας-χρόνου μεταξύ των δραστηριοτήτων που έδειξαν τα πειράματα αναφοράς. Η συνολική πτώση της δραστηριότητας κατά την διάρκεια αυτής της πειραματικής μελέτης ήταν μικρή και δεν ξεπέρασε το 16%.

#### 3.1.1.3.1 Προσδιορισμός κινητικών παραμέτρων υδρογονοαποθείωσης

Με ολοκλήρωση του ισοζυγίου μάζας για το συνολικό οργανικό θείο (εξίσωση (3-5)) προκύπτει μια γραμμική σχέση της μορφής

$$Y_{HDS} = k_{HDS} \cdot X_{HDS} \quad (3-8)$$

$$\text{Όπου } Y_{HDS} = \frac{1}{a} \cdot \left[ \frac{(C_{S_{out}})^{1-n} - (C_{S_{in}})^{1-n}}{(n-1)} \right] \quad (3-9)$$

$$X_{HDS} = \frac{1}{WHSV} \quad (3-10)$$

όπου  $a$  η δραστηριότητα της καταλυτικής κλίνης.

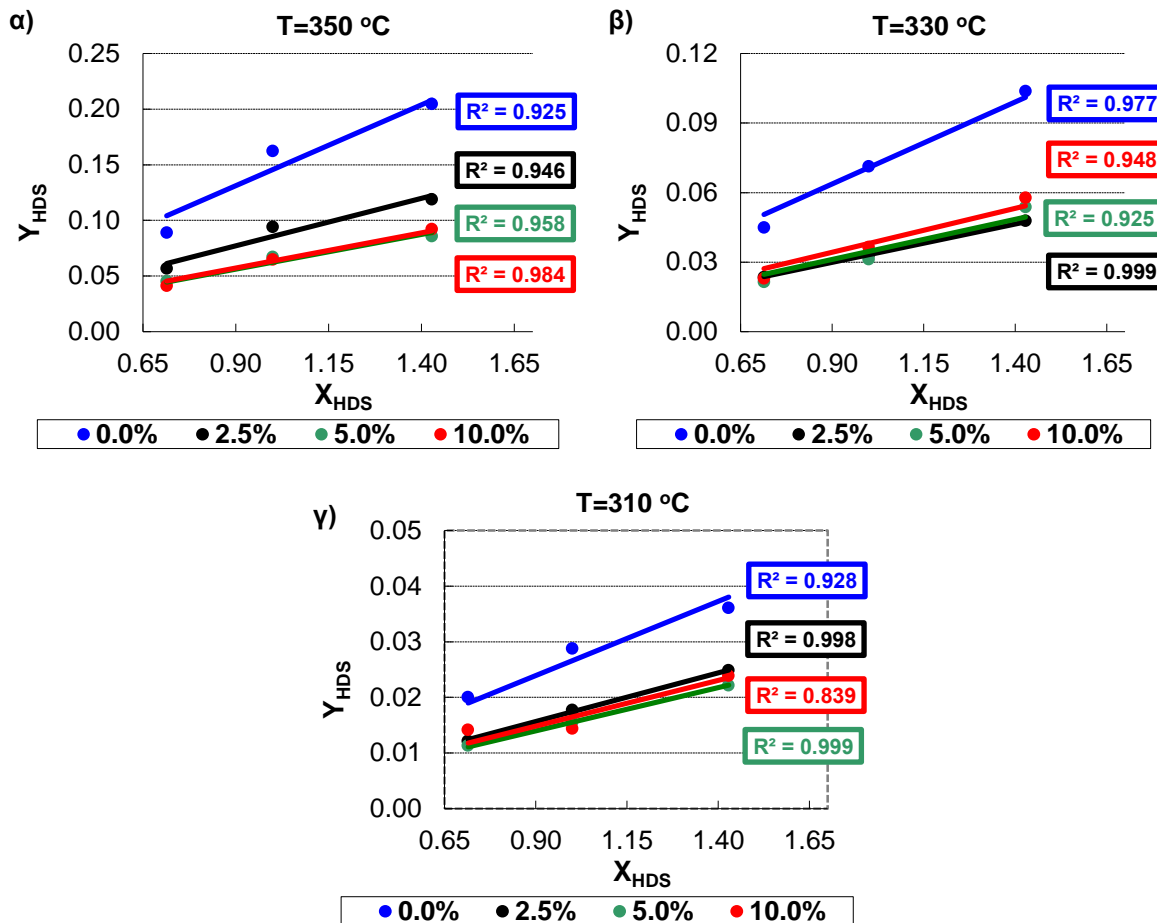
Η τάξη της αντίδρασης αποθείωσης είναι ανεξάρτητη της περιεκτικότητας της τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο. Χρησιμοποιώντας δεδομένα  $(X_{HDS}, Y_{HDS})$  που προκύπτουν από πρωτογενή πειραματικά δεδομένα που αναφέρονται στην υδρογονοεπεξεργασία τροφοδοσίας ίδιας σύστασης, στην ίδια θερμοκρασία, αλλά σε διαφορετικές ταχύτητες χώρου  $WHSV$ , μπορεί να γίνει ο υπολογισμός της τάξης της αντίδρασης και της σταθεράς της αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης σε κάθε θερμοκρασία ξεχωριστά.

Με βάση το σχεδιασμό των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, προκύπτουν συνολικά 12 τέτοιες εξισώσεις παραμετροποιημένες ως προς τις κινητικές παραμέτρους  $k_{HDS}$  και  $n$ , μία για κάθε συνδυασμό σύστασης τροφοδοσίας (0%, 2.5%, 5%, 10% κ.β. σε φυτικό έλαιο) και θερμοκρασίας υδρογονοεπεξεργασίας της (310 °C, 330 °C, 350 °C). Κάθε μία πρέπει να προσαρμοστεί σε τρία πειραματικά σημεία  $(X_{HDS}, Y_{HDS})$  που αναφέρονται στις τρεις ταχύτητες χώρου αντιδραστήρα  $WHSV$  (0.7, 1.0, 1.4 h<sup>-1</sup>) που μελετήθηκαν. Η κάθε ευθεία πρέπει να διέρχεται από το την αρχή των αξόνων (0,0).

Δεδομένου ότι η τάξη υδρογονοαποθείωσης ( $n$ ) θεωρείται ανεξάρτητη από την περιεκτικότητα του μίγματος τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο, την θερμοκρασία επεξεργασίας και την ταχύτητα χώρου, αυτή αποτελεί κοινή παράμετρο με την ίδια τιμή σε κάθε πειραματική συνθήκη, και επιλέγεται ως μεταβλητή δοκιμής, ώστε όλες οι ευθείες να προσαρμοστούν συγχρόνως κατά

τον καλύτερο δυνατό τρόπο στα πειραματικά σημεία. Ως συνάρτηση βελτιστοποίησης χρησιμοποιείται το άθροισμα των τετραγώνων των διαφορών, μεταξύ των τιμών των ευθειών και των αντίστοιχων πειραματικών δεδομένων στα οποία προσαρμόζεται.

Τελικά η συνάρτηση βελτιστοποίησης ελαχιστοποιείται για τιμή τάξης αντίδρασης αποθείωσης  $n = 1.6$ . Οι ευθείες που προκύπτουν για την παραπάνω βέλτιστη τιμή τάξης αντίδρασης αποθείωσης  $n$ , για κάθε συνδυασμό σύστασης μίγματος τροφοδοσίας και θερμοκρασίας υδρογονοεπεξεργασίας, παρουσιάζονται στο παρακάτω Σχήμα 3.1 ομαδοποιημένες κατά θερμοκρασία υδρογονοεπεξεργασίας.



Σχήμα 3.1. Προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα. Υδρογονοαποθείωση. Θερμοκρασίες α)T=350 °C, β)T=330 °C, γ)T=310 °C. Τάξης αντίδρασης 1.6.

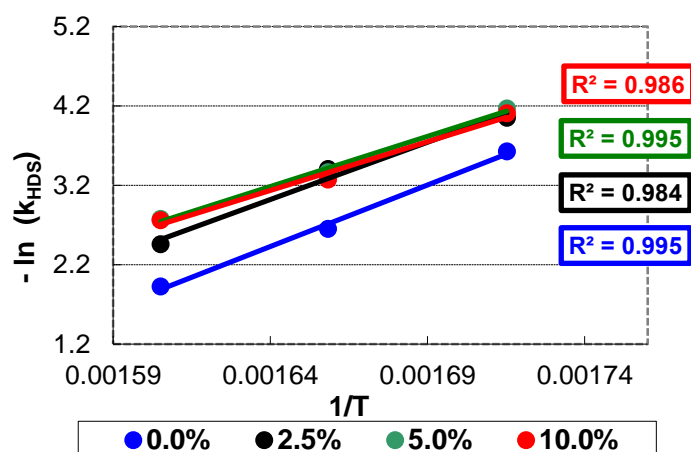
Στο παραπάνω σχήμα από την κλίση της κάθε ευθείας που αναφέρεται σε συγκεκριμένη σύσταση μίγματος τροφοδοσίας και θερμοκρασία υδρογονοεπεξεργασίας, προκύπτει η τιμή της σταθεράς του ρυθμού αποθείωσης  $k_{HDS}$ , στις αντίστοιχες συνθήκες επεξεργασίας. Στον παρακάτω Πίνακα 3.1 δίνονται πινακοποιημένες αυτές οι τιμές.

Πίνακας 3.1. Τιμές σταθεράς του ρυθμού υδρογονοαποθείωσης  $k_{HDS}$  ( $\text{ppmws}^{(1-n)} \text{ Kg}_{FEED}/\text{h}/\text{Kg}_{cat}$ ), σε καταλύτη  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , για διάφορες τιμές περιεκτικότητας του μίγματος τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο και θερμοκρασίας υδρογονοεπεξεργασίας.

% κ.β φυτικό έλαιο	350 °C	330 °C	310 °C
0.0	0.1457	0.0708	0.0266
2.5	0.0856	0.0332	0.0174
5.0	0.0624	0.0346	0.0155
10.0	0.0635	0.0380	0.0165

Από τον παραπάνω Πίνακα 3.1 παρατηρείται μία αρκετά έντονη μείωση της κινητικής σταθεράς υδρογονοαποθείωσης με την προσθήκη φυτικού ελαίου στην τροφοδοσία, η οποία παρουσιάζει μεγαλύτερη ένταση στις υψηλότερες θερμοκρασίες, φθίνει όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του φυτικού ελαίου στο μίγμα, ενώ τείνει να μηδενιστεί σε όλο και υψηλότερες περιεκτικότητες όσο αυξάνεται η θερμοκρασία διεξαγωγής των αντιδράσεων. Έτσι στις μελετώμενες συνθήκες, για περιεκτικότητες φυτικού ελαίου στο μίγμα μεγαλύτερες από 5% κ.β. περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας δεν μειώνει περαιτέρω τον ρυθμό αποθείωσης του μίγματος. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι η παρουσία των αέριων υποπροϊόντων από την αποξυγόνωση του φυτικού ελαίου CO, CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O, έχουν σημαντική ανασχετική επίδραση στην αποθείωση. Η όποια μείωση της απόδοσης του καταλύτη στην αποθείωση από τη παρουσία φυτικού ελαίου στο μίγμα τροφοδοσίας είναι αντιστρεπτή, και ο καταλύτης να επανέρχεται χωρίς καθυστέρηση σε προηγούμενες αποδόσεις μετά την αλλαγή της τροφοδοσίας σε αμιγές αερίελλαιο.

Εφαρμόζοντας την εξίσωση Arrhenius υπολογίζεται προεκθετικός παράγοντας και η ενέργεια ενεργοποίησης της υδρογονοαποθείωσης για κάθε σύσταση τροφοδοσίας ξεχωριστά. Στο Σχήμα 3.2 παρουσιάζεται η συσχέτιση της σταθεράς υδρογονοαποθείωσης με την θερμοκρασία μέσω του νόμου του Arrhenius, και όπως φαίνεται οι συντελεστές γραμμικής συσχέτισης δείχνουν καλή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα. Από την κλίση των ευθειών υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης και από την αποτέμνουσα ο προεκθετικός παράγοντας για κάθε σύσταση τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο, και οι εκτιμώμενες τιμές τους παρατίθενται στον Πίνακα 3.2.



Σχήμα 3.2. Arrhenius για την σταθερά του ρυθμού αποθείωσης και για διάφορες περιεκτικότητες φυτικού ελαίου στο μίγμα.

Πίνακας 3.2. Κινητικές παράμετροι της κινητικής εξίσωσης για την υδρογονοαποθείωση. Τάξη αντίδρασης n=1.6.

Περιεκτικότητα % κ.β. φυτικό έλαιο	$k_{HDS0}$ (ppmwS <sup>(1-n)</sup> Kg <sub>FEED</sub> )/h/Kg <sub>cat</sub> )	$E_{HDS}$ (KJ/mol)
0.0	$8.942 \times 10^9$	128
2.5	$9.128 \times 10^8$	120
5.0	$4.112 \times 10^7$	105
10.0	$2.368 \times 10^7$	102

### 3.1.1.3.2 Προσδιορισμός υδρογονοκατανάλωσης φυτικού ελαίου

Δεδομένου ότι όλα τα πειράματα διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας συγκεκριμένη τροφοδοσία αερίελλαιού, μπορούμε να παραδεχτούμε ότι η υδρογονοκατανάλωση του αερίελλαιού είναι

ανεξάρτητη από την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο, και είναι ίδια με εκείνη που προκύπτει από πειράματα με αμιγές αερίελλαιο, σε ίδιες όμως συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας θερμοκρασίας, πίεσης, ταχύτητας χώρου, και παροχής υδρογόνου.

Στις συνθήκες θερμοκρασίας και ταχυτήτων χώρου που μελετήθηκαν πειραματικά όλη η ποσότητα του φυτικού λαδιού μετατρέπεται πλήρως (Sebos et al. (2009)) ακόμη και στις πλέον ήπιες συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας που εφαρμόστηκαν στα πλαίσια αυτής της διατριβής. Με βάση τις παραπάνω διαπιστώσεις μπορεί να υπολογιστεί η τιμή της μέγιστης ειδικής υδρογονοκατανάλωσης που αντιστοιχεί στο φυτικό έλαιο,  $CHT_{VO}$  ( $Nl_{H_2}/Kg_{VO}$ ), με εφαρμογή της εξίσωσης (3-7) και χρησιμοποιώντας τις πειραματικές τιμές υδρογονοκατανάλωσης από υδρογονοεπεξεργασία αμιγούς αεριοελαίου και μιγμάτων του με φυτικό έλαιο. Η τιμή της μέγιστης υδρογονοκατανάλωσης που αντιστοιχεί σε πλήρη μετατροπή της περιεχόμενης ποσότητας φυτικού ελαίου στα μίγματα που επεξεργαζόμαστε είναι :  $CHT_{VO}=210\pm 19$  ( $Nl_{H_2}/Kg_{VO}$ ). Αυτή η τιμή είναι μέσα στα όρια της θεωρητικά υπολογιζόμενης υδρογονοκατανάλωσης για το φοινικέλαιο ( $127-363$   $Nl_{H_2}/Kg_{VO}$ ), θεωρώντας κορεσμό όλων των ακόρεστων δεσμών και σπάσιμο όλων των εστερικών δεσμών των τριγλυκεριδίων που περιέχονται σε αυτό είτε κατά το στάδιο της αποκαρβοξυλίωσης, είτε κατά το στάδιο της αποκαρβονυλίωσης είτε κατά το στάδιο της υδρογόνωσης-αφυδάτωσης.

### 3.1.1.3.3 Προσδιορισμός κινητικών παραμέτρων υδρογονοκατανάλωσης αεριοελαίου

Τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση της κινητικής εξίσωσης της υδρογονοκατανάλωσης του αεριοελαίου προέκυψαν από τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας αμιγούς αεριοελαίου και μιγμάτων αεριοελαίου-φυτικού ελαίου. Η υδρογονοκατανάλωση του αεριοελαίου στα μίγματα αεριοελαίου-φυτικού ελαίου υπολογίστηκε από την εξίσωση (3-7). Οι κινητικές παράμετροι της υδρογονοκατανάλωσης του αεριοελαίου προσδιορίστηκαν και εδώ χρησιμοποιώντας την ολοκληρωμένη μορφή του ισοζυγίου μάζας της ειδικής υδρογονοκατανάλωσης ανά μονάδα μάζας αεριοελαίου, που εκφράζεται από την παρακάτω εξίσωση (3-11), αξιοποιώντας τα δεδομένα υδρογονοκατανάλωσης αεριοελαίου ανά μονάδα μάζας αεριοελαίου  $HCON_{GO}$  σε κάθε πειραματική συνθήκη που εξετάστηκε.

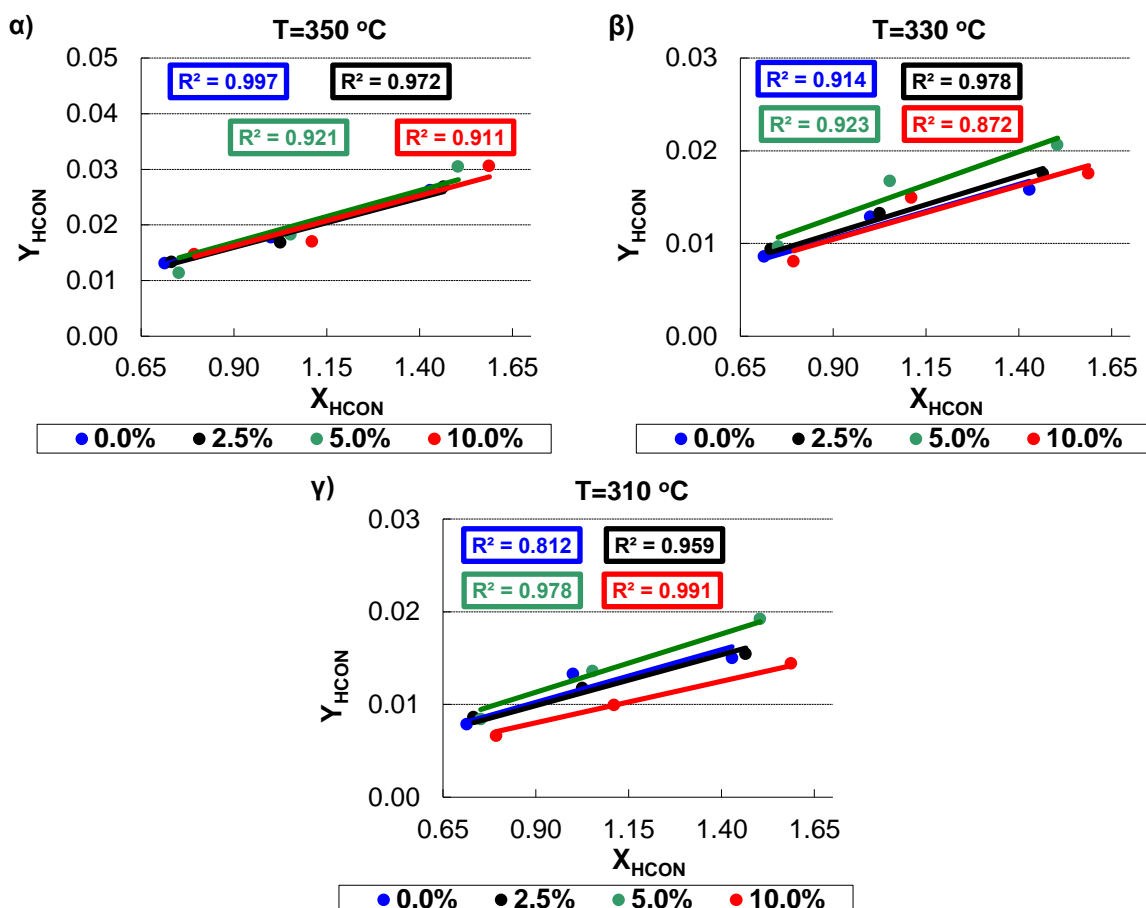
$$Y_{HCON,GO} = k_{HCON,GO} \cdot X_{HCON,GO} \quad (3-11)$$

$$X_{HCON,GO} = \frac{1}{WHSV \cdot (1 - (C_{VO})_o)} \quad (3-12)$$

$$Y_{HCON,GO} = \frac{1}{a} \cdot \left[ \frac{1}{CHT_{GO} - HCON_{GO}} - \frac{1}{CHT_{GO}} \right] \quad (3-13)$$

Όπου α η δραστηριότητα της καταλυτικής κλίνης.

Η κινητική σταθερά της υδρογονοκατανάλωσης του αεριοελαίου  $k_{HCON,GO}$  σε κάθε ζεύγος θερμοκρασίας και σύστασης τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο, καθώς και η παράμετρος της μέγιστης ειδικής υδρογονοκατανάλωσης του αεριοελαίου  $CHT_{GO}$  για όλο το εύρος των πειραματικών συνθηκών, προσδιορίστηκαν όπως και οι κινητικές παράμετροι της υδρογονοαποθείωσης. Η καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα επιτεύχθηκε για τιμή μέγιστης ειδικής υδρογονοκατανάλωσης του αεριοελαίου  $CHT_{GO}$  ίσης με  $105$   $Nl_{H_2}/Kg_{GO}$  και παρουσιάζεται ανά θερμοκρασία στο Σχήμα 3.3. Όπως φαίνεται επιτεύχθηκε πολύ καλή προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα για κάθε θερμοκρασία και σύσταση τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο που εξετάστηκε πειραματικά.



Σχήμα 3.3. Προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα. Υδρογονοκατανάλωση αεριελαίου.  $CHT_{GO}=105 \text{ Ni}_{H_2}/\text{kg}_{GO}$ . Θερμοκρασίες α)  $T=350 \text{ }^\circ\text{C}$ , β)  $T=330 \text{ }^\circ\text{C}$ , γ)  $T=310 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Οι εκτιμώμενες τιμές της κινητικής σταθεράς υδρογονοκατανάλωσης αεριελαίου  $k_{HCON,GO}$  που αντιστοιχούν στις κλίσεις των ευθειών του Σχήμα 3.3 βρέθηκαν ανεξάρτητες από την σύσταση της τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο. Έτσι, ενώ οι ρυθμοί αποθείωσης μειώνονται με την παρουσία φυτικού ελαίου, οι ρυθμοί υδρογόνωσης, οι οποίοι προκύπτουν συνολικά από τους ρυθμούς κατανάλωσης του υδρογόνου και σε μικρότερο βαθμό από τον ρυθμό αποθείωσης, παραμένουν πρακτικά ανεπηρέαστοι.

Η ενέργεια ενεργοποίησης και ο προεκθετικός παράγοντας της υδρογονοκατανάλωσης του αεριελαίου παρατίθενται στον Πίνακα 3.3, όπως αυτές προέκυψαν από το νόμο του Arrhenius.

Πίνακας 3.3. Κινητικές παράμετροι της κινητικής εξίσωσης για την υδρογονοκατανάλωση του αεριελαίου.

$k_{HCON,GO}$ ( $\text{Kg}^2_{GO}/\text{Ni}_{H_2}/\text{h}/\text{Kg}_{cat}$ )	$E_{HCON,GO}$ ( $\text{KJ}/\text{mol}$ )	$CHT_{GO}$ ( $\text{Ni}_{H_2}/\text{Kg}_{GO}$ )
14.5	34.9	105

### 3.1.1.4 Μοντελοποίηση επίδρασης φυτικού ελαίου στην βαθιά αποθείωση μιγμάτων αεριελαίου-φυτικού ελαίου

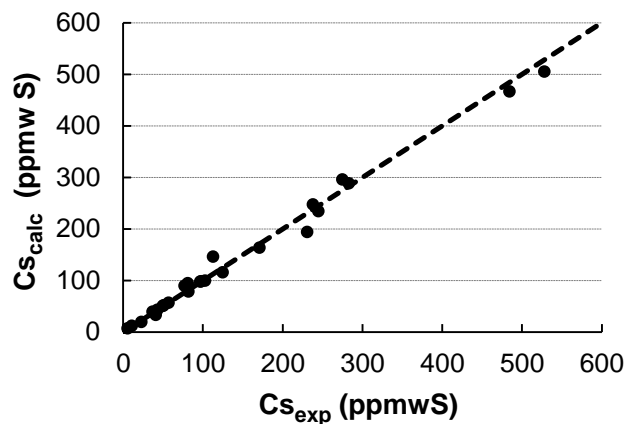
Πειραματικά δεδομένα συνεπεξεργασίας αεριελαίου και φυτικού ελαίου σε συνθήκες βαθύτερης αποθείωσης χρησιμοποιήθηκαν για την μοντελοποίηση της επίδρασης του φυτικού ελαίου στην βαθύτερη αποθείωση του αεριελαίου. Τα πειραματικά αυτά δεδομένα (Vonortas et al. (2012)) προέρχονται από πειράματα που έχουν λάβει χώρα στον ίδιο εργαστηριακό αντιδραστήρα φορτωμένο με ίδια ποσότητα του ίδιου εμπορικού καταλύτη  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  στην

ίδια πίεση αλλά σε υψηλότερες θερμοκρασίες (330-365 °C) και με χρήση αεριελαίου χαμηλότερης περιεκτικότητας σε θείο 5000 ppmw.

Το ίδιο κινητικό και μαθηματικό μοντέλο όπως αυτά περιγράφηκαν παραπάνω χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία αυτών των πειραματικών δεδομένων για την κινητική μοντελοποίηση της επίδρασης της περιεκτικότητας του φυτικού ελαίου σε εντονότερη υδρογονοαποθείωση μιγμάτων αεριελαίου-φυτικού ελαίου.

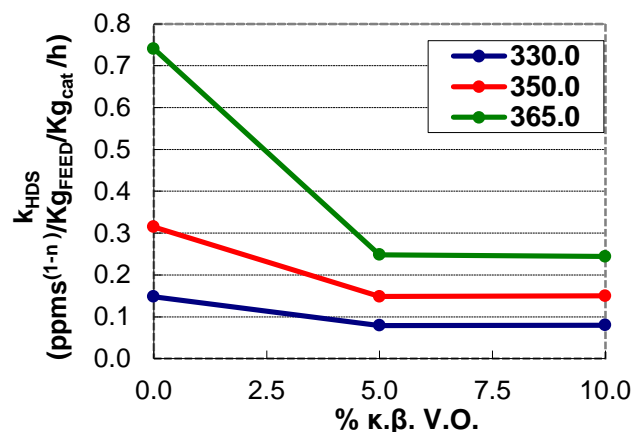
Αξίζει να σημειωθεί ότι η υδρογονοκατανάλωση που προέκυψε είναι κατά 10% μικρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη που υπολογίστηκε από τα πειράματα με την χρήση του αεριελαίου υψηλότερης περιεκτικότητας σε θείο 8800 ppmw.

Η τάξη υδρογονοαποθείωσης βρέθηκε ίση με  $n=1.55$  και η προσαρμογή του μοντέλου υδρογονοαποθείωσης στα πειραματικά δεδομένα ήταν πολύ καλή όπως χαρακτηριστικά φαίνεται και από την σύγκριση των πειραματικών δεδομένων συγκέντρωσης θείου υγρού προϊόντος με τις αντίστοιχες υπολογιζόμενες από το μοντέλο (Σχήμα 3.4).



Σχήμα 3.4. Σύγκριση πειραματικών τιμών και υπολογιζόμενων από το μοντέλο για τη συγκέντρωση θείου προϊόντος. Αεριέλαιο με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο 5000 ppmw.

Στο Σχήμα 3.5 δίνονται οι σταθερές υδρογονοαποθείωσης για τις μελετώμενες θερμοκρασίες και περιεκτικότητες φυτικού ελαίου στην τροφοδοσία, ενώ στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες τιμές για την ενέργεια ενεργοποίησης και τον προεκθετικό παράγοντα.



Σχήμα 3.5. Σταθερά υδρογονοαποθείωσης για κάθε θερμοκρασία και περιεκτικότητα τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο. Αεριέλαιο με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο 5000 ppmw. Τάξη αντίδρασης  $n=1.55$ .



Πίνακας 3.4. Κινητικές παράμετροι της κινητικής εξίσωσης για την υδρογονοαποθείωση για κάθε εξεταζόμενη τροφοδοσία. Τάξη αντίδρασης  $n=1.55$ .

Περιεκτικότητα % κ.β. φυτικό έλαιο	$k_{HDS0}$ (ppmwS <sup>(1-n)</sup> Kg <sub>FEED</sub> )/h/Kg <sub>cat</sub> )	$E_{HDS}$ (KJ/mol)
0.0	$5.20 \times 10^{11}$	145
5.0	$8.19 \times 10^7$	104
10.0	$2.59 \times 10^7$	98

Σε συνθήκες έντονης αποθείωσης επίσης παρατηρείται μείωση του ρυθμού υδρογονοαποθείωσης με την προσθήκη φυτικού ελαίου στην τροφοδοσία. Και εδώ για περιεκτικότητες φυτικού ελαίου στο μίγμα μεγαλύτερες από 5% κ.β. περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας δεν μειώνει στον ρυθμό αποθείωσης του μίγματος. Ομοίως η επίδραση του φυτικού ελαίου στον ρυθμό υδρογονοαποθείωσης παρουσιάζει μεγαλύτερη ένταση στις υψηλότερες θερμοκρασίες.

### 3.1.2 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΥΔΡΟΓΟ-ΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΑΕΡΙΕΛΑΙΟΥ-ΦΥΤΙΚΟΥ ΕΛΑΙΟΥ

Στο υποκεφάλαιο παρουσιάζεται το μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε καθώς και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την προσομοίωση λειτουργίας ενός τυπικού βιομηχανικού αντιδραστήρα αποθείωσης, κατά την υδρογονοεπεξεργασία μιγμάτων αεριελαίου-φυτικού ελαίου σε τυπικές συνθήκες υδρογονοαποθείωσης. Ο βιομηχανικός αντιδραστήρας θεωρήθηκε ότι είναι φορτωμένος με τον ίδιο καταλύτη CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα συνεπεξεργασίας και το σχήμα φόρτωσής του έχει δοθεί στο Σχήμα 2.13 που περιλαμβάνεται στο υποκεφάλαιο 2.4.2. Χρησιμοποιώντας το κινητικό μοντέλο και τις κινητικές παραμέτρους που προέκυψαν από τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας στον ημιπιλοτικό αντιδραστήρα διερευνάται η επίδραση της περιεκτικότητας του φυτικού ελαίου στο μίγμα τροφοδοσίας αλλά και η επίδραση της εκλεκτικότητας στα μονοπατια απουγόνωσης του φυτικού ελαίου στις λειτουργικές παραμέτρους του βιομηχανικού αντιδραστήρα όπως στην υδρογονοκατανάλωση, στην αύξηση της θερμοκρασίας και την περιεκτικότητα σε οργανικό θείο του τελικού υγρού προϊόντος.

#### 3.1.2.1 Μαθηματικό μοντέλο

##### 3.1.2.1.1 Παραδοχές Μοντέλου

Οι παραδοχές στις οποίες βασίζεται το μοντέλο που θα αναπτυχθεί παρουσιάζονται παρακάτω:

1. Η ροή θεωρείται εμβολική. Στους βιομηχανικούς αντιδραστήρες λόγω των πολύ υψηλών διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής και αέριας φάσης η ροή του αερίου και του υγρού προσεγγίζεται εύστοχα από την εμβολική ροή και επομένως δεν λαμβάνονται υπόψη φαινόμενα αξονικής διασποράς που δημιουργούν μια κατανομή χρόνων παραμονής στον αντιδραστήρα.
2. Η διφασική ροή θεωρείται ψεύδο-ομογενής. Αυτό σημαίνει πως κάθε συστατικό της ροής αποδίδεται σε μια και μόνο φάση, χωρίς να λαμβάνονται υπ' όψη φαινόμενα εξάτμισης υγρού ή συμπύκνωσης αερίου.
3. Αντίδραση λαμβάνει χώρα επάνω στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, ο οποίος καλύπτεται πλήρως από την υγρή φάση.

4. Στις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα θεωρούμε ότι δεν λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις υδρογονοδιάσπασης που θα παρήγαγαν ελαφρούς υδρογονάνθρακες. Έτσι, οι ποσότητες των ελαφρών υδρογονανθράκων της αέριας φάσης παραμένουν ουσιαστικά αμετάβλητες σε όλο το μήκος της κλίνης .
5. Η διαβροχή της κλίνης θεωρείται αμετάβλητη καθόλη την περίοδο λειτουργίας του καταλύτη κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα να αξιοποιείται πάντα η ίδια ποσότητα καταλύτη.
6. Η αέρια φάση θεωρείται ότι αποτελεί μίγμα τελείων αερίων.
7. Όλη η εκλυόμενη θερμότητα αποδίδεται στις αντιδράσεις της υδρογονοκατανάλωσης.
8. Αδιαβατική λειτουργία του αντιδραστήρα.
9. Οι αντιδράσεις χωρίζονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες, τις αποθειώσεις των θειούχων οργανικών ενώσεων, τις αντιδράσεις κατανάλωσης  $H_2$  από τα μόρια του αεριελαίου και τις αντιδράσεις κατανάλωσης  $H_2$  από τα μόρια του φυτικού ελαίου.

Το μαθηματικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση της λειτουργίας του αντιδραστήρα αποτελείται από τις διαφορικές και αλγεβρικές εξισώσεις των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας.

### 3.1.2.1.2 Ισοζύγια μάζας και ενέργειας

Η προσομοίωση της λειτουργίας του βιομηχανικού αντιδραστήρα και η πρόρρηση της συμπεριφοράς του επιχειρήθηκαν με την ταυτόχρονη επίλυση των ακολούθων ισοζυγίων μάζας και ενέργειας.

#### Ισοζύγιο Μάζας οργανικού θείου S

Για την κατάστρωση του ισοζυγίου μάζας χρησιμοποιείται το κινητικό μοντέλο που παρουσιάζεται στο υποκεφάλαιο 3.1.1.

$$dC_s = -\frac{R_{HDS}}{M_{FEED}} \cdot dm_{cat} \rightarrow$$

$$dC_s = -\frac{k_{HDS0} \cdot \exp\left(\frac{-E_{HDS}}{R \cdot T}\right) \cdot C_s^n}{M_{FEED}} \cdot dm_{cat} \quad (3-14)$$

#### Ισοζύγιο Μάζας Υδρογόνου

Το  $H_2$  κατά την υδρογονοεπεξεργασία μιγμάτων αεριελαίου και φυτικού ελαίου καταναλώνεται κατά τις αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας τόσο των ενώσεων του αεριελαίου, όσο των μορίων του φυτικού ελαίου.

Η ειδική υδρογονοκατανάλωση για το αεριέλαιο προκύπτει από το ισοζύγιο μάζας του υδρογόνου που καταναλώνεται κατά τις αντιδράσεις υδρογονοκατανάλωσης του αεριελαίου, αναγμένο στην μαζική παροχή με την οποία αυτό τροφοδοτείται, και δίδεται από την παρακάτω εξίσωση :

$$dHCON_{GO} = -\frac{R_{HCON,GO}}{M_{FEED} \cdot [1 - (C_{VO})_0]} \cdot dm_{cat} \rightarrow$$

$$dHCON_{GO} = - \frac{k_{HCON,GO_0} \cdot \exp\left(\frac{-E_{HCON,GO}}{R \cdot T}\right) \cdot (CHT_{GO} - HCON_{GO})^2}{M_{FEED} \cdot [1 - (C_{VO})_0]} \cdot dm_{cat} \quad (3-15)$$

Με  $M_{FEED}$  συμβολίζεται η παροχή του συνολικού μίγματος τροφοδοσίας ( $Kg_{FEED}/h$ ) και με  $(C_{VO})_0$  η αρχική συγκέντρωση φυτικού ελαίου στο μίγμα τροφοδοσίας σε ( $Kg_{VO}/Kg_{FEED}$ ).

Η ειδική υδρογονοκατανάλωση για το φυτικό έλαιο προκύπτει από το ισοζύγιο μάζας του υδρογόνου που καταναλώνεται κατά τις αντιδράσεις υδρογονοκατανάλωσης του φυτικού ελαίου, αναγμένο στην μαζική παροχή με την οποία αυτό τροφοδοτείται και δίδεται από την παρακάτω εξίσωση :

$$dHCON_{VO} = - \frac{R_{HCON,VO}}{M_{FEED} \cdot (C_{VO})_0} \cdot dm_{cat} \quad \rightarrow$$

$$dHCON_{VO} = - \frac{k_{HDO_0} \cdot \exp\left(\frac{-E_{HDO}}{R \cdot T}\right) \cdot (C_{VO})_0 \cdot (1 - X_{VO}) \cdot CHT_{VO}}{M_{FEED} \cdot (C_{VO})_0} \cdot dm_{cat} \quad (3-16)$$

Για την κατάστρωση των ισοζυγίων μάζας χρησιμοποιείται το κινητικό μοντέλο που παρουσιάζεται στο υποκεφάλαιο 3.1.1.

Το συνολικό ισοζύγιο μάζας για την συνολική ειδική υδρογονοκατανάλωση αναγμένη στην συνολική μαζική παροχή με την οποία τροφοδοτείται το μίγμα προκύπτει από τις επιμέρους υδρογονοκαταναλώσεις για το αερίελλαιο και φυτικό έλαιο :

$$HCON_{TOT} = HCON_{GO} \cdot (1 - (C_{VO})_0) + HCON_{VO} \cdot (C_{VO})_0 \quad (3-17)$$

Για το ισοζύγιο μάζας του  $H_2$  ισχύει :

$$dNV_{H_2} = dHCON_{TOT} \cdot M_{FEED} \quad (3-18)$$

όπου :  $NV_{H_2}$  είναι ο κανονικός όγκος του  $H_2$  που καταναλώνεται ανά ώρα.

### Ισοζύγιο Μάζας υδρόθειου $H_2S$

Δεδομένου ότι κατά την υδρογονοαποθείωση θειούχων οργανικών ενώσεων, από 1 ppmw οργανικού S παράγονται  $22.4/10^{-6}/MB_S$   $NH_{2S}$ , όπου  $MB_S$  το μοριακό βάρος του θείου S, συνεπώς το ισοζύγιο μάζας του  $H_2S$  συνοψίζεται στην παρακάτω εξίσωση :

$$dNV_{H_2S} = - \frac{22.4}{10^{-6} MB_S} \cdot dCs \cdot M_{FEED} \quad (3-19)$$

όπου  $NV_{H_2S}$  είναι ο όγκος του  $H_2S$  που παράγεται ανά ώρα σε κανονικές συνθήκες.

### Ισοζύγιο Ενέργειας

Δεδομένης της παραδοχής ότι όλη η εκλυόμενη θερμότητα αποδίδεται στις αντιδράσεις κατανάλωσης  $H_2$ , και δεδομένου ότι αυτές έχουν χωριστεί σε δύο κατηγορίες τις αντιδράσεις κατανάλωσης  $H_2$  από τα μόρια του αεριοελαίου και τις αντιδράσεις κατανάλωσης  $H_2$  από τα μόρια του φυτικού ελαίου ακολουθώντας διαφορετικό κινητικό μοντέλο, το ισοζύγιο ενέργειας για εμβολική ροή και μόνιμες συνθήκες συνοψίζεται στην παρακάτω σχέση :

$$dT = \frac{R_{\text{HCON,GO}} \cdot \Delta\text{HR}_{\text{GO}}(T) + R_{\text{HCON,VO}} \cdot \Delta\text{HR}_{\text{VO}}(T)}{\sum_i F_i \cdot C_{p_i}} dm_{\text{cat}} \quad (3-20)$$

όπου  $\Delta\text{HR}_{\text{GO}}$  : ο θερμοτονισμός της υδρογόνωσης του αεριελαίου ( $\text{KJ/Nl}_{\text{H}_2,\text{GO}}$ ).

$\Delta\text{HR}_{\text{VO}}$  : ο θερμοτονισμός της υδρογόνωσης του φυτικού ελαίου ( $\text{KJ/Nl}_{\text{H}_2,\text{VO}}$ ).

$C_{p_i}$  : θερμοχωρητικότητα συστατικού  $i$  ( $\text{KJ/Nl}_i/\text{K}$  ή  $\text{KJ/Kg}_i/\text{K}$ ).

$F_i$  : παροχή συστατικού  $i$  ( $\text{Kg}_i/\text{h}$  ή  $\text{Nl}_i/\text{h}$ ).

$i$  : αντιστοιχεί στα υγρά συστατικά: αεριέλαιο και φυτικό έλαιο, και στα αέρια συστατικά:  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ , iso-C<sub>4</sub>, n-C<sub>4</sub>, iso-C<sub>5</sub>, n-C<sub>5</sub>

### Ισοζύγιο Μάζας στα Quench

Στις ζώνες ψύξης δεν υπάρχει ούτε εισροή ούτε εκροή υγρής φάσης έξω στα όρια του όγκου ελέγχου, αλλά μόνο εισροή αερίου ψύξης. Επίσης εφόσον δεν λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση αλλά και δεδομένης της παραδοχής ότι δεν υπάρχουν φαινόμενα συμπίκνωσης και εξάτμισης δεν προκαλείται μεταβολή ούτε της μαζικής παροχής της υγρής τροφοδοσίας αλλά ούτε και της σύστασης αυτής, ενώ επιπλέον δεν παράγονται και αέρια προϊόντα.

Επομένως το συνολικό ισοζύγιο μάζας που αφορά την υγρή τροφοδοσία, αλλά και το μερικό ισοζύγιο μάζας για το οργανικό θείο στις ζώνες ψύξης συνοψίζονται στις παρακάτω εξισώσεις:

$$(M_{\text{LIQUID}})_{\text{META}} = (M_{\text{LIQUID}})_{\text{PRIN}} \quad (3-21)$$

$$(M_{\text{S}})_{\text{META}} = (M_{\text{S}})_{\text{PRIN}} \quad (3-22)$$

Σε ότι αφορά την αέρια φάση, και δεδομένων των παραπάνω λαμβάνει χώρα ανάμειξη του αερίου ψύξης με το αέριο ρεύμα που εξέρχεται από την προηγούμενη κλίνη και επομένως το ισοζύγιο της αέριας φάσης ως προς κάθε συστατικό έχει την ακόλουθη μορφή:

$$(N_{\text{Vi}})_{\text{META}} = (N_{\text{Vi}})_{\text{PRIN}} + (N_{\text{Vi}})_{\text{QUENCH}} \quad (3-23)$$

όπου  $N_{\text{Vi}}$  η παροχή καθενός από τα συστατικά της αέριας φάσης σε κανονικές συνθήκες με  $i = \text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ , iso-C<sub>4</sub>, n-C<sub>4</sub>, iso-C<sub>5</sub>, n-C<sub>5</sub>

Οι δείκτες :

META : αναφέρεται στο ρεύμα εξόδου από την ζώνη ψύξης, το οποίο εισέρχεται στην επόμενη κλίνη.

PRIN : αναφέρεται στο ρεύμα εισόδου στη ζώνη ψύξης που προέρχεται από την έξοδο κάθε προηγούμενης κλίνης.

QUENCH : αναφέρεται στο φρέσκο αέριο που εισέρχεται στην ζώνη ψύξης.

### Ισοζύγιο Ενέργειας στα Quench

Ο πρωτεύων ρόλος της τεχνολογίας Quench είναι να προκαλέσει την ψύξη του αντιδρώντος μίγματος. Θεωρώντας ότι το διφασικό μίγμα εξέρχεται από την καταλυτική κλίνη και εισέρχεται στην ζώνη ψύξης σε θερμοκρασία  $T_{\text{BR}}$  με τις αντίστοιχες επιμέρους ροές συστατικών, το αέριο ψύξης (Quench) εισέρχεται την ζώνη ψύξης σε θερμοκρασία  $T_{\text{quench}}$  με τις αντίστοιχες επιμέρους ροές συστατικών. Μετά από ανάμειξη τα παραπάνω ρεύματα εξέρχονται από την ζώνη ψύξης και εισέρχονται στην επόμενη καταλυτική κλίνη για περαιτέρω αντίδραση σε κοινή θερμοκρασία  $T_{\text{AF}}$ .

Υπό τις αυτές συνθήκες, το ισοζύγιο θερμότητας καταστρώνεται περιλαμβάνοντας τόσο την υγρή όσο και την αέρια φάση και συνοψίζεται στην παρακάτω αλγεβρική εξίσωση:

$$(H'_{GAS})_{\text{ΠΡΙΝ}} + (H'_{GAS})_{\text{QUENCH}} + H'_{GO} + H'_{VO} = 0 \quad (3-24)$$

όπου :

$H'_{GO}$  : θερμότητα που αποδίδεται από το αερίελαιο.

$H'_{VO}$  : θερμότητα που αποδίδεται από το φυτικό έλαιο.

$(H'_{GAS})_{\text{ΠΡΙΝ}}$  : θερμότητα που αποδίδεται από το αέριο της προηγούμενης κλίνης.

$(H'_{GAS})_{\text{QUENCH}}$  : θερμότητα που προσλαμβάνεται από το αέριο ψύξης.

Οι επιμέρους ροές θερμότητας υπολογίζονται από το νόμο της θερμιδομετρίας. Η επίλυση της αλγεβρικής εξίσωσης του ισοζυγίου θερμότητας στις ζώνες ψύξης απαιτεί δοκιμή και σφάλμα.

Για την επίλυση του μαθηματικού μοντέλου αναπτύχθηκε αλγόριθμος σε γλώσσα προγραμματισμού FORTRAN 90/95. Χρησιμοποιώντας το κινητικό μοντέλο και τις κινητικές παραμέτρους που προέκυψαν από τα πειραματικά δεδομένα, τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας κατά μήκος των τριών καταλυτικών κλινών και στις ενδιάμεσες ζώνες ψύξης επιλύθηκαν για την πρόβλεψη των κατανομών θερμοκρασίας, κατανάλωσης  $H_2$  (συνολικής αλλά και από τις επιμέρους αντιδράσεις κατανάλωσης σε αερίελαιο και φυτικό έλαιο), συγκέντρωσης υγρού σε οργανικό θείο, μετατροπής του φυτικού ελαίου και των μερικών πιέσεων των συστατικών της αέριας φάσης κατά μήκος του βιομηχανικού αντιδραστήρα. Οι διαφορικές εξισώσεις των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας επιλύθηκαν κατά μήκος του καταλυτικού αντιδραστήρα με τη μέθοδο Runge Kutta 4<sup>ης</sup> τάξης, και ως αρχικές συνθήκες χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές των μεταβλητών επίλυσης στην είσοδο του αντιδραστήρα.

### 3.1.2.2 Τυπικές τιμές λειτουργικών παραμέτρων βιομηχανικού αντιδραστήρα

Για να παρουσιαστούν τα αποτελέσματα της κλιμάκωσης μεγέθους του βιομηχανικού αντιδραστήρα υδρογονοαποθείωσης και της πρόβλεψης της απόδοσής του κατά την παρουσία φυτικού ελαίου στην υγρή τροφοδοσία, είναι σημαντικό να προσδιοριστούν καταρχήν οι απαιτούμενες τυπικές τιμές παροχής, σύστασης και θερμοκρασίας αερίων ρευμάτων, που είναι απαραίτητα για την επίλυση, καθώς και των ιδιοτήτων της υγρής τροφοδοσίας. Οι τυπικές παροχές των αερίων ρευμάτων που χρησιμοποιήθηκαν τελικά και οι θερμοκρασίες αυτών ήταν προϊόν υπολογισμού από πρωτογενή βιομηχανικά δεδομένα με χρήση ισοζυγίων μάζας και θερμότητας.

Σε ότι αφορά το συμπληρωματικό αέριο της μονάδας, η τυπική παροχή υπολογίστηκε ίση με 5000 Kg/h. Για το ανακυκλούμενο αέριο αντίστοιχα η τυπική παροχή του είναι 19000 Kg/h. Το άθροισμα του ανακυκλούμενου και του συμπληρωματικού αερίου τροφοδοτείται στην είσοδο του αντιδραστήρα και στις ζώνες ψύξης μεταξύ των καταλυτικών κλινών. Οι τυπικές συστάσεις των αερίων αυτών αναφέρονται στο Πίνακα 3.5.

Πίνακας 3.5. Τυπικές συστάσεις Συμπληρωματικού και Ανακυκλούμενου αερίου.

Αέριο Συστατικό	Συμπληρωματικό Αέριο %v/v	Ανακυκλούμενο Αέριο %v/v
$H_2$	79.0	73.0
$H_2S$	0.0	0.01
$C_1$	4.5	18.90
$C_2$	5.1	7.70
$C_3$	5.0	0.20

iC <sub>4</sub>	2.0	0.10
nC <sub>4</sub>	1.0	0.10
iC <sub>5</sub>	1.0	0.00
nC <sub>5</sub>	1.0	0.00
C <sub>5+</sub>	0.5	0.00

Για το αέριο ψύξης που τροφοδοτείται στις ζώνες ψύξης, θεωρήθηκε συνολική τυπική παροχή ίση με 5000 Nm<sup>3</sup>/h, και τυπική θερμοκρασία 70 °C. Θεωρείται ότι στην πρώτη ζώνη ψύξης εισέρχεται παροχή αερίου 3000 Nm<sup>3</sup>/h και στη δεύτερη 2000 Nm<sup>3</sup>/h αντίστοιχα.

Σε ότι αφορά την υγρή τροφοδοσία, για το περιεχόμενο αεριέλαιο θεωρήθηκε περιεκτικότητα σε θείο ίση με εκείνη που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα. Για την περίπτωση αεριελαίου υψηλής περιεκτικότητας σε θείο ήταν ίση με Cs=8800 ppmw S, ενώ για την περίπτωση αεριελαίου χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο θεωρήθηκε ίση με Cs=5000 ppmw S. Σχετικά με την περιεκτικότητα της υγρής τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο για την προσομοίωση εξετάστηκαν οι πειραματικά εξεταζόμενες τιμές 2.5%, 5% και 10% κ.β. για τις οποίες είναι διαθέσιμες κινητικές παράμετροι. Για κάθε αεριέλαιο και σύσταση τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο που εξετάστηκε κατά τις προσομοιώσεις, χρησιμοποιήθηκαν οι αντίστοιχες πειραματικά εκτιμώμενες κινητικές παράμετροι, που προέκυψαν από τα εργαστηριακά πειράματα.

Η πίεση στον αντιδραστήρα θεωρήθηκε ίση με 45 bar, ώστε η μερική πίεση H<sub>2</sub> να είναι ίδια με την πίεση H<sub>2</sub> που έλαβαν χώρα και τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας.

#### **Ενthalπία αντίδρασης υδρογόνωσης φοινικελαίου**

Η μεταβολής της ενthalπίας λόγω της αντίδρασης υδρογόνωσης του αεριελαίου αποτελεί ένα θερμοδυναμικό μέγεθος που περιλαμβάνεται στο ισοζύγιο ενέργειας, και συνδέεται με το προφίλ της θερμοκρασίας κατά μήκος του βιομηχανικού αντιδραστήρα. Για τον υπολογισμό της ενthalπίας των αντιδράσεων υδρογονοαποξυγόνωσης του φυτικού ελαίου απαιτείται γνώση του ποσοστού με το οποίο συνεισφέρει κάθε ένα από τα τρία παράλληλα στάδια αποξυγόνωσης του φυτικού ελαίου, αποκαρβοξυλίωσης, αποκαρβονυλίωσης και υδρογόνωσης-αφυδάτωσης. Το κάθε στάδιο ξεχωριστά χαρακτηρίζεται από διαφορετική υδρογονοκατανάλωση και ενthalπία αντίδρασης. Στον παρακάτω Πίνακα 3.6 παρουσιάζονται οι τιμές μέγιστης ειδικής υδρογονοκατανάλωσης για πλήρη μετατροπή του φυτικού ελαίου και μέσης ενthalπίας αντίδρασης στο θερμοκρασιακό εύρος 300-400 °C, ξεχωριστά για κάθε ένα από τα στάδια αποξυγόνωσης του φυτικού ελαίου. Οι τιμές υδρογονοκατανάλωσης και οι ενthalπίες αντίδρασης για κάθε στάδιο προέκυψαν από δεδομένα της σύστασης φοινικελαίου και φυσικοχημικά δεδομένα. Ο υπολογισμός της ενthalπίας σχηματισμού των συστατικών του φοινικελαίου έγινε με βάση την μέθοδο συνεισφοράς ομάδων του Joback (Smejkal et al. (2009)).

Οι Vonortas et al. (2012) διεξάγοντας αντίστοιχα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας μιγμάτων αεριελαίου-φοινικελαίου με τον ίδιο καταλύτη, συμπέραναν από αναλύσεις αερίων στην έξοδο του αντιδραστήρα και θερμοδυναμικούς υπολογισμούς ότι το στάδιο της υδρογόνωσης-αφυδάτωσης συνεισφέρει κατά 38% στην συνολική αποξυγόνωση του φυτικού ελαίου ενώ τα υπόλοιπα δύο στάδια αποκαρβοξυλίωση και αποκαρβονυλίωση συνεισφέρουν συνολικά κατά το υπόλοιπο ποσοστό 62%, δίχως να μπορεί να γίνει περαιτέρω διαχωρισμός της συνεισφοράς των δυο τελευταίων. Στον Πίνακα 3.6 παρουσιάζεται επίσης μια μέση τιμή ενthalπίας αποξυγόνωσης του φυτικού ελαίου με βάση το προτεινόμενο σχήμα αντίδρασης, ενώ ως ειδική μέγιστη υδρογονοκατανάλωση φυτικού ελαίου χρησιμοποιήθηκε η πειραματικά υπολογιζόμενη τιμή από τα πειράματα συνεπεξεργασίας του αεριελαίου με το φυτικό έλαιο που παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο υποκεφάλαιο 3.1.1.

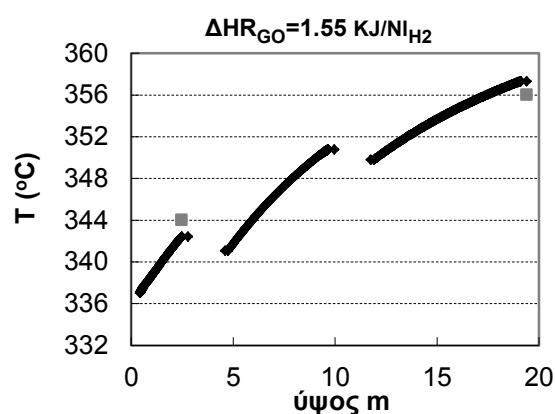
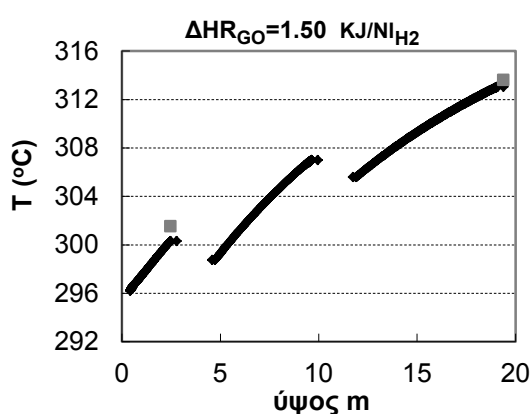
Πίνακας 3.6. Υδρογονοκαταναλώσεις και ενθαλπίες αντίδρασης σε εύρος 300-400 °C, για τα επιμέρους στάδια αποξυγόνωσης του φυτικού ελαίου και κατά το συνολικό σχήμα αντίδρασης.

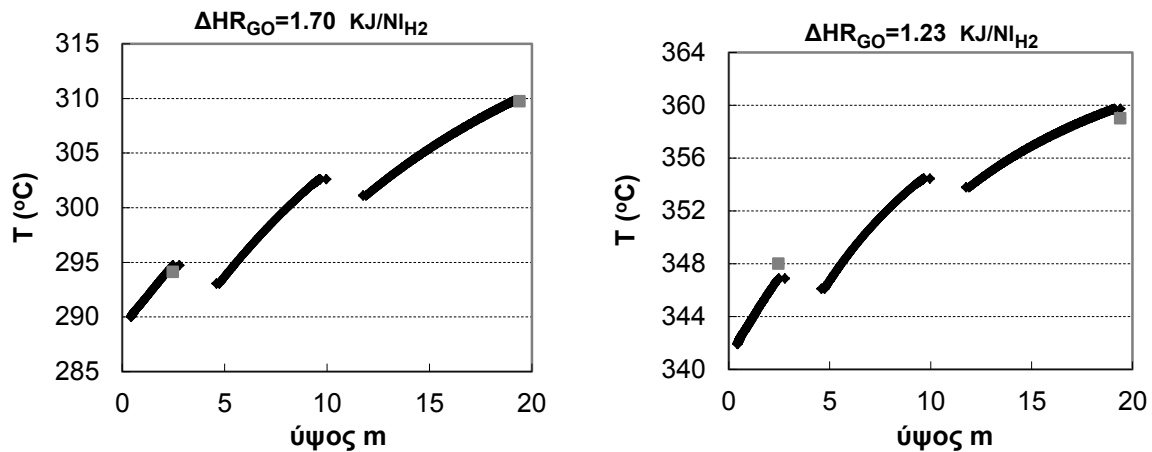
Στάδιο-Σχήμα	$CHT_{VO}$ $Nl_{H_2}/Kg_{VO}$	$\Delta HR_{VO}$ $KJ/Nl_{H_2}$
Αποκαρβοξυλίωση	126.5	3.4
Αποκαρβονυλίωση	206	1.77
Αποξυγόνωση (Υδρογόνωση-Αφυδάτωση)	363	2.4
Σχήμα αντίδρασης	210	2.77

### Ενθαλπία αντίδρασης υδρογόνωσης αεριελαίου

Η μεταβολή της ενθαλπίας λόγω των αντιδράσεων υδρογόνωσης του αεριελαίου περιλαμβάνεται στο ισοζύγιο ενέργειας και συνδέεται με το προφίλ της θερμοκρασίας κατά μήκος του βιομηχανικού αντιδραστήρα. Η πραγματική τιμή της είναι δύσκολο να προσδιοριστεί καθώς αποτελεί θερμοδυναμικό μέγεθος και μεταβάλλεται με την σύσταση του πετρελαίου σε βαριά ή ελαφρά κλάσματα. Δεδομένου ότι η τιμή αυτή θα χρησιμοποιηθεί για την προσομοίωση του αντιδραστήρα αποθείωσης, πρέπει να βρεθεί μια αντιπροσωπευτική τιμή που να ανταποκρίνεται καλύτερα στο σχήμα λειτουργίας του διύλιστηρίου και στο προφίλ θερμοκρασιών κατά μήκος του αντιδραστήρα. Αυτό απαιτεί την χρήση βιομηχανικών δεδομένων σε μόνιμες συνθήκες λειτουργίας.

Στηριζόμενοι σε αυτές τις σειρές δεδομένων μόνιμων συνθηκών λειτουργίας του βιομηχανικού αντιδραστήρα και με χρήση του κινητικού μοντέλου και του αλγορίθμου προσομοίωσης του βιομηχανικού αντιδραστήρα ως εργαλείο, πραγματοποιήθηκε δοκιμή τιμών για την ενθαλπία υδρογόνωσης του αεριελαίου  $\Delta HR_{GO}$  στην περιοχή κοντά στην τιμή 2.0  $KJ/Nl_{H_2}$ , ώστε να προβλεφθεί με ακρίβεια η θερμοκρασία στο τέλος του πρώτου καταλυτικού στρώματος αλλά και στην έξοδο του αντιδραστήρα. Στο Σχήμα 3.6 παρουσιάζονται επιλεγμένα για κάποιες σειρές δεδομένων μόνιμων συνθηκών οι θερμοκρασιακές κατανομές και οι αντίστοιχες τιμές των ενθαλπιών υδρογόνωσης για το αεριέλαιο για τις οποίες προβλέπονται τα βιομηχανικά δεδομένα. Οι ασυνεχείς περιοχές όπου σημειώνεται πτώση της θερμοκρασίας αντιστοιχούν στις ζώνες ψύξης του αντιδραστήρα. Η μέση και αντιπροσωπευτικότερη τιμή που επιλέχθηκε για την ενθαλπία υδρογόνωσης του αεριελαίου είναι  $\Delta HR_{GO}=1.4 KJ/Nl_{H_2}$ .



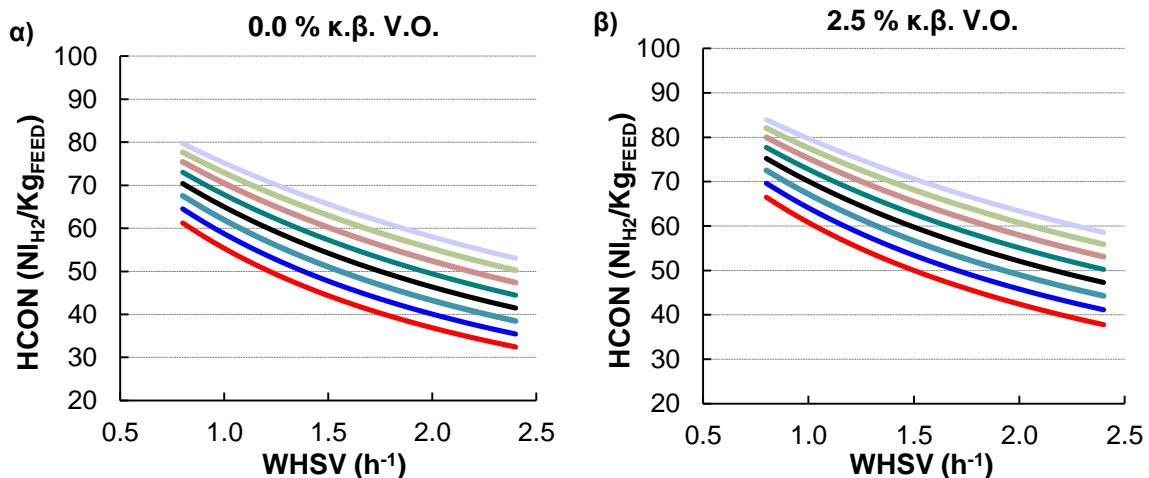


Σχήμα 3.6. Κατανομές θερμοκρασίας για επιλεγμένες σειρές μόνιμης λειτουργίας του βιομηχανικού αντιδραστήρα. Βέλτιστη τιμή  $\Delta HR_{GO}$ . (συνεχής γραμμή: μοντέλο, γκρι σημεία: βιομηχανικά δεδομένα).

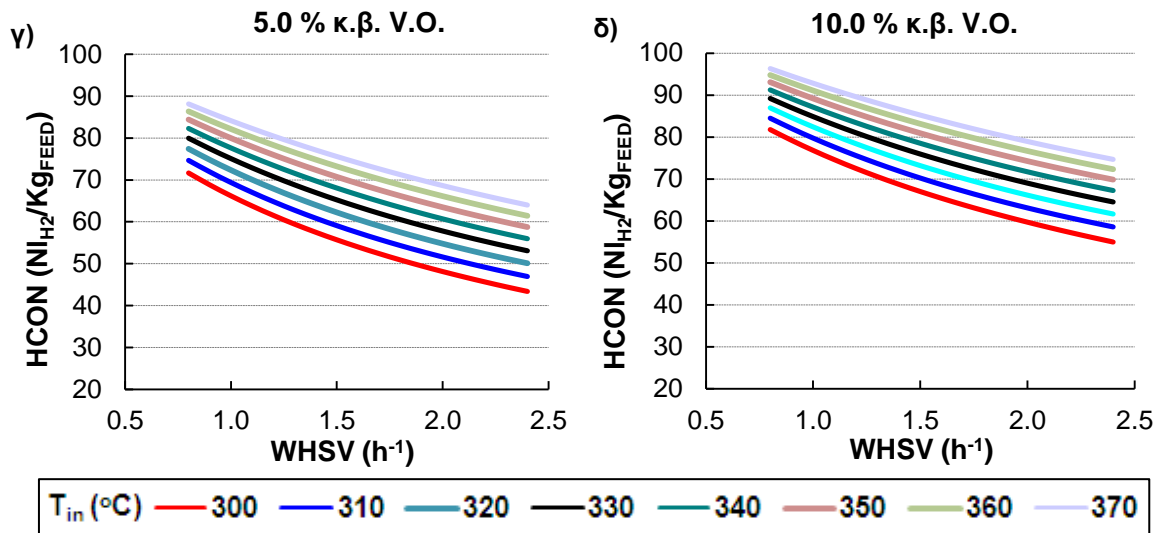
### 3.1.2.3 Αποτελέσματα προσομοίωσης βιομηχανικού αντιδραστήρα

Χρησιμοποιώντας το κινητικό μοντέλο με τις κινητικές παραμέτρους όπως αυτές προσδιορίστηκαν από τα πειραματικά δεδομένα, αλλά και τα θερμοδυναμικά μεγέθη όπως αυτά παρουσιάστηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια και βασιζόμενοι στο σχήμα αποξυγόνωσης που προτείνεται από τους Vonortas et al. (2009) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης. Τα αποτελέσματα αυτά αφορούν στην πρόρρηση της υδρογονοκατανάλωσης, της αύξησης της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης θείου τελικού προϊόντος για διάφορες τιμές περιεκτικότητας υγρής τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο 0-10% κ.β., σε διάφορες τιμές θερμοκρασίας εισόδου της στον αντιδραστήρα  $T_{in} = 300\text{-}370 \text{ }^\circ\text{C}$ , και για διάφορες τιμές μαζικής παροχής της  $WHSV = 0.8\text{-}2.4 \text{ h}^{-1}$ .

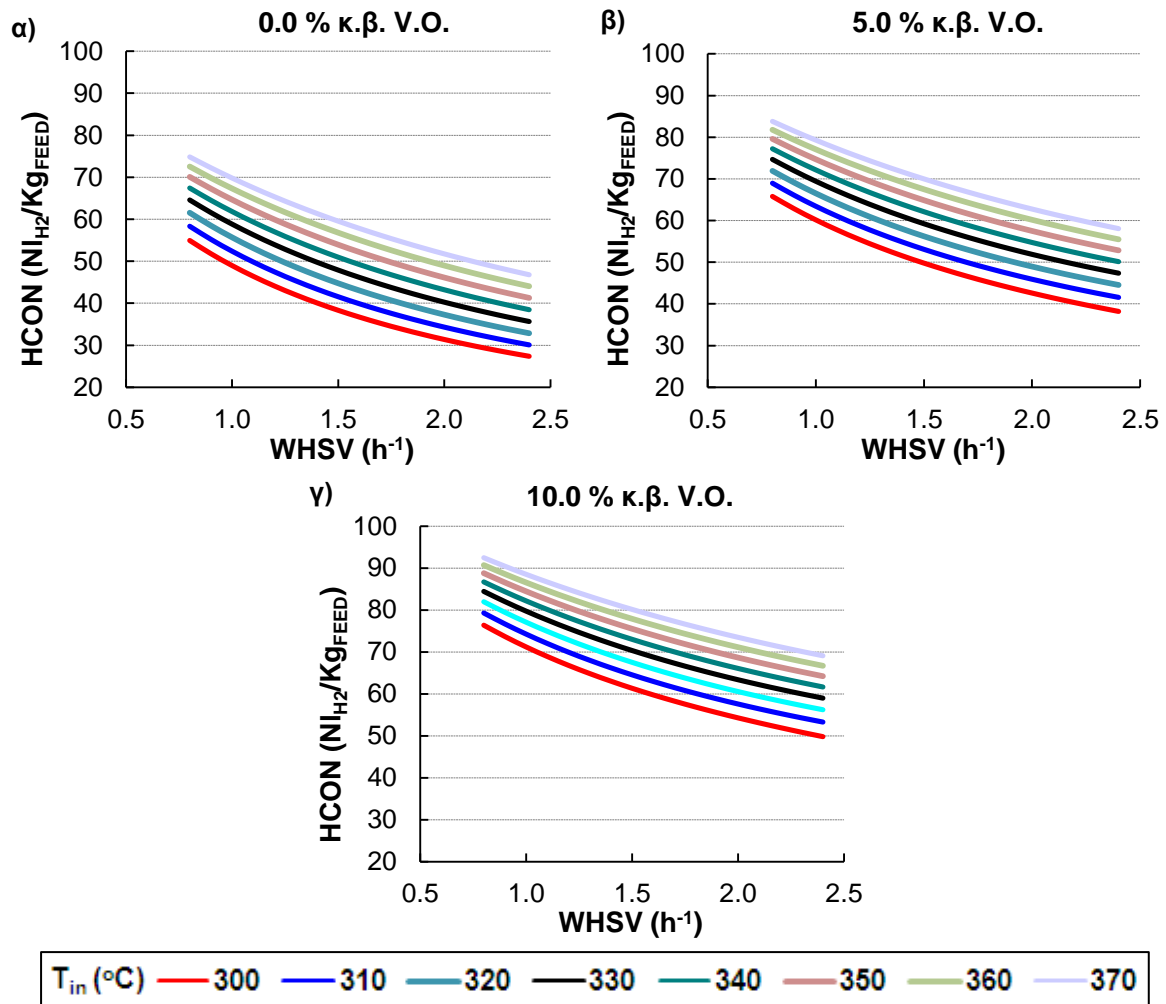
Στα παρακάτω σχήματα παρατίθενται τα αποτελέσματα για την συνολική υδρογονοκατανάλωση του βιομηχανικού αντιδραστήρα ομαδοποιημένα κατά περιεκτικότητα τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο. Αρχικά δίνονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την χρήση αεριολαίου υψηλής περιεκτικότητας σε θείο 8800 ppmw (Σχήμα 3.7) και στην συνέχεια τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την χρήση αεριολαίου χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο 5000 ppmw (Σχήμα 3.8).







Σχήμα 3.7. Αποτελέσματα προσομοίωσης για συνολική υδρογονοκατανάλωση. Περιεκτικότητα τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο α) 0% κ.β., β) 2.5% κ.β., γ) 5% κ.β., δ) 10% κ.β.. Κινητικές παράμετροι από πειράματα με τροφοδοσία αεριοελαίου υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (8800 ppmw).

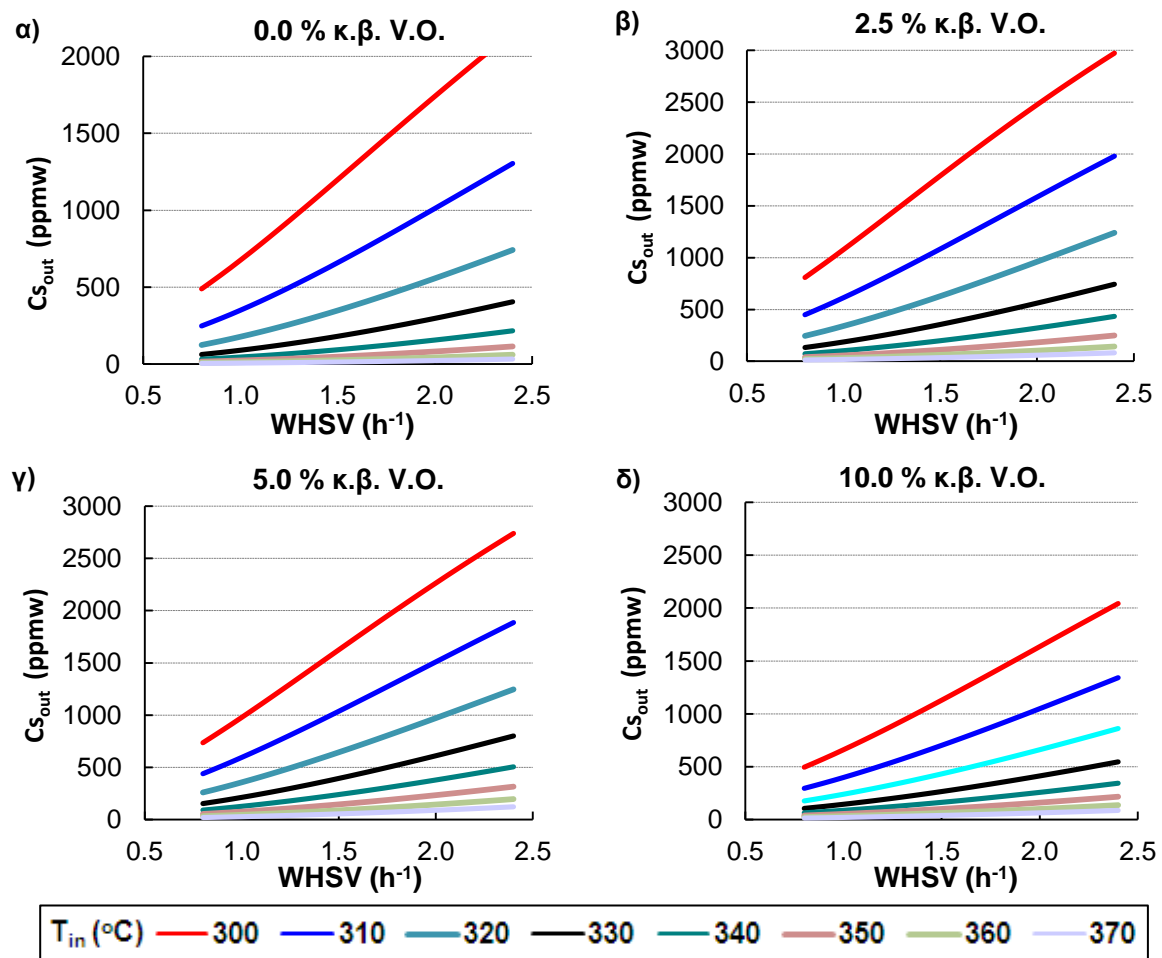


Σχήμα 3.8. Αποτελέσματα προσομοίωσης για συνολική υδρογονοκατανάλωση. Περιεκτικότητα τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο α) 0% κ.β., β) 5% κ.β., γ) 10% κ.β.. Κινητικές παράμετροι από πειράματα με τροφοδοσία αεριοελαίου χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (5000 ppmw).

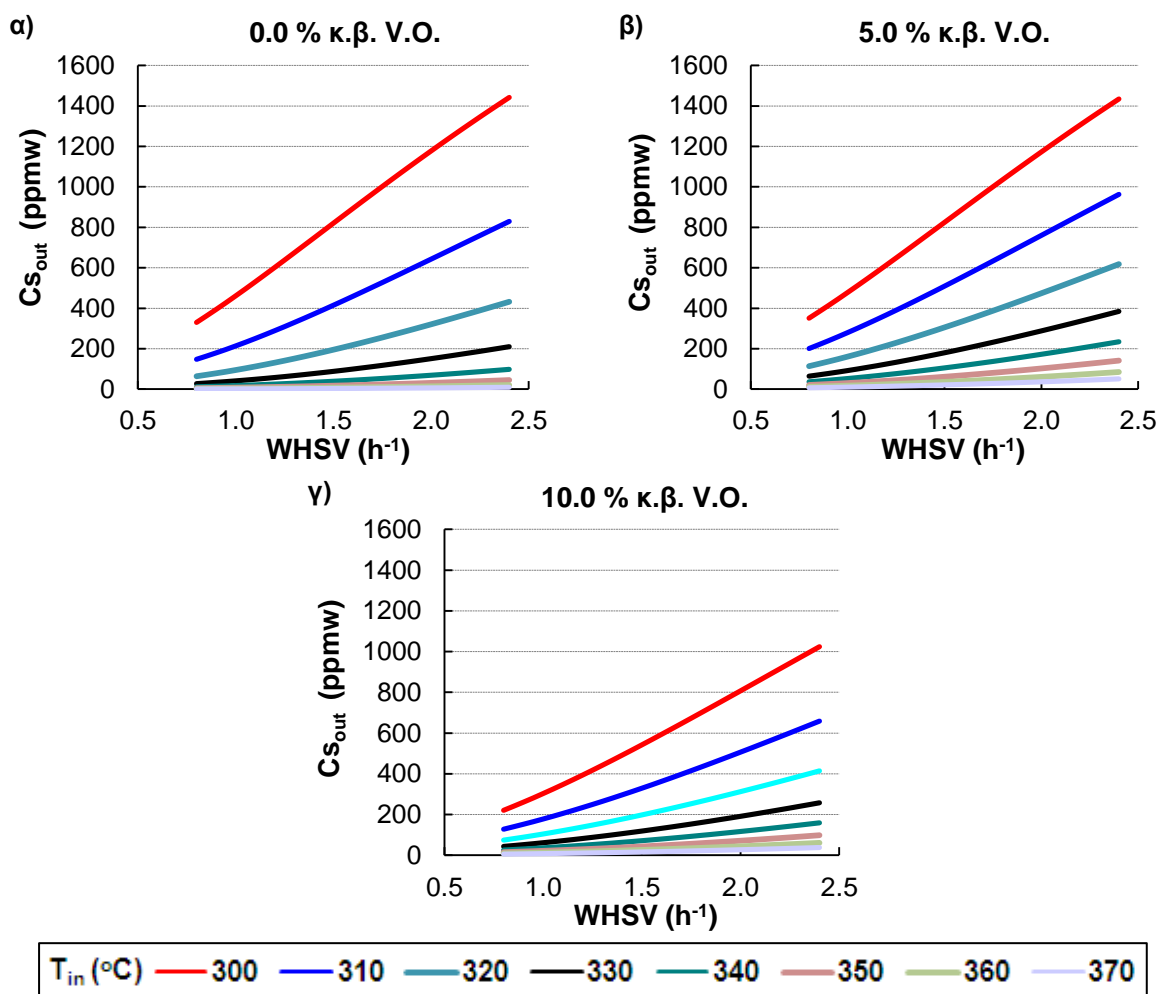
Περίπου 10% λιγότερη υδρογονοκατανάλωση παρατηρείται στην περίπτωση του αεριοελαίου με την μικρότερη περιεκτικότητα σε θείο. Μείωση της ταχύτητας χώρου και αύξηση της

θερμοκρασίας εισόδου οδηγεί σε αύξηση της υδρογονοκατανάλωσης. Δεδομένου ότι το περιεχόμενο φυτικό έλαιο διασπάται όλο για τις παραπάνω τιμές ταχύτητας χώρου και θερμοκρασίας, η συνεισφορά του στην συνολική υδρογονοκατανάλωση είναι σταθερή αναφερόμενοι σε μίγματα ίδιας περιεκτικότητας. Η αύξηση της συνολικής υδρογονοκατανάλωσης με την μείωση της ταχύτητας χώρου της υγρής τροφοδοσίας οφείλεται ακριβώς στο μικρότερο διάστημα παραμονής του περιεχόμενου αεριοελαίου στον αντιδραστήρα για υδρογονοεπεξεργασία. Η μείωση αυτή εμφανίζεται πιο έντονη σε μικρές τιμές ταχύτητας χώρου. Η μεταβολή της συνολικής υδρογονοκατανάλωσης στις μελετώμενες συνθήκες είναι 1.3-2.8  $\text{NL}_{\text{H}_2}/\text{Kg}_{\text{FEED}}$  για κάθε μεταβολή της ταχύτητας χώρου κατά  $\Delta\text{WHSV}=0.1 \text{ h}^{-1}$ . Αντίστοιχα αύξηση της θερμοκρασίας υδρογονοεπεξεργασίας κατά  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  προκαλεί αύξηση της υδρογονοκατανάλωσης κατά 2.3-3  $\text{NL}_{\text{H}_2}/\text{Kg}_{\text{FEED}}$ . Η παρουσία του φυτικού ελαίου στην υγρή τροφοδοσία αυξάνει την συνολική υδρογονοκατανάλωση και η επίδραση αυτή συζητείται διεξοδικότερα στο επόμενο υποκεφάλαιο.

Στα παρακάτω σχήματα παρατίθενται τα αποτελέσματα για την συγκέντρωση θείου στο τελικό υγρό προϊόν του βιομηχανικού αντιδραστήρα ομαδοποιημένα κατά περιεκτικότητα τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο. Ομοίως αρχικά δίνονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την χρήση αεριοελαίου υψηλής περιεκτικότητας σε θείο 8800 ppmw (Σχήμα 3.9) και στην συνέχεια τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την χρήση αεριοελαίου χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο 5000 ppmw (Σχήμα 3.10).



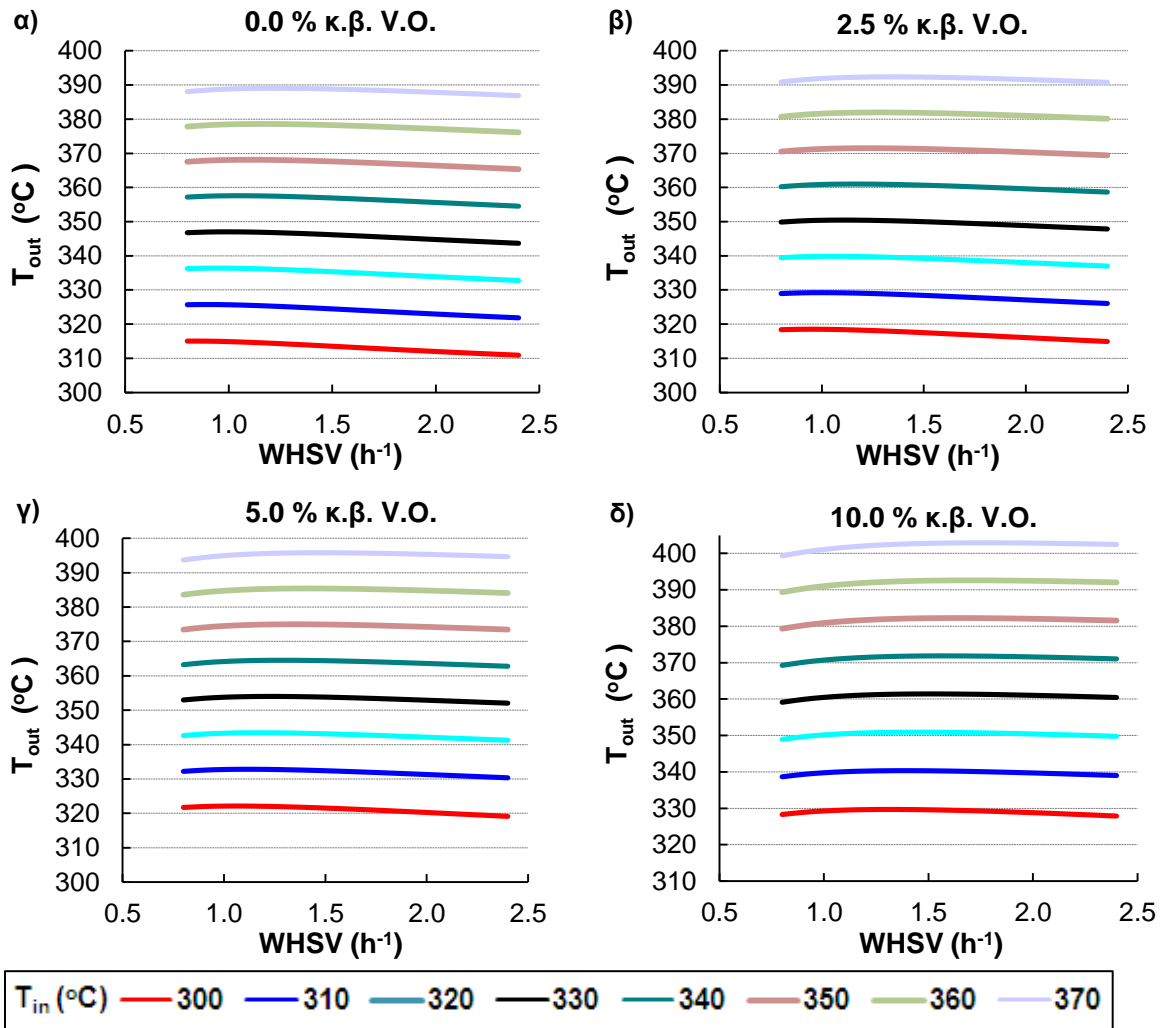
Σχήμα 3.9. Αποτελέσματα προσομοίωσης για συγκέντρωση θείου στο τελικό υγρό προϊόν. Περιεκτικότητα τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο α) 0% κ.β., β) 2.5% κ.β., γ) 5% κ.β., δ) 10% κ.β.. Κινητικές παράμετροι από πειράματα με τροφοδοσία αεριοελαίου υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (8800 ppmw).



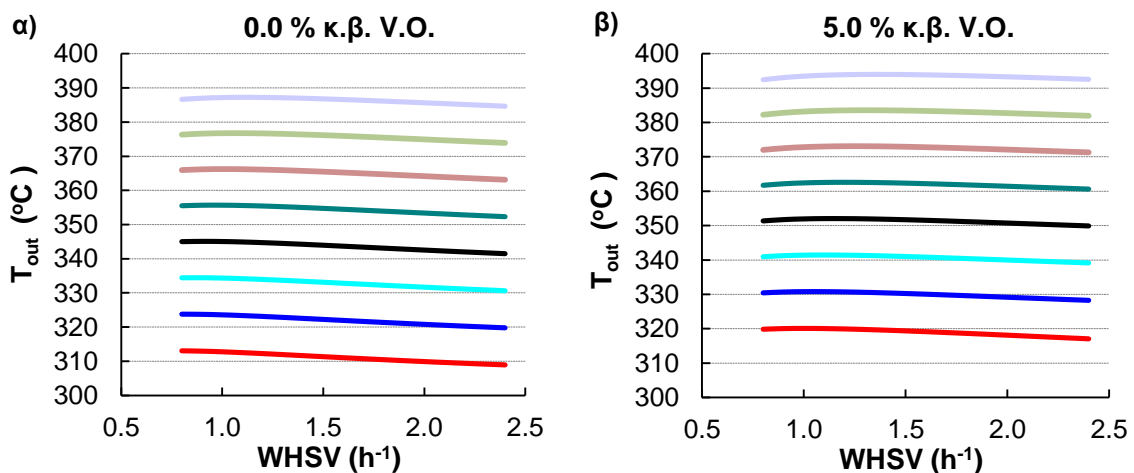
Σχήμα 3.10. Αποτελέσματα προσομοίωσης για συγκέντρωση θείου στο τελικό υγρό προϊόν. Περιεκτικότητα τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο α) 0% κ.β., β) 5% κ.β., γ) 10% κ.β.. Κινητικές παράμετροι από πειράματα με τροφοδοσία αεριελαίου χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (5000 ppmw).

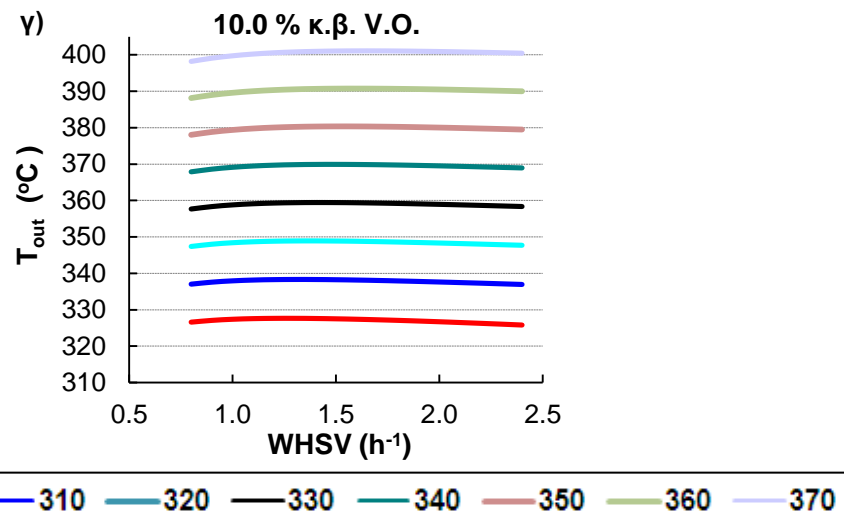
Η συγκέντρωση του τελικού υγρού προϊόντος σε θείο είναι μικρότερη στην περίπτωση χρήσης αεριελαίου με μικρότερη περιεκτικότητα σε θείο. Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στην συγκέντρωση θείου του τελικού προϊόντος είναι εντονότερη σε χαμηλές θερμοκρασίες όπου ο βαθμός αποθείωσης είναι μικρός. Επίσης παρατηρείται ότι σε υψηλές θερμοκρασίες (>330 °C) η μείωση στη συγκέντρωση του θείου του τελικού προϊόντος με την θερμοκρασία είναι μικρότερη, κάτι που δικαιολογείται από την δυσκολία για βαθύτερη αποθείωση λόγω παρουσίας δύσκολα αποθειούμενων θειούχων ενώσεων π.χ. λόγω στερεοδομικών παρεμποδίσεων. Η αύξηση της περιεκτικότητας του φυτικού ελαίου στην υγρή τροφοδοσία δεν έχει την ίδια επίδραση σε όλη την περιοχή περιεκτικότητας φυτικού ελαίου που εξετάστηκε και η επίδραση αυτή συζητείται διεξοδικότερα στο επόμενο υποκεφάλαιο.

Στα παρακάτω σχήματα παρατίθενται τα αποτελέσματα για την θερμοκρασία εξόδου του βιομηχανικού αντιδραστήρα ομαδοποιημένα κατά περιεκτικότητα τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο. Παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την χρήση αεριελαίου υψηλής περιεκτικότητας σε θείο 8800 ppmw (Σχήμα 3.11) αλλά και εκείνα που προέκυψαν από την χρήση αεριελαίου χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο 5000 ppmw (Σχήμα 3.12).



Σχήμα 3.11. Αποτελέσματα προσομοίωσης για θερμοκρασία στην έξοδο του βιομηχανικού αντιδραστήρα. Περιεκτικότητα τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο α) 0% κ.β., β) 2.5% κ.β., γ) 5% κ.β., δ) 10% κ.β.. Κινητικές παράμετροι από πειράματα με τροφοδοσία αεριοελαίου υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (8800 ppmw).





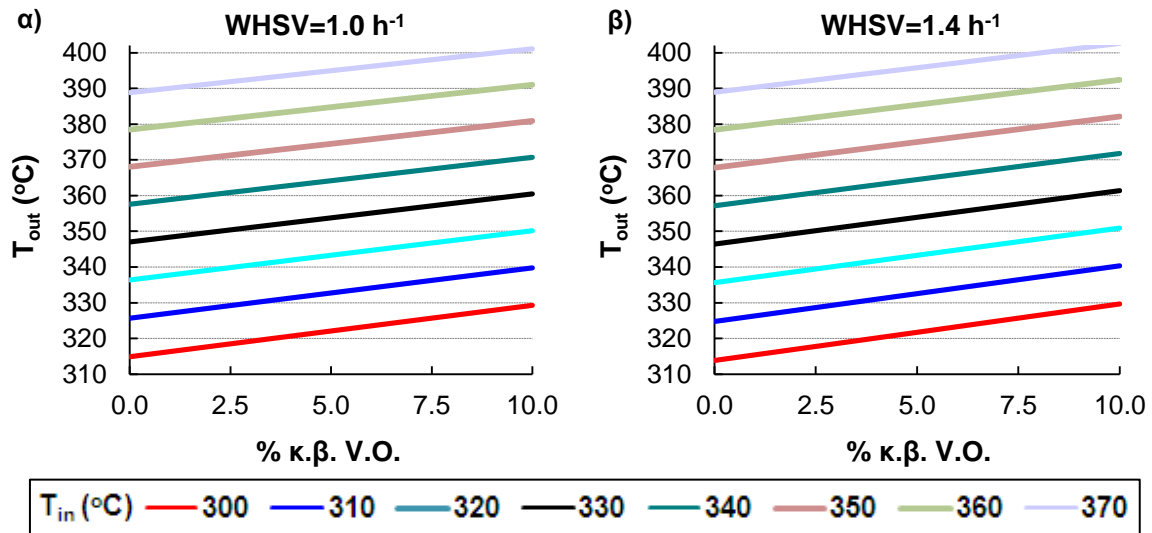
Σχήμα 3.12. Αποτελέσματα προσομοίωσης για θερμοκρασία στην έξοδο του βιομηχανικού αντιδραστήρα. Περιεκτικότητα τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο α) 0% κ.β., β) 5% κ.β., γ) 10% κ.β.. Κινητικές παράμετροι από πειράματα με τροφοδοσία αεριελαίου χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (5000 ppmw).

Είναι προφανές ότι για συγκεκριμένη τιμή περιεκτικότητας υγρής τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο και συγκεκριμένη θερμοκρασίας εισόδου της για υδρογονοεπεξεργασία, η ταχύτητα χώρου δεν επηρεάζει σημαντικά την θερμοκρασία εξόδου του τελικού προϊόντος. Στο εύρος ταχυτήτων χώρου ( $WHSV=0.7-2.4 \text{ h}^{-1}$ ) υγρής τροφοδοσίας που εξετάστηκαν και για τις ίδιες συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας εμφανίζεται μέγιστη διαφορά στην θερμοκρασία εξόδου κατά  $3 \text{ }^\circ\text{C}$ . Επίσης αύξηση της θερμοκρασίας εισόδου στον αντιδραστήρα οδηγεί σε ίση αύξηση της θερμοκρασίας εξόδου. Η θερμοκρασία εξόδου αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας του φυτικού ελαίου στην τροφοδοσία και η επίδραση αυτή συζητείται διεξοδικότερα στο επόμενο υποκεφάλαιο.

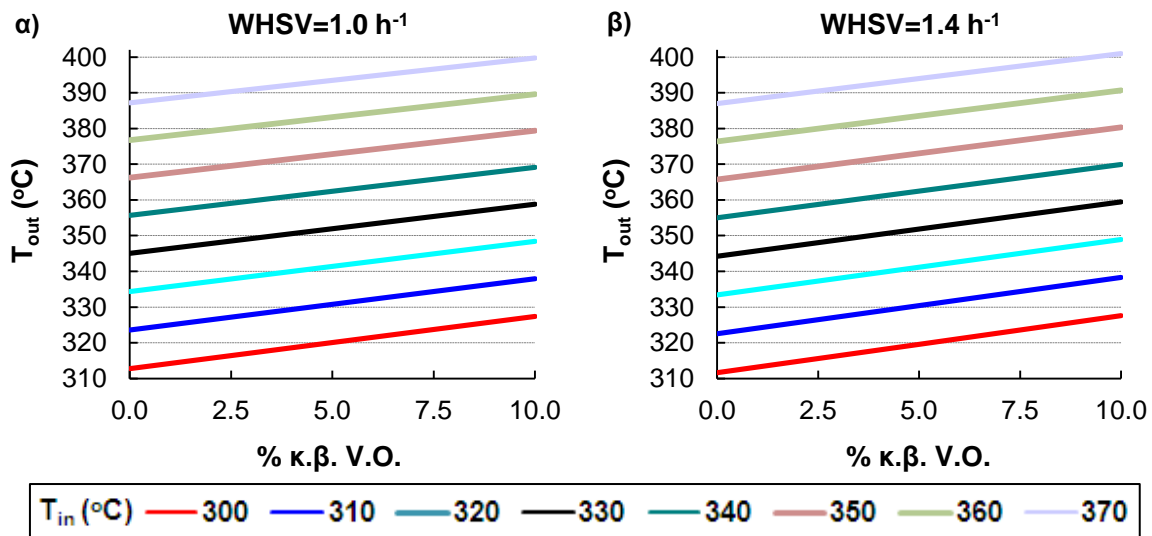
### 3.1.2.3.1 Επίδραση της περιεκτικότητας του φυτικού ελαίου

Σε αυτό το υποκεφάλαιο συζητείται διεξοδικότερα η επίδραση της περιεκτικότητας της υγρής τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο, στην υδρογονοκατανάλωση, στην συγκέντρωση του τελικού υγρού προϊόντος σε θείο, και στην αύξηση της θερμοκρασίας στον βιομηχανικό αντιδραστήρα.

Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζεται η επίδραση της περιεκτικότητας της υγρής τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο στην θερμοκρασία εξόδου του αντιδραστήρα, για συγκεκριμένες τιμές θερμοκρασίας εισόδου της στον αντιδραστήρα και σε διάφορες τιμές ταχύτητας χώρου. Περιλαμβάνονται τα αποτελέσματα από την χρήση αεριελαίου υψηλής (Σχήμα 3.13) και χαμηλής περιεκτικότητας (Σχήμα 3.14) σε θείο.



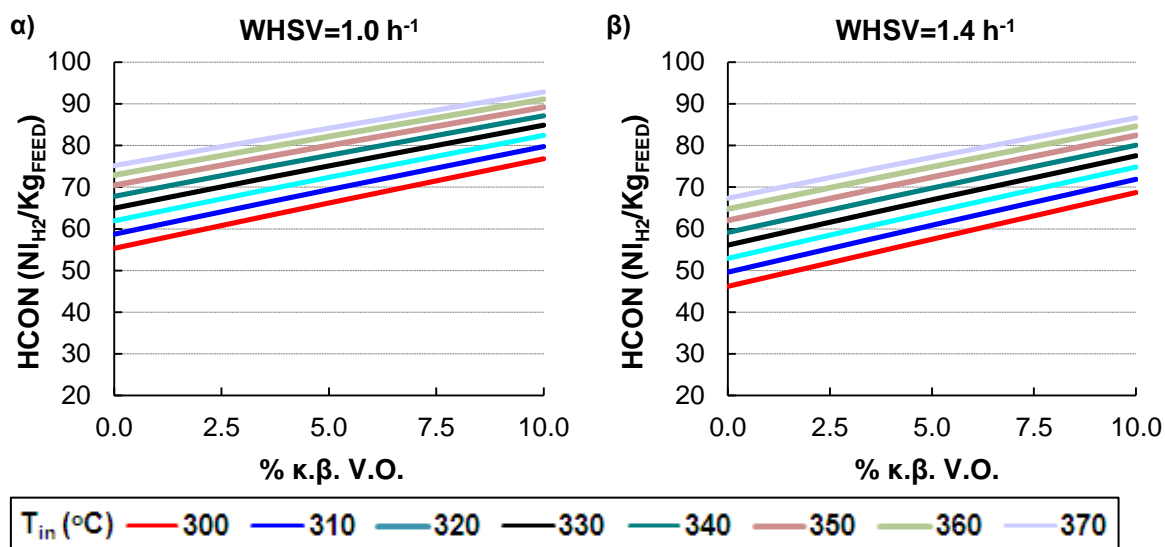
Σχήμα 3.13. Επίδραση της περιεκτικότητας της υγρής τροφοδοσίας στη θερμοκρασία εξόδου του αντιδραστήρα, για διάφορες τιμές θερμοκρασίας εισόδου της στον αντιδραστήρα. Ταχύτητες χώρου α)  $1 \text{ h}^{-1}$ , β)  $1.4 \text{ h}^{-1}$ . Τροφοδοσία αεριέλαιο υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (8800 ppmw).



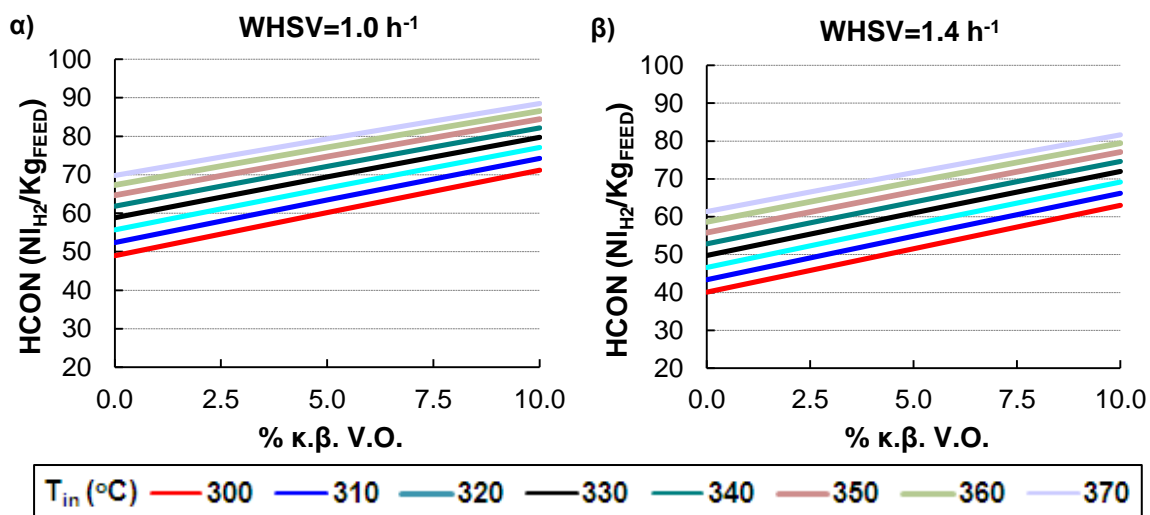
Σχήμα 3.14. Επίδραση της περιεκτικότητας της υγρής τροφοδοσίας στη θερμοκρασία εξόδου του αντιδραστήρα, για διάφορες τιμές θερμοκρασίας εισόδου της στον αντιδραστήρα. Ταχύτητες χώρου α)  $1 \text{ h}^{-1}$ , β)  $1.4 \text{ h}^{-1}$ . Τροφοδοσία αεριέλαιο χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (5000 ppmw).

Για συγκεκριμένη ταχύτητα χώρου υγρής τροφοδοσίας και θερμοκρασίας υδρογονοεπεξεργασίας, αύξηση της περιεκτικότητας της τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας εξόδου. Αυτό ερμηνεύεται από το γεγονός ότι πραγματοποιείται πλήρης μετατροπή μεγαλύτερης ποσότητας φυτικού ελαίου με απελευθέρωση μεγαλύτερου ποσού θερμότητας που οδηγεί σε μεγαλύτερη αύξηση της θερμοκρασίας. Παρατηρείται γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας με την αύξηση της περιεκτικότητας της τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο με μία μέση τιμή  $1.4 \text{ }^\circ\text{C}$  ανά μοναδιαία ποσοστιαία αύξηση της κ.β. περιεκτικότητας.

Στα παρακάτω σχήματα φαίνεται η επίδραση της περιεκτικότητας της υγρής τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο στην συνολική υδρογονοκατανάλωση, για συγκεκριμένες τιμές θερμοκρασίας εισόδου της στον αντιδραστήρα και σε διάφορες τιμές ταχύτητας χώρου. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τροφοδοσίες με αεριέλαιο υψηλής (Σχήμα 3.15) και χαμηλής περιεκτικότητας (Σχήμα 3.16) σε θείο.



Σχήμα 3.15. Επίδραση της περιεκτικότητας της υγρής τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο στην συνολική υδρογονοκατανάλωση, για διάφορες τιμές θερμοκρασίας εισόδου της στον αντιδραστήρα. Ταχύτητες χώρου α)  $1 \text{ h}^{-1}$ , β)  $1.4 \text{ h}^{-1}$ . Τροφοδοσία αεριέλαιο υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (8800 ppmw).

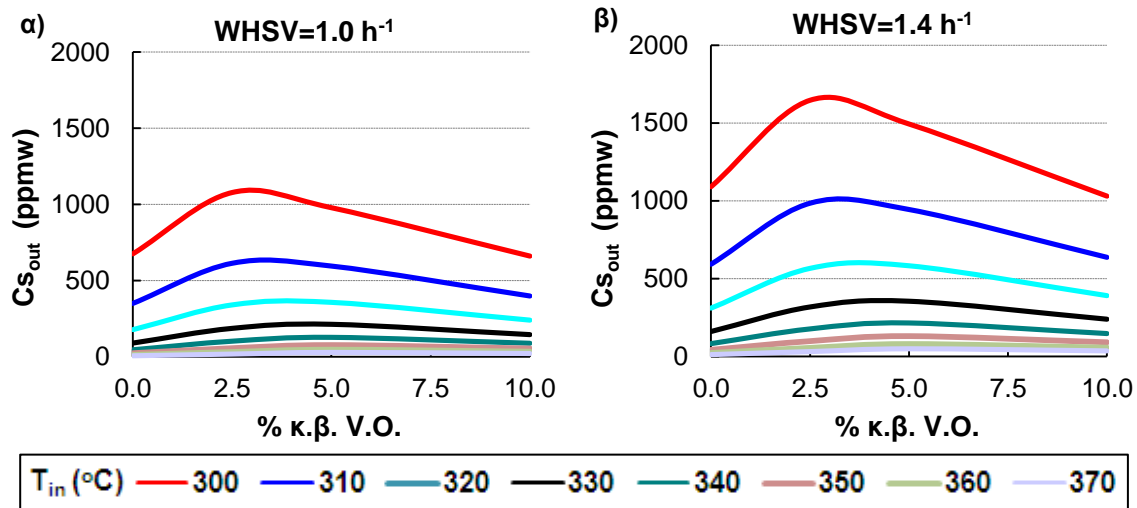


Σχήμα 3.16. Επίδραση της περιεκτικότητας της υγρής τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο στην συνολική υδρογονοκατανάλωση, για διάφορες τιμές θερμοκρασίας εισόδου της στον αντιδραστήρα. Ταχύτητες χώρου α)  $1 \text{ h}^{-1}$ , β)  $1.4 \text{ h}^{-1}$ . Τροφοδοσία αεριέλαιο χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (5000 ppmw).

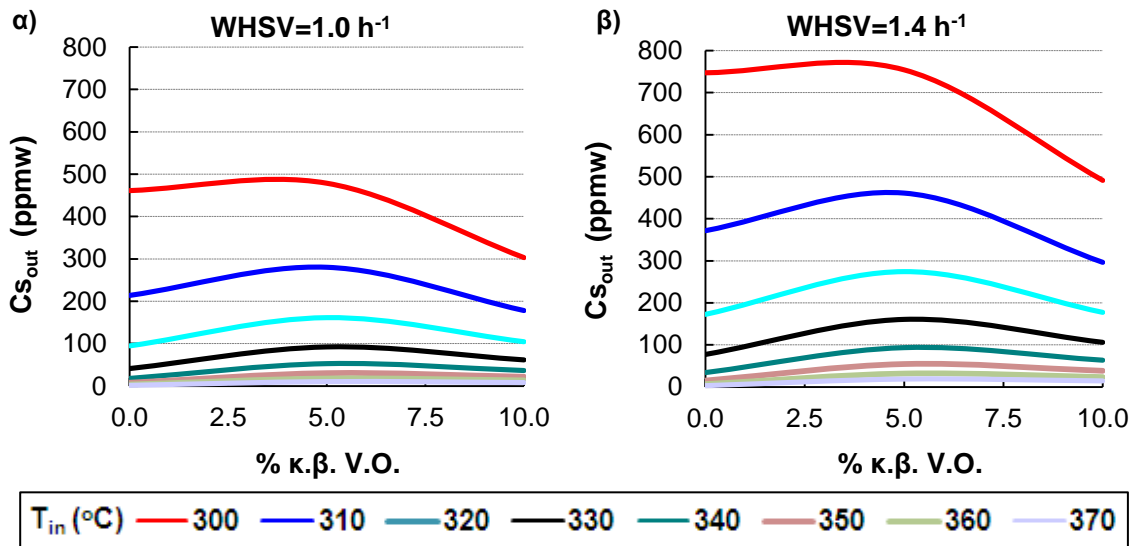
Για συγκεκριμένες ταχύτητες χώρου υγρής τροφοδοσίας και θερμοκρασία υδρογονοεπεξεργασίας, αύξηση της περιεκτικότητάς της τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο οδηγεί σε αύξηση της υδρογονοκατανάλωσης. Αυτό ερμηνεύεται από το γεγονός ότι εισρέει μεγαλύτερη ποσότητα φυτικού ελαίου για υδρογονοεπεξεργασία, η οποία δεδομένου ότι διασπάται πλήρως στις παραπάνω τιμές ταχυτήτων χώρου και θερμοκρασίας, καταναλώνει μεγαλύτερη ποσότητα  $\text{H}_2$ . Παρατηρείται ότι σε σχέση με την υδρογονοκατανάλωση που προκύπτει κατά την επεξεργασία αμιγούς αεριελαίου, παρουσιάζεται μία αύξηση της υδρογονοκατανάλωσης  $1.8\text{-}2.3 \text{ Ni}_{\text{H}_2}/\text{Kg}_{\text{FEED}}$  ανά μοναδιαία ποσοστιαία μεταβολή της κ.β. περιεκτικότητας της υγρής τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο (για θερμοκρασία εισόδου 370 και  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  αντίστοιχα).

Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζεται η επίδραση της περιεκτικότητας υγρής τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο στη συγκέντρωση θείου του τελικού προϊόντος, για συγκεκριμένες τιμές θερμοκρασίας εισόδου της στον αντιδραστήρα και σε διάφορες τιμές ταχύτητας χώρου. Δίνονται τα αποτελέσματα για τροφοδοσίες με αεριέλαιο υψηλής (Σχήμα 3.17) και χαμηλής περιεκτικότητας (Σχήμα 3.18) σε θείο.





Σχήμα 3.17. Επίδραση της περιεκτικότητας υγρής τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο στο θείο του τελικού προϊόντος, για διάφορες τιμές θερμοκρασίας εισόδου της στον αντιδραστήρα. Ταχύτητες χώρου α)  $1 \text{ h}^{-1}$ , β)  $1.4 \text{ h}^{-1}$ . Τροφοδοσία αερίελλαιο υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (8800 ppmw).



Σχήμα 3.18. Επίδραση της περιεκτικότητας υγρής τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο στο θείο του τελικού προϊόντος, για διάφορες τιμές θερμοκρασίας εισόδου της στον αντιδραστήρα. Ταχύτητες χώρου α)  $1 \text{ h}^{-1}$ , β)  $1.4 \text{ h}^{-1}$ . Τροφοδοσία αερίελλαιο χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (5000 ppmw).

Η παρουσία του φυτικού ελαίου στο μίγμα τροφοδοσίας μειώνει τον ρυθμό αποθείωσης. Επίσης σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες από 5% κ.β., ο ρυθμός αποθείωσης εμφανίζεται μικρότερος από τον ρυθμό αποθείωσης του αμιγούς αερίελλαιου, ωστόσο παραμένει σταθερός και δεν επηρεάζεται από περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας του μίγματος τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο.

Επίσης πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν ότι αύξηση της περιεκτικότητάς της τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο οδηγεί σε μείωση της περιεκτικότητάς της σε θείο λόγω αραίωσης. Επίσης όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.17 και το Σχήμα 3.18 είναι γεγονός ότι για συγκεκριμένη μαζική παροχή υγρής τροφοδοσίας, αύξηση της περιεκτικότητας σε φυτικό έλαιο οδηγεί σε ανάπτυξη μεγαλύτερης θερμοκρασίας κατά μήκος του αντιδραστήρα και επομένως εντονότερες συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας του περιεχόμενου αερίελλαιου.

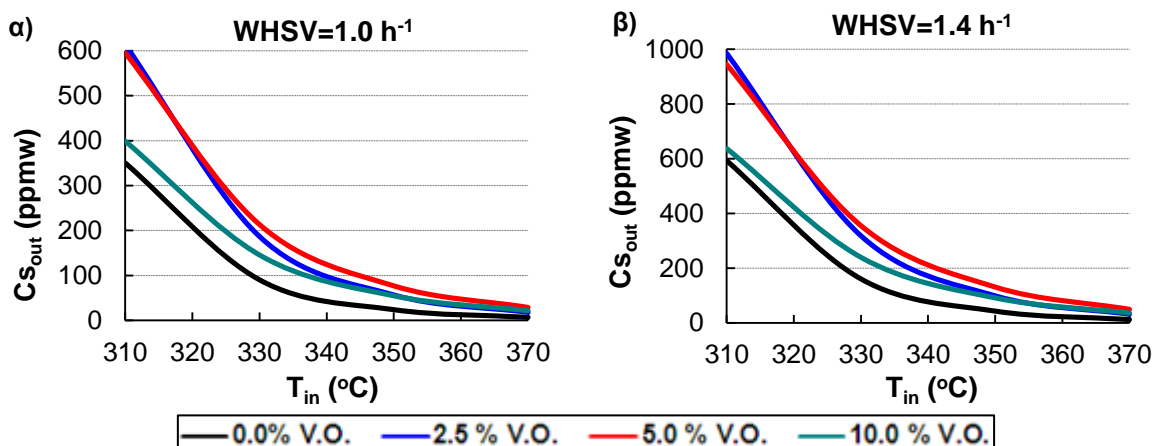
Για τιμές περιεκτικότητας στο εύρος 0-2.5 % κ.β. σε φυτικό έλαιο, αύξηση της περιεκτικότητας επιφέρει πολύ μικρή αραίωση της υγρής τροφοδοσίας σε περιεχόμενο θείο, σχετικά μικρή άνοδο της θερμοκρασίας, ενώ είναι σημαντική η ανασταλτική επίδραση του φυτικού ελαίου στον ρυθμό αποθείωσης ώστε τελικά να οδηγεί σε αυξημένη τιμή του οργανικού θείου στο



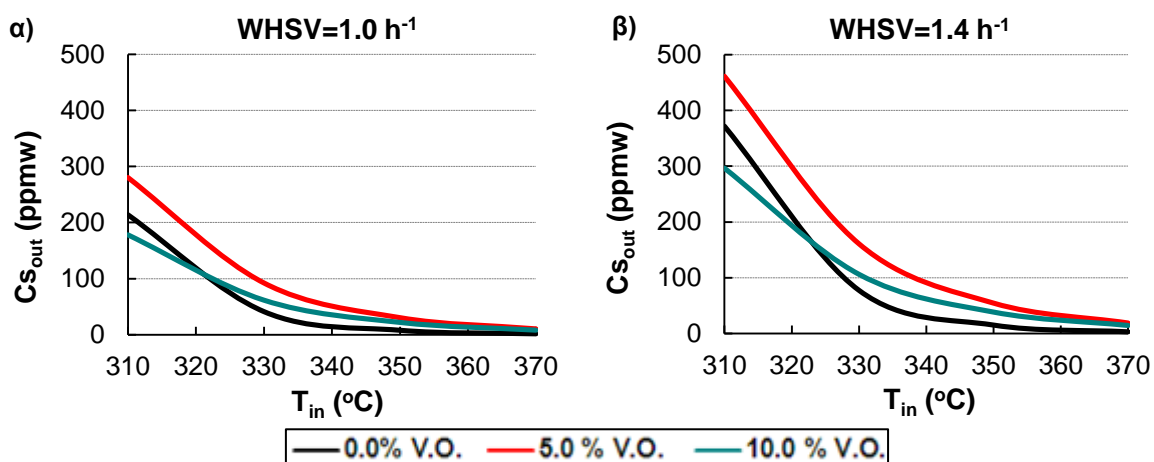
τελικό προϊόντος κατά την υδρογονοεπεξεργασία του μίγματος σε σχέση με την χρήση αμιγούς αεριοελαίου ως τροφοδοσία.

Για τιμές περιεκτικότητας σε φυτικό έλαιο στο εύρος 5-10 % κ.β., αύξηση της περιεκτικότητας επιφέρει αραίωση της υγρής τροφοδοσίας σε περιεχόμενο θείο, ανάπτυξη υψηλότερης θερμοκρασίας κατά μήκος του αντιδραστήρα, ενώ ο ρυθμός αποθείωσης είναι σχετικά σταθερός σε αυτό το διάστημα περιεκτικότητας. Αυτό οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης του οργανικού θείου στο τελικό προϊόν με αύξηση της κ.β. περιεκτικότητας στο διάστημα 5-10% σε σχέση με εκείνη που προκύπτει για περιεκτικότητα 5%.

Στην περίπτωση χρήσης αεριοελαίου με μικρότερη συγκέντρωση σε θείο (5000 ppmw) παρατηρείται ότι σε μικρές θερμοκρασίες εισόδου της υγρής τροφοδοσίας (<320 °C), η συγκέντρωση θείου στο τελικό παραγόμενο προϊόν εμφανίζεται μικρότερη για τροφοδοσία με 10% κ.β. περιεκτικότητα φυτικού ελαίου συγκρινόμενη με εκείνη που προκύπτει από την υδρογονοεπεξεργασία αμιγούς αεριοελαίου στις ίδιες συνθήκες. Το ίδιο παρατηρείται σε μικρότερο όμως βαθμό και στην περίπτωση χρήσης αεριοελαίου με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε θείο (8800 ppmw) για τις περιεκτικότητες 5% κ.β. και 2.5% κ.β. αντίστοιχα. Τα παραπάνω φαίνονται καλύτερα στο Σχήμα 3.19 και στο Σχήμα 3.20. Αυτό αποδίδεται στη σχετικά χαμηλή τιμή της σταθεράς του ρυθμού αποθείωσης και στη μικρότερη επίδραση της ανασχετικής δράσης του περιεχόμενου φυτικού ελαίου στον ρυθμό αποθείωσης σε αυτές τις χαμηλές θερμοκρασίες.



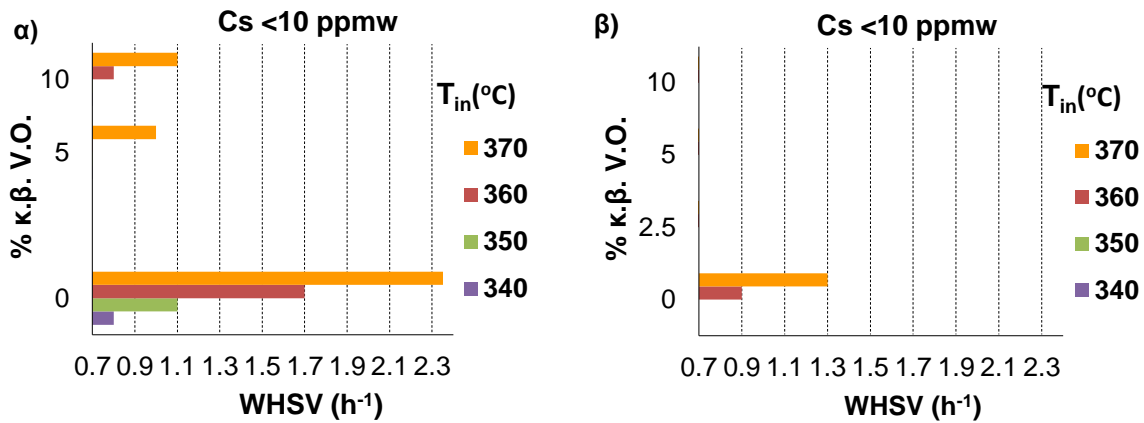
Σχήμα 3.19. Επίδραση θερμοκρασίας εισόδου της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα στο θείο του τελικού προϊόντος, για διάφορες τιμές κ.β. περιεκτικότητας υγρής τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο. Ταχύτητες χώρου α) 1 h<sup>-1</sup>, β) 1.4 h<sup>-1</sup>. Τροφοδοσία αεριοέλαιο υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (8800 ppmw).



Σχήμα 3.20. Επίδραση θερμοκρασίας εισόδου της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα στο θείο του τελικού προϊόντος, για διάφορες τιμές κ.β. περιεκτικότητας υγρής τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο. Ταχύτητες χώρου α) 1 h<sup>-1</sup>, β) 1.4 h<sup>-1</sup>. Τροφοδοσία αεριοέλαιο χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (5000 ppmw).

### 3.1.2.3.2 Συνθήκες με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο του τελικού προϊόντος

Στο παρακάτω Σχήμα 3.21 συνοψίζονται οι συνθήκες για τις οποίες επιτυγχάνεται βαθειά αποθείωση με συγκέντρωση τελικού προϊόντος σε θείο μικρότερη από 10 ppmw. Παρουσιάζονται αποτελέσματα και για τις δύο τροφοδοσίες αεριοελαίου με υψηλή και χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο με χρήση των αντίστοιχων κινητικών παραμέτρων.

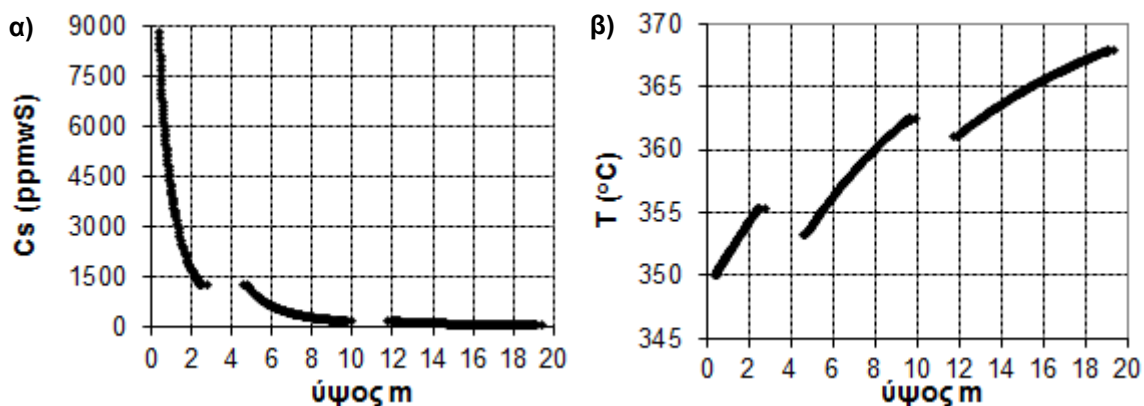


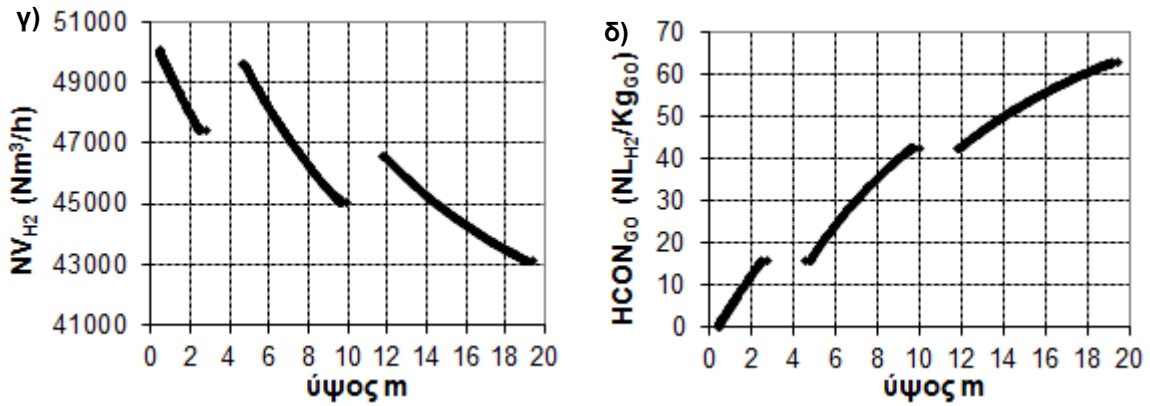
Σχήμα 3.21. Συνθήκες για επίτευξη βαθειάς αποθείωσης με συγκέντρωση σε θείο τελικού προϊόντος Cs < 10 ppmw. α) Τροφοδοσία αεριοελαίου χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (5000 ppmw), β) Τροφοδοσία αεριοελαίου υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (8800 ppmw).

Παρατηρείται ότι στην περίπτωση συνεπεξεργασίας μιγμάτων αεριοελαίου με φυτικό έλαιο η επίτευξη βαθειάς αποθείωσης για συγκέντρωση τελικού προϊόντος σε οργανικό θείο μικρότερη από 10 ppmw επιτυγχάνεται μόνο στην περίπτωση χρήσης αεριοελαίου μικρής αρχικής περιεκτικότητας σε θείο Cs = 5000 ppmw σε θερμοκρασίες 360-370 °C, και σε ταχύτητες χώρου WHSV = 0.8-1.1 h<sup>-1</sup>. Η προδιαγραφή των 10 ppmw για το τελικό προϊόν στην περίπτωση επεξεργασίας αμιγούς αεριοελαίου επιτυγχάνεται σε λιγότερο έντονες συνθήκες.

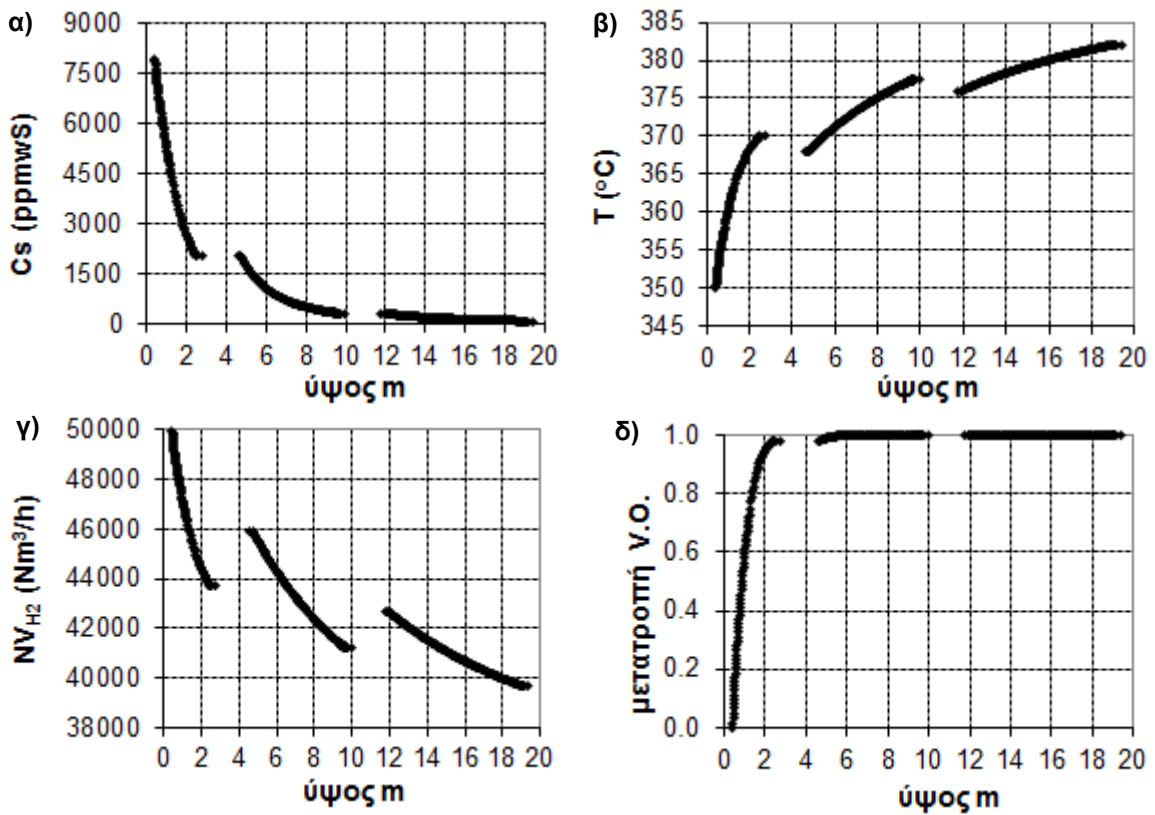
### 3.1.2.4 Κατανομές κατά μήκος του βιομηχανικού αντιδραστήρα

Παρακάτω παρατίθενται οι κατανομές θερμοκρασίας, παροχής αερίου H<sub>2</sub>, υδρογονοκατανάλωσης, συγκέντρωσης θείου στην υγρή φάση και μετατροπής φυτικού ελαίου κατά μήκος του βιομηχανικού αντιδραστήρα. Οι κατανομές αυτές προέκυψαν από την προσομοίωση του αντιδραστήρα για υδρογονοεπεξεργασία τροφοδοσίας αμιγούς αεριοελαίου αλλά και μίγματος του με 10 % κ.β. σε φυτικό έλαιο, σε θερμοκρασία 350 °C και ταχύτητα χώρου WHSV = 1.4. Δίδονται αποτελέσματα και για τα δύο αεριοελαία με υψηλή περιεκτικότητα (Σχήμα 3.22, Σχήμα 3.23) και χαμηλή περιεκτικότητα (Σχήμα 3.24, Σχήμα 3.25) σε θείο. Οι ασυνεχείς περιοχές αντιστοιχούν στις ζώνες ψύξης του αντιδραστήρα.

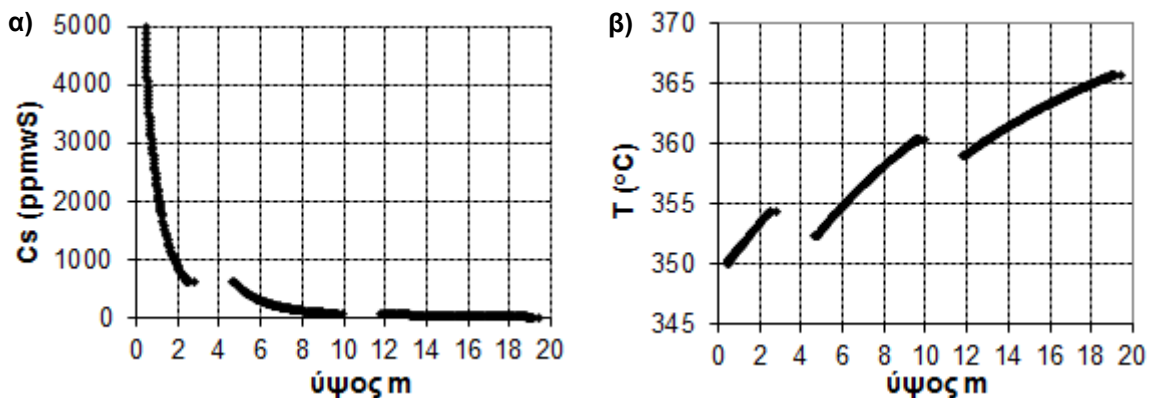


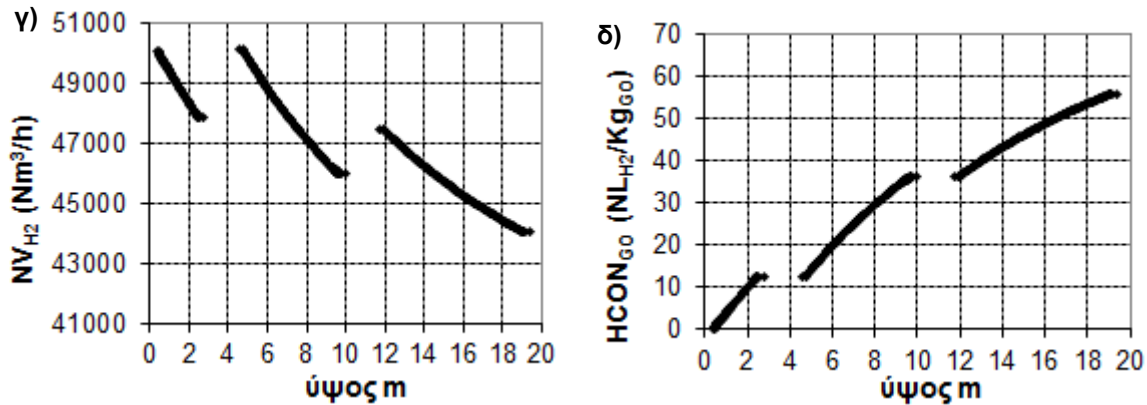


Σχήμα 3.22. Κατανομές α) συγκέντρωσης οργανικού θείου, β) θερμοκρασίας, γ) παροχής H<sub>2</sub>, δ) υδρογονοκατανάλωσης κατά μήκος του βιομηχανικού αντιδραστήρα. Υδρογονοεπεξεργασία αμιγούς αεριοελαίου Cs=8800 ppmw. Θερμοκρασία εισόδου T=350 °C, και ταχύτητα χώρου WHSV=1.4.

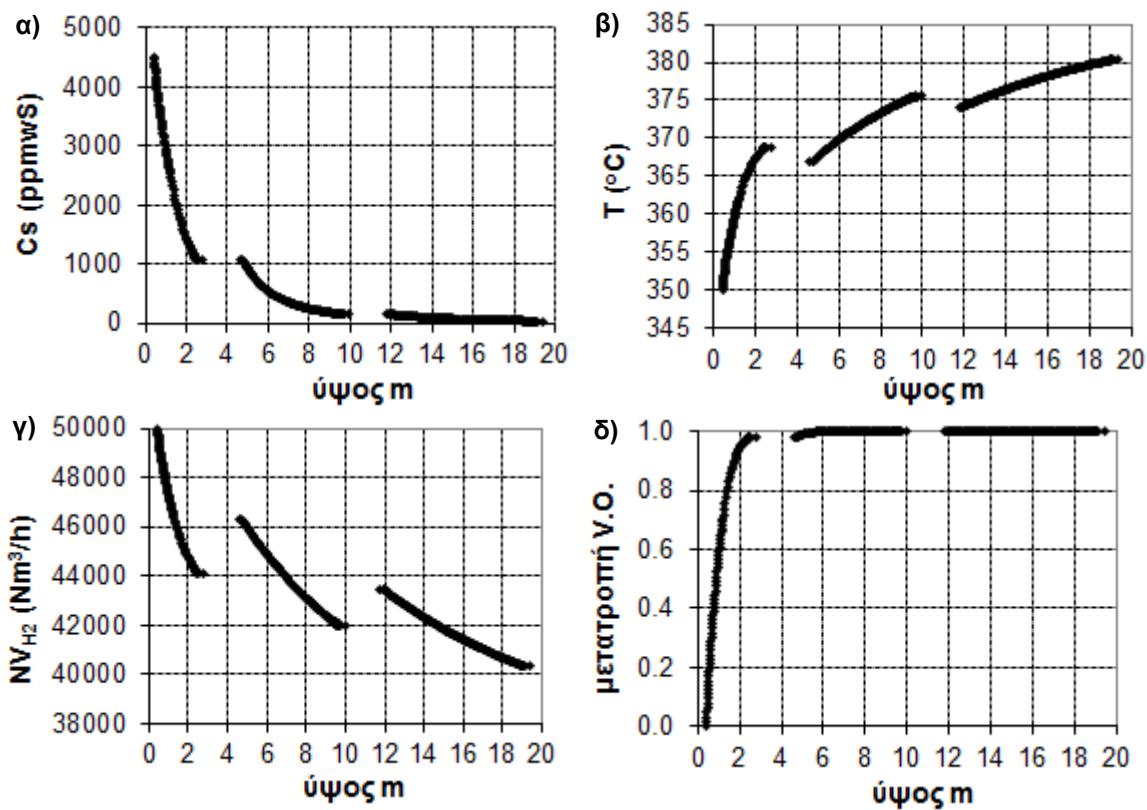


Σχήμα 3.23. Κατανομές α) συγκέντρωσης οργανικού θείου, β) θερμοκρασίας, γ) παροχής H<sub>2</sub>, δ) μετατροπής φυτικού ελαίου κατά μήκος του βιομηχανικού αντιδραστήρα. Υδρογονοεπεξεργασία μίγματος αεριοελαίου Cs=8800 ppmw με 10% κ.β. σε φυτικό έλαιο. Θερμοκρασία εισόδου T=350 °C, και ταχύτητα χώρου WHSV=1.4.





Σχήμα 3.24. Κατανομές α) συγκέντρωσης οργανικού θείου, β) θερμοκρασίας, γ) παροχής H<sub>2</sub>, δ) υδρογονοκατανάλωσης κατά μήκος του βιομηχανικού αντιδραστήρα. Υδρογονοεπεξεργασία αμιγούς αεριοελαίου Cs=5000 ppmw. Θερμοκρασία εισόδου T=350 °C, και ταχύτητα χώρου WHSV=1.4.



Σχήμα 3.25. Κατανομές α) συγκέντρωσης οργανικού θείου, β) θερμοκρασίας, γ) παροχής H<sub>2</sub>, δ) μετατροπής φυτικού ελαίου κατά μήκος του βιομηχανικού αντιδραστήρα. Υδρογονοεπεξεργασία μίγματος αεριοελαίου Cs=5000 ppmw με 10% κ.β. φυτικό έλαιο. Θερμοκρασία εισόδου T=350 °C, και ταχύτητα χώρου WHSV=1.4.

Όπως παρατηρείται από τα παραπάνω σχήματα Σχήμα 3.22 έως Σχήμα 3.25, κατά την υδρογονοεπεξεργασία του μίγματος αεριοελαίου-φυτικού ελαίου με 10% κ.β. φυτικό έλαιο, το φυτικό έλαιο διασπάται όλο πολύ γρήγορα στους 350 °C στο πρώτο καταλυτικό στρώμα.

Μεγάλη ποσότητα H<sub>2</sub> καταναλώνεται από το φυτικό έλαιο από το πρώτο κιάλας καταλυτικό στρώμα, κατά 3000-4000 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h περισσότερο σε σχέση με την τιμή που καταναλώνεται κατά την υδρογονοεπεξεργασία του αμιγούς αεριοελαίου για ίδιες συνθήκες.

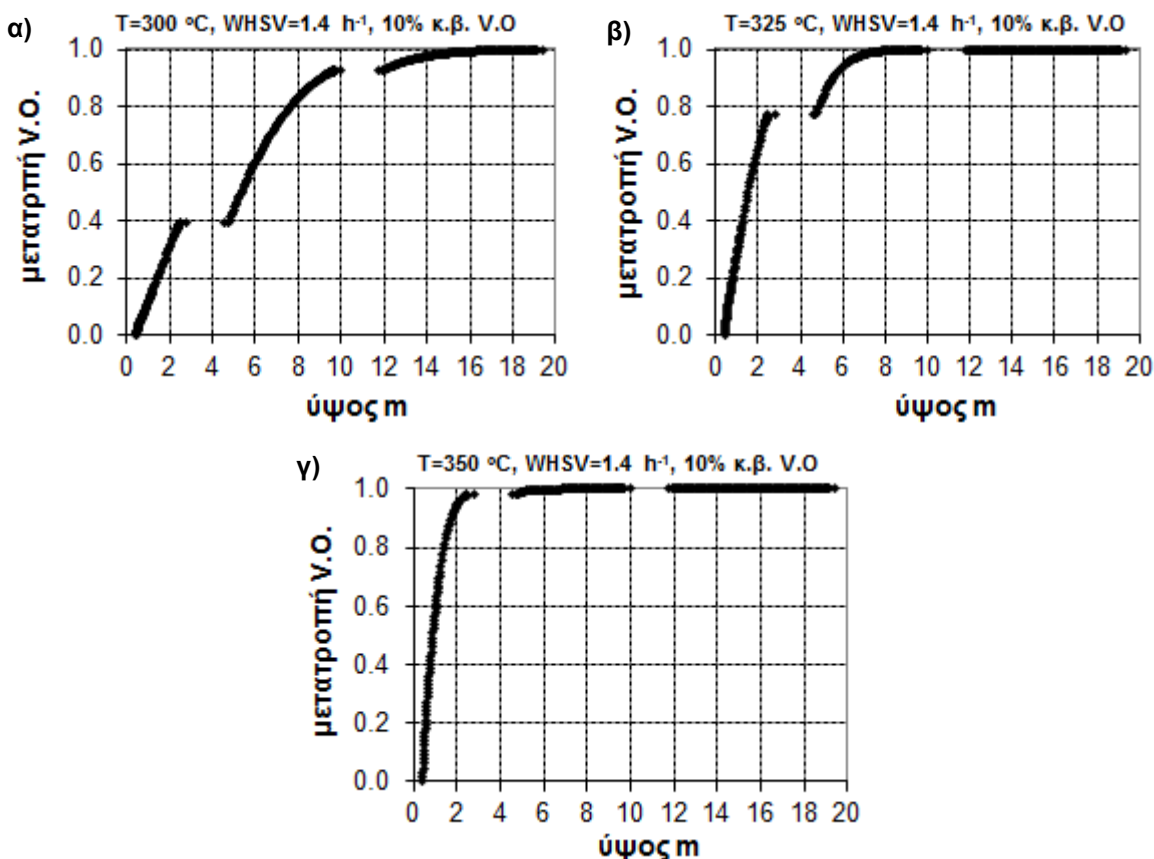
Κατά την υδρογονοεπεξεργασία του μίγματος στο πρώτο καταλυτικό στρώμα παρουσιάζεται θερμοκρασιακή αύξηση 20 °C, η οποία παρατηρείται αυξημένη κατά 15 °C σε σχέση με εκείνη που προκύπτει από την υδρογονοεπεξεργασία αμιγούς αεριοελαίου. Σχεδόν διπλάσια

θερμοκρασιακή αύξηση στην έξοδο του αντιδραστήρα παρατηρείται κατά την υδρογονοεπεξεργασία του μίγματος σε σχέση με εκείνη κατά την υδρογονοεπεξεργασία αμιγούς αεριελαίου.

Σε ότι αφορά τη συγκέντρωση θείου στο τελικό προϊόν, στην περίπτωση που αεριελαίου με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο 8800 ppmw, με μίγμα τροφοδοσίας 10% κ.β. σε φυτικό έλαιο αυξάνεται στα 68 ppmw έναντι των 40 ppmw που προκύπτει με το αμιγές αεριέλαιο, ενώ στην περίπτωση που χρησιμοποιείται αεριέλαιο με χαμηλή περιεκτικότητα σε θειάφι 5000 ppmw με μίγμα τροφοδοσίας 10% κ.β. σε φυτικό έλαιο αυξάνεται στα 38 ppmw έναντι των 16 ppmw που προκύπτει με το αμιγές αεριέλαιο.

Περίπου 10% λιγότερη υδρογονοκατανάλωση παρατηρείται στην περίπτωση του αεριελαίου με την μικρότερη περιεκτικότητα σε θείο.

Στο παρακάτω Σχήμα 3.26 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στο προφίλ μετατροπής του φυτικού ελαίου κατά μήκος του βιομηχανικού αντιδραστήρα. Παρατηρείται ότι για θερμοκρασία εισόδου 350 °C το φυτικό έλαιο διασπάται όλο στην πρώτη καταλυτική κλίνη όπως προαναφέρθηκε, ενώ με μείωση της θερμοκρασίας απαιτείται μεγαλύτερο μήκος για την πλήρη διάσπασή του. Έτσι για θερμοκρασία εισόδου 300 °C απαιτείται και μέρος του τρίτου καταλυτικού στρώματος για την πλήρη μετατροπή του.

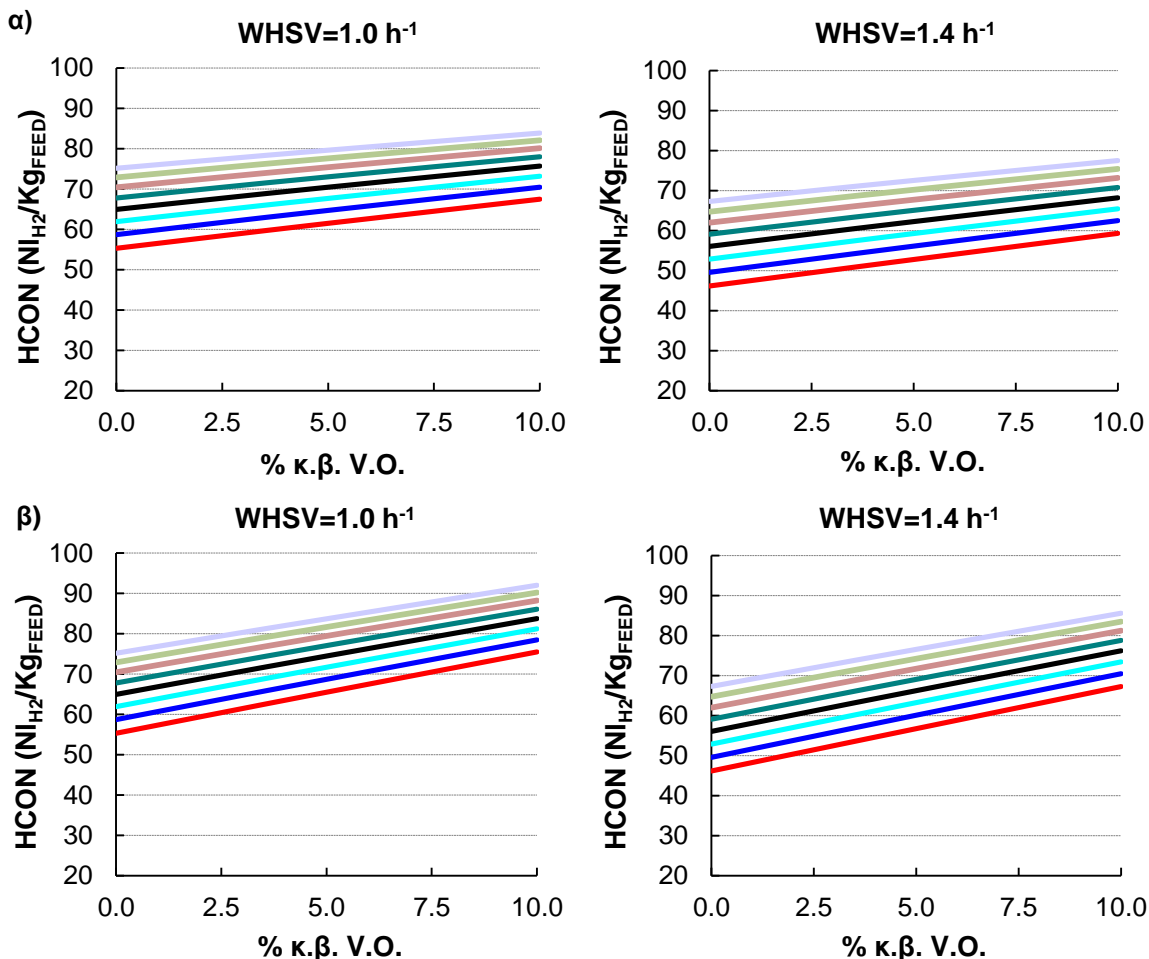


Σχήμα 3.26. Επίδραση θερμοκρασίας στην κατανομή της μετατροπής του φυτικού κατά μήκος του βιομηχανικού αντιδραστήρα για διάφορες θερμοκρασίες εισόδου. Υδρογονοεπεξεργασία μίγματος αεριελαίου Cs=5000 ppmw με 10% φυτικό έλαιο. Ταχύτητα χώρου WHSV=1.4. Θερμοκρασία α) T=300 °C, β) T=325 °C, γ) T=350 °C.

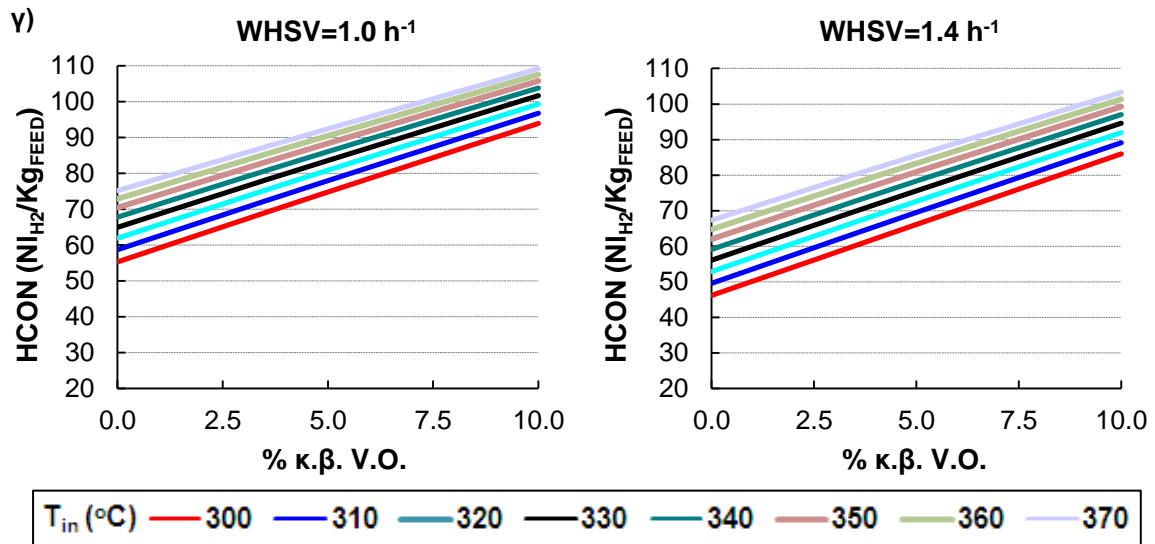
### 3.1.2.5 Επίδραση εκλεκτικότητας του καταλύτη στη λειτουργία του βιομηχανικού αντιδραστήρα

Σε αυτή την παράγραφο διερευνάται η επίδραση της εκλεκτικότητας του καταλύτη στην λειτουργία του βιομηχανικού αντιδραστήρα, θεωρώντας τρεις περιπτώσεις όπου το φυτικό έλαιο αντιδρά μέσω ενός και μόνο σταδίου από τα τρία που περιλαμβάνει το σχήμα αποξυγόνωσής του, διαφορετικού κάθε φορά. Είναι γεγονός ότι κάθε ένα από τα τρία στάδια αποξυγόνωσης του φυτικού ελαίου χαρακτηρίζεται από διαφορετική ενθαλπία αντίδρασης και έχει διαφορετική απαίτηση σε  $H_2$  όπως παρουσιάστηκε και στον Πίνακα 3.6 (σελ. 121). Αυτά τα δύο μεγέθη επιδρούν στην αύξηση της θερμοκρασίας κατά μήκος του αντιδραστήρα και στην υδρογονοκατανάλωση που απαιτείται και συνδέονται με την οικονομικότητα της διεργασίας. Για κάθε στάδιο αντίδρασης θεωρήθηκε το ίδιο κινητικό μοντέλο με ίδιες κινητικές παραμέτρους εκείνες που προέκυψαν από πειραματικά δεδομένα συνεπεξεργασίας φυτικού ελαίου με τα αερίαια διαφορετικής περιεκτικότητας σε θείο.

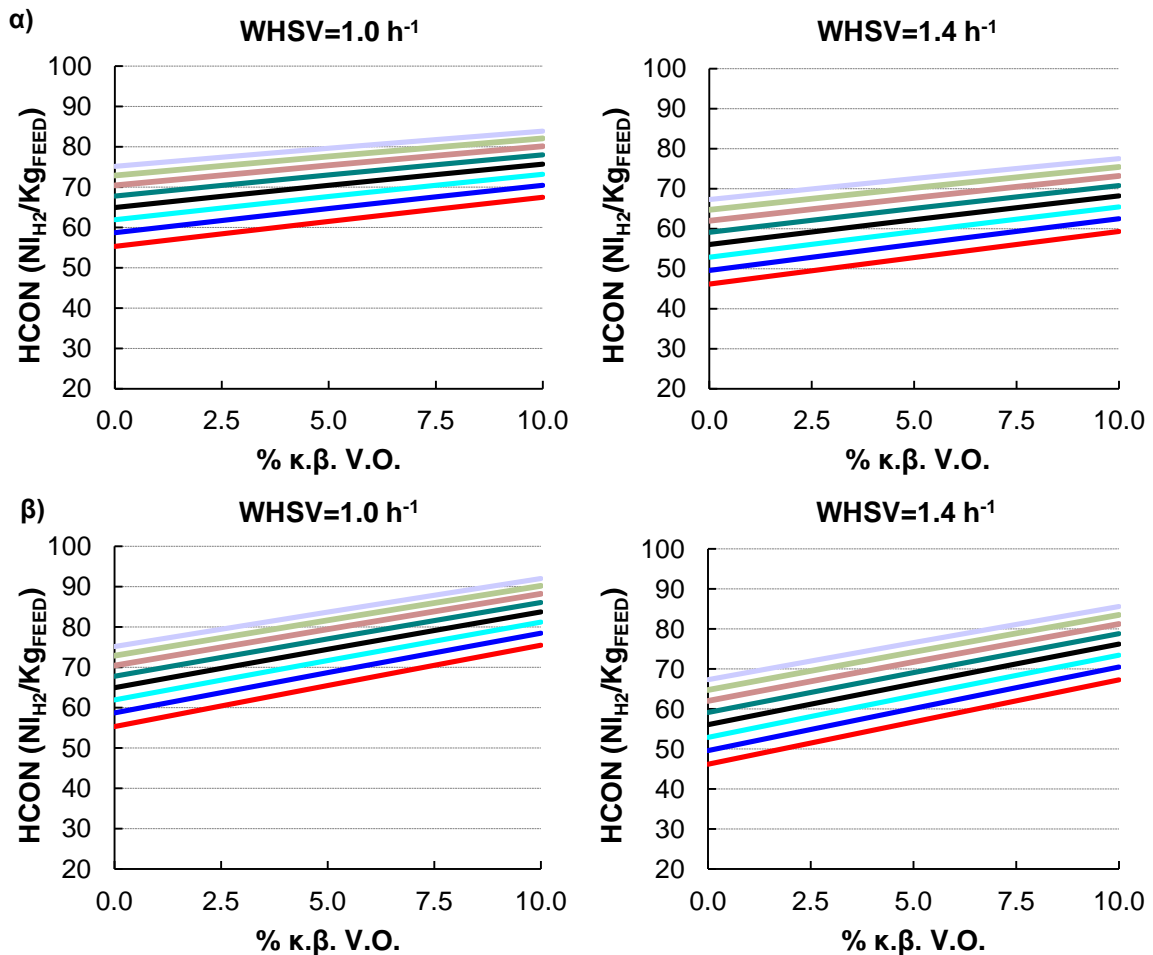
Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζεται η επίδραση των σταδίων αποξυγόνωσης στην συνολική υδρογονοκατανάλωση της διεργασίας, για τροφοδοσίες με αερίαια υψηλής (Σχήμα 3.27) και χαμηλής (Σχήμα 3.28) περιεκτικότητας σε θείο αντίστοιχα.

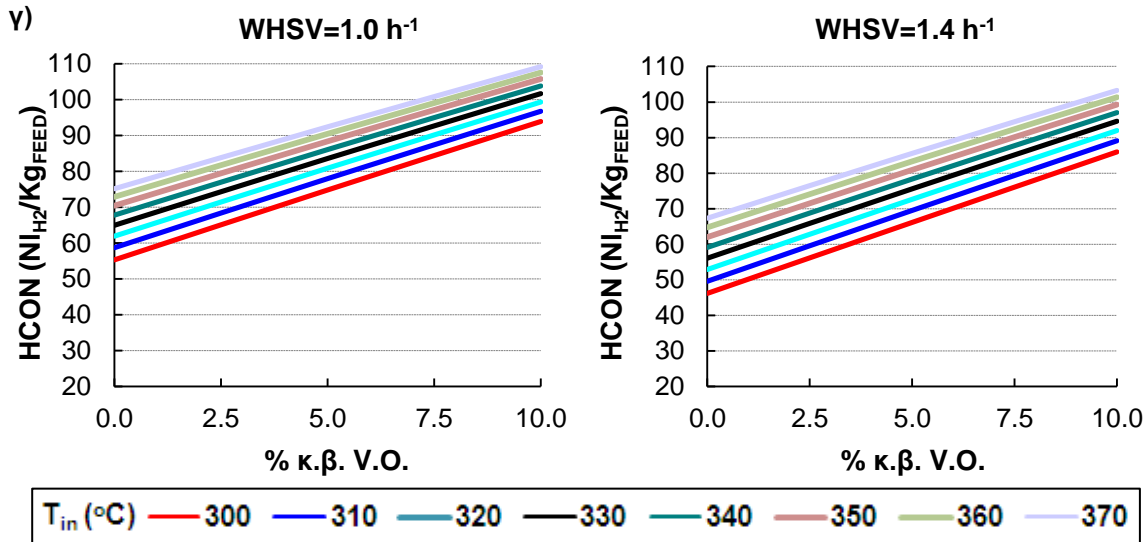






Σχήμα 3.27. Επίδραση των σταδίων υδρογονοαποξυγόνωσης στην υδρογονοκατανάλωση. α) αποκαρβοξυλίωση, β) αποκαρβονυλίωση, γ) αποξυγόνωση. Ταχύτητες χώρου WHSV=1.0 και 1.4 h<sup>-1</sup>. Τροφοδοσία αερίελλαιο υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (8800 ppmw).

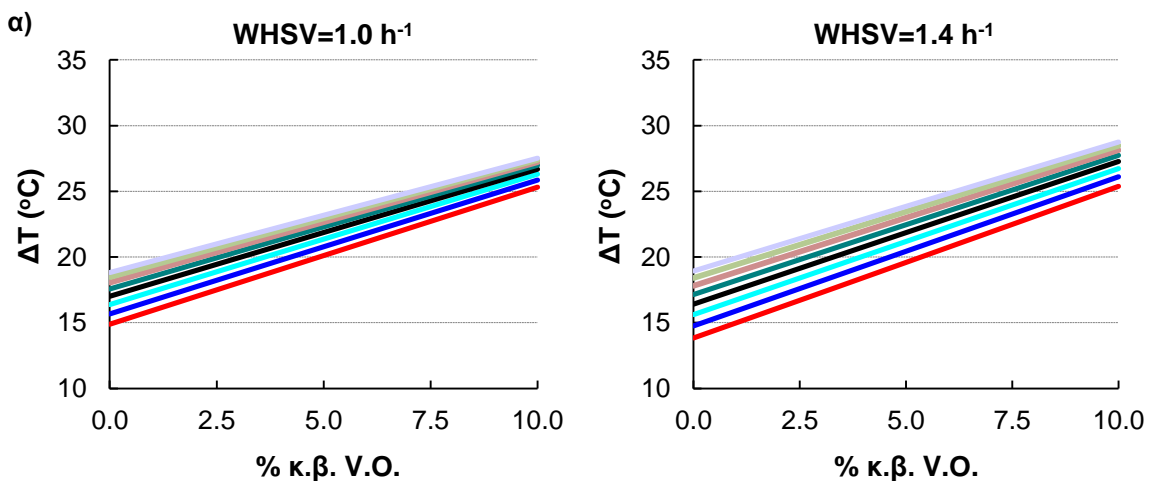




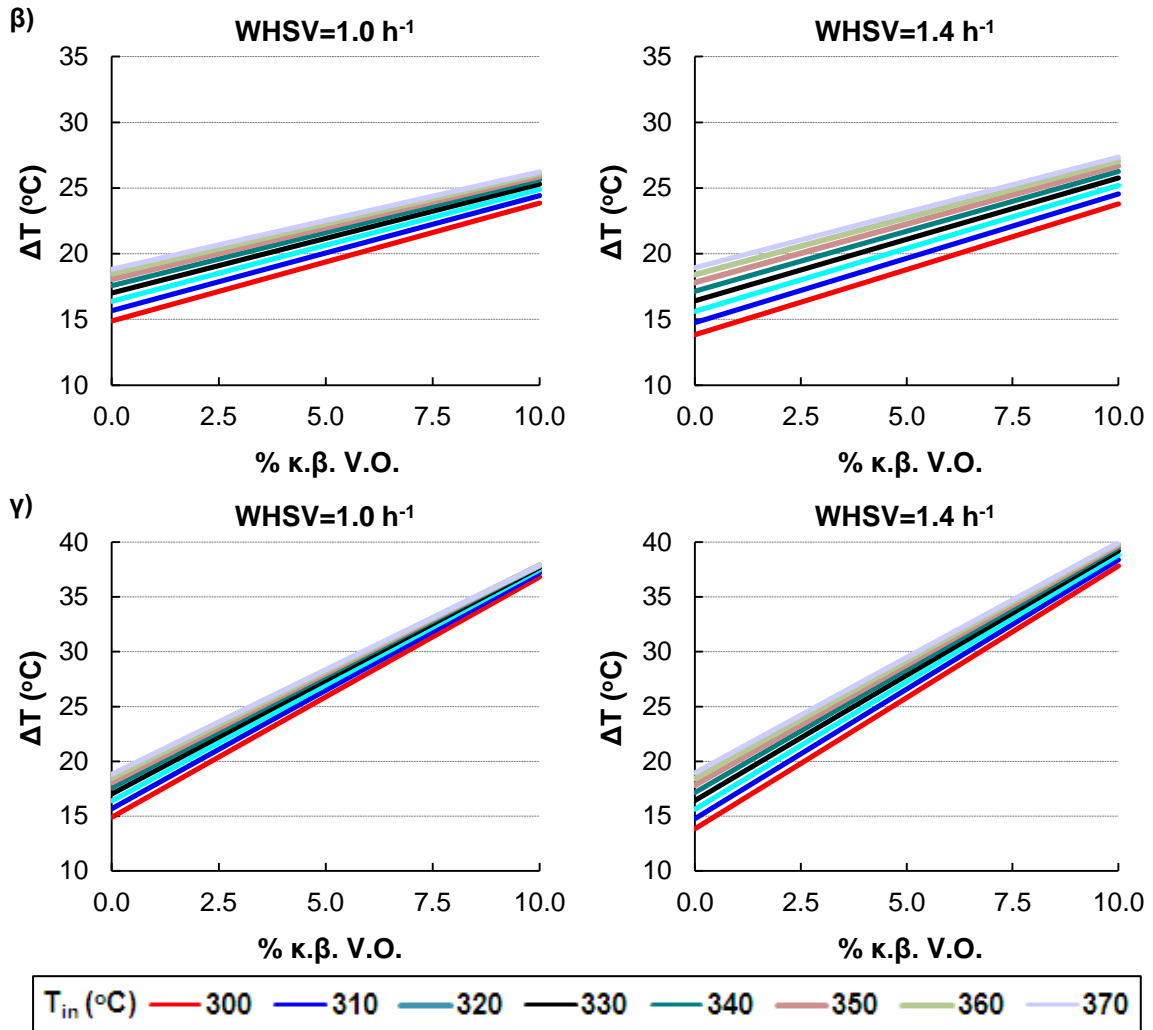
Σχήμα 3.28. Επίδραση των σταδίων υδρογονοαποξυγόνωσης στην υδρογονοκατανάλωση. α) αποκαρβοξυλίωση, β) αποκαρβονυλίωση, γ) αποξυγόνωση. Ταχύτητες χώρου WHSV=1.0 και 1.4 h<sup>-1</sup>. Τροφοδοσία αερίελλαιο χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (5000 ppmw).

Από το Σχήμα 3.27 και το Σχήμα 3.28 παρατηρείται ότι το στάδιο της υδρογόνωσης-αφυδάτωσης χαρακτηρίζεται από την υψηλότερη απαίτηση σε H<sub>2</sub>. Στο εύρος ταχυτήτων χώρου και θερμοκρασιών που παρουσιάζονται για την περίπτωση που το φυτικό έλαιο αντιδρά μέσω του σταδίου μόνο της αποκαρβοξυλίωσης απαιτείται αύξηση της κατανάλωσης H<sub>2</sub> κατά 0.9-1.3 NI<sub>H2</sub>/Kg<sub>FEED</sub> ανά μοναδιαία ποσοστιαία αύξηση της κ.β. περιεκτικότητας του φυτικού ελαίου στην τροφοδοσία. Αν το φυτικό έλαιο αντιδράσει μέσω του σταδίου της αποκαρβονυλίωσης τότε απαιτείται περισσότερο αυξημένη κατανάλωση 1.7-2.1 NI<sub>H2</sub>/Kg<sub>FEED</sub> ανά μοναδιαία ποσοστιαία αύξηση της κ.β. περιεκτικότητας του φυτικού ελαίου στην τροφοδοσία. Τέλος, η αντίδραση μέσω του σταδίου της υδρογόνωσης-αφυδάτωσης θα απαιτούσε αύξηση της κατανάλωσης 3.4-4.0 NI<sub>H2</sub>/Kg<sub>FEED</sub> ανά μοναδιαία ποσοστιαία αύξηση της κ.β. περιεκτικότητας του φυτικού ελαίου στην τροφοδοσία, δηλαδή 3-4 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το λιγότερο απαιτητικό σε H<sub>2</sub> στάδιο της αποκαρβοξυλίωσης. Η αύξηση της υδρογονοκατανάλωσης είναι μεγαλύτερη κατά τις χαμηλότερες θερμοκρασίες ενώ η επίδραση της ταχύτητας χώρου είναι λιγότερη έντονη.

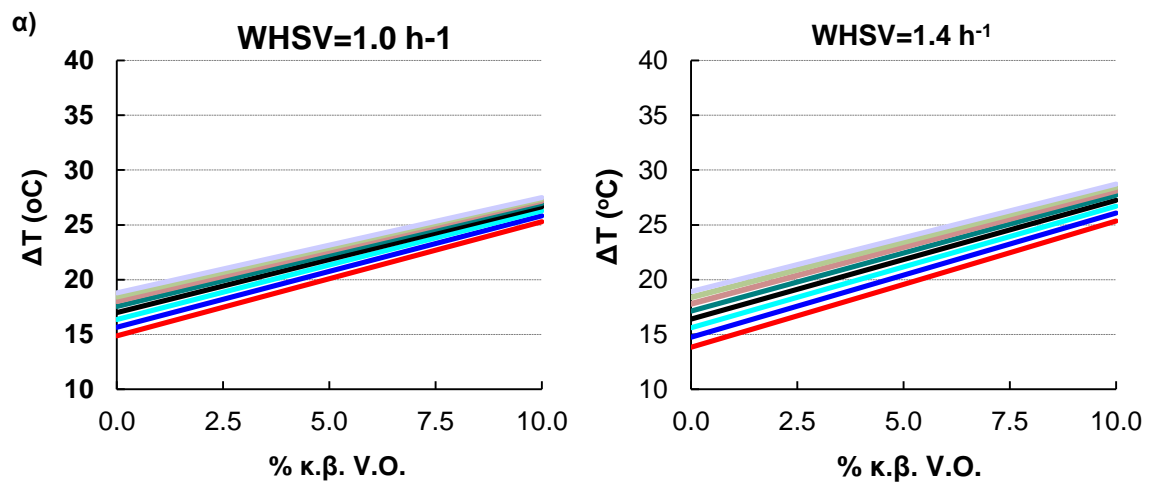
Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζεται η επίδραση των επιμέρους σταδίων αποξυγόνωσης στην συνολική ανύψωση της θερμοκρασίας μέχρι την έξοδο του αντιδραστήρα, για τροφοδοσίες με αερίελλαιο υψηλής (Σχήμα 3.29) και χαμηλής (Σχήμα 3.30) περιεκτικότητας σε θείο αντίστοιχα.

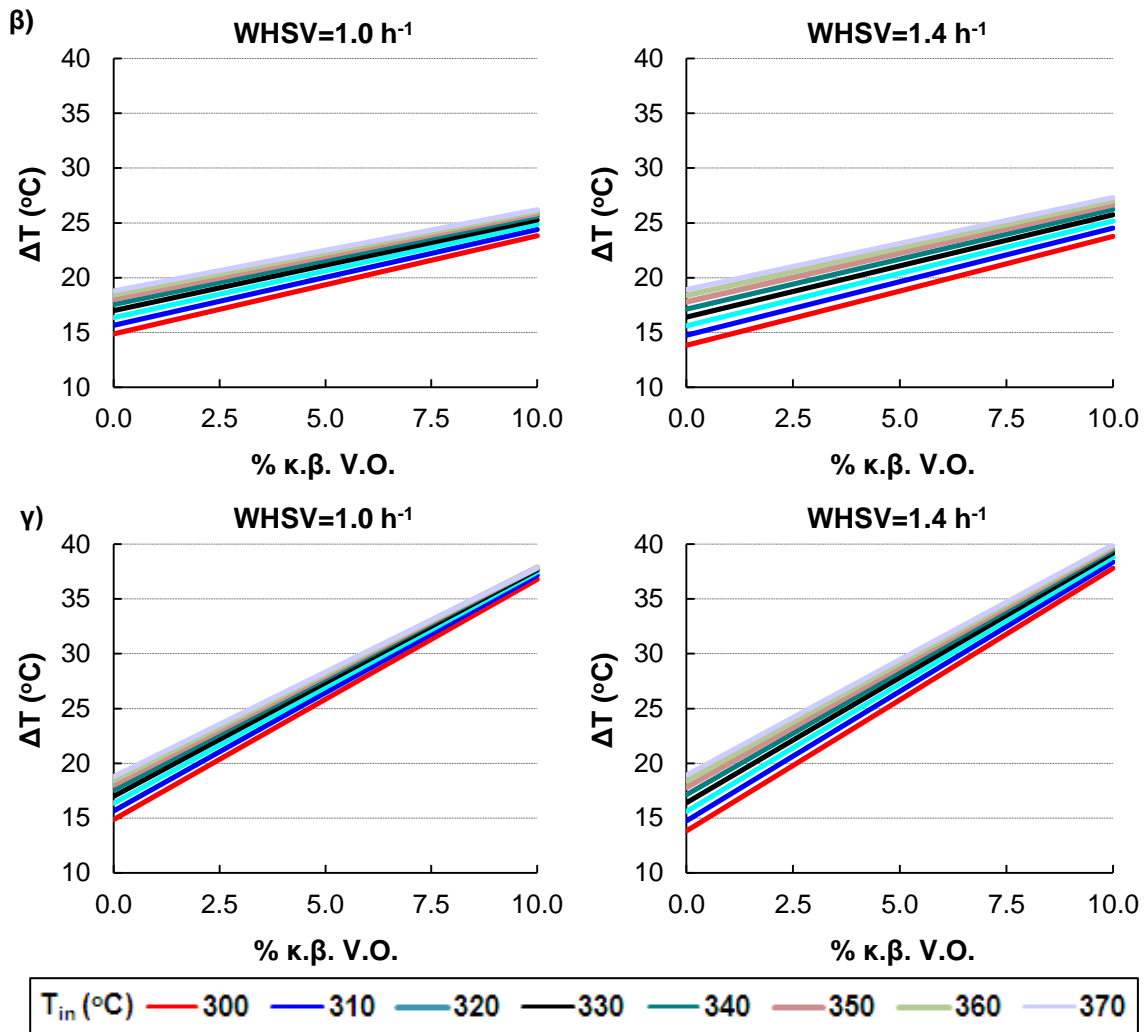






Σχήμα 3.29. Επίδραση των σταδίων υδρογονοαποξυγόνωσης στην θερμοκρασιακή άνοδο του αντιδραστήρα. α) αποκαρβοξυλίωση, β) αποκαρβονυλίωση, γ) αποξυγόνωση. Ταχύτητες χώρου WHSV=1.0 και 1.4 h<sup>-1</sup>. Τροφοδοσία αερίελλαιο υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (8800 ppmw).

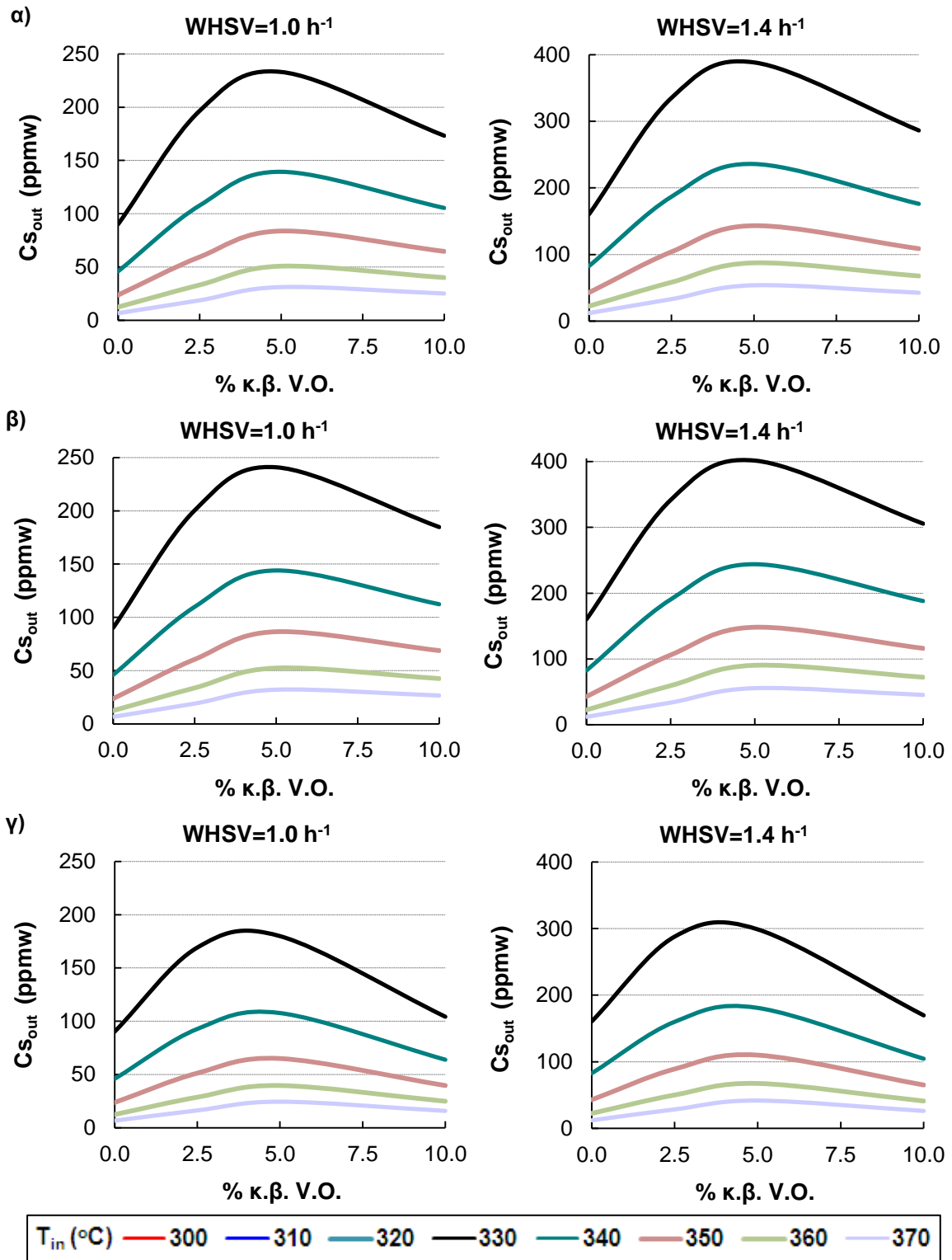




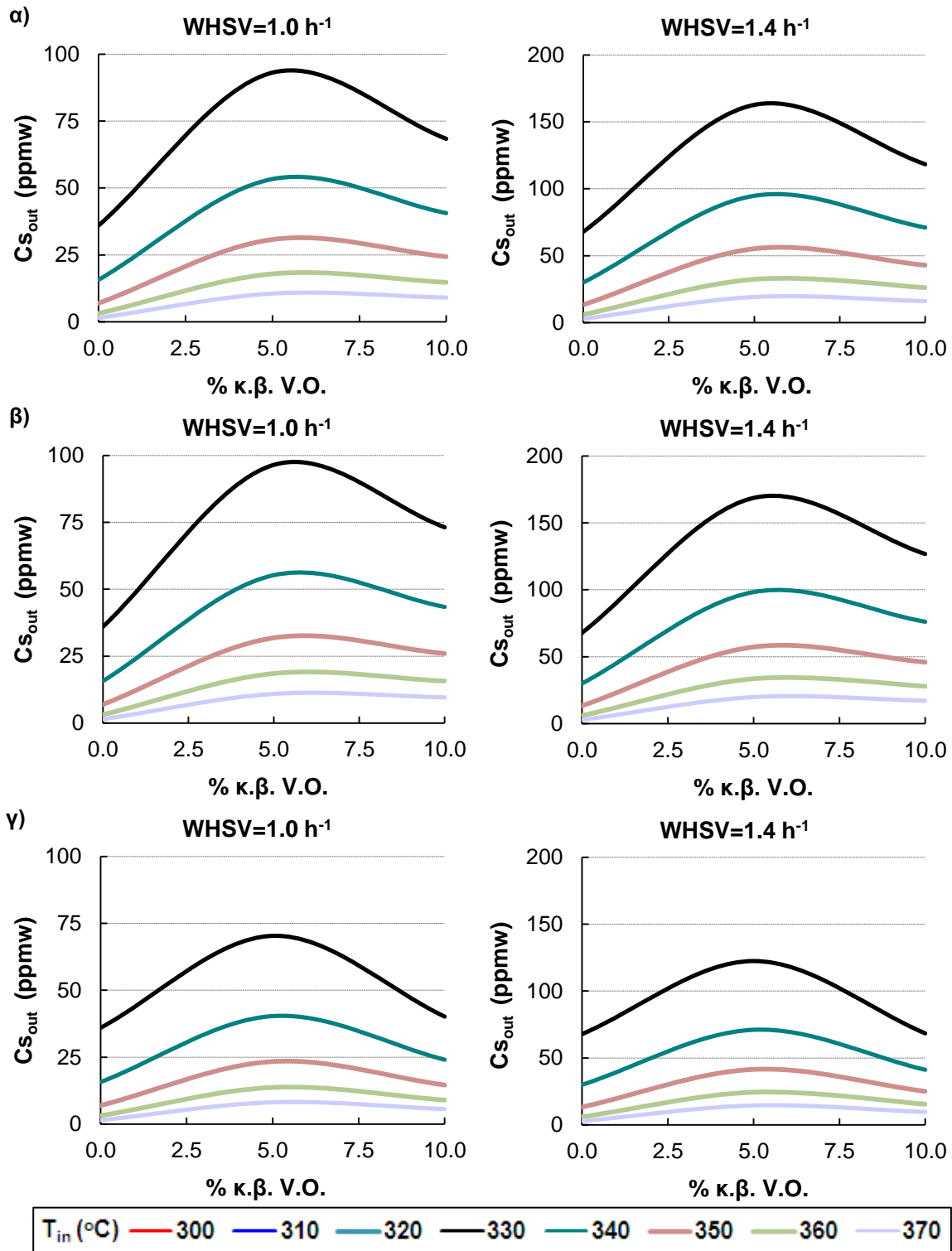
Σχήμα 3.30. Επίδραση των σταδίων υδρογονοαποξυγόνωσης στην θερμοκρασιακή άνοδο του αντιδραστήρα. α) αποκαρβοξυλίωση, β) αποκαρβονυλίωση, γ) αποξυγόνωση. Ταχύτητες χώρου WHSV=1.0 και 1.4 h<sup>-1</sup>. Τροφοδοσία αερίελλαιο χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (5000 ppmw).

Από το Σχήμα 3.29 και το Σχήμα 3.30 παρατηρείται ότι αντίδραση μόνο κατά το στάδιο της υδρογόνωσης-αφυδάτωσης συνοδεύεται από εντονότερη αύξηση θερμοκρασίας, ενώ τα άλλα δύο στάδια της αντίδρασης συνεισφέρουν στην ίδια σχεδόν αύξηση θερμοκρασίας, με μέγιστη διαφορά 1 °C. Στο εύρος ταχυτήτων χώρου και θερμοκρασιών που παρουσιάζονται, αν το φυτικό έλαιο αντιδρούσε κατά το στάδιο μόνο της αποκαρβοξυλίωσης ή μόνο της αποκαρβονυλίωσης θα σημειωνόταν αύξηση της θερμοκρασίας στην έξοδο του αντιδραστήρα κατά 0.8-1.1 °C ανά μοναδιαία ποσοστιαία αύξηση της κ.β. περιεκτικότητας του φυτικού ελαίου στην τροφοδοσία. Αν το φυτικό έλαιο αντιδρούσε κατά το στάδιο μόνο της υδρογόνωσης-αφυδάτωσης τότε θα σημειωνόταν αύξηση 1.9-2.4 °C ανά μοναδιαία ποσοστιαία αύξηση της κ.β. περιεκτικότητας του φυτικού ελαίου στην τροφοδοσία, δηλαδή 2.5 φορές μεγαλύτερη συγκριτικά με την περίπτωση των σταδίων αποκαρβοξυλίωσης και αποκαρβονυλίωσης.

Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζεται η επίδραση των επιμέρους σταδίων αποξυγόνωσης στη συγκέντρωση του τελικού προϊόντος σε οργανικό θείο, για τροφοδοσίες με αερίελλαιο υψηλής (Σχήμα 3.31) και χαμηλής (Σχήμα 3.32) περιεκτικότητας σε θείο αντίστοιχα.



Σχήμα 3.31. Επίδραση των σταδίων υδρογονοαποξυγόνωσης στη συγκέντρωση θείου τελικού προϊόντος. α) αποκαρβοξυλίωση, β) αποκαρβονυλίωση, γ) αποξυγόνωση. Ταχύτητες χώρου WHSV=1.0 και 1.4 h<sup>-1</sup>. Τροφοδοσία αερίελλαιο υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (8800 ppmw).

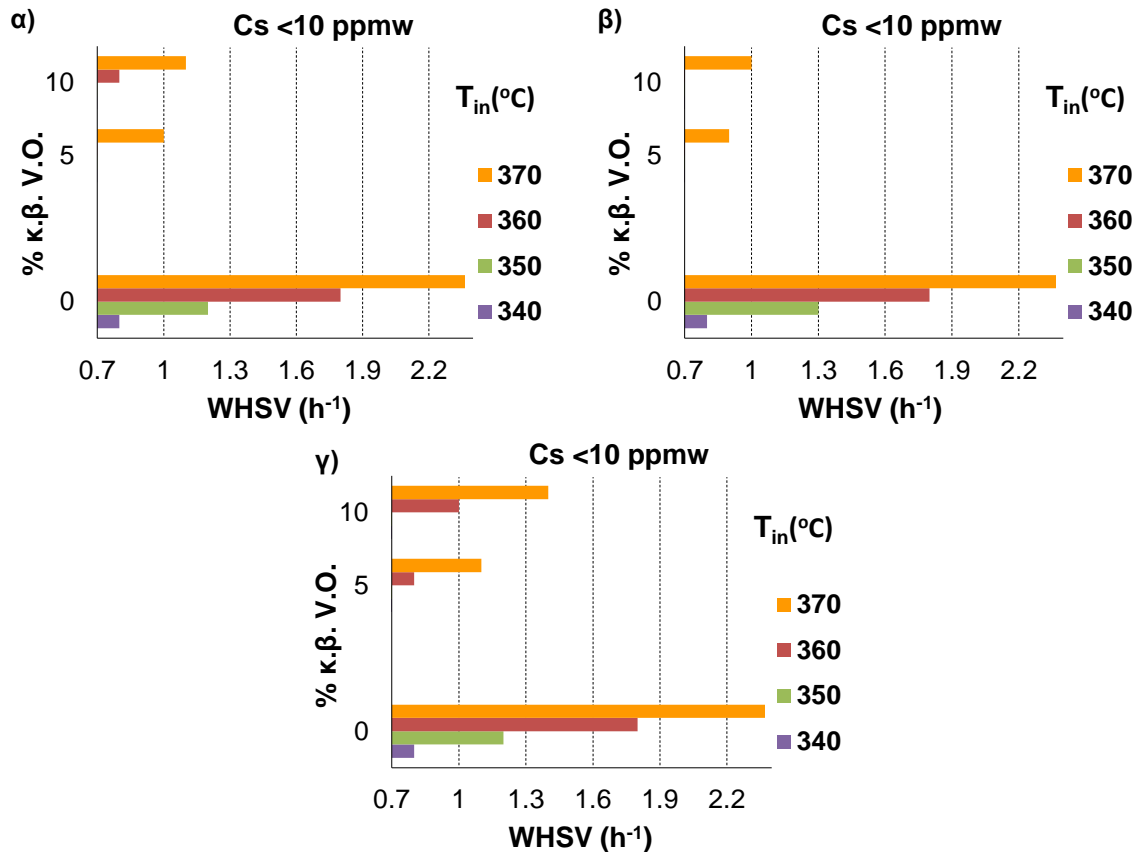


Σχήμα 3.32. Επίδραση των σταδίων υδρογονοαποξυγόνωσης στη συγκέντρωση θείου τελικού προϊόντος. α) αποκαρβοξυλίωση, β) αποκαρβονυλίωση, γ) αποξυγόνωση. Ταχύτητες χώρου WHSV=1.0 και 1.4 h<sup>-1</sup>. Τροφοδοσία αερίελλαιο χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (5000 ppmw).

Τα επιμέρους στάδια αποξυγόνωσης του φυτικού ελαίου, επηρεάζουν την τελική συγκέντρωση θείου ως επακόλουθο της διαφορετικής θερμοκρασιακής αύξησης που αυτά οδηγούν. Από το Σχήμα 3.31 και το Σχήμα 3.32 παρατηρείται ότι στις μελετώμενες συνθήκες κατά το στάδιο της αποκαρβονυλίωσης οι συγκεντρώσεις σε θείο του τελικού προϊόντος είναι ελάχιστες, και μόνο κατά μέγιστο 6% σχετικά, υψηλότερες από εκείνες που έδωσε η θεώρηση μόνο του σταδίου της αποκαρβοξυλίωσης. Σε ότι αφορά το στάδιο της υδρογόνωσης-αφυδάτωσης που

οδηγεί σε μεγαλύτερη ανύψωση της θερμοκρασίας για περιεκτικότητα φυτικού ελαίου στην τροφοδοσία 5% κ.β. οδηγεί σε συγκεντρώσεις θείου 25-35% μικρότερες ενώ για περιεκτικότητες φυτικού ελαίου 10% κ.β. σε ακόμα μικρότερες κατά 60-70% σε σχέση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν με την θεώρηση του σταδίου αποκαρβοξυλίωσης.

Επομένως για το στάδιο της υδρογόνωσης-αφυδάτωσης απαιτούνται λιγότερο έντονες συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας για την επίτευξη της προδιαγραφής για συγκέντρωση θείου στο τελικό προϊόν μικρότερη από 10 ppmw όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 3.33 για την περίπτωση χρήσης του αεριοελαίου με την μικρή συγκέντρωση σε θείο 5000 ppmw.



Σχήμα 3.33. Συνθήκες επεξεργασίας για τις οποίες η συγκέντρωση θείου του τελικού προϊόντος είναι μικρότερη από 10 ppmw. Επίδραση των σταδίων υδρογονοαποξυγόνωσης α) αποκαρβοξυλίωση, β) αποκαρβοξυλίωση, γ) αποξυγόνωση. Τροφοδοσία αεριοελαίου χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (5000 ppmw).

## 3.2 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΡΙΦΑΣΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΣΕΙΡΙΑΚΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και η μαθηματική επεξεργασία των δεδομένων που προέκυψαν από θερμά και ψυχρά πειράματα που αφορούν την μελέτη της λειτουργίας και της απόδοσης των μικρής κλίμακας αντιδραστήρων σειριακών σωματιδίων σε σπειροειδή και κατακόρυφη διαμόρφωση.

Στα πρώτα δυο πρώτα υπο-κεφάλαια (3.2.1 και 3.2.2) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα ψυχρά πειράματα με αντιδραστήρες σειριακών σωματιδίων σε σπειροειδή και κατακόρυφη διαμόρφωση. Αρχικά παρουσιάζονται τα ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά (αριθμοί  $Pe$ , υγρό παρακράτημα και πτώση πίεσης) που προέκυψαν από πειράματα κατανομής χρόνου παραμονής της υγρής φάσης με την μέθοδο της ιχνηθεσίας, και στην συνέχεια οι συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού που προέκυψαν εφαρμόζοντας την τεχνική της ελεγχόμενης από την διάχυση διάλυση χάλκινων σωματιδίων.

Στα υπόλοιπα υπο-κεφάλαια (3.2.3, 3.2.4 και 3.2.5) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που αφορούν στην απόδοση και λειτουργία των σπειροειδών αντιδραστήρων σειριακών σωματιδίων σε συνθήκες ταχείας αντίδρασης χρησιμοποιώντας ως αντίδραση μοντέλο την υδρογόνωση βενζολίου. Αρχικά προσδιορίζεται η εγγενής κινητική υδρογόνωσης βενζολίου σε τριμμένο εμπορικό καταλύτη  $Ni/\gamma-Al_2O_3$  σε σπειροειδή αντιδραστήρα. Στην συνέχεια περιγράφεται ένα λεπτομερές μοντέλο για την προσομοίωση της λειτουργίας σπειροειδών αντιδραστήρων σειριακών σωματιδίων όπου χρησιμοποιώντας πειραματικά δεδομένα από θερμά πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου σε τρίλοβο εμπορικό καταλύτη  $Ni/\gamma-Al_2O_3$  και συνδυάζοντάς τα με δεδομένα από ψυχρά πειράματα προσδιορίζονται η αντίσταση στην μεταφορά μάζας στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου και οι περιορισμοί στην μεταφορά μάζας αερίου-υγρού του σπειροειδούς αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων. Τέλος, στο υποκεφάλαιο 3.2.5 παρουσιάζονται αποτελέσματα από υδρογόνωση βενζολίου σε καταλύτη  $Pt/\gamma-Al_2O_3$  σε σπειροειδή αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων, και συζητείται η συμπεριφορά του καταλύτη σε χαμηλούς λόγους παροχών αέριας προς υγρής τροφοδοσίας, και η επίδρασή της στην απόδοση του αντιδραστήρα.

### 3.2.1 ΡΕΥΣΤΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΣΕΙΡΙΑΚΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

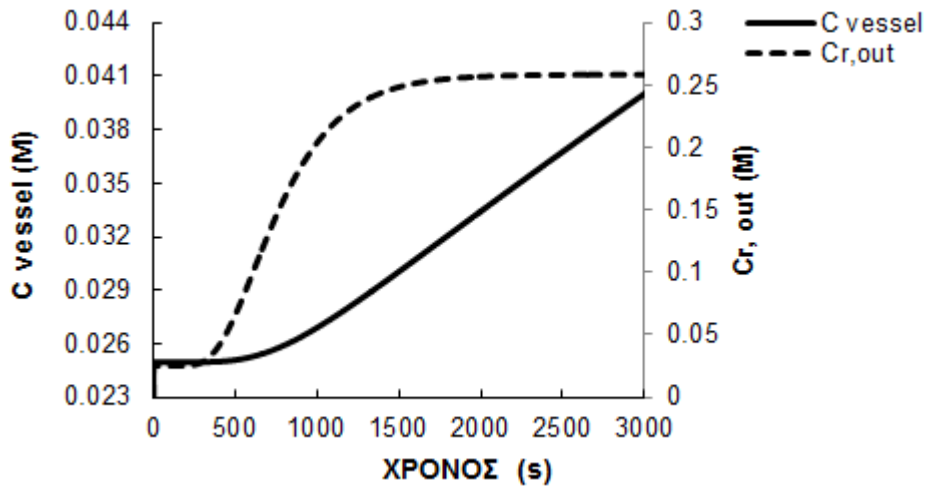
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ρευστοδυναμικών χαρακτηριστικών (αριθμοί  $Pe$ , υγρό παρακράτημα και πτώση πίεσης) αντιδραστήρων σειριακών σωματιδίων σε σπειροειδή και κατακόρυφη διαμόρφωση με μαθηματική επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων που προέκυψαν από τα ψυχρά πειράματα κατανομής χρόνου παραμονής της υγρής φάσης με την μέθοδο της ιχνηθεσίας.

#### 3.2.1.1 Μαθηματικό Μοντέλο

Για την ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου θεωρείται ότι η αέρια φάση ρέει κατά το εμβολικό πρότυπο, και οι αποκλίσεις της υγρής φάσης από την εμβολική ροή οφείλονται σε αξονική ανάμειξη. Το μοντέλο τη αξονικής διασποράς χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει την αξονική ανάμειξη της υγρής φάσης και τις αποκλίσεις από την εμβολική ροή. Η μέση ταχύτητα του υγρού θεωρήθηκε σταθερή λόγω της ασήμαντης εξάτμισης του υδατικού διαλύματος.

Στο Σχήμα 3.34 παρουσιάζεται μια τυπική καμπύλη μεταβολής συγκέντρωσης του ιχνηθέτη στο δοχείο συλλογής καθώς και στο ρεύμα εξόδου από τον αντιδραστήρα πριν την εισαγωγή της στο δοχείο συλλογής που περιέχει μια μικρή αρχική ποσότητα αραιού διαλύματος  $KCl$ . Σε

αυτό το σχήμα ο χρόνος μηδέν αντιστοιχεί στην στιγμή της επιβολής. Διακρίνεται μία καθυστέρηση χρόνου για την αύξηση της συγκέντρωσης στο δοχείο συλλογής του ιχνηθέτη που αντιστοιχεί στην καθυστέρηση του ιχνηθέτη να διέλθει από την είσοδο του αντιδραστήρα στο δοχείο ανάμειξης όπου και καταλήγει.



Σχήμα 3.34. Τυπική μορφή καμπύλης απόκρισης στο δοχείο συλλογής του ιχνηθέτη και στην έξοδο του αντιδραστήρα, κατά την βηματική επιβολή.

Για να μπορεί να γίνει η καταγραφή της αγωγιμότητας στο δοχείο συλλογής του ιχνηθέτη στην έξοδο του αντιδραστήρα κατά την έναρξη της επιβολής είναι αναγκαία η πλήρωση του δοχείου με όγκο  $V_0$  αραιού υδατικού διαλύματος KCl. Στο δοχείο ανάμειξης όπου συλλέγεται η εκροή του αντιδραστήρα σταθερής ογκομετρικής παροχής  $Q$ , ο όγκος  $V_i$  του περιεχόμενου υγρού αυξάνεται με τον χρόνο  $t_i$  σύμφωνα με την εξίσωση :

$$V_i = V_0 + Qt_i \quad (3-25)$$

Για ένα απειροστό χρονικό διάστημα  $\Delta t$  μεταξύ των χρονικών στιγμών  $t_i$  και  $t_{i-1}$  στις οποίες ο όγκος και η συγκέντρωση στο δοχείο συλλογής είναι  $V_i$ ,  $C_i$  και  $V_{i-1}$ ,  $C_{i-1}$  αντίστοιχα, το ισοζύγιο μάζας του ιχνηθέτη στο δοχείο ανάμειξης είναι:

$$V_i \cdot C_i - V_{i-1} \cdot C_{i-1} = \Delta t \cdot Q \cdot C^* \left( \frac{t_i + t_{i-1}}{2} \right) \quad (3-26)$$

Με  $C^* \left( \frac{t_i + t_{i-1}}{2} \right)$  συμβολίζεται η μέση συγκέντρωση του υγρού ρεύματος που εκρέει από τον αντιδραστήρα και εισέρχεται στο δοχείο συλλογής σε αυτό το χρονικό διάστημα  $\Delta t$ , και υπολογίζεται με συνδυασμό των εξισώσεων (3-25) και (3-26) με την παρακάτω εξίσωση :

$$C^* \left( \frac{t_i + t_{i-1}}{2} \right) = \frac{\left( \frac{V_0}{Q} + t_i \right) \cdot C_i - \left( \frac{V_0}{Q} + t_{i-1} \right) \cdot C_{i-1}}{t_i - t_{i-1}} \quad (3-27)$$

Ο μέσος χρόνος παραμονής και η τυπική απόκλιση για βηματική επιβολή υπολογίζεται με αριθμητική ολοκλήρωση :

$$t = \frac{\int_0^{C_{\max}} t dC^*}{\int_0^{C_{\max}} dC^*} = \frac{\sum_i \left( \frac{t_i - t_{i-1}}{2} \right) \cdot \Delta C_i^*}{C_{\max}} \quad (3-28)$$

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{C_{\max}} (t - \bar{t})^2 dC^*}{\int_0^{C_{\max}} dC^*} = \frac{\sum_i \frac{1}{2} [(t_i - \bar{t})^2 - (t_{i-1} - \bar{t})^2] \cdot \Delta C_i^*}{C_{\max}} \quad (3-29)$$

όπου  $C_{\max}$  η συγκέντρωση του ιχνηθέτη στο διάλυμα που εισέρχεται με βηματική επιβολή.

Επειδή η απόκριση του δοχείου συλλογής του ιχνηθέτη περιλαμβάνει το σύστημα των σωληνώσεων εισόδου, εξόδου και τον αντιδραστήρα, για τον προσδιορισμό της κατανομής των χρόνων παραμονής που αφορούν μόνο στον αντιδραστήρα θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν δεδομένα τυφλών πειραμάτων με το προσδιορισμό της απόκρισης σε βηματική επιβολή του συστήματος των σωληνώσεων εισόδου και εξόδου. Αν θεωρήσουμε ότι :

$\bar{t}_{\text{εισ-εξ}}$  και  $\sigma^2_{\text{εισ-εξ}}$  είναι ο μέσος χρόνος παραμονής και η τυπική απόκλιση για το σύστημα σωληνώσεων εισόδου και εξόδου,

$\bar{t}_{\text{συνολ}}$  και  $\sigma^2_{\text{συνολ}}$  είναι αντίστοιχα ο συνολικός μέσος χρόνος παραμονής και η συνολική τυπική απόκλιση για σύστημα σωληνώσεων εισόδου και εξόδου και του αντιδραστήρα τότε οι αντίστοιχες τιμές  $\bar{t}_{\text{κλιν}}$  και  $\sigma^2_{\text{κλιν}}$  για τον αντιδραστήρα προκύπτουν από την προσθετικότητα των μέσων χρόνων παραμονής και των τυπικών αποκλίσεων.

$$\bar{t}_{\text{κλιν}} = \bar{t}_{\text{συνολ}} - \bar{t}_{\text{εισ-εξ}} \quad (3-30)$$

$$\sigma^2_{\text{κλιν}} = \sigma^2_{\text{συνολ}} - \sigma^2_{\text{εισ-εξ}} \quad (3-31)$$

Ο αριθμός  $Pe = \frac{u_{is,L} \cdot L}{D_{ax}}$  για τον αντιδραστήρα μπορεί να υπολογιστεί με τις οριακές συνθήκες κλειστού δοχείου από την παρακάτω σχέση:

$$\sigma_{\theta}^2_{\text{κλιν}} = \frac{\sigma^2_{\text{κλιν}}}{\bar{t}_{\text{κλιν}}} = 2 \cdot \left(\frac{1}{Pe}\right) - 2 \cdot \left(\frac{1}{Pe}\right)^2 \cdot [1 - \exp(-Pe)] \quad (3-32)$$

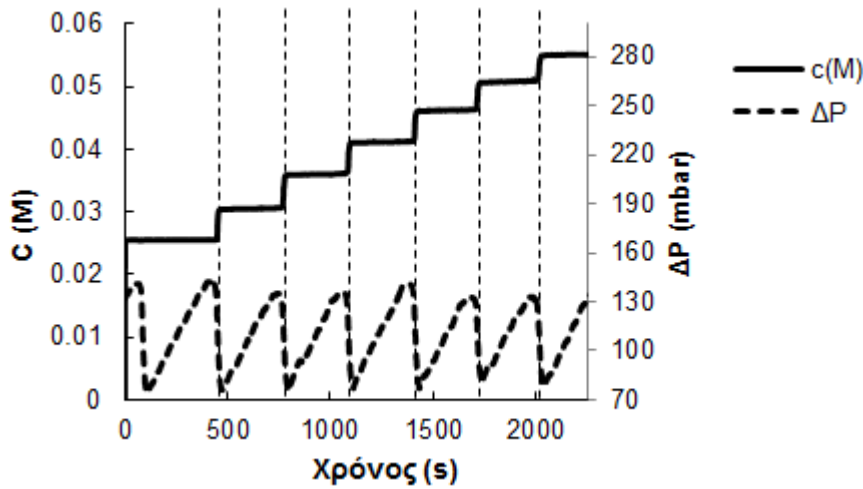
Το υγρό παρακρατήμα ( $h_L$ ) μπορεί να υπολογιστεί από την σχέση :

$$h_L = \frac{\bar{t}_{\text{κλιν}} \cdot Q}{V_{\text{κλιν}} \cdot \xi_{\text{κλιν}}} \quad (3-33)$$

Σε αρκετά πειράματα όμως παρατηρήθηκαν διάφορες αποκλίσεις από την απόκριση του παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.34, στο οποίο η ροή του υγρού είναι συνεχής. Σε περιπτώσεις μικρών λόγων αέριας προς υγρής διεπιφανειακής ταχύτητας, ιδιαίτερα σε κατακόρυφους αντιδραστήρες με ανωροή, παρουσιαζόταν μια βαθμωτή καμπύλη μεταβολής συγκέντρωσης ιχνηθέτη στο δοχείο συλλογής, λόγω περιοδικής λειτουργίας. Σε αυτές τις περιπτώσεις το αέριο συμπιεζόταν στο σύστημα και συσσωρευόταν ασυμπίεστο υγρό, παρατηρούνταν διακοπή της ροής στον αντιδραστήρα για κάποιες χρονικές στιγμές και συσσώρευση υγρού στην κλίση και επομένως αύξηση του υγρού παρακρατήματος λόγω εισόδου ασυμπίεστο υγρού και αύξηση της πίεσης κατά μήκος της κλίσης που την αναγνωρίζουμε σαν  $\Delta P$ . Περιοδικά παρατηρούνταν απότομη εκροή του υγρού κατά την αποσυμπίεση της εισόδου και του αντιδραστήρα. Η ιδιαιτερότητα αυτή της ροής είχε ως συνέπεια στο σχήμα απόκρισης του δοχείου ανάμειξης να δημιουργούνται «σκαλοπάτια» (Σχήμα 3.35) από την διακοπή της ροής



και την απότομη εκροή ποσότητας υγρού κατά την αποσυμπίεση της εισόδου, και αυτό δημιουργούσε αβεβαιότητα στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων.

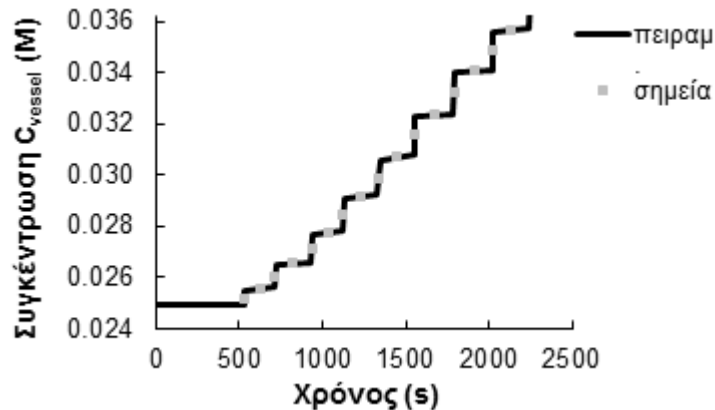


Σχήμα 3.35. Μορφή καμπύλης απόκρισης στο δοχείο συλλογής του ιχνηθέτη, κατά την βηματική επιβολή, με διακοπτόμενη ροή υγρού.

Κατά τη συσσώρευση το υγρό παρακράτημα φθάνει στη μέγιστη τιμή ( $h_{L,t-\varepsilon}$ ) και τότε αμέσως για ένα διάστημα ίσο με την περίοδο του φαινομένου  $2\varepsilon$  έχουμε μερικό άδειασμα της κλίνης με το υγρό παρακράτημα να παίρνει τη μικρότερη τιμή του ( $h_{L,t+\varepsilon}$ ). Υποθέτουμε μια ψευδομόνιμη κατάσταση και ότι αυτή αντιστοιχεί σε μία συνεχή ροή με σταθερό υγρό παρακράτημα :

$$h_L = \frac{h_{L,t-\varepsilon} + h_{L,t+\varepsilon}}{2} \quad (3-34)$$

Σε αυτές τις περιπτώσεις τα προς επεξεργασία δεδομένα C-t προκύπτουν από τα μέσα των κάθετων και οριζόντων αντίστοιχα τμημάτων των «σκαλοπατιών», όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.36.

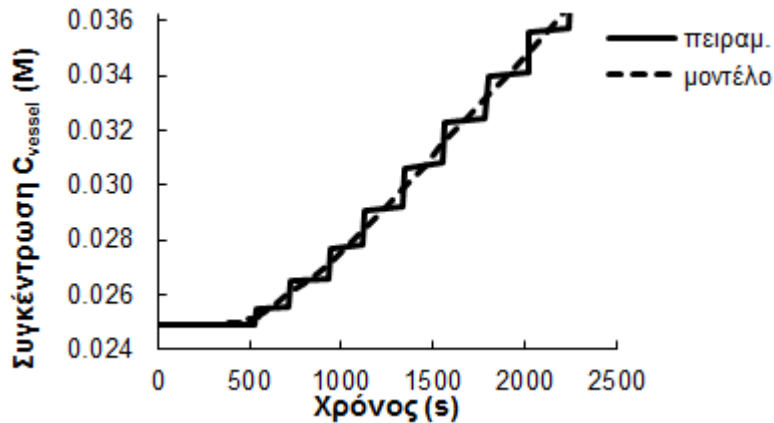


Σχήμα 3.36. Επιλογή σημείων για επεξεργασία πειραματικών δεδομένων, στην περίπτωση διακοπτόμενης ροής υγρού.

Το μοντέλο της σημειακής επεξεργασίας όπως αναλύθηκε και εφαρμόστηκε στα πειράματα μη σταθερής/διακοπτόμενης ροής έχει το πρόβλημα του πραγματικού  $t$  όπου τα πρώτα μόρια ιχνηθέτη εκρέουν από την έξοδο του αντιδραστήρα. Για αυτόν τον λόγο η πειραματική καμπύλη απόκρισης σε αυτήν την περίπτωση προσεγγίστηκε με επίλυση του διαφορικού ισοζυγίου μάζας των μορίων του ιχνηθέτη στον αντιδραστήρα (εξίσωση (3-35)), με χρήση οριακών συνθηκών κλειστού δοχείου, με την μέθοδο των πεπερασμένων όγκων ελέγχου και χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο TDMA.

$$\frac{1}{u_{is,L}} \cdot L \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1}{L} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right) = 0 \quad (3-35)$$

Χρησιμοποιώντας ως μέθοδο αριστοποίησης την μέθοδο Nelder Mead Simplex (Nelder and Mead (1965)), ο αριθμός Pe και η πραγματική ταχύτητα του υγρού  $u_L$  αποτελούσαν μεταβλητές αριστοποίησης ώστε η θεωρητική καμπύλη συγκέντρωσης-χρόνου στο δοχείο συλλογής του ιχνηθέτη που προκύπτει από το μοντέλο να διέλθει από τα επιλεγόμενα σημεία της πειραματική καμπύλης (Σχήμα 3.37).

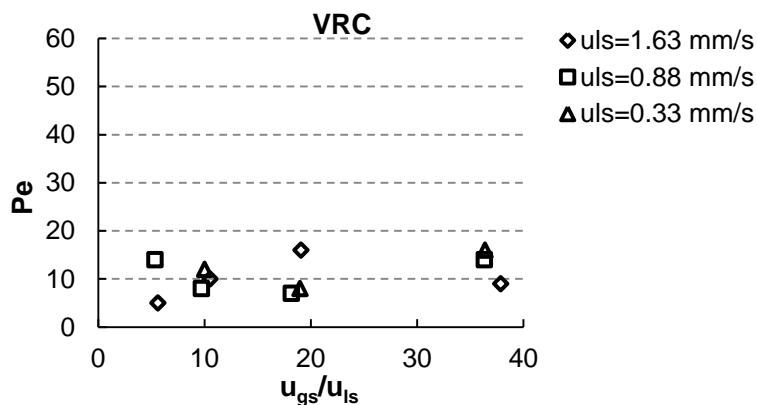


Σχήμα 3.37. Προσέγγιση της καμπύλης απόκρισης δοχείου συλλογής του ιχνηθέτη με σκαλοπάτια.

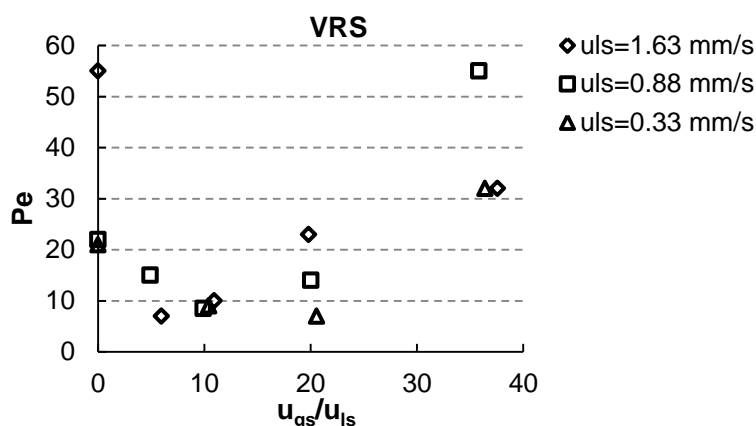
### 3.2.1.2 Αποτελέσματα

#### 3.2.1.2.1 Αριθμοί Pe

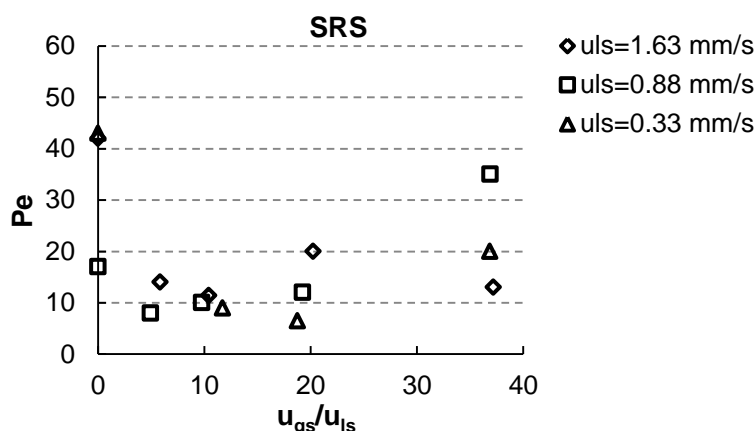
Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται οι αριθμοί Pe για τους κατακόρυφους αντιδραστήρες με κυλινδρικά (Σχήμα 3.38) και σφαιρικά (Σχήμα 3.39) σωματίδια, και τον σπειροειδή αντιδραστήρα με σφαιρικά σωματίδια (Σχήμα 3.40).



Σχήμα 3.38. Αριθμοί Pe για τον αντιδραστήρα κατακόρυφης διεύθυνσης με κυλινδρικά σωματίδια VRC. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα.



Σχήμα 3.39. Αριθμοί Pe για τον αντιδραστήρα κατακόρυφης διεύθετης με σφαιρικά σωματίδια VRS. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα.



Σχήμα 3.40. Αριθμοί Pe για τον αντιδραστήρα σπειροειδούς διεύθετης με σφαιρικά σωματίδια SRS. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα.

Από τα παραπάνω σχήματα (Σχήμα 3.38, Σχήμα 3.39 και Σχήμα 3.40) παρατηρείται ότι οι αριθμοί Pe για τους τρεις αντιδραστήρες είναι μικρότεροι από 55. Για τον κατακόρυφο αντιδραστήρα με κυλινδρικά σωματίδια η επίδραση της υγρής και της αέριας φάσης δεν είναι σημαντική, ενώ για αυτόν τον αντιδραστήρα προσδιορίστηκαν σχετικά μικροί αριθμοί Pe. Η επίδραση της ταχύτητας της αέριας φάσης κατά την διαφασική ροή για τους αντιδραστήρες σφαιρικών σωματιδίων VRS και SRS είναι εντονότερη στους υψηλότερους λόγους αέριας προς υγρής διεπιφανειακής ταχύτητας. Για τον κατακόρυφο αντιδραστήρα με σφαιρικά σωματίδια VRS παρατηρείται ότι στο εύρος ταχυτήτων υγρής φάσης που μελετήθηκαν οι αριθμοί Pe για τον υψηλότερο λόγο αέριας προς υγρής διεπιφανειακής ταχύτητας που εξετάστηκε είναι μεγαλύτεροι από τον αντίστοιχο αριθμό που υπολογίστηκε για την μονοφασική υγρή ροή. Ενώ για τον αντίστοιχο σπειροειδή αντιδραστήρα SRS αυτό παρατηρείται μόνο για την ενδιάμεση υγρή παροχή που εξετάστηκε.

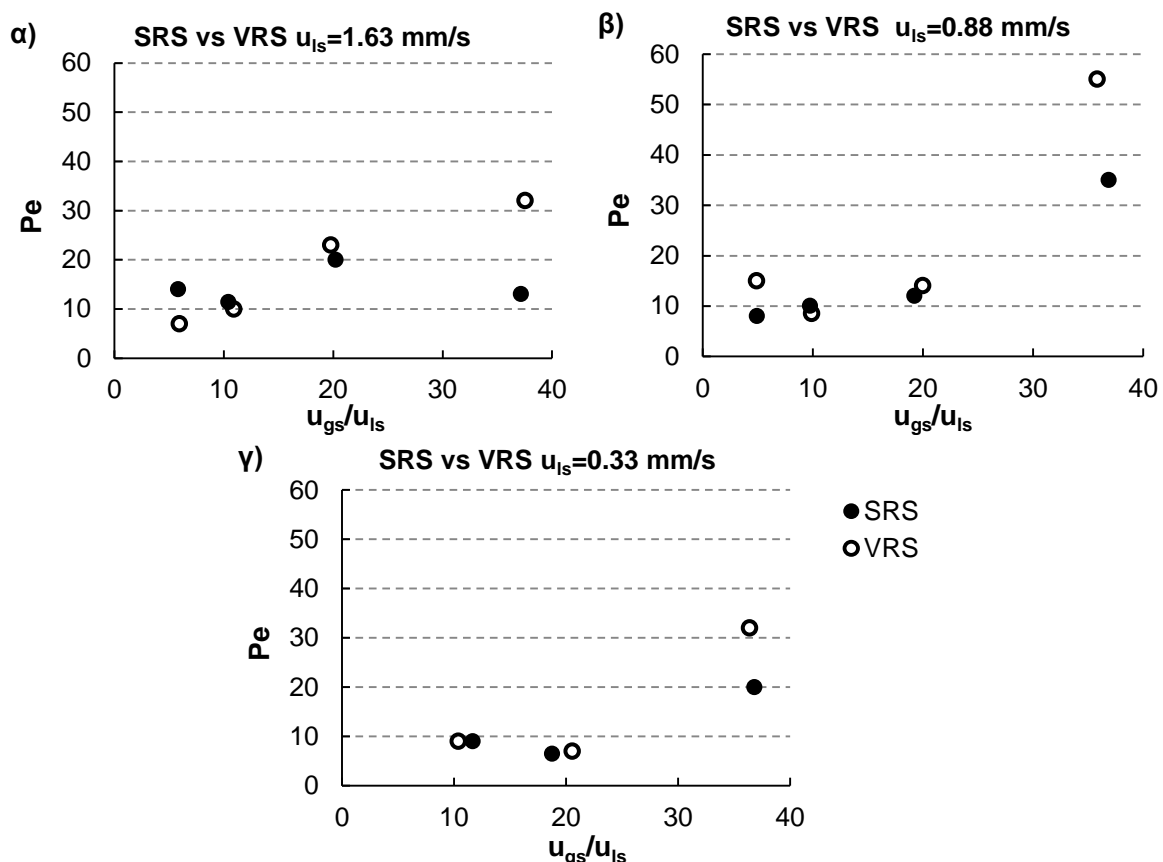
Οι αριθμοί Pe για τους σπειροειδείς αντιδραστήρες κυλινδρικών σωματιδίων SRC και SRC-V δεν παρουσιάζονται επειδή ο υπολογισμός τους εμπεριείχε αρκετά μεγάλο σφάλμα λόγω του μικρού μήκους τους 30 cm, άλλωστε σε αυτούς τους αντιδραστήρες ενδιέφερε μόνο η επίπτωση του ενδιάμεσου κενού χώρου στο υγρό παρακράτημα. Αριθμοί Pe σε σπειροειδείς αντιδραστήρες κυλινδρικών σωματιδίων μεγάλου μήκους έχουν δημοσιευτεί από τους Kallinikos and Papayannakos (2007b).

Επειδή λόγω της κατακόρυφης διαμόρφωσης οι αντιδραστήρες που εξετάστηκαν ήταν συνολικού μήκους έως 1 m, η επίδραση των φαινομένων εισόδου και εξόδου στην συνολική κατανομή δεν ήταν αμελητέα. Ο μέσος χρόνος παραμονής λόγω του μικρού μήκους των

αντιδραστήρων ειδικά στις υψηλές μαζικές παροχές υγρού είναι μικρές. Οι αυξομειώσεις των υπολογιζόμενων μέσων συγκεντρώσεων στην έξοδο του αντιδραστήρα με τον χρόνο λόγω απόκρισης του αγωγιμομέτρου που αποδίδεται είτε στο όργανο είτε σε ιδιαιτερότητα της διασπαστικής ροής οδηγεί σε κάποια αβεβαιότητα υπολογισμού της τυπικής απόκλισης από το εμβαδόν της καμπύλης t-c. Ιδιαίτερο ρόλο στον υπολογισμό της τυπικής απόκλισης της κατανομής παίζει το κομμάτι εκείνο της καμπύλης λίγο πριν αυτή τμήσει ασυμπτωτικά την συγκέντρωση του ιχνηθέτη όπου και συνήθως παρατηρούνται αυξομειώσεις της συγκέντρωσης. Συνήθως λαμβάνονται μέσοι όροι 15 ή 30 δευτερολέπτων ενώ σε περιπτώσεις μεγάλων αυξομειώσεων βοηθητικό ρόλο παίζουν και οι μέσοι όροι των 60 δευτερολέπτων. Επίσης σε πολλές περιπτώσεις οι τυπικές αποκλίσεις του συστήματος αντιδραστήρα-εισόδου-εξόδου και εισόδου-εξόδου σε πολλές από τις μελετώμενες συνθήκες είναι κοντινοί αριθμοί ίδιας τάξης μεγέθους, οπότε σφάλμα στον υπολογισμό των τυπικών αυτών αποκλίσεων οδηγεί σε υψηλό σφάλμα προσδιορισμού της διαφοράς τους για τον υπολογισμό του αριθμού Pe του αντιδραστήρα. Επίσης ένα άλλο σημαντικό σημείο που αυξάνει την αβεβαιότητα υπολογισμού του αριθμού Pe σε κατακόρυφους αντιδραστήρες και σε χαμηλούς λόγους αέριας προς υγρής τροφοδοσίας είναι η χρονική στιγμή που τα πρώτα μόρια ιχνηθέτη εκρέουν στο δοχείο ανάμειξης λόγω της περιοδικής λειτουργίας της διασπαστικής ροής και της ασυνεχούς ροής του υγρού παρόλη την θεώρησή της ως ψευδομόνιμη.

### 3.2.1.2.1.1 Επίδραση διευθέτησης αντιδραστήρα στον αριθμό Pe

Στο Σχήμα 3.41 παρουσιάζεται η επίδραση της διευθέτησης σπειροειδούς και κατακόρυφης αντίστοιχα των αντιδραστήρων με σφαιρικά σωματίδια, στον αριθμό Pe για τις διεπιφανειακές ταχύτητες υγρής και αέριας φάσης που μελετήθηκαν.

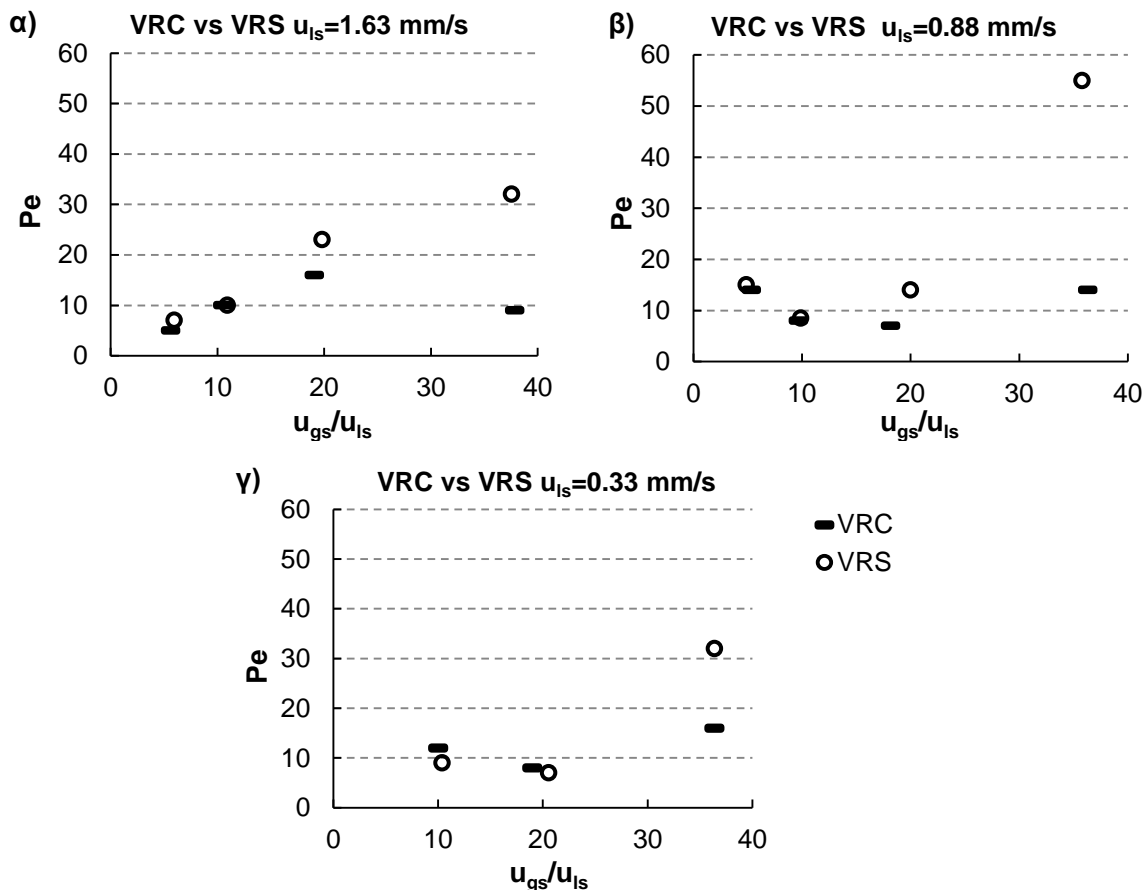


Σχήμα 3.41. Επίδραση της διευθέτησης των αντιδραστήρων SRS vs VRS με σφαιρικά σωματίδια στον αριθμό Pe. Διεπιφανειακή ταχύτητα υγρής φάσης α)  $u_{ls}=1.63$  mm/s β)  $u_{ls}=0.88$  mm/s και γ)  $u_{ls}=0.33$  mm/s. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα.

Από το Σχήμα 3.41 παρατηρείται ότι για λόγους αέριας προς υγρής διεπιφανειακής ταχύτητας μεταξύ 5-20 οι αριθμοί  $Pe$  είναι δεν διαφέρουν σημαντικά για την σπειροειδή και κατακόρυφη διευθέτηση του αντιδραστήρα με σφαιρικά σωματίδια. Διαφορές μόνο παρατηρούνται για την υγρή μονοφασική ροή και τον υψηλότερο λόγο αέριας προς υγρής διεπιφανειακής ταχύτητας 38 που εξετάστηκε.

### 3.2.1.2.1.2 Επίδραση γεωμετρίας σωματιδίων στον αριθμό $Pe$

Στο Σχήμα 3.42 παρουσιάζεται η επίδραση της γεωμετρίας των φορτωμένων σωματιδίων στους κατακόρυφους αντιδραστήρες, στον αριθμό  $Pe$  για τις διεπιφανειακές ταχύτητες υγρής και αέριας φάσης που μελετήθηκαν.



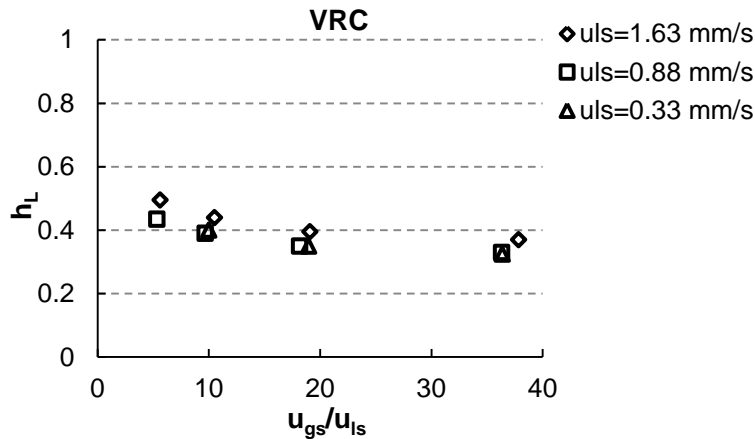
Σχήμα 3.42. Επίδραση της γεωμετρίας των φορτωμένων σωματιδίων στους κατακόρυφους αντιδραστήρες VRC και VRS στον αριθμό  $Pe$ . Διεπιφανειακή ταχύτητα υγρής φάσης α)  $u_{ls}=1.63$  mm/s β)  $u_{ls}=0.88$  mm/s και γ)  $u_{ls}=0.33$  mm/s. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα.

Από το Σχήμα 3.42 παρατηρείται ότι για τους κατακόρυφους αντιδραστήρες και για λόγους αέριας προς υγρής διεπιφανειακής ταχύτητας μεταξύ 5-20 οι αριθμοί  $Pe$  είναι σχεδόν ανεξάρτητοι από την γεωμετρία σφαιρική ή κυλινδρική των σωματιδίων. Μεγαλύτερες διαφορές παρατηρούνται για τον υψηλότερο λόγο που εξετάστηκε, στον οποίο ο αντιδραστήρας με τα σφαιρικά σωματίδια VRS παρουσιάζει μεγαλύτερους αριθμούς  $Pe$ .

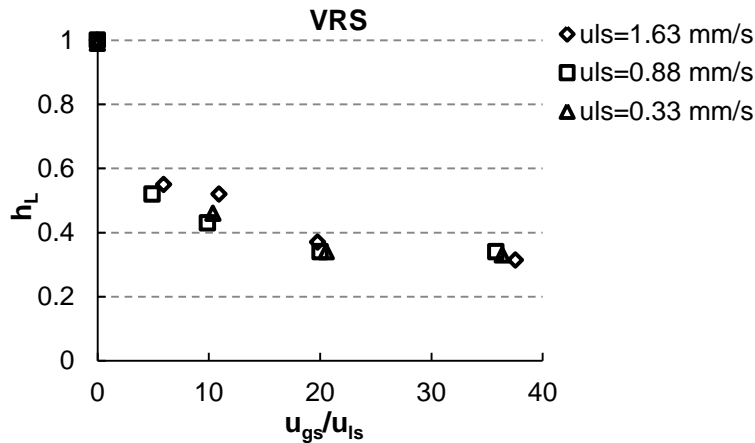
### 3.2.1.2.2 Υγρό παρακράτημα

Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται το υγρό παρακράτημα για τους κατακόρυφους αντιδραστήρες με κυλινδρικά (Σχήμα 3.43) και σφαιρικά (Σχήμα 3.44) σωματίδια, και τον σπειροειδή αντιδραστήρα με σφαιρικά σωματίδια (Σχήμα 3.45). Το πορώδες για τον κάθε αντιδραστήρα που μελετήθηκε προέκυψε από πειράματα ιχνηθεσίας με μονοφασική υγρή ροή,

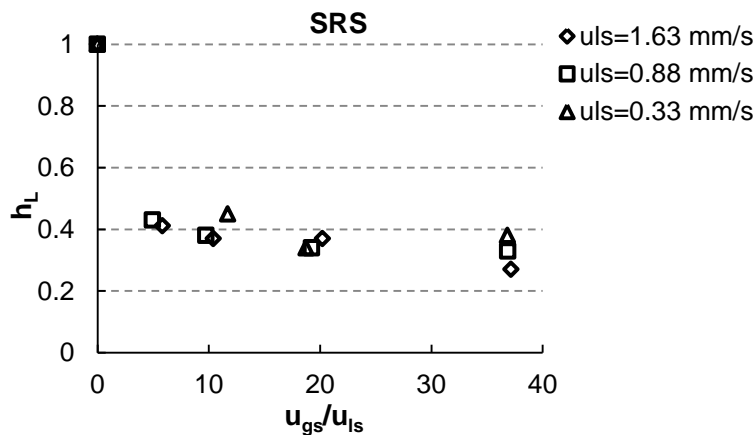
και προσδιορίστηκε 0.45 για τους αντιδραστήρες με σφαιρικά σωματίδια SRS και VRS και 0.51 για τους αντιδραστήρες με κυλινδρικά σωματίδια VRC, SRC και SRC-V.



Σχήμα 3.43. Υγρό παρακράτημα για τον αντιδραστήρα κατακόρυφης διεύθετης με κυλινδρικά σωματίδια VRC. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα.



Σχήμα 3.44. Υγρό παρακράτημα για τον αντιδραστήρα κατακόρυφης διεύθετης με σφαιρικά σωματίδια VRS. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα.



Σχήμα 3.45. Υγρό παρακράτημα για τον αντιδραστήρα σπειροειδούς διεύθετης με σφαιρικά σωματίδια SRS. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα.

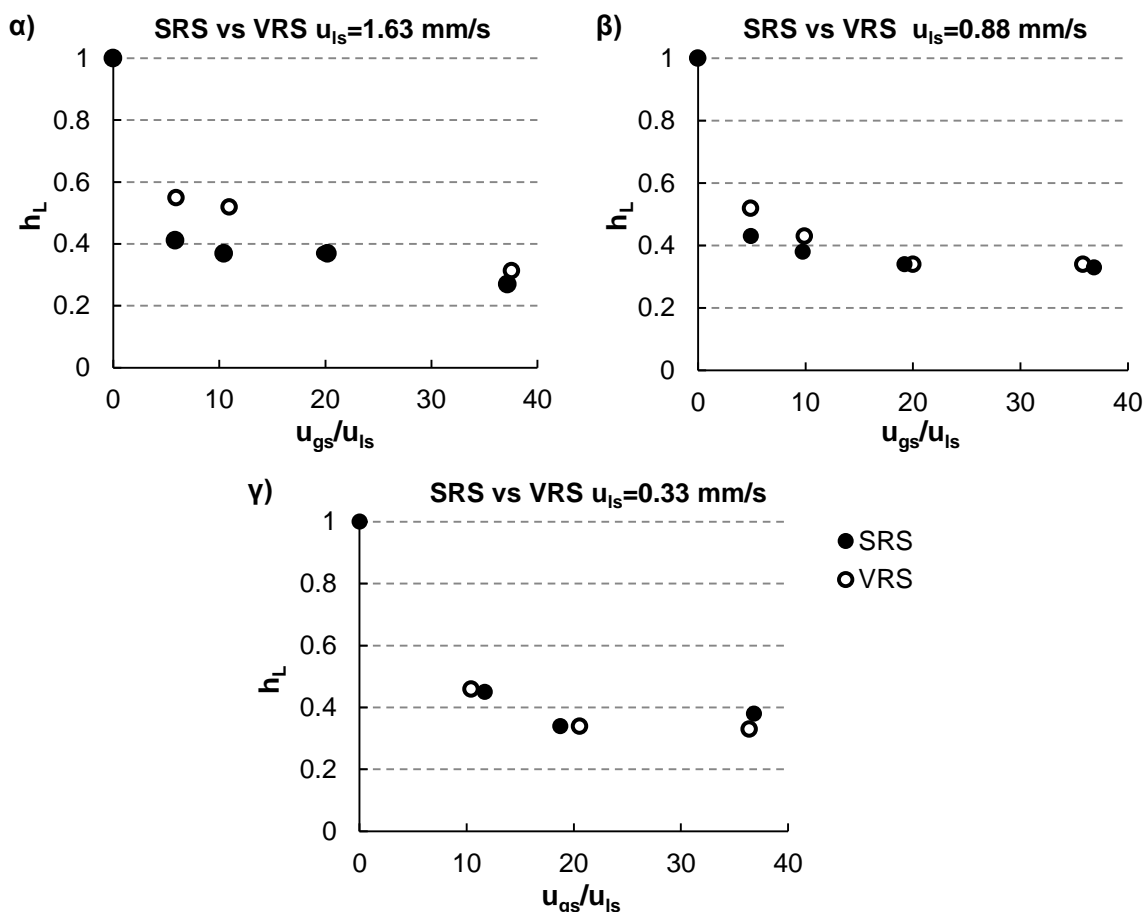
Από τα παραπάνω σχήματα (Σχήμα 3.43, Σχήμα 3.44 και Σχήμα 3.45) παρατηρείται ότι για τα διφασικά πειράματα και για το εξεταζόμενο εύρος των διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής και αέριας φάσης, το υγρό παρακράτημα μειώνεται με τον λόγο διεπιφανειακών ταχυτήτων αέριας προς υγρής φάσης, ενώ η επίδραση της υγρής ταχύτητας είναι πολύ μικρότερη. Η μείωση του υγρού παρακρατήματος με την αέρια παροχή είναι μεγαλύτερη για τους μικρούς λόγους  $u_{gs}/u_{ls}$ ,

ενώ για τους μεγαλύτερους οι διαφορές τείνουν να μηδενιστούν. Το υγρό παρακράτημα σε διφασική ροή για τον αντιδραστήρα SRS προσδιορίστηκε στο εύρος 0.27-0.43, για τον VRS στο εύρος 0.3-0.55, ενώ για τον VRC στο εύρος 0.33-0.5.

Ο μέσος χρόνος παραμονής υπολογίζεται με σαφώς μικρότερο σφάλμα από ότι υπολογίζεται ο αριθμός  $Pe$ , και επομένως ο υπολογισμός του υγρού παρακρατήματος είναι περισσότερο ακριβής και το σφάλμα δεν ξεπερνάει το 7%. Βέβαια πρέπει να τονιστεί ότι στις περιπτώσεις περιοδικής λειτουργίας της ροής με μεταβαλλόμενο υγρό παρακράτημα, το υπολογιζόμενο υγρό παρακράτημα αντιστοιχεί σε ένα μέσο παρακράτημα αναγμένο σε ψευδομόνιμες συνθήκες ροής.

### 3.2.1.2.2.1 Επίδραση διεύθησης αντιδραστήρα στο υγρό παρακράτημα

Στο Σχήμα 3.46 παρουσιάζεται η επίδραση της σπειροειδούς και της κατακόρυφης διεύθησης των αντιδραστήρων με σφαιρικά σωματίδια, στο υγρό παρακράτημα για τις διεπιφανειακές ταχύτητες υγρής και αέριας φάσης που μελετήθηκαν.

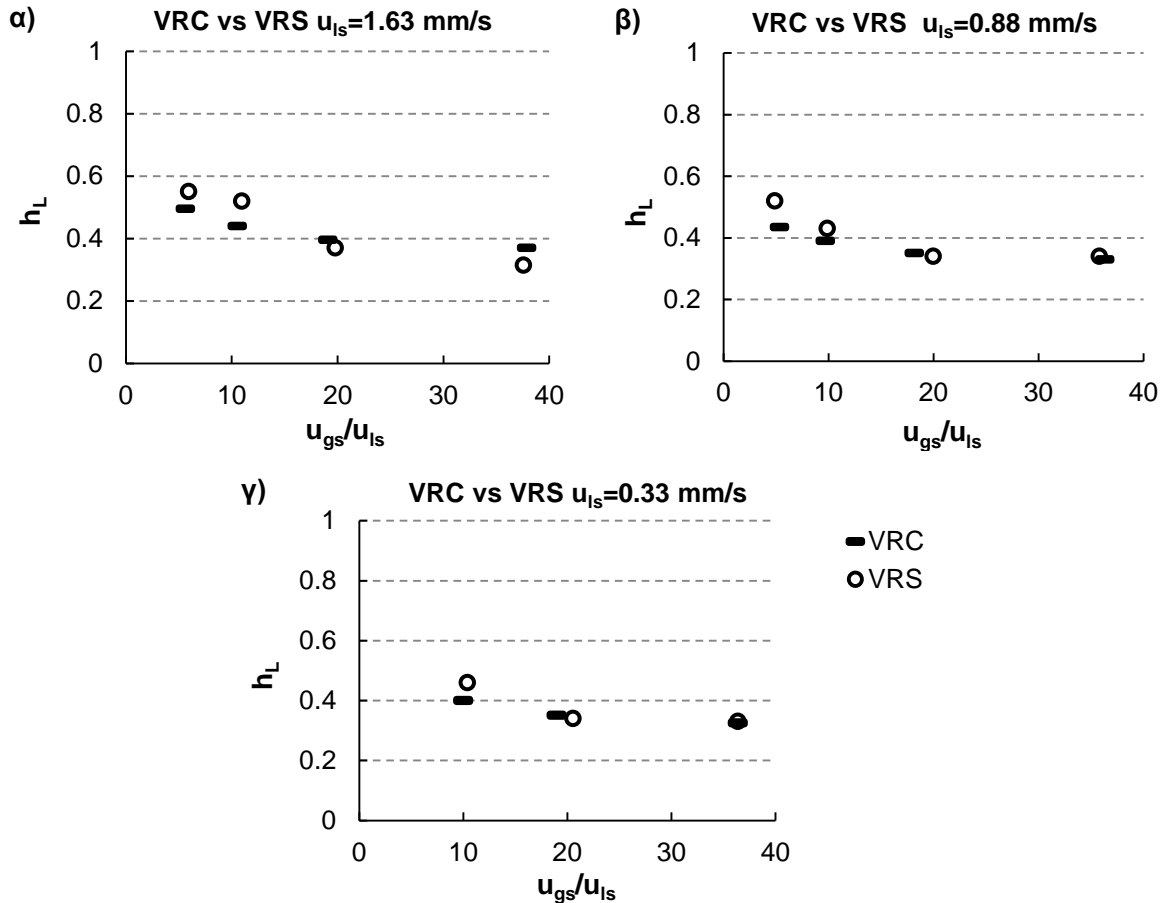


Σχήμα 3.46. Επίδραση της διεύθησης των αντιδραστήρων SRS vs VRS με σφαιρικά σωματίδια στο υγρό παρακράτημα. Διεπιφανειακή ταχύτητα υγρής φάσης α)  $u_{ls}=1.63$  mm/s β)  $u_{ls}=0.88$  mm/s και γ)  $u_{ls}=0.33$  mm/s. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα.

Από το Σχήμα 3.46 παρατηρείται ότι παραπλήσιες τιμές υγρού παρακρατήματος προσδιορίστηκαν για τους αντιδραστήρες σφαιρικών σωματιδίων SRS και VRS ιδιαίτερα σε χαμηλές τιμές παροχής υγρής φάσης. Διαφορές εντοπίστηκαν στην υψηλή υγρή παροχή που μελετήθηκε για τους μικρούς λόγους  $u_{gs}/u_{ls}$ , όπου και το υγρό παρακράτημα για τον κατακόρυφο αντιδραστήρα VRS είναι μεγαλύτερο από εκείνο στον SRS.

### 3.2.1.2.2.2 Επίδραση γεωμετρίας σωματιδίων στο υγρό παρακράτημα

Στο Σχήμα 3.47 παρουσιάζεται η επίδραση της γεωμετρίας των φορτωμένων σωματιδίων στους κατακόρυφους αντιδραστήρες, στο υγρό παρακράτημα για τις διεπιφανειακές ταχύτητες υγρής και αέριας φάσης που μελετήθηκαν.



Σχήμα 3.47. Επίδραση της γεωμετρίας των φορτωμένων σωματιδίων στους κατακόρυφους αντιδραστήρες VRC vs VRS στον υγρό παρακράτημα. Διεπιφανειακή ταχύτητα υγρής φάσης α)  $u_{ls}=1.63$  mm/s β)  $u_{ls}=0.88$  mm/s και γ)  $u_{ls}=0.33$  mm/s. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα.

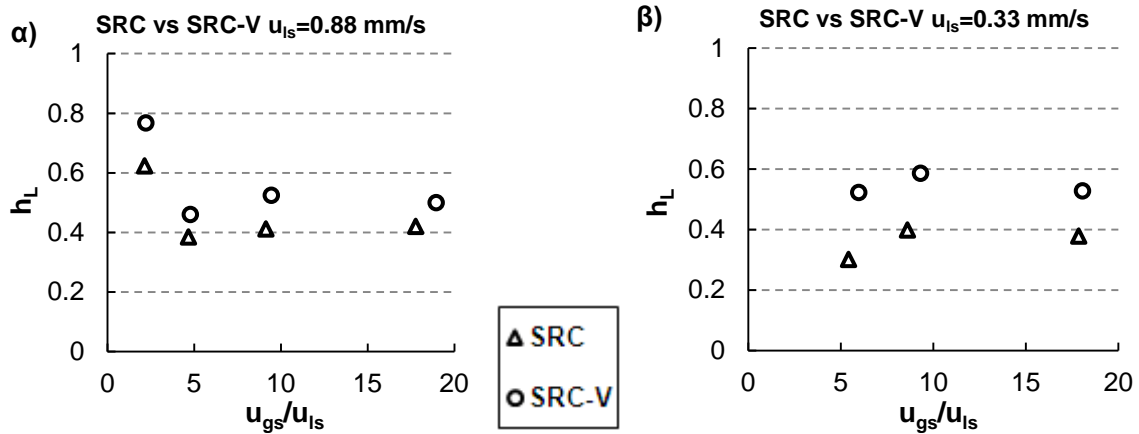
Από το Σχήμα 3.47 παρατηρείται ότι η γεωμετρία των σωματιδίων δεν έχει σημαντική επίδραση στο υγρό παρακράτημα των κατακόρυφων αντιδραστήρων.

### 3.2.1.2.2.3 Επίδραση κενού χώρου στο υγρό παρακράτημα

Για την περίπτωση του σπειροειδούς αντιδραστήρα με τον ενδιάμεσο κενό χώρο SRC-V, για τον υπολογισμό του μέσου χρόνου παραμονής και κατ' αντιστοιχία του υγρού παρακρατήματος που αντιστοιχεί στις κλίνες σωματιδίων εκατέρωθεν του κενού χώρου, από τον υπολογισμένο μέσο χρόνο παραμονής στον αντιδραστήρα αφαιρέθηκε ο χρόνος παραμονής στον κενό χώρο. Ο χρόνος παραμονής στον κενό χώρο δεδομένων των συνθηκών κλειστού δοχείου, αντιστοιχεί στον χρόνο χώρου υπολογισμένου με ταχύτητα ροής ίση με το άθροισμα της αέριας και υγρής διεπιφανειακής ταχύτητας δεδομένης της ροής Taylor σε αυτόν τον χώρο για το εύρος των μελετώμενων ταχυτήτων υγρής και αέριας φάσης.

Στο Σχήμα 3.48 παρουσιάζεται η επίδραση του κενού χώρου ενδιάμεσα στην κλίνη σπειροειδούς αντιδραστήρα κυλινδρικών σωματιδίων.





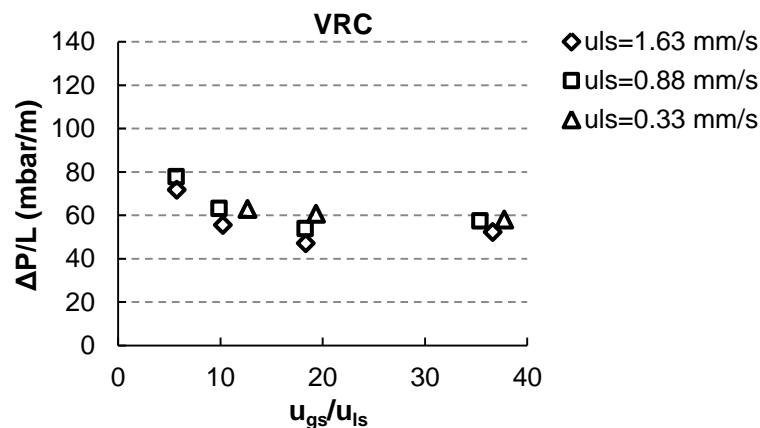
Σχήμα 3.48. Επίδραση κενού ενδιάμεσου όγκου σε κλίνες σπειροειδών αντιδραστήρων με κυλινδρικά σωματίδια SRC vs SRC-V στον υγρό παρακράτημα. Διεπιφανειακή ταχύτητα υγρής φάσης α)  $u_{ls}=0.88$  mm/s και β)  $u_{ls}=0.33$  mm/s. Σύστημα εισαγωγής χωρίς βελόνα.

Παρατηρείται ότι ο κενός χώρος ενδιάμεσα στην κλίνη σωματιδίων αυξάνει το υγρό παρακράτημα των κλινών σωματιδίων εκατέρωθεν του κενού χώρου. Η επίδραση αυτή είναι εντονότερη για μικρή παροχή υγρής φάσης στην οποία ο κενός χώρος αυξάνει το υγρό παρακράτημα έως και 50%.

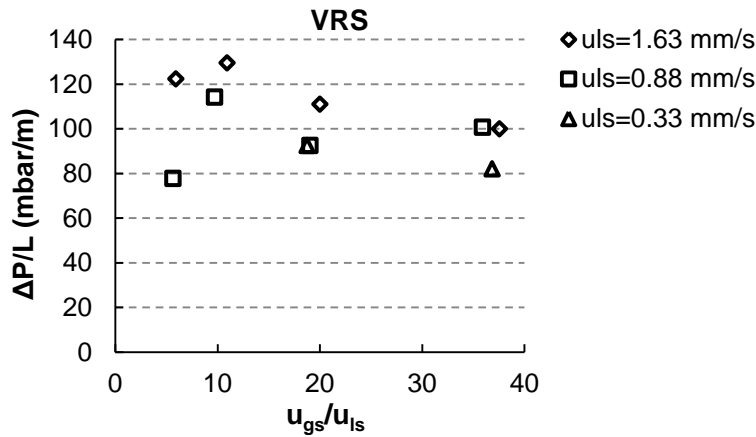
### 3.2.1.2.3 Πτώση πίεσης

Σε περιπτώσεις μικρών λόγων αέριας προς υγρής διεπιφανειακής ταχύτητας 10-20 ιδιαίτερα σε κατακόρυφους αντιδραστήρες με ανωροή, όπου η ροή είναι διακοπτόμενη, η πτώση πίεσης δεν ήταν σταθερή αλλά παρουσίαζε μια περιοδικότητα, κατά την οποία παρουσιαζόταν συνεχής αύξηση της πίεσης στην είσοδο και ξαφνικά απότομη μείωσή της. Η μεταβολή της πίεσης στην είσοδο του αντιδραστήρα κατά αυτές τις συμπίεσεις και αποσυμπίεσεις έφθαναν έως και τα 60 mbar σε μικρούς λόγους, η δε συχνότητα της περιοδικής αυτής λειτουργίας αυξανόταν με τον λόγο αέριας διεπιφανειακής ταχύτητας προς την υγρή διεπιφανειακή ταχύτητα.

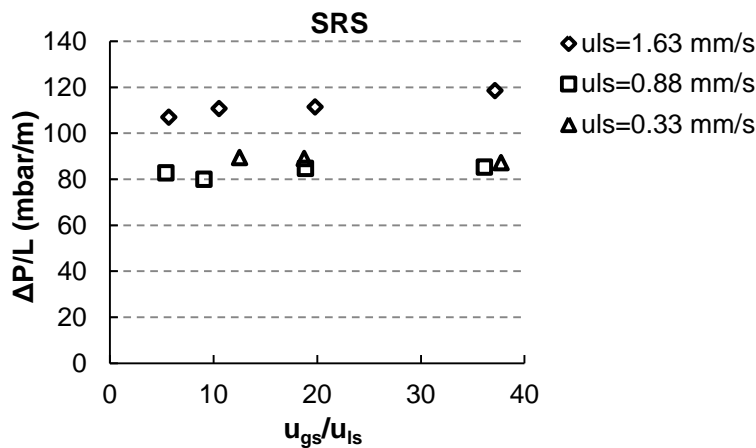
Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζεται η μέση πτώση πίεσης για τους κατακόρυφους αντιδραστήρες με κυλινδρικά (Σχήμα 3.49) και σφαιρικά (Σχήμα 3.50) σωματίδια, και τον σπειροειδή αντιδραστήρα με σφαιρικά σωματίδια (Σχήμα 3.51).



Σχήμα 3.49. Πτώση πίεσης για τον αντιδραστήρα κατακόρυφης διεύθετης με κυλινδρικά σωματίδια VRC. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα.



Σχήμα 3.50. Πτώση πίεσης για τον αντιδραστήρα κατακόρυφης διευθέτησης με σφαιρικά σωματίδια VRS. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα.



Σχήμα 3.51. Πτώση πίεσης για τον αντιδραστήρα σπειροειδούς διευθέτησης με σφαιρικά σωματίδια SRS. Σύστημα εισαγωγής με βελόνα.

Από το Σχήμα 3.49 και το Σχήμα 3.50 παρατηρείται ότι ο κατακόρυφος αντιδραστήρας με κυλινδρικά σωματίδια VRC παρουσιάζει μικρότερη μέση πτώση πίεσης σε σχέση με τον αντίστοιχο φορτωμένο με σφαιρικά σωματίδια VRS. Σύγκριση του σπειροειδούς αντιδραστήρα SRS με τους κατακόρυφους VRC και VRS μπορεί να γίνει μόνο σε υψηλούς λόγους αέριας προς υγρή διεπιφανειακή ταχύτητα όπου η ροή για τους κατακόρυφους δεν είναι διακοπτόμενη αλλά συνεχής. Παρατηρείται ότι για τον σπειροειδή αντιδραστήρα με σφαιρικά σωματίδια (Σχήμα 3.51) η πτώση πίεσης δεν μεταβάλλεται αισθητά με την ταχύτητα της αέριας φάσης.

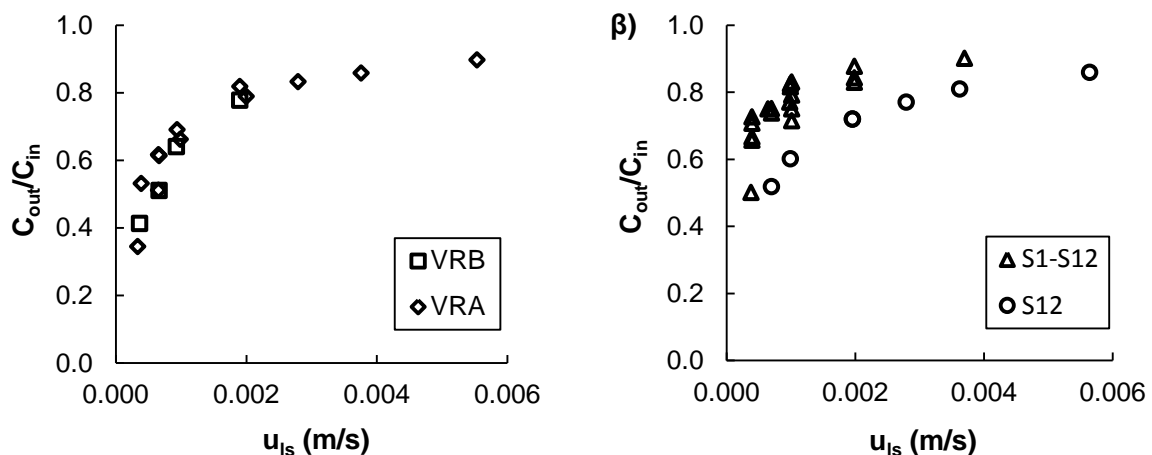
### 3.2.2 ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ ΥΓΡΟΥ-ΣΤΕΡΕΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΣΕΙΡΙΑΚΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕ ΨΥΧΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ

Η έκταση των περιορισμών στην μεταφορά μάζας υγρού-στερεού για τους αντιδραστήρες σειριακών σωματιδίων σε κατακόρυφη και σπειροειδή διαμόρφωση εξετάστηκε με ψυχρά πειράματα. Οι περιορισμοί εκφράζονται με συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού οι οποίοι υπολογίστηκαν από πειραματικά δεδομένα εφαρμόζοντας την τεχνική της ελεγχόμενης με διάχυση διάλυσης σωματιδίων χαλκού σε αραιό οξινισμένο υδατικό διάλυμα διχρωμικού καλίου. Επίσης διενεργήθηκαν υπολογισμοί υπολογιστικής ρευστοδυναμικής (CFD) με υγρή μονοφασική ροή για την επιβεβαίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων και την μελέτη της επίδρασης της διεύθυνσης των σωματιδίων εντός του αντιδραστήρα στον συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού.

#### 3.2.2.1 Συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού για μονοφασική ροή

Οι σχετικές τιμές συγκεντρώσεων εξόδου των διχρωμικών ιόντων εκφρασμένες ως προς την συγκέντρωση εισόδου, που προέκυψαν από τα πειράματα με υγρή μονοφασική ροή με τους κατακόρυφους αντιδραστήρες παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.52α, για τα δύο συνολικά μήκη αντιδραστήρων 30 cm και 6 cm και σε όλο το εύρος των μελετώμενων τιμών υγρής διεπιφανειακής ταχύτητας. Το συνολικό μήκος του τμήματος με χάλκινα σωματίδια ήταν 3 cm. Χρησιμοποιήθηκαν δέκα συνολικά κατακόρυφοι αντιδραστήρες σειριακών σωματιδίων, φορτωμένοι με φρέσκα χάλκινα σωματίδια.

Οι αντίστοιχες τιμές των σχετικών συγκεντρώσεων εξόδου των διχρωμικών ιόντων που προέκυψαν με τους σπειροειδείς αντιδραστήρες παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.52β. Όλα τα πειραματικά δεδομένα για την σπειροειδή διαμόρφωση προέκυψαν από πειράματα με 12 συνολικά κλίνες φορτωμένες με φρέσκα χάλκινα σωματίδια.



Σχήμα 3.52. Μεταβολή της σχετικής συγκεντρώσης διχρωμικών ιόντων στην έξοδο με την διεπιφανειακή ταχύτητα του υγρού. Μονοφασική ροή. α) Κατακόρυφη διαμόρφωση β) Σπειροειδής διαμόρφωση.

Στο Σχήμα 3.52α παρατηρείται ότι σχεδόν ίδιες συγκεντρώσεις διχρωμικών ιόντων στην έξοδο προέκυψαν και για τα δύο συνολικά μήκη των κατακόρυφων αντιδραστήρων. Αυτό δείχνει ότι τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας υγρού στερεού γύρω από τα από χάλκινα σωματίδια δεν επηρεάζεται από το συνολικό μήκος του αντιδραστήρα καθώς τα ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά παραμένουν ίδια.

Από το Σχήμα 3.52β παρατηρείται ότι έντεκα (S1-S11) από τις δώδεκα σπειροειδείς κλίνες έχουν ίδια συμπεριφορά και απόδοση, όμως η μια κλίνη (S12) φορτωμένη με καμπυλωτά

σωματίδια χαλκού αποκλίνει δίνοντας μεγαλύτερη κατανάλωση διχρωμικών ιόντων, υποδεικνύοντας μεγαλύτερους συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού για την σπειροειδή κλίνη S12.

Για τα πειράματα μονοφασικής υγρής ροής, η ροή είναι στρωτή σε όλο το εύρος των διεπιφανειακών ταχυτήτων που μελετήθηκαν, Ωστόσο, για την μονοδιάστατη προσομοίωση του συστήματος, η οποία μπορεί να εφαρμοστεί αποδοτικά σε ετερογενείς καταλυτικές διεργασίες, οι αποκλίσεις της ροής της υγρής φάσης από την εμβολική ροή μπορούν να περιγραφούν με την αξονική διασπορά και να συνδυαστούν με την μεταφορά μάζας μέσω μιας διεπιφανείας υγρού στερεού. Επομένως, στο ισοζύγιο μάζας για τα διχρωμικά ιόντα στην συνεχή υγρή φάση λαμβάνεται υπ' όψιν η μεταφορά των ιόντων από την κύρια μάζα του υγρού στην στερεή επιφάνεια με χρήση του συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού και η απόκλιση από την εμβολική ροή με χρήση του όρου αξονικής διασποράς.

Η αναλυτική λύση που δίνεται από τους Wehner and Wilhelm για πρώτης τάξης κινητικές (Levenspiel (1999)) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των συντελεστών μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού :

$$\frac{C_{out}}{C_{in}} = \frac{4 \cdot A \cdot \exp\left(\frac{1}{2} \cdot Pe\right)}{(1+A)^2 \cdot \exp\left(\frac{A}{2} \cdot Pe\right) - (1-A)^2 \cdot \exp\left(-\frac{A}{2} \cdot Pe\right)} \quad (3-36.1)$$

$$A = \sqrt{1 + \frac{4 \cdot (k_{ls} \cdot a_{ls}) \cdot \tau}{Pe}} \quad (3-36.2)$$

Οι αριθμοί Pe που αντιστοιχούν στο μήκος του τμήματος με χάλκινα σωματίδια, ενεργού για μεταφορά μάζας, υπολογίστηκαν από υπάρχοντα δημοσιευμένα δεδομένα για αυτό το σύστημα (Kallinikos and Parayannakos (2007b)). Το πειραματικό σφάλμα εκτίμησης για τους συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού στη μονοφασική ροή με στάθμη σημαντικότητας 95% υπολογίστηκε ίσο με  $\pm 15\%$ .

Οι υπολογιζόμενοι συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού της μονοφασικής ροής για κάθε διαμόρφωση αντιδραστήρα σπειροειδή και κατακόρυφη συσχετίστηκαν με την διεπιφανειακή ταχύτητα της υγρής φάσης σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση :

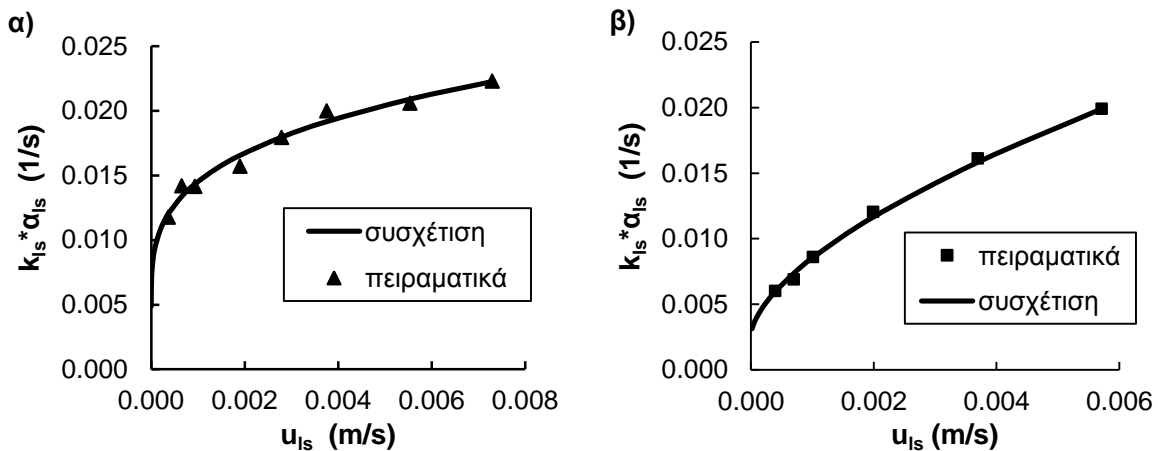
$$k_{ls} \cdot a_{ls} = c_3 + c_1 \cdot u_{ls}^2 \quad (3-37)$$

Θεωρήθηκαν μέσες τιμές του συντελεστή μεταφοράς μάζας για κάθε ταχύτητα υγρής φάσης. Για την σπειροειδή διαμόρφωση χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από τις κλίνες S1-S12, ενώ τα δεδομένα της κλίνης S12 δεν συμπεριλήφθηκαν. Οι εκτιμώμενοι συντελεστές  $c_1$ ,  $c_2$  και  $c_3$ , όπως επίσης και οι συντελεστές συσχέτισης  $R^2$  της προσαρμογής παρατίθενται και για τις δύο διευθετίσεις σπειροειδή και κατακόρυφη του αντιδραστήρα στον Πίνακα 3.7.

Πίνακας 3.7. Εκτιμώμενες τιμές σταθερών και συντελεστής συσχέτισης  $R^2$  για την συσχέτιση του συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού με την διεπιφανειακή ταχύτητα της υγρής φάσης (εξίσωση (3-37)). Μονοφασική ροή.

Διαμόρφωση	$c_3$	$c_1$	$c_2$	$R^2$
Κατακόρυφη	$4.70 \times 10^{-3}$	$7.40 \times 10^{-2}$	0.292	0.976
Σπειροειδής	$2.83 \times 10^{-3}$	0.426	0.613	0.997

Οι πειραματικά υπολογιζόμενες και οι προβλεπόμενες από την συσχέτιση τιμές του συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού για τη μονοφασική ροή στο μελετώμενο εύρος των διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής φάσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.53 και για τις δύο διαμορφώσεις αντιδραστήρα σπειροειδή και κατακόρυφη.



Σχήμα 3.53. Σύγκριση πειραματικά υπολογιζόμενων τιμών συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού με αντίστοιχες προβλεπόμενες από την συσχέτιση. Μονοφασική ροή. α) Κατακόρυφη διαμόρφωση. β) Σπειροειδής διαμόρφωση.

Οι μονοφασικοί συντελεστές μεταφοράς μάζας σε όλο το εύρος των μελετώμενων τιμών υγρής διεπιφανειακής ταχύτητας είναι υψηλότεροι για τους κατακόρυφους αντιδραστήρες σε σύγκριση με τους σπειροειδείς. Οι διαφορές τους είναι μεγαλύτερες σε χαμηλές ταχύτητες υγρού, ενώ με αύξηση της διεπιφανειακής ταχύτητας υγρού οι διαφορές γίνονται μικρότερες.

Η αύξηση της διεπιφανειακής ταχύτητας του υγρού ενισχύει την μεταφορά μάζας υγρού-στερεού. Δεδομένου ότι κατά τα πειράματα με μονοφασική υγρή ροή τα σωματίδια είναι πλήρως διαβρεγμένα με υγρό σε όλο το εύρος των διεπιφανειακών ταχυτήτων, αυτή η ενίσχυση αποδίδεται στην μείωση του πάχους του υγρού φιλμ που αντιστοιχεί στην ζώνη διάχυσης που περιβάλλει τα στερεά σωματίδια.

Οι αντίστοιχες συσχετίσεις που περιλαμβάνουν αδιάστατους αριθμούς Sherwood και Reynolds για την σπειροειδή και την κατακόρυφη διαμόρφωση δίνονται από τις εξισώσεις (3-38) και (3-39) αντίστοιχα. Αυτές οι εξισώσεις έχουν προκύψει από μετασχηματισμό των συσχετίσεων του συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού με την διεπιφανειακή ταχύτητα του υγρού (εξίσωση (3-37)).

$$Sh_{\text{single,spiral}} = 2.06 + 0.381 \cdot Re_L^{0.614} \cdot Sc_L^{1/3} \quad (3-38)$$

$$Sh_{\text{single,vertical}} = 3.418 + 0.708 \cdot Re_L^{0.292} \cdot Sc_L^{1/3} \quad (3-39)$$

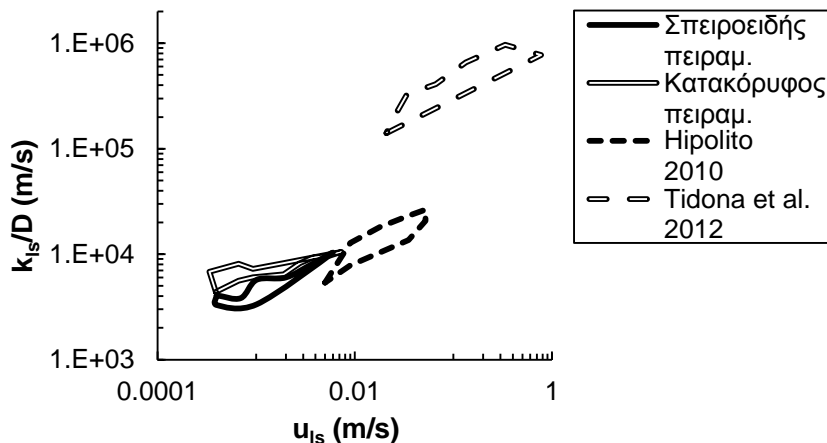
Άλλες μελέτες εκτίμησης συντελεστών μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού  $k_{1s}$  με το ίδιο ή παρόμοιο σύστημα σωματιδίων-αντιδραστήρα και μέσα στο ίδιο εύρος ταχυτήτων υγρής φάσης δεν υπάρχουν στην βιβλιογραφία. Λίγα αποτελέσματα μπορούν να αναφερθούν με συστήματα που έχουν κάποιες ομοιότητες με το δικό μας, αλλά αναφέρονται σε διαφορετικά εύρη διεπιφανειακών ταχυτήτων. Η Hipolito (2010) προσδιόρισε τους συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού χρησιμοποιώντας την τεχνική φυσικής διάλυσης σφαιρικών σωματιδίων β-ναφθόλης από οργανική φάση σε τετραγωνικής διατομής οριζόντιο κανάλι με λόγο υδραυλικής διαμέτρου προς μέση διάμετρο σωματιδίου 1.1-1.7 και προτείνει συσχέτιση για την εκτίμηση συντελεστών μεταφοράς μάζας για εύρος διεπιφανειακών ταχυτήτων  $1.7 \times 10^{-3}$ – $5.2 \times 10^{-2}$  m/s. Εφαρμόζοντας την προτεινόμενη συσχέτιση στο δικό μας σύστημα σε όλο το

εύρος των διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρού της δικής μας μελέτης, υπολογίζεται μέγιστη απόκλιση  $\pm 25\%$  από τις πειραματικές τιμές.

Οι Tidona et. al. (2012) εφήρμοσαν την τεχνική διάλυσης χάλκινων σωματιδίων για τον προσδιορισμό των συντελεστών μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού σε τετραγωνικής και κυκλικής διατομής οριζόντιες μικρο-κλίνες πολύ μικρών σφαιρικών σωματιδίων (διαμέτρου 75–149  $\mu\text{m}$ ), με λόγο διαμέτρων αντιδραστήρα προς σωματίδιο από 4 έως 24.4, πολύ μεγαλύτερο από την δική μας μελέτη. Οι προβλέψεις των συντελεστών μεταφοράς μάζας υγρού στερεού εφαρμόζοντας την προτεινόμενη από αυτούς συσχέτιση είναι 2-4 φορές υψηλότερες από τις πειραματικά προσδιοριζόμενες τιμές στο δικό μας σύστημα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στους διαφορετικούς λόγους διαμέτρων αντιδραστήρα προς σωματίδιο των δύο συστημάτων αλλά και στις μεγαλύτερες, κατά 1-2 τάξεις μεγέθους, διεπιφανειακές ταχύτητες υγρού ( $3 \times 10^{-2}$ – $3 \times 10^{-1}$  m/s) που μελέτησαν οι Tidona et. al. (2012). Βέβαια η εγκυρότητα της προέκτασης των συσχετίσεων σε πολύ μικρότερες τιμές ταχυτήτων από αυτές που έχουν προκύψει είναι αμφίβολη.

Στο Σχήμα 3.54 οι τιμές των συντελεστών μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού για μονοφασική ροή διαιρεμένοι με την διαχυτότητα για το εκάστοτε μελετώμενο σύστημα, στα εύρη διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής φάσης που εξετάστηκαν σε κάθε μια από τις δημοσιευμένες εργασίες που προαναφέρθηκαν. Επίσης παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα αυτής της διατριβής.

Ο λόγος  $k_{is}/D$  αντιστοιχεί στο αντίστροφο του πάχους του υγρού φιλμ που περιβάλλει τα σωματίδια στην διεπιφάνεια υγρού-στερεού αν θεωρηθεί ότι  $k_{is}=D/l$ . Ο λόγος αυτός χρησιμοποιήθηκε για ποιοτικότερη σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων ώστε αυτά να μην επηρεάζονται από την επίδραση της διαφορετικής μεθόδου που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό τους.

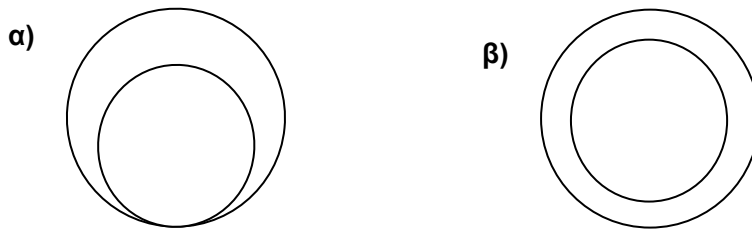


Σχήμα 3.54. Τιμές  $k_{is}/D$  στα εύρη διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής φάσης που δίνονται για το εκάστοτε μελετώμενο σύστημα στις δημοσιευμένες εργασίες και σε αυτήν την διατριβή. Μονοφασική ροή.

### 3.2.2.2 CFD υπολογισμοί για την υγρή μονοφασική ροή

Τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού για την υγρή μονοφασική ροή στους αντιδραστήρες σειριακών σωματιδίων μελετήθηκε επίσης με μοντέλα υπολογιστικής ρευστοδυναμικής (CFD) χρησιμοποιώντας το εμπορικό πακέτο Comsol Multiphysics. Το μοντέλο υπολογιστικής ρευστοδυναμικής (CFD) ενσωματώνει την μεταφορά ορμής και την μεταφορά μάζας για τα διχρωμικά ιόντα μέσα από τον κενό όγκο του αντιδραστήρα.

Για την γεωμετρική απεικόνιση της κλίσης των σωματιδίων κατά τους υπολογισμούς με υπολογιστική ρευστοδυναμική, θεωρήθηκαν δύο ακραίες περιπτώσεις (Σχήμα 3.55) ως προς την διεύθυνση των χάλκινων σωματιδίων στην κλίνη. Στην μία διεύθυνση, η οποία σύμφωνα με τις οπτικές μας παρατηρήσεις είναι και η πιο πιθανή για κοντά ευθύγραμμα σωματίδια σε οριζόντια και σπειροειδή διαμόρφωση, τα σωματίδια χαλκού ακουμπούν καθ'όλο το μήκος τους το εσωτερικό τοίχωμα του αντιδραστήρα κατά μήκος μιας γενέτειρας (PT διεύθυνση). Στην δεύτερη περίπτωση θεωρείται ότι τα σωματίδια χαλκού διευθετούνται ομόκεντρα κατά μήκος του άξονα του αντιδραστήρα όντας σε ίση απόσταση από τα τοιχώματα του αντιδραστήρα (PA διεύθυνση). Παρά το γεγονός ότι η δεύτερη περίπτωση γεωμετρικής διεύθυνσης δεν είναι εύκολα εφικτή, επιλέχθηκε ως μια ακραία περίπτωση για να ερευνηθεί η δυναμική για την ανάπτυξη τέτοιας διεύθυνσης. Στις δύο περιπτώσεις τα σωματίδια θεωρήθηκαν σε ευθύγραμμη διεύθυνση σχηματίζοντας μια κλίνη από σωματίδια σε σειρά.



Σχήμα 3.55. Διατομή του αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων για τις δυο θεωρούμενες διευθετήσεις των σωματιδίων χαλκού στην κλίνη. α) Τα σωματίδια αγγίζουν το εσωτερικό τοίχωμα του αντιδραστήρα κατά μήκος μιας γενέτειρας (PT). β) Τα σωματίδια είναι τοποθετημένα ομόκεντρα κατά μήκος του κεντρικού άξονα του αντιδραστήρα (PA).

Για την PT διεύθυνση, απαιτείται τρισδιάστατη γεωμετρία για το μοντέλο υπολογιστικής ρευστοδυναμικής. Η ύπαρξη άξονα συμμετρίας δίνει τη δυνατότητα προσομοίωσης του μισού όγκου του αντιδραστήρα. Στην περίπτωση της PA διεύθυνσης, η αξονική συμμετρία επιτρέπει την απεικόνιση με δισδιάστατη γεωμετρία. Στην περίπτωση του σπειροειδούς αντιδραστήρα δεδομένου ότι το μήκος του ενεργού για μεταφορά μάζας τμήματος με τα χάλκινα σωματίδια αντιστοιχούσε στο  $\frac{1}{4}$  της σπείρας του προσομοιώθηκε ως ευθύγραμμο.

Για την μεταφορά ορμής, οι εξισώσεις Navier Stokes για ασυμπύεστη ροή (εξισώσεις (3-40.1)-(3-40.2)) εφαρμόστηκαν για να περιγράψουν την στρωτή ροή μέσα από τον κενό όγκο του αντιδραστήρα. Σε ότι αφορά τις συνοριακές συνθήκες, η συνθήκη της μη ολίσθησης ( $\mathbf{u} = \mathbf{0}$ ), τέθηκε στο τοίχωμα του αντιδραστήρα και στην επιφάνεια των σωματιδίων. Στρωτή και ανεπτυγμένη θεωρήθηκε η ροή στην είσοδο με ταχύτητα ρευστού ίση με την πραγματική ταχύτητά του, ενώ η έξοδος θεωρήθηκε χωρίς ιξώδεις διατμήσεις και με πίεση ατμοσφαιρική ( $\mu_1(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T)\mathbf{n} = 0$ ,  $p=1 \text{ atm}$ ). Δεδομένου ότι στη κατακόρυφη διαμόρφωση το υγρό τροφοδοτούνταν με ανωροή, η δύναμη της βαρύτητας αντίθετα από την κατεύθυνση της ροής λήφθηκε υπ' όψιν.

$$\rho_1 \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \mu_1(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T)] + \mathbf{F} \quad (3-40.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (3-40.2)$$

Το μοντέλο αγωγής και συναγωγής σύμφωνα με το νόμο το Fick (εξίσωση (3-41)) χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει την μεταφορά μάζας των διχρωμικών ιόντων, δεδομένου ότι το διάλυμα ήταν αραιό ως προς τα διχρωμικά ιόντα. Θεωρώντας ότι η αναγωγή των διχρωμικών ιόντων είναι ακαριαία στην επιφάνεια των χάλκινων σωματιδίων, η συνοριακή συνθήκη της μηδενικής συγκέντρωσης των διχρωμικών ιόντων τέθηκε στην επιφάνεια των σωματιδίων χαλκού. Η σύσταση της τροφοδοσίας τέθηκε ως συνοριακή συνθήκη στην είσοδο της γεωμετρίας, ενώ μηδενική ροή μάζας λόγω διάχυσης ( $\mathbf{n} \cdot (-D\nabla C) = 0$ ) τέθηκε στην έξοδο.

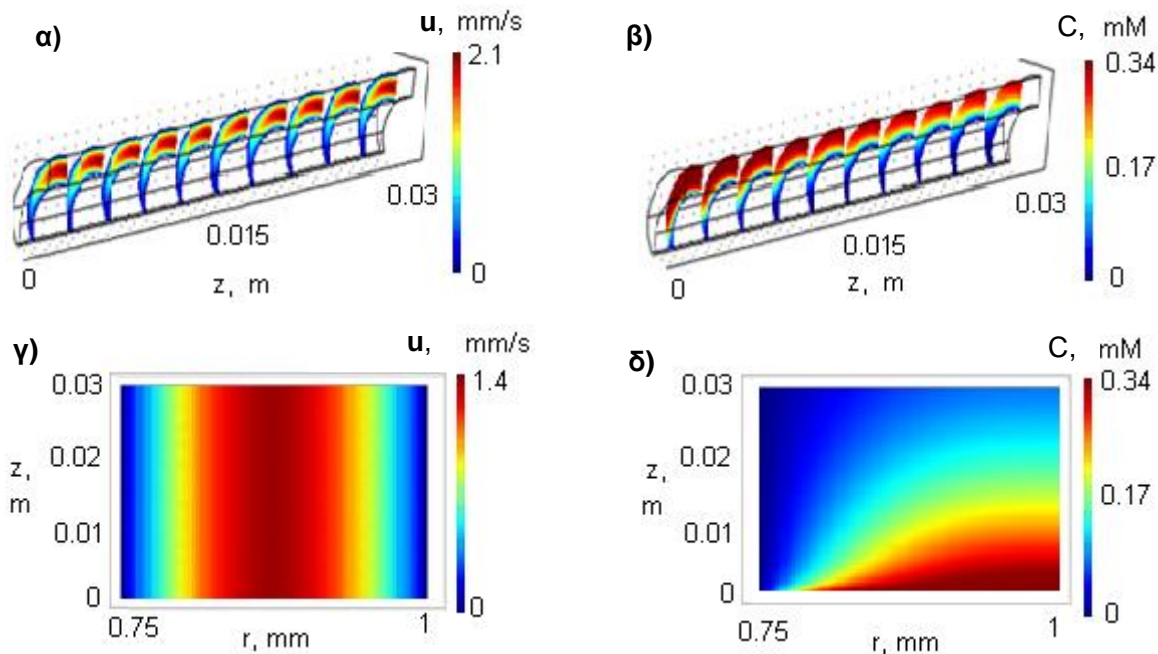
Στους άξονες συμμετρίας τέθηκε η συνθήκη συμμετρικών συνόρων ( $-D\nabla C + \mathbf{c}\mathbf{u} = \mathbf{N}$ ,  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{N} = \mathbf{0}$ ).

$$\nabla \cdot (-D\nabla C) = -\mathbf{u} \cdot \nabla C \quad (3-41)$$

Η πυκνότητα της υγρής φάσης θεωρήθηκε  $\rho_l=1064 \text{ Kg/m}^3$ , το δυναμικό ιξώδες  $\mu_l=1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , και ο συντελεστής διάχυσης των διχρωμικών ιόντων  $1.375 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  (Gruber and Melin (2003)).

Η μεταφορά ορμής και η μεταφορά μάζας επιλύθηκαν ανεξάρτητα και διαδοχικά. Πρώτα επιλύθηκε η μεταφορά στην ορμή και με το πεδίο ταχύτητας που υπολογίστηκε επιλύθηκε ακολούθως η μεταφορά μάζας.

Στο Σχήμα 3.56, παρουσιάζονται το πεδίο ταχυτήτων και το προφίλ της συγκέντρωσης των διχρωμικών ιόντων κατά μήκος της κλίσης σειριακών σωματιδίων και για τις δύο μελετώμενες διευθετήσεις σωματιδίων PA και PT, για διεπιφανειακή ταχύτητα υγρού  $u_{ls}=3.9 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ . Το μπλε χρώμα συμβολίζει μηδενικές τιμές και το κόκκινο υψηλές τιμές των μεταβλητών.



Σχήμα 3.56. α) Πεδίο ταχύτητας και β) Κατανομές συγκέντρωσης κατά μήκος του αντιδραστήρα, για την PT διεύθυνση. γ) Πεδίο ταχύτητας και δ) Προφίλ συγκέντρωσης κατά μήκος του αντιδραστήρα, για την PA διεύθυνση. Διεπιφανειακή ταχύτητα υγρού  $u_{ls}=3.9 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ .

Οι πειραματικά υπολογιζόμενες τιμές συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού για τον σπειροειδή αντιδραστήρα καθώς και οι τιμές που προέκυψαν από το μοντέλο υπολογιστικής ρευστοδυναμικής (CFD) και για τις δυο περιπτώσεις διευθέτησης των σωματιδίων (PT και PA), παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.57α. Και στην περίπτωση του μοντέλου υπολογιστικής ρευστοδυναμικής οι εξισώσεις (3-36.1)-(3-36.2) χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του φαινομένου συντελεστή μεταφοράς μάζας με χρήση της μέσης συγκέντρωσης διχρωμικών ιόντων στην εγκάρσια διατομή της εξόδου.

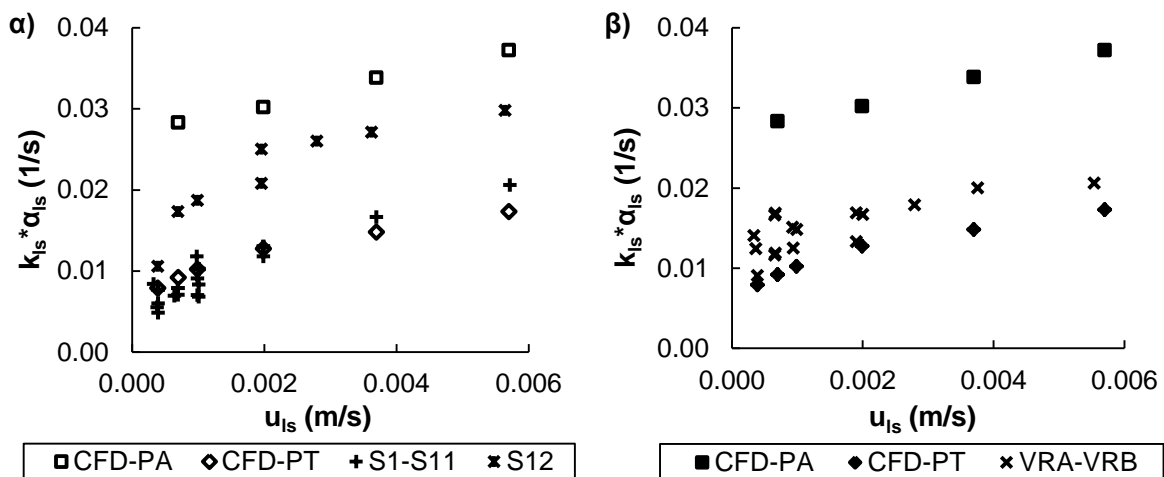
Σε ότι αφορά τη σπειροειδή διαμόρφωση στις 11 από τις 12 μελετώμενες κλίμες οι πειραματικές τιμές του συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού προσεγγίζονται ικανοποιητικά από τους υπολογισμούς υπολογιστικής ρευστοδυναμικής (CFD) που έγιναν με την PT διεύθυνση όπου τα σωματίδια αγγίζουν καθ' όλο το μήκος τους το εσωτερικό τοίχωμα του αντιδραστήρα. Αυτή είναι και η πραγματική διευθέτηση για την σπειροειδή διαμόρφωση που παρατηρήθηκε οπτικά κατά την διάρκεια των πειραμάτων.



Ο συντελεστής μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού είναι μεγαλύτερος στην περίπτωση της PA διευθέτησης στην οποία τα σωματίδια τοποθετούνται ομόκεντρα κατά μήκος του άξονα του αντιδραστήρα. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τα προφίλ της ταχύτητας που προέκυψαν για τις δύο διευθετήσεις και παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.56α,β. Για την PT διευθέτηση όπου τα σωματίδια εφάπτονται σε όλο το μήκος τους με το εσωτερικό τοίχωμα του αντιδραστήρα, κοντά στο σημείο επαφής των σωματιδίων με το τοίχωμα του αντιδραστήρα υπάρχει μια περιοχή πολύ χαμηλών ταχυτήτων. Σε αυτή την περιοχή όπου περιέχεται στάσιμο υγρό λαμβάνει χώρα διάχυση, και επομένως μειώνεται η επιφάνεια των σωματιδίων που βρίσκεται σε επαφή με κινούμενο υγρό για γρήγορη μεταφορά μάζας υγρού-στερεού οδηγώντας σε μικρότερους συνολικούς συντελεστές μεταφοράς.

Οι υψηλότερες τιμές συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού που υπολογίστηκαν από τα πειραματικά δεδομένα με την σπειροειδή κλίνη S12 αποδίδεται στη θέση των σωματιδίων στον αντιδραστήρα, κατά την οποία το καμπυλωτό τμήμα στο μέσο τους ακουμπούσε στο τοίχωμα του αντιδραστήρα ενώ τα άκρα τους ήταν κοντύτερα στον άξονα του αντιδραστήρα, και επομένως μόνο ένα μικρό τμήμα εφάπτόταν στο τοίχωμα του αντιδραστήρα.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το μοντέλο υπολογιστικής ρευστοδυναμικής για την μονοφασική υγρή ροή με ανωροή σε κατακόρυφη διαμόρφωση και για τις δυο μελετώμενες διευθετήσεις σωματιδίων PA και PT είναι ίδια, δείχνοντας ότι η επίδραση της βαρύτητας είναι αμελητέα. Οι τιμές του φαινομένου συντελεστή μεταφοράς μάζας για την κατακόρυφη διαμόρφωση που προέκυψαν από το μοντέλο υπολογιστικής ρευστοδυναμικής παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.57β μαζί με τις πειραματικά υπολογιζόμενες τιμές.



Σχήμα 3.57. Συντελεστής μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού ως προς την υγρή διεπιφανειακή ταχύτητα. α) Πειραματικά αποτελέσματα από μονοφασική ροή και CFD υπολογισμοί για τις σπειροειδείς κλίνες. β) Πειραματικά αποτελέσματα από μονοφασική ροή και CFD υπολογισμοί για τις κατακόρυφες κλίνες.

Οι πειραματικά υπολογιζόμενοι συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού για όλες τις κλίνες που εξετάστηκαν σε κατακόρυφη διαμόρφωση βρίσκονται μεταξύ των υπολογιζόμενων τιμών από το μοντέλο υπολογιστικής ρευστοδυναμικής για τις δυο μελετώμενες διευθετήσεις σωματιδίων PT και PA. Στους κατακόρυφους αντιδραστήρες τα σωματίδια δεν μπορούν να διευθετηθούν σε ευθεία κατακόρυφη γραμμή, αλλά αποκλίνουν λόγω βαρύτητας. Με αυτό τον τρόπο σχηματίζεται μια περιοχή στάσιμου υγρού κοντά στο σημείο επαφής των σωματιδίων με το τοίχωμα. Για αυτόν τον λόγο τα πειραματικά αποτελέσματα είναι πιο κοντά στα αποτελέσματα του μοντέλου υπολογιστικής ρευστοδυναμικής όπου τα σωματίδια που εφάπτονται σε όλο το μήκος τους με το εσωτερικό τοίχωμα του αντιδραστήρα.

Η ευθυγράμμιση των στερεών σωματιδίων ομόκεντρα κατά μήκος του άξονα του αντιδραστήρα θα έχει ως αποτέλεσμα 2-2.5 φορές υψηλότερους συντελεστές μεταφοράς

μάζας αλλά η επίτευξη μιας τέτοιας δομής απαιτεί περαιτέρω μελέτη και έρευνα.

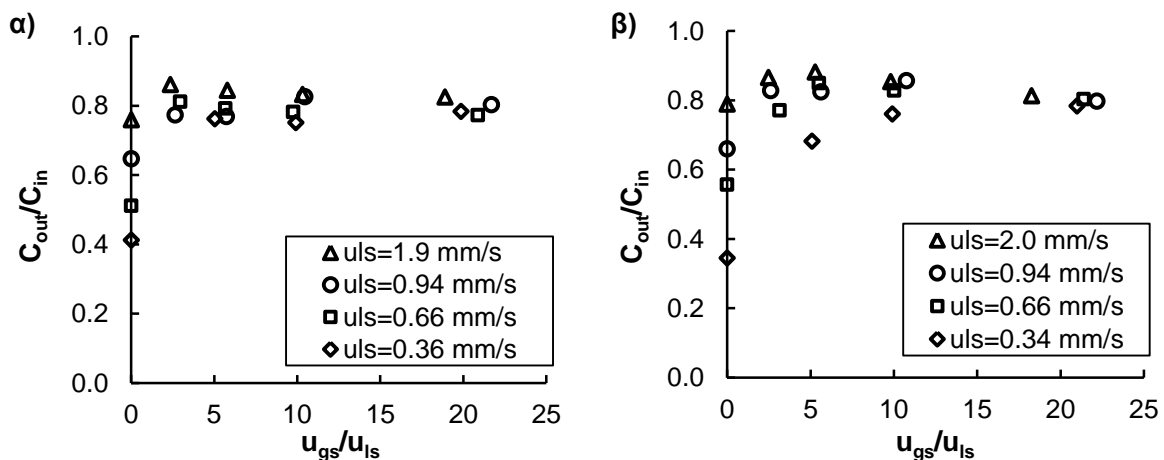
### 3.2.2.3 Συντελεστής μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού για διφασική ροή

Πειράματα με διφασική ροή υγρού και αερίου διεξήχθησαν στις κατακόρυφες και σπειροειδείς κλίνες. Τα πρότυπα ροής στις δυο διαφορετικές διαμορφώσεις αντιδραστήρων σειριακών σωματιδίων και στα εύρη των διεπιφανειακών ταχυτήτων που μελετήθηκαν ήταν παρόμοια. Και στους δυο αντιδραστήρες η υγρή φάση ήταν συνεχής. Στις σπειροειδείς κλίνες, το υγρό ρέει στο κατώτερο κομμάτι του αντιδραστήρα καλύπτοντας την μεγαλύτερη επιφάνεια του σωματιδίου ενώ κατά περιόδους δημιουργούνται παλμοί υγρού καλύπτοντας κατά τόπους την ανώτερη επιφάνειά των σωματιδίων. Στην κατακόρυφη διαμόρφωση η ροή φυσαλίδας έχει παρατηρηθεί και οι φυσαλίδες κινούνται ασυνεχώς μέσω του της συνεχόμενης υγρής φάσης.

Για τον υπολογισμό του συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού κατά την διφασική ροή, τα φαινόμενα αξονικής διασποράς της συνεχούς υγρής φάσης συμπεριλήφθηκαν στο διαφορικό ισοζύγιο μάζας των διχρωμικών ιόντων με ενσωμάτωση του όρου αξονικής διασποράς  $Pe$ . Η ίδια αναλυτική λύση του διαφορικού ισοζυγίου μάζας που χρησιμοποιήθηκε και για την υγρή μονοφασική ροή, χρησιμοποιείται και στην διφασική ροή (εξισώσεις (3-36.1)-(3-36.2)). Οι αριθμοί  $Pe$  που αντιστοιχούν στο μήκος του τμήματος του αντιδραστήρα που περιλαμβάνει τα κυλινδρικά χάλκινα σωματίδια, για την κατακόρυφη διαμόρφωση υπολογίστηκαν από υπάρχοντα δεδομένα που περιλαμβάνονται σε αυτή τη διατριβή, ενώ για τους σπειροειδείς αντιδραστήρες από δημοσιευμένα δεδομένα των Kallinikos and Parayannakos (2007b). Το πειραματικό σφάλμα εκτίμησης για τους συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού σε λειτουργία διφασικής ροής με στάθμη σημαντικότητας 95% υπολογίστηκε ίσο με  $\pm 22\%$ .

#### 3.2.2.3.1 Κατακόρυφη διαμόρφωση

Εξετάστηκαν δέκα συνολικά κλίνες σειριακών σωματιδίων σε κατακόρυφη διεύθυνση, πέντε κλίνες συνολικού μήκους 30 cm και πέντε κλίνες συνολικού μήκους 6 cm, με τα χάλκινα σωματίδια να καταλαμβάνουν μήκος 3 cm. Στο Σχήμα 3.58 παρουσιάζονται οι σχετικές τιμές συγκεντρώσεων εξόδου των διχρωμικών ιόντων εκφρασμένες ως προς την συγκέντρωση εισόδου, που προέκυψαν από τα πειράματα διφασικής ροής στους κατακόρυφους αντιδραστήρες σε όλο το εύρος των διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής και αέριας φάσης, ξεχωριστά για κάθε μελετώμενο συνολικό μήκος αντιδραστήρα.



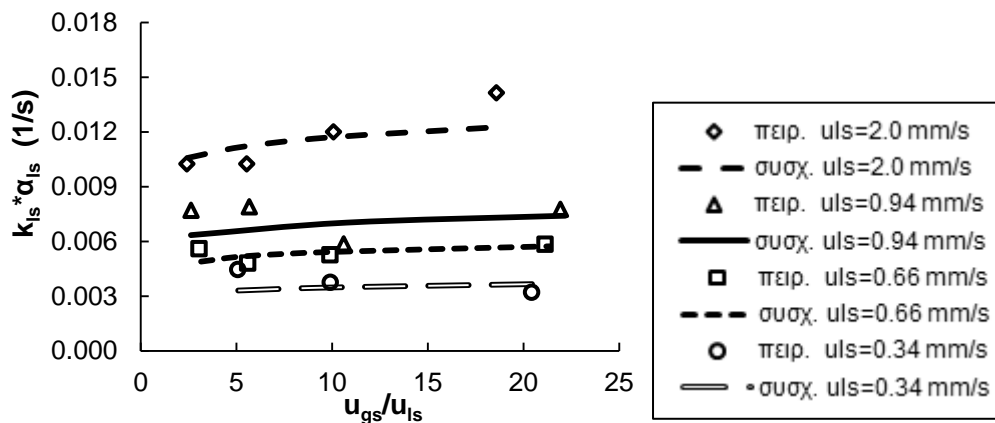
Σχήμα 3.58. Μεταβολή της σχετικής συγκέντρωσης διχρωμικών ιόντων στην έξοδο με το λόγο υγρής προς αέρια διεπιφανειακή ταχύτητα. α) Κατακόρυφος αντιδραστήρας VRB με συνολικό μήκος 6 cm. β) Κατακόρυφος αντιδραστήρας VRA με συνολικό μήκος 30 cm. Μήκος τμήματος με χάλκινα σωματίδια 3 cm. Διφασική ροή.

Στο Σχήμα 3.58 παρατηρείται ότι η εισαγωγή του αερίου οδηγεί σε μεγαλύτερη συγκέντρωση διχρωμικών ιόντων σε σύγκριση με αυτή που προέκυψε από πειράματα με μονοφασική υγρή ροή, οδηγώντας σε χαμηλότερους ογκομετρικούς συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού. Οι τιμές συγκεντρώσεων διχρωμικών ιόντων που μετρήθηκαν για τα δύο διαφορετικά συνολικά μήκη αντιδραστήρα με ίδιο μήκος τμήματος χάλκινων σωματιδίων 3 cm, είναι πολύ κοντά και οι διαφορές είναι εντός του πειραματικού σφάλματος, δηλώνοντας ίδια ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά, ανεξάρτητα του συνολικού μήκους.

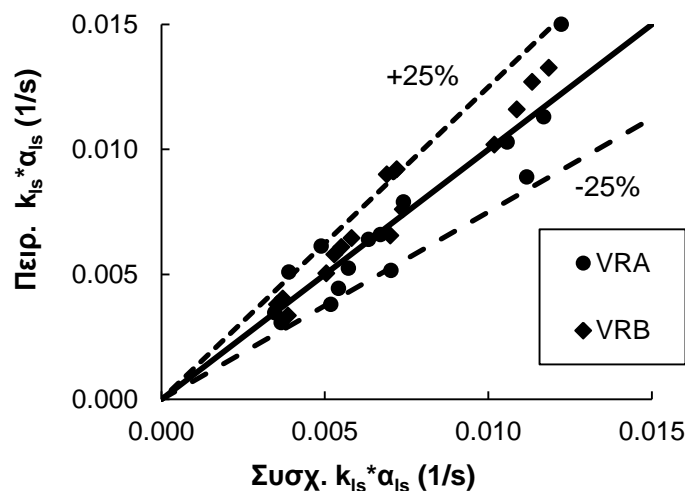
Οι υπολογιζόμενοι συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού για την διφασική ροή συσχετίστηκαν με την αέρια και υγρή διεπιφανειακή ταχύτητα. Για την συσχέτιση χρησιμοποιήθηκαν οι μέσες τιμές συντελεστών που προέκυψαν από τα πειραματικά δεδομένα και των δύο αντιδραστήρων VRA και VRB. Η συσχέτιση που προέκυψε από την προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα δίνεται από την εξίσωση (3-42).

$$(k_{Is} * a_{Is})_{\text{twophase vertical}} = 0.685 \cdot u_{Is}^{0.61} \cdot u_{gs}^{0.073} \quad (3-42)$$

Στο Σχήμα 3.59 παρουσιάζεται η προσαρμογή της συσχέτισης στα πειραματικά δεδομένα. Η σύγκριση των πειραματικών και των υπολογιζόμενων από την συσχέτιση συντελεστών μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού για την κατακόρυφη διαμόρφωση με διφασική ροή παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.60.



Σχήμα 3.59. Προσαρμογή συσχέτισης στις πειραματικές τιμές συντελεστή μεταφοράς μάζα υγρού στερεού. Διφασική ροή. Κατακόρυφη διαμόρφωση.



Σχήμα 3.60. Σύγκριση πειραματικά υπολογιζόμενων τιμών συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού με αντίστοιχες προβλεπόμενες από την συσχέτιση. Διφασική ροή. Κατακόρυφες κλίσεις.

Η πολύ μικρή θετική δύναμη στην οποία είναι υψωμένη η αέρια διεπιφανειακή ταχύτητα στην εξίσωση (3-42), υποδηλώνει ότι η επίδραση της αέριας ταχύτητας στους συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού της κατακόρυφης διευθέτησης είναι πολύ μικρή έως αμελητέα.

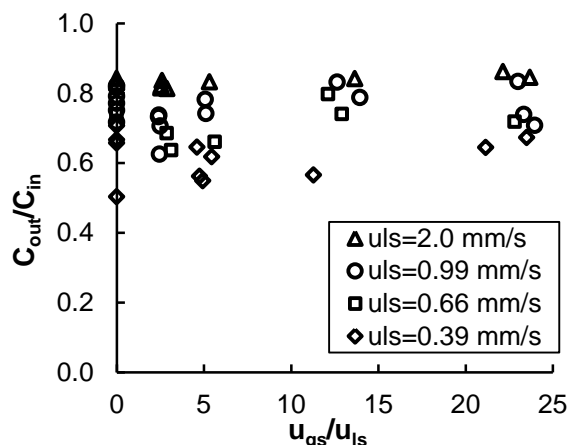
Οι τιμές των ογκομετρικών συντελεστών μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού στους κατακόρυφους αντιδραστήρες για την διφασική ροή είναι μικρότεροι σε σύγκριση με αυτούς που προέκυψαν για την μονοφασική ροή σε όλο το εύρος τιμών υγρής διεπιφανειακής ταχύτητας που μελετήθηκαν. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι για τα μονοφασικά πειράματα το υγρό καλύπτει πλήρως τα σωματίδια, αλλά στην περίπτωση της διφασικής ροής η διαβροχή είναι μικρότερη. Επομένως, παρόλο που η εισαγωγή του αερίου αναμένεται να αυξήσει τον συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού, αυτό δεν παρατηρείται διότι ο υπολογιζόμενος συντελεστής μεταφοράς μάζας  $k_{ls}$  για την διφασική ροή συμπεριλαμβάνει τον παράγοντα διαβροχής, καθώς είναι εκφρασμένος ανά γεωμετρική επιφάνεια σωματιδίων, μειώνοντας έτσι τον συνολικό συντελεστή μεταφοράς. Η αύξηση της ταχύτητας της αέριας φάσης οδηγεί σε μικρή αύξηση του ογκομετρικού συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού καθώς συνεισφέρει στην τοπική ανάμειξη του υγρού κοντά στην επιφάνεια του στερεού.

Η αντίστοιχη συσχέτιση των αδιάστατων αριθμών Sherwood με τους αριθμούς Reynolds της υγρής και αέριας φάσης δίνεται από την εξίσωση (3-43). Ο συντελεστής μεταφοράς  $k_{ls}$  που περιλαμβάνεται στον Sh είναι εκφρασμένος ανά μονάδα εξωτερικής γεωμετρικής επιφάνειας των σωματιδίων χαλκού.

$$Sh_{\text{two-phase vertical}} = 0.453 \cdot Re_L^{0.61} \cdot Re_G^{0.073} \cdot Sc_L^{0.333} \quad (3-43)$$

### 3.2.2.3.2 Σπειροειδής διαμόρφωση

Εξετάστηκαν συνολικά έντεκα κλίνες συνολικού μήκους 30 cm σε σπειροειδή διαμόρφωση και με διφασική ροή, με τα χάλκινα σωματίδια να καταλαμβάνουν μήκος 3 cm στο μέσον των κλινών. Τα αποτελέσματα της σχετικής συγκέντρωσης των διχρωμικών ιόντων εξόδου εκφρασμένης ως προς την συγκέντρωση εισόδου για όλες τις εξεταζόμενες σπειροειδείς κλίνες παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.61.



Σχήμα 3.61. Μεταβολή της σχετικής συγκέντρωσης διχρωμικών ιόντων στην έξοδο με το λόγο υγρής προς αέρια διεπιφανειακή ταχύτητα. Σπειροειδής αντιδραστήρας SR με συνολικό μήκος 30 cm. Μήκος τμήματος με χάλκινα σωματίδια 3 cm. Διφασική ροή.

Η επίδραση της αέριας φάσης είναι εντονότερη για την κατακόρυφη διαμόρφωση (Σχήμα 3.58) σε σύγκριση με την σπειροειδή (Σχήμα 3.61), καθώς σε κάθε εξεταζόμενη υγρή διεπιφανειακή ταχύτητα οι διαφορές των συγκεντρώσεων των διχρωμικών ιόντων στην έξοδο μεταξύ

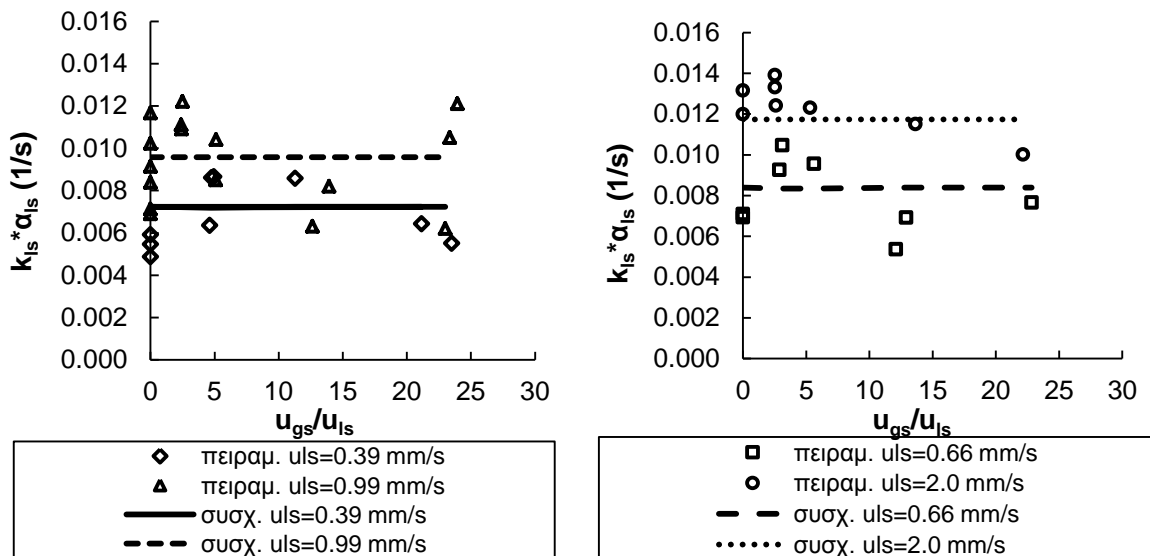
διφασικής και μονοφασικής ροής είναι μεγαλύτερες για την κατακόρυφη διαμόρφωση. Στην σπειροειδή διαμόρφωση η αέρια διεπιφανειακή ταχύτητα έχει μηδαμινή επίδραση και οι τιμές στατιστικά διακυμαίνονται γύρω από μια μέση τιμή με αποκλίσεις κοντά στο πειραματικό σφάλμα.

Σε αυτήν την περίπτωση, οι συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού συσχετίζονται μόνο με την υγρή διεπιφανειακή ταχύτητα και η συσχέτιση περιγράφεται από την εξίσωση (3-44). Η αντίστοιχη συσχέτιση με αδιάστατους αριθμούς Sherwood και Reynolds περιγράφεται από την εξίσωση (3-45).

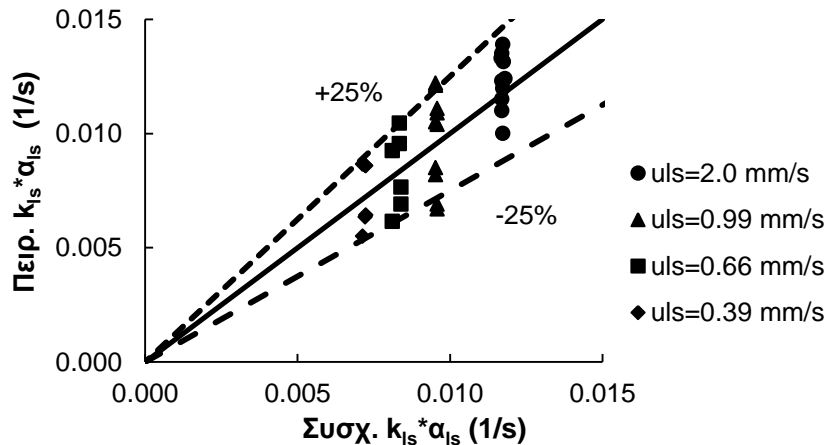
$$(k_{Is} \cdot a_{Is})_{\text{two phase, spiral}} = 7.66 \times 10^{-2} \cdot u_{Is}^{0.30} \tag{3-44}$$

$$Sh_{\text{two phase, spiral}} = 0.685 \cdot Re_L^{0.30} \cdot Sc_L^{0.333} \tag{3-45}$$

Στο Σχήμα 3.62, παρουσιάζεται η προσαρμογή της συσχέτισης στα πειραματικά δεδομένα, και στο Σχήμα 3.63 γίνεται σύγκριση των υπολογιζόμενων τιμών των συντελεστών μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού από την συσχέτιση με τις πειραματικά υπολογιζόμενες. Η μέγιστη απόκλιση είναι  $\pm 25\%$ , κοντά στα όρια που υποδεικνύονται από το πειραματικό σφάλμα.



Σχήμα 3.62. Προσαρμογή συσχέτισης στις πειραματικές τιμές συντελεστή μεταφοράς μάζα υγρού στερεού. Διφασική ροή. Σπειροειδείς κλίνες.



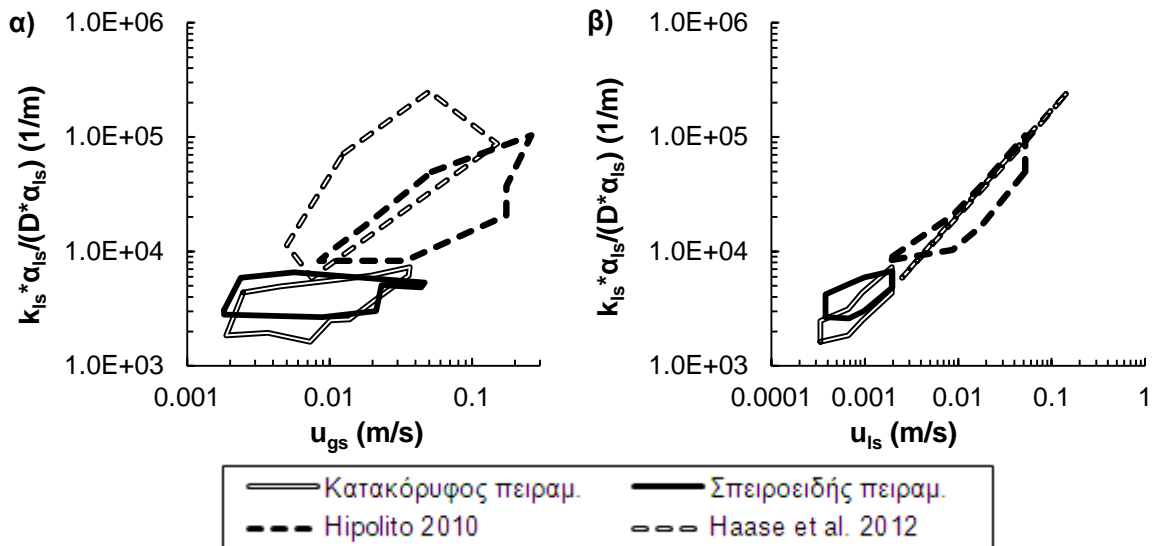
Σχήμα 3.63. Σύγκριση πειραματικά υπολογιζόμενων τιμών συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού με αντίστοιχες προβλεπόμενες από την συσχέτιση. Διφασική ροή. Σπειροειδείς κλίνες

Άλλες μελέτες εκτίμησης συντελεστών μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού με το ίδιο ή παρόμοιο σύστημα σωματιδίων-αντιδραστήρα και μέσα στο ίδιο εύρος ταχυτήτων υγρής και αέριας φάσης δεν υπάρχουν στην βιβλιογραφία. Λίγα αποτελέσματα μπορούν να αναφερθούν με συστήματα που έχουν κάποιες ομοιότητες με το δικό μας. Η Hipolito (2010) προσδιόρισε τους συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού χρησιμοποιώντας την τεχνική φυσικής διάλυσης σφαιρικών σωματιδίων β-ναφθόλης με οργανική φάση σε τετραγωνικής διατομής οριζόντιο κανάλι με λόγο υδραυλικής διαμέτρου προς μέση διάμετρο σωματιδίου 1.1-1.7 και προτείνει συσχέτιση για την εκτίμηση συντελεστών μεταφοράς μάζας για εύρος διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής φάσης  $1.7 \times 10^{-3}$  -  $5.2 \times 10^{-2}$  m/s, και λόγους αέριας προς υγρής διεπιφανειακής ταχύτητας έως 20. Εφαρμόζοντας την προτεινόμενη συσχέτιση στο δικό μας σύστημα υπολογίζονται τιμές 35%-55% μικρότερες από τις αντίστοιχες πειραματικές για την υψηλότερη τιμή υγρής διεπιφανειακής ταχύτητας που μελετήσαμε και η οποία προσεγγίζει το κατώτερο όριο του εύρους ταχυτήτων που μελετήθηκε από την Hipolito (2010). Η προεκβολή της προτεινόμενης συσχέτισης ώστε να συναντήσει το εύρος τιμών που μελετήθηκαν σε αυτήν την διατριβή αυξάνει τις αποκλίσεις των προβλέψεων από τις πειραματικές τιμές.

Σε μία άλλη μελέτη οι Haase et al. (2013) διεξήγαγαν πειράματα υδρογόνωσης α-μεθυλοστερενίου σε σφαιρικά καταλυτικά σωματίδια σε κατωροή, για τον προσδιορισμό των συντελεστών μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού, αερίου-στερεού και αερίου-υγρού, χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων σε κατακόρυφη διαμόρφωση με λόγο διαμέτρων αντιδραστήρα προς σωματίδια 1.25. Μελέτησαν υψηλότερες τιμές υγρής διεπιφανειακής ταχύτητας ( $2.5 \times 10^{-3}$ -0.15 m/s) και χαμηλότερους λόγους διεπιφανειακών ταχυτήτων αερίου προς υγρού (0.33-3). Οι ογκομετρικοί συντελεστές υγρού-στερεού που προβλέπονται με εφαρμογή των προτεινόμενων συσχετίσεων τους στο κοινό εύρος λόγων διεπιφανειακών ταχυτήτων (<3) οδηγεί σε τιμές μεγαλύτερες κατά 70% σε σύγκριση με τις πειραματικά υπολογιζόμενες για τους κατακόρυφους αντιδραστήρες.

Τα παραπάνω είναι επίσης εμφανή στο Σχήμα 3.64 όπου παρουσιάζονται οι τιμές των ογκομετρικών συντελεστών μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού διαιρεμένοι με την διαχυτότητα και την ειδική γεωμετρική επιφάνεια ανά μονάδα όγκου  $k_{is} \cdot a_{is} / (D \cdot a_{is})$  για το εκάστοτε μελετώμενο σύστημα, στα εύρη διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής και αέριας φάσης που εξετάστηκαν σε κάθε μια από τις δημοσιευμένες εργασίες που προαναφέρθηκαν. Επίσης παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα αυτής της διατριβής. Ο λόγος  $k_{is} \cdot a_{is} / (D \cdot a_{is})$  εξασφαλίζει τα αποτελέσματα συντελεστών μεταφοράς μάζας να μην επηρεάζονται από την επίδραση των διαφορετικών γεωμετρικών χαρακτηριστικών των σωματιδίων και αντιδραστήρων αλλά και της μεθόδου που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό τους, ενώ είναι εκφρασμένος ανά συνολική γεωμετρική επιφάνεια σωματιδίων δεδομένου ότι δεν είναι γνωστή η διαβροχή των σωματιδίων στις αντίστοιχες μελέτες.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.64 τα εύρη διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής και αέριας που εξετάστηκαν τα μελετώμενα συστήματα αυτής της διατριβής είναι χαμηλότερα από τα αντίστοιχα εύρη που μελετήθηκαν στις άλλες εργασίες των Hipolito (2010) και Haase et al. (2013). Στο Σχήμα 3.64α παρατηρείται ότι η εξάρτηση του συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού από την διεπιφανειακή ταχύτητα αέριας φάσης δεν είναι σημαντική για τα μελετώμενα σε αυτή τη διατριβή συστήματα, ενώ εμφανίζεται σημαντική για τα συστήματα που μελετήθηκαν από τους Hipolito (2010) και Haase et al. (2013). Αντιθέτως όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.64β η εξάρτηση του συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού από την ταχύτητα της υγρής φάσης είναι πιο συνεπής με τη διαμόρφωση των συστημάτων που παρουσιάζονται, καθώς η σπειροειδής διαμόρφωση αυτής της διατριβής παρουσιάζει σχεδόν ίδια εξάρτηση με την οριζόντια διαμόρφωση της Hipolito (2010) και η κατακόρυφη διαμόρφωση αυτής της διατριβής εμφανίζει περισσότερο παρόμοια εξάρτηση με την κατακόρυφη διαμόρφωση των Haase et al. (2013).



Σχήμα 3.64. Τιμές  $k_{is} * a_{is} / (D * a_{is})$  στα εύρη διεπιφανειακών ταχυτήτων α) υγρής φάσης και β) αέριας φάσης που δίνονται για το εκάστοτε μελετώμενο σύστημα στις δημοσιευμένες εργασίες και σε αυτήν την διατριβή. Διφασική ροή.

Οι αποκλίσεις μεταξύ των πειραματικά προσδιοριζόμενων τιμών συντελεστών μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού σε αυτή την διατριβή και των προβλεπόμενων τιμών με εφαρμογή των προτεινόμενων συσχετίσεων στην βιβλιογραφία για παρόμοια συστήματα, αποδίδονται κατ' αρχήν στις συγκριτικά υψηλότερες τιμές διεπιφανειακών ταχυτήτων που μελετήθηκαν στις άλλες δημοσιευμένες εργασίες. Επίσης, οι προβλέψεις με προεκβολή των τεχνικών αυτών εξισώσεων έξω από τα όρια ταχυτήτων για τα οποία αυτές έχουν προκύψει είναι ανασφαλής. Επιπλέον οι διαφορετικές διαμορφώσεις των καταλυτικών κλινών, η διάμετρος των αντιδραστήρων, και ο λόγος διαμέτρων αντιδραστήρα προς σωματιδίου, αναπόφευκτα οδηγεί σε διαφορετικά ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά ακόμα και αν οι διεπιφανειακές ταχύτητες είναι ίδιες, και ειδικότερα σε διαφορετικό βαθμό διαβροχής σωματιδίων και συντελεστών μεταφοράς μάζας. Οι διαφορετικές γεωμετρίες σωματιδίων οδηγούν σε περισσότερα ή λιγότερα σημεία επαφής των σωματιδίων μεταξύ τους και με το τοίχωμα του αντιδραστήρα δημιουργώντας περιοχές με στάσιμο υγρό οι οποίες μειώνουν την αποδοτική μεταφορά μάζας υγρού-στερεού. Τέλος σε κλίνες σειριακών σωματιδίων με σφαιρικά σωματίδια ο μεταβαλλόμενος κενός όγκος κατά μήκος της κλίνης μπορεί να αυξήσει τις τύρβες στις ρέουσες φάσεις σε σχέση με κλίνες κυλινδρικών σωματιδίων και ενισχύοντας περισσότερο τη μεταφορά μάζας υγρού-στερεού.

### 3.2.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΓΓΕΝΟΥΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ

Στη συνέχεια περιγράφεται ο προσδιορισμός της εγγενούς κινητικής της υδρογόνωσης του βενζολίου σε καταλύτη Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, από πειραματικά δεδομένα σε σπειροειδή αντιδραστήρα φορτωμένο με λειοτριβημένο καταλύτη. Αρχικά παρουσιάζεται το κινητικό μοντέλο και το μαθηματικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων, και στη συνέχεια παρουσιάζονται οι εκτιμώμενες εγγενείς κινητικές παράμετροι. Η εγγενής κινητική υδρογόνωσης βενζολίου χρησιμοποιείται στο επόμενο υποκεφάλαιο για τη μελέτη των φαινομένων διάχυσης στο εσωτερικό των καταλυτικών σωματιδίων με τις εμπορικές τους διαστάσεις.

#### 3.2.3.1 Κινητικό μοντέλο

Για το κινητικό μοντέλο χρησιμοποιήθηκε η κινητική εξίσωση του ρυθμού υδρογόνωσης βενζολίου σε καταλύτη Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που προτείνεται από τους Metaxas and Parayannakos (2006) (εξισώσεις (3-46)-(3-49)). Η αντίδραση θεωρήθηκε πρώτης τάξης ως προς το βενζόλιο και πρώτης τάξης ως προς το H<sub>2</sub>, ενώ στην εξίσωση του ρυθμού περιλαμβάνονται όροι ανάσχεσης από το βενζόλιο και το H<sub>2</sub>, όχι όμως από το κυκλοεξάνιο σύμφωνα με τους Metaxas and Parayannakos (2006).

$$R_i = v_i \times \frac{k \cdot K_B \cdot C_B \cdot K_H \cdot C_H}{(1 + K_B \cdot C_B)(1 + K_H \cdot C_H)} \quad (3-46)$$

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (3-47)$$

$$K_B = k_B \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_B}{R \cdot T}\right) \quad (3-48)$$

$$K_H = k_H \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_H}{R \cdot T}\right) \quad (3-49)$$

όπου

$K_B, K_H$  : οι σταθερές ανάσχεσης του βενζολίου και του υδρογόνου [m<sup>3</sup>/mol]

$k$  : η σταθερά αντίδρασης υδρογόνωσης βενζολίου [mol<sub>B</sub>/g<sub>cat</sub>/s]

$C_B, C_H$  : οι συγκεντρώσεις του βενζολίου και του υδρογόνου [mol/m<sup>3</sup>]

$\Delta H_B, \Delta H_H$  : οι ενθαλπίες ρόφησης του βενζολίου και του υδρογόνου [J/mol]

$E_a$  : η ενέργεια ενεργοποίησης υδρογόνωσης βενζολίου [J/mol]

#### 3.2.3.2 Μαθηματικό μοντέλο

Για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε ένα μαθηματικό μοντέλο που ενσωματώνει την εξάτμιση της υγρής φάσης (KKE Soave-Redlich-Kwong) και την κινητική της αντίδρασης στην υγρή φάση. Όπως θα αναλυθεί και παρακάτω δεδομένου ότι η ροή υγρού και αερίου στον αντιδραστήρα είναι εμβολική και ότι η επίδραση των φαινομένων μεταφοράς μάζας είναι αμελητέα, τα διαφορικά ισοζύγια μάζας που προκύπτουν για κάθε ένα από τα



συστατικά βενζόλιο (B), υδρογόνο (H<sub>2</sub>) και κυκλοεξάνιο (C) στην υγρή (L) φάση δίδονται παρακάτω :

$$\frac{dF_{L,H_2}}{dz} = -\frac{m_{cat}}{L} \cdot 3 \cdot R_B \quad (3-50)$$

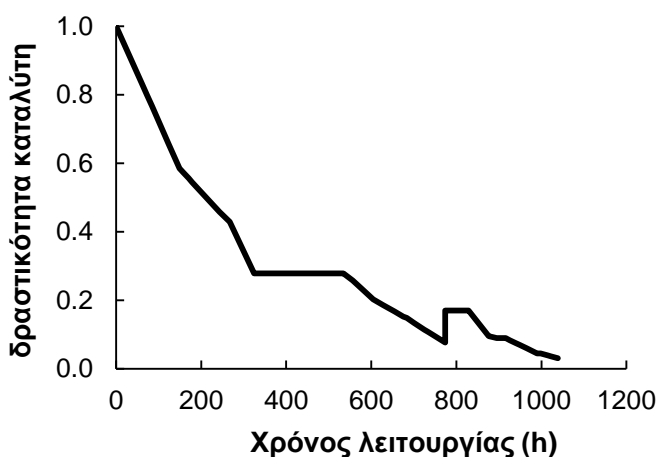
$$\frac{dF_{L,B}}{dz} = -\frac{m_{cat}}{L} \cdot R_B \quad (3-51)$$

$$\frac{dF_{L,C}}{dz} = +\frac{m_{cat}}{L} \cdot R_B \quad (3-52)$$

Η επίλυση του συστήματος των διαφορικών ισοζυγίων μάζας πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο Runge Kutta 4ης τάξης. Η εξάτμιση της υγρής φάσης λήφθηκε υπ' όψιν και η κυβική καταστατική εξίσωση SRK χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των σταθερών ισοροπίας και των πυκνοτήτων υγρής και αέριας φάσης. Ο προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων έγινε με την μέθοδο αριστοποίησης Nelder-Mead Simplex (Nelder and Mead (1965)), χρησιμοποιώντας ως συνάρτηση βελτιστοποίησης και εδώ το άθροισμα των επί τοις εκατό σχετικών αποκλίσεων των υπολογιζόμενων τιμών από τις αντίστοιχες πειραματικές.

### 3.2.3.3 Αποτελέσματα

Επειδή τα πειράματα προσδιορισμού της εγγενούς κινητικής διεξήχθησαν σε μεγάλο χρονικό εύρος και παρατηρήθηκε αποδραστικοποίηση του καταλύτη, αυτή πρέπει να ληφθεί υπ' όψη στον προσδιορισμό της κινητικής της αντίδρασης. Η μεταβολή της δραστηριότητας της καταλυτικής κλίνης με τον λειοτριβημένο καταλύτη ως προς τον χρόνο λειτουργίας εκτιμήθηκε με τη διεξαγωγή πειραμάτων αναφοράς σε τακτά χρονικά διαστήματα και παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.65.

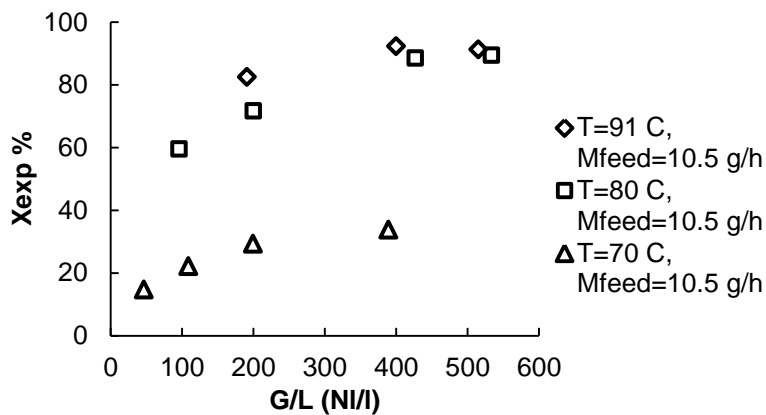


Σχήμα 3.65. Εξέλιξη δραστηριότητας καταλυτικής κλίνης με τριμμένο καταλύτη με τον χρόνο λειτουργίας.

Στο τέλος των πειραμάτων μετά από περίπου 1000 ώρες λειτουργίας η δραστηριότητα του καταλύτη έφθασε στο 3% της αρχικής. Είναι εμφανής η αύξηση της δραστηριότητας της καταλυτικής κλίνης που επιτεύχθηκε όπως προαναφέρθηκε στο πειραματικό μέρος με υψηλή παροχή H<sub>2</sub> χωρίς υγρή φάση σε υψηλή θερμοκρασία, πριν διεξαχθούν τα πειράματα σε χαμηλότερη πίεση.

Η επίδραση της αξονικής διασποράς θεωρήθηκε αμελητέα με δεδομένο ότι ο λόγος του μήκους της καταλυτικής κλίνης με τα τριμμένα έκβολα προς τη διάμετρο των φορτωμένων σωματιδίων είναι 400 μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από εκείνη των τρίλοβων εκβόλων, και στα οποία όπως διαπιστώθηκε η αξονική διασπορά δεν ήταν εκτεταμένη και δεν επιδρούσε στις μετρούμενες μετατροπές, ακόμα και στις υψηλές τιμές της (υποκεφάλαιο 3.2.4).

Τα εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς αμελήθηκαν διεξάγοντας πειράματα σε υψηλούς λόγους παροχών αερίου προς υγρό ( $G/L > 400$  NI/l). Στο Σχήμα 3.66 παρουσιάζεται η μεταβολή της μετατροπής του βενζολίου με αύξηση της παροχής της αέριας φάσης για σταθερή παροχή υγρής τροφοδοσίας 10.5 g/h και στις υψηλές τιμές θερμοκρασιών που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα. Οι ομάδες των πειραματικών δεδομένων στις δυο θερμοκρασίες (90 °C και 80 °C) αναφέρονται σε διαφορετικό επίπεδο δραστηριότητας λόγω αποδραστικοποίησης του καταλύτη και της διεξαγωγής τους σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα, ωστόσο σε κάθε θερμοκρασία τα πειραματικά δεδομένα είναι διαδοχικά σε χρονική ακολουθία ώστε να περιοριστεί η επίδραση της αποδραστικοποίησης του καταλύτη.



Σχήμα 3.66. Μεταβολή μετατροπής βενζολίου με λόγο παροχών αερίου προς υγρό. Υδρογόνωση βενζολίου. Κλίση με τριμμένο καταλύτη Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 3.66 για λόγους παροχών αερίου προς υγρό  $G/L > 400$  NI/l με περαιτέρω αύξηση της αέριας παροχής η μετατροπή σημείωνε αμελητέα αύξηση υποδεικνύοντας ότι σε αυτούς τους λόγους όπου και έλαβαν χώρα τα πειράματα οι περιορισμοί από εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς είναι αμελητέοι.

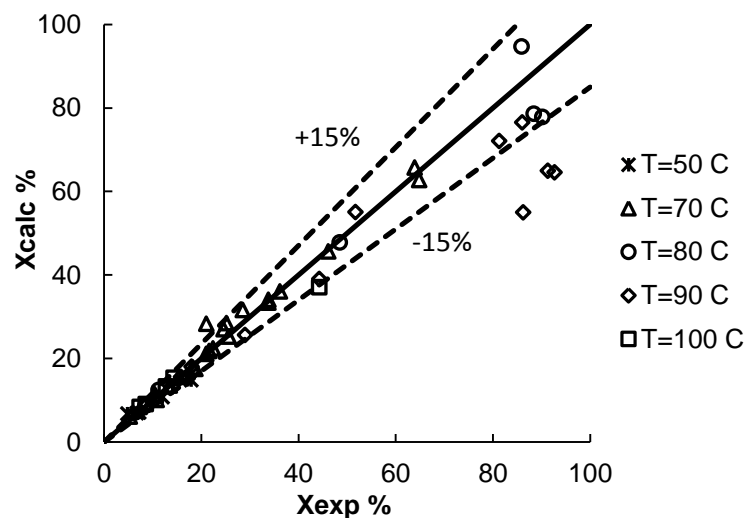
Με βελτιστοποίηση της προσαρμογής στα πειραματικά δεδομένα προέκυψαν οι κινητικές παράμετροι της εγγενούς κινητικής που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.8.

Πίνακας 3.8. Κινητικές παράμετροι εγγενούς κινητικής υδρογόνωσης βενζολίου σε καταλύτη Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<b>k<sub>o</sub></b>	9.4E+07	mol <sub>B</sub> /g <sub>cat</sub> /s
<b>E<sub>a</sub></b>	83403.04	J/mol
<b>k<sub>B</sub></b>	3.76E-07	m <sup>3</sup> /mol
<b>ΔH<sub>B</sub></b>	33514.49	J/mol
<b>k<sub>H</sub></b>	2.60E-09	m <sup>3</sup> /mol
<b>ΔH<sub>H</sub></b>	42580.71	J/mol

Οι τιμές των ενθαλπιών ρόφησης βρίσκονται κοντά στις τιμές που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία. Για την ενθαλπία ρόφησης του βενζολίου έχουν αναφερθεί τιμές 5.7-80 kJ/mol και για την ενθαλπία ρόφησης του υδρογόνου έχουν αναφερθεί τιμές 30-77 kJ/mol (Mirodatos et al. (1985), Chou and Vannice (1987), Keane and Patterson (1999), Singh and Vannice (1999), Metaxas and Papayannakos (2006)).

Η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.67. Η προσαρμογή είναι ικανοποιητική με μέσο σφάλμα πρόβλεψης 8 %.



Σχήμα 3.67. Προβλεπόμενες τιμές μετατροπής βενζολίου από το μοντέλο σε σχέση με τις αντίστοιχες πειραματικές στο εύρος των πειραματικών συνθηκών που μελετήθηκαν. Υδρογόνωση βενζολίου. Κλίνη με τριμμένο καταλύτη Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Για τον προσδιορισμό του παράγοντα αποτελεσματικότητας εφαρμόστηκε το μέτρο Wagner-Weisz-Wheeler (Levenspiel (1999)) το οποίο περιλαμβάνει παρατηρούμενους ρυθμούς αντίδρασης :

$$M_W = L \frac{2}{r} \cdot \frac{\rho_{cat} \cdot (R_{H_2})_{\text{παραπ}}}{C_{H_2,S} \cdot D_{\text{eff},H_2}} \quad (3-53)$$

Ο παράγοντας αποτελεσματικότητας για τα τριμμένα καταλυτικά σωματίδια σε όλες τις μελετώμενες συνθήκες υπολογίστηκε μονάδα. Για τον υπολογισμό του φαινομένου συντελεστή διάχυσης  $D_{\text{eff},H_2}$  στην εξίσωση (3-53) χρησιμοποιήθηκαν η ενέργεια ενεργοποίησης και ο προεκθετικός παράγοντας όπως αυτά προσδιορίστηκαν από τα πειραματικά δεδομένα υδρογόνωσης βενζολίου σε ίδιο καταλύτη με τις εμπορικές του διαστάσεις που δίδονται στο υποκεφάλαιο 3.2.4.2.4.

Θεωρώντας πλήρη διαβροχή ( $w=1$ ) του καταλύτη λόγω του μικρού μεγέθους του και αμελητέα επίδραση των φαινομένων μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού εκτιμήθηκε η επίδραση των φαινομένων μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού χρησιμοποιώντας προτεινόμενες τιμές συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού από την βιβλιογραφία για μικρού μεγέθους σωματίδια (Leung et al. (1987), Saroha (2010)). Οι τιμές του ογκομετρικού συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού που υπολογίστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν ήταν στο εύρος 0.5-0.9 s<sup>-1</sup> για το εύρος των μελετώμενων συνθηκών και επηρέαζαν ελάχιστα την τελική μετατροπή κατά μέση ποσοστιαία απόκλιση 1%, ενώ μέγιστη απόκλιση 2.5% εμφανίστηκε σε 5 μόνο πειραματικά δεδομένα.

### **3.2.4 ΜΕΛΕΤΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ ΣΠΕΙΡΟΕΙΔΟΥΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΣΕΙΡΙΑΚΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ**

Σε αυτό το μέρος της διατριβής μελετώνται η απόδοση και η λειτουργία του μίνι-κλίμακας σπειροειδούς αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων σε συνθήκες αντίδρασης. Προσδιορίζονται η αντίσταση στην μεταφορά μάζας στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου και οι περιορισμοί στην μεταφορά μάζας υγρού-αερίου του σπειροειδούς αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων, σε συνθήκες ταχείας αντίδρασης χρησιμοποιώντας ως αντίδραση μοντέλο την καταλυτική υδρογόνωση βενζολίου σε κυκλοεξάνιο σε εμπορικό καταλύτη Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Για την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων αναπτύχθηκε ένα λεπτομερές μοντέλο το οποίο ενσωματώνει περιορισμούς μεταφοράς μάζας στο εσωτερικό του σωματιδίου, περιορισμούς μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού και υγρού-στερεού, διαβροχή καταλύτη και φαινόμενα εξάτμισης της υγρής φάσης και στο οποίο συνδυάζονται δεδομένα από ψυχρά πειράματα. Για την περιγραφή των φαινομένων μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού, χρησιμοποιούνται οι συσχετίσεις συντελεστών μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού που προσδιορίστηκαν από τα ψυχρά πειράματα με την τεχνική της ελεγχόμενης από την διάχυση διάλυσης χάλκινων εκβόλων.

#### **3.2.4.1 Μοντελοποίηση σπειροειδούς αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων**

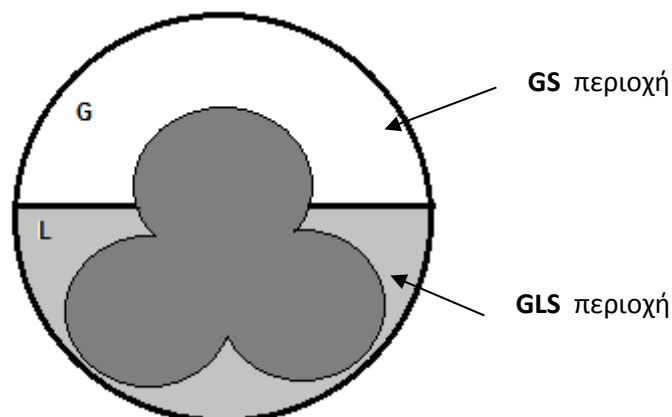
Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται το μαθηματικό μοντέλο προσομοίωσης και το μοντέλο ροής του σπειροειδούς αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων.

##### **3.2.4.1.1 Μοντέλο ροής**

Οι σπείρες του σπειροειδούς αντιδραστήρα δεν είναι κάθετες αλλά έχουν οριζόντια διευθέτηση με μία μικρή ανοδική/καθοδική κλίση, και επομένως η υγρή και η αέρια φάση ρέουν σε οριζόντια διεύθυνση. Σύμφωνα με οπτικές παρατηρήσεις σε διάφανους σπειροειδείς αντιδραστήρες με σωματίδια που προσομοιάζουν τις εμπορικές διαστάσεις των καταλυτικών σωματιδίων, τα σωματίδια ακουμπούν στο κατώτερο εσωτερικό τοίχωμα του αντιδραστήρα και η υγρή φάση ρέει συνεχώς στο κατώτερο τμήμα του αντιδραστήρα διαβρέχοντας ένα μεγάλο μέρος του καταλυτικού σωματιδίου. Σε λόγους διεπιφανειακών ταχυτήτων αέριας προς υγρής φάσης μικρότερους από 25 λόγω της μεγαλύτερης ταχύτητας του αερίου δημιουργούνται παλμοί υγρού στο άνω τμήμα του αντιδραστήρα οι οποίοι διαβρέχουν περιοδικά εξ ολοκλήρου τα καταλυτικά σωματίδια. Επακόλουθο της διφασικής ροής είναι το κατώτερο τμήμα των καταλυτικών σωματιδίων να είναι συνεχώς περιβαλλόμενο από το υγρό, ενώ το ανώτερο τμήμα τους να καλύπτεται από αέριο ενώ περιοδικά κάποιες στιγμές να είναι καλυμμένο από παλμούς υγρού. Το μήκος, η ταχύτητα και η συχνότητα των παλμών του υγρού που δημιουργούνται εξαρτώνται από την ταχύτητα της υγρής και αέριας φάσης. Σε υψηλούς λόγους αέριας προς υγρής ταχύτητας οι παλμοί του υγρού είναι πολύ μικροί σε μήκος και ταξιδεύουν με μεγαλύτερη ταχύτητα.

Οι δύο λοβοί του τρίλοβου καταλυτικού σωματιδίου ακουμπούν στο κατώτερο εσωτερικό τοίχωμα του αντιδραστήρα. Για λόγους απλοποίησης αυτής της δυναμικής συμπεριφοράς της διφασικής ροής στον σπειροειδή αντιδραστήρα, θεωρήθηκε μια ψευδο-μόνιμη κατάσταση στην οποία το υγρό ρέει χωρίς παλμούς και συνεχώς στο κατώτερο τμήμα του αντιδραστήρα διαβρέχοντας το μεγαλύτερο κατώτερο τμήμα των καταλυτικών σωματιδίων, ενώ το ανώτερο τμήμα των καταλυτικών σωματιδίων καλύπτεται μόνο από αέριο. Με αυτήν την θεώρηση ο αντιδραστήρας χωρίζεται σε δυο περιοχές την περιοχή Αερίου-Υγρού-Στερεού (GLS) που αντιστοιχεί στην κατώτερη περιοχή του αντιδραστήρα, στην οποία περιλαμβάνεται το

κατώτερο τμήμα των καταλυτικών σωματιδίων που περιβάλλεται από υγρό και την περιοχή Αερίου-Στερεού (GS) που αντιστοιχεί στην ανώτερη περιοχή και περιλαμβάνει το άνω τμήμα των σωματιδίων που καλύπτεται από αέριο όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.68.



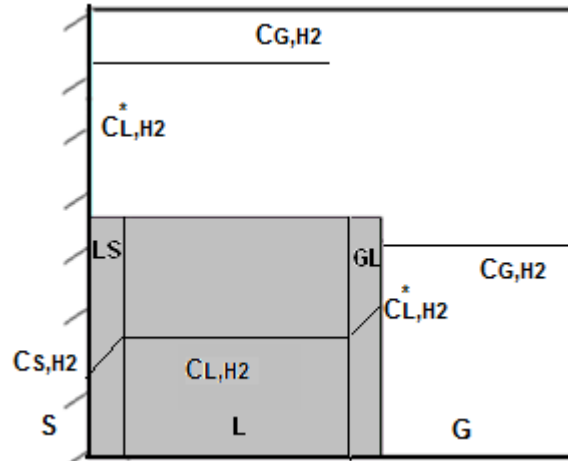
Σχήμα 3.68. Σχηματική αναπαράσταση της εγκάρσιας διατομής του σπειροειδούς αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων και των περιοχών που αυτή χωρίζεται, σύμφωνα με τις υποθέσεις του λεπτομερούς μοντέλου.

### 3.2.4.1.2 Λεπτομερές Μαθηματικό Μοντέλο

Αναπτύχθηκε ένα λεπτομερές διφασικό μοντέλο που λαμβάνει υπόψη την εξάτμιση της υγρής φάσης, τον εγγενή ρυθμό καταλυτικής αντίδρασης, την αντίσταση στην διάχυση στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου, τα επιμέρους εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας από την αέρια στην υγρή φάση και από την υγρή στην στερεή καταλυτική επιφάνεια καθώς και τη διαβροχή του καταλύτη, ώστε να μοντελοποιηθεί η απόδοση του αντιδραστήρα. Η αντίσταση στην μεταφοράς μάζας στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου εκφράζεται με τον παράγοντα αποτελεσματικότητας. Η μεταφορά μάζας αερίου-υγρού και υγρού-στερεού εκφράζεται με αντίστοιχους συντελεστές μεταφοράς μάζας σύμφωνα με την θεωρία λεπτού φιλμ. Οι αποκλίσεις της ροής από το εμβολικό πρότυπο μελετήθηκαν και είναι αμελητέες και επομένως η ροή της αέριας και της υγρής φάσης θεωρείται εμβολική.

Το μαθηματικό μοντέλο περιλαμβάνει συνολικά 8 διαφορεικές εξισώσεις ισοζυγίων μάζας για τα τέσσερα συστατικά  $H_2$ , βενζόλιο, κυκλοεξάνιο, και κ-εξάνιο στην υγρή και στην αέρια φάση. Οι διαφορετικές εξισώσεις λύνονται κατά μήκος του αντιδραστήρα με την μέθοδο Runge-Kutta 4ης τάξης.

Στην περιοχή GLS όπου τα καταλυτικά σωματίδια περιβάλλονται από υγρό η απόδοση του αντιδραστήρα επηρεάζεται από φαινόμενα μεταφοράς υγρού-στερεού και αερίου-υγρού (Σχήμα 3.69). Στην πλευρά του αερίου οι περιορισμοί μεταφοράς μάζας από την αέρια φάση στην διεπιφάνεια υγρού-αερίου μέσω του αερίου λεπτού φιλμ είναι αμελητέα όπως αποδείχθηκε από ψυχρά πειράματα φυσικής απορρόφησης και εκρόφησης  $O_2$  (Καλλίνικος (2010)). Το τμήμα του καταλυτικού σωματιδίου που περιέχεται στην GS περιοχή περιβάλλεται από αέριο, ωστόσο λόγω των τριχοειδών δυνάμεων οι πόροι το καταλυτικού σωματιδίου περιέχουν υγρό (Ramachandran and Smith (1979), Mills and Dudukovic (1980), Tan and Smith (1980), Burghardt et al. (1995), Al-Dahhan and Dudukovic (1996), Mederos et al. (2009)), και θεωρώντας ότι σε αυτήν την περιοχή η επίδραση των φαινομένων μεταφοράς μάζας είναι αμελητέα, η επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου βρίσκεται σε ισορροπία με την αέρια φάση (Σχήμα 3.69).



Σχήμα 3.69. Αντιστάσεις στην μεταφορά μάζας για το H<sub>2</sub> στις δυο περιοχές GLS και GS του αντιδραστήρα. Λεπτομερές μοντέλο.

Όπως προαναφέρθηκε σε κάθε μία περιοχή από τις GS και GLS περιλαμβάνεται διαφορετικό κλάσμα του καταλυτικού σωματιδίου στα οποία οι επιφανειακές συγκεντρώσεις των συστατικών είναι διαφορετικές λόγω των διαφορετικών αντιστάσεων μεταφοράς μάζας στο εξωτερικό κάθε κλάσματος. Επομένως στην επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου η συγκέντρωση των συστατικών δεν είναι ομοιόμορφη και ο παράγοντας αποτελεσματικότητας πρέπει να υπολογιστεί ξεχωριστά για τα δυο κλάσματα του καταλυτικού σωματιδίου.

Στην GS περιοχή ο εγγενής ρυθμός αντίδρασης βενζολίου ανά μονάδα μάζας του κλάματος καταλύτη που καλύπτεται από αέριο εκφράζεται με συγκεντρώσεις υπολογισμένες από την ισορροπία αερίου-υγρού, αφού σε αυτήν την περιοχή η επιφάνεια του σωματιδίου βρίσκεται σε

ισορροπία με αέρια φάση ( $C_{S,j} = C_{L,i}^* = \frac{C_{G,j}}{H_i}$ ).

$$R_{\varepsilon_{\text{γγ,GS},i}} = v_i \times \frac{kK_B C_{L,B}^* K_H C_{L,H}^*}{(1 + K_B C_{L,B}^*)(1 + K_H C_{L,H}^*)} \quad (3-54)$$

Στην GLS περιοχή ο εγγενής ρυθμός αντίδρασης βενζολίου ανά μονάδα μάζας του κλάματος καταλύτη που περιβάλλεται από υγρό εκφράζεται με συγκεντρώσεις συστατικών στην καταλυτική επιφάνεια  $C_{S,j}$  που υποδεικνύουν οι περιορισμοί στην μεταφορά μάζας αερίου-υγρού και υγρού-στερεού.

$$R_{\varepsilon_{\text{γγ,LS},j}} = v_i \times \frac{kK_B C_{S,B} K_H C_{S,H}}{(1 + K_B C_{S,B})(1 + K_H C_{S,H})} \quad (3-55)$$

Για τον συνολικό ρυθμό αντίδρασης πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν τα επιμέρους κλάσματα μάζας του σωματιδίου αλλά και οι τιμές του παράγοντα αποτελεσματικότητας των επιμέρους κλασμάτων στις δύο περιοχές GS και GLS. Έτσι, αν συμβολιστεί με  $w$  το κλάσμα μάζας του καταλυτικού σωματιδίου που περιβάλλεται από υγρό στην GLS περιοχή, με  $\eta_L$  ο παράγοντας αποτελεσματικότητας του κλάσματος του σωματιδίου που περιβάλλεται από υγρό και με  $\eta_G$  παράγοντας αποτελεσματικότητας του κλάσματος του σωματιδίου που περιβάλλεται από αέριο τότε ο συνολικός ρυθμός αντίδρασης εκφρασμένος ανά συνολική μάζα καταλύτη θα είναι:

$$R_{\text{TOT},i} = w \cdot \eta_L \cdot R_{\varepsilon_{\text{γγ,LS},j}} + (1-w) \cdot \eta_G \cdot R_{\varepsilon_{\text{γγ,GS},j}} \quad (3-56)$$

Δεδομένου ότι στις μελετώμενες συνθήκες το περιοριστικό αντιδραστήριο όπως θα αναλυθεί στην συνέχεια είναι το  $H_2$ , ο παράγοντας αποτελεσματικότητας πρέπει να εκφραστεί ως προς το  $H_2$ , ενώ για τον υπολογισμό του χρησιμοποιείται ψευδοπρώτης τάξης εγγενής αντίδραση ως προς το  $H_2$ , θεωρώντας μια μέση σταθερά ρυθμού.

$$R_{\varepsilon_{\gamma, H_2, \text{ψευδο1ης}}} = 3 \times \bar{k} \times C_{H_2S} \quad (3-57)$$

Όπου για τον υπολογισμό της μέσης σταθεράς αντίδρασης στον ψευδοπρώτης τάξης ρυθμό αντίδρασης, χρησιμοποιούνται μέσες συγκεντρώσεις στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου, θεωρώντας μηδενική τη συγκέντρωση του περιοριστικού αντιδραστήριου στο κέντρο του σωματιδίου.

$$\bar{k} = \left[ \frac{k K_B \bar{C}_B K_H}{(1 + K_B \bar{C}_B)(1 + K_H \bar{C}_H)} \right] \quad (3-58)$$

Για τον υπολογισμό των επιμέρους μέτρων Thiele στα δύο κλάσματα του καταλυτικού σωματιδίου, στις GLS και GS περιοχές χρησιμοποιούνται τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά μήκη κάθε κλάσματος ( $L_{GS}$  και  $L_{LGS}$ ).

$$MT_G = L_{GS} \cdot \sqrt{\frac{3 \cdot \bar{k}_{GS} \cdot C_{H_2}^* \cdot \rho_{cat}}{C_{H_2}^* \cdot D_{eff, H_2}}} \quad (3-59.1)$$

$$MT_L = L_{GLS} \cdot \sqrt{\frac{3 \cdot \bar{k}_{GLS} \cdot C_{H_2S} \cdot \rho_{cat}}{C_{H_2S} \cdot D_{eff, H_2}}} \quad (3-59.2)$$

Για τον υπολογισμό των παραγόντων αποτελεσματικότητας χρησιμοποιείται προσεγγιστικά η εξίσωση για κύλινδρο (Levenspiel (1999)) :

$$\eta = \frac{1}{MT} \cdot \left( \frac{1}{\tanh(3 \cdot MT)} - \frac{1}{3 \cdot MT} \right) \quad (3-60)$$

Τα διαφορικά ισοζύγια μάζας για τα προϊόντα και τα αντιδρώντα στην αέρια φάση (εξίσωση (3-61)) περιλαμβάνουν ρυθμούς μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού από ή προς την αέρια φάση που περιέχεται στην GS περιοχή, και τον ρυθμό αντίδρασης/κατανάλωσης στο κλάσμα του καταλυτικού σωματιδίου που περιλαμβάνεται στην GS περιοχή. Το ισοζύγιο μάζας για το εξάνιο στην αέρια φάση δεν περιλαμβάνει ρυθμό αντίδρασης.

$$\frac{dN_{G,i}}{dz} = \frac{m_{cat}}{L} \times (1-w) \times \eta_G \times R_{GS,i} - k_{GL,i} a_{GL} \times A_R \times \left( \frac{C_{G,i}}{H_i} - C_{L,i} \right) \quad (3-61)$$

Η σταθερά ισορροπίας αερίου-υγρού  $H_i$  για τον υπολογισμό της κινούσας δύναμης στη μεταφορά μάζας αερίου-υγρού, υπολογίζονται χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση Soave Redlich Kwong (Graboski and Daubert (1978)).

Το διαφορικό ισοζύγιο μάζας για τα αντιδρώντα και τα προϊόντα στη υγρή φάση (εξίσωση (3-62)) περιλαμβάνει την μεταφορά μάζας υγρού-στερεού μεταξύ του υγρού και της επιφάνειας του κλάσματος του καταλύτη που περιβάλλεται από υγρό στην περιοχή GLS, και την μεταφορά μάζας αερίου-υγρού στο υγρό που περιβάλλει το κατώτερο τμήμα του καταλυτικού σωματιδίου στην περιοχή GLS. Το ισοζύγιο μάζας για το εξάνιο στην υγρή φάση δεν περιλαμβάνει ρυθμό αντίδρασης.

$$\frac{dN_{L,i}}{dz} = \frac{m_{cat}}{L} \times w \times \eta_L \times R_{LS,i} + k_{GL,i} \alpha_{GL} \times A_R \times \left( \frac{C_{G,i}}{H_i} - C_{L,i} \right) \quad (3-62)$$

Στην περιοχή GLS για κάθε συστατικό ο ρυθμός μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού είναι ίσος προς τον ρυθμό αντίδρασης στο κλάσμα του καταλυτικού σωματιδίου που περιλαμβάνεται σε αυτή την περιοχή. Λύνοντας το σύστημα των αλγεβρικών εξισώσεων (εξίσωση (3-63)) για τα αντιδρώντα  $H_2$  και βενζόλιο που περιλαμβάνονται στην κινητική εξίσωση του ρυθμού αντίδρασης, υπολογίζονται οι επιφανειακές συγκεντρώσεις αυτών των συστατικών στην επιφάνεια του κλάσματος του καταλύτη που περιβάλλεται από υγρό. Επομένως μπορούν να προσδιοριστούν οι επιμέρους ρυθμοί μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού και χημικής αντίδρασης στην επιφάνεια.

$$R_{LS,i} = w \times \eta_L \times v_i \times \frac{kK_B C_{S,B} K_H C_{S,H}}{(1+K_B C_{S,B})(1+K_H C_{S,H})} = \frac{V_R}{m_{cat}} \times k_{LS,i} \alpha_{LS} \times (C_{L,i} - C_{S,i}) \quad (3-63)$$

Στο υποκεφάλαιο 3.2.2 προσδιορίστηκαν οι συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού σε σπειροειδή αντιδραστήρα διεξάγοντας ψυχρά πειράματα διάλυσης χαλκού στο ίδιο εύρος ταχυτήτων υγρής και αέριας φάσης με τα θερμά πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου. Για τον υπολογισμό του συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού στα καταλυτικά πειράματα χρησιμοποιήθηκε η προτεινόμενη συσχέτιση (εξίσωση (3-64)) του αδιάστατου αριθμού  $Sh$  με τον  $Re$  και τον  $Sc$  της υγρής φάσης για την διφασική ροή σε σπειροειδή αντιδραστήρα.

$$Sh_{\text{two-phasespiral}} = 0.685 \cdot Re_L^{0.30} \cdot Sc_L^{0.333} \quad (3-64)$$

Σύμφωνα με την θεωρία λεπτού φιλμ, ο συντελεστής μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού για κάθε συστατικό σχετίζεται την διαχυτότητα του συστατικού στην υγρή φάση και το πάχος του υγρού φιλμ σύμφωνα με την εξίσωση :

$$k_{GL,i} \alpha_{GL} = D_{L,i} \times \left( \frac{\alpha_{GL}}{l_L} \right)_i \quad (3-65)$$

Οι συντελεστές μεταφοράς μάζας κάθε συστατικού σε αδιάστατη μορφή συσχετίστηκαν με τους αριθμούς Reynolds της υγρής και της αέριας φάσης και με τον αριθμό  $Sc$  κάθε συστατικού στην υγρή φάση σύμφωνα με την εξίσωση (3-66). Στους αριθμούς Reynolds ως χαρακτηριστικό μήκος χρησιμοποιείται η ισοδύναμη διάμετρος για κυλινδρικό σωματίδιο ( $d_{p,eq}=1.42 \times 10^{-3}$  m).

$$\frac{(k_{GL,i} \cdot \alpha_{GL})}{D_{L,i}} \cdot d_p^2 = c_1 \cdot Re_L^{c_2} \cdot Re_G^{c_3} \cdot Sc_{L,i}^{c_4} \quad (3-66)$$

Μόνο μία παράμετρος απαιτείται για την εκτίμηση του συντελεστή μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού όλων των συστατικών, και αυτή αντιστοιχεί στον λόγο της ειδικής ογκομετρικής επιφάνειας της διεπιφάνειας αερίου-υγρού προς το πάχος του υγρού φιλμ, για ένα από τα συστατικά. Εδώ επιλέχθηκε η εκτίμηση του ειδικού λόγου διεπιφάνειας αερίου-υγρού προς πάχος οριακού στρώματος του  $H_2$ , με βάση την παρακάτω συσχέτιση:

$$\left( \frac{\alpha_{GL}}{l_L} \right)_{H_2} \cdot d_p^2 = c_1 \cdot Re_L^{c_2} \cdot Re_G^{c_3} \cdot Sc_{L,H_2}^{c_4} \quad (3-67)$$



Από την παρακάτω εξίσωση προέκυψαν οι συντελεστές μεταφοράς μάζας όλων των συστατικών :

$$(k_{GL,i} \cdot \alpha_{GL}) = \left( \frac{\alpha_{GL}}{I_L} \right)_{H_2} \times D_{L,H_2} \times \left( \frac{D_{L,i}}{D_{L,H_2}} \right)^{(1-c_4)} \quad (3-68)$$

Η επίλυση του συστήματος των διαφορικών ισοζυγίων μάζας για κάθε συστατικό στην υγρή και την αέρια φάση πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο Runge Kutta 4ης τάξης, ενώ σε κάθε κόμβο διακριτοποίησης επιλύονταν η κυβική καταστατική εξίσωση SRK για τον υπολογισμό των σταθερών ισορροπίας, των πυκνοτήτων υγρής και αέριας φάσης, και των συγκεντρώσεων των συστατικών στην κύρια μάζα των φάσεων. Με επίλυση των αλγεβρικών εξισώσεων σε κάθε κόμβο προσδιορίζονταν οι επιφανειακές συγκεντρώσεις των συστατικών αλλά και οι παράγοντες αποτελεσματικότητας στα επιμέρους κλάσματα του καταλυτικού σωματιδίου. Στην είσοδο του αντιδραστήρα θεωρήθηκε ισορροπία της αέριας και υγρής φάσης, και οι αρχικές τιμές για τις γραμμομοριακές παροχές των συστατικών υπολογίστηκαν με την καταστατική εξίσωση SRK (Graboski and Daubert (1978)).

Ο προσδιορισμός των παραμέτρων  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ ,  $c_4$  έγινε με την μέθοδο αριστοποίησης Nelder-Mead Simplex (Nelder and Mead (1965)), χρησιμοποιώντας ως συνάρτηση βελτιστοποίησης το άθροισμα των απόλυτων επί τοις εκατό σχετικών αποκλίσεων των υπολογιζόμενων τιμών μετατροπών βενζολίου από τις αντίστοιχες πειραματικές :

$$\text{Error} = \sum_i \frac{|X_{\text{exp},i} - X_{\text{calc},i}|}{X_{\text{exp},i}} \quad (3-69)$$

Ο κανόνας ανάμειξης Leffler και Cullinan (Perry's Chemical Engineers' Handbook (1999)), για πολυσυστατικά μη πολικά υγρά συστήματα χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση των συντελεστών διάχυσης κάθε συστατικού στο μίγμα συστατικών της υγρής φάσης. Η διαχυτότητα του διαλυμένου συστατικού  $i$  στο μίγμα της υγρής φάσης σχετίζεται με τους δυαδικούς συντελεστές διάχυσης σε άπειρη αραιώση  $D_{i,j}$ , και το ιξώδες  $\mu_j$  καθενός από τα άλλα συστατικά σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση :

$$D_{i,m} \mu_m = \prod_{j \neq i} (D_{i,j} \mu_j)^{x_j} \quad (3-70)$$

Οι δυαδικοί και σε άπειρη αραιώση συντελεστές διάχυσης του  $H_2$   $D_{H_2,j}$ , σε μη πολικά οργανικά συστατικά  $j$  εκτιμήθηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Wilke και Chang (Reid et al. (1987)) :

$$D_{H_2,j} = 7.4 \times 10^{-8} \cdot \frac{\sqrt{MW_j}}{V_{m,H_2}^{0.6}} \cdot \frac{T}{\mu_j} \quad (3-71)$$

Για τον υπολογισμό των δυαδικών και σε άπειρη αραιώση συντελεστών διάχυσης των οργανικών συστατικών, χρησιμοποιήθηκε μια τροποποιημένη σχέση της μεθόδου Tyn και Calus (Reid et al. (1987)).

$$D_{i,j} = 8.93 \times 10^{-8} \cdot \frac{V_{m,j}^{0.267}}{V_{m,j}^{0.433}} \cdot \frac{T}{\mu_j} \quad (3-72)$$

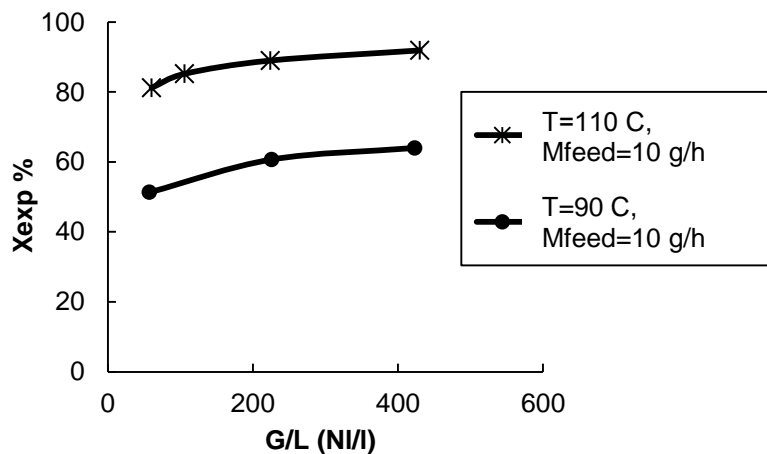
Το ιξώδες του μίγματος της υγρής φάσης εκτιμήθηκε χρησιμοποιώντας τον κανόνα ανάμειξης που ανέπτυξαν οι Kendall και Monroe (Perry's Chemical Engineers' Handbook (1999))

(εξίσωση (3-73)), και εξαρτάται μόνο από τα ιξώδη των επιμέρους συστατικών στη δεδομένη θερμοκρασία και την σύσταση του μίγματος  $x_i$ .

$$\mu_m = \sum (x_i \mu_i^{1/3})^3 \quad (3-73)$$

### 3.2.4.2 Αποτελέσματα

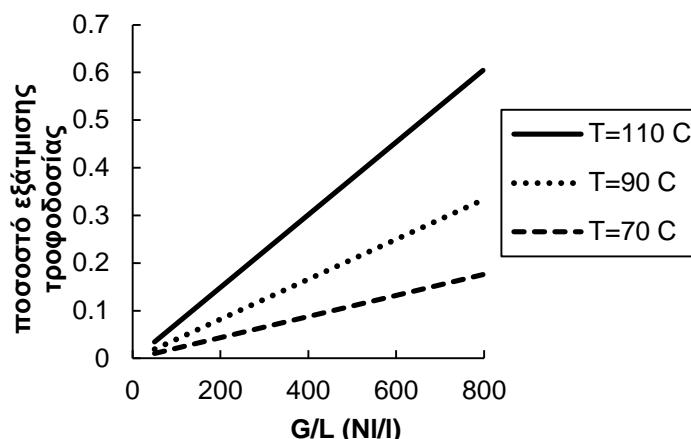
Τα πειραματικά αποτελέσματα υδρογόνωσης βενζολίου με τα καταλυτικά έκβολα στις εμπορικές τους διαστάσεις έχουν δείξει ότι για σταθερή παροχή υγρού η μετατροπή του βενζολίου αυξάνεται αρχικά έντονα με την αέρια παροχή του αερίου υποδεικνύοντας περιορισμούς από εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς αερίου-υγρού, ενώ σε υψηλές παροχές αερίου, όπου οι αντιστάσεις στη μεταφορά μάζας αερίου-υγρού είναι πολύ μικρότερης έντασης η απόδοση του αντιδραστήρα δεν περιορίζεται πολύ και η μετατροπή του βενζολίου μεταβάλλεται από ελαφρώς έως καθόλου με την περαιτέρω αύξηση της ροής του αερίου. Ένα τυπικό διάγραμμα μεταβολής της μετατροπής με την παροχή του αερίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.70 για χρονικώς κοντινά πειράματα ώστε η επίδραση της αποδραστικοποίησης να είναι όσο το δυνατόν μικρή.



Σχήμα 3.70. Επίδραση της αέριας παροχής στην μετατροπή του βενζολίου. Μαζική παροχή 10 g/h. Πίεση 31 bar. Καταλυτική κλίνη SR-H-TR1.

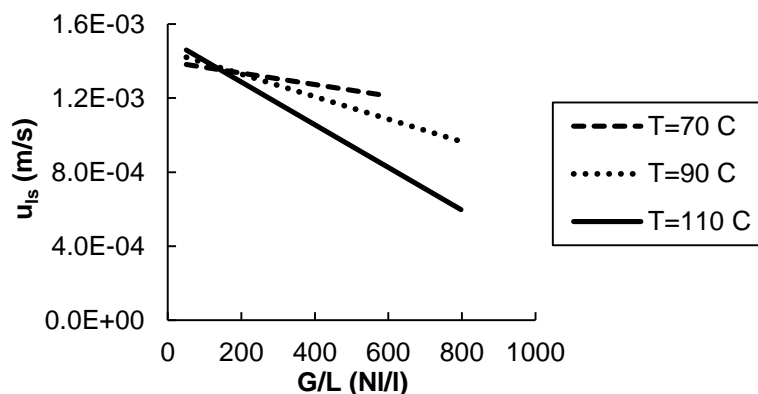
#### 3.2.4.2.1 Εξάτμιση υγρής φάσης

Η υγρή φάση αποτελεί μίγμα πτητικών οργανικών ενώσεων. Η εξάτμιση της υγρής φάσης υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την κυβική καταστατική εξίσωση SRK (Graboski and Daubert (1978)). Για το εύρος των παροχών υγρής φάσης που μελετήθηκαν, η εξάτμιση της υγρής φάσης εξαρτάται από τον λόγο παροχών αερίου προς υγρό. Στο Σχήμα 3.71 παρουσιάζεται η μεταβολή του ποσοστού της εξάτμισης της υγρής τροοδοσίας στην είσοδο του αντιδραστήρα ως προς τον λόγο παροχών αερίου προς υγρό για πίεση 31 bar και για διάφορες θερμοκρασίες.



Σχήμα 3.71. Εξάτμιση υγρής τροφοδοσίας στην είσοδο του αντιδραστήρα ως προς τον λόγο παροχών αερίου προς υγρό. Σύσταση τροφοδοσίας 4% κ.β. βενζόλιο σε κ-εξάνιο.  $T=70-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $P=31\text{ bar}$ .

Η εξάτμιση της υγρής φάσης αναμένεται να αυξάνεται με την αύξηση τη θερμοκρασίας και του λόγου παροχής αέριας προς υγρής τροφοδοσίας. Σε θερμοκρασία  $T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$  και στον υψηλό λόγο παροχών αερίου προς υγρό  $800\text{ NI}_{\text{H}_2}/\text{I}_{\text{liquid}}$  έχει εξάτμιστεί το 60% της υγρής τροφοδοσίας. Για σταθερή μαζική παροχή υγρής τροφοδοσίας, η εξάτμιση της υγρής φάσης οδηγεί σε μείωση της διεπιφανειακής ταχύτητας του υγρού στην είσοδο του αντιδραστήρα. Στο Σχήμα 3.72 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα μεταβολής της υγρής διεπιφανειακής ταχύτητας στην είσοδο του αντιδραστήρα με το λόγο παροχών αέριας προς υγρής φάσης για διάφορες θερμοκρασίες για σταθερή παροχή υγρής τροφοδοσίας  $9.6\text{ g/h}$ , σε πίεση  $31\text{ bar}$ .

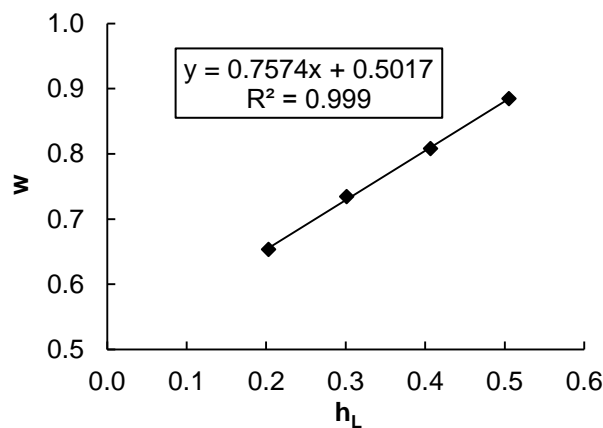


Σχήμα 3.72. Μεταβολή διεπιφανειακής ταχύτητας υγρής φάσης στην είσοδο του αντιδραστήρα με τον λόγο παροχών αέριας προς υγρής τροφοδοσίας. Σύσταση υγρής τροφοδοσίας 4% κ.β. βενζόλιο σε κ-εξάνιο. Παροχή υγρής τροφοδοσίας  $10\text{ g/h}$ . Πίεση  $P=31\text{ bar}$ .

### 3.2.4.2.2 Διαβροχή καταλύτη

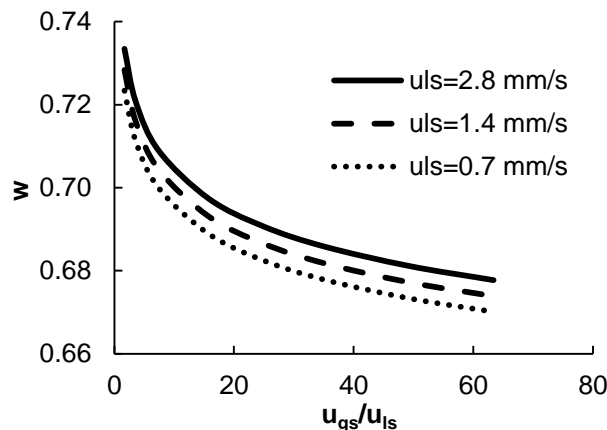
Το ποσοστό του όγκου και της επιφάνειας του καταλυτικού σωματιδίου που περιβάλλεται από την υγρή φάση στην GLS περιοχή του αντιδραστήρα μπορεί να υπολογιστεί γεωμετρικά χρησιμοποιώντας δημοσιευμένα δεδομένα-συσχετίσεις υγρού παρακρατήματος (Kallinikos and Parayannakos (2007b)) τα οποία προέκυψαν από ψυχρά πειράματα ιχνηθείας με υδατικά διαλύματα σε σπειροειδείς αντιδραστήρες στο ίδιο εύρος διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρού και αερίου. Ψυχρά πειράματα σε σπειροειδείς αντιδραστήρες με οργανική φάση επτανίου (Καλλίνικος (2010)) με λίγο μεγαλύτερη διάμετρο αντιδραστήρα ( $2.5\text{ mm}$ ) έδειξαν τιμές υγρού παρακρατήματος 24% μικρότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές για την υδατική φάση.

Η προτεινόμενη συσχέτιση υγρού παρακρατήματος με τις ταχύτητες υγρής και αέριας φάσης για υδατική φάση σε σπειροειδείς αντιδραστήρες διαμέτρου 2.1 mm (Kallinikos and Parayannakos (2007b)) διορθώθηκε με τον παραπάνω παράγοντα ώστε να είναι έγκυρη για την οργανική φάση και χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση του υγρού παρακρατήματος στο εύρος των μελετώμενων ταχυτήτων υγρής και αέριας φάσης στο μελετώμενο σύστημα. Αξίζει να σημειωθεί ότι για τον τρίλοβο καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα θερμά πειράματα, η ισοδύναμη διάμετρος σε αντίστοιχο κυλινδρικό σωματίδιο, είναι ίση με την διάμετρο των κυλινδρικών σωματιδίων που χρησιμοποιήθηκαν και στα ψυχρά πειράματα ιχνηθεσίας από τους Kallinikos and Parayannakos (2007b). Οι τιμές του υγρού παρακρατήματος στο εύρος ταχυτήτων υγρής και αέριας φάσης που μελετήθηκαν στα πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου εκτιμήθηκαν στο εύρος από 0.29 έως 0.21. Υπολογίστηκε γεωμετρικά ότι το κλάσμα των σωματιδίων που καλύπτεται από υγρή φάση στην περιοχή GLS είναι γραμμικά εξαρτώμενο από το υγρό παρακράτημα όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.73.



Σχήμα 3.73. Διαβροχή σωματιδίου ως προς το υγρό παρακράτημα.

Στο Σχήμα 3.74 παρουσιάζεται η μεταβολή της διαβροχής του καταλύτη με το λόγο διεπιφανειακών ταχυτήτων αερίου προς υγρό για διάφορες τιμές διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής τροφοδοσίας. Στο εύρος των ταχυτήτων υγρής και αέριας φάσης το ποσοστό του σωματιδίου που περιβάλλεται από την υγρή φάση κυμαίνεται από 0.67 έως 0.735.

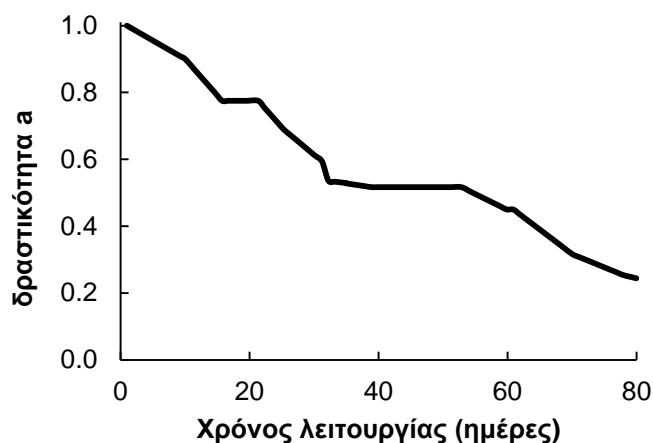


Σχήμα 3.74. Μεταβολή της διαβροχής του καταλύτη με το λόγο διεπιφανειακών ταχυτήτων αερίου προς υγρό για διάφορες παροχές υγρής τροφοδοσίας.

### 3.2.4.2.3 Αποδραστικοποίηση

Το πρότυπο πείραμα αναφοράς που επιλέχθηκε να επαναλαμβάνεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα για τον προσδιορισμό της δραστηκότητας του καταλύτη στα πειράματα με την καταλυτική κλίση SR-H-TR1 ήταν στους 70 °C με μαζική παροχή υγρής τροφοδοσίας 10 g/h

και σε υψηλό λόγο αέριας προς υγρής τροφοδοσίας ώστε οι περιορισμοί από την μεταφορά μάζας αερίου-υγρού να είναι ελαχιστοποιημένοι. Αρχικά για τον υπολογισμό της αποδραστικοποίησης της κλίνης SR-H-TR1 της θεωρήθηκε αμελητέα επίπτωση των φαινομένων μεταφοράς υγρού-αερίου, ενώ στην συνέχεια ξαναυπολογίστηκε ενσωματώνοντας τις συσχετίσεις που προέκυψαν για τους συντελεστές μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού. Η καμπύλη δραστηριότητας του καταλύτη με τον χρόνο που προέκυψε τελικά παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχήμα 3.75.



Σχήμα 3.75. Εξέλιξη δραστηριότητας καταλυτικής κλίνης SR-H-TR1 με τον χρόνο λειτουργίας.

Ύστερα από 80 ημέρες λειτουργίας η δραστηριότητα της καταλυτικής κλίνης SR-H-TR1 μειώθηκε κατά 75%. Η αποδραστικοποίηση των καταλυτικών εκβόλων είναι λιγότερο έντονη με τον χρόνο σε σχέση με εκείνη που παρατηρήθηκε για τα τριμμένα σωματίδια του ίδιου καταλύτη.

Η κλίνη SR-H-TR2 στις 200 h που λειτούργησε συνολικά έχασε το 30% της δραστηριότητάς της και ένας λόγος για την μεγαλύτερη αποδραστικοποίησή της ίσως να είναι το διαφορετικό εξάνιο που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα με αυτήν την κλίνη, το οποίο ενδέχεται να περιείχε συστατικό που αποδραστικοποιούσε τον καταλύτη.

#### 3.2.4.2.4 Φαινόμενος συντελεστής διάχυσης – Παράγοντας αποτελεσματικότητας

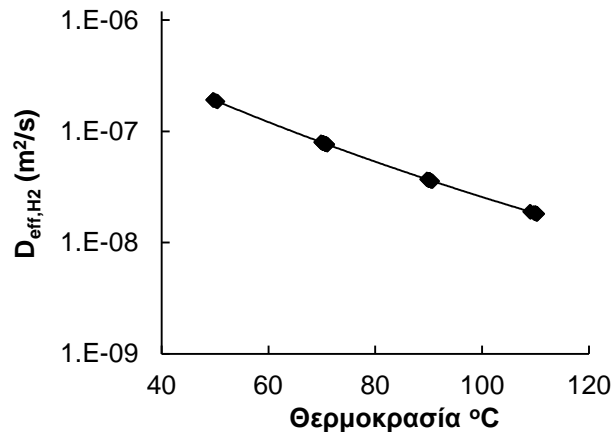
Ο υπολογισμός του φαινομένου συντελεστή διάχυσης του  $H_2$  στον καταλύτη και του παράγοντα αποτελεσματικότητας του τρίλοβου καταλύτη  $Ni/\gamma-Al_2O_3$  έγινε χρησιμοποιώντας τον εγγενή καταλυτικό ρυθμό όπως αυτός προέκυψε με βελτιστοποίηση από τα πειραματικά δεδομένα υδρογόνωσης βενζολίου με τον τριμμένο καταλύτη.

Για τον υπολογισμό του παράγοντα αποτελεσματικότητας και του φαινομένου συντελεστή διάχυσης του  $H_2$  στους πόρους του καταλύτη σε κάθε θερμοκρασία, αρχικά χρησιμοποιήθηκαν πειράματα με υψηλούς λόγους αερίου προς υγρό στα οποία θεωρήθηκε αμελητέα επίδραση των φαινομένων μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού. Σε κάθε θερμοκρασία υπολογίστηκε ο φαινόμενος συντελεστής διάχυσης στους πόρους του καταλύτη και ακολούθως η ενέργεια ενεργοποίησης και ο προεκθετικός παράγοντας που δίνουν βέλτιστη προσαρμογή στα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν με τον τρίλοβο καταλύτη. Με βάση τις παραπάνω τιμές έγινε βελτιστοποίηση για τον προσδιορισμό των συσχετίσεων για την μεταφορά μάζας αερίου-υγρού στους χαμηλούς λόγους ταχυτήτων αερίου προς υγρού.

Εν συνεχεία οι συσχετίσεις συντελεστών αερίου-υγρού που προέκυψαν ενσωματώθηκαν στους υψηλούς λόγους ταχυτήτων αερίου προς υγρού και έγινε εκ νέου υπολογισμός του φαινομένου συντελεστή διάχυσης στους πόρους του καταλύτη και του παράγοντα αποτελεσματικότητας για κάθε θερμοκρασία. Με βάση τις νέες τιμές της φαινόμενης ενέργειας

ενεργοποίησης και του προεκθετικού παράγοντα που προέκυψαν για τον συντελεστή διάχυσης στους πόρους του καταλύτη έλαβε χώρα ξανά βελτιστοποίηση για τον προσδιορισμό της συσχέτισης συντελεστών μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού χρησιμοποιώντας όλα τα δεδομένα σε όλους τους λόγους ταχυτήτων υγρής προς αέριας φάσης.

Παρακάτω στο Σχήμα 3.76 και στο Σχήμα 3.77 παρουσιάζονται η μεταβολή του συντελεστή διάχυσης  $H_2$  στους πόρους του καταλύτη με την θερμοκρασία καθώς και οι παράγοντες αποτελεσματικότητας  $\eta_L$  και  $\eta_G$  στα δυο κλάσματα του καταλυτικού σωματιδίου που περιλαμβάνονται στην GLS και GS περιοχή αντίστοιχα για κάθε θερμοκρασία στο εύρος των πειραματικών συνθηκών που μελετήθηκαν.



Σχήμα 3.76. Μεταβολή του φαινομένου συντελεστή διάχυσης  $H_2$  στους πόρους του καταλύτη που προέκυψε με την θερμοκρασία θερμοκρασία.

Ο φαινόμενος συντελεστής διάχυσης μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης προσδιορίστηκε αρνητική  $-40067$  J/mol και ο προεκθετικός παράγοντας  $6.273 \times 10^{-14}$   $m^2/s$ . Στην παρακάτω εξίσωση περιγράφεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση του φαινομένου συντελεστή διάχυσης του  $H_2$  στον καταλύτη.

$$D_{eff,H_2} = 6.273 \times 10^{-14} \cdot \exp\left(\frac{40067}{R \cdot T}\right) \quad (3-74)$$

Αμελώντας την διάχυση Knudsen λόγω του σχετικά μεγαλύτερου μεγέθους των πόρων και της πλήρωσής τους με υγρό μίγμα (Smith (1997)), η αποτελεσματική διάχυση στον όγκο των πόρων του καταλύτη με δαιδαλώδες  $\delta$  και πορώδες καταλύτη  $\epsilon_{cat}$  είναι :

$$D_{e,H_2} = D_{L,H_2} \cdot \frac{\epsilon_{cat}}{\delta} \quad (3-75)$$

Δεδομένου ότι στις μελετώμενες συνθήκες ο συντελεστής διάχυσης του  $H_2$  στην υγρή φάση  $D_{L,H_2}$  είναι της τάξης του  $10^{-8}$   $m^2/s$  ( $1.2 \times 10^{-8}$ - $1.2 \times 10^{-8}$   $m^2/s$ ), το πορώδες του καταλύτη  $\epsilon_{cat}=0.45$  και θεωρώντας ένα μέσο δαιδαλώδες  $\delta=3.5$ , τότε η αποτελεσματική διάχυση του  $H_2$  στον όγκο των πόρων του καταλύτη  $D_{e,H_2}$  είναι της τάξης του  $10^{-9}$   $m^2/s$  ( $1.6 \times 10^{-9}$ - $3.1 \times 10^{-9}$   $m^2/s$ ). Αυτό σε συνδυασμό με τις υψηλές τιμές που υπολογίστηκαν για το συνολικό φαινόμενο συντελεστή διάχυσης του  $H_2$  στον πορώδη καταλύτη ( $1.8 \times 10^{-8}$ - $1.9 \times 10^{-7}$   $m^2/s$ ), υποδηλώνουν σημαντική συνεισφορά της επιφανειακής διάχυσης με μετανάστευση των διαχεόμενων μορίων σε νέα ενεργά κέντρα στην επιφάνεια του καταλύτη. Η συνεισφορά της αποτελεσματικής διάχυσης στον όγκο των πόρων  $D_{e,H_2}$  είναι αμελητέα (<2%) σε χαμηλές θερμοκρασίες μικρότερες από  $70$  °C και προσεγγίζει το 17% στην θερμοκρασία των  $110$  °C, και επομένως για να περιγραφεί η συνολική μεταφορά μάζας στο καταλύτη πρέπει να ληφθούν και τα δύο υπ' όψιν. Ο συνολικός ρυθμός μεταφοράς μάζας του  $H_2$  και κατ' αντιστοιχία η σύνδεση του συνολικού

φαινομένου συντελεστή διάχυσης με την επιφανειακή διάχυση και την διάχυση στον όγκο των πόρων του καταλύτη περιγράφονται από την παρακάτω εξίσωση (Smith (1997)) :

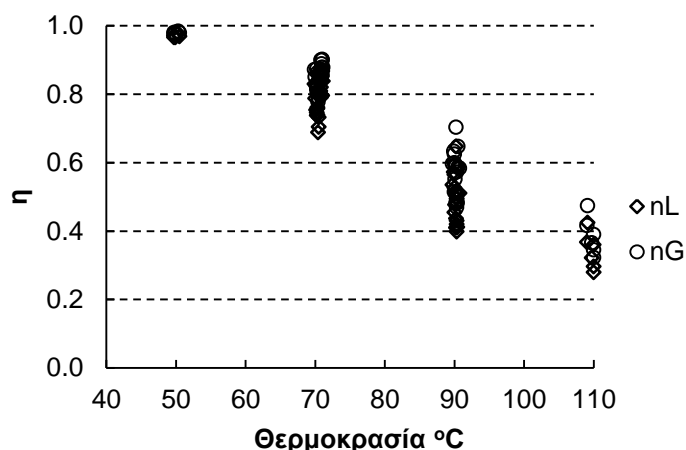
$$N_{H_2, total} = -D_{eff, H_2} \cdot \frac{dC_{H_2}}{dz} = -(D_{e, H_2} + \rho_{cat} K_{ads, H_2} C_{M, H_2} D_{s, H_2}) \cdot \frac{dC_{H_2}}{dz} \quad (3-76)$$

Χρησιμοποιώντας τιμές ενθαλπίας ρόφησης για το  $H_2$   $K_{ads, H_2}$  εκείνες που προέκυψαν από τα πειραματικά δεδομένα υδρογόνωσης βενζολίου σε θραυσμένο καταλύτη για τον προσδιορισμό εγγενούς ρυθμού (Πίνακας 3.8), η ενέργεια ενεργοποίησης για την επιφανειακή διάχυση είναι μόλις 380 J/mol.

Η πραγματική ενέργεια ενεργοποίησης της επιφανειακής διάχυσης για το  $H_2$  στο πορώδες καταλυτικό σωματίδιο με βάση την βιβλιογραφία της τάξης μερικών kcal/mol (Smith (1997)). Ωστόσο πρέπει να τονιστεί η τεχνικού χαρακτήρα κινητική εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε και επομένως η βελτιστοποίηση με προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα δεν παρέχει τον ακριβή υπολογισμό των ενθαλπιών ρόφησης των συστατικών που ενσωματώνονται σε αυτήν ως παράμετροι.

Ο παρατηρούμενος ρυθμός επιφανειακής διάχυσης είναι ανάλογος με το γινόμενο  $K_{ads, H_2} \cdot D_{s, H_2}$ . Με μικρή τη συνεισφορά του συντελεστή διάχυσης του  $H_2$  στον όγκο των πόρων, ο συνολικός φαινόμενος συντελεστής διάχυσης μειώνεται με την θερμοκρασία λόγω του μικρότερου αριθμού μορίων  $H_2$  που προσροφούνται στην επιφάνεια του καταλύτη με αύξηση της θερμοκρασίας ( $\Delta H_H > 0$ ), και την μικρή ενέργεια ενεργοποίησης της επιφανειακής διάχυσής του.

Ένα άλλο σημείο που πρέπει να αναφερθεί είναι το γεγονός ότι η αρχική δραστηριότητα της κλίνης SR-H-TR1 θεωρήθηκε ίδια με εκείνη της κλίνης με τον τριμμένο καταλύτη. Στην συγκεκριμένη περίπτωση δεδομένου ότι για την κατασκευή των συγκεκριμένων κλινών απαιτείται μικρή ποσότητα καταλύτη, υπάρχει ενδεχόμενη αβεβαιότητα για το αν το δείγμα που τελικά λαμβάνεται είναι αντιπροσωπευτικό και ίδιας δραστηριότητας με κάθε άλλο. Μια πιθανή διαφορά στην δραστηριότητα της κλίνης SR-H-TR1 έστω και 10% μεγαλύτερη από εκείνη της κλίνης με τον τριμμένο καταλύτη οδηγεί σε μικρότερη φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης και άρα μεγαλύτερη πραγματική για την επιφανειακή διάχυση στον πορώδη καταλύτη.



Σχήμα 3.77. Παράγοντες αποτελεσματικότητας  $\eta_L$  και  $\eta_G$  στα δύο κλάσματα του καταλυτικού σωματιδίου στην GLS και GS περιοχή. Αρχή της καταλυτικής κλίνης.

Το εύρος των παραγόντων αποτελεσματικότητας που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.77 σε κάθε θερμοκρασία προκύπτει από την διαφορετική δραστηριότητα του καταλύτη σε κάθε πειραματική συνθήκη, δεδομένου ότι μείωση δραστηριότητας συνεπάγεται μεγαλύτερο παράγοντα αποτελεσματικότητας στις ίδιες πειραματικές συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας. Στις μελετώμενες συνθήκες ο παράγοντας αποτελεσματικότητας  $\eta_G$  του κλάσματος του

καταλυτικού σωματιδίου που αντιστοιχεί στην περιοχή GS είναι ίσος και έως 15% μεγαλύτερος σε σχέση με τον παράγοντα αποτελεσματικότητας  $\eta_L$  του κλάσματος του καταλυτικού σωματιδίου που περιβάλλεται από υγρό στην περιοχή GLS. Όπως παρατηρείται ο παράγοντας αποτελεσματικότητας μειώνεται με την θερμοκρασία, για την χαμηλή θερμοκρασία των 50 °C προσεγγίζει την μονάδα ενώ για τους 110 °C ο παράγοντας αποτελεσματικότητας  $\eta_L$  κυμαίνεται στο εύρος 0.25-0.45. Τα χαρακτηριστικά μήκη για κάθε κλάσμα του καταλυτικού σωματιδίου  $L_{GLS}$  για το κλάσμα που περιβάλλεται από υγρό στην GLS περιοχή και  $L_{GS}$  για το κλάσμα που περιβάλλεται από αέριο στην GS περιοχή υπολογίστηκαν γεωμετρικά και είναι  $2.83 \cdot 10^{-4}$  και  $2.45 \cdot 10^{-4}$  αντίστοιχα. Στο Σχήμα 3.77 παρουσιάζονται οι τιμές των παραγόντων αποτελεσματικότητας στην αρχή της καταλυτικής κλίνης. Είναι γεγονός ότι για υψηλή δραστηριότητα καταλυτικής κλίνης σε υψηλές θερμοκρασίες όπου οι μετατροπές είναι υψηλές ο παράγοντας αποτελεσματικότητας αυξάνεται με το μήκος, το αναλυτικό μοντέλο υπολογίζει και λαμβάνει υπ'οψιν την μεταβολή αυτή.

### 3.2.4.2.5 Επίδραση αξονικής διασποράς- θερμικών φαινομένων

Χρησιμοποιώντας πειραματικά δεδομένα αξονικής διασποράς υγρής οργανικής φάσης σε σπειροειδείς αντιδραστήρες (Kallinikos and Papayannakos (2007b), Καλλίνικος (2010)) και εφαρμόζοντας το κριτήριο του Mears (1971) για ν-οστής τάξης αντίδραση η έκταση της αξονικής διασποράς ήταν μικρή και έδειξε να επηρεάζει μόνο πέντε πειραματικά δεδομένα υψηλών μετατροπών δύο στους 90 °C και τρία στους 110 °C. Εφαρμόζοντας την εξίσωση (3-77) για ν-οστής τάξη αντίδραση και για μικρής έκτασης διασπορές υπολογίστηκε ότι η αξονική διασπορά σε αυτά τα πειράματα επηρεάζει λιγότερο από 1% την τελική μετατροπή.

$$\frac{C_{L,B}}{C_{LP,B}} = 1 + \frac{v}{Pe} \cdot \frac{k \cdot T \cdot C_{FB}^{v-1}}{1 + (v-1) \cdot k \cdot T \cdot C_{FB}^{v-1}} \cdot \ln \frac{C_{FB}}{C_{LP,B}} \quad (3-77)$$

Θεωρώντας απλοποιημένη κινητική εξίσωση ν-οστής τάξης ως προς βενζόλιο η μέση τάξη αντίδρασης για το βενζόλιο υπολογίστηκε 0.15 όπως αυτή προέκυψε από γραμμικοποίηση σχέσεων  $R_{GLS, \text{παρατ}} = K_1(C_{B,s})^n$  και  $R_{GS, \text{παρατ}} = K_2(C_{B,L}^*)^m$  χρησιμοποιώντας δεδομένα παρατηρούμενων ρυθμών αντίδρασης και συγκεντρώσεων επιφάνειας στα δύο κλάσματα του καταλυτικού σωματιδίου στην GLS και GS περιοχή (κατά μήκος του αντιδραστήρα), σε διάφορα πειραματικά δεδομένα υψηλών μετατροπών για κάθε θερμοκρασία.

Δεδομένου ότι η υδρογόνωση βενζολίου είναι ταχεία εξώθερμη αντίδραση μελετήθηκαν τα θερμικά φαινόμενα στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου. Η θερμοκρασιακή διαφορά που αναπτύσσεται στο εσωτερικό του σωματιδίου μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω σχέση (Levenspiel (1999)) :

$$\Delta T_{\text{σωματ}} = (T_c - T_s) = \frac{D_{\text{effi}} \cdot (C_{s,j} - C_{c,j}) \cdot (-\Delta H_{r,i})}{k_{\text{eff}}} \quad (3-78)$$

Η παραπάνω σχέση εφαρμόζεται για την ακραία περίπτωση των 110 °C όπου ο παράγοντας αποτελεσματικότητας είναι μικρός (0.25-0.45 στις μελετώμενες συνθήκες) θεωρώντας ότι η συγκέντρωση του  $H_2$  στο κέντρο του σωματιδίου είναι μηδενική. Γνωρίζοντας τον θερμοτονισμό  $\Delta H_r$  της υδρογόνωσης βενζολίου  $-68 \text{ kJ/mol}_{H_2}$ , τη συγκέντρωση του υδρογόνου στην επιφάνεια του καταλύτη  $C_{H_2s}$  που αποτελεί το περιοριστικό αντιδραστήριο, τον φαινόμενο συντελεστή διάχυσης  $H_2$  στον καταλύτη, και χρησιμοποιώντας μία τυπική τιμή φαινόμενου συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας για τον καταλύτη που μελετήθηκε  $k_{\text{eff}} = 0.084 \text{ W/m/K}$  (Froment and Bischoff (1979)) η μέγιστη θερμοκρασιακή διαφορά στο εσωτερικό του σωματιδίου είναι μικρή, μικρότερη από 1.2 °C, οπότε τα θερμικά φαινόμενα στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου αμελήθηκαν, και δεν επηρεάζουν.



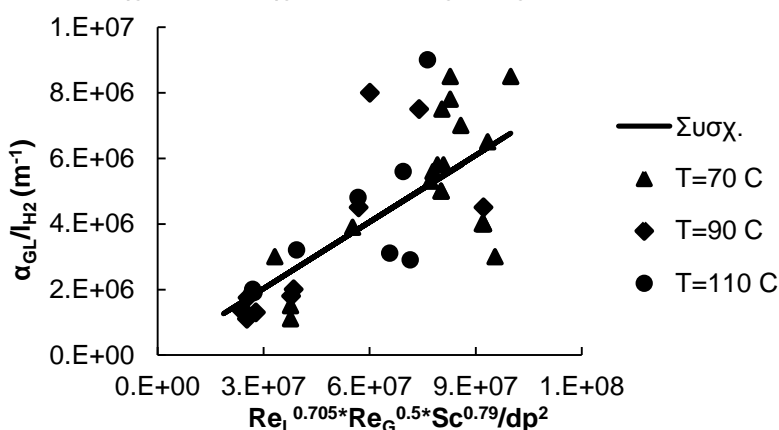
### 3.2.4.2.6 Συσχέτιση των παραμέτρων μεταφοράς μάζας και ροής

Στην εξίσωση (3-79) συνοψίζεται η συσχέτιση της ειδικής διεπιφάνειας αερίου-υγρού προς το πάχος του οριακού στρώματος για το H<sub>2</sub> με τους αδιάστατους αριθμούς Re και Sc όπως προέκυψαν από την βελτιστοποίηση με χρήση της μεθόδου αριστοποίησης Nelder-Mead Simplex.

$$\left(\frac{\alpha_{GL}}{l_L}\right)_{H_2} \cdot d_p^2 = 6.78 \cdot 10^{-2} \cdot Re_L^{0.705} \cdot Re_G^{0.5} \cdot Sc_{L,H_2}^{0.79} \quad (3-79)$$

Δεδομένου ότι στα θερμά πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου οι φυσικές ιδιότητες της υγρής φάσης δεν μεταβάλλονται έντονα στις μελετώμενες συνθήκες λειτουργίας, κατά την βελτιστοποίηση δε μπορούσε να αποδοθεί μια σωστή και με φυσικό νόημα τάξη στον αριθμό Sc αφού ο αριθμός αυτός μεταβαλλόταν σε ένα στενό εύρος τιμών. Για να αποδοθεί μια τάξη στον Sc που να έχει κάποιο φυσικό νόημα και να καταστήσει την συσχέτιση εφαρμόσιμη σε συστήματα με διαφορετικές ιδιότητες υγρής φάσης απαιτούνται πειραματικά δεδομένα μεταφοράς μάζας που να έχουν λάβει χώρα με διαφορετικές ιδιότητες φάσεων. Προς αυτήν την κατεύθυνση χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά δεδομένα από ψυχρά πειράματα απορρόφησης O<sub>2</sub> από νερό που έχουν διεξαχθεί και περιληφθεί στην διδακτορική διατριβή του Καλλίνικου (2010). Ο Καλλίνικος (2010) διεξάγοντας ψυχρά πειράματα εφάρμοσε την τεχνική της φυσικής απορρόφησης O<sub>2</sub> από νερό και προσδιόρισε τους συντελεστές μεταφοράς μάζας σε σπειροειδή αντιδραστήρα φορτωμένο με κυλινδρικά σωματίδια διαμέτρου 1.4 mm σε εύρος διεπιφανειακών ταχυτήτων  $6 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-3}$  m/s, και λόγους διεπιφανειακών ταχυτήτων αέριας προς υγρή φάση έως 40, που αντιστοιχούν σε ταχύτητες ίδιες με τις μελετώμενες στα θερμά πειράματα. Με βάση τα παραπάνω και συνδυάζοντας τα πειραματικά δεδομένα των θερμών και των ψυχρών πειραμάτων προέκυψε ότι μια τάξη για το Sc 0.8 είναι μια συνεπής τιμή για τα δυο συστήματα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ισοδύναμη σε κυλινδρικό σωματίδιο διάμετρος του τρίλοβου καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα θερμά πειράματα είναι ίδια με την διάμετρο των κυλινδρικών σωματιδίων που χρησιμοποιήθηκαν στα ψυχρά πειράματα.

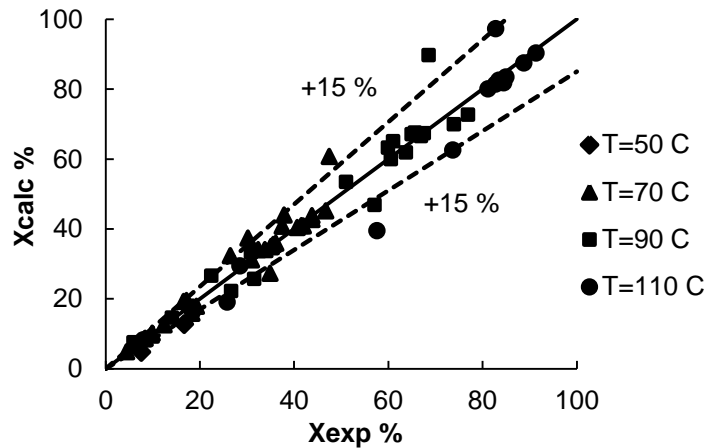
Στο Σχήμα 3.78 παρουσιάζεται η προσαρμογή της συσχέτισης στις τιμές του λόγου ειδικής διεπιφάνειας αερίου-υγρού προς το πάχος του οριακού στρώματος για το H<sub>2</sub> όπως αυτές προέκυψαν από κάθε πείραμα ξεχωριστά ώστε να προβλέπεται με ακρίβεια η πειραματική μετατροπή. Ο συντελεστής συσχέτισης R<sup>2</sup> είναι ίσος προς 0.7.



Σχήμα 3.78. Προσαρμογή της συσχέτισης στις τιμές του λόγου ειδικής διεπιφάνειας αερίου-υγρού προς το πάχος του οριακού στρώματος για το H<sub>2</sub>.

Το σφάλμα της πρόβλεψης των τιμών του λόγου ειδικής διεπιφάνειας αερίου-υγρού προς το πάχος του οριακού στρώματος για το H<sub>2</sub> από την συσχέτιση (εξίσωση (3-79)) είναι  $\pm 50\%$ . Παρόλα αυτά όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.79 και στο Σχήμα 3.80 στα οποία παρουσιάζεται η πρόβλεψη των πειραματικών μετατροπών στην έξοδο του αντιδραστήρα για τις δυο

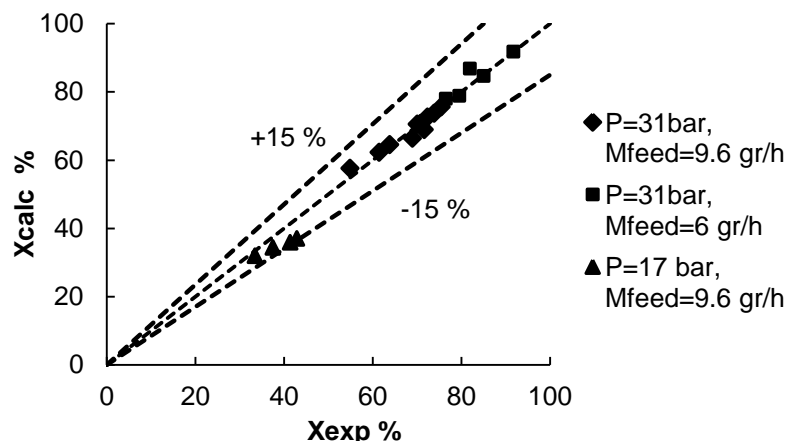
μελετώμενες κλίνες SR-H-TR1 και SR-H-TR2 αντίστοιχα, εφαρμόζοντας το αναλυτικό μοντέλο επίλυσης και χρησιμοποιώντας την συσχέτιση (εξίσωση (3-79)) για την εκτίμηση των φαινόμενων μεταφοράς αερίου-υγρού το σφάλμα στην πρόβλεψη των πειραματικών μετατροπών είναι  $\pm 15\%$ . Η προσαρμογή του μοντέλου στα πειρατικά δεδομένα μετατροπών είναι πολύ καλή, ο συντελεστής προσαρμογής  $R^2$  είναι ίσος με 0.97 ενώ το μέσο σφάλμα πρόβλεψης των μετατροπών του βενζολίου υπολογίστηκε ίσο με 6%.



Σχήμα 3.79. Προσαρμογή του αναλυτικού μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα μετατροπών στο εύρος των πειραματικών συνθηκών που μελετήθηκαν. Κλίνη SR-H-TR1.

Τα πειράματα με την καταλυτική κλίνη SR-H-TR2 έδειξαν αρχική δραστηριότητα της νέας κλίνης 20% μικρότερη από σε σχέση με την SR-H-TR1. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αυτές τις περιπτώσεις ο υψηλός ρυθμός αντίδρασης σε συνδυασμό με τις επιθυμητές ταχύτητες υγρής φάσης που μελετήθηκαν, οδήγησαν στην αναγκαιότητα χρήσης μικρής ποσότητας καταλύτη για την κατασκευή των κλινών αυτών, με αποτελέσματα να υπάρχουν οι προαναφερθείσες αβεβαιότητες ως προς την αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος καταλύτη.

Θεωρώντας για την κλίνη SR-H-TR2 αρχική δραστηριότητα 0.8 στο Σχήμα 3.80 παρουσιάζεται η πρόβλεψη των πειραματικών μετατροπών στην έξοδο του αντιδραστήρα στις μελετώμενες συνθήκες εφαρμόζοντας το αναλυτικό μοντέλο.

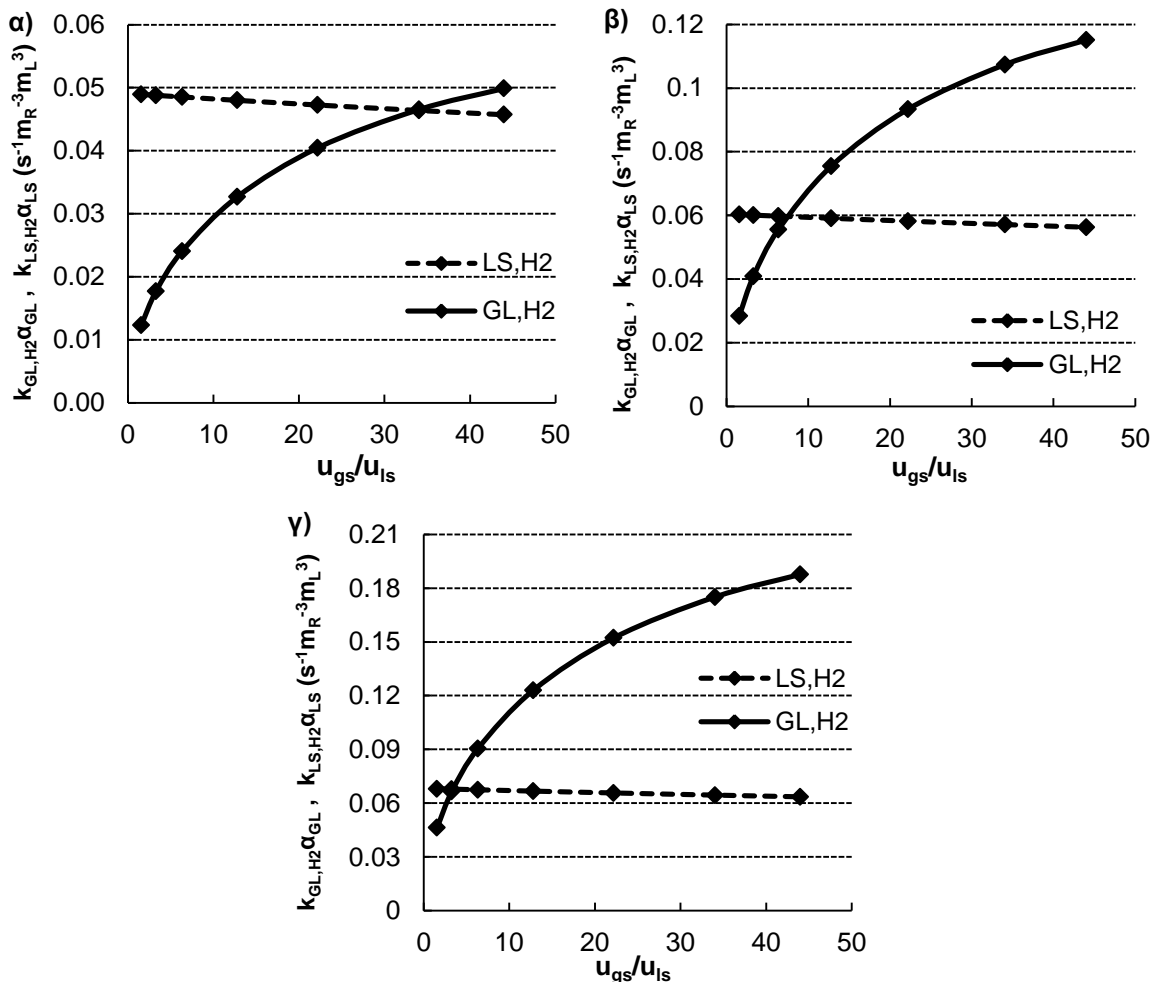


Σχήμα 3.80. Προβλεπόμενες τιμές μετατροπής βενζολίου σε σχέση με τις αντίστοιχες πειραματικές στο εύρος των πειραματικών συνθηκών που μελετήθηκαν. Κλίνη SR-H-TR2.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.80 η πρόβλεψη των μετατροπών για την κλίνη SR-H-TR2 είναι ικανοποιητική και έχει το ίδιο εύρος σφάλματος με την SR-H-TR1.

### 3.2.4.3 Τιμές συντελεστών μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού και υγρού-στερεού από συσχετίσεις στις μελετώμενες συνθήκες

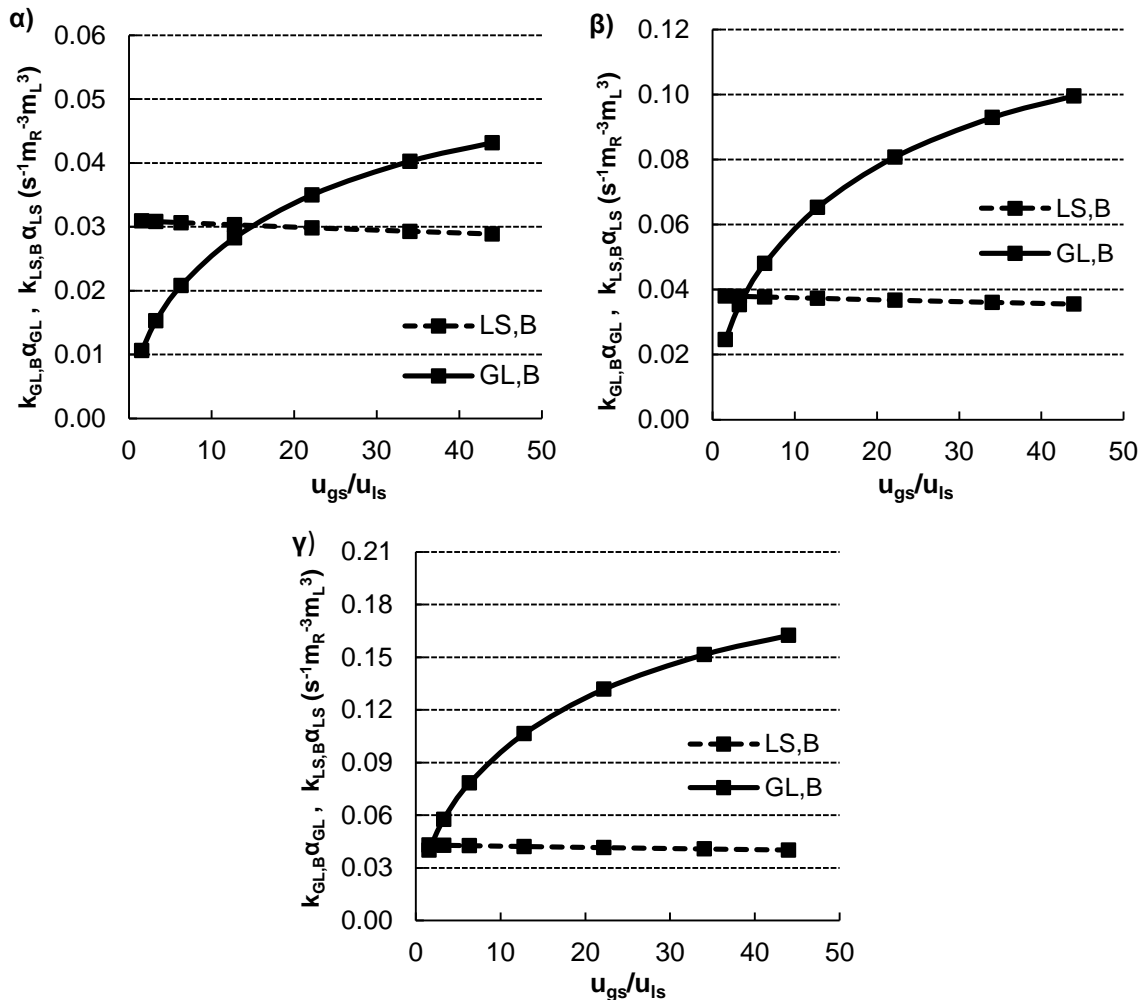
Στο Σχήμα 3.81 παρουσιάζονται οι ογκομετρικοί συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού  $k_{LS,H2}\alpha_{LS}$  και αερίου-υγρού  $k_{GL,H2}\alpha_{GL}$  για το  $H_2$  ως προς τον λόγο διεπιφανειακών ταχυτήτων αέριας προς υγρής φάσης όπως αυτοί προέκυψαν από τις συσχετίσεις σε θερμοκρασία  $70\text{ }^\circ\text{C}$  και πίεση 31 bar για τρεις μελετώμενες μαζικές παροχές υγρού 5, 10 και 15 g/h που αντιστοιχούν σε πραγματικές λόγω εξάτμισης διεπιφανειακές ταχύτητες  $(6.48\pm 0.72)\times 10^{-4}\text{ m/s}$   $(1.3\pm 0.14)\times 10^{-3}\text{ m/s}$  και  $(1.94\pm 0.22)\times 10^{-3}\text{ m/s}$  αντίστοιχα. Στο Σχήμα 3.82 παρουσιάζονται οι ογκομετρικοί συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού  $k_{LS,B}\alpha_{LS}$  και αερίου-υγρού  $k_{GL,B}\alpha_{GL}$  για το βενζόλιο στις αντίστοιχες συνθήκες.



Σχήμα 3.81. Συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού και αερίου-υγρού για το  $H_2$  ως προς λόγους διεπιφανειακών ταχυτήτων αέριας προς υγρής φάσης. Θερμοκρασία  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Πίεση 31 bar. Μαζικές παροχές υγρού α) 5 g/h β) 10 g/h και γ) 15 g/h. Αποτελέσματα συσχετίσεων.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.81 η επίδραση των ταχυτήτων της υγρής και της αέριας φάσης είναι εντονότερη για τους συντελεστές μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού  $k_{GL,H2}\alpha_{GL}$  για το  $H_2$ . Η μικρή πτώση του συντελεστή υγρού-στερεού  $k_{LS,H2}\alpha_{LS}$  με την αύξηση της ταχύτητας του αερίου οφείλεται στην μείωση της πραγματικής διεπιφανειακής ταχύτητας του υγρού λόγω μεγαλύτερης εξάτμισής του. Για μικρές μαζικές παροχές υγρού (5 g/h) και για λόγους ταχυτήτων αέριας προς υγρής φάσης μικρότερους από 30 οι ογκομετρικοί συντελεστές μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού για το  $H_2$   $k_{GL,H2}\alpha_{GL}$  είναι μικρότεροι από τους αντίστοιχους συντελεστές υγρού-στερεού  $k_{LS,H2}\alpha_{LS}$ . Σε υψηλότερες μαζικές παροχές υγρού (10-15 g/h) οι συντελεστές μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού για το  $H_2$   $k_{GL,H2}\alpha_{GL}$  είναι μεγαλύτεροι από τους

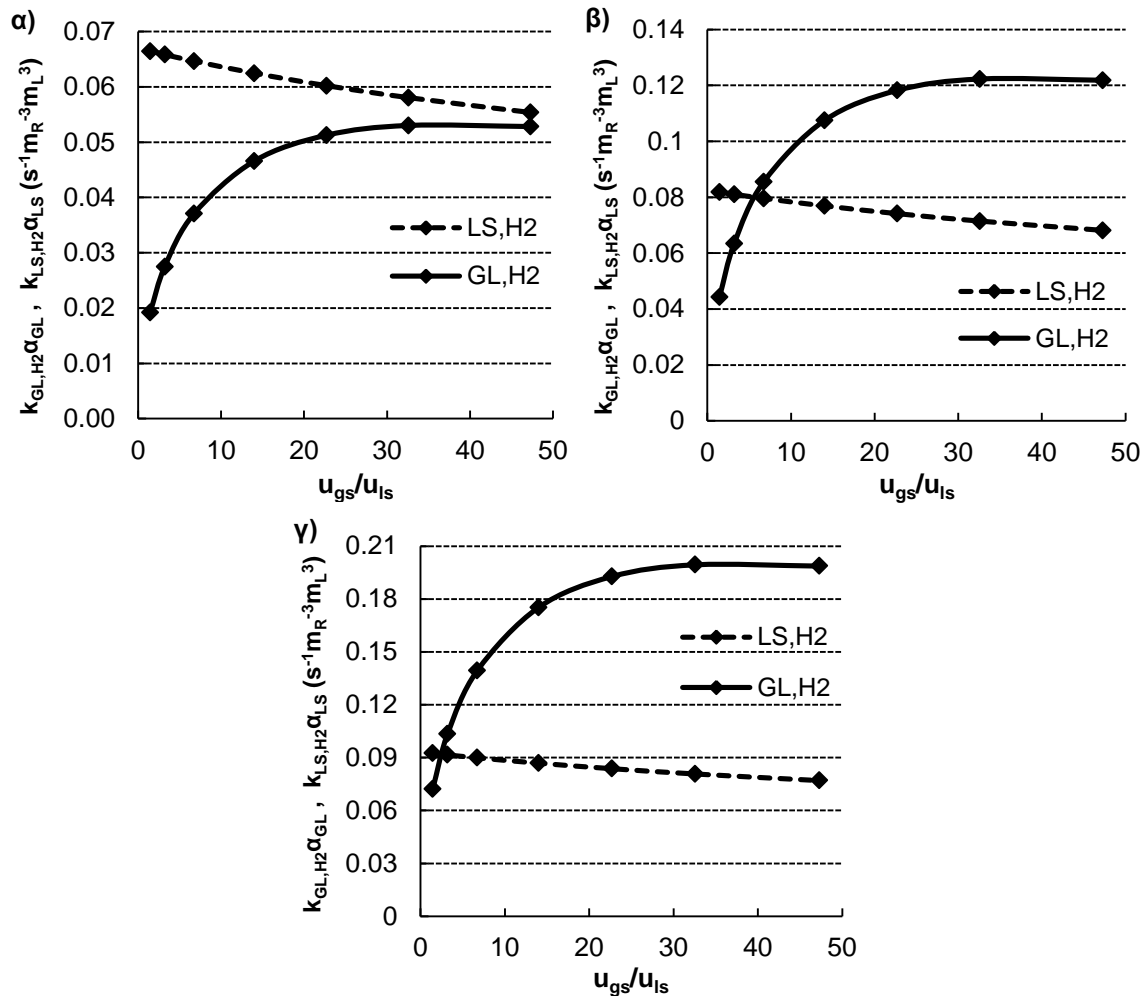
αντίστοιχους συντελεστές υγρού-στερεού  $k_{LS,H_2}\alpha_{LS}$  για λόγους ταχυτήτων αέριας προς υγρής φάσης μεγαλύτερους από 5.



Σχήμα 3.82. Συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού και αερίου-υγρού για το βενζόλιο ως προς λόγους ταχυτήτων αέριας προς υγρής φάσης. Θερμοκρασία 70 °C. Πίεση 31 bar. Μαζικές παροχές υγρού α) 5 g/h β) 10 g/h και γ) 15 g/h. Αποτελέσματα συσχετίσεων.

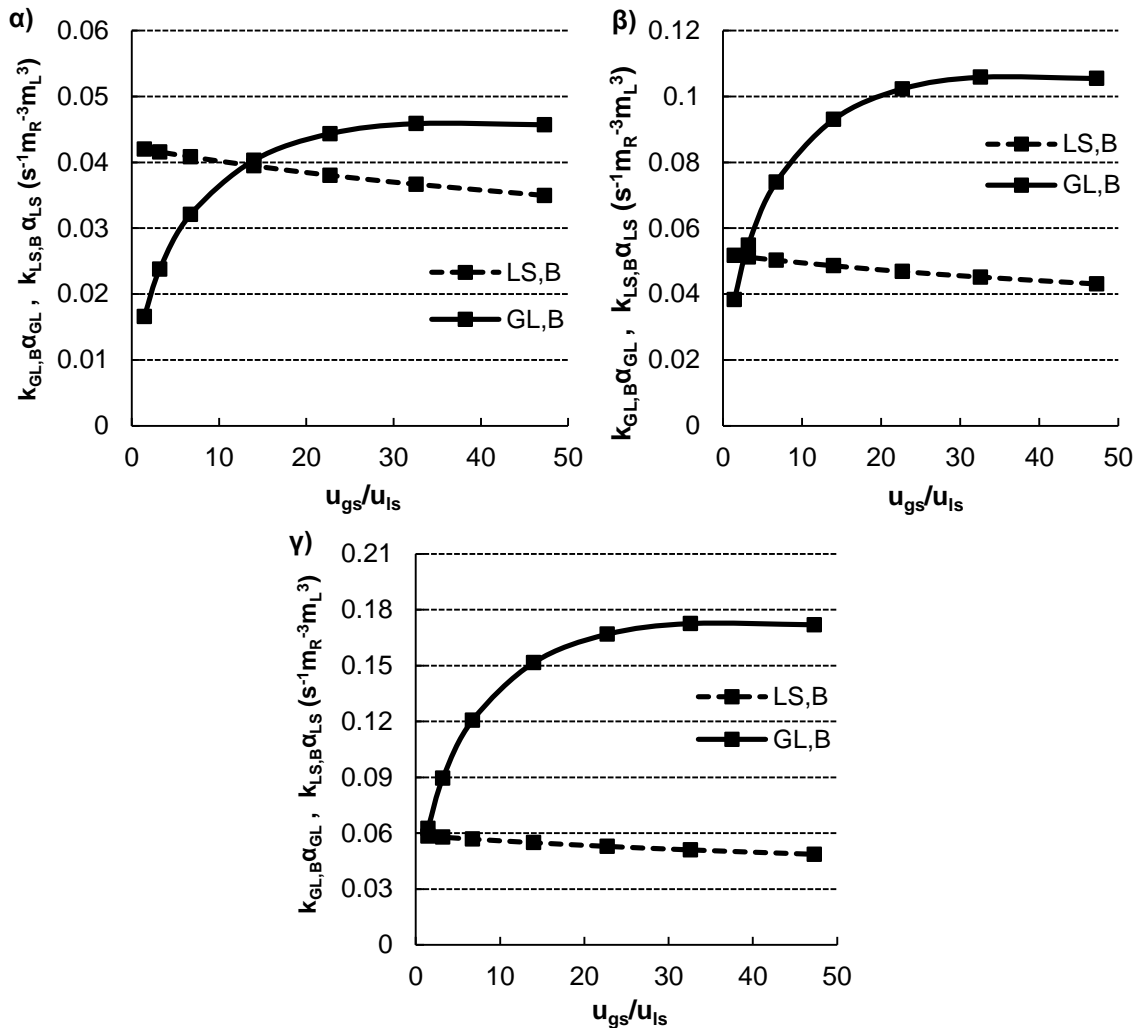
Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.82 οι συντελεστές μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού  $k_{GL,B}\alpha_{GL}$  και υγρού-στερεού  $k_{LS,B}\alpha_{LS}$  για το βενζόλιο ακολουθούν την ίδια τάση μεταβολής ως προς τις ταχύτητες υγρής και αέριας φάσης με τους αντίστοιχους συντελεστές για το  $H_2$ . Οι συντελεστές μεταφοράς μάζας για το βενζόλιο είναι μικρότεροι από τους αντίστοιχους για το  $H_2$ , πιο συγκεκριμένα οι συντελεστές μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού  $k_{GL,B}\alpha_{GL}$  για το βενζόλιο είναι 14% μικρότεροι σε σχέση με το  $H_2$ , ενώ οι συντελεστές μεταφοράς μάζας στερεού-υγρού  $k_{LS,B}\alpha_{LS}$  είναι αντίστοιχα 37%, λόγω του μικρότερου συντελεστή διάχυσης του βενζολίου στην υγρή φάση σε σχέση με εκείνον του  $H_2$ .

Στο Σχήμα 3.83 παρουσιάζονται οι ογκομετρικοί συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού  $k_{LS,H_2}\alpha_{LS}$  και αερίου-υγρού  $k_{GL,H_2}\alpha_{GL}$  για το  $H_2$  ως προς τον λόγο διεπιφανειακών ταχυτήτων αέριας προς υγρής φάσης όπως αυτοί προέκυψαν από τις συσχετίσεις σε θερμοκρασία 110 °C και πίεση 31 bar για τρεις μελετώμενες μαζικές παροχές υγρού 5, 10 και 15 g/h που αντιστοιχούν σε πραγματικές λόγω εξάτμισης διεπιφανειακές ταχύτητες  $(5.92\pm 1.75)\times 10^{-4}$  m/s  $(1.18\pm 0.35)\times 10^{-3}$  m/s και  $(1.8\pm 0.52)\times 10^{-3}$  m/s. Στο Σχήμα 3.84 παρουσιάζονται οι ογκομετρικοί συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού  $k_{LS,B}\alpha_{LS}$  και αερίου-υγρού  $k_{GL,B}\alpha_{GL}$  για το βενζόλιο στις αντίστοιχες συνθήκες.



Σχήμα 3.83. Συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού και αερίου-υγρού για το H<sub>2</sub> ως προς λόγους ταχυτήτων αέριας προς υγρής φάσης. Θερμοκρασία 110 °C. Πίεση 31 bar. Μαζικές παροχές υγρού α) 5 g/h β) 10 g/h και γ) 15 g/h. Αποτελέσματα συσχέτισεων.

Για σταθερή μαζική παροχή υγρού, ο συντελεστής μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού  $k_{GL,H2}\alpha_{GL}$  για το H<sub>2</sub> παρουσιάζει λιγότερο έντονη αύξηση με την ταχύτητα του αερίου στις υψηλές ταχύτητες αερίου λόγω μεγαλύτερης εξάτμισης της υγρής φάσης και επομένως μείωσης της πραγματικής διεπιφανειακής ταχύτητας της υγρής φάσης. Σε χαμηλές παροχές αερίου όπου οι διεπιφανειακές ταχύτητες του υγρού και του αερίου είναι παραπλήσιες στις δυο θερμοκρασίες ο συντελεστής μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού  $k_{GL,H2}\alpha_{GL}$  για το H<sub>2</sub> στους 110 °C είναι περίπου 50% μεγαλύτερος από εκείνον στους 70 °C. Αυτό οφείλεται στην μεταβολή των φυσικών ιδιοτήτων της υγρής και της αέριας φάσης με την θερμοκρασία. Με αύξηση της θερμοκρασίας ο συντελεστής διάχυσης του H<sub>2</sub> αυξάνεται (από  $1.5 \times 10^{-8}$  στους 70 °C σε  $2.4 \times 10^{-8}$  στους 110 °C) η πυκνότητα της αέριας φάσης αυξάνεται (λόγω μεγαλύτερης εξάτμισης του κ-εξανίου) ενώ το ιξώδες της υγρής φάσης μειώνεται, τέλος η πυκνότητα της υγρής φάσης και το ιξώδες της αέριας φάσης μεταβάλλονται ελάχιστα και λιγότερο από 10 %. Ο συντελεστής μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού  $k_{LS,H2}\alpha_{LS}$  για το H<sub>2</sub> στους 110 °C είναι κατά μέσο όρο μεγαλύτερος κατά 30% σε σχέση με τους 70 °C.

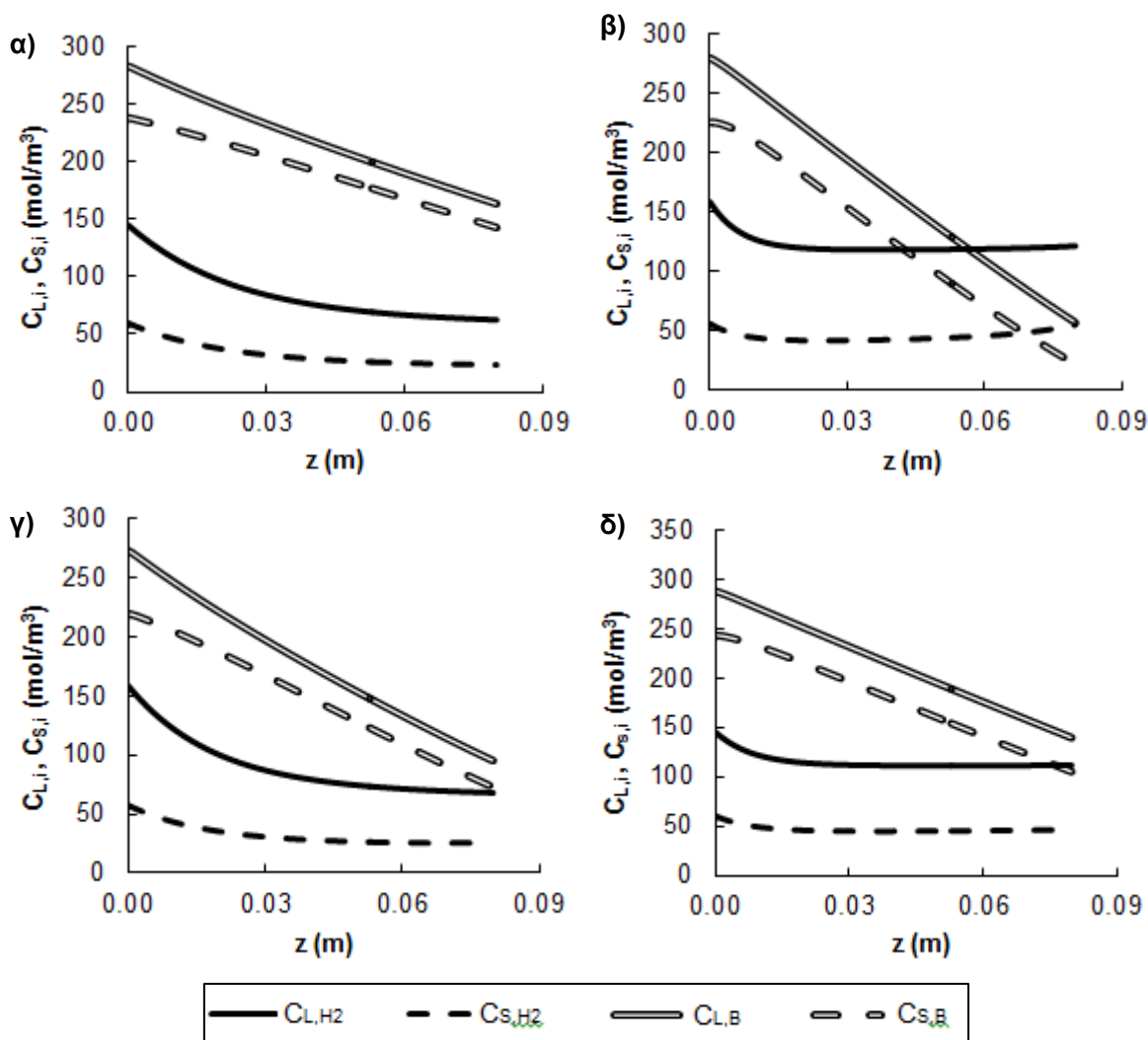


Σχήμα 3.84. Συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού και αερίου-υγρού για το βενζόλιο ως προς λόγους ταχυτήτων αέριος προς υγρής φάσης. Θερμοκρασία 110 °C. Πίεση 31 bar. Μαζικές παροχές υγρού α) 5 g/h β) 10 g/h και γ) 15 g/h. Αποτελέσματα συσχετίσεων.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.84 οι συντελεστές μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού  $k_{GL,B}\alpha_{GL}$  και στερεού-υγρού  $k_{GL,B}\alpha_{GL}$  για το βενζόλιο στους 110 °C ακολουθούν την ίδια τάση με τους αντίστοιχους συντελεστές για το H<sub>2</sub>. Οι συντελεστές μεταφοράς μάζας για το βενζόλιο είναι μικρότεροι από τους αντίστοιχους για το H<sub>2</sub> κατά τα ίδια ποσοστά που υπολογίστηκαν και για τους 70 °C

### 3.2.4.4 Κατανομές συγκεντρώσεων

Στο Σχήμα 3.85, παρουσιάζονται οι κατανομές κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης των συγκεντρώσεων βενζολίου και H<sub>2</sub> στην κύρια μάζα της υγρής φάσης και στην επιφάνεια του κλάσματος των καταλυτικών σωματιδίων που περιβάλλεται από υγρό οι οποίες περιορίζονται από τα εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς, σε θερμοκρασίες 70 °C και 90 °C και λόγους ταχυτήτων αέριος προς υγρής φάσης 1.5 και 40. Τα αποτελέσματα αυτά αναφέρονται για υγρή τροφοδοσία παροχής 10 g/h με 4% κ.β. βενζόλιο και πίεση λειτουργίας 31 bar.



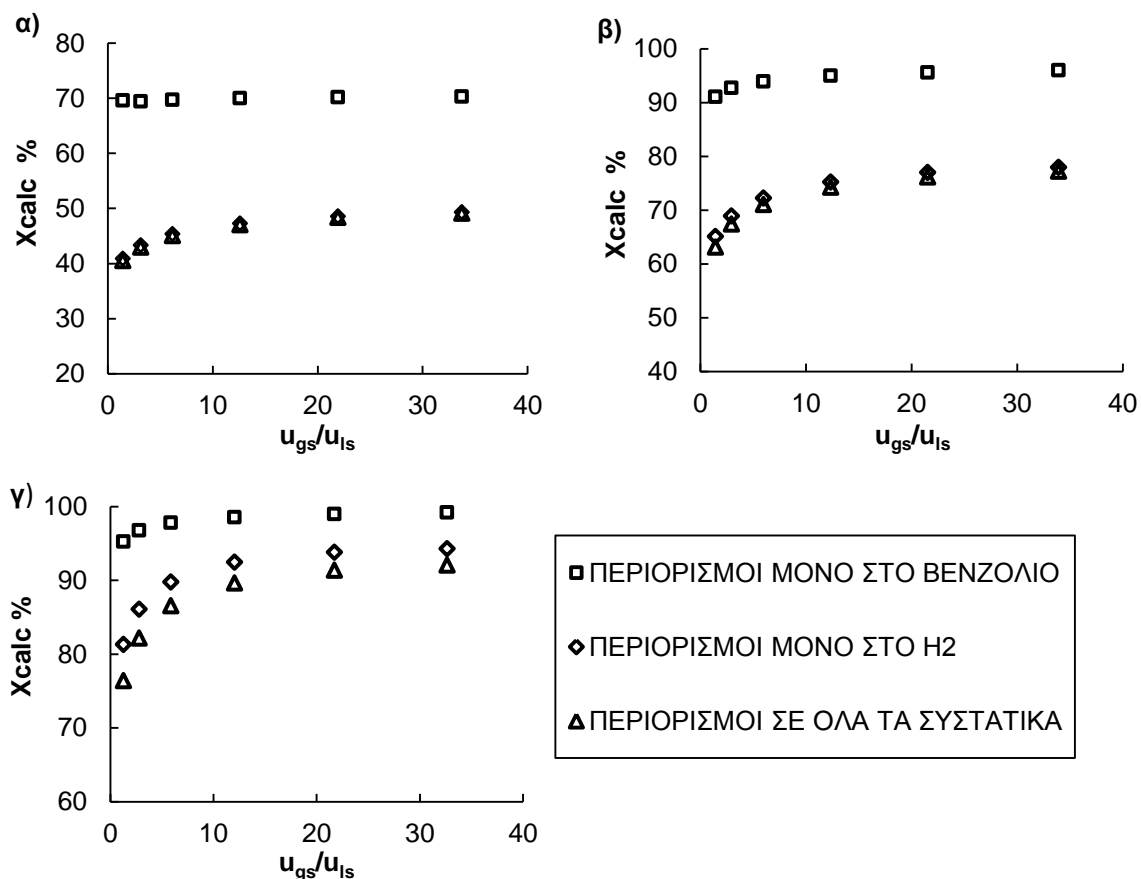
Σχήμα 3.85. Κατανομές συγκεντρώσεων βενζολίου και  $H_2$  στην κύρια μάζα της υγρής φάσης και στην επιφάνεια του κλάσματος των καταλυτικών σωματιδίων που περιβάλλεται από υγρό, κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης.  $P=31$  bar. Υγρή τροφοδοσία βενζόλιο 4% κ.β. σε κ-εξάνιο. Υγρή μαζική παροχή 10 g/h. α)  $T=70$  °C,  $u_{gs}/u_{ls}=1.5$ , β)  $T=70$  °C,  $u_{gs}/u_{ls}=40$ , γ)  $T=90$  °C,  $u_{gs}/u_{ls}=1.5$ , δ)  $T=90$  °C,  $u_{gs}/u_{ls}=40$ .

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.85 σε υψηλούς λόγους ταχυτήτων αέριας προς υγρής φάσης, η συγκέντρωση του  $H_2$  στην κύρια μάζα της υγρής φάσης και στην επιφάνεια των καταλυτικών σωματιδίων αρχικά μειώνεται μέχρι το  $\frac{1}{4}$  του συνολικού μήκους της κλίνης και στην συνέχεια όταν ο ρυθμός αντίδρασης μειώνεται παραμένει σταθερή με μια αυξητική τάση προς το τέλος του αντιδραστήρα, λόγω του μεγαλύτερου ρυθμού μεταφοράς του από την αέρια φάση. Στους υψηλούς αυτούς λόγους οι ρυθμοί μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού είναι υψηλοί. Σε χαμηλούς λόγους παρατηρείται συνεχής μείωση της συγκέντρωσης του  $H_2$  με το μήκος, η οποία είναι περισσότερο έντονη στην αρχή της καταλυτικής κλίνης, εδώ οι περιορισμοί από τα φαινόμενα μεταφοράς αερίου-υγρού είναι έντονοι. Σχετικά με το βενζόλιο παρατηρείται συνεχής μείωση της συγκέντρωσής του στην κύρια μάζα της υγρής φάσης και στην επιφάνεια των καταλυτικών σωματιδίων.

### 3.2.4.5 Ελέγχον αντιδρών

Ο συντελεστής διάχυσης του  $H_2$  στην υγρή φάση είναι 2 φορές μεγαλύτερος από εκείνον του βενζολίου, ενώ επίσης και οι ογκομετρικοί συντελεστές μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού και υγρού-στερεού είναι μεγαλύτεροι για το  $H_2$ , ωστόσο αυτό δεν πρέπει να οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι η μεταφορά μάζας του βενζολίου είναι αυτή που ελέγχει την διεργασία. Η

επίδραση των περιορισμών της μεταφοράς μάζας στην απόδοση του αντιδραστήρα μελετήθηκε ξεχωριστά για τα επιμέρους συστατικά βενζολίου και  $H_2$ . Προς τούτο εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές περιπτώσεις και έγινε σύγκριση των επιπτώσεών τους στην απόδοση του αντιδραστήρα. Στην πρώτη περίπτωση θεωρήθηκαν περιορισμοί για όλα τα συστατικά όπως αυτοί προκύπτουν από τις προτεινόμενες συσχετίσεις. Στην δεύτερη περίπτωση θεωρήθηκαν περιορισμοί υγρού-στερεού και αερίου-υγρού μόνο για το  $H_2$  όπως αυτοί προκύπτουν από τις προτεινόμενες συσχετίσεις, ενώ για τα υπόλοιπα συστατικά θεωρήθηκαν αμελητέοι. Στην τρίτη περίπτωση θεωρήθηκαν περιορισμοί μόνο για το βενζόλιο όπως αυτοί προκύπτουν από τις προτεινόμενες συσχετίσεις, ενώ για τα υπόλοιπα συστατικά αμελητέοι. Τα παραπάνω μελετήθηκαν στις τρεις θερμοκρασίες 70, 90 και 110 °C, πίεση 31 bar, μαζική παροχή υγρής τροφοδοσίας 10 g/h και λόγους αέριας προς υγρής τροφοδοσίας μικρότερους από 40. Τροποποιώντας το μοντέλο για να ανταποκρίνεται στις υποθέσεις της κάθε περίπτωσης και εφαρμόζοντάς το στις προαναφερόμενες συνθήκες με δραστηκότητα καταλύτη 0.9 προκύπτει το Σχήμα 3.86.

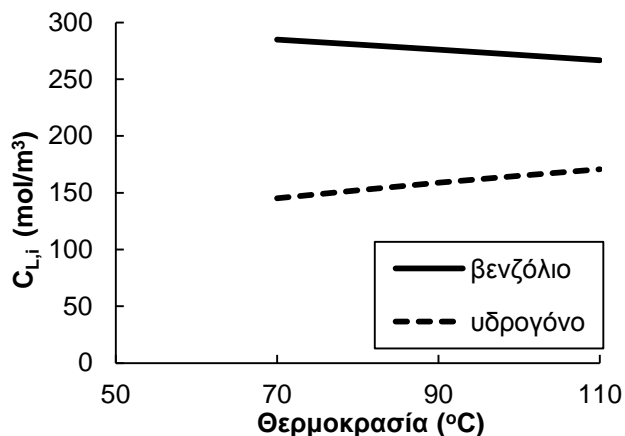


Σχήμα 3.86. Διερεύνηση ελέγχοντος αντιδρώντος. Μελέτη της επίδρασης των περιορισμών της μεταφοράς μάζας στην απόδοση του αντιδραστήρα ξεχωριστά για τα επιμέρους συστατικά βενζολίου και  $H_2$ . Πίεση 31 bar. Μαζική παροχή υγρής τροφοδοσίας 10 g/h. Θερμοκρασίες α) 70 °C, β) 90 °C, γ) 110 °C. Αποτελέσματα μοντέλου.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.86 η επίδραση της μεταφοράς μάζας του βενζολίου δείχνει να επηρεάζει ελάχιστα την απόδοση ειδικότερα σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ η επίδραση της παροχής του αερίου στην μετατροπή είναι πολύ μικρή για την περίπτωση που θεωρείται περιορισμός μεταφοράς μάζας μόνο ως προς τον βενζόλιο και άπειρη μεταφοράς μάζας για το  $H_2$ . Η μεταφορά μάζας του  $H_2$  περιορίζει την απόδοση του αντιδραστήρα και επομένως ελέγχει την διεργασία. Αυτό οφείλεται στην μικρή διαλυτότητα του  $H_2$  στην υγρή φάση που οδηγεί σε μικρή συγκέντρωση του στην υγρή φάση. Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.87 για την υψηλότερη πίεση που μελετήθηκε 31 bar, για σύσταση υγρής τροφοδοσίας 4% κ.β. σε



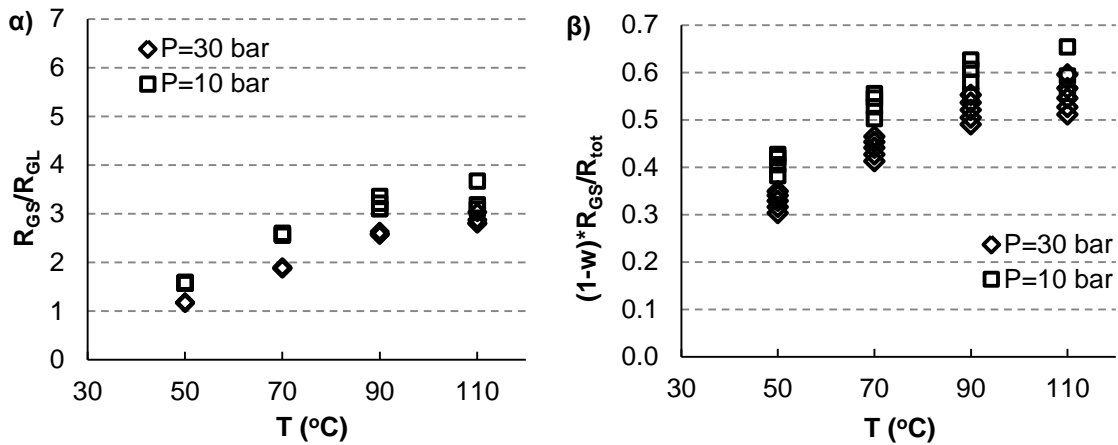
βενζόλιο και σε όλο το εύρος των μελετώμενων συνθηκών, στην είσοδο του αντιδραστήρα όπου υπάρχει ισορροπία φάσεων η συγκέντρωση του  $H_2$  στην υγρή φάση είναι 1.5-2 φορές μικρότερη σε σχέση με εκείνη του βενζολίου. Αυτό σε συνδυασμό με την στοιχειομετρία της αντίδρασης που απαιτεί 3 γραμμομόρια  $H_2$  για την υδρογόνωση κάθε γραμμομορίου βενζολίου καθιστά το  $H_2$  περιοριστικό και ελέγχων αντιδρών. Στις μελετώμενες συνθήκες για περιεκτικότητα τροφοδοσίας 4% κ.β. σε βενζόλιο θεωρώντας μηδενική μεταφορά μάζας αερίου-υγρού για όλα τα συστατικά, το διαλυμένο  $H_2$  στην υγρή φάση είναι αρκετό για 22% μέγιστη μετατροπή του βενζολίου της τροφοδοσίας λαμβάνοντας υπ'όψιν την ισορροπία.



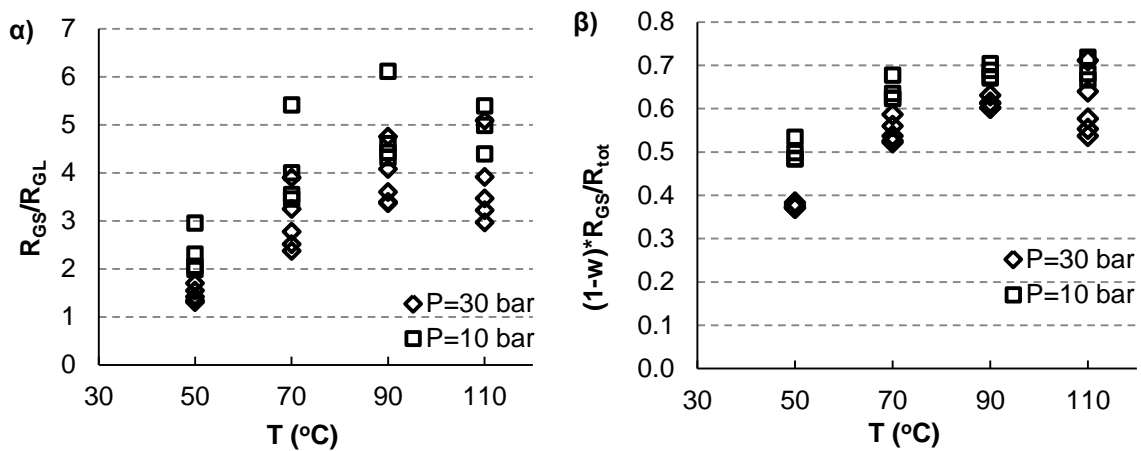
Σχήμα 3.87. Συγκεντρώσεις ισορροπίας συστατικών στην υγρή φάση. Είσοδος του αντιδραστήρα. Υγρή τροφοδοσία 4% κ.β. βενζόλιο σε κ-εξάνιο.  $P=31$  bar.

### 3.2.4.6 Συνεισφορά του ρυθμού $R_{GS}$ στο μη διαβρεγμένο κλάσμα του σωματιδίου στο συνολικό ρυθμό αντίδρασης.

Όπως προαναφέρθηκε η διαβροχή των καταλυτικών σωματιδίων δεν είναι πλήρης και η διαφορά στην έκταση των περιορισμών κατά την εξωτερική μεταφορά μάζας στη διαβρεγμένη και μη διαβρεγμένη επιφάνεια των καταλυτικών σωματιδίων οδηγεί σε ανομοιόμορφη επιφανειακή συγκέντρωση αλλά και διαφορετικούς ρυθμούς αντίδρασης στα δυο κλάσματα του καταλυτικού σωματιδίου διαβρεγμένου και μη. Ο ρυθμός αντίδρασης  $R_{GS}$  στο κλάσμα του καταλυτικού σωματιδίου που καλύπτεται από αέριο στην GS περιοχή είναι μεγαλύτερος σε σχέση με τον ρυθμό  $R_{GL}$  στο κλάσμα του καταλυτικού σωματιδίου που καλύπτεται από υγρό στην GLS περιοχή, λόγω των υψηλότερων επιφανειακών συγκεντρώσεων στην επιφάνεια του καταλύτη που περιέχεται στην GS περιοχή εξαιτίας των αμελητέων περιορισμών στην εξωτερική μεταφορά μάζας του  $H_2$ . Η συνεισφορά του ρυθμού  $R_{GS}$  στον συνολικό ρυθμό αντίδρασης εξαρτάται από τη διαβροχή του καταλύτη αλλά και την έκταση των περιορισμών μεταφοράς μάζας που καθορίζουν τις συγκεντρώσεις στην επιφάνεια του καταλύτη. Στο παρακάτω Σχήμα 3.88 παρουσιάζεται ο λόγος των δυο ρυθμών  $R_{GS}/R_{GL}$ , καθώς και η συνεισφορά στον συνολικό ρυθμό αντίδρασης του ρυθμού  $R_{GS}$  στο κλάσμα του καταλυτικού σωματιδίου που καλύπτεται από αέριο στην GS περιοχή. Τα αποτελέσματα αυτά αφορούν στην είσοδο της καταλυτικής κλίνης, με μαζική παροχή τροφοδοσίας 10 g/h και στο εύρος των μελετώμενων συνθηκών θερμοκρασίας, πίεσης και λόγων αέριας προς υγρή παροχή. Στο Σχήμα 3.89 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν στις αντίστοιχες συνθήκες για το τέλος της καταλυτικής κλίνης.

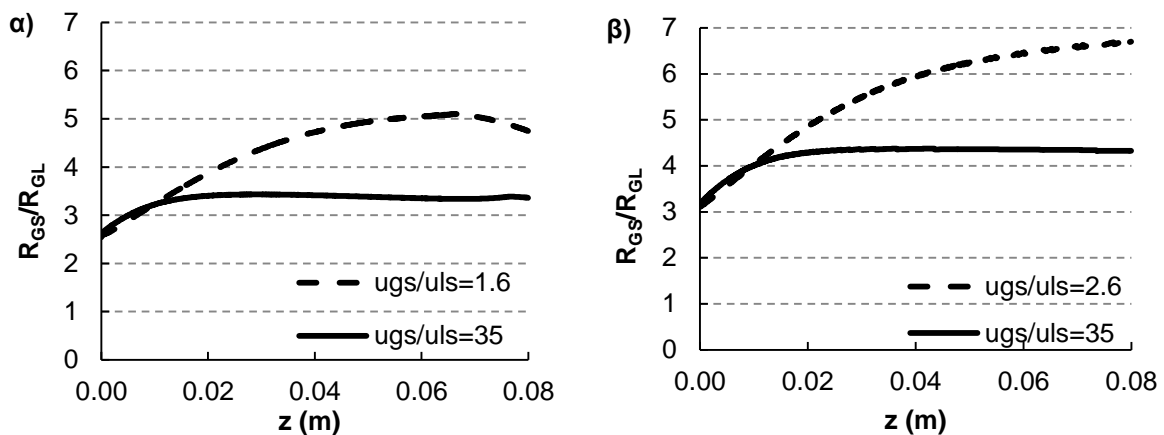


Σχήμα 3.88. α) Λόγος των ρυθμών  $R_{GS}/R_{GL}$ , β) Συνεισφορά του ρυθμού  $R_{GS}$  στον συνολικό ρυθμό αντίδρασης. Μαζική παροχή 10 g/h σε όλο το εύρος των μελετώμενων συνθηκών. Δραστηκότητα καταλύτη 1. Είσοδος καταλυτικής κλίνης. Αποτελέσματα μοντέλου.

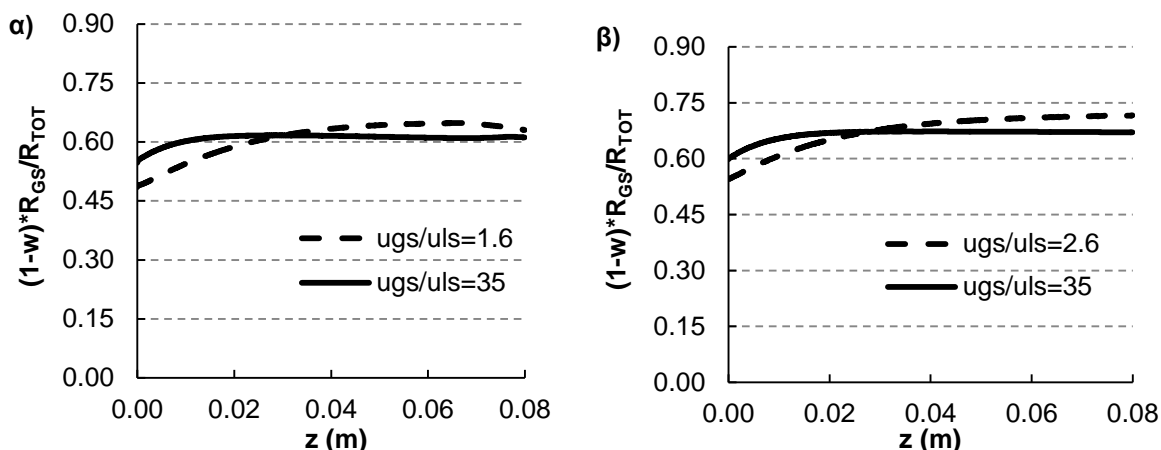


Σχήμα 3.89. α) Λόγος των ρυθμών  $R_{GS}/R_{GL}$ , β) Συνεισφορά του ρυθμού  $R_{GS}$  στον συνολικό ρυθμό αντίδρασης. Μαζική παροχή 10 g/h και στο εύρος των μελετώμενων συνθηκών. Δραστηκότητα καταλύτη 1. Έξοδος καταλυτικής κλίνης. Αποτελέσματα μοντέλου.

Ο λόγος των ρυθμών  $R_{GS}/R_{GL}$  και η συνεισφορά του ρυθμού  $R_{GS}$  στον συνολικό ρυθμό αντίδρασης μεταβάλλεται με το λόγο διεπιφανειακών ταχυτήτων αερίου προς υγρό αλλά και κατά το μήκος της καταλυτικής κλίνης όπως χαρακτηριστικά φαίνεται και στα παρακάτω σχήματα εξαιτίας της μεταβολής των συγκεντρώσεων στην επιφάνεια του καταλύτη.



Σχήμα 3.90. Κατανομή του λόγου των ρυθμών  $R_{GS}/R_{GL}$  κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης. Μαζική παροχή 10 g/h. Θερμοκρασία 90 °C. Δραστηκότητα καταλύτη 1. α) 30 bar, β) 10 bar. Αποτελέσματα μοντέλου.

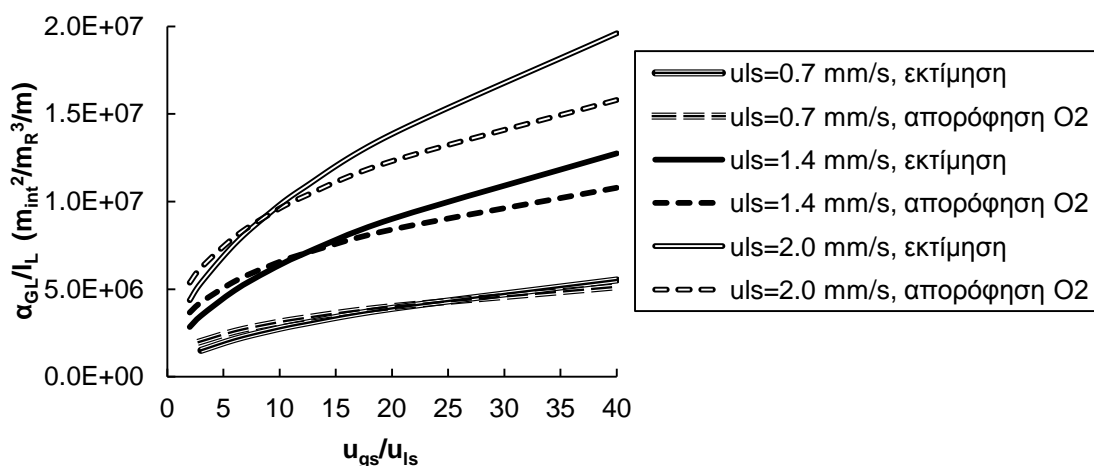


Σχήμα 3.91. Κατανομή της συνεισφοράς του ρυθμού  $R_{GS}$  στο συνολικό ρυθμό αντίδρασης κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης. Μαζική παροχή 10 g/h. Θερμοκρασία 90 °C. Δραστηκότητα καταλύτη 1. α) 30 bar, β) 10 bar. Αποτελέσματα μοντέλου.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.90 ο λόγος  $R_{GS}/R_{GL}$  μεταβάλλεται με το λόγο  $u_{gs}/u_{ls}$  και η μεταβολή του κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης είναι συνεχής και μεγαλύτερη για μικρούς λόγους διεπιφανειακών ταχυτήτων αερίου προς υγρό. Ωστόσο στο Σχήμα 3.91 φαίνεται ότι η μεταβολή της συνεισφοράς του ρυθμού  $R_{GS}$  στο συνολικό ρυθμό αντίδρασης με το λόγο διεπιφανειακών ταχυτήτων αερίου προς υγρό αλλά και κατά μήκος της κλίνης δεν είναι μεγάλη λόγω της υψηλής σχετικά διαβροχής και της μικρής μεταβολής της (0.67-0.74) με το λόγο  $u_{gs}/u_{ls}$  στο εύρος των μελετώμενων συνθηκών.

### 3.2.4.7 Προβλεψιμότητα των φαινομένων μεταφοράς αερίου-υγρού σε ψυχρά πειράματα

Χρησιμοποιώντας την συσχέτιση του λόγου ειδικής διεπιφάνειας αερίου-υγρού προς το πάχος του οριακού στρώματος όπως αυτή προέκυψε από τα θερμά πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου και με την βοήθεια των ψυχρών πειραμάτων απορρόφησης  $O_2$  (Καλλίνικος (2010)) για τον προσδιορισμό της τάξης του αριθμού Sc στην συσχέτιση (εξίσωση (3-79)), αυτή εφαρμόζεται στο εύρος διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής και αέριας φάσης που μελετήθηκαν στα ψυχρά πειράματα απορρόφησης  $O_2$  λαμβάνοντας υπ' όψιν τις διαφορετικές φυσικές ιδιότητες των φάσεων κατά την τεχνική της απορρόφησης  $O_2$  από νερό. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.92 ο λόγος ειδικής διεπιφάνειας αερίου-υγρού προς το πάχος του οριακού στρώματος για το  $O_2$  προβλέπονται ικανοποιητικά με μέγιστη απόκλιση  $\pm 30\%$ , και εντός του αναφερόμενου σφάλματος προσδιορισμού τους.



Σχήμα 3.92. Τιμές λόγου ειδικής διεπιφάνειας αερίου-υγρού προς το πάχος του οριακού στρώματος για το  $O_2$  όπως εκτιμήθηκε από ψυχρά πειράματα απορρόφησης  $O_2$  (Καλλίνικος (2010)), και τιμές όπως

προβλέπονται από συσχέτιση που προήλθε από θερμά πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου, σε διάφορες τιμές διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής και αέρια φάσης.

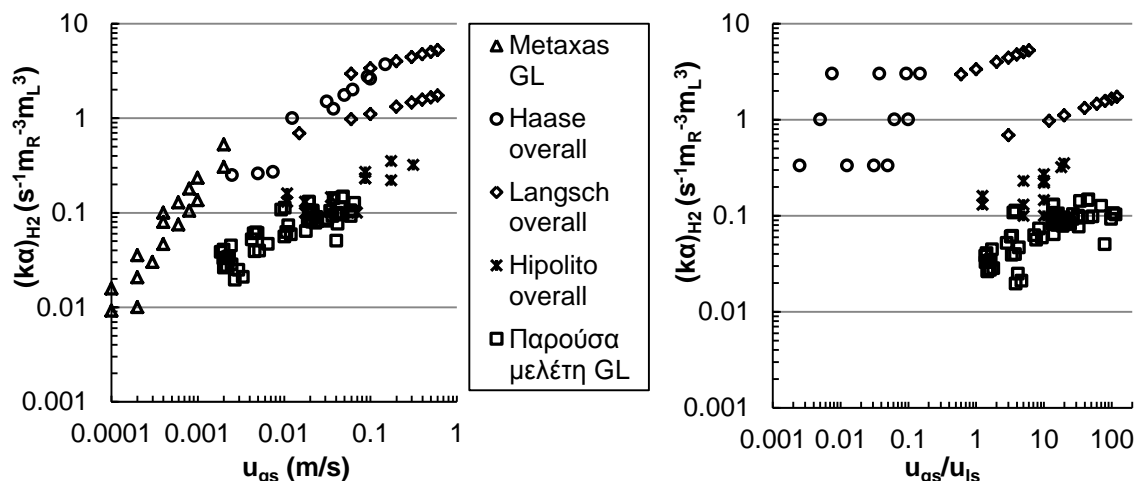
### 3.2.4.8 Σύγκριση με άλλες μελέτες

Σε άλλες μελέτες που εξετάζουν παρόμοια συστήματα με το δικό μας συνήθως μελετάνε συνολικούς συντελεστές μεταφοράς μάζας. Αν και δεν μπορούν να συγκριθούν άμεσα οι συνολικοί ογκομετρικοί συντελεστές μεταφοράς μάζας άλλων συστημάτων με τους ογκομετρικούς συντελεστές αερίου-υγρού στο δικό μας σύστημα, ωστόσο μπορεί γίνει μια παράθεση των αποτελεσμάτων τους.

Στην εργασία της Hipolito (2010) προσδιορίστηκαν οι συνολικοί ογκομετρικοί συντελεστές μεταφοράς μάζας σε συνθήκες αντίδρασης διεξάγοντας υδρογόνωση α-μεθυλ-στυρενίου σε πίεση 10 bar και θερμοκρασίες 30-90 °C. Χρησιμοποιήθηκε οριζόντιος αντιδραστήρας σειριακών σωματιδίων τετραγωνικής διατομής 4x4 mm, φορτωμένος με καταλυτικά σφαιρικά σωματίδια μεγέθους  $2 < d_p < 2.83$  mm και  $3.15 < d_p < 4$  mm. Οι διεπιφανειακές ταχύτητες που μελετήθηκαν κυμαίνονταν στο εύρος  $3.5 \times 10^{-3}$ - $43.4 \times 10^{-3}$  m/s, και είναι μεγαλύτερες από αυτές που προσδιορίστηκαν στην δική μας μελέτη, ενώ οι λόγοι ταχυτήτων αέριας προς υγρής φάσης που μελετήθηκαν ήταν μικρότεροι από 20. Οι Langsch et al. (2014) εκτίμησαν τους συνολικούς συντελεστές μεταφοράς μάζας επίσης διεξάγοντας υδρογόνωση α-μεθυλ-στυρενίου σε καταλύτη Pd σε πιέσεις 6-10 bar και θερμοκρασίες 60-90 °C σε κατακόρυφο αντιδραστήρα ίδιας κυκλικής διατομής με τον δικό μας με κατωροή υγρού και αερίου. Χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικό σχήμα και μέγεθος καταλυτικών σωματιδίων (σφαιρικά 0.8 mm) από την δική μας μελέτη, ενώ η δημιουργούμενη κλίνη δεν είναι σειριακή καθώς περιέχει δύο-τρία σωματίδια στη ακτινική διεύθυνση. Οι διεπιφανειακές ταχύτητες υγρής φάσης που μελετήθηκαν από τους Langsch et al. (2014) κυμαίνονται στο εύρος  $5 \times 10^{-3}$ -0.1 m/s και είναι μεγαλύτερες από αυτές που μελετήθηκαν με το δικό μας σύστημα. Σε μία άλλη μελέτη οι Haase et al. (2013) διεξήγαγαν επίσης πειράματα υδρογόνωσης α-μεθυλστερενίου σε κατακόρυφο αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων σε κατωροή. Τα καταλυτικά σωματίδια ήταν σφαιρικά διαμέτρου 0.8 mm και ο αντιδραστήρας ήταν τετραγωνικής διατομής με υδραυλική διάμετρο 1 mm. Μελέτησαν τιμές υγρής διεπιφανειακής ταχύτητας στο εύρος  $2.5 \times 10^{-3}$ - $0.15$  ms<sup>-1</sup> και χαμηλούς λόγους διεπιφανειακών ταχυτήτων αερίου προς υγρού 0.33-3.

Για την σύγκριση των συντελεστών μεταφοράς αερίου-υγρού που εμφανίζονται μεταξύ ενός μινι αντιδραστήρα δομημένης κλίνης σειριακών σωματιδίων όπως ο δικός μας με μεγαλύτερης κλίμακας εργαστηριακού αντιδραστήρα στάζουσας κλίνης, χρησιμοποιήθηκαν τα δημοσιευμένα δεδομένα των Metaxas and Parayannakos (2006). Οι ερευνητές εκτίμησαν τα φαινόμενα μεταφοράς αερίου-υγρού διεξάγοντας αντίδραση υδρογόνωσης βενζολίου με καταλύτη Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στις εμπορικές του διαστάσεις 1.6 mm αλλά και σε τριμμένη μορφή με μέγεθος 0.315-0.4 mm, σε αντιδραστήρα στάζουσας κλίνης εσωτερικής διαμέτρου 1 in. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε πίεσης 17 bar και εύρος διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής φάσης  $5.3 \times 10^{-5}$ - $1.7 \times 10^{-4}$  m/s, που αντιστοιχούν σε 1-2 τάξης μικρότερες από αυτές που μελετήθηκαν στην δική μας μελέτη.

Στο Σχήμα 3.93 παρατίθενται οι δημοσιευμένες τιμές των ογκομετρικών συντελεστών μεταφοράς μάζας για το H<sub>2</sub> όπως αυτές προέκυψαν με τα προαναφερόμενα συστήματα στις εκάστοτε μελετώμενες συνθήκες, και πλοτάρονται ως προς τις διεπιφανειακές ταχύτητες αερίου  $u_{gs}$ , αλλά και το λόγο διεπιφανειακών ταχυτήτων αερίου προς υγρό  $u_{gs}/u_{ls}$  που εξετάστηκαν σε κάθε μελέτη.



Σχήμα 3.93. Συντελεστές μεταφοράς μάζας για το  $H_2$  δημοσιευμένοι σε εργασίες με παρόμοια συστήματα στις συνθήκες που εκτιμήθηκαν α) ως προς την διεπιφανειακή ταχύτητα της αέριας φάσης  $u_{gs}$ , β) ως προς τον λόγο διεπιφανειακών ταχυτήτων  $u_{gs}/u_{is}$ .

Εξαιτίας της ομοιότητας των φυσικών ιδιοτήτων των υγρών οργανικών φάσεων που χρησιμοποιήθηκαν και των συνθηκών αντίδρασης στις οποίες μελετήθηκαν σε κάθε σύστημα τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας, η διόρθωση των συντελεστών μεταφοράς μάζας δεν είναι αναγκαία και σε κάθε περίπτωση δεν αλλάζει τα βασικά συμπεράσματα.

Συγκρίνοντας τους ογκομετρικούς συντελεστές μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού της δικής μας μελέτης με τους συνολικούς συντελεστές μεταφοράς μάζας που εκτιμήθηκαν σε παρόμοια συστήματα είναι εμφανές ότι οι συντελεστές μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού του συστήματος που εμείς μελετήσαμε είναι χαμηλότεροι από τους αντίστοιχους συνολικούς που πειραματικά εκτιμήθηκαν από τους Langsch et al. (2014) και Haase (2013) αλλά και από αυτούς που προβλέπονται για το δικό μας σύστημα με εφαρμογή των προτεινόμενων συσχετίσεων στις εργασίες τους. Πιο κοντά εμφανιζόμαστε με τους συνολικούς συντελεστές που εκτιμήθηκαν από την Hipolito (2010). Σε κάθε περίπτωση η επίδραση των διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής και αέριας φάσης είναι διαφορετική. Άλλωστε σε κάθε σύστημα μελετήθηκαν διαφορετικές ταχύτητες υγρής και αέριας φάσης που αναπόφευκτα οδηγούν σε διαφορετικά ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά και κατ' επέκταση διαφορετικές διεπιφάνειες για μεταφορά μάζας.

Συγκρίνοντας τους συντελεστές μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού όπως προέκυψαν από τον μίνι κλίμακας αντιδραστήρα που μελετήσαμε με τις τιμές που δημοσιεύτηκαν από τους Metaxas and Parayannakos (2006) για έναν αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας, είναι σαφές ότι προεκβολή στο εύρος των μελετώμενων διεπιφανειακών ταχυτήτων της δικής μας μελέτης οδηγεί σε πρόβλεψη συντελεστών μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού μια τάξης μεγαλύτερης σε σχέση με τους πειραματικά εκτιμώμενους στη δική μας μελέτη. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στον πολύ μικρότερο λόγο διαμέτρων σωματιδίου προς αντιδραστήρα, και στην διαφορετική διεύθυνση των δυο αντιδραστήρων οδηγώντας σε διαφορετικά ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά στα δυο συστήματα, και σε διαφορετικές επιφάνειες των διεπιφανειών για μεταφορά μάζας. Επιπλέον η προεκβολή συσχετίσεων σε τιμές έξω από το εύρος τιμών για το οποίο έχουν προκύψει δίνει πάντα αμφίβολα αποτελέσματα.

Είναι προφανές ότι η σειριακή διεύθυνση των καταλυτικών εκβόλων σε σπειροειδείς αντιδραστήρες έχει δυσμενή επίπτωση των φαινομένων μεταφοράς από το αέριο στο υγρό. Η παρουσία του υγρού στο κάτω μέρος των σωματιδίων έχει σαν συνέπεια την μείωση της επιφάνειας εναλλαγής αλλά και της ανάμιξης της υγρής φάσης κατά τη ροή που συνεπάγονται τη μεγάλη επίδραση των φαινομένων μεταφοράς ιδιαίτερα σε ταχείες αντιδράσεις στην

καταλυτική επιφάνεια όπου ένα τουλάχιστον αντιδρών περιέχεται στην αέρια φάση. Για το λόγο αυτό αλλά και διότι οι εργαστηριακά παρασκευασθέντες καταλύτες δεν ήταν διαθέσιμοι σε μεγάλες ποσότητες, η μελέτη των αντιδράσεων αποξυγόνωσης της φαινόλης διεξήχθησαν με καταλύτες σε μορφή μικρών κόκκων.

### 3.2.5 ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

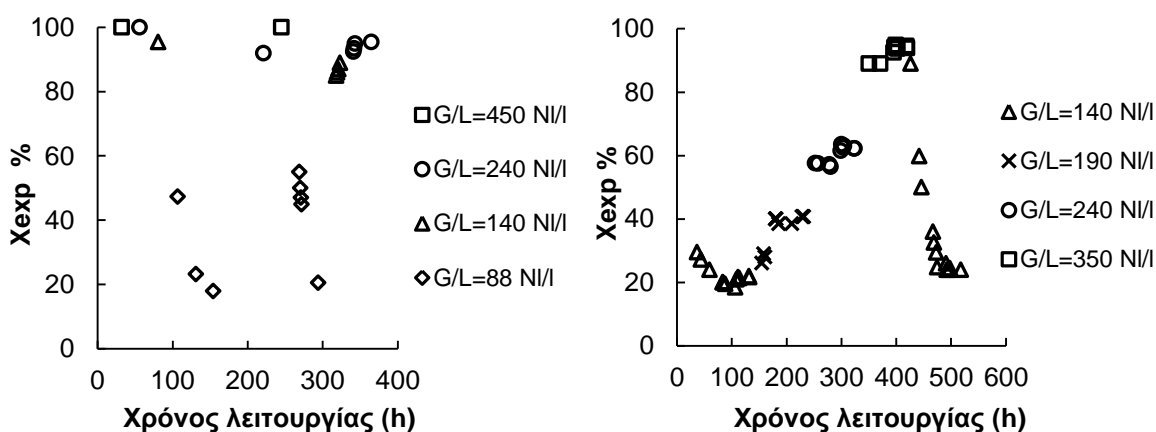
Η λειτουργία κλίνης σειριακών εκβόλων σε σπειροειδή αντιδραστήρα ελέγχθηκε επίσης με την ταχεία αντίδραση της υδρογόνωσης του βενζολίου με καταλύτη Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> πριν αυτός χρησιμοποιηθεί για την υδρογονοαποξυγόνωση της φαινόλης.

Οι πειραματικές συνθήκες αντιστοιχούσαν σε συνθήκες έντονης αντίδρασης για την αποκάλυψη περιορισμών στη λειτουργία του αντιδραστήρα και δίδονται στον Πίνακα 2.6 (σελ. 90) του Πειραματικού Μέρους.

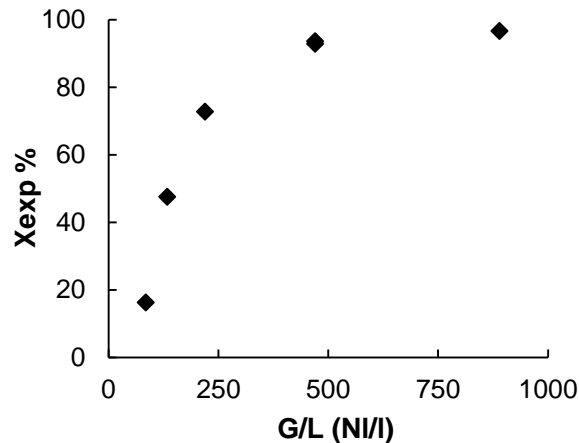
Στο Σχήμα 3.94 και στο Σχήμα 3.95 παρουσιάζονται τυπικά διαγράμματα πειραματικών μετατροπών σε όλους τους λόγους παροχών αέριας προς υγρή φάση G/L, σε ταχύτητα χώρου LHSV=5 h<sup>-1</sup> και θερμοκρασία T=110 °C. Στο Σχήμα 3.94 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από διαδοχικά σε χρονική ακολουθία πειράματα μεταβάλλοντας τον λόγο παροχών αέριας προς υγρή φάση G/L και οι μετατροπές αντιστοιχούν σε αυτές που μετρήθηκαν σε διάφορες χρονικές στιγμές λειτουργίας. Στο Σχήμα 3.95 δίδονται οι αντίστοιχες μετατροπές που μετρήθηκαν μετά από 24ωρη λειτουργία σε κάθε συνθήκη.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.94, από τα πειραματικά αποτελέσματα σε χαμηλούς λόγους αέριας προς υγρής τροφοδοσίας G/L<240 NI/I, προκύπτει μια σημαντική μείωση της μετατροπής του βενζολίου με τον χρόνο, απαιτώντας αρκετό χρόνο για σταθεροποίηση (μεγαλύτερο από 3 ημέρες). Η παθητικοποίηση αυτή δεν παρατηρήθηκε στα πειράματα με τις κλίνες Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Η αναπαραγωγιμότητα του πειραματικού κύκλου ελέγχθηκε με διεξαγωγή πειραμάτων με διαφορετικές καταλυτικές κλίνες ίδιας συνολικής μάζας καταλύτη και είναι πολύ καλή. Είναι σχεδόν εμφανής η μετάβαση από την ταχεία μείωση δραστηριότητας σε λιγότερο έντονη απενεργοποίηση κοντά σε λόγο αέριας προς υγρής τροφοδοσίας G/L=240 NI/I.

Μετά από λειτουργία σε χαμηλό λόγο αέριας προς υγρής τροφοδοσίας η λειτουργία σε υψηλό λόγο αέριας προς υγρής παροχής οδηγεί σε ανάκτηση της δραστηριότητας του καταλύτη ωστόσο επανάληψη της λειτουργίας σε χαμηλούς λόγους οδηγεί ξανά σε μείωση της μετατροπής με τον χρόνο. Επίσης ανάκτηση της δραστηριότητας μπορεί να επιτευχθεί και με λειτουργία μόνο με αέριο H<sub>2</sub> σε υψηλή παροχή χωρίς παροχή υγρής τροφοδοσίας.



Σχήμα 3.94. Μετατροπή βενζολίου ως προς τον χρόνο λειτουργίας, για διάφορους λόγους αέριας προς υγρή παροχή σε LHSV=5 h<sup>-1</sup> και T=110 °C.



Σχήμα 3.95. Μετατροπή βενζολίου ως προς τον λόγο αέριος προς υγρή παροχή σε  $LHSV=10 \text{ h}^{-1}$  και  $T=110 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.95 η ταχύτητα του  $\text{H}_2$  ή ο λόγος παροχών αερίου προς υγρό  $G/L$  αποτελεί μια σημαντική παράμετρο που επηρεάζει τη συμπεριφορά του αντιδραστήρα. Η μετατροπή του βενζολίου αυξάνεται με αύξηση της παροχής του αερίου και τείνει να σταθεροποιηθεί για τους υψηλότερους λόγους που εξετάστηκαν όπου οι περιορισμοί μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού γίνονται αμελητέοι. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρήθηκε σε όλο το εύρος των ταχυτήτων χώρου που εξετάστηκαν. Η τάση αυτή είναι η ίδια μορφολογικά με αυτή που παρατηρήθηκε και στα πειραματικά αποτελέσματα με την καταλυτική κλίνη  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Σχήμα 3.70) αλλά εντονότερη.

Για τη διερεύνηση των πειραματικών παραγόντων που πιθανώς επηρεάζουν την παθητικοποίηση του καταλύτη διεξήχθησαν τα ακόλουθα πειραματικά σετ.

Αρχικά διερευνήθηκε η επίπτωση της μεταφοράς μάζας υδρογόνου από την αέρια στη υγρή φάση. Για το σκοπό αυτό συγκρίθηκαν αποτελέσματα από μη αραιωμένη και από αραιωμένη καταλυτική κλίνη (3 αδρανή σωματίδια/1 καταλυτικό σωματίδιο). Τόσο η αραιωμένη με αδρανή όσο και η μη αραιωμένη καταλυτική κλίνη παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά με ελαφρώς καλύτερη απόδοσή της αραιωμένης κλίνης. Έτσι παρόλο που στα τμήματα των αδρανών τμημάτων της αραιωμένης κλίνης που αποτελούνται από τα αδρανή σωματίδια υπάρχει χρόνος για εμπλουτισμό του υγρού με  $\text{H}_2$  και συνεπώς αποδοτικότερης μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού, δεν παρατηρείται έντονη διαφοροποίηση.

Στη συνέχεια διεξήχθησαν πειράματα με όμοια καταλυτική κλίνη ίδιας μάζας σε καταλύτη  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  που ωστόσο εκατέρωθεν της τοποθετήθηκαν μεγαλύτερης διαμέτρου αδρανή σωματίδια ώστε να προσομοιάζεται η διφασική ροή που παρατηρείται στην κλίνη με καταλύτη  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Τα αποτελέσματα έδειξαν πάλι έντονη μείωση της μετατροπής με τον χρόνο οπότε αυτή συμπεριφορά της έντονης αποδραστικοποίησης δεν μπορεί να αποδοθεί μόνο στην διφασική ροή υγρού και αερίου στον αντιδραστήρα.

Η τροποποίηση στο θερμοκρασιακό πρόγραμμα της αναγωγής του καταλύτη με την αύξηση της μέγιστης θερμοκρασίας αναγωγής του καταλύτη στους  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  δεν οδήγησε σε καλύτερη απόδοση της καταλυτικής κλίνης ενώ έδειξε γρηγορότερη αποδραστικοποίηση στους μικρούς λόγους αέριος προς υγρή παροχής.

Τροφοδοτώντας τον αντιδραστήρα με υγρή τροφοδοσία κανονικού εξανίου χωρίς βενζόλιο για 120 h σε θερμοκρασία  $T=130 \text{ }^\circ\text{C}$ , ταχύτητα χώρου  $LHSV=5 \text{ h}^{-1}$  και λόγο αέριος προς υγρή παροχής  $G/L=235 \text{ NI/I}$ , και επαναλαμβάνοντας πριν και μετά από αυτήν την λειτουργία πρότυπο πείραμα στις παραπάνω ίδιες συνθήκες με περιεκτικότητα τροφοδοσίας 3.5 % κ.β. σε βενζόλιο, δεν σημειώθηκε αποδραστικοποίηση. Επομένως η έντονη αποδραστικοποίηση



του καταλύτη δεν μπορεί να οφείλεται σε ακαθαρσίες-προσμίξεις του χρησιμοποιούμενου διαλύτη.

Τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα, δείχνουν μια ιδιόμορφη συμπεριφορά του καταλύτη. Οι πολύ χαμηλές μετατροπές που επιτεύχθηκαν σε χαμηλούς λόγους G/L μπορούν να αποδοθούν σε μερική και αντιστρεπτή μείωση της καταλυτικής δραστηριότητας που οφείλεται στην πτώση του καταλυτικού ρυθμού λόγω παθητικοποίησης της καταλυτικής επιφάνειας προερχόμενης από σχηματισμό μερικώς υδρογονωμένων αρωματικών μορίων που παραμένουν στα ενεργά κέντρα εξαιτίας έλλειψης H<sub>2</sub>. Η έλλειψη υδρογόνου εκτιμάται ότι οφείλεται στην περιορισμένη μεταφορά υδρογόνου από την υγρή στη στερεή φάση λόγω κυρίως περιορισμένης ανάμειξης στο κάτω μέρος των καταλυτικών σωματιδίων σε μικρές ταχύτητες αερίου με αύξηση του υγρού παρακρατήματος (Kallinikos and Parayannakos (2007b)). Αυτή η ερμηνεία υποστηρίζεται επίσης ισχυρά από το γεγονός ότι η συμπεριφορά της αραιωμένης καταλυτικής κλίνης ήταν ελαφρώς μόνο καλύτερη συγκρίνοντάς την με τις μετατροπές που επιτευχθήκαν στις ίδιες πειραματικές συνθήκες με την μη αραιωμένη καταλυτική κλίνη.

Οι Smeds et al. (1995) ανέφεραν μια απότομη αντιστρεπτή απενεργοποίηση του καταλύτη Ni κατά την υδρογόνωση αίθυλο-βενζολίου η οποία γινόταν εντονότερη με αύξηση της περιεκτικότητας της τροφοδοσίας σε αρωματικά. Λειτουργία μόνο με ροή H<sub>2</sub> οδηγούσε σε πλήρη ανάκτηση της δραστηριότητάς του. Την αποδραστηριοποίηση αυτήν την απέδωσαν σε απόθεση μερικώς υδρογονωμένων αρωματικών υδρογονανθράκων στην επιφάνεια του καταλύτη λόγω έλλειψης H<sub>2</sub>. Αντίστοιχα φαινόμενα έχουν αναφερθεί και για καταλύτη Pt κατά την υδρογόνωση ο-ξυλενίου από τους Neyestanaki et al. (2003).

Τα ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά της διφασικής ροής καθορίζουν την ανάμιξη της υγρής φάσης και την διαθεσιμότητα του H<sub>2</sub>, που σε συνδυασμό με την ευαισθησία της καταλυτικής επιφάνειας, μπορούν να δώσουν μια ερμηνεία για την λειτουργία του αντιδραστήρα.

### 3.3 ΥΔΡΟΓΟΝΟΑΠΟΞΥΓΩΝΩΣΗ ΦΑΙΝΟΛΗΣ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΣΠΕΙΡΟΕΙΔΟΥΣ ΜΟΡΦΗΣ

Η υδρογονοαποξυγόνωση της φαινόλης ως αντιπροσωπευτικού δύσκολα αποξυγονούμενου συστατικού μοντέλο του βιο-ελαίου της πυρολυμένης βιομάζας, μελετήθηκε με χρήση αντιπροσωπευτικών εμπορικών καταλυτών αλλά και καταλυτών που παρασκευάστηκαν σε συνεργασία με το ΕΚΕΦΕ «Δημοκριτος». Η μελέτη, όπως προαναφέρθηκε έλαβε χώρα σε μίνι κλίμακας σπειροειδείς αντιδραστήρες για λόγους οικονομικότητας εξαιτίας της μικρής απαίτησης σε πρώτες ύλες. Για κάθε καταλύτη που εξετάστηκε, γίνεται κινητική μοντελοποίηση της υδρογονοεπεξεργασίας της φαινόλης στα προϊόντα με μαθηματική επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων που προέκυψαν από υδρογονοεπεξεργασία φαινόλης και των κυκλικών ακόρεστων και αρωματικών προϊόντων της. Χρησιμοποιώντας το κινητικό μοντέλο και τις κινητικές παραμέτρους που προέκυψαν για κάθε καταλύτη διερευνάται η δυνατότητα βιομηχανικής εφαρμογής υδρογονοεπεξεργασίας βιο-ελαίου σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης προς παραγωγή αποξυγονομένου προϊόντος υδρογονανθράκων για ανάμιξη του με κλάσματα πετρελαϊκής προέλευσης.

#### 3.3.1 ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

Για την κινητική μοντελοποίηση των ρυθμών  $R_i$  των συστατικών που λαμβάνουν χώρα στην αντίδραση χρησιμοποιήθηκαν απλές κινητικές εξισώσεις  $n_i$  τάξης ως προς τη συγκέντρωση του αντιδρώντος A και  $m_i$  τάξης ως προς τη πίεση του  $H_2$ .

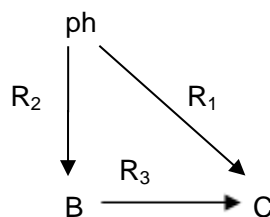
$$R_i = k_{i,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a_1}}{R \cdot T}\right) \cdot C_A^{n_i} P_{H_2}^{m_i} \quad (3-80)$$

όπου με  $C_A$  συμβολίζεται η συγκέντρωση του αντιδρώντος A και με  $P_{H_2}$  η πίεση του  $H_2$ . Στην περίπτωση σταθερής πίεσης ο παράγοντας  $P^{m_i}$  μπορεί να ενσωματωθεί στην σταθερά του ρυθμού.

#### 3.3.2 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

Η διφασική ροή θεωρείται ψευδο-ομογενής. Κάθε συστατικό αποδίδεται σε μια και μόνο φάση χωρίς να λαμβάνονται υπ' όψη φαινόμενα εξάτμισης υγρού ή συμπύκνωσης αερίου. Η ροή θεωρείται εμβολική, καθώς τα φαινόμενα αξονικής διασποράς που δημιουργούν μια κατανομή χρόνων παραμονής στον αντιδραστήρα είναι αμελητέα λόγω του υψηλού λόγου διαμέτρων αντιδραστήρα προς σωματίδιο. Επίσης στους μελετώμενους λόγους παροχών αέριας/υγρής φάσης τα εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας δεν περιορίζουν την απόδοση του αντιδραστήρα όπως θα συζητηθεί παρακάτω, και έχει επίσης προαναφερθεί και στο υποκεφάλαιο 3.2.3.

Για την κατάστρωση των ισοζυγίων μάζας θεωρείται η γενικότερη περίπτωση που το σχήμα αποξυγόνωσης της φαινόλης περιλαμβάνει παράλληλες αντιδράσεις και αντιδράσεις σε σειρά όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 3.96.



Σχήμα 3.96. Γενικό σχήμα αντίδρασης φαινόλης.

Το μαθηματικό μοντέλο αποτελείται από τα διαφορικά ισοζύγια μάζας των συστατικών που λαμβάνουν χώρα στην αντίδραση.

$$\frac{dF_{ph}}{dm_{cat}} = -R_1 - R_2 \quad (3-81)$$

$$\frac{dF_B}{dm_{cat}} = R_2 - R_3 \quad (3-82)$$

$$\frac{dF_C}{dm_{cat}} = R_1 + R_3 \quad (3-83)$$

Στην περίπτωση που η φαινόλη (ph) καταναλώνεται από παράλληλες αντιδράσεις όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.96, τότε οι διαφορικές εξισώσεις των ισοζυγίων μάζας είναι πεπλεγμένες και επιλύονται με την μέθοδο Runge-Kutta 4<sup>ης</sup> τάξης, ενώ για την εκτίμηση των κινητικών παραμέτρων του κινητικού μοντέλου χρησιμοποιείται η μέθοδος αριστοποίησης Nelder-Mead Simplex (Nelder and Mead (1965)) με συνάρτηση βελτιστοποίησης το άθροισμα των απόλυτων επί τοις εκατό σχετικών διαφορών των υπολογιζόμενων μετατροπών από τις αντίστοιχες πειραματικές για όλα τα συστατικά.

Στην περίπτωση που στον μηχανισμό της αντίδρασης της φαινόλης δεν λαμβάνουν χώρα οι παράλληλες δράσεις (1) και (2) αλλά μία εξ' αυτών τότε η ολοκλήρωση των ισοζυγίων μάζας μπορεί να γίνει αναλυτικά και δεν απαιτείται αριθμητική μέθοδος. Η εκτίμηση των κινητικών παραμέτρων μπορεί να γίνει με γραμμικοποίηση των ισοζυγίων μάζας ενώ η τάξη του ρυθμού κάθε σταδίου αποτελεί παράμετρο βελτιστοποίησης για την καλύτερη προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα.

Για πρώτης τάξης αντιδράσεις σε σταθερή πίεση που ενσωματώνεται στην σταθερά της αντίδρασης το γραμμικοποιημένο I.M. είναι :

$$\ln\left(\frac{C_{i,in}}{C_{i,out}}\right) = (a \cdot K_i \cdot P^{m_i}) \cdot \frac{m_{cat}}{M_{FEED}} \quad (3-84)$$

όπου a η δραστηριότητα του καταλύτη

Για n-οστής τάξης αντιδράσεις σε σταθερή πίεση που ενσωματώνεται στην σταθερά της αντίδρασης το γραμμικοποιημένο I.M. είναι :

$$\frac{C_{i,in}^{1-n_i} - C_{i,out}^{1-n_i}}{1-n_i} = (a \cdot K_i \cdot P^{m_i}) \cdot \frac{m_{cat}}{M_{FEED}} \quad (3-85)$$

Χρησιμοποιώντας πειραματικά δεδομένα υπολογίζονται οι τιμές των

$$Y_{n=1} = \ln\left(\frac{C_{i,in}}{C_{i,out}}\right) \quad \text{ή} \quad Y_{n \neq 1} = \frac{C_{i,in}^{1-n_i} - C_{i,out}^{1-n_i}}{1-n_i}, \quad \text{και} \quad X = \frac{a \cdot m_{cat}}{M_{FEED}} = \frac{a}{WHSV}$$

σε ίδια θερμοκρασία και πίεση H<sub>2</sub>, αλλά σε διαφορετικές ταχύτητες χώρου. Η τάξη της αντίδρασης n<sub>i</sub> ως προς την συγκέντρωση του οργανικού συστατικού i αποτελεί παράμετρο βελτιστοποίησης για την καλύτερη προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα, ενώ από την κλίση της ευθείας προσδιορίζεται η σταθερά της αντίδρασης (K<sub>i</sub> · P<sup>m<sub>i</sub></sup>) σε δεδομένη πίεση και θερμοκρασία.

Αν δεν υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα σε διαφορετική πίεση H<sub>2</sub> τότε η πίεση H<sub>2</sub> ενσωματώνεται στην κινητική σταθερά. Αν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα σε διαφορετικές

πίεσεις μπορεί να προσδιοριστεί η τάξη του ρυθμού κάθε σταδίου ως προς την πίεση του  $H_2$  και η σταθερά της αντίδρασης εκφρασμένη ανά  $(\text{bar}_{H_2})^{m_i}$  χρησιμοποιώντας τις τιμές των σταθερών  $(K_i \cdot P^{m_i})$  που έχουν προκύψει από την ίδια θερμοκρασία αλλά σε διαφορετικές πιέσεις  $H_2$ . Η τάξη του ρυθμού ως προς την πίεση του  $H_2$  αποτελεί παράμετρο βελτιστοποίησης για την καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα.

Σε κάθε περίπτωση με γραμμικοποίηση του νόμου του Arrhenius προσδιορίζονται ο προεκθετικός παράγοντας και η ενέργεια ενεργοποίησης κάθε σταδίου αντίδρασης.

$$\ln K_i = \ln K_{i,0} - \frac{E_{ai}}{R \cdot T} \quad (3-86)$$

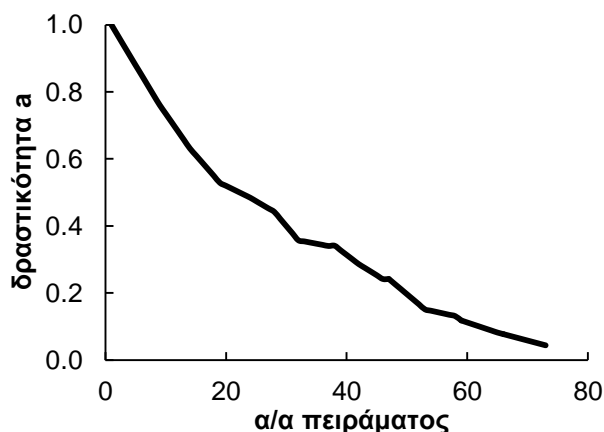
### 3.3.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα ποαρουσιάζονται στα παρακάτω υποκεφάλαια ξεχωριστά για κάθε καταλύτη.

#### 3.3.3.1 Καταλύτης NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

##### 3.3.3.1.1 Αποδραστικοποίηση

Ο ρυθμός αποδραστικοποίησης των καταλυτών είναι σημαντική παράμετρος της εφαρμογής τους αλλά και της ορθής εκτίμησης των σχετικών κινητικών. Στο Σχήμα 3.97, παρουσιάζεται η πτώση δραστηριότητας του καταλύτη NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με τον χρόνο, όπως αυτή προσδιορίστηκε με βάση τα πρότυπα πειράματα της μετατροπής της φαινόλης. Στα πειράματα που έλαβαν χώρα με τροφοδοσία κυκλοεξανόλης οι υπολογισμοί της πτώσης δραστηριότητας με βάση τις μετατροπές και την κινητική της κυκλοεξανόλης έδωσαν τιμές ίδιες με εκείνες που προσδιορίστηκαν από μετατροπές και την κινητική της φαινόλης με βάση τα πρότυπα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης που διεξήχθησαν πριν και μετά από τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας κυκλοεξανόλης. Στο μαθηματικό μοντέλο θεωρήθηκε ίδια πτώση δραστηριότητας του καταλύτη με τον χρόνο για όλες τις θεωρούμενες αντιδράσεις.



Σχήμα 3.97. Πτώση δραστηριότητας καταλύτη NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με τον αριθμό των πειραμάτων.

##### 3.3.3.1.2 Εκλεκτικότητα

Κατά την αποξυγόνωση της φαινόλης στον καταλύτη NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> τα κύρια προϊόντα στις μελετώμενες συνθήκες είναι κυκλοεξάνιο και κυκλοεξανόλη. Επίσης ανιχνεύθηκαν πολύ μικρές μετατροπές σε κυκλοεξένιο (<2.5%), και ίχνη βενζολίου.

Στο Σχήμα 3.98 παρουσιάζεται η εκλεκτικότητα του καταλύτη NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στα κύρια προϊόντα με την ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα και την θερμοκρασία σε πίεση 30 bar, για υψηλή

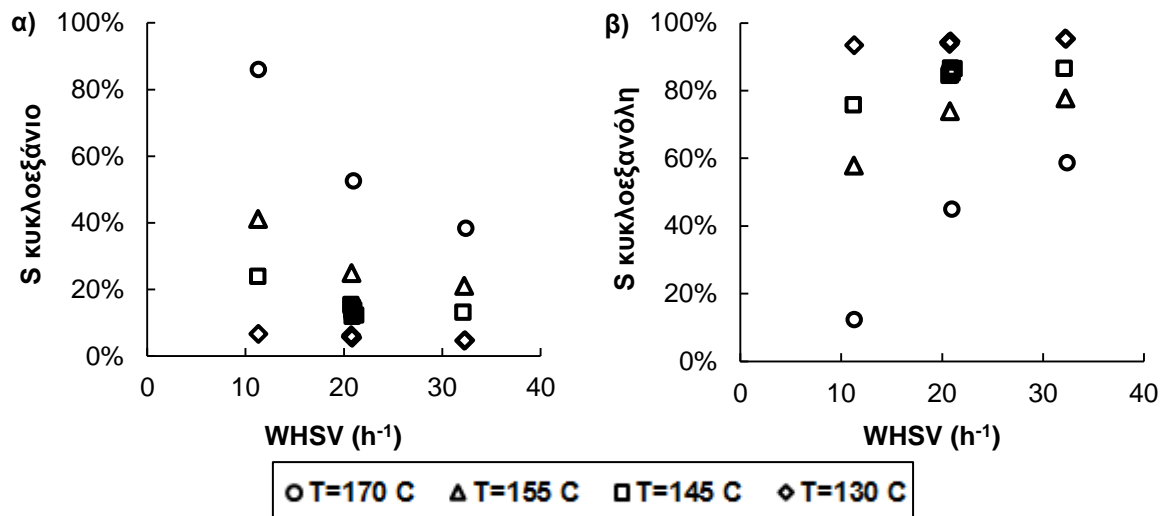
δραστηκότητα καταλύτη. Στο Σχήμα 3.99 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες σε ίδιες συνθήκες αλλά για χαμηλότερη δραστηκότητα καταλύτη καθώς προέκυψαν από πειράματα που διεξήχθησαν χρονικά στο τέλος της πειραματικής μελέτης.

Η εκλεκτικότητα ως προς το συστατικό  $i$  ορίζεται σύμφωνα με την παρακάτω σχέση

$$S_i = \frac{N_{i,out} - N_{i,in}}{N_{ph,in} - N_{ph,out}} \quad (3-87)$$

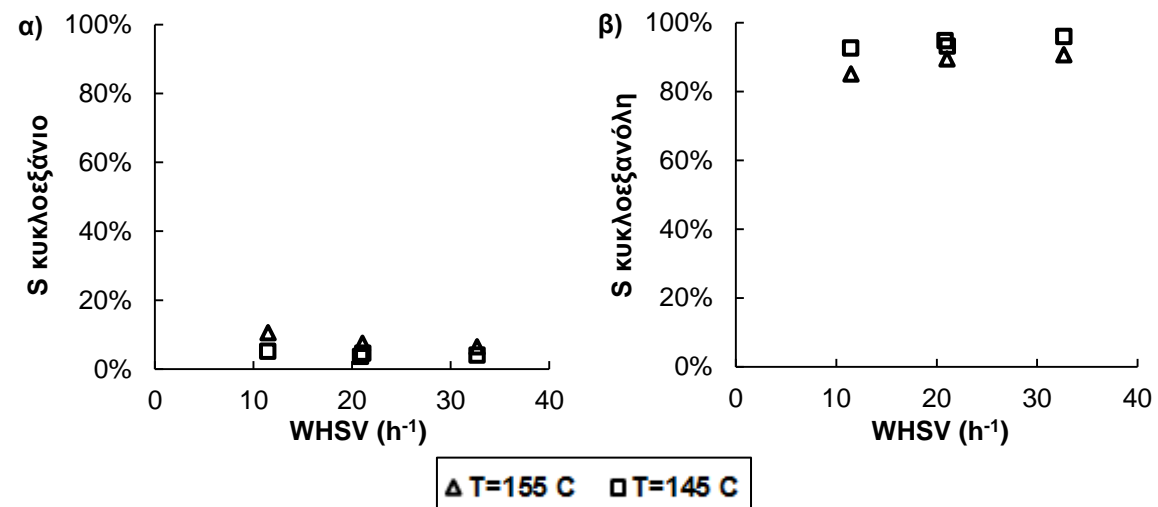
Η απόδοση ως προς το συστατικό  $i$  ορίζεται σύμφωνα με την παρακάτω σχέση

$$Y_i = \frac{N_{i,out} - N_{i,in}}{N_{ph,in}} \quad (3-88)$$



Σχήμα 3.98. Εκλεκτικότητα του καταλύτη NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε α) κυκλοεξάνιο β) κυκλοεξανόλη με την ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα και την θερμοκρασία. Πίεση 30 bar. Υψηλή δραστηκότητα καταλύτη.

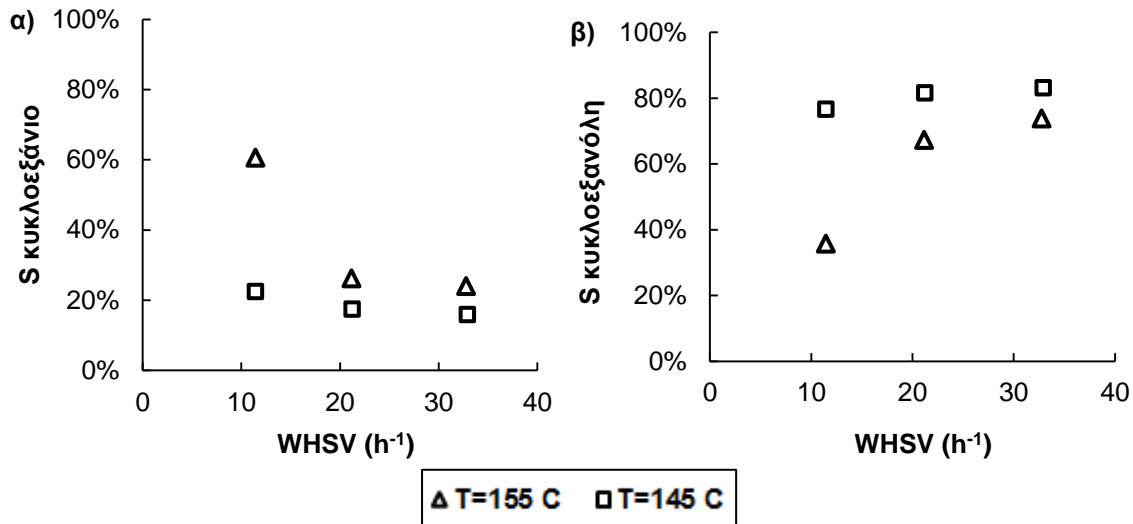
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.98 στο εύρος των μελετώμενων συνθηκών ο καταλύτης NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εμφανίζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε κυκλοεξανόλη. Η εκλεκτικότητα σε κυκλοεξάνιο αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και με μείωση της ταχύτητας χώρου. Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στην εκλεκτικότητα είναι μεγαλύτερη σε υψηλές θερμοκρασίες.



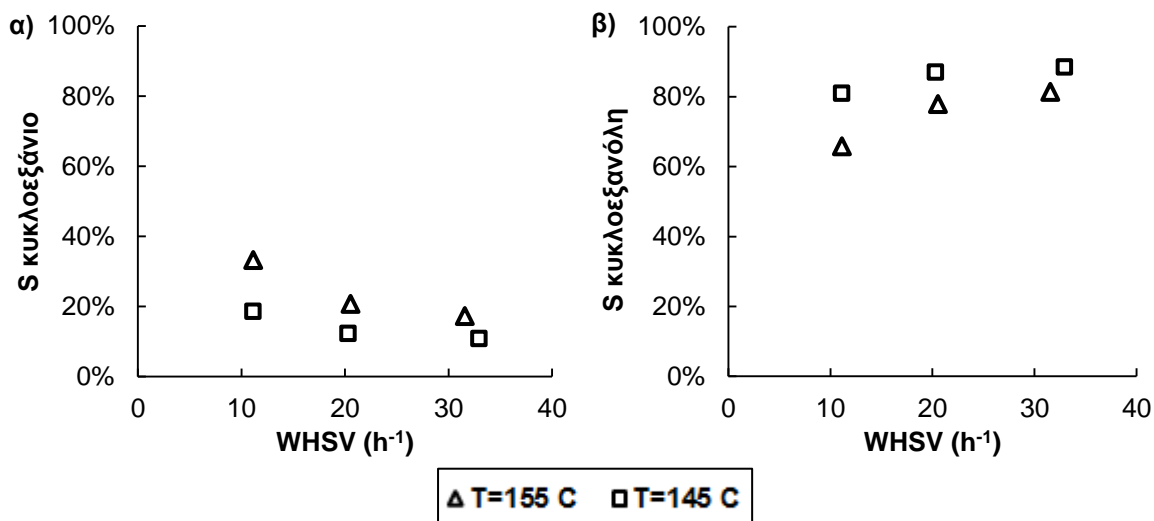
Σχήμα 3.99. Εκλεκτικότητα του καταλύτη NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε α) κυκλοεξάνιο β) κυκλοεξανόλη με την ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα και την θερμοκρασία. Πίεση 30 bar. Χαμηλή δραστηκότητα καταλύτη.

Συγκρίνοντας το Σχήμα 3.98 και Σχήμα 3.99 ο καταλύτης NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε χαμηλότερο επίπεδο δραστηριότητας εμφανίζει αυξημένη εκλεκτικότητα σε κυκλοεξανόλη ενώ η επίδραση της ταχύτητας χώρου και της θερμοκρασίας είναι λιγότερη έντονη.

Στο Σχήμα 3.100 και το Σχήμα 3.101 παρουσιάζεται η εκλεκτικότητα του καταλύτη NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στα κύρια προϊόντα με την ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα και την θερμοκρασία σε πίεση 20 bar και 40 bar αντίστοιχα.



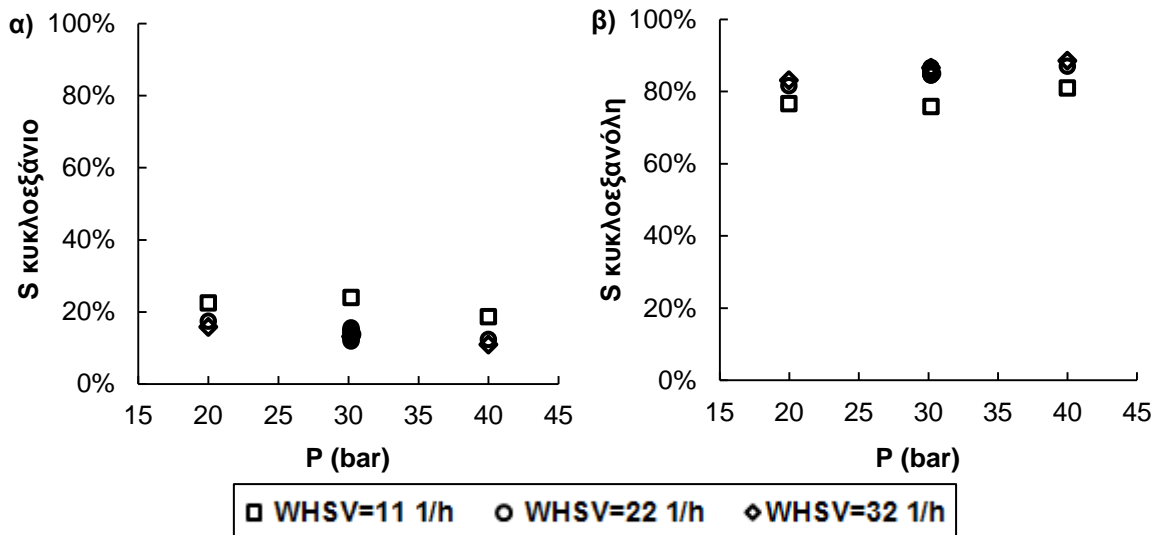
Σχήμα 3.100. Εκλεκτικότητα του καταλύτη NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε α) κυκλοεξάνιο β) κυκλοεξανόλη με την ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα και την θερμοκρασία. Πίεση 20 bar.



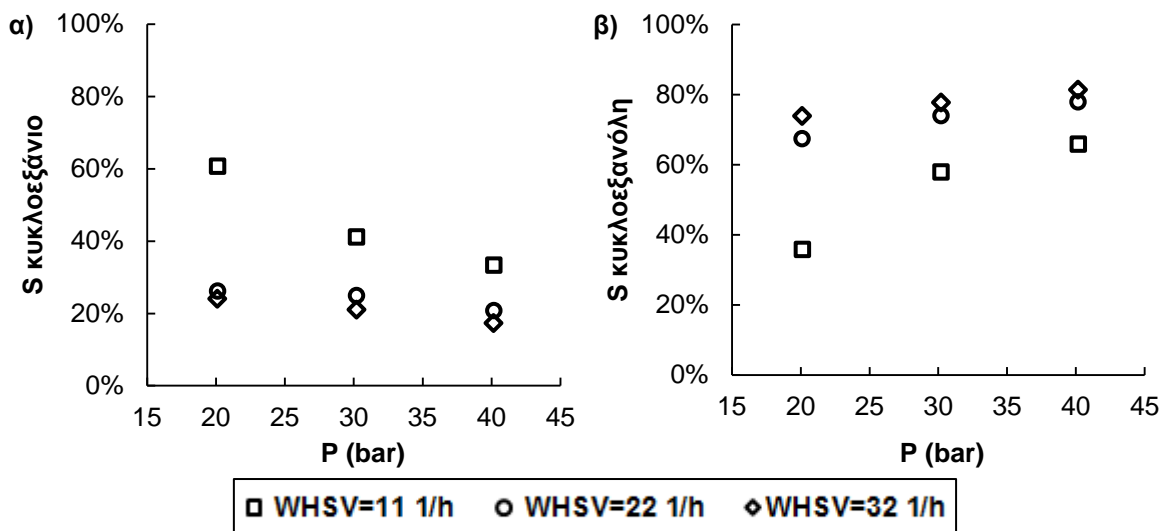
Σχήμα 3.101. Εκλεκτικότητα του καταλύτη NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε α) κυκλοεξάνιο β) κυκλοεξανόλη με την ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα και την θερμοκρασία. Πίεση 40 bar.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.100 και στο Σχήμα 3.101 στο εύρος των μελετώμενων πιέσεων παρουσιάζεται αύξηση της εκλεκτικότητας σε κυκλοεξάνιο με αύξηση της θερμοκρασίας και μείωση της ταχύτητας χώρου. Η επίδραση της θερμοκρασίας και της ταχύτητας χώρου στην εκλεκτικότητα είναι πιο έντονη σε χαμηλές πιέσεις.

Στο Σχήμα 3.102 και Σχήμα 3.103 παρουσιάζεται η επίδραση της πίεσης στην εκλεκτικότητα του καταλύτη NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για ταχύτητες χώρου 11-32 h<sup>-1</sup> και θερμοκρασίες 145 και 155 °C αντίστοιχα.



Σχήμα 3.102. Επίδραση της πίεσης στην εκλεκτικότητα του καταλύτη NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε α) κυκλοεξάνιο β) κυκλοεξανόλη. T=145 °C.

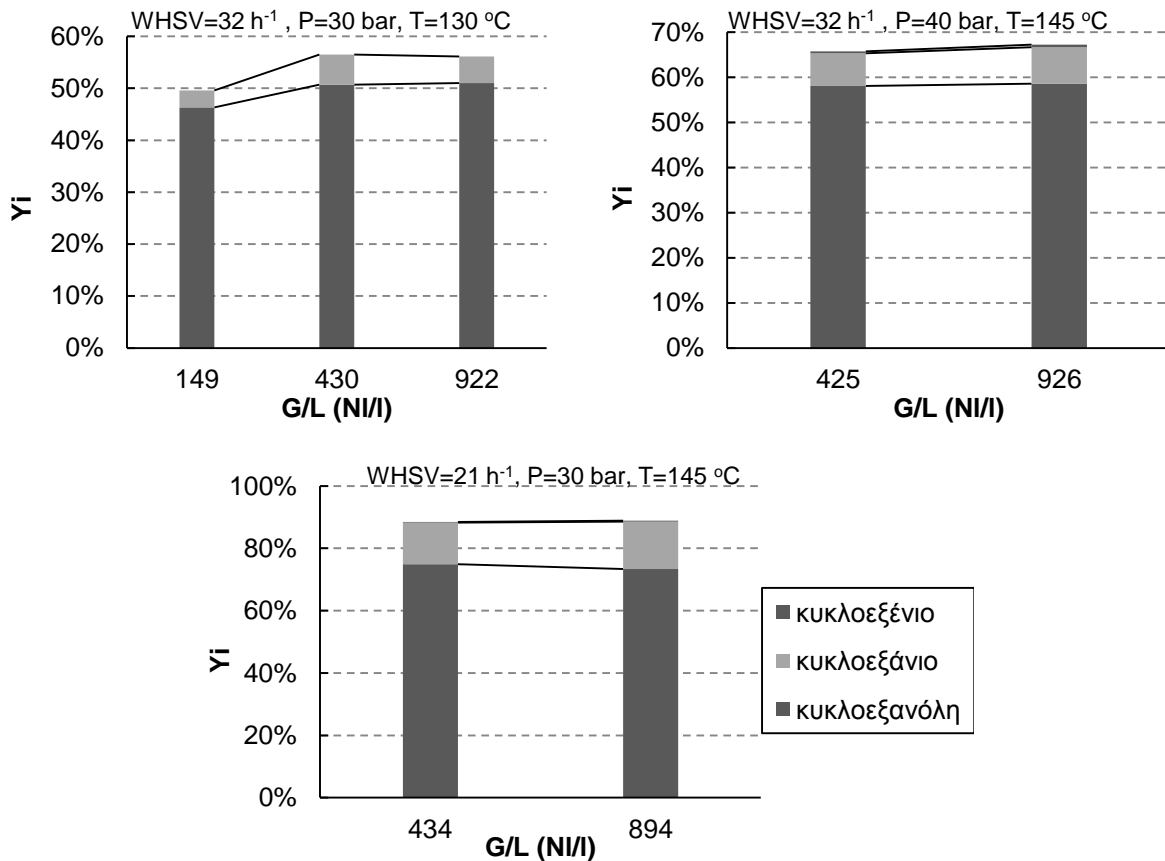


Σχήμα 3.103. Επίδραση της πίεσης στην εκλεκτικότητα του καταλύτη NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε α) κυκλοεξάνιο β) κυκλοεξανόλη. T=155 °C.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.102 και στο Σχήμα 3.103 η επίδραση της πίεσης στην εκλεκτικότητα είναι μικρή στην θερμοκρασία 145 °C, ενώ είναι λίγο πιο έντονη στην υψηλότερη θερμοκρασία 155 °C, μάλιστα αύξηση της πίεσης αυξάνει την εκλεκτικότητα σε κυκλοεξανόλη και ιδιαίτερα σε μικρές ταχύτητες χώρου.

### 3.3.3.1.3 Επίδραση εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς

Η επίδραση των εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας και το αν αυτά επηρεάζουν την απόδοση του αντιδραστήρα στις μελετώμενες συνθήκες μελετήθηκε διεξάγοντας πειράματα με διαφορετικούς λόγους παροχών αερίου προς υγρό. Στο Σχήμα 3.104 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα των αποδόσεων των συστατικών σε διάφορες συνθήκες ταχυτήτων χώρου, πίεσης και θερμοκρασίας και η μεταβολή τους με τον λόγο παροχών αερίου προς υγρό G/L.

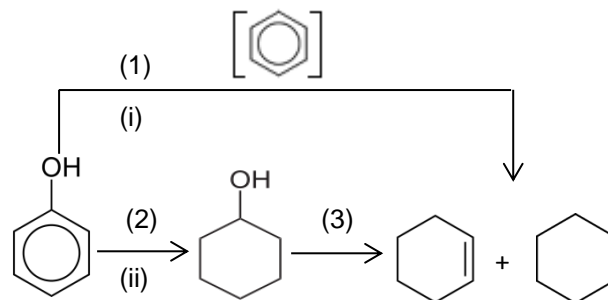


Σχήμα 3.104. Επίδραση λόγου παροχών αερίου προς υγρό στις αποδόσεις των επιμέρους προϊόντων και τη συνολική μετατροπή σε συνθήκες α) WHSV=32 h<sup>-1</sup>, P=30 bar, T=130 °C, β) WHSV=32 h<sup>-1</sup>, P=40 bar, T=145 °C, γ) WHSV=21 h<sup>-1</sup>, P=30 bar, T=130 °C.

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 3.104, η επίδραση των εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς στις μελετώμενες συνθήκες και σε λόγους παροχών αερίου προς υγρό μεγαλύτερους από 420 NI/I είναι αμελητέα, δεδομένου ότι αύξηση της ροής του H<sub>2</sub> μεταβάλλει ανεπαίσθητα τις αποδόσεις των προϊόντων και τη συνολική μετατροπή.

### 3.3.3.1.4 Σχήμα αντίδρασης – Κινητικές σταθερές

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα η αποξυγόνωση της φαινόλης στον καταλύτη NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ακολουθεί και τους δύο παράλληλους δρόμους, τον δρόμο (ii) της υδρογόνωσης του αρωματικού της δακτυλίου προς κυκλοεξανόλη ακολουθούμενη από τα στάδια της αποξυγόνωσης σε κυκλοεξένιο και κατόπιν υδρογόνωσης προς κυκλοεξάνιο αλλά και τον δρόμο (i) της άμεσης αποξυγόνωσης της προς βενζόλιο το οποίο υδρογονώνεται πλήρως προς κυκλοεξάνιο (Σχήμα 3.105). Το κυκλοεξάνιο και το κυκλοεξένιο μοντελοποιήθηκαν ως άθροισμα λόγω της πολύ μικρής απόδοσης της αντίδρασης σε κυκλοεξένιο, δηλαδή της ταχύτερης υδρογόνωσής του, στις μελετώμενες συνθήκες.



Σχήμα 3.105. Σχήμα αποξυγόνωσης φαινόλης σε καταλύτη NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



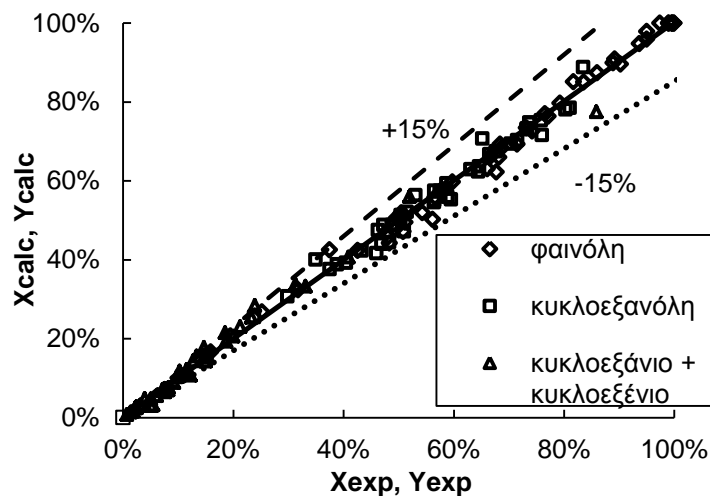
Η βέλτιστη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα προέκυψε για κινητικές παραμέτρους των επιμέρους σταδίων που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.9.

Πίνακας 3.9. Εκτιμώμενες τιμές κινητικών παραμέτρων. Προεκθετικός παράγοντας  $K_{i,0}$  ( $\text{g}_{\text{feed}}^{\text{ni}} \text{mol}^{(1-\text{ni})} \text{bar}^{-\text{ni}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ), ενέργεια ενεργοποίησης  $E_{a_i}$  ( $\text{KJmol}^{-1}$ ) και τάξεις ρυθμού ως προς συγκεντρώσεις συστατικών και πίεση. Καταλύτης NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

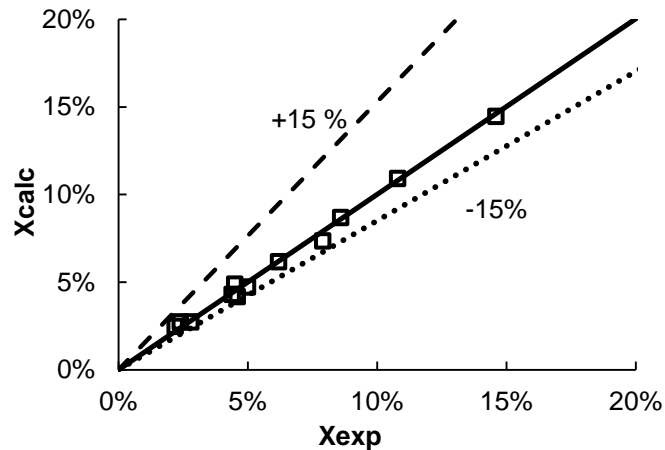
$K_{1,0}$	$5.14 \times 10^{11}$	$E_{a_1}$	123	$n_1$	0	$m_1$	0.06
$K_{2,0}$	$5.82 \times 10^5$	$E_{a_2}$	59	$n_2$	0.46	$m_2$	0.67
$K_{3,0}$	$2.25 \times 10^{15}$	$E_{a_3}$	134	$n_3$	0.56	$m_3$	0.092

Όπως προκύπτει από τις κινητικές παραμέτρους του Πίνακα 3.9, ο ρυθμός της άμεσης αποξυγόνωσης της φαινόλης (i) προς κυκλοεξάνιο είναι πολύ μικρός σε σχέση με τον ρυθμό του δρόμου (ii) που περιλαμβάνει αρχικά την υδρογόνωση του αρωματικού δακτυλίου προς κυκλοεξανόλη και μετέπειτα την αποξυγόνωσή της. Υπολογίστηκε ότι το στάδιο (i) της άμεσης αποξυγόνωσης της φαινόλης προς κυκλοεξάνιο συνεισφέρει κατά μέγιστο 8% στην συνολική μετατροπή της φαινόλης.

Στο Σχήμα 3.106 παρουσιάζεται η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα μετατροπής της φαινόλης και της απόδοσης σε προϊόντα που λήφθηκαν κατά την αποξυγόνωση της φαινόλης. Στο Σχήμα 3.107 αντίστοιχα παρουσιάζεται η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν από τα πειράματα αποξυγόνωσης της κυκλοεξανόλης.



Σχήμα 3.106. Προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα μετατροπής φαινόλης X και αποδόσεων Y στα επιμέρους προϊόντα που προέκυψαν κατά την υδρογονοαποξυγόνωση της φαινόλης. Καταλύτης NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

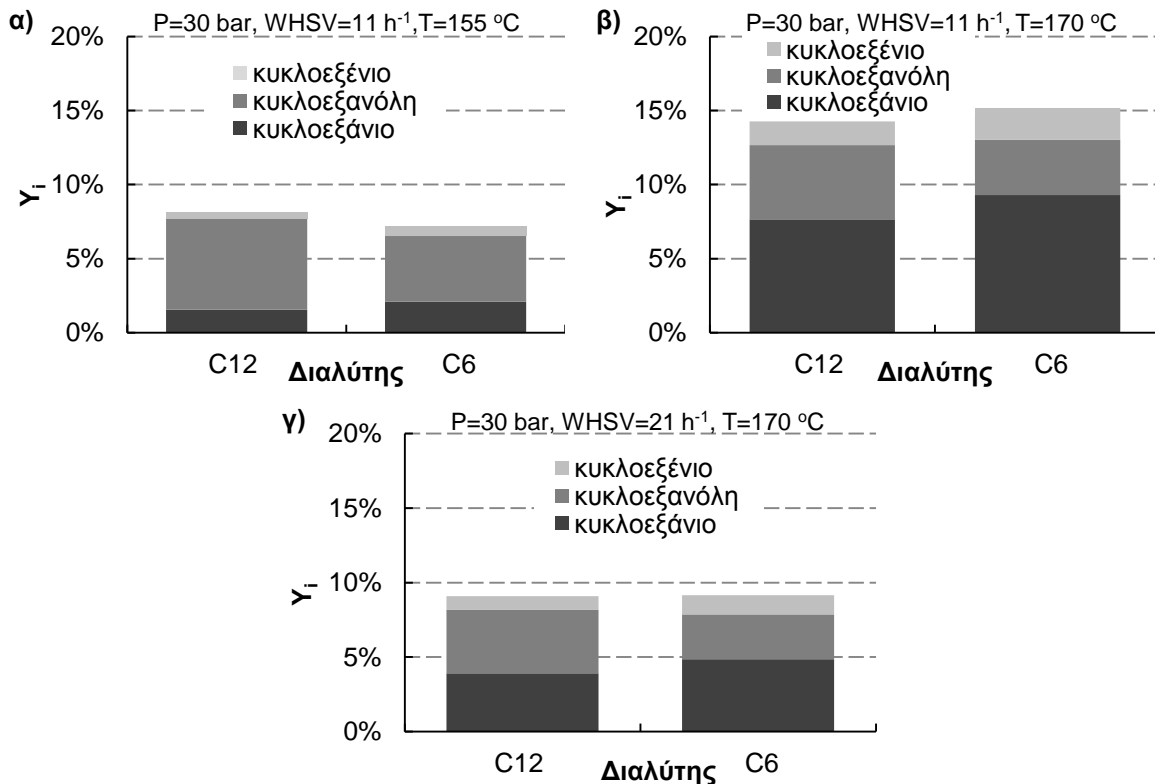


Σχήμα 3.107. Προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα μετατροπών που προέκυψαν κατά την υδρογονοαποξυγόνωση της κυκλοεξανόλης. Καταλύτης NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 3.106 και το Σχήμα 3.107 το μοντέλο προσαρμόζεται πολύ καλά στα πειραματικά δεδομένα με συντελεστή συσχέτισης μεγαλύτερο από 0.98 για όλα τα συστατικά τόσο για την υδρογονοαποξυγόνωση της φαινόλης όσο και του ενδιαμέσου κυκλοεξανόλη.

### 3.3.3.1.5 Επίδραση διαλύτη

Στο Σχήμα 3.108 παρουσιάζεται η επίδραση του διαλύτη στην υδρογονοεπεξεργασία της φαινόλης σε πίεση 30 bar και σε διάφορες ταχύτητες χώρου και θερμοκρασίες που μελετήθηκαν. Ως διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν κ-δωδεκάνιο και κ-εξάνιο, δηλαδή δυο μόρια που η σχέση του μεγέθους τους είναι 2:1, ως πρώτη διερεύνηση της επίπτωσης της μήτρας του βιο-ελαίου κατά την υδρογονοεπεξεργασία του.



Σχήμα 3.108. Επίδραση του διαλύτη στις αποδόσεις των προϊόντων κατά την υδρογονοεπεξεργασία της φαινόλης. Διαλύτης κ-εξάνιο (C6) και κ-δωδεκάνιο (C12). Καταλύτης NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. P=30 bar. α) WHSV=11 h<sup>-1</sup>, T=155 °C, β) WHSV=11 h<sup>-1</sup>, T=170 °C, γ) WHSV=21 h<sup>-1</sup>, T=170 °C.

Στον Πίνακα 3.10 παρουσιάζονται η μετατροπή και οι λόγοι των αποδόσεων των προϊόντων για κάθε διαλύτη στις μελετώμενες συνθήκες.

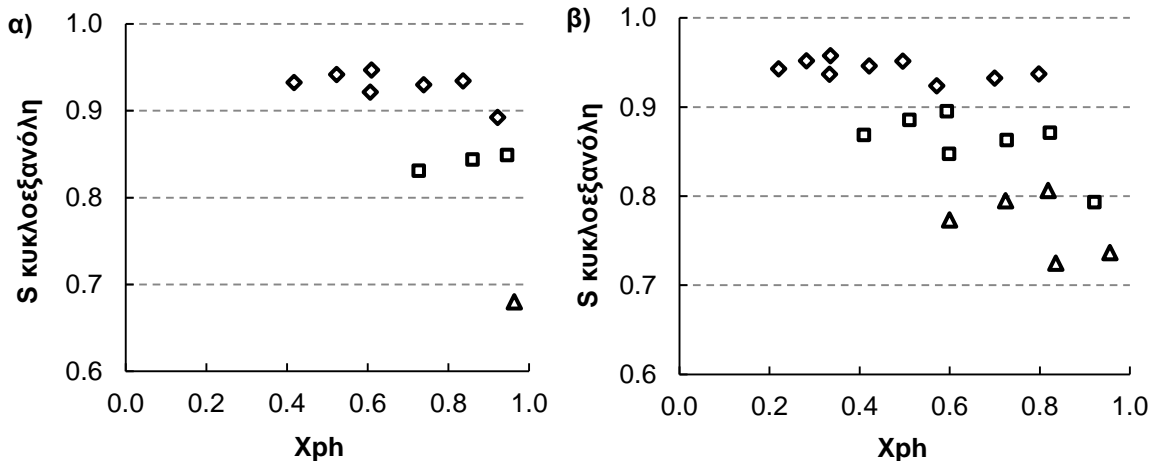
Πίνακας 3.10. Επίδραση διαλύτη στους λόγους αποδόσεων των προϊόντων και στη μετατροπή. (ane: κυκλοεξάνιο, ene: κυκλοεξένιο, c-ol: κυκλοεξανόλη).

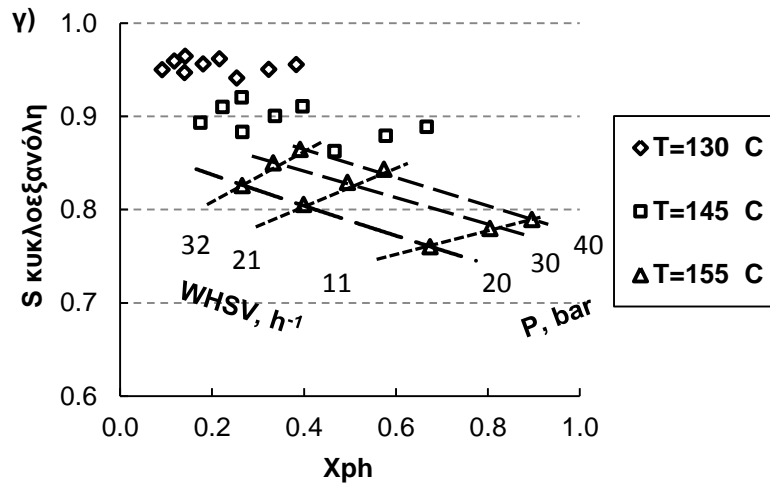
T (°C)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	Διαλύτης	Yane/Yc-ol	Yene/Yc-ol	Yene/Yane	X
155	11.5	C12	0.25	0.07	0.28	0.082
155	10.8	C6	0.48	0.15	0.31	0.072
170	11.5	C12	1.53	0.32	0.21	0.143
170	10.8	C6	2.49	0.57	0.23	0.152
170	19.2	C12	0.92	0.22	0.24	0.091
170	19.2	C6	1.61	0.43	0.27	0.092

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.108 και τον Πίνακα 3.10 η επίδραση του διαλύτη στην μετατροπή είναι αμελητέα, ωστόσο με κ-εξάνιο ως διαλύτη παρατηρήθηκε μία υψηλότερη εκλεκτικότητα για κυκλοεξάνιο και κυκλοεξένιο. Ενώ ο λόγος των αποδόσεων κυκλοεξανίου και κυκλοεξενίου είναι ίδιος και για τους δυο διαλύτες, οι λόγοι των αποδόσεων του κυκλοεξανίου και κυκλοεξενίου ως προς την απόδοση της κυκλοεξανόλης είναι διπλάσιοι για τον διαλύτη κ-εξάνιο. Αυτό υποδηλώνει ότι το μέγεθος των υδρογονανθράκων δεν μεταβάλλει τους ρυθμούς μετατροπής της φαινόλης αλλά τα μικρότερα μόρια στη μήτρα του βιο-ελαίου θα προωθούν την πλήρη αποξυγόνωσή της και την ελάττωση της παραγωγής του ενδιαμέσου κυκλοεξανόλη.

### 3.3.3.1.6 Μεταβολή εκλεκτικότητας με μετατροπή της φαινόλης

Στο Σχήμα 3.109 παρουσιάζεται η μεταβολή της εκλεκτικότητας του καταλύτη σε κυκλοεξανόλη με τη μετατροπή της φαινόλης στο εύρος των μελετώμενων συνθηκών θερμοκρασίας, πίεσης και ταχύτητας χώρου όπως προέκυψαν με εφαρμογή του μοντέλου για διάφορες δραστηριότητες καταλύτη. Έχουν εξαιρεθεί από το σχήμα τα σημεία με πλήρη μετατροπή της φαινόλης.





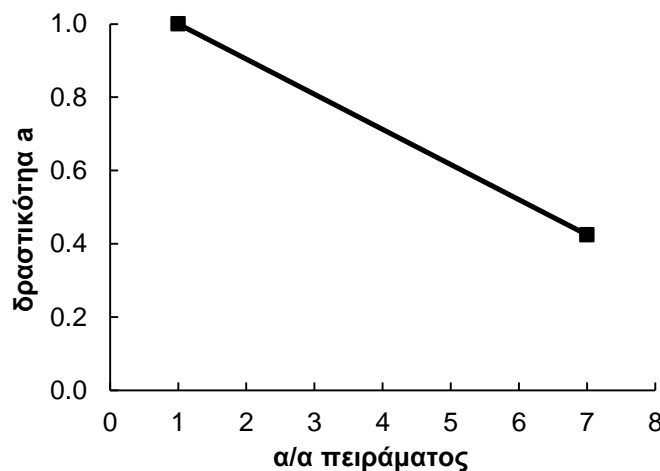
Σχήμα 3.109. Μεταβολή εκλεκτικότητας κυκλοεξανόλης με τη μετατροπή της φαινόλης για δραστηκότητες καταλύτη α) 1 β) 0.5 γ) 0.2. Αποτελέσματα μοντέλου.

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 3.109 η μεταβολή της εκλεκτικότητας με τη μετατροπή εξαρτάται από τις εφαρμοζόμενες συνθήκες της αντίδρασης. Είναι εμφανής η μεγαλύτερη εκλεκτικότητα της κυκλοεξανόλης σε μικρότερες θερμοκρασίες ακόμα και για ίδιες τιμές μετατροπής φαινόλης που προκύπτουν σε υψηλότερη θερμοκρασία με άλλες συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας πίεσης και ταχύτητας χώρου. Επίσης σε μικρές θερμοκρασίες η εκλεκτικότητα δεν μεταβάλλεται έντονα με τη μεταβολή της μετατροπής. Παρατηρείται ότι η αύξηση της μετατροπής όταν προέρχεται από αύξηση της θερμοκρασίας ή/και μείωση της ταχύτητας χώρου οδηγεί σε μείωση της εκλεκτικότητας σε κυκλοεξανόλη, ωστόσο όταν η αύξηση της μετατροπής προέρχεται από αύξηση της πίεσης οδηγεί σε μικρή αύξηση της εκλεκτικότητας σε κυκλοεξανόλη. Τέλος η μείωση της μετατροπής λόγω μείωσης της δραστηκότητας του καταλύτη οδηγεί σε μικρή αύξηση της εκλεκτικότητας σε κυκλοεξανόλη.

### 3.3.3.2 Καταλύτης CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 3.3.3.2.1 Αποδραστηκοποίηση

Η μεταβολή της δραστηκότητας του καταλύτη CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με τον χρόνο παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.110.

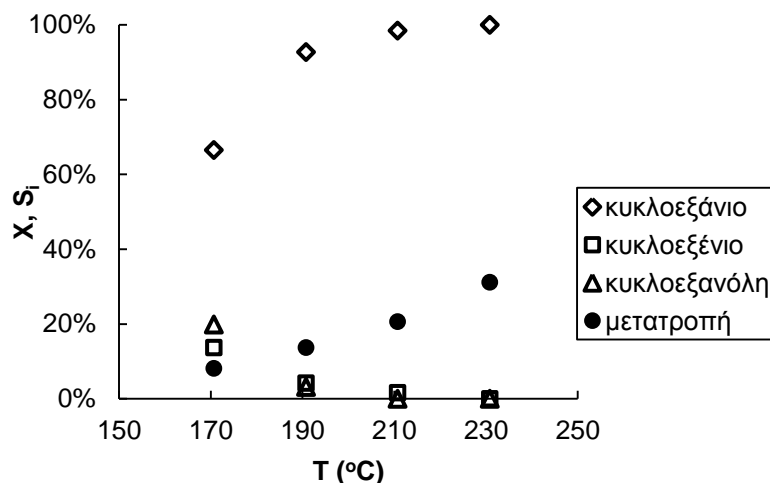


Σχήμα 3.110. Μεταβολή της δραστηκότητας του καταλύτη CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με τον αριθμό των πειραμάτων.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.110 ο καταλύτης εμφάνισε μια γρήγορη πτώση της δραστηκότητάς του χάνοντας το 60% της αρχικής δραστηκότητάς του στις πρώτες 80 ώρες λειτουργίας.

### 3.3.3.2.2 Εκλεκτικότητα-Μετατροπή

Ο καταλύτης  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  παρουσίασε μικρή δραστηριότητα στην αποξυγόνωση της φαινόλης, καθώς για επίτευξη μετατροπών φαινόλης μεγαλύτερων από 5% απαιτούνταν θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 170 °C. Στο εύρος θερμοκρασιών 170-230 °C που εξετάστηκαν το κύριο προϊόν κατά την αποξυγόνωση της φαινόλης ήταν το κυκλοεξάνιο ενώ προσδιορίστηκαν πολύ μικρές μετατροπές (<1%) σε κυκλοεξένιο και κυκλοεξανόλη καθώς και ίχνη βενζολίου σε υψηλές θερμοκρασίες. Στο Σχήμα 3.111 παρουσιάζεται η μετατροπή της φαινόλης και η εκλεκτικότητα του καταλύτη στα προϊόντα στις διάφορες θερμοκρασίες που μελετήθηκαν για ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα 21 h<sup>-1</sup>.

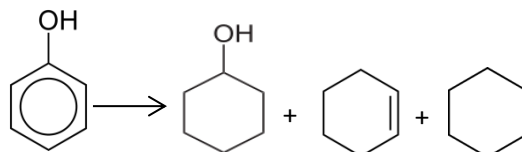


Σχήμα 3.111. Εκλεκτικότητα Si του καταλύτη  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  στα επιμέρους προϊόντα και μετατροπή της φαινόλης X με την θερμοκρασία.  $\text{WHSV}=21\text{h}^{-1}$ . Πίεση 30 bar.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.111 σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 190 °C η εκλεκτικότητα σε κυκλοεξάνιο είναι μεγαλύτερη από 92%. Στις μελετώμενες συνθήκες η εκλεκτικότητα σε κυκλοεξάνιο αυξάνεται με τη θερμοκρασία και τη μετατροπή της φαινόλης.

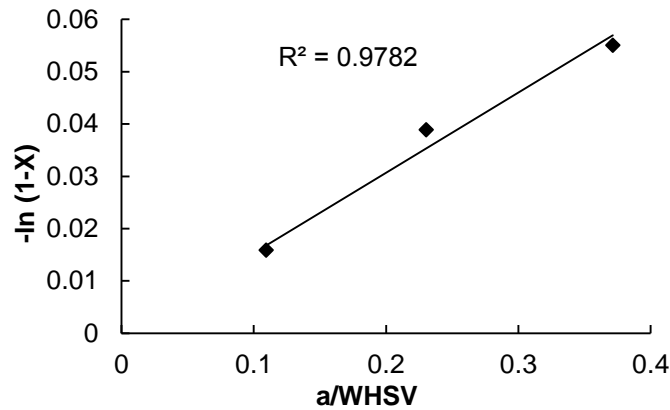
### 3.3.3.2.3 Σχήμα αντίδρασης-Κινητικές σταθερές

Σε θερμοκρασίες 170-230 °C και πίεση 30 bar η φαινόλη αποξυγονώνεται προς κυκλοεξάνιο και κυκλοεξένιο. Δεδομένων των μικρών αποδόσεων της κυκλοεξανόλης και του κυκλοεξενίου, για την μοντελοποίηση της αποξυγόνωσης της φαινόλης σε καταλύτη  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  στις συνθήκες που μελετήθηκαν, χρησιμοποιείται το παρακάτω σχήμα αντίδρασης.



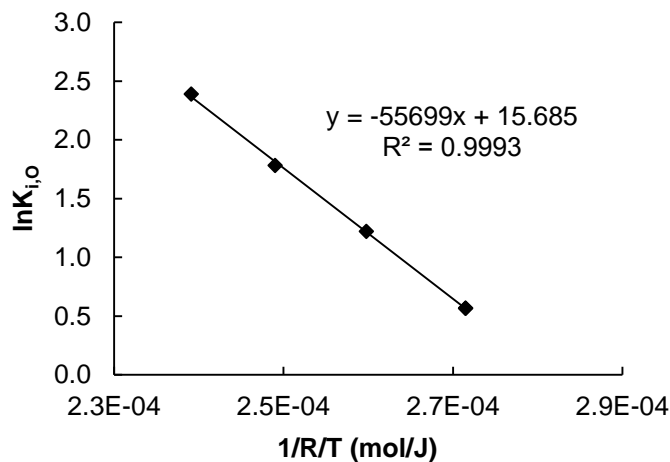
Σχήμα 3.112. Σχήμα αποξυγόνωσης φαινόλης σε καταλύτη  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .  $T=170\text{-}230$  °C.  $P=30$  bar.  $\text{WHSV}=21\text{h}^{-1}$ .

Η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση της φαινόλης, όπως προκύπτει από το γραμμικοποιημένο ισοζύγιο μάζας χρησιμοποιώντας πειραματικά δεδομένα σε διαφορετικές ταχύτητες χώρου (Σχήμα 3.113).



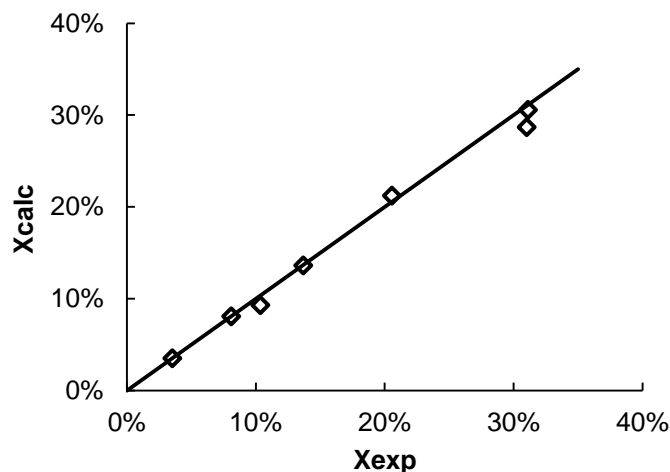
Σχήμα 3.113. Προσαρμογή πρώτης τάξης ως προς συγκέντρωση φαινόλης σε πειραματικά δεδομένα. Καταλύτης CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Πίεση 30 bar. Θερμοκρασία 210 °C.

Η εφαρμογή του νόμου του Arrhenius σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίες, έδωσε προεκθετικό παράγοντα  $6.485E+06 \text{ g}_{\text{feed}}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$  και ενέργεια ενεργοποίησης 55.7 KJ/mol για τη μετατροπή της φαινόλης (Σχήμα 3.114). Δεδομένου ότι τα πειράματα έλαβαν χώρα σε σταθερή πίεση 30 bar, η πίεση είναι ενσωματωμένη στην σταθερά της αντίδρασης.



Σχήμα 3.114. Νόμος του Arrhenius. Καταλύτης CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. P=30 bar.

Στο Σχήμα 3.115 παρουσιάζεται η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα μετατροπών της φαινόλης. Όπως φαίνεται η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα μετατροπών είναι πολύ καλή.



Σχήμα 3.115. Προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα μετατροπών της φαινόλης. Καταλύτης CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

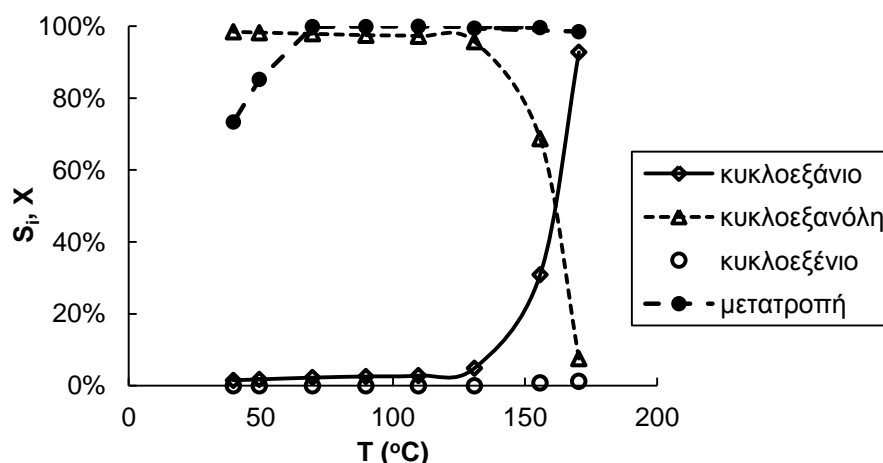
### 3.3.3.3 Καταλύτης Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 3.3.3.3.1 Εκλεκτικότητα-Μετατροπή

Ο καταλύτης Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσίασε μεγάλη δραστηριότητα καθώς στις μελετώμενες συνθήκες (P=30 bar, WHSV<32 h<sup>-1</sup>) απαιτείται θερμοκρασία μικρότερη από 70 °C για να επιτευχθεί μετατροπή φαινόλης μικρότερη από 100%. Σε θερμοκρασίες μικρότερες από 110 °C παράγεται κυρίως κυκλοεξανόλη ενώ η απόδοση σε κυκλοεξένιο είναι μικρότερη από 2.5%. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 130 °C παρουσιάζεται έντονη αύξηση της μετατροπής προς κυκλοεξάνιο, ενώ σε αυτές τις θερμοκρασίες εμφανίζονται και μικρές ποσότητες κυκλοεξενίου (<1% απόδοση).

Αποδραστικοποίηση με αυτόν τον καταλύτη δεν παρατηρήθηκε πιθανόν λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών που εξετάστηκαν. Επίσης λόγω της πλήρους μετατροπής στις υψηλές θερμοκρασίες που εξετάστηκαν αρχικά δεν ήταν εφικτό να προσδιοριστεί αποδραστικοποίηση του καταλύτη οπότε η ενεργότητά του θεωρήθηκε ίση με 1 σε όλα τα πειράματα.

Στο Σχήμα 3.116 παρουσιάζεται η μετατροπή της φαινόλης και η εκλεκτικότητα του καταλύτη Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στα προϊόντα στις διάφορες θερμοκρασίες που μελετήθηκαν για ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα 22 h<sup>-1</sup>.

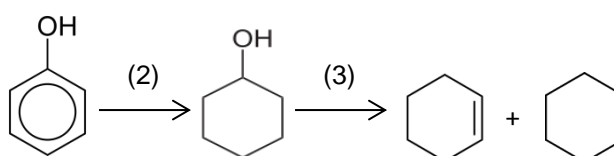


Σχήμα 3.116. Εκλεκτικότητα Si του καταλύτη Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στα προϊόντα και μετατροπή φαινόλης X με την θερμοκρασία. WHSV=21 h<sup>-1</sup>. Πίεση 30 bar.

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 3.116 σε θερμοκρασίες μικρότερες από 130 °C η εκλεκτικότητα του καταλύτη σε κυκλοεξανόλη είναι μεγαλύτερη από 95%, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 130 °C με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας παρουσιάζεται μια έντονη αύξηση της εκλεκτικότητας σε κυκλοεξάνιο η οποία φτάνει σε τιμή 92% στους 170 °C.

#### 3.3.3.3.2 Σχήμα αντίδρασης-Κινητικές σταθερές

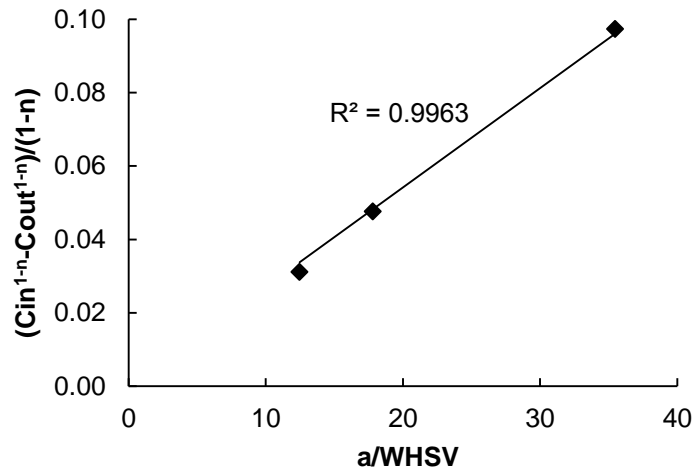
Για την κινητική μοντελοποίηση της αποξυγόνωσης της φαινόλης σε καταλύτη Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ακολουθείται το Σχήμα 3.117 το οποίο ακολουθεί τον δρόμο υδρογόνωσης του αρωματικού δακτυλίου της φαινόλης προς κυκλοεξανόλη και τον σταδιακό σχηματισμό κυκλοεξενίου και κυκλοεξανίου.



Σχήμα 3.117. Σχήμα αποξυγόνωσης φαινόλης σε καταλύτη Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. T=170-230 °C.

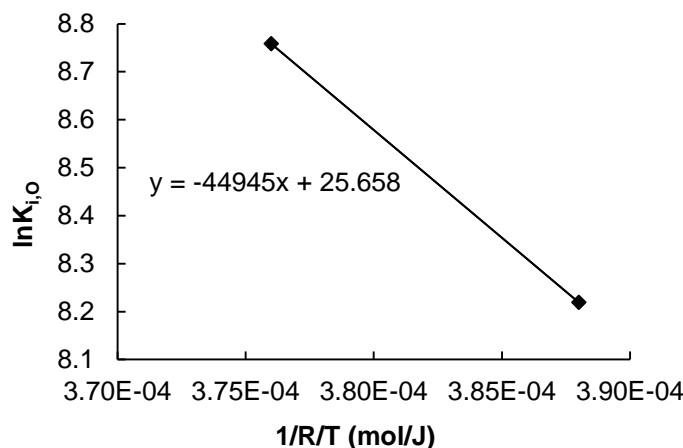
Από τα πειραματικά αποτελέσματα σε χαμηλές θερμοκρασίες όπου το κύριο προϊόν ήταν η κυκλοεξανόλη (εκλεκτικότητα >98%) εκτιμήθηκε η τάξη, ο προεκθετικός παράγοντας και η ενέργεια ενεργοποίησης του σταδίου της υδρογόνωσης προς κυκλοεξανόλη.

Με γραμμικοποίηση του ισοζυγίου μάζας εκτιμήθηκε ότι τάξη 1.5 ως προς συγκέντρωση φαινόλης για το στάδιο της υδρογόνωσης της φαινόλης προς κυκλοεξανόλη δίνει καλύτερη προσαρμογή σε διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα διαφορετικών ταχυτήτων χώρου σε θερμοκρασία 40 °C και πίεση 30 bar (Σχήμα 3.118).



Σχήμα 3.118. Προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα για τάξη 1.5 ως προς συγκέντρωση φαινόλης. Στάδιο υδρογόνωσης φαινόλης προς κυκλοεξανόλη. Καταλύτης Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Θερμοκρασία 40 °C. Πίεση 30 bar.

Η εφαρμογή του νόμου του Arrhenius σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας με μετατροπή φαινόλης μικρότερη από 100%, έδωσε για το στάδιο υδρογόνωσης φαινόλης προς κυκλοεξανόλη, προεκθετικό παράγοντα  $K_{i,0} = 1.39E+11 (g_{feed})^{n_i} \text{mol}^{(1-n_i)} g_{cat}^{-1} \text{h}^{-1}$  και ενέργεια ενεργοποίησης  $E_{a_2} = 44.95 \text{ KJ/mol}$  (Σχήμα 3.119). Δεδομένου ότι τα πειράματα έλαβαν χώρα σε σταθερή πίεση 30 bar η πίεση είναι ενσωματωμένη στην σταθερά της αντίδρασης.



Σχήμα 3.119. Νόμος του Arrhenius. Στάδιο υδρογόνωσης φαινόλης προς κυκλοεξανόλη. Καταλύτης Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. P=30 bar.

Σε υψηλές θερμοκρασίες 155-170 °C όπου με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα λαμβάνει χώρα η αποξυγόνωση της κυκλοεξανόλης προς κυκλοεξάνιο εκτιμήθηκε ο προεκθετικός παράγοντας και η ενέργεια ενεργοποίησης του σταδίου αυτού. Η τάξη του ρυθμού αυτού του σταδίου ως προς την συγκέντρωση της κυκλοεξανόλης θεωρήθηκε ίση με την μονάδα. Με αυτήν την θεώρηση ο νόμος του Arrhenius έδωσε καλή προσαρμογή στα πειραματικά



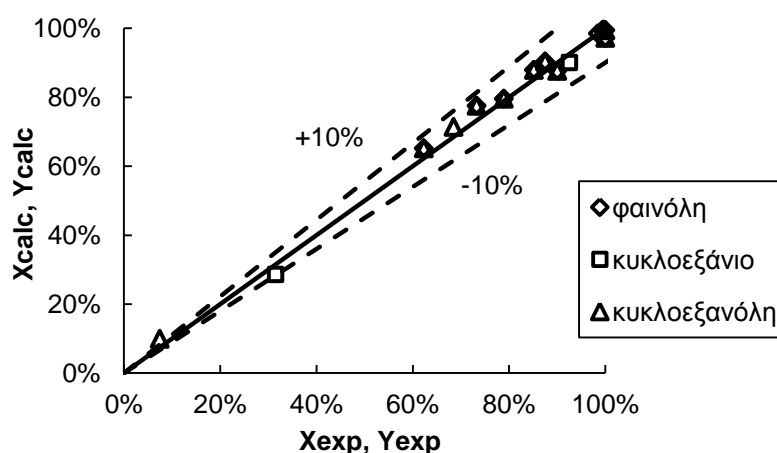
δεδομένα και υπολογίστηκαν ενέργεια ενεργοποίησης ίση με  $E_{a3}=206.85$  KJ/mol και προεκθετικός παράγοντας  $K_{3,0}=1.26 \times 10^{26} \text{ g}_{\text{feed}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ .

Στον Πίνακα 3.11 συνοψίζονται οι κινητικές παράμετροι των σταδίων αποξυγόνωσης της φαινόλης σε καταλύτη Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, κατά το προτεινόμενο σχήμα αντίδρασης αποξυγόνωσής της (Σχήμα 3.117).

Πίνακας 3.11. Κινητικές παράμετροι των σταδίων αποξυγόνωσης της φαινόλης σε καταλύτη Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

	Στάδιο 2	Στάδιο 3
Τάξη αντίδρασης, $n_i$	1.5	1
Προεκθετικός Παράγοντας, $K_{i0}$ [[ $\text{g}_{\text{feed}}$ ] <sup><math>n_i</math></sup> mol <sup>(1-<math>n_i</math>)</sup> $\text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ]	$1.39 \times 10^{11}$	$1.26 \times 10^{26}$
Ενέργεια ενεργοποίησης, $E_{a_i}$ (KJ/mol)	44.95	206.85

Στο Σχήμα 3.120 παρουσιάζεται η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά αποτελέσματα.



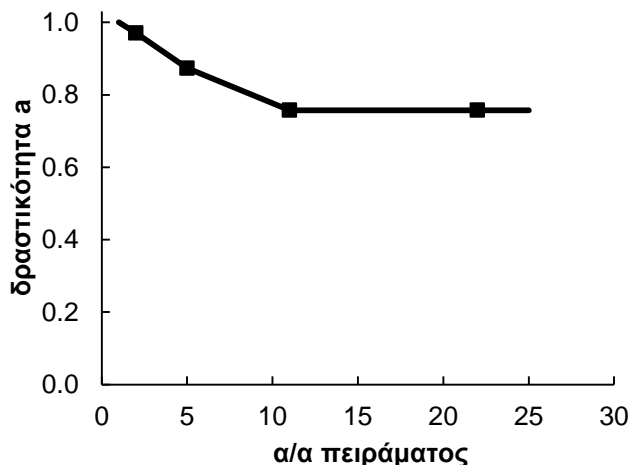
Σχήμα 3.120. Προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά αποτελέσματα μετατροπής φαινόλης X και αποδόσεων Y<sub>i</sub> στα προϊόντα κατά την υδρογονοεπεξεργασία φαινόλης. Καταλύτης Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.3.3.4 Καταλύτης Cu/SBA

Δεδομένου ότι ο χαλκός είναι ένα μέταλλο σχετικά φθινό και η χρήση καταλυτών ακόμη και με μεγάλη περιεκτικότητα σε μέταλλο δεν μπορεί να είναι απαγορευτική, μελετήθηκαν καταλύτες Cu σε φορέα SBA με δυο διαφορετικές περιεκτικότητες σε χαλκό: 1.4% κ.β. και 11% κ.β..

#### 3.3.3.4.1 Αποδραστικοποίηση

Στο Σχήμα 3.121, παρουσιάζεται η μεταβολή της δραστηριότητας του καταλύτη Cu/SBA περιεκτικότητας 11% κ.β. σε Cu με τον χρόνο. Παρατηρείται ότι μετά το πρώτο χρονικό διάστημα των 120 περίπου ωρών η δραστηριότητα του καταλύτη δεν μεταβάλλεται για τις επόμενες 150 ώρες.

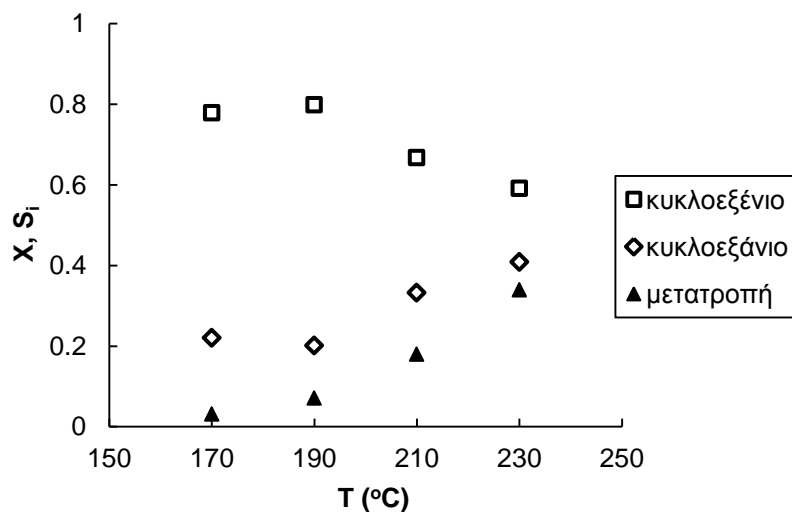


Σχήμα 3.121. Μεταβολή της δραστηριότητας του καταλύτη Cu/SBA περιεκτικότητας 11% κ.β. σε Cu με τον αριθμό των πειραμάτων.

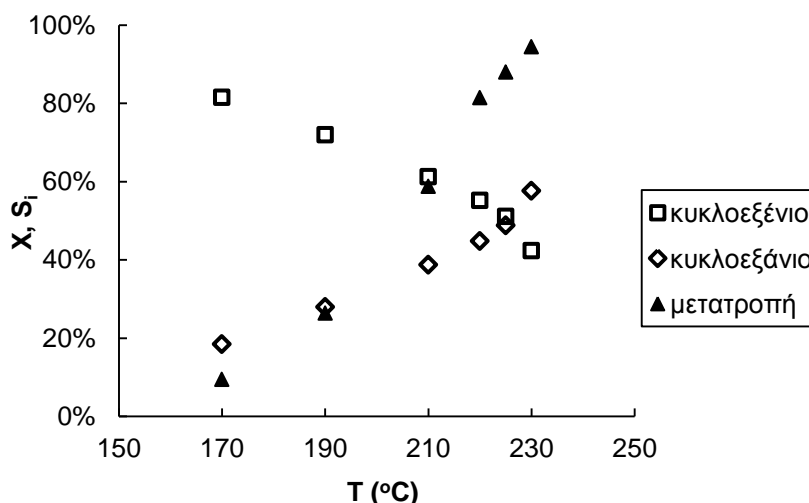
### 3.3.3.4.2 Εκλεκτικότητα-Μετατροπή

Τα κύρια προϊόντα και στις δυο μελετώμενες περιεκτικότητες Cu ήταν κυκλοεξένιο και κυκλοεξάνιο εμφανίζοντας μεγάλη εκλεκτικότητα σε αποξυγονομένα προϊόντα. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 210 °C ανιχνεύτηκαν και ίχνη βενζολίου.

Στο Σχήμα 3.122 και το Σχήμα 3.123 παρουσιάζεται η εκλεκτικότητα των καταλυτών Cu/SBA με την χαμηλή περιεκτικότητα 1.4% κ.β. σε Cu και την υψηλή περιεκτικότητα 11% κ.β. αντίστοιχα στα προϊόντα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης στις διάφορες θερμοκρασίες που μελετήθηκαν σε πίεση 30 bar και ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα 21 h<sup>-1</sup>.



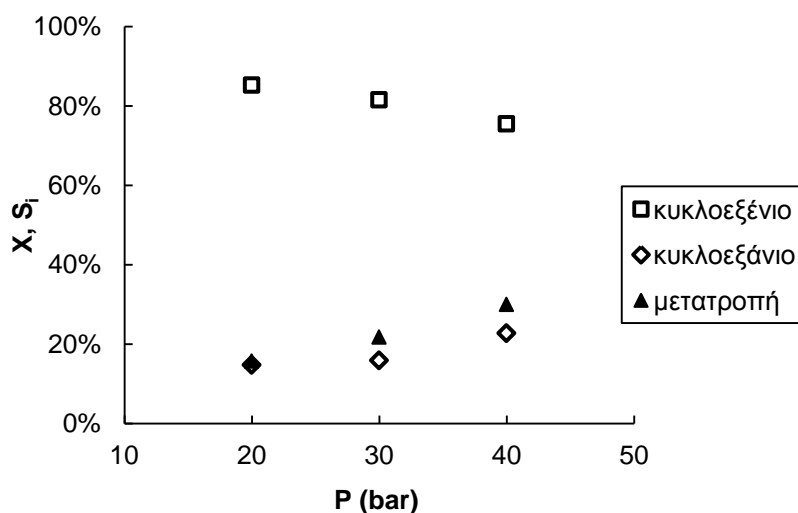
Σχήμα 3.122. Μεταβολή με την θερμοκρασία της μετατροπής X της φαινόλης και της εκλεκτικότητας Si στα προϊόντα. Καταλύτης Cu/SBA με περιεκτικότητα 1.4% κ.β. σε Cu. Υδρογονοεπεξεργασία φαινόλης. WHSV=21 h<sup>-1</sup>. Πίεση 30 bar.



Σχήμα 3.123. Μεταβολή με την θερμοκρασία της μετατροπής X της φαινόλης και της εκλεκτικότητας Si στα προϊόντα. Καταλύτης Cu/SBA με περιεκτικότητα 11% κ.β. σε Cu. Υδρογονοεπεξεργασία φαινόλης. WHSV=21 h<sup>-1</sup>. Πίεση 30 bar.

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 3.122 και το Σχήμα 3.123 για τους δυο μελετώμενους καταλύτες Cu/SBA, στο εύρος των μελετώμενων θερμοκρασιών η εκλεκτικότητα σε κυκλοεξένιο είναι μεγαλύτερη από εκείνη σε κυκλοεξάνιο με εξαίρεση τους 230 °C για τον καταλύτη με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε Cu (11%) όπου η εκλεκτικότητα σε κυκλοεξάνιο είναι ελαφρώς μεγαλύτερη.

Στο Σχήμα 3.124 παρουσιάζεται επίδραση της πίεσης στην εκλεκτικότητα του καταλύτη Cu/SBA με την υψηλή περιεκτικότητα 11% κ.β. σε Cu στα προϊόντα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε θερμοκρασία T=190 °C και ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα WHSV=21 h<sup>-1</sup>.

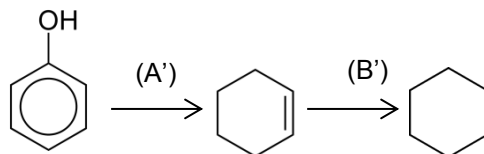


Σχήμα 3.124. Μεταβολή με την πίεση της μετατροπής X της φαινόλης και της εκλεκτικότητας Si στα προϊόντα. Καταλύτης Cu/SBA περιεκτικότητας 11% κ.β. σε Cu. Υδρογονοεπεξεργασία φαινόλης. WHSV=21 h<sup>-1</sup>. T=190 °C.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.124 η αύξηση της πίεσης οδηγεί σε μικρή μείωση της εκλεκτικότητας του κυκλοεξενίου και αύξηση εκείνης του κυκλοεξανίου.

### 3.3.3.4.3 Σχήμα αντίδρασης-Κινητικές σταθερές

Για την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων που προέκυψαν κατά την υδρογονοεπεξεργασία της φαινόλης θεωρείται το απλοποιημένο παρακάτω σχήμα αποξυγόνωσης της φαινόλης με βάση τα κύρια προϊόντα που ανιχνεύθηκαν.

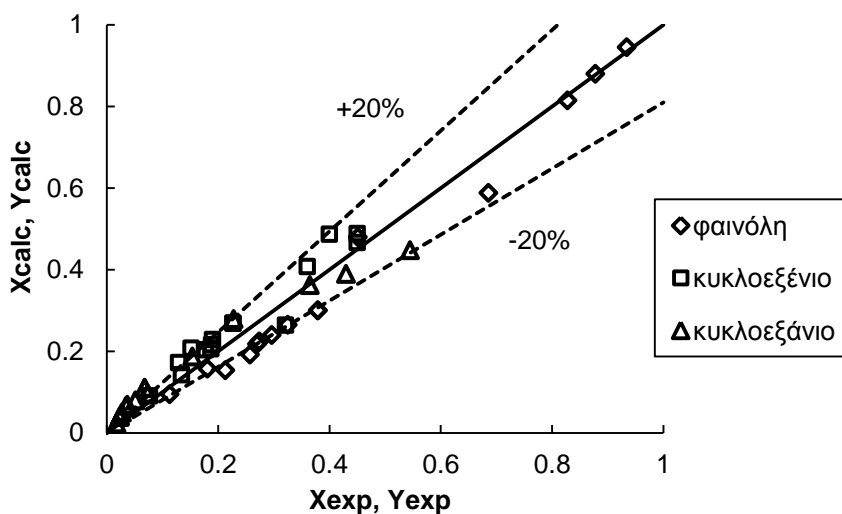


Σχήμα 3.125. Σχήμα αποξυγόνωσης φαινόλης. Καταλύτης Cu/SBA.

Στον Πίνακα 3.12 παρουσιάζονται οι κινητικές παράμετροι αποξυγόνωσης φαινόλης κατά το Σχήμα 3.125, όπως προέκυψαν από γραμμικοποίηση των ισοζυγίων μάζας για τον καταλύτη Cu/SBA με υψηλή περιεκτικότητα σε Cu 11% κ.β.. Στο Σχήμα 3.126 παρουσιάζεται η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά αποτελέσματα μετατροπών και αποδόσεων.

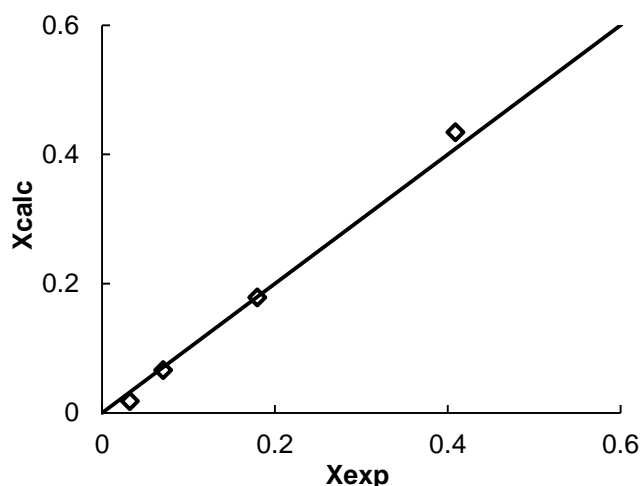
Πίνακας 3.12. Κινητικές παράμετροι των σταδίων αποξυγόνωσης της φαινόλης σε καταλύτη Cu/SBA με 11% κ.β. περιεκτικότητα σε Cu. Σχήμα αντίδρασης Σχήμα 3.125.

	Στάδιο A'	Στάδιο B'
Τάξη αντίδρασης, $n_i$	1	1
Τάξη αντίδρασης, $m_i$	1.2	0.45
Προεκθετικός Παράγοντας, $K_{i0}$ [ $g_{feed} g_{cat}^{-1} h^{-1} bar^{-m_i}$ ]	$7.87 \times 10^{10}$	$5.7 \times 10^4$
Ενέργεια ενεργοποίησης, $E_{a_i}$ (KJ/mol)	104.0	40.25

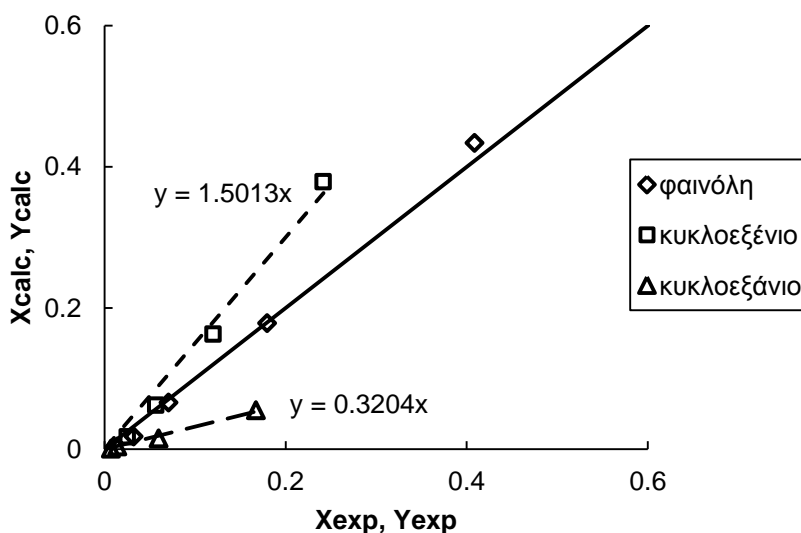


Σχήμα 3.126. Προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα μετατροπών X της φαινόλης και των αποδόσεων Y<sub>i</sub> στα προϊόντα κατά την υδρογονοεπεξεργασία φαινόλης. Καταλύτης Cu/SBA με περιεκτικότητα 11% κ.β. σε Cu.

Με εφαρμογή του μοντέλου που προσδιορίστηκε με βάση τα πειραματικά δεδομένα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε καταλύτη Cu/SBA(11%), ήτοι με περιεκτικότητα 11% κ.β. σε Cu, η καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης με καταλύτη Cu/SBA(1.4%) επιτυγχάνεται για λόγο δραστηριότητας  $[Cu/SBA(1.4\%)]/Cu/SBA(11\%)=0.092$ . Στο Σχήμα 3.127 παρουσιάζεται η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά αποτελέσματα μετατροπών και στο Σχήμα 3.128 η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά αποτελέσματα μετατροπής αποδόσεων.



Σχήμα 3.127. Προσαρμογή του μοντέλου προέκυψε από πειραματικά δεδομένα μετατροπής φαινόλης σε καταλύτη Cu/SBA(11%) στα πειραματικά αποτελέσματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης με καταλύτη Cu/SBA(1.4%). Καταλύτης Cu/SBA με περιεκτικότητα 1.4% κ.β. σε Cu. P=30 bar. Λόγος δραστηριότητας [Cu/SBA(1.4%)]/[Cu/SBA(11%)]=0.092.



Σχήμα 3.128. Προσαρμογή του μοντέλου που προέκυψε από πειραματικά δεδομένα μετατροπής και αποδόσεων σε καταλύτη Cu/SBA(11%) στα πειραματικά αποτελέσματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης με καταλύτη Cu/SBA(1.4%). Καταλύτης Cu/SBA με περιεκτικότητα 1.4% κ.β. σε Cu. P=30 bar. Λόγος δραστηριότητας [Cu/SBA(1.4%)]/[Cu/SBA(11%)]=0.092.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.128 η μείωση της περιεκτικότητας του χαλκού οδηγεί σε υπερεκτίμηση των αποδόσεων σε κυκλοεξένιο και υποεκτίμηση των αποδόσεων σε κυκλοεξάνιο σε όλο το εύρος των πειραματικών συνθηκών.

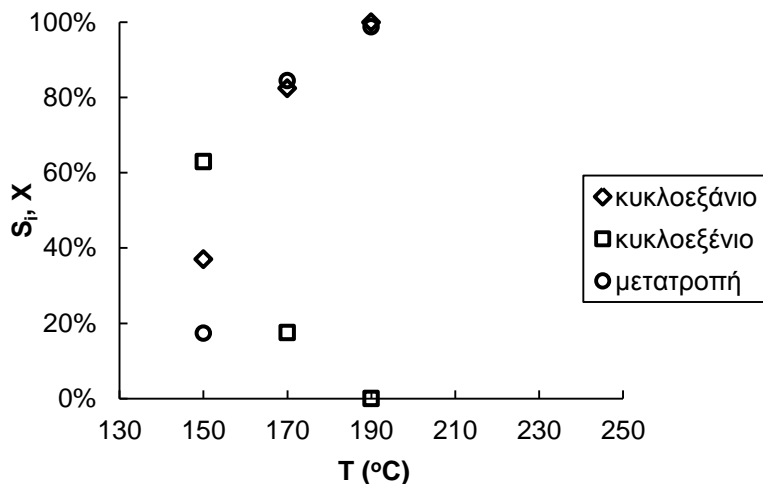
#### 3.3.3.4.4 Διερεύνηση μηχανισμού αποξυγόνωσης φαινόλης

Για τη διερεύνηση του μηχανισμού της αντίδρασης υδρογονοαποξυγόνωσης της φαινόλης, μελετήθηκε και η υδρογονοαποξυγόνωση των ενδιαμέσων προϊόντων κυκλοεξανόλης και κυκλοεξανόνης και βενζολίου.

#### Υδρογονοεπεξεργασία κυκλοεξανόλης

Κατά την υδρογονοεπεξεργασία της κυκλοεξανόλης σε τυπικές συνθήκες πίεσης 30 bar, και ταχύτητα χώρου WHSV=21 h<sup>-1</sup> σε καταλύτη Cu/SBA με την υψηλή περιεκτικότητα 11% κ.β. σε Cu και σε εύρος θερμοκρασιών 150-190 °C, τα προϊόντα ήταν κυκλοεξένιο και κυκλοεξάνιο. Στο Σχήμα 3.129 παρουσιάζεται η εκλεκτικότητα του καταλύτη Cu/SBA με την υψηλή

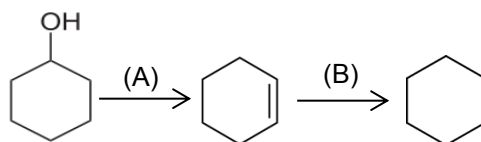
περιεκτικότητα 11% κ.β. σε Cu στα προϊόντα υδρογονοεπεξεργασίας κυκλοεξανόλης στις διάφορες θερμοκρασίες που μελετήθηκαν σε πίεση 30 bar και ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα  $21 \text{ h}^{-1}$ .



Σχήμα 3.129. Μεταβολή με την θερμοκρασία της μετατροπής και της εκλεκτικότητας του καταλύτη Cu/SBA περιεκτικότητας 11% κ.β. σε Cu. Υδρογονοεπεξεργασία κυκλοεξανόλης.  $WHSV=21 \text{ h}^{-1}$ .  $P=30 \text{ bar}$ .

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.129 κατά την υδρογονοεπεξεργασία της κυκλοεξανόλης στις μελετώμενες συνθήκες η εκλεκτικότητα σε κυκλοεξάνιο είναι υψηλή ενώ σε θερμοκρασία  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  η κυκλοεξανόλη μετατρέπεται πλήρως και σχεδόν εξ' ολοκλήρου σε κυκλοεξάνιο.

Το σχήμα αποξυγόνωσης της κυκλοεξανόλης σε καταλύτη Cu/SBA παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.130, κατά το οποίο η κυκλοεξανόλη αποξυγονώνεται σε κυκλοεξένιο το οποίο ακολούθως υδρογονώνεται σε κυκλοεξάνιο.

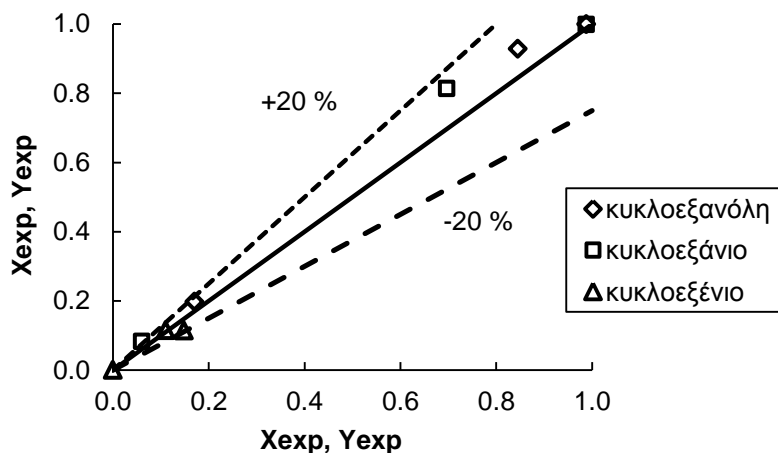


Σχήμα 3.130. Σχήμα αποξυγόνωσης της κυκλοεξανόλης. Καταλύτης Cu/SBA.

Οι αντιδράσεις θεωρούνται πρώτης τάξης και στον Πίνακα 3.13 παρουσιάζονται οι κινητικές παράμετροι αποξυγόνωσης κυκλοεξανόλης σε πίεση  $P=30 \text{ bar}$  κατά το Σχήμα 3.130. Στο Σχήμα 3.131 παρουσιάζεται η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά αποτελέσματα μετατροπών και αποδόσεων υδρογονοεπεξεργασίας κυκλοεξανόλης.

Πίνακας 3.13. Κινητικές παράμετροι των σταδίων αποξυγόνωσης της κυκλοεξανόλης σε καταλύτη Cu/SBA.  $P=30 \text{ bar}$ . Σχήμα αντίδρασης Σχήμα 3.130.

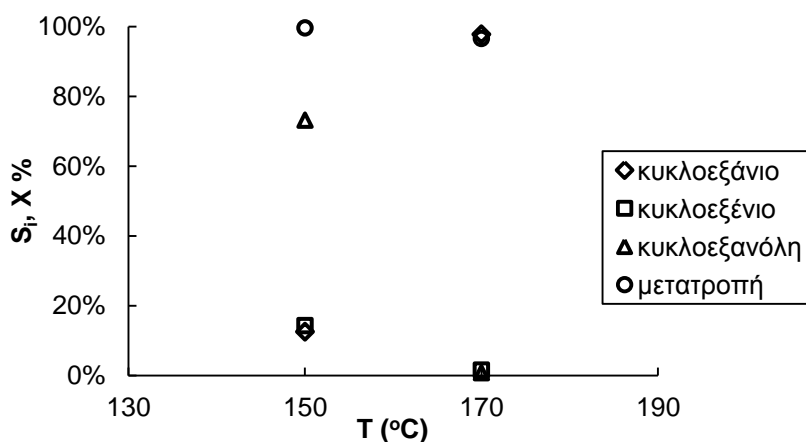
	Στάδιο A	Στάδιο B
Τάξη αντίδρασης, $n_i$	1	1
Προεκθετικός Παράγοντας, $K_{io}$ [ $g_{feed} g_{cat}^{-1} h^{-1}$ ]	$1.31 \times 10^{24}$	$4.71 \times 10^{13}$
Ενέργεια ενεργοποίησης, $E_{a_i}$ (KJ/mol)	188.8	101.1



Σχήμα 3.131. Προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά αποτελέσματα μετατροπής κυκλοεξανόλης X και αποδόσεων Si των προϊόντων κατά την υδρογονοεπεξεργασία κυκλοεξανόλης. Καταλύτης Cu/SBA με περιεκτικότητα 11% κ.β. σε Cu.

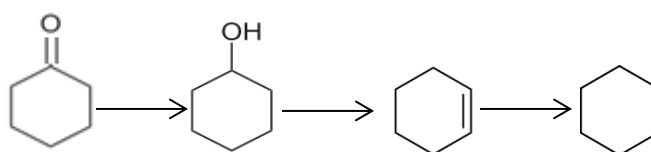
### Υδρογονοεπεξεργασία κυκλοεξανόνης

Τα πειράματα κυκλοεξανόνης σε τυπικές συνθήκες πίεσης 30 bar και ταχύτητας χώρου WHSV=21 h<sup>-1</sup> με τον καταλύτη Cu/SBA με περιεκτικότητα 11% κ.β. σε Cu έδειξαν πλήρη μετατροπή της στις μελετώμενες θερμοκρασίες (150-170 °C) προς κυκλοεξανόλη, κυκλοεξάνιο και κυκλοεξένιο. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.132, στους 150 °C η εκλεκτικότητα σε κυκλοεξανόλη έφθανε στο 73% ενώ στους 170 °C η εκλεκτικότητα σε κυκλοεξάνιο έφθανε στο 98%. Επομένως στον εξεταζόμενο καταλύτη σε θερμοκρασίες T≥170 °C η κυκλοεξανόνη μετατρέπεται πλήρως σχεδόν εξ'ολοκλήρου σε κυκλοεξάνιο.

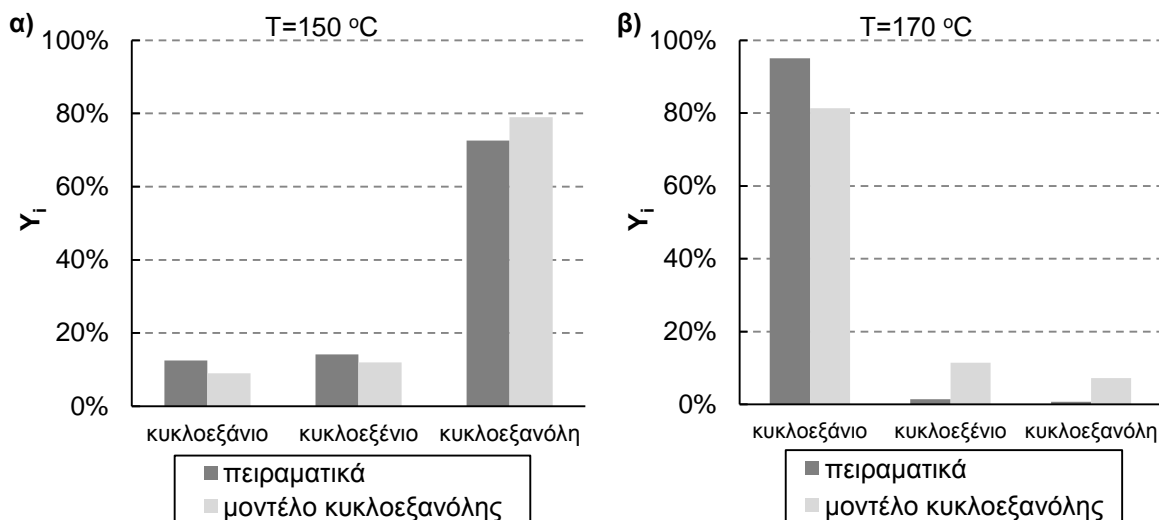


Σχήμα 3.132. Μεταβολή με τη θερμοκρασία της μετατροπής και της εκλεκτικότητας του καταλύτη Cu/SBA περιεκτικότητας 11% σε Cu. Υδρογονοεπεξεργασία κυκλοεξανόνης. WHSV=21 h<sup>-1</sup>. P=30 bar.

Αρχικά υποτίθεται ότι σε καταλύτη Cu/SBA η κυκλοεξανόνη υδρογονώνεται πλήρως προς κυκλοεξανόλη η οποία αποξυγονώνεται παράγοντας κυκλοεξένιο και κυκλοεξάνιο, κατά το Σχήμα 3.133. Δεδομένου ότι στις μελετώμενες θερμοκρασίες (150-170 °C) η κυκλοεξανόνη μετατρέπεται πλήρως, παράγοντας αρχικά κυκλοεξανόλη κατά το Σχήμα 3.133, εφαρμόζεται το μοντέλο της κυκλοεξανόλης, και στο Σχήμα 3.134 παρουσιάζεται η προσαρμογή του στα πειραματικά δεδομένα υδρογονοεπεξεργασίας κυκλοεξανόνης.

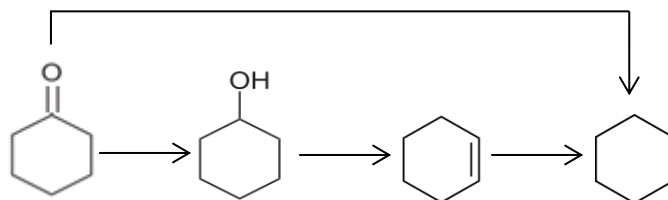


Σχήμα 3.133. Υποθετικό σχήμα αποξυγόνωσης της κυκλοεξανόνης. Καταλύτης Cu/SBA.



Σχήμα 3.134. Προσαρμογή μοντέλου κυκλοεξανόλης σε πειραματικά δεδομένα υδρογονοεπεξεργασίας κυκλοεξανόλης. Καταλύτης Cu/SBA με περιεκτικότητα 11% κ.β. σε Cu. P=30 bar. WHSV=21 h<sup>-1</sup>. α) T=150 °C, β) T=170 °C.

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.134 στους 150 °C το μοντέλο της κυκλοεξανόλης προβλέπει τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν από την υδρογονοεπεξεργασία της κυκλοεξανόλης με σχετικά μικρό σφάλμα, ωστόσο σε υψηλότερη θερμοκρασία 170 °C παρατηρείται υψηλότερη μετατροπή της κυκλοεξανόλης η οποία μετατρέπεται σχεδόν εξ' ολοκλήρου σε κυκλοεξάνιο. Η υψηλότερη μετατροπή κυκλοεξανόλης και η μικρότερη εκλεκτικότητα σε κυκλοεξάνιο ερμηνεύονται με την παρουσία ενός παράλληλου μονοπατιού άμεσης αποξυγόνωσης της κυκλοεξανόλης προς κυκλοεξάνιο κατά το Σχήμα 3.135. Η αποξυγόνωση της κυκλοεξανόλης σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 170 °C διεξάγεται κυρίως κατά το μονοπάτι της άμεσης αποξυγόνωσής της προς κυκλοεξάνιο, ενώ έχει σχεδόν μηδενική συνεισφορά σε θερμοκρασίες μικρότερες από 150 °C.



Σχήμα 3.135. Σχήμα αποξυγόνωσης της κυκλοεξανόλης. Καταλύτης Cu/SBA.

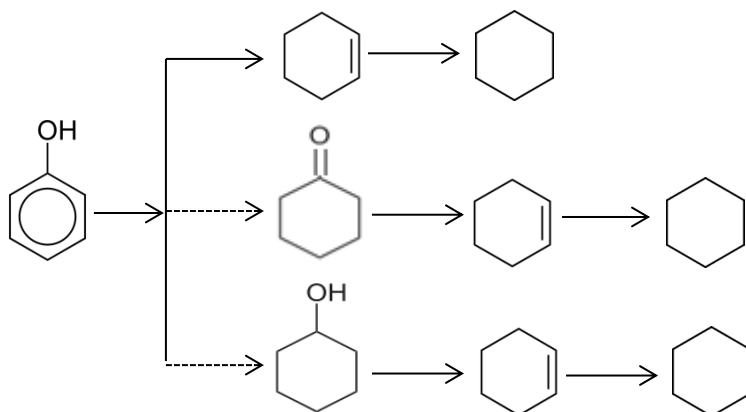
### Υδρογόνωση βενζολίου

Τα πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου σε καταλύτη Cu/SBA με υψηλή περιεκτικότητα σε Cu (11%) έδειξαν μηδενική μετατροπή σε θερμοκρασίες μικρότερες από 190 °C, ενώ σε θερμοκρασία 230 °C η μετατροπή περιορίστηκε στην τιμή 6.5%. Αυτό σε συνδυασμό με τα ίχνη βενζολίου που ανιχνεύτηκαν κατά την υδρογονοεπεξεργασία φαινόλης στο εύρος των μελετώμενων συνθηκών υποδεικνύει ότι η συνεισφορά του μονοπατιού της άμεσης αποξυγόνωσης DDO της φαινόλης προς βενζόλιο είναι μηδαμινή.

Στις μελετώμενες συνθήκες αποξυγόνωσης της φαινόλης (P=30 bar, WHSV=21 h<sup>-1</sup>) και για θερμοκρασίες T>190 °C, η υψηλή απόδοση σε κυκλοεξένιο κατά την αποξυγόνωση της φαινόλης συνδυασμό με την παραγωγή κυκλοεξανίου ως μόνου κύριου προϊόντος κατά την υδρογονοεπεξεργασία της κυκλοεξανόλης και κατά την υδρογονοεπεξεργασία της κυκλοεξανόλης σε αυτές τις συνθήκες όπως επίσης και η απουσία κυκλοεξανόλης ως προϊόντος κατά τη υδρογονοεπεξεργασία φαινόλης σε T=170 °C σε συνδυασμό με μη πλήρη μετατροπή της κυκλοεξανόλης σε αυτή τη συνθήκη με βάση τα πειράματα



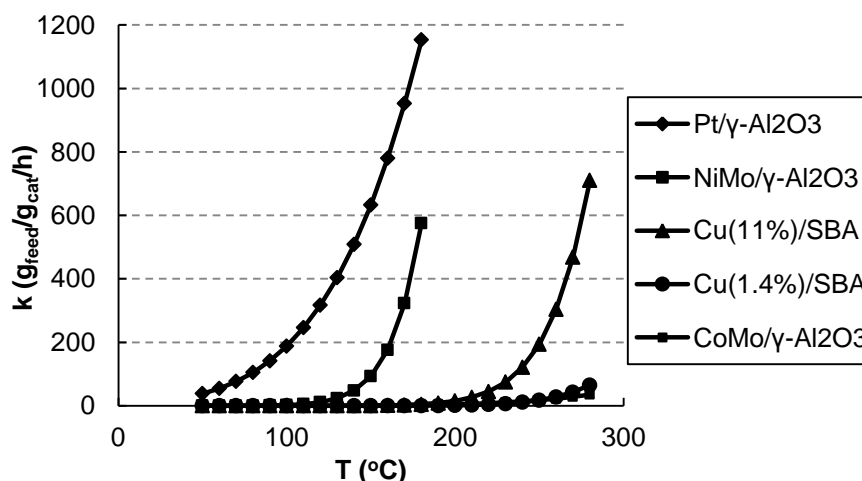
υδρογονοεπεξεργασίας κυκλοεξανόλης υποδεικνύει ότι η αποξυγόνωση της φαινόλης μέσω των μονοπατιών με ενδιάμεσα την κυκλοεξανόλη και κυκλοεξανόνη είναι από αμελητέα έως πολύ μικρή δίχως να μπορεί να προσδιοριστεί ακριβώς το ποσοστό της συνεισφοράς τους στον συνολικό ρυθμό αποξυγόνωσης της φαινόλης. Επομένως, το κύριο μονοπάτι αποξυγόνωσης της φαινόλης στις μελετώμενες συνθήκες είναι η άμεση αποξυγόνωσή της, με αφαίρεση νερού από το μόριό της και μερική προσθήκη υδρογόνου προς παραγωγή κυκλοεξανίου το οποίο στη συνέχεια υδρογονώνεται προς κυκλοεξάνιο (Σχήμα 3.136).



Σχήμα 3.136. Σχήμα αποξυγόνωσης φαινόλης στο εύρος των μελετώμενων συνθηκών σε καταλύτη Cu/SBA. Πιθανά στάδια.

### 3.3.3.5 Σύγκριση δραστηριότητας καταλυτών

Για τη σύγκριση της δραστηριότητας των μελετώμενων καταλυτών παρατίθενται στο Σχήμα 3.137 οι σταθερές αντίδρασης για πρώτης τάξης κινητική ως προς τη συγκέντρωση της φαινόλης για εύρος τιμών θερμοκρασίας.



Σχήμα 3.137. Μεταβολή με τη θερμοκρασία της σταθεράς αντίδρασης φαινόλης για πρώτης τάξης κινητική ως προς συγκέντρωση φαινόλης για όλους του μελετώμενους καταλυτές. Πίεση P=30 bar.

Στο εύρος των μελετώμενων συνθηκών ( $T \leq 230$  °C) η σειρά δραστηριότητας των μελετώμενων καταλυτών στην μετατροπή της φαινόλης είναι  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Cu}(11\%)/\text{SBA} > \text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Cu}(1.4\%)/\text{SBA}$ .

Για την σύγκριση της δραστηριότητας των καταλυτών υπολογίστηκαν επίσης οι θερμοκρασίες για την πλήρη μετατροπή της φαινόλης αλλά και την πλήρη μετατροπή της σε αποξυγονομένα προϊόντα σε συνθήκες αναφοράς ταχύτητας χώρου  $\text{WHSV}=21 \text{ h}^{-1}$  και πίεσης  $P=30 \text{ bar}$ , χρησιμοποιώντας το μοντέλο που προέκυψε για το κάθε μελετώμενο καταλύτη.

Για την πλήρη μετατροπή της φαινόλης η σειρά δραστηριότητας των καταλυτών είναι : Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (50 °C) > NiMo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (145 °C) > Cu(11%)/SBA(230 °C) > Cu(11%)/SBA(290 °C) > CoMo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (350 °C).

Για την πλήρη μετατροπή της φαινόλης σε αποξυγονομένα προϊόντα η σειρά δραστηριότητας των καταλυτών είναι : NiMo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (175 °C)  $\approx$  Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (180 °C) > Cu(11%)/SBA(230 °C) > Cu(11%)/SBA(290 °C) > CoMo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (350 °C).

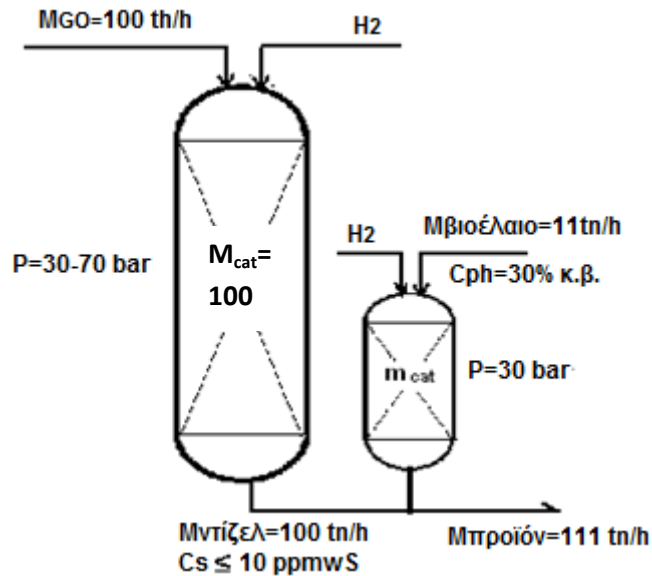
Μια σημαντική παράμετρος της απόδοσης του καταλύτη είναι και η αποδραστικοποίησή τους. Την μεγαλύτερη αποδραστικοποίηση έχει επιδείξει ο καταλύτης CoMo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ενώ την μικρότερη αποδραστικοποίηση ο καταλύτης έχει επιδείξει ο καταλύτης Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  πιθανόν λόγω των μικρών θερμοκρασιών υδρογονοεπεξεργασίας που απαιτήθηκαν για μετατροπή φαινόλης μικρότερη από 100%.

### 3.3.3.6 Μελέτη βιομηχανικής εφαρμογής αποξυγόνωσης του βιο-ελαίου

Ένας μεγάλος αριθμός ερευνών έχει επικεντρωθεί στην καταλυτική αποξυγόνωση φαινολικών ενώσεων που προέρχονται από την πυρόλυση της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας σε εργαστηριακή κλίμακα, ωστόσο η περεταίρω διερεύνηση της εφικτότητας και της οικονομικότητας για την εφαρμογή της διεργασίας σε βιομηχανική κλίμακα είναι εξίσου σημαντική. Προς αυτή λοιπόν την κατεύθυνση με χρήση των μελετώμενων καταλυτών και των εξαγόμενων κινητικών μοντέλων από τα εργαστηριακά πειράματα, διερευνήθηκε η δυνατότητα εμπορικής εφαρμογής υδρογονοεπεξεργασίας βιο-ελαίου σε μικρού μεγέθους αντιδραστήρα σταθερής κλίνης προς παραγωγή αποξυγονομένου προϊόντος υδρογονανθράκων για ανάμιξη του με κλάσματα πετρελαϊκής προέλευσης.

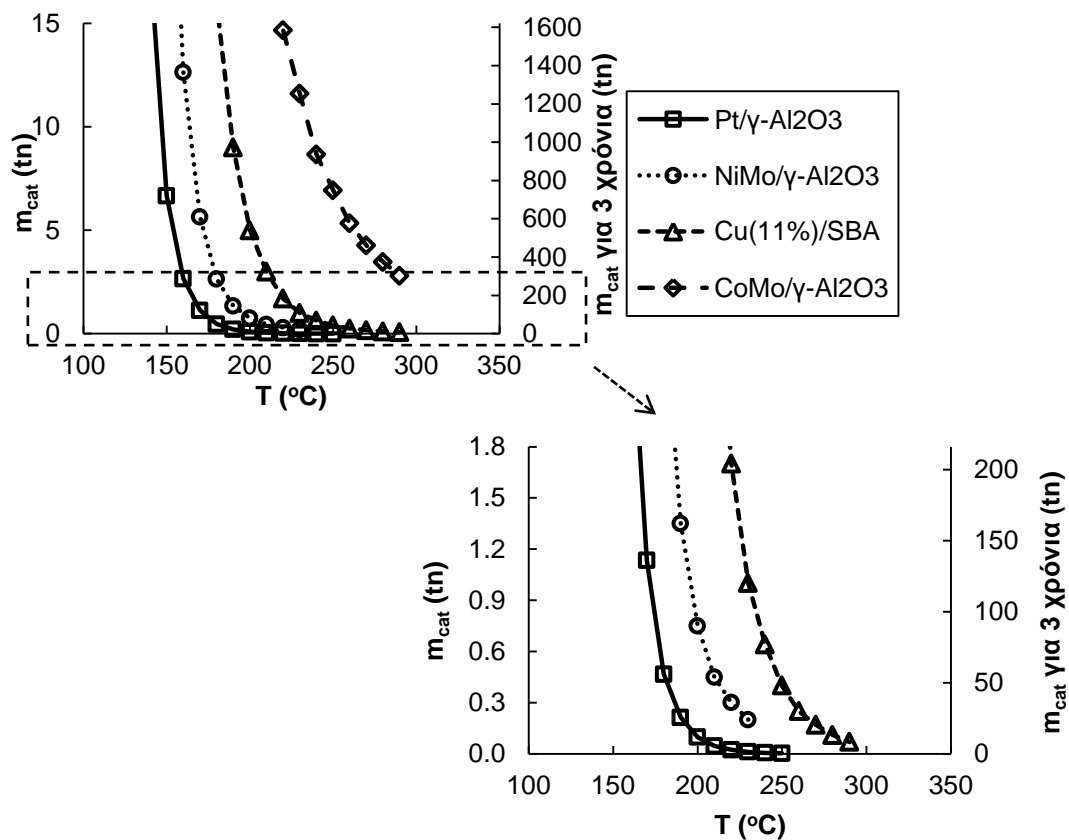
Δεδομένου ότι η φαινόλη αντιπροσωπεύει μια ομάδα δύσκολα αποξυγονούμενων συστατικών του βιο-ελαίου η παραδοχή ότι η πλήρης μετατροπή και αποξυγόνωσή της θα συνεπάγεται πλήρη μετατροπή και αποξυγόνωση όλων των υπόλοιπων συστατικών του βιο-ελαίου είναι ρεαλιστική. Για μία τυπική παραγωγικότητα ενός διύλιστηριού σε νίζελ κίνησης ή βενζίνη 100 tn/h, διερευνήθηκαν οι συνθήκες θερμοκρασίας και η απαιτούμενη μάζα από τον εκάστοτε μελετώμενο καταλύτη για την υδρογονοεπεξεργασία βιο-ελαίου περιεκτικότητας σε φαινολικές ενώσεις 30% κ.β. προς παραγωγή 11 tn/h τελικού αποξυγονομένου προϊόντος, παραγωγικότητα ικανή για ανάμιξή του με πετρο-καύσιμο και δημιουργία μιγμάτων περιεκτικότητας 10% κ.β. σε αποξυγονομένο προϊόν υδρογονοεπεξεργασίας βιο-ελαίου (Σχήμα 3.138). Η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα θεωρήθηκε 30 bar ίδια με εκείνη των πειραμάτων.

Δεδομένου ότι η πειραματική διερεύνηση της αποξυγόνωσης της φαινόλης έγινε με μικρού μεγέθους καταλυτικά σωματίδια και η εμπορική εφαρμογή απαιτεί καταλύτες σε μορφή εκβόλων εμπορικών διαστάσεων προς αποφυγή μεγάλης πτώσης πίεσης κατά μήκος του αντιδραστήρα, θεωρήθηκε ένας μέσος παράγοντας αποτελεσματικότητας για διεργασίες υδρογόνωσης 0.75. Επίσης δεδομένου ότι τα πειράματα έλαβαν χώρα σε αρχική δραστηριότητα καταλύτη θεωρήθηκε για τον κάθε καταλύτη μια μέση δραστηριότητα για 10ήμερη λειτουργία μετά την οποία ο καταλύτης θα αντικαθίσταται από φρέσκο ή θα αναγεννάται.



Σχήμα 3.138. Τυπική βιομηχανική εφαρμογή αποξυγόνωσης βιο-ελαίου προς παραγωγή αποξυγονομένου προϊόντος και ανάμιξής του με πετροκαύσιμο.

Στο Σχήμα 3.139 παρουσιάζεται η μάζα καταλύτη που απαιτείται να φορτωθεί ο αντιδραστήρας υδρογονοεπεξεργασίας βιο-ελαίου προς παραγωγή 11 tn/h αποξυγονομένου προϊόντος με απόδοση >99% σε σχέση με τη μέση τιμή θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα για κάθε ένα από τους μελετώμενους καταλύτες. Παρουσιάζεται επίσης η συνολική ποσότητα καταλύτη που απαιτείται για 3 χρόνια λειτουργίας με αντικατάσταση του καταλύτη κάθε 10 ημέρες.



Σχήμα 3.139. Υπολογιζόμενη απαιτούμενη μάζα καταλύτη βιομηχανικού αντιδραστήρα υδρογονοεπεξεργασίας βιο-ελαίου και συνολική μάζα καταλύτη για λειτουργία 3 ετών ως προς μέση θερμοκρασία λειτουργίας αντιδραστήρα, για κάθε έναν από τους πειραματικά μελετώμενους καταλύτες. Παραγωγικότητα 11 tn/h αποξυγονομένου προϊόντος. Πίεση λειτουργίας 30 bar.

Ο καταλύτης Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι ο πιο δραστήριος από τους μελετώμενους καταλύτες στην αποξυγόνωση της φαινόλης και απαιτείται λιγότερη μάζα καταλύτη και μικρότερη θερμοκρασία υδρογονοεπεξεργασίας, ωστόσο με τον καταλύτη CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> απαιτούνται πολύ μεγαλύτερη μάζα καταλύτη και αρκετά υψηλότερες θερμοκρασίες υδρογονοεπεξεργασίας λόγω της μικρότερης δραστηριότητας και της μεγαλύτερης αποδραστικοποίησης που σημείωσε κατά την πειραματική μελέτη. Στον Πίνακα 3.14 παρατίθεται η απαιτούμενη μέση θερμοκρασία λειτουργίας του βιομηχανικού αντιδραστήρα υδρογονοεπεξεργασίας βιο-ελαίου με μάζα καταλύτη 2 tn και συνολική απαιτούμενη ποσότητα 200 tn καταλύτη σε σχήμα λειτουργίας 3 χρόνων με ανανέωσή του κάθε 10 ημέρες.

Πίνακας 3.14. Μέση θερμοκρασία λειτουργίας βιομηχανικού αντιδραστήρα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης. Μάζα καταλύτη 2 tn. Πίεση λειτουργίας 30 bar. Παραγωγικότητα 11 tn/h σε αποξυγονομένο προϊόν.

Καταλύτης	T (°C)
Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	165
NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	185
Cu(11%)/SBA	220

Επομένως, τα αποτελέσματα της μελέτης είναι ενθαρυντικά για την εφαρμογή της διεργασίας της καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας βιο-ελαίου για την παραγωγή βιοκαυσίμου. Όμως, θα πρέπει σε δεύτερο στάδιο να μελετηθεί η επίδραση της μήτρας του βιο-ελαίου και της επίδρασης των διαφόρων ενώσεων στις αντιδράσεις υδρογονοαποξυγόνωσης για να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα.

## 4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα της διατριβής είναι τα ακόλουθα :

- Σχετικά με τη συνεπεξεργασία αεριελαίου και φυτικού ελαίου προς την παραγωγή ντίζελ:

Η πειραματική διερεύνηση της συνεπεξεργασίας αεριελαίου και φοινικελαίου σε εμπορικό καταλύτη  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , έγινε σε τυπικές συνθήκες υδρογονοαποθείωσης ( $P=33 \text{ bar}$ ,  $T=310\text{-}365 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{WHSV}=0.7\text{-}1.4 \text{ h}^{-1}$ ), και με τροφοδοσίες μίγματα φυτικού ελαίου με αεριέλαιο υψηλής περιεκτικότητας 8000 ppmw ή χαμηλότερης περιεκτικότητας 5000 ppmw σε οργανικό θείο και με περιεκτικότητες 0-10% κ.β. σε φυτικό έλαιο.

Στο εύρος των πειραματικά μελετώμενων συνθηκών η παρουσία φυτικού ελαίου μειώνει τον ρυθμό υδρογονοαποθείωσης, υποδεικνύοντας ότι η παρουσία των οξυγονούχων αέριων προϊόντων από την αποξυγόνωση του φυτικού ελαίου έχουν σημαντική ανασχετική επίδραση στην υδρογονοαποθείωση. Στο εύρος των μελετώμενων συνθηκών η παρουσία του φυτικού ελαίου μειώνει το ρυθμό αποθείωσης κατά 43%-65%. Υπάρχουν διαφοροποιήσεις στην απόδοση του καταλυτικού αντιδραστήρα υδρογονοεπεξεργασίας ανάλογα με την περιεκτικότητα του φυτικού ελαίου στην τροφοδοσία. Για περιεκτικότητες φυτικού ελαίου στο μίγμα τροφοδοσίας μέχρι 5% κ.β. ο ρυθμός αποθείωσης μειώνεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε φυτικό έλαιο, ενώ σε εύρος περιεκτικότητας 5-10% περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας του φυτικού ελαίου δεν μειώνει περαιτέρω τον ρυθμό αποθείωσης. Η ανασχετική επίδραση του φυτικού ελαίου στον ρυθμό υδρογονοαποθείωσης είναι εντονότερη στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Η όποια μείωση της απόδοσης του καταλύτη στην αποθείωση από τη παρουσία φυτικού ελαίου στο μίγμα τροφοδοσίας είναι αντιστρεπτή, με τον καταλύτη να επανέρχεται χωρίς καθυστέρηση σε προηγούμενες αποδόσεις μετά την αλλαγή της τροφοδοσίας σε αμιγές αεριέλαιο.

Η τάξη του ρυθμού υδρογονοαποθείωσης ως προς τη συγκέντρωση σε συνολικό οργανικό θείο είναι ανεξάρτητη της περιεκτικότητας της τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο, και προσδιορίστηκε κοντά στο 1.6 και για τα δυο αεριέλαια χαμηλής και υψηλής περιεκτικότητας σε οργανικό θείο που χρησιμοποιήθηκαν ως τροφοδοσίες. Ο προεκθετικός παράγοντας και η ενέργεια ενεργοποίησης υδρογονοαποθείωσης μειώνονται με αύξηση της περιεκτικότητας σε φυτικό έλαιο. Στις μελετώμενες τροφοδοσίες η ενέργεια ενεργοποίησης υδρογονοαποθείωσης προσδιορίστηκε στο εύρος 145-102 KJ/mol.

Ενώ οι ρυθμοί αποθείωσης μειώνονται με την παρουσία φυτικού ελαίου, οι ρυθμοί κατανάλωσης υδρογόνου για το αεριέλαιο, οι οποίοι προκύπτουν συνολικά από τις αντιδράσεις κατανάλωσης του υδρογόνου, παραμένουν πρακτικά ανεπηρέαστοι. Χρησιμοποιήθηκε κινητική υδρογονοκατανάλωσης του αεριελαίου δευτέρας τάξης ως προς τη συγκέντρωση των διαθέσιμων προς υδρογόνωση δεσμών και προσδιορίστηκε ενέργεια ενεργοποίησης 35 KJ/mol. Η μέγιστη ειδική υδρογονοκατανάλωση του αεριελαίου που αντιστοιχεί σε πλήρη υδρογόνωση όλων των ακόρεστων δεσμών προσδιορίστηκε ίση με  $105 \text{ Ni}_{\text{H}_2}/\text{Kg}_{\text{GO}}$ . Εντός του εύρους των συνθηκών που μελετήθηκαν το φοινικέλαιο μετατρέπεται πλήρως ακόμη και στις πλέον ήπιες συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας που εφαρμόστηκαν στα πλαίσια αυτής της διατριβής. Η υδρογονοαποξυγόνωση του φοινικελαίου απαιτεί  $210 \pm 19 \text{ Ni}_{\text{H}_2}/\text{Kg}_{\text{VO}}$  για πλήρη μετατροπή του στο εύρος των μελετώμενων συνθηκών με τον μελετώμενο καταλύτη.

Το κινητικό και μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε για την περιγραφή της υδρογονοαποθείωσης των οργανικών θειούχων ενώσεων του αεριελαίου και της υδρογονοκατανάλωσης του αεριελαίου και του φοινικελαίου προσαρμόζεται ικανοποιητικά στα πειραματικά δεδομένα.

Η προσομοίωση της λειτουργίας του αδιαβατικού βιομηχανικού αντιδραστήρα έλαβε χώρα για τις πειραματικά μελετώμενες τροφοδοσίες με περιεκτικότητα φυτικού ελαίου 0-10% κ.β., και για τυπικές τιμές ροών και συστάσεων αερίου στην είσοδο και τις ζώνες ψύξης του αντιδραστήρα με στόχο την μελέτη της επίδρασης της παρουσίας του φυτικού ελαίου στις λειτουργικές συνθήκες του αντιδραστήρα. Για την προσομοίωση χρησιμοποιήθηκε το κινητικό μοντέλο και οι κινητικές παράμετροι που προέκυψαν από τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας στον ημι-πιλοτικό αντιδραστήρα.

Σε τυπικές συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας η μετατροπή του φυτικού ελαίου στον αδιαβατικό βιομηχανικό αντιδραστήρα γίνεται πλήρης από την πρώτη ή τη δεύτερη καταλυτική κλίνη προκαλώντας απότομη αύξηση της θερμοκρασίας και υψηλή κατανάλωση υδρογόνου. Η κατανομή της μετατροπής του περιεχόμενου φυτικού ελαίου κατά μήκος του βιομηχανικού αντιδραστήρα επηρεάζει την κατανομή της υδρογονοκατανάλωσης και της θερμοκρασίας κατά μήκος του αντιδραστήρα. Γενικά παρατηρείται γραμμική αύξηση της συνολικής κατανάλωσης υδρογόνου και της θερμοκρασιακής ανύψωσης με την αύξηση της περιεκτικότητας φοινικέλαιου κατά  $1.8-2.3 \text{ NI}_{\text{H}_2}/\text{Kg}_{\text{FEED}}$  και  $1.4 \text{ }^\circ\text{C}$  αντίστοιχα ανά μοναδιαία ποσοστιαία αύξηση της κ.β. περιεκτικότητας της υγρής τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο. Κατά την υδρογονοεπεξεργασία μιγμάτων με 10% κ.β. φυτικό έλαιο σε θερμοκρασία  $370 \text{ }^\circ\text{C}$  και σε εύρος ταχυτήτων χώρου  $0.7-2.4 \text{ h}^{-1}$  η υδρογονοκατανάλωση εκτιμήθηκε  $75-96 \text{ NI}_{\text{H}_2}/\text{Kg}_{\text{FEED}}$  και η θερμοκρασία εξόδου  $400-403 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Μείωση της ταχύτητας χώρου και αύξηση της θερμοκρασίας εισόδου οδηγεί σε αύξηση της υδρογονοκατανάλωσης. Η συνολική υδρογονοκατανάλωση στις μελετώμενες συνθήκες μεταβάλλεται κατά  $1.3-2.8 \text{ NI}_{\text{H}_2}/\text{Kg}_{\text{FEED}}$  για κάθε μεταβολή της ταχύτητας χώρου κατά  $\Delta\text{WHSV}=0.1 \text{ h}^{-1}$ . Αντίστοιχα αύξηση της θερμοκρασίας εισόδου κατά  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  προκαλεί αύξηση της υδρογονοκατανάλωσης κατά  $2.3-3 \text{ NI}_{\text{H}_2}/\text{Kg}_{\text{FEED}}$ . Η θερμοκρασία εξόδου δεν επηρεάζεται σημαντικά από την ταχύτητα χώρου. Αύξηση της θερμοκρασίας εισόδου στον αντιδραστήρα οδηγεί σε ίση αύξηση της θερμοκρασίας εξόδου.

Με τον μελετώμενο καταλύτη, η προσθήκη του φυτικού ελαίου απαιτεί μίγματα με αερίελο χαμηλής περιεκτικότητας σε οργανικό θείο και εντονότερες συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας του μίγματος (μεγαλύτερες θερμοκρασίες εισόδου, μικρότερες ταχύτητες χώρου) για την επίτευξη της προδιαγραφής για συγκέντρωση θείου στο τελικό προϊόν μικρότερη από 10 ppm.

Η επίδραση του φυτικού ελαίου στο οργανικό θείο του τελικού προϊόντος δεν είναι μονότονη και εξαρτάται από την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο. Σε αδιαβατικούς αντιδραστήρες η παρουσία του φυτικού ελαίου οδηγεί σε δυο αντικρουόμενες τάσεις για την επίδρασή της στο οργανικό θείο του υγρού προϊόντος, αφενός δρα ανασταλτικά στην υδρογονοαποθείωση μειώνοντας το ρυθμό της και αφετέρου αυξάνει την θερμοκρασιακή ανύψωση και την αραίωση της τροφοδοσίας σε οργανικό θείο αυξάνοντας το ρυθμό υδρογονοαποθείωσης. Για τιμές περιεκτικότητας στο εύρος 0-2.5 % κ.β. σε φυτικό έλαιο, όπου σημειώνεται σχετικά μικρή αύξηση της θερμοκρασιακής ανύψωσης υπερσχύει η ανασχετική δράση του φυτικού ελαίου στο ρυθμό αποθείωσης οδηγώντας σε αυξημένη τιμή του οργανικού θείου στο τελικό προϊόν σε σχέση με την χρήση αμιγούς αεριοελαίου ως τροφοδοσία. Για τιμές περιεκτικότητας σε φυτικό έλαιο στο εύρος 5-10 % κ.β., όπου η ανασχετική δράση του φυτικού ελαίου στην υδρογονοαποθείωση είναι σχετικά μεγάλη, ωστόσο σταθερή σε αυτό το διάστημα, η αύξηση της περιεκτικότητας επιφέρει αραίωση της υγρής τροφοδοσίας ως προς το περιεχόμενο θείο, και ανάπτυξη υψηλότερης θερμοκρασίας κατά μήκος του αντιδραστήρα οδηγώντας σε μείωση της συγκέντρωσης του οργανικού θείου στο τελικό προϊόν σε σχέση με εκείνη που προκύπτει για περιεκτικότητα 5%.

Η διερεύνηση της εκλεκτικότητας στα μονοπάτια αποξυγόνωσης έδειξε ότι κατά το στάδιο της υδρογόνωσης-αφυδάτωσης σημειώνεται 3-4 φορές μεγαλύτερη αύξηση της

υδρογονοκατανάλωσης με αύξηση της περιεκτικότητας της τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο, 2.5 φορές μεγαλύτερη θερμοκρασιακή ανύψωση με αύξηση της περιεκτικότητας της τροφοδοσίας σε φυτικό έλαιο και 30-70% μικρότερη συγκέντρωση σε οργανικό θείο του τελικού προϊόντος σε σχέση με το λιγότερο απαιτητικό σε υδρογόνο μονοπάτι της αποκαρβοξυλίωσης. Απαιτούνται λιγότερο έντονες συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας για την επίτευξη της προδιαγραφής για συγκέντρωση θείου στο υγρό προϊόν μικρότερη από 10 ppmw στην περίπτωση που το φυτικό έλαιο αντιδρούσε πλήρως μόνο κατά το στάδιο της αποξυγόνωσης (υδρογόνωσης-αφυδάτωσης) λόγω της μεγαλύτερης ανύψωσης της θερμοκρασίας που προκαλείται κατά αυτό το στάδιο.

- Σχετικά με τα ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά μίνι κλίμακας αντιδραστήρων σειριακών σωματιδίων :

Η εφαρμογή του μοντέλου αξονικής διασποράς για τον προσδιορισμό της έκτασής της από πειραματικά δεδομένα ψυχρών πειραμάτων κατανομής χρόνου παραμονής της υγρής φάσης, οδήγησε σε προσδιορισμό αριθμών  $Pe$  στο εύρος 7-55 για τους μίνι κλίμακας αντιδραστήρες σειριακών σφαιρικών (VRS, SRS) και κυλινδρικών (VRC) σωματιδίων με μέσο λόγο διαμέτρων αντιδραστήρα/σωματίδιο 1.25. Η επίδραση της ταχύτητας της αέριας φάσης στον αριθμό  $Pe$  δεν είναι σημαντική, ωστόσο γίνεται πιο έντονη στους υψηλότερους λόγους διεπιφανειακών ταχυτήτων αέριας/υγρής φάσης. Η επίδραση της υγρής φάσης δεν είναι ξεκάθαρη σε όλους τους λόγους ταχυτήτων αέριας προς υγρής φάσης. Οι αριθμοί  $Pe$  δεν διαφέρουν σημαντικά για την σπειροειδή και κατακόρυφη διευθέτηση του αντιδραστήρα με σφαιρικά σωματίδια σε χαμηλούς λόγους διεπιφανειακών ταχυτήτων υγρής/αέριας φάσης. Μικρές διαφορές επίσης παρατηρούνται και στην περίπτωση διαφορετικής γεωμετρίας σωματιδίων σε κατακόρυφους αντιδραστήρες. Σε περιπτώσεις μικρών λόγων αέριας προς υγρής διεπιφανειακής ταχύτητας (<10-20) σε κατακόρυφους αντιδραστήρες η λειτουργία είναι περιοδική και η ροή διακοπτόμενη αυξάνοντας το σφάλμα προσδιορισμού των ρευστοδυναμικών χαρακτηριστικών προσεγγίζοντας τη ροή σε ψευδομόνιμη κατάσταση.

Το υγρό παρακράτημα για τους μελετώμενους αντιδραστήρες στο εύρος των μελετώμενων ταχυτήτων εκτιμήθηκε 0.27-0.55. Μικρότερο μέσο υγρό παρακράτημα (0.27-0.43) υπολογίστηκε για τον σπειροειδή αντιδραστήρα σε σχέση με τους κατακόρυφους αντιδραστήρες. Το υγρό παρακράτημα αρχικά μειώνεται με τον λόγο διεπιφανειακών ταχυτήτων αέριας/υγρής φάσης και σε μεγαλύτερους λόγους παραμένει σταθερό, ενώ η επίδραση της διεπιφανειακής ταχύτητας υγρής φάσης είναι μικρή. Η γεωμετρία των σωματιδίων και η διαμόρφωση των αντιδραστήρων δεν έχει σημαντική επίδραση στο υγρό παρακράτημα.

Οι δοκιμές με σπειροειδείς αντιδραστήρες που περιλαμβάνουν χώρο κενό από σωματίδια ενδιάμεσα σε κλίνη κυλινδρικών σωματιδίων έδειξαν ότι ο κενός όγκος αυξάνει το υγρό παρακράτημα των κλινών σωματιδίων εκατέρωθεν του κενού χώρου. Η επίδραση αυτή είναι εντονότερη για μικρή ταχύτητα υγρής φάσης όπου εκτιμήθηκε αύξηση στο υγρό παρακράτημα έως και 50%.

Στους κατακόρυφους αντιδραστήρες σειριακών σωματιδίων εκτιμήθηκε ότι εκείνος με κυλινδρικά σωματίδια παρουσιάζει μικρότερη μέση πτώση πίεσης σε σχέση με τον αντίστοιχο φορτωμένο με σφαιρικά σωματίδια. Η διαφορετική διαμόρφωση του αντιδραστήρα σειριακών σφαιρικών σωματιδίων δεν έδειξε κάποια επίδραση στη μέση πτώση πίεσης, ωστόσο η περιοδικότητα και το εύρος μεταβολής της πτώσης πίεσης είναι διαφορετική στις δυο διαμορφώσεις κατακόρυφη και σπειροειδή.

- Σχετικά με τη μεταφορά μάζας υγρού-στερεού σε μίνι κλίμακας αντιδραστήρες σειριακών σωματιδίων :

Η μελέτη των φαινομένων μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού με την τεχνική της ελεγχόμενης από τη διάχυση διάλυση κυλινδρικών σωματιδίων χαλκού σε οξινισμένο αραιό υδατικό διάλυμα διχρωμικού καλίου, έδειξε ότι η απόδοση των μίνι κλίμακας αντιδραστήρων σειριακών σωματιδίων σε χαμηλές διεπιφανειακές ταχύτητες υγρής φάσης υπόκεινται σε περιορισμούς μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού. Οι ρευστοδυναμικοί υπολογισμοί CFD για τη μονοφασική ροή αλλά και τα πειραματικά αποτελέσματα σε μονοφασική και διφασική ροή έχουν δείξει ότι η διευθέτηση των σωματιδίων κατά μήκος του αντιδραστήρα και η διαμόρφωση του αντιδραστήρα επηρεάζουν τον συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού.

Οι ρευστοδυναμικοί υπολογισμοί CFD για τη μονοφασική ροή έδειξαν ότι τα σημεία επαφής των κυλινδρικών σωματιδίων με το τοίχωμα του αντιδραστήρα και οι περιοχές από στάσιμο υγρό που δημιουργούνται γύρω από αυτά μειώνουν τη συνεισφορά της μεταφοράς μάζας μεταξύ στερεού και κινούμενου υγρού, μειώνοντας το μέσο συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού κατά 2-3 φορές στη περίπτωση που τα σωματίδια διευθετούνται αγγίζοντας το τοίχωμα του αντιδραστήρα κατά μήκος μιας γενέτειρας σε σύγκριση με την περίπτωση που αυτά διευθετούνται κατά μήκος του άξονα του αντιδραστήρα ισαπέχοντας από τα τοιχώματα του αντιδραστήρα.

Από πειραματικά δεδομένα προέκυψε ότι η διαφορετική διευθέτηση ευθύγραμμων σωματιδίων σε κάθετη και σε σπειροειδή διαμόρφωση οδηγεί σε μεγαλύτερους συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού σε μονοφασική ροή για τις κατακόρυφες κλίνες. Η αύξηση της διεπιφανειακής ταχύτητας του υγρού ενισχύει την μεταφορά μάζας υγρού-στερεού σε μονοφασική ροή μειώνοντας το πάχος του υγρού φιλμ διάχυσης που περιβάλλει τα στερεά σωματίδια. Η επίδραση της διεπιφανειακής ταχύτητας της υγρής φάσης είναι εντονότερη στην σπειροειδή διαμόρφωση σε σύγκριση με την κατακόρυφη διαμόρφωση με αποτέλεσμα η διαφορά των συντελεστών από διπλάσια σε μικρές ταχύτητες να μειώνεται με αύξηση της ταχύτητας υγρής φάσης. Φόρτωση καμπυλωτών σωματιδίων σε σπειροειδείς κλίνες οδηγεί σε αυξημένους συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού καθώς δημιουργούνται λιγότερα σημεία επαφής.

Σε διφασική ροή η διαφορετική διαμόρφωση του αντιδραστήρα (σπειροειδής, κατακόρυφη) επηρεάζει τους ογκομετρικούς συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού λόγω των διαφορετικών ρευστοδυναμικών χαρακτηριστικών που επιδρούν στην μεταφορά μάζας και τη διαβροχή των σωματιδίων, οδηγώντας σε υψηλότερους ογκομετρικούς συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού για την σπειροειδή διαμόρφωση σε σχέση με τη κάθετη. Στις μελετώμενες συνθήκες και τους μελετώμενους αντιδραστήρες η επίδραση της υγρής διεπιφανειακής ταχύτητας στον ογκομετρικό συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού στερεού ήταν εντονότερη σε σχέση με εκείνη της αέρια φάσης που ήταν σχεδόν αμελητέα. Οι ογκομετρικοί συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού στερεού σε διφασική ροή εμφανίζονται χαμηλότεροι για την κατακόρυφη διαμόρφωση και περίπου ίδιοι για τη σπειροειδή διαμόρφωση σε σχέση με τους συντελεστές μεταφοράς σε μονοφασική ροή, ωστόσο συμπεριλαμβάνουν τον παράγοντα διαβροχής ο οποίος στην διφασική ροή είναι μικρότερος της μονάδας.

Οι συσχετίσεις των ογκομετρικών συντελεστών μεταφοράς μάζας σε μονοφασική και διφασική ροή με τις διεπιφανειακές ταχύτητες υγρής και αέριας φάσης και οι προτεινόμενες συσχετίσεις των αδιάστατων αριθμών  $Sh$  με αριθμούς  $Re$  και  $Sc$  προβλέπουν ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα με αποκλίσεις εντός του εύρους των πειραματικών σφαλμάτων.



- Σχετικά με την συμπεριφορά μίνι κλίμακας σπειροειδούς αντιδραστήρα σε συνθήκες ταχείας αντίδρασης :

Η μελέτη της συμπεριφοράς του μίνι κλίμακας σπειροειδούς αντιδραστήρα σε συνθήκες ταχείας αντίδρασης υδρογόνωσης βενζολίου όπου ένα τουλάχιστον αντιδρών περιέχεται στην αέρια φάση σε εμπορικό τρίλοβο καταλύτη Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έδειξε ότι η σειριακή διευθέτηση των καταλυτικών εκβόλων σε σπειροειδείς αντιδραστήρες έχει δυσμενή επίπτωση των φαινομένων μεταφοράς από το αέριο στο υγρό σε χαμηλούς λόγους διεπιφανειακών ταχυτήτων αερίου/υγρού, λόγω της παρουσίας του υγρού στο κάτω μέρος των σωματιδίων που έχει σαν συνέπεια την μείωση της διεπιφάνειας μεταφοράς μάζας αλλά και της ανάμιξης της υγρής φάσης κατά τη ροή. Στις μελετώμενες συνθήκες η μικρή διαλυτότητα του H<sub>2</sub> στην οργανική φάση και η στοιχειομετρία της αντίδρασης (3 molH<sub>2</sub>:1 mol βενζολίου) καθιστούν το H<sub>2</sub> ως το ελέγχον αντιδρών στην μεταφορά μάζας παρά τη μεγαλύτερη διαχυτότητα του.

Το λεπτομερές μοντέλο που αναπτύχθηκε για τη μελέτη των περιορισμών στη μεταφορά μάζας στο εσωτερικό του σωματιδίου και της μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού, ενσωματώνει περιορισμούς μεταφοράς μάζας στο εσωτερικό του σωματιδίου, περιορισμούς μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού, περιορισμούς μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού, διαβροχή καταλύτη, εγγενείς καταλυτικούς ρυθμούς και φαινόμενα εξάτμισης της υγρής φάσης συνδυάζοντας δεδομένα από ψυχρά πειράματα, προσαρμόζεται ικανοποιητικά στα πειραματικά δεδομένα.

Οι υψηλές τιμές του φαινομένου συντελεστή διάχυσης του H<sub>2</sub> ( $2 \times 10^{-7}$ - $2 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s) στον μελετώμενο πορώδη καταλύτη και στις μελετώμενες συνθήκες υποδηλώνουν σημαντική συνεισφορά της επιφανειακής διάχυσης του H<sub>2</sub>. Σε υψηλή θερμοκρασία 110 °C εμφανίζονται ισχυροί περιορισμοί μεταφοράς μάζας στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου, με τον παράγοντα αποτελεσματικότητας να κυμαίνεται στο εύρος 0.25-0.45 για αυτή τη θερμοκρασία ανάλογα με το επίπεδο δραστηριότητας του καταλύτη, ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες 50 °C οι περιορισμοί είναι αμελητέοι.

Οι ταχύτητες της υγρής και της αέριας φάσης δρουν ενισχυτικά στην μεταφορά μάζας και η επίδρασή τους είναι εντονότερη για τους συντελεστές μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού σε σχέση με τους συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού. Για μικρές μαζικές παροχές υγρού οι ογκομετρικοί συντελεστές μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού για το H<sub>2</sub> είναι μικρότεροι από τους αντίστοιχους συντελεστές υγρού-στερεού, ωστόσο σε υψηλότερες μαζικές παροχές υγρού οι συντελεστές μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού είναι μεγαλύτεροι από τους αντίστοιχους συντελεστές υγρού-στερεού.

Σε συνθήκες μερικής εξωτερικής διαβροχής του καταλύτη και περιορισμών στη μεταφορά μάζας αερίου-υγρού ή/και υγρού-στερεού η συγκέντρωση των συστατικών σε όλη την καταλυτική επιφάνεια δεν είναι ομοιόμορφη λόγω της αποδοτικότερης μεταφοράς μάζας από την αέρια φάση στο κλάσμα της καταλυτικής επιφάνειας που δεν περιβάλλεται από υγρό, οδηγώντας σε διαφορετικούς ρυθμούς αντίδρασης στα δυο κλάσματα του καταλύτη διαβρεγμένο και μη διαβρεγμένο. Η μέση τιμή του λόγου των δυο καταλυτικών ρυθμών μη διαβρεγμένης/διαβρεγμένης επιφάνειας μπορεί να φτάσει και την τιμή 5 σε υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλούς λόγους αέριας/υγρής διεπιφανειακής ταχύτητας. Η συνεισφορά του ρυθμού στη μη διαβρεγμένη καταλυτική επιφάνεια στο συνολικό ρυθμό αντίδρασης εξαρτάται από τη διαβροχή του καταλύτη αλλά και την έκταση των περιορισμών μεταφοράς μάζας και στις μελετώμενες συνθήκες κυμαίνεται στο εύρος 0.3-0.7 αυξάνεται με τη θερμοκρασία ενώ η μεταβολή της με το λόγο διεπιφανειακών ταχυτήτων αέριας/υγρής φάσης δεν είναι μεγάλη λόγω της μικρής μεταβολής της διαβροχής (0.67-0.74) με το λόγο  $u_{gs}/u_{is}$  στο εύρος των μελετώμενων συνθηκών.

Τα αποτελέσματα υδρογόνωσης βενζολίου σε καταλύτη Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε σπειροειδή αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων έδειξαν ότι κατά τη διεξαγωγή ταχέων υδρογονώσεων σε χαμηλές ταχύτητες αερίου, η μειωμένη μεταφορά H<sub>2</sub> στην επιφάνεια του καταλύτη λόγω των συνολικών περιορισμών μεταφοράς μάζας και της περιορισμένης ανάμειξης στο κάτω μέρος των καταλυτικών σωματιδίων, είναι ικανή να προκαλέσει μερική και αντιστρεπτή μείωση της δραστηριότητας της καταλυτικής επιφάνειας λόγω της παθητικοποίησής της από τον σχηματισμό και τη παραμονή σε αυτή μερικώς υδρογονωμένων αρωματικών ενώσεων. Αυτή η εξήγηση υποστηρίζεται επίσης από το γεγονός ότι όμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε με την αραίωση της καταλυτικής κλίνης τοποθετώντας αδρανή σωματίδια ενδιάμεσα στα καταλυτικά έκβολα (3 αδρανή:1 καταλυτικό).

- Σχετικά με την υδρογονοαποξυγόνωση της φαινόλης ως συστατικού μοντέλου χαμηλής δραστηριότητας του βιο-ελαίου της πυρολυμένης βιομάζας :

Τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας της φαινόλης σε μίνι κλίμακας σπειροειδείς αντιδραστήρες, με εμπορικούς και εργαστηριακούς καταλύτες και σε υψηλούς λόγους παροχών αέριας/υγρή φάσης ώστε οι περιορισμοί μεταφοράς μάζας να είναι αμελητέοι, έδειξαν ότι η αποξυγόνωση της φαινόλης είναι εφικτή με τους μελετώμενους καταλύτες, ωστόσο απαιτούνται διαφορετικές συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας. Τα κύρια προϊόντα υδρογονοεπεξεργασίας στους παραπάνω καταλύτες είναι κυκλοεξανόλη, κυκλοεξάνιο, κυκλοεξένιο, ενώ ανιχνεύθηκαν σε ορισμένες περιπτώσεις και ίχνη βενζολίου.

Σε συνθήκες αναφοράς P=30 bar και WHSV=21 h<sup>-1</sup> με τους καταλύτες Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> απαιτούνται θερμοκρασίες T≤50 °C και T≤145 °C αντίστοιχα για μετατροπή φαινόλης μικρότερη από 100%. Ωστόσο, σε καταλύτες CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Cu(11%)/SBA απαιτείται θερμοκρασία T≥170 °C για επίτευξη μετατροπών φαινόλης μεγαλύτερων από 5%. Στις μελετώμενες συνθήκες για μετατροπές φαινόλης μικρότερες από 90% οι καταλύτες NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έδειξαν μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε κυκλοεξανόλη, αντίστοιχα ο CoMo έδειξε πολύ μεγάλη εκλεκτικότητα σε κυκλοεξάνιο, ενώ οι καταλύτες Cu/SBA και με τις δυο μελετώμενες περιεκτικότητες σε Cu έδειξαν μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε κυκλοεξένιο. Η εκλεκτικότητα σε κυκλοεξάνιο αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και μείωση της ταχύτητας χώρου.

Η δραστηριότητα των μελετώμενων καταλυτών στην μετατροπή της φαινόλης στις μελετώμενες συνθήκες ακολουθεί την παρακάτω σειρά Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Cu(11%)/SBA > CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Cu(1.4%)/SBA. Η σειρά δραστηριότητας με βάση τη θερμοκρασία που απαιτείται για την πλήρη μετατροπή της φαινόλης σε αποξυγονομένα προϊόντα σε συνθήκες αναφοράς πίεσης 30 bar και ταχύτητας χώρου 21 h<sup>-1</sup> είναι : NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(175°C) ≈ Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(180°C) > Cu(11%)/SBA(230°C) > Cu(1.4%)/SBA(290°C) > CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(350°C).

Σημαντική αρχική αποδραστικοποίηση σημειώθηκε με τον καταλύτη CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ενώ ο καταλύτης Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δεν σημείωσε πτώση δραστηριότητας πιθανόν λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών που μελετήθηκαν.

Σε καταλύτη NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> η αποξυγόνωση της φαινόλης πραγματοποιείται μέσω και των δυο παράλληλων μονοπατιών αποξυγόνωσης: (i) του μονοπατιού (DDO) της άμεσης αποξυγόνωσης προς βενζόλιο, το οποίο στη συνέχεια υδρογονώνεται σε κυκλοεξάνιο, και (ii) του μονοπατιού (HYD) με αρχική υδρογόνωση του αρωματικού δακτυλίου της φαινόλης προς κυκλοεξανόλη η οποία ακολούθως αποξυγονώνεται σχηματίζοντας σταδιακά κυκλοεξένιο και κυκλοεξάνιο. Η μετατροπή της φαινόλης σε καταλύτη NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> προχωρά κυρίως μέσω του μονοπατιού (ii) (HYD), ενώ η συνεισφορά του μονοπατιού της άμεσης αποξυγόνωσης (i) DDO είναι μικρή. Στον καταλύτη Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> η αποξυγόνωση της φαινόλης φαίνεται να διεξάγεται μέσω του μονοπατιού (ii) (HYD). Σε καταλύτη Cu/SBA η αποξυγόνωση διεξάγεται

μέσω ενός μονοπατιού που περιλαμβάνει την αποξυγόνωση της φαινόλης προς κυκλοεξάνιο το οποίο στην συνέχεια υδρογονώνεται μερικώς προς κυκλοεξάνιο, ενώ τα μονοπάτια αποξυγόνωσης μέσω των ενδιάμεσων κυκλοεξανόλης και κυκλοεξανόνης έχουν από ελάχιστη έως μηδαμινή συνεισφορά στο συνολικό ρυθμό. Ο ρυθμός αντίδρασης της φαινόλης είναι 1<sup>η</sup> τάξης ως προς τη συγκέντρωση της φαινόλης στους καταλύτες CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Cu/SBA, 1.5 τάξης στον καταλύτη Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 0.5 τάξης στον NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Οι ενέργειες ενεργοποίησης για τη μετατροπή της φαινόλης υπολογίστηκαν 45 KJ/mol για τον καταλύτη Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 56 KJ/mol για τον καταλύτη CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 104 KJ/mol για τον καταλύτη Cu/SBA(11%), ενώ για το καταλύτη NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> υπολογίστηκαν ενέργειες ενεργοποίησης 59 KJ/mol για το μονοπάτι υδρογόνωσης/αφυδάτωσης (HYD) και 123 KJ/mol για το μονοπάτι της άμεσης αποξυγόνωσης (DDO), και βρίσκονται εντός του εύρους των τιμών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

Η επίδραση του διαλύτη στην μετατροπή της φαινόλης μελετήθηκε στον καταλύτη NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και βρέθηκε αμελητέα, ωστόσο με τον ελαφρύτερο διαλύτη κ-εξάνιο παρατηρήθηκε μία υψηλότερη εκλεκτικότητα σε κυκλοεξάνιο και κυκλοεξένιο σε σχέση με το βαρύτερο μόριο του κ-δωδεκανίου.

Τα προτεινόμενα κινητικά μοντέλα για την αποξυγόνωση της φαινόλης στα προϊόντα σε όλους τους καταλύτες προσαρμόζονται ικανοποιητικά στα πειραματικά δεδομένα. Η χρήση ενός αντιδραστήρα σταθερής κλίνης μικρού μεγέθους φαίνεται ενθαρρυντική για την παραγωγή ενός μίγματος που περιέχει 90% κ.β. πετρο-καυσίμου και 10% κ.β. αποξυγονομένο βιο-έλαιο και εμφανίζεται πιο αποδοτική για τους περισσότερους δραστικούς καταλύτες, ωστόσο θα πρέπει να μελετηθεί η επίδραση της μήτρας του βιο-ελαίου και της επίδρασης των διαφόρων ενώσεων στις αντιδράσεις υδρογονοαποξυγόνωσης για να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα.



## 5 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Σχετικά με την συνέχεια της μελέτης στην συνεπεξεργασίας μιγμάτων αεριοελαίου και φυτικού ελαίου προτείνονται :

- Μελέτη της διεργασίας με χρήση αποβλήτων ελαίων.
- Μελέτη για την εύρεση αποδοτικών καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας οι οποίοι να χαρακτηρίζονται από μη ανασχετική επίδραση του φυτικού ελαίου στην υδρογονοαποθείωση και συγχρόνως όσο το δυνατόν μικρότερη κατανάλωση  $H_2$  παρουσιάζοντας μεγάλη εκλεκτικότητα στα μονοπάτια αποκαρβοξυλίωσης/ αποκαρβονυλίωσης.
- Μελέτη της κινητικής ισομερίωσης των ευθύγραμμων κορεσμένων παραφινών που παράγονται από τη αποξυγόνωση των ελαίων, προς παραγωγή ισομεριωμένων αλκανίων με βελτιωμένες ψυχρές ιδιότητες.
- Μελέτη επίδρασης των ροών  $H_2$  στις ζώνες ψύξης του βιομηχανικού αντιδραστήρα στη θερμοκρασιακή ανύψωση κατά μήκος του αντιδραστήρα και στην περιεκτικότητα του τελικού προϊόντος σε οργανικό θείο. Γενικά διερεύνηση σχημάτων λειτουργίας της βιομηχανικής μονάδας ώστε να μην επηρεάζεται η διάρκεια του κύκλου ζωής του καταλύτη καλύπτοντας συγχρόνως τις τεχνικές προδιαγραφές του υγρού προϊόντος, αλλά και τρόπων σωστής διαχείρισης των αέριων προϊόντων της διεργασίας και ιδιαίτερα του παραγόμενου  $CO$ .

Σχετικά με την συνέχεια της μελέτης στην αποξυγόνωση της φαινόλης προτείνονται :

- Μελέτη και άλλων νέων εργαστηριακά κατασκευασμένων καταλυτών ως προς την δραστηριότητά τους στην αποξυγόνωση της φαινόλης, και την αντοχή τους σε αποδραστικοποίηση.
- Μελέτη υδρογονοεπεξεργασίας υποκατεστημένων φαινολών για τη διερεύνηση της επίδρασης του υποκατάστατη στην δραστηριότητα αποξυγόνωσης.
- Μελέτη και άλλων δύσκολα αποξυγονούμενων ενώσεων μοντέλων του βιο-ελαίου, όπως π.χ. γουαϊακόλες, φουράνια, βενζοφουράνια.
- Μελέτη υδρογονοεπεξεργασίας μιγμάτων ενώσεων μοντέλων του βιο-ελαίου.
- Μελέτη υδρογονοεπεξεργασίας πραγματικής τροφοδοσίας βιο-ελαίου.
- Μελέτη αποξυγόνωσης φαινολών με καταλυτικά έκβολα στις εμπορικές τους διαστάσεις για τον προσδιορισμό του παράγοντα αποτελεσματικότητας των σωματιδίων.

Σχετικά με την συνέχεια της μελέτης του μίνι-κλίμακας αντιδραστήρων σειριακών σωματιδίων προτείνονται:

- Μελέτη μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού με χρήση οργανικής φάσης π.χ. με τη μέθοδο της φυσικής διάλυσης σωματιδίων β-ναφθόλης σε εξάνιο με στόχο την επιβεβαίωση των γενικευμένων συσχετίσεων που προέκυψαν στην παρούσα διατριβή από πειραματικά δεδομένα διάλυσης χαλκού με υδατικά διαλύματα.
- Μελέτη φαινομένων μεταφοράς μάζας με θερμά πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου, με χρήση λιγότερο πτητικού διαλύτη π.χ. δωδεκανίου ώστε να αποφεύγονται έντονα φαινόμενα εξάτμισης και μείωση της διεπιφανειακής ταχύτητας της υγρής φάσης σε υψηλούς λόγους παροχών αέριας προς την υγρή φάση G/L. Αντίστοιχα θα μπορούσε να

χρησιμοποιηθεί ως αντίδραση μοντέλο η υδρογόνωση μιας άλλης λιγότερο πτητικής ένωσης με ρυθμό αντίδρασης παρόμοιο ή μεγαλύτερο.

- Μελέτη των φαινομένων μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού και υγρού-στερεού σε αντιδραστήρες σειριακών σωματιδίων με διαφορετικές γεωμετρίες καταλυτικών εκβόλων π.χ. σφαιρική, αλλά και με διαφορετικές διαμορφώσεις σπειροειδή, κατακόρυφη και οριζόντια. Η γεωμετρία και οι διαστάσεις των σωματιδίων μεταβάλλουν την δομή της κλίνης, καθώς ο κενός όγκος της εγκάρσιας διατομής κατά μήκος του αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων με σφαιρική γεωμετρία είναι μεταβαλλόμενος και ενδέχεται να αυξήσει τις δίνες στις ρέουσες φάσεις ενισχύοντας τη μεταφορά μάζας. Επιπλέον, η γεωμετρία επηρεάζει επίσης και το κλάσμα του υγρού που είναι στάσιμο και το οποίο δημιουργείται στα σημεία επαφής μεταξύ σωματιδίων και σωματιδίου-τοιχώματος μειώνοντας τον συντελεστή μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού.
- Μελέτη φαινομένων τοιχώματος χρησιμοποιώντας διαφορετικούς λόγους διαμέτρων αντιδραστήρα/σωματίδιο και σε εύρος τιμών 1.1-1.9.
- Ανάπτυξη ενός μοντέλου δύο ή και τριών διαστάσεων για την προσομοίωση του αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων που να λαμβάνει υπ' όψιν του τα χαρακτηριστικά της διασπαστικής ροής, με στόχο τη λεπτομερέστερη περιγραφή του συστήματος.
- Μελέτη φαινομένων μεταφοράς υγρού-στερεού και αερίου-υγρού σε σπειροειδή αντιδραστήρα πληρωμένο με σωματίδια λεπτής κοκκομετρίας. Η μελέτη αυτή θα αναδείξει με ασφάλεια τυχόν περιορισμούς μεταφοράς μάζας αλλά και εύρος συνθηκών που οι περιορισμοί είναι αμελητέοι και προσφέρονται για μελέτη εγγενών κινητικών με τριμμένο καταλύτη στον μίνι κλίμακα σπειροειδή αντιδραστήρα.

## 6 ΣΥΜΒΟΛΑ

### Λατινικοί χαρακτήρες

$A_R$	Εμβαδόν διατομής αντιδραστήρα, [ $m^2$ ]
$a$	Δραστηκότητα καταλύτη, [-]
$B_o$	Αριθμός Bodenstein, [-]
$C$	Συγκέντρωση, [ $mol/m^3$ ], [ $mol/g$ ]
$\bar{C}_i$	Μέση συγκέντρωση συστατικού κατά μήκος της ακτίνας του καταλυτικού σωματιδίου, [ $mol/m^3$ ]
$C_{C,i}$	Συγκέντρωση συστατικού $i$ στο κέντρο του καταλυτικού σωματιδίου, [ $mol/m^3$ ]
$C_{F,B}$	Συγκέντρωση βενζολίου στην υγρή τροφοδοσία, [ $mol/m^3$ ]
$C_{G,i}$	Συγκέντρωση συστατικού $i$ στην αέρια φάση, [ $mol/m^3$ ]
$CHT_{VO}$	Μέγιστη ειδική υδρογονοκατανάλωση που αντιστοιχεί στο φυτικό έλαιο για την πλήρη μετατροπή του, [ $Nl_{H_2,VO}/Kg_{VO}$ ]
$CHT_{GO}$	Μέγιστη δυνατή ειδική υδρογονοκατανάλωση αεριοελαίου, [ $Nl_{H_2,GO}/Kg_{GO}$ ]
$C_{L,i}$	Συγκέντρωση συστατικού $i$ στην κύρια μάζα του υγρού, [ $mol/m^3$ ]
$C_{L,P,B}$	Συγκέντρωση βενζολίου στην έξοδο αντιδραστήρα εμβολικής ροής, [ $mol/m^3$ ]
$C_{M,i}$	Συγκέντρωση συστατικού $i$ που αντιστοιχεί σε ένα πλήρες μονομοριακό στρώμα, [ $mol/g_{cat}$ ]
$C_{max}$	Συγκέντρωση ιχνηθέτη, [ $mol/l$ ]
$Cr_i$	Θερμοχωρητικότητα συστατικού $i$ , [ $KJ/Nl_i/K$ ] ή [ $KJ/Kg_i/K$ ]
$C_{r,out}$	Συγκέντρωση ιχνηθέτη στην έξοδο του αντιδραστήρα, [ $mol/m^3$ ]
$C_{S,i}$	Συγκέντρωση συστατικού $i$ στην επιφάνεια του σωματιδίου, [ $mol/m^3$ ]
$C_S$	Ολική συγκέντρωση σε οργανικό θείο στο υγρό, [ppmw]
$(C_{VO})_o$	Συγκέντρωση φυτικού ελαίου στο μίγμα τροφοδοσίας, [ $Kg_{VO}/Kg_{FEED}$ ]
$C^*$	Μέση συγκέντρωση ιχνηθέτη στην έξοδο του αντιδραστήρα, [ $mol/m^3$ ]
$C_{L,i}^*$	Συγκέντρωση ισορροπίας συστατικού $i$ στην υγρή φάση, [ $mol/m^3$ ]
$D$	Συντελεστής διάχυσης, [ $m^2/s$ ]
$D_{ax}$	Συντελεστής αξονικής διασποράς, [ $m^2/s$ ]
$D_{e,H_2}$	Φαινόμενος συντελεστής διάχυσης του $H_2$ στον όγκο των πόρων, [ $m^3/s/m_{cat}$ ]
$D_{s,H_2}$	Επιφανειακή διάχυση του $H_2$ , [ $m^3/s/m_{cat}$ ]
$D_{eff,H_2}$	Φαινόμενος συντελεστής διάχυσης του $H_2$ στον καταλύτη, [ $m^3/s/m_{cat}$ ]
$D_{i,j}$	Διαδικός συντελεστής διάχυσης του συστατικού $i$ στον διαλύτη $j$ σε άπειρη αραιώση, [ $m^2/s$ ]
$D_{i,m}, D_{L,i}$	Συντελεστής διάχυσης του συστατικού $i$ στο υγρό μίγμα, [ $m^2/s$ ]
$d_p$	Διάμετρος σωματιδίου, [m]
$d_s$	Ισοδύναμη σφαιρική διάμετρος σωματιδίου, [m]
$d_{p,eq}$	Ισοδύναμη διάμετρος που αντιστοιχεί σε κυλινδρικό σωματίδιο, [m]
$d_R$	Διάμετρος αντιδραστήρα, [m]
$d_h$	Υδραυλική διάμετρος, [m]
$E_a$	Ενέργεια ενεργοποίησης, [J/mol]
$E_{HCON,GO}$	Ενέργεια ενεργοποίησης των αντιδράσεων κατανάλωσης υδρογόνου του αεριοελαίου, [J/mol]
$E_{HDO}$	Ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης υδρογονοαποξυγόνωσης του φυτικού ελαίου, [J/mol]
$E_{HDS}$	Ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης υδρογονοαποθειώσεως, [J/mol]
$F$	Διάνυσμα δυνάμεων, [ $N/m^3$ ]
$F_i$	Παροχή συστατικού $i$ , [ $Kg_i/h$ ] ή [ $Nl_i/h$ ], [ $mol_i/h$ ]
$G/L$	Λόγος παροχών αερίου προς υγρό, [ $Nl/l$ ]
$HCON_{GO}$	Ειδική υδρογονοκατανάλωση του περιεχόμενου αεριοελαίου στο μίγμα, [ $Nl_{H_2}/Kg_{GO}$ ]

$HCON_{VO}$	Ειδική υδρογονοκατανάλωση του περιεχόμενου φυτικού ελαίου στο μίγμα, $[NI_{H_2}/Kg_{VO}]$
$H_i$	Σταθερά ισορροπίας, [-]
$h_L$	Υγρό παρακράτημα, [-]
$(H'_{GAS})_{PIN}$	Θερμότητα που αποδίδεται από το αέριο της προηγούμενης κλίνης, $[KJ/h]$
$(H'_{GAS})_{QUENCH}$	Θερμότητα που προσλαμβάνεται από το αέριο ψύξης, $[KJ/h]$
$H'_{GO}$	Θερμότητα που αποδίδεται από το αριέλαιο, $[KJ/h]$
$H'_{VO}$	Θερμότητα που αποδίδεται από το φυτικό έλαιο, $[KJ/h]$
<b>I</b>	Μοναδιαία μήτρα
<b>K</b>	Σταθερά υδρογόνωσης βενζολίου, $[mol_B/g_{cat}/s]$
$K_{ads,H_2}$	Σταθερά ρόφησης $H_2$ , $[m^3/mol]$
$\bar{k}$	Μέση σταθερά αντίδρασης για ψευδο-πρώτης τάξης κινητική ως προς $H_2$ , $[m_L^3/g_{cat}/s]$
$K_B$	Σταθερά ρόφησης βενζολίου, $[m^3/mol]$
$k_B$	Προεκθετικός παράγοντας σταθεράς ρόφησης βενζολίου, $[m^3/mol]$
$k_{eff}$	Φαινόμενος συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας σωματιδίου, $[W/m/K]$
$k_{GL,i} \cdot \alpha_{GL}$	Ογκομετρικός συντελεστής μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού για το συστατικό $i$ , $[s^{-1}]$
$K_H$	Σταθερά ρόφησης $H_2$ , $[m^3/mol]$
$k_H$	Προεκθετικός παράγοντας σταθεράς ρόφησης $H_2$ , $[m^3/mol]$
$k_{HCON,GO}$	Παράγοντας συχνότητας των αντιδράσεων κατανάλωσης υδρογόνου του αεριελαίου, $[Kg_{GO}^2/NI_{H_2,GO}/h/Kg_{cat}]$
$k_{HDO}$	Παράγοντας συχνότητας της αντίδρασης υδρογονοαποξυγόνωσης του φυτικού ελαίου, $[Kg_{FEED}/h/Kg_{cat}]$
$k_{HDS}$	Παράγοντας συχνότητας της αντίδρασης υδρογονοαποθειώσεως, $[ppmws^{(1-n)}Kg_{FEED})/h/Kg_{cat}]$
$k_i$	Σταθερά αντίδρασης $i$ , $[g_{FEED}^{ni} mol^{(1-ni)} bar^{-mi} g_{cat}^{-1} h^{-1}]$ , $[g_{FEED}^{ni} mol^{(1-ni)} g_{cat}^{-1} h^{-1}]$
$k_{i,0}$	Προεκθετικός παράγοντας αντίδρασης $i$ , $[g_{FEED}^{ni} mol^{(1-ni)} bar^{-mi} g_{cat}^{-1} h^{-1}]$ , $[g_{FEED}^{ni} mol^{(1-ni)} g_{cat}^{-1} h^{-1}]$
$k_{LS,i} \cdot \alpha_{GL}$	Ογκομετρικός συντελεστής μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού για το συστατικό $i$ , $[s^{-1}]$
$k_{is}$	Συντελεστής μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού εκφρασμένος ανά μονάδα συνολικής εξωτερικής γεωμετρικής επιφάνειας σωματιδίων, $[m/s]$
$k_o$	Προεκθετικός παράγοντας υδρογόνωσης βενζολίου, $[mol/g_{cat}/s]$
<b>L</b>	Μήκος, $[m]$
$L_{L,i}$	Πάχος υγρού οριακού στρώματος για μεταφορά μάζας αερίου-υγρού, $[m]$
$L_{GLS}$	Χαρακτηριστικό μήκος κλάσματος σωματιδίου που περιβάλλεται από υγρό στην GLS περιοχή, $[m]$
$L_{GS}$	Χαρακτηριστικό μήκος κλάσματος σωματιδίου που περιβάλλεται από αέριο στην GS περιοχή, $[m]$
$L_p$	Χαρακτηριστικό μήκος σωματιδίου, $[m]$
$m_{cat}$	Μάζα καταλύτη, $[g]$ , $[tn]$
$M_{FEED}$	Μαζική παροχή τροφοδοσίας, $[g/h]$ , $[tn/h]$
$m_i$	Τάξη του ρυθμού αντίδρασης του συστατικού $i$ ως προς πίεση $H_2$
$MT_L$	Μέτρο Thiele κλάσματος σωματιδίου που περιβάλλεται από υγρό στην GLS περιοχή, [-]
$MT_S$	Μέτρο Thiele κλάσματος σωματιδίου που περιβάλλεται από αέριο στην GS περιοχή, [-]
$MW$	Μοριακό βάρος, $[g/mol]$
$M_W$	Μέτρο Wagner-Weisz-Wheeler, [-]
<b>n</b>	Μοναδιαίο διάνυσμα κατεύθυνσης, [-]
$n$	Τάξη ρυθμού υδρογονοαποθειώσεως ως προς τη συγκέντρωση σε οργανικό θείο, [-]



$n_i$	Τάξη ρυθμού αντίδρασης ως προς συγκέντρωση συστατικού $i$ , [-]
$N_{G,j}$	Γραμμομοριακός ρυθμός συστατικού $j$ στην αέρια φάση, [mol <sub>i</sub> /s]
$N_{L,j}$	Γραμμομοριακός ρυθμός συστατικού $j$ στην υγρή φάση, [mol <sub>i</sub> /s]
$NVi$	Ογκομετρική παροχή συστατικού $i$ σε κανονικές συνθήκες, [Nm <sup>3</sup> /h]
$P, p$	Πίεση, [Pa ή bar]
$Pe$	Αριθμός Pe, [-]
$Q$	Ογκομετρική παροχή υγρού, [l/s]
$R$	Σταθερά τελείων αερίων, ( $R=8.314$ J/molK)
$r$	Ακτινική συντεταγμένη, [m]
$R^2$	Συντελεστής συσχέτισης, [-]
$Re_L$	Αριθμός Reynolds υγρής φάσης, [-]
$Re_G$	Αριθμός Reynolds αέριας φάσης, [-]
$R_{GS,i}$	Ρυθμός αντίδρασης συστατικού $i$ στο κλάσμα του σωματιδίου που περιλαμβάνεται στην GS περιοχή, [mol <sub>i</sub> /g <sub>cat</sub> /s]
$R_{HCON,GO}$	Ρυθμός υδρογονοκατανάλωσης για το αερίελλαιο, [NI <sub>H2,GO</sub> /h/ Kg <sub>cat</sub> ]
$R_{HCON,VO}$	Ρυθμός υδρογονοκατανάλωσης για την μετατροπή του φυτικού ελαίου, [NI <sub>H2,VO</sub> /h/ Kg <sub>cat</sub> ]
$R_{HDO}$	Ρυθμός αντίδρασης υδρογονοαποξυγόνωσης του φοινικελαίου, [Kg <sub>VO</sub> /h/Kg <sub>cat</sub> ]
$R_{HDS}$	Ρυθμός υδρογονοαποθείωσης, [rpmws*Kg <sub>FEED</sub> /h/Kg <sub>cat</sub> ]
$R_i$	Ρυθμός αντίδρασης συστατικού $i$ , [mol <sub>i</sub> /g <sub>cat</sub> /s], [mol <sub>i</sub> /g <sub>cat</sub> /h]
$R_{LS,i}$	Ρυθμός αντίδρασης συστατικού $i$ στο κλάσμα του σωματιδίου που περιλαμβάνεται στην GLS περιοχή, [mol <sub>i</sub> /g <sub>cat</sub> /s]
$R_{εγγ,i}$	Εγγενής ρυθμός αντίδρασης συστατικού $i$ , [mol <sub>i</sub> /g <sub>cat</sub> /s]
$R_{\text{παρατ},i}$	Παρατηρούμενος ρυθμός αντίδρασης συστατικού $i$ , [mol <sub>i</sub> /g <sub>cat</sub> /s]
$Sc_{L,i}$	Αριθμός Sc συστατικού $i$ στην υγρή φάση, $Sc_{L,i}=\mu_m/\rho_l/D_{L,i}$
$Sc$	Αριθμός Schmidt, [-]
$Sh$	Αριθμός Sherwood, [-]
$Si$	Εκλεκτικότητα συστατικού $i$ , [-]
$T$	Θερμοκρασία [°C ή K]
$T_c$	Θερμοκρασία στο κέντρο του σωματιδίου, [°C ή K]
$T_s$	Θερμοκρασία στην επιφάνεια του σωματιδίου, [°C ή K]
$t$	Χρόνος, [s]
–	
$t_{\text{εισ-εξ}}$	Μέσος χρόνος παραμονής για το σύστημα σωληνώσεων εισόδου και εξόδου, [s]
–	
$t_{\text{κλινη}}$	Χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα, [s]
–	
$t_{\text{συνολ}}$	Συνολικός μέσος χρόνος παραμονής για όλο το σύστημα εισόδου-εξόδου-αντιδραστήρα, [s]
<b>u</b>	Διάνυσμα ταχύτητας, [m/s]
$u_{gs}$	Διεπιφανειακή ταχύτητα αερίου, [m/s]
$u_{ls}$	Διεπιφανειακή ταχύτητα υγρού, [m/s]
$u_{is}$	Πραγματική ρευστού, [m/s]
$u_{is,L}$	Πραγματική ταχύτητα υγρού, [m/s]
$w$	Διαβροχή [-]
$V$	Όγκος υγρού, [l]
$V_{\text{κλινης}}$	Όγκος κλίνης σωματιδίων, [l]
$V_{m,i}$	Μολαρικός όγκος του συστατικού $i$ στο σημείο ζέσης, [m <sup>3</sup> /mol]
$\chi_i$	Μετατροπή συστατικού $i$ , [-]
$x_i$	Γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού $i$ στην υγρή φάση [-]
$Y_i$	Απόδοση συστατικού $i$ . [-]
$z$	Συντεταγμένη μήκους, [m]

**Ελληνικοί Χαρακτήρες**

$\alpha$	Ειδική γεωμετρική επιφάνεια μεταφοράς μάζας ανά όγκο αντιδραστήρα, [ $m^2/m_R^3$ ]
$\alpha_{GL}$	Ειδική γεωμετρική επιφάνεια μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού ανά όγκο αντιδραστήρα, [ $m^2/m_R^3$ ]
$\alpha_{LS}$	Ειδική γεωμετρική επιφάνεια μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού ανά όγκο αντιδραστήρα, [ $m^2/m_R^3$ ]
$\delta$	Δαιδαλώδες καταλύτη, [-]
$\Delta H_B$	Ενθαλπία ρόφησης βενζολίου, [J/mol]
$\Delta H_H$	Ενθαλπία ρόφησης $H_2$ , [J/mol]
$\Delta H_r$	Θερμοτονισμός αντίδρασης, [J/mol]
$\Delta H_{R_{GO}}$	Θερμοτονισμός αντιδράσεων κατανάλωσης $H_2$ του αεριοελαίου, [KJ/Nl $_{H_2GO}$ ]
$\Delta H_{R_{VO}}$	Θερμοτονισμός αντιδράσεων κατανάλωσης $H_2$ του φοινικελαίου, [KJ/Nl $_{H_2}$ ]
$\Delta P$	Πτώση πίεσης, [bar]
$\Delta T$	Θερμοκρασική διαφορά, [ $^{\circ}C$ ], [K]
$\Delta T_{\text{σωματ}}$	Ενδοσωματιδιακή αύξηση θερμοκρασίας, [ $^{\circ}C$ ή K]
$\epsilon_{\text{κλινη}}$	Πορώδες κλίνης σωματιδίων, [-]
$\epsilon_{\text{cat}}$	Πορώδες σωματιδίων, [-]
$\eta$	Παράγοντας αποτελεσματικότητας κλάσματος σωματιδίου, [-]
$\eta_L$	Παράγοντας αποτελεσματικότητας κλάσματος σωματιδίου που περιβάλλεται από υγρό στην GLS περιοχή, [-]
$\eta_S$	Παράγοντας αποτελεσματικότητας κλάσματος σωματιδίου που περιβάλλεται από αέριο στην GS περιοχή, [-]
$\mu_m$	Ιξώδες μίγματος υγρής φάσης, [Pa*s]
$\mu_g$	Ιξώδες αέριας φάσης, [Pa*s]
$\mu_i$	Ιξώδες συστατικού i, [Pa*s]
$\nu$	Τάξη αντίδρασης, [-]
$\nu_i$	Στοιχειομετρικός συντελεστής συστατικού i, [-]
$\rho_{\text{cat}}$	Πυκνότητα καταλύτη, [Kg/ $m^3$ ]
$\rho_l$	Πυκνότητα υγρής φάσης, [Kg/ $m^3$ ]
$\rho_g$	Πυκνότητα αέριας φάσης, [Kg/ $m^3$ ]
$\sigma^2_{\text{εισ-εξ}}$	Τυπική απόκλιση για σύστημα σωληνώσεων εισόδου και εξόδου, [ $s^2$ ]
$\sigma^2_{\text{συνολ}}$	Συνολική τυπική απόκλιση για όλο το σύστημα εισόδου-εξόδου-αντιδραστήρα, [ $s^2$ ]
$\sigma^2_{\text{κλινη}}$	Τυπική απόκλιση για τον αντιδραστήρα, [ $s^2$ ]
$\tau$	Χρόνος παραμονής, [s]

**Ακρωνύμια, δείκτες**

ane+ene	Κυκλοεξάνιο+ κυκλοεξένιο
ane	Κυκλοεξάνιο
B	βενζόλιο
c-ol	Κυκλοεξανόλη
calc	Υπολογιζόμενη τιμή
cat	Καταλύτης
CFD	Υπολογιστική ρευστοδυναμική
ene	Κυκλοεξένιο
exp	Πειραματική τιμή
FEED	Υγρή τροφοδοσία
G	Αέρια φάση

GL ή gl	Αέριο-Υγρό
GLS	Περιοχή στην οποία το σωματίδιο περιβάλλεται από υγρό
GO	Αερίελλαιο
GS	Περιοχή στην οποία το σωματίδιο περιβάλλεται από αέριο
H	Υδρογόνο
HDO	Υδρογονοαποξυγόνωση
HDS	Υδρογονοαποθείωση
in	Είσοδος του αντιδραστήρα
L	Υγρή φάση
LS ή ls	Υγρό-Στερεό
out	Έξοδος του αντιδραστήρα
PA	Δευθέτηση στην οποία τα σωματίδια διευθετούνται ομόκεντρα κατά μήκος του άξονα του αντιδραστήρα όντας σε ίση απόσταση από από τα τοχώματα του αντιδραστήρα
Ph	Φαινόλη
PT	Διευθέτηση στην οποία τα σωματίδια ακουμπούν καθ'όλο το μήκος τους το εσωτερικό τοίχωμα του αντιδραστήρα κατά μήκος μιας γενέτειρας
QUENCH	Ρεύμα που εισέρχεται στην ζώνης ψύξης του βιομηχανικού αντιδραστήρα
S	Σπειροειδής καταλυτικές κλίνες
SBA	Μεσοπορώδες πυριτικό υλικό ως φορέας καταλυτών (Santa Barbara Amorphous)
SR	Σπειροειδής αντιδραστήρας
SRC	Σπειροειδής αντιδραστήρας κυλινδρικών σωματιδίων
SRC-V	Σπειροειδής αντιδραστήρας κυλινδρικών σωματιδίων με ενδιάμεσο κενό
SRS	Σπειροειδής αντιδραστήρας σφαιρικών σωματιδίων
TOT	Συνολική
V.O.	Φυτικό έλαιο
VR	Κατακόρυφος αντιδραστήρας
VRC	Κατακόρυφος αντιδραστήρας κυλινδρικών σωματιδίων
VRS	Κατακόρυφος αντιδραστήρας σφαιρικών σωματιδίων
WHSV	Ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα, $[g_{FEED}/g_{cat}/h]$



## 7 BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Al-Barood A., Qabazard H., Stanislaus A. A comparative study of the HDS kinetics of straight-run and coker gas oil under deep desulfurization conditions. *Petrol. Sci. Technol.* 2005, 23, 749-760.
- [2] Al-Dahhan M.H., Wu Y.X. and Dudukovic M.P. Reproducible technique for packing laboratory-scale trickle-bed reactors with a mixture of catalyst and fines. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, 34, 741-747.
- [3] Al-Dahhan M.H. and Dudukovic M.P. Catalyst Wetting Bed Dilution for Improving Catalyst in Laboratory Trickle-Bed Reactors. *AIChE J.* 1996, 42, 2594-2606.
- [4] Al-Dahhan M., High-Fill W., Tee Ong B. Drawbacks of the dissolution method for measurement of the liquid-solid mass-transfer coefficient in two-phase flow packed bed reactors operated at low and high pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 3102-3107.
- [5] Al-Rashidy A.H., Ali S.A., Ahme S., Razzak S.A., Hossain M.M. Phenomenological kinetics modeling of simultaneous HDS of dibenzothiophene and substituted dibenzothiophene over CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Chem. Eng. Res. Des.* 2015, 104, 819-827.
- [6] Al-Rifai N., Cao E., Dua V., Gavriilidis A. Microreaction technology aided catalytic process design. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2013, 2, 338-345.
- [7] Ali S.A., Ahmed S., Ahmed K.W., Al-Saleh M.A. Simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and substituted dibenzothiophenes over phosphorus modified CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Fuel Process. Technol.* 2012, 98, 39-44.
- [8] Ancheyta J., Angeles M.J., Macias M., Marroquin G., Morales R. Changes in apparent reaction order and activation energy in the hydrodesulfurization of real feedstocks. *Energy Fuels* 2002, 16, 189-193.
- [9] Bacaud R., Cebolla V.L., Memrado M., Matt M., Pessayre S., Galvez E. Evolution of sulfur compounds and hydrocarbons classes in diesel fuel during hydrodesulfurization. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 6005-6014.
- [10] Badawi M., Paul J.-F., Payen E., Romero Y., Richard F., Brunet S., Popov A., Kondratieva E., Gilson J.-P., Mariey L., Travert A. and Mauge F. Hydrodeoxygenation of Phenolic Compounds by Sulfided (Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts a Combined Experimental and Theoretical Study, *Oil Gas Sci. Technol.-Rev. IFP* 2013, 5, 829-840.
- [11] Barbier J., Corro G., Marecot P., Bournonville J.P. Structure sensitivity and coke formation on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1985, 28, 245-250.
- [12] Barbier J., Churin E., Marecot P. and Menezo J.C. Deactivation by Coking of Platinum/Alumina Catalysts Effects of Operating Temperature and Pressure. *Appl. Catal.* 1988, 36, 277-285.
- [13] Bartelmus G. Local solid-liquid mass transfer coefficients in a three-phase fixed bed reactor. *Chem. Eng. Process.* 1989, 25, 111-120.
- [14] Bataille F., Lenibcrton J.L., Michanct P., Perot G., Vrinai M., Lemaire M., Schulz E., Breyse M., Kaszlelan S. Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism. *J. Catal.* 2000, 191, 409-422.
- [15] Baussaron L., Julcour-Lebigue C., Boyer C., Wilhelm A.M., Delmas H. Effect of partial wetting on liquid/solid mass transfer in trickle bed reactors. *Chem. Eng. Sci.* 2007, 62, 7020-7025.
- [16] Bej S.K., Dabral R.P., Gupta P.C., Mittal K.K., Sen G.S., Kapoor V.K., and Dalai A.K. Studies on the Performance of a Microscale Trickle Bed Reactor Using Different Sizes of Diluent. *Energy Fuels* 2000, 14, 701-705.
- [17] Bellos G.D., Papayannakos N.G. The use of a three phase microreactor to investigate HDS kinetics. *Catal. Today* 2003, 79-80, 349-355.
- [18] Bellos G., Galtier P., Papayannakos, N. Laboratory reactor for studying gaseous and liquid phase reactions. US Patent Application 20070071664, April 18, 2006.
- [19] Benadda B., Kafoufi K., Monkam P., Otterbein M. Hydrodynamics and mass transfer phenomena in counter-current packed column at elevated pressures. *Chem. Eng. Sci.* 2000, 55, 6251-6257.
- [20] Berenguer A., Sankaranarayanan T.M., Gómez G., Moreno I., Coronado J. M., Pizarro P. and Serrano D.P. Evaluation of transition metal phosphides supported on ordered

- mesoporous materials as catalysts for phenol hydrodeoxygenation. *Green Chem.* 2016, 18, 1938-1951.
- [21] Bezergianni S., Kalogianni A., Vasalos I.A. Hydrocracking of vacuum gas oil-vegetable oil mixtures for biofuels production. *Bioresour. Technol.* 2009, 100, 3036-3042.
- [22] Bezergianni S., Dimitriadis A., Kalogianni A., Pilavachi P.A. Hydrotreating of Waste Cooking Oil for Biodiesel Production. Part I: Effect of Temperature on Product Yields and Heteroatom Removal. *Bioresour. Technol.* 2010, 101, 6651-6656.
- [23] Bezergianni S. and Dimitriadis A. Comparison between different types of renewable diesel. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2013, 21, 110-116.
- [24] Boyadjiev C. *Theoretical Chemical Engineering. Modeling and Simulation.* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany, 2010.
- [25] Bridgwater A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy* 2012, 38, 68-94.
- [26] Brorson M., Carlsson A., Topsoe H. The morphology of MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, Co-Mo-S, Ni-Mo-S and Ni-W-S nanoclusters in hydrodesulfurization catalysts revealed by HAADF-TEM. *Catal. Today* 2007, 123, 31-36.
- [27] Bu Q., Lei H., Zache A.H., Wang L., Ren S., Liang J., Wei Y., Liu Y., Tang J., Zhang Q., Ruan R. A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. *Bioresour. Technol.* 2012, 124, 470-477.
- [28] Burghardt A, Bartelmus G., Jaroszyrski M., Kłodziej A. Hydrodynamics and mass transfer in a three-phase fixed-bed reactor with cocurrent gas-liquid downflow. *Chem. Eng. J.* 1995, 58, 83-99.
- [29] Callejas M.A. and Martínez M.T. Hydroprocessing of a Maya Residue. Intrinsic Kinetics of Sulfur-, Nitrogen-, Nickel-, and Vanadium-Removal Reactions. *Energy Fuels* 1999, 13, 629-636.
- [30] Canjar L.N. and Manning F.S. Note on the kinetics of the catalytic hydrogenation of benzene on a supported nickel catalyst. *J. Appl. Chem.* 1962, 12, 73-75.
- [31] Capunitan J.A., Capareda S.C. Hydrotreatment of cornstover bio-oil using noble metal catalysts. *Fuel Process. Technol.* 2014, 125, 190-199.
- [32] Chang J., Liu J., Li D. Kinetics of resid hydrotreating reactions. *Catal. Today* 1998, 43, 233-239.
- [33] Chen N., Gong S., Shirai H., Watanabe T., Qian E.W. Effects of Si/Al ratio and Pt loading on Pt/SAPO-11 catalysts in hydroconversion of *Jatropha* oil. *Appl. Catal. A: General* 2013, 466, 105-115.
- [34] Chen J., Ring Z. HDS reactivities of dibenzothiophenic compounds in a LC-finer LGO and H<sub>2</sub>S/NH<sub>3</sub> inhibition effect. *Fuel* 2004, 83, 305-313.
- [35] Cheng Z.-M., Yuan W.-K. Influence of hydrodynamic parameters on performance of a multiphase fixed-bed reactor under phase transition. *Chem. Eng. Sci.* 2002, 57, 3407-3413.
- [36] Cheng L., Dai Q., Li H., Wang X. Highly selective hydrogenation of phenol and derivatives over Pd catalysts supported on SiO<sub>2</sub> and γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in aqueous media. *Catal. Commun.* 2014, 57, 23-28.
- [37] Chianelli R.R., Berhault G., Torres B. Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application. *Catal. Today* 2009, 147, 275-286.
- [38] Chou P., Vannice M. A. Benzene hydrogenation over supported and unsupported palladium I. Kinetic Behavior. *J. Catalysis* 1987, 107, 129-139.  
II. Reaction model. *J. Catalysis* 1987, 107, 140-153.
- [39] Chou T.S., Worley E. L., Luss D. Local particle-liquid mass transfer fluctuations in mixed-phase concurrent downflow through a fixed bed in the pulsing regime. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1979, 18, 279-283.
- [40] Corma A., Martinez A. and Martinez-Soria V. Hydrogenation of Aromatics in Diesel Fuels on Pt/MCM-41 Catalysts. *J. Catal.* 1997, 169, 480-489.
- [41] Coughlan B., Keane M.A. The hydrogenation of benzene over Nickel supported Y zeolites. Part 1. A kinetic approach. *Zeolites* 1991, 11, 12-17.  
Part 2. A mechanistic approach, *Zeolites* 1991, 11, 483-490.
- [42] Coughlan B. and Keane M.A. Catalyst deactivation during the hydrogenation of benzene over nickel-loaded Y zeolites. *J. Molec. Catal.* 1992, 71, 93-109.

- [43] Davis, M.E. and Davis, R.J. Fundamentals of chemical reaction engineering. McGraw-Hill Higher Education, New York, 2003
- [44] Delaunay Ch.B., Storck A., Laurent A., Charpentier J.C. Electrochemical determination of liquid-solid mass transfer in a fixed-bed irrigated gas-liquid reactor with downward concurrent flow. *Int. Chem. Eng.* 1982, 22, 244-250.
- [45] Donnis B., Egeberg R.G., Blom P., Knudsen K.G. Hydroprocessing of Bio-Oils and Oxygenates to Hydrocarbons. Understanding the Reaction Routes. *Top. Catal.* 2009, 52, 229-240.
- [46] Dudukovic M. P., Larachi F., Mills P.L. Multiphase reactors-revisited. *Chem. Eng. Sci.* 1999, 54, 1975-1995.
- [47] Echeandia S., Ariasa P.L., Barriola V.L., Pawelec B., Fierro J.L.G., Synergy effect in the HDO of phenol over Ni-W catalysts supported on active carbon: Effect of tungsten precursors. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010, 101, 1-12.
- [48] Echeandia S., Pawelec B., Barrio V.L., Arias P.L., Cambra J.F., Loricera C.V., Fierro J.L.G. Enhancement of phenol hydrodeoxygenation over Pd catalysts supported on mixed HY zeolite and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. An approach to O-removal from bio-oils. *Fuel* 2014, 117, 1061-1073.
- [49] Egeberg R.G., Michaelsen N.H., Skyum L. Novel hydrotreating technology for production of green diesel, Haldor Topsoe, Denmark.  
[http://www.topsoe.com/sites/default/files/novel\\_hydrotreating\\_technology\\_for\\_production\\_of\\_green\\_diesel.ashx\\_.pdf](http://www.topsoe.com/sites/default/files/novel_hydrotreating_technology_for_production_of_green_diesel.ashx_.pdf)
- [50] El-Gendy N.S., Speight J.G. Handbook of Refinery Desulfurization. CRC Press. Taylor and Francis group, London New York, 2016
- [51] Elkasabi Y., Mullen C.A., Pighinelli A.L.M.T., Boateng A.A. Hydrodeoxygenation of fast-pyrolysis bio-oils from various feedstocks using carbon-supported catalysts. *Fuel Process. Technol.* 2014, 123, 11-18.
- [52] El-Naggar M. A., Abdel-Aziz M.H., Zatout A.A. and Sedahmed G.H. Liquid-Solid Mass Transfer Behavior of a Stirred-Tank Reactor with a Fixed Bed at Its Bottom. *Chem. Eng. Technol.* 2014, 37, 1525-1531.
- [53] Evren V., Ozdural, A.R. A new technique for the determination of mass transfer coefficients in packed columns for physical fast absorption systems. *Chem. Eng. J.* 1975, 57, 67-71.
- [54] Farag H., Mochida I., Sakanishi K. Fundamental comparison studies on hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over CoMo-based carbon and alumina catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 2000, 194-195, 147-157.
- [55] Fogassy G., Thegarid N., Toussaint G., van Veen A.C., Schuurman Y., Mirodatos C. Biomass derived feedstock co-processing with vacuum gas oil for second-generation fuel production in FCC units. *Appl. Catal. B: Environmental* 2010, 96, 476-486.
- [56] Fogler S. Elements of Chemical Reaction Engineering. 4<sup>th</sup> ed. USA, Pearson Education Inc., 2005.
- [57] Forni L. Mass and heat transfer in catalytic reactions. *Catal. Today* 1999, 52, 147-152.
- [58] Franco H.A., Phillips M.J. Gas phase hydrogenation of benzene on supported Nickel catalyst. *J. Catal.* 1980, 63, 346-354.
- [59] Franco J., Marzuka S., Papa J., de Herrera J.T. Kinetic parameters evaluation for the catalytic hydrogenation of benzene, toluene and ethyl-benzene. *Recents Progres en Genie des Procèdes* 1999, 13, 123-130.
- [60] Froment G. F. Bischoff K. B. Chemical reactor analysis and design, John Wiley & Sons, 1979.
- [61] Furimsky E. Catalytic hydrodeoxygenation. *Appl. Catal. A: General* 2000, 199, 147-190.
- [62] Gandarias I., Barrio V.L., Requies J., Arias P.L., Cambra J.F., Guemez M.B. Sulfided catalysts NiMo and NiW catalysts developed for HDS purposes in a HDO reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* 2008, 33, 3485-3488.
- [63] Gholap R.V., Kolhe D.S., Chaudhari R.V., Emig G., Hofmann H. A new approach for the determination of liquid-solid mass-transfer coefficients in multiphase reactors. *Chem. Eng. Sci.* 1987, 42, 1689-1693.
- [64] Gholizadeh M., Gunawan R., Hu X., Hasan M.M., Kersten S., Westerhof R., Chaitwat W., Li C.-Z. Different reaction behaviours of the light and heavy components of bio-oil during the hydrotreatment in a continuous pack-bed reactor. *Fuel Process. Technol.* 2016, 146, 76-84.

- [65] Gostick J., Pritzker M., Lohi A., Doan H.D. Mass transfer variation within a packed bed and its relation to liquid distribution. *Chem. Eng. J.* 2004, 100, 33-41.
- [66] Goto S., Levec J., Smith J.M. Mass transfer in packed beds with two-phase flow. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 1975, 14, 473-478.
- [67] Goto S., Smith J.M. Trickle bed reactor performance. *AIChE J.* 1975, 21, 706-713.
- [68] Graboski M.S., Daubert T. E. A modified soave equation of state for phase equilibrium calculations. 1. Hydrocarbon systems. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 1978, 17, 443.
- [69] Gualda G., Kasztelan S. Initial deactivation of residue hydrodemetallization catalysts. *J. Catal.* 1996, 161, 319-337.
- [70] Gregory D. P., Riddiford A.C. Dissolution of copper in sulphuric acid solutions. *J. Electrochem. Soc.* 1960, 107, 950-956.
- [71] Gruber R., Melin T. Mixed convection in the copper dissolution technique of studying mass transfer. *Int. J. Heat Mass Transfer* 2003, 46, 2403-2413.
- [72] Guzman A., Torres J.E., Prada L.P., Nunez M.L. Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale. *Catal. Today* 2010, 156, 38-43.
- [73] Haase S., Weiss M., Langsch R., Bauer T., Lange R. Hydrodynamics and Mass Transfer in Three-Phase Composite Minichannel Fixed-Bed Reactors. *Chem. Eng. Sci.* 2013, 94, 224-236.
- [74] Hancsok J., Krar M., Kasza T., Kovacs S., Toth C. and Varga Z. Investigation of Hydrotreating of Vegetable Oil-Gas Oil Mixtures. *J. Environ. Sci. Eng.* 2011, 5, 500-507.
- [75] He J., Zhao C., Lercher J.A. Impact of solvent for individual steps of phenol hydrodeoxygenation with Pd/C and HZSM-5 as catalysts. *J. Catal.* 2014, 309, 362-375.
- [76] He Z., Wang X. Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading. *Catal. Sustain. Energy* 2012, 201, 28-52.
- [77] van Herk D., Castano P., Quaglia M., Kreutzer M.T., Makkee M., Moulijn J. A. Avoiding segregation during the loading of a catalyst-inert powder mixture in a packed micro-bed, *Appl. Cat. A: General* 2009, 365, 110-121.
- [78] Herskowitz M., Carbonell R.G., Smith J. M. Effectiveness Factors and Mass Transfer in Trickle Bed Reactors. *AIChE J.* 1979, 25, 272-283.
- [79] Herskowitz M., and Smith J.M. Trickle-Bed Reactors: A Review. *AIChE J.* 1983, 29, 1-18.
- [80] Herskowitz M., Abuelhaija M. Liquid-solid mass transfer in a trickle-bed reactor measured by means of a catalytic reaction. *Chem. Eng. Sci.* 1985, 40, 631-634.
- [81] Herskowitz M., Landau M.V., Reizner Y., Berger D. A commercially-viable, one-step process for production of green diesel from soybean oil on Pt/SAPO-11. *Fuel* 2013, 111, 157-164.
- [82] Highfill W., Al-Dahhan M. Liquid-Solid mass transfer coefficient in high pressure trickle bed reactors. *IchemE* 2001, 79, 631-640.
- [83] Hipolito, A. Étude des phenomenes de transport dans un réacteur catalytique pilote de type "filaire ". Ph.D. Thesis, l'Université Claude Bernard Lyon 1, November 2010.
- [84] Hipolito A.I., Rolland M., Boyer C. and De Bellefon C. Single Pellet String Reactor for Intensification of Catalyst Testing in Gas/Liquid/Solid Configuration. *Oil Gas Sci. Technol.-Rev. IFP* 2010, 65, 689-701.
- [85] Hirose T., Mori Y., Sato Y. Liquid-to-particle mass transfer in fixed bed reactor with cocurrent gas-liquid downflow. *J. Chem. Eng. Jpn.* 1976, 9, 220-225.
- [86] Hong D.-Y., Miller S.J., Agrawal P.K. and Jones C.W. Hydrodeoxygenation and coupling of aqueous phenolics over bifunctional zeolite-supported metal catalysts. *Chem. Commun.* 2010, 46, 1038-1040.
- [87] Horacek J., Stavova G., Kelbichova V., Kubicka D. Zeolite-Beta-supported platinum catalysts for hydrogenation/hydrodeoxygenation of pyrolysis oil model compounds. *Catal. Today* 2013, 204, 38-45.
- [88] Houalla M., Broderick D.H., Spare A.V., Nag N.K., De Beer V.H.J., Gates B.C., Kwart H. Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Catal.* 1980, 61, 523-527.
- [89] van Houwelingen A.J. and Nicol W. Parallel Hydrogenation for the Quantification of Wetting Efficiency and Liquid-Solid Mass Transfer in a Trickle-Bed Reactor. *AIChE J.* 2011, 57, 1310-1319.



- [90] Huber G.W., Iborra S., Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chem. Rev.* 2006, 106, 4044-4098.
- [91] Huber G.W., O'Connor P., Corma A. Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. *Appl. Catal. A: General* 2007, 329, 120-129.
- [92] Huynh T.M., Armbruster U., Phan B.M.Q., Nguyen D.A. and Martin A. Effect of second metal (Cu, Co) on catalytic performance of bimetallic Ni-based catalyst for phenol HDO. 10th Green Chemistry Conference, Barcelona-Spain, 2013.
- [93] Huynh T.M., Armbruster U., Phan B.M.Q., Nguyen D.A. and Martin A. The Influence of Cobalt in Bimetallic Ni-Co Catalyst Supported on H-Beta for Phenol Hydrodeoxygenation. *Chimica Oggi-Chemistry Today* 2014, 32, 40-44.
- [93] Huynh T.M., Armbruster U., Nguyen L. H., Nguyen D.A., Martin A. Hydrodeoxygenation of Bio-Oil on Bimetallic Catalysts: From Model Compound to Real Feed. *J. Sustain. Bioenergy Systems* 2015, 5, 151-160.
- [95] Iliuta I., Thyron F.C. Gas-liquid mass transfer in fixed beds with two-phase concurrent downflow: Gas/newtonian and non-newtonian liquid systems. *Chem. Eng. Technol.* 1997, 20, 538-549.
- [96] Iliuta I., Ortiz-Arroyo A., Larachi F., Grandjean B.P.A. Wild G. Hydrodynamics and mass transfer in trickle-bed reactors: an overview, *Chem. Eng. Sci.* 1999, 54, 5329-5337.
- [97] Jacobson K., Maheria K.C., Dalai A.K. Bio-oil valorization: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2013, 23, 91-106.
- [98] Jasik A., Wojcieszak R., Monteverdi S., Ziolk M., Bettahar M.M. Study of nickel catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> or Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxides. *J. Molec. Catal. A: Chemical* 2005, 242 81-90.
- [99] Jimenez F., Kafarov V., Nunez M. Modeling of industrial reactor for hydrotreating of vacuum gas oils Simultaneous hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation and hydrodearomatization reactions. *Chem. Eng. J.* 2007, 134, 200-208.
- [100] Jolls K.R., Hanratty Th.J. Use of Electrochemical Techniques to Study Mass Transfer Rates and Local Skin Friction to a Sphere in a Dumped Bed. *AIChE J.* 1969, 15, 199-205.
- [101] Jones S.B., Valkenburg C., Walton C.W., Elliott D.C., Holladay J.E., Stevens D.J., Kinchin C., Czernik S., in: *Production of Gasoline and Diesel from Biomass via Fast Pyrolysis, Hydrotreating and Hydrocracking: A Design Case*, U.S. Department of Energy, 2009, PNNL-18284.
- [102] Joubert R. Solid liquid mass transfer in Trickle bed reactors. Master of Engineering, University of Pretoria, February 2009.
- [103] Julcour-Lebigue C., Baussaron L., Delmas H., Wilhelm A.-M. Theoretical analysis of tracer method for the measurement of wetting efficiency. *Chem. Eng. Sci.* 2007, 62, 5374-5379.
- [104] Kabe T., Ishihara A., Zang Q. Deep desulfurization of light oil. Part 2: hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene, *Appl. Catal. A* 1993, 97, L1-L9.
- [105] Kabe T., Aoyama Y., Wang D., Ishihara A., Qian W., Hosoya M., Zhang Q. Effects of H<sub>2</sub>S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene on alumina-supported NiMo and NiW catalysts. *Appl. Catal. A: General* 2001, 209, 237-247.
- [106] Kallinikos L.E., Papayannakos N.G. Operation of a miniscale string bed reactor in spiral form at hydrotreatment conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007a, 46, 5531-5535.
- [107] Kallinikos L.E., Papayannakos N.G. Fluid dynamic characteristics of a structured bed spiral mini-reactor. *Chem. Eng. Sci.* 2007b, 62, 5979-5988.
- [108] Kallinikos, L.E., Papayannakos, N.G. Intensification of hydrodesulphurization process with a structured bed spiral mini-reactor. *Chem. Eng. and Proces: Process Intensification*, 49, 2010, 1025-1030.
- [109] Kallinikos L.E., Jess A. Papayannakos N. G. Kinetic study and H<sub>2</sub>S effect on refractory DBTs desulfurization in a heavy gasoil. *J. Catal.* 2010, 269, 169-178.
- [110] Kallury R.K.M.R. and Tidwell T.T. High temperature catalytic hydrogenolysis and alkylation of anisole and phenol. *Can. J. Chem.* 1984, 62, 2540-2545.
- [111] Keane M.A. and Patterson P.M. The Role of Hydrogen Partial Pressure in the Gas-Phase Hydrogenation of Aromatics over Supported Nickel. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, 38, 1295-1305.

- [112] Kikhtyanin O.V., Rubanov A.E., Ayupov A.B., Echevsky G.V. Hydroconversion of sunflower oil on Pd/SAPO-31 catalyst. *Fuel* 2010, 89, 3085-3092.
- [113] Kim J.H., Ma X., Song C., Lee Y.K., Oyama S.T. Kinetics of Two Pathways for 4,6-Dimethyldibenzothiophene Hydrodesulfurization over NiMo, CoMo Sulfide, and Nickel Phosphide Catalysts. *Energy Fuels* 2005, 19, 353-364.
- [114] de Klerk A. Liquid Holdup in Packed Beds at Low Mass Flux. *AIChE J.* 2003, 49, 1597-1600.
- [115] Konuspayev S., Schaimardan M., Murzin D. Kinetics of liquid-phase benzene hydrogenation on Rh/C. *Res. Chem. Intermed.* 2009, 35, 1-11.
- [116] Kubicka D., Simacek P., Zilkova N. Transformation of vegetable oils into hydrocarbons over mesoporous-alumina-supported CoMo catalysts. *Top. Catal.* 2009, 52, 161-168.
- [117] Kubicka D., Bejblova M., Vlk J. Conversion of vegetable oils into hydrocarbons Over CoMo/MCM-41 catalysts. *Top. Catal.* 2010, 53, 168-178.
- [118] Kubicka D., Kaluza L. Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts. *Appl. Catal. A: General* 2010, 372, 199-208.
- [119] Kumar R., Rana B.S., Tiwari R., Verma D., Kumar R., Joshi R.K., Garg M.O., Sinha A.K. Hydroprocessing of jatropha oil and its mixtures with gas oil. *Green Chem.* 2010, 12, 2232-2239.
- [120] Lakota A., Levec J. Solid liquid mass transfer in packed beds with concurrent downward two-phase flow. *AIChE J.* 1990, 36, 1444-1448.
- [121] Lal S., Pant D. Development of heterogenous Ni-Ni complex HPA/RNi catalyst for hydrogenation of benzene. *Assian J. Chem.* 2016, 28, 1447-1452.
- [122] Langsch, R., Zalucky J., Haase S., Lange R. Investigation of a packed bed in a mini channel with a lowchannel-to-particle diameter ratio: Flow regimes and mass transfer in gas-liquid operation. *Chem. Eng. Process.* 2014, 75, 8-18.
- [123] Lappas A.A., Bezergianni S., Vasalos I.A. Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes. *Catal. Today* 2009, 145, 55-62.
- [124] Lapuerta M., Villajos M., Agudelo J. R., Boehman A. L., Key properties and blending strategies of hydrotreated vegetable oil as biofuel for diesel engines. *Fuel Process. Technol.* 2011, 92, 2406-2411.
- [125] Larachi F., Cassanello M., Laurent A. Gas-liquid interfacial mass transfer in trickle-bed reactors at elevated pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 718-733.
- [126] Larachi F., Belfares L., Iliuta I., Grandjean B.P.A. Heat and Mass Transfer in Cocurrent Gas-Liquid Packed Beds. Analysis, Recommendations and New Correlations, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 222-242.
- [127] Laredo G.C., Saint-Martin R., Martinez M.C., Castillo J., Cano J.L. High quality diesel by hydrotreating of atmospheric gas oil/light cycle oil blends. *Fuel* 2004, 83, 1381-1389.
- [128] Latifi M.A., Laurent A., Storck A. Liquid-solid mass transfer in a packed bed with downward cocurrent gas-liquid flow: an organic liquid phase with high Schmidt number. *Chem. Eng. J.* 1988, 38, 47-56.
- [129] Laurent M., Delmon B. Influence of water in the deactivation of a sulfided NiMo/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst during hydrodeoxygenation. *J. Catal.* 1994, 146, 281-285, 288-291.
- [130] Lemay Y., Pineault G., Reuther J.A. Particle-liquid mass transfer in a three phase fixed bed reactor with cocurrent flow in the pulsing regime. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 1975, 14, 280-285.
- [131] Leung P.C., Recasens F., Smith J.M. Hydration of Isobutene in a Trickle-bed reactor: wetting efficiency and mass transfer. *AIChE J.* 1987, 33, 996-1007.
- [132] Levenspiel O. *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed. John Wiley & Sons New York, 1999.
- [133] Lin S. D., Vannice M.A. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons over supported Pt catalysts I. Benzene hydrogenation. *J. Catal.* 1993, 143, 539-553.  
III. Reaction models for metal surfaces and acidic sites on oxide supports. *J. Catal.* 1993, 143, 563-572.
- [134] Liu J., Fan K., Tian W., Liu C., Rong L. Hydroprocessing of Jatropha oil over NiMoCe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy* 2012, 37, 17731-17737.
- [135] Liu Q., Zuo H., Wang T., Ma L., Zhang Q. One-step hydrodeoxygenation of palm oil to isomerized hydrocarbon fuels over Ni supported on nano-sized SAPO-11 catalysts. *Appl. Catal. A: General* 2013, 468, 68-74.

- [136] Losey M.W, Schmidt M.A., Jensen K.F. Microfabricated multiphase packed-bed reactors: Characterization of mass transfer and reactions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 2555-2562.
- [137] Louloudi A., Papayannakos N. Hydrogenation of benzene on Ni/Al-pillared montmorillonite catalysts. *Appl. Catal. A* 2000, 204, 167-176.
- [138] Louloudi A., Michalopoulos J., Gangas N.-H., Papayannakos N. Hydrogenation of benzene on Ni/Al-pillared saponite catalysts, *Appl. Catal. A: General* 2003, 242, 41–49.
- [139] Lu S., Lonergan W.W., Bosco J.P., Wang S., Zhu Y., Xie Y., Chen J.C. Low temperature hydrogenation of benzene and cyclohexene: A comparative study between  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>supported PtCo and PtNi bimetallic catalysts. *J. Catal.* 2008, 259, 260-268.
- [140] Macaud M., Milenkovic A., Schulz E., Lemaire M., Vrinat M. Hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes: evidence of highly unreactive aromatic sulfur compounds, *J. Catal.* 2000, 193, 255-263.
- [141] Maldonado J., Bastoul D., Baig S., Roustan M., Hebrard G. Effect of Solid Characteristics on Hydrodynamic and Mass Transfer in a Fixed Bed Reactor Operating in Co-Current Gas-Liquid Upflow, *Chem. Eng. Process.* 2008, 47, 1190-1200.
- [142] Marecot P., Paraiso E., Dumas J.M., Barbier J. Benzene hydrogenation on nickel catalysts: Role of weakly bound hydrogen. *Appl. Catal.* 1991, 74, 261-272
- [143] Marecot P., Paraiso E., Dumas J.M. and Barbier J. Deactivation of nickel catalysts by sulphur compounds I. Benzene hydrogenation. *Appl. Catal. A: General* 1992, 80, 79-88.
- [144] Marquez A.L., Larachi F., Wild G., Laurent A. Mass transfer characteristics of fixed beds with cocurrent upflow and downflow. *Chem. Eng. Sci.* 1992, 47, 3485-3492.
- [145] Marquez A.L., Wild G., Midoux N. A review of recent chemical techniques for the determination of the volumetric mass-transfer coefficient  $k_a$  in gas-liquid reactors. *Chem. Eng. Process.* 1994, 33, 247-260.
- [146] Marroquin G., Ancheyt J., Diaza J.A.I. On the effect of reaction conditions on liquid phase sulfiding of a NiMo HDS catalyst. *Catal. Today* 2004, 98, 75-81.
- [147] Martin J.M., Combarous M. Charpentier J.C. Physical gas-liquid mass transfer for co-current flow through porous medium with low liquid and gas flowrates corresponding to the conditions of enhanced oil recovery. *Chem. Eng. Sci.* 1980, 35, 2362-2366.
- [148] Martin G.A., Dalmon J.A. Benzene hydrogenation over Nickel catalysts at low and high temperatures: Structure-sensitivity and Copper alloying effects. *J. Catal.* 1982, 75, 233-242.
- [149] Massoth F.E., Politzer P., Concha M.C., Murray J.S., Jakowski J., Simons J., Catalytic Hydrodeoxygenation of Methyl-Substituted Phenols: Correlations of Kinetic Parameters with Molecular Properties. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 14283-14291.
- [150] Mears D. The role of axial dispersion in trickle flow laboratory reactors. *Chem. Eng. Sci.* 1971, 26, 1361-1366.
- [151] Mederos F.S., Ancheyta J., Chen J. Review on criteria to ensure ideal behaviors in trickle-bed reactors, *Appl. Catal. A: General* 2009, 355, 1-19.
- [152] van Meerten R.Z.C., Coenen J.W.E. Gas Phase Benzene Hydrogenation on a Nickel-Silica Catalyst I. Experimental Data and Phenomenological Description. *J. Catal.* 1975, 37, 37-43.
- [153] Meille V., Schulz E., Lemaire M., Vrinat M. Hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes over a NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: kinetics and mechanism. *J. Catal.* 1997, 170, 29-36.
- [154] Metaxas K.C., Papayannakos N.G. Kinetics and mass transfer of benzene hydrogenation in a trickle bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 7110-7119.
- [155] Metaxas K.C., Papayannakos N.G. Studying the internal mass transfer phenomena inside a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for benzene hydrogenation. *Chem. Eng. J.* 2008, 140, 352-357.
- [156] Michaud P., Lemberon J.L., Petrot G. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene: Effect of an acid component on the activity of a sulfide NiMo on alumina catalyst, *Appl. Catal. A: General* 1998, 169, 343-353.
- [157] Midoux N., Morsi B.I., Purwasmita M., Laurent A., Charpentier J.C. Interfacial area and liquid side mass transfer coefficient in trickle bed reactors operating with organic liquids. *Chem. Eng. Sci.* 1984, 39, 781-794.
- [158] Mikulec J., Cvengros J., Jorikova L., Banic M., Kleinova A. Second generation diesel fuel from renewable sources. *J. Clean. Prod.* 2010, 18, 917-926.

- [159] Mills P.L. and Dudukovic M.P. Analysis of catalyst effectiveness in trickle-bed reactors processing volatile or nonvolatile reactants. *Chem. Eng. Sci.* 1980, 35, 2267-2279.
- [160] Mills P.L. and Chaudhari R.V. Multiphase catalytic reactor engineering for pharmaceuticals. *Catal. Today* 1997, 37, 367-404.
- [161] Mirodatos C., Dalmon J.A. and Martin G.A. Steady-state and isotopic transient kinetics of benzene hydrogenation on nickel catalysts. *J. Catal.* 1987, 105, 405-415.
- [162] Mochizuki S. Mass transport phenomena and hydrodynamics in packed beds with gas-liquid concurrent upflow. *AIChE J.* 1978, 24, 1138-1141.
- [163] Mohammed I., Bauer T., Schubert M., Lange R. Liquid–solid mass transfer in a tubular reactor with solid foam packings *Chem. Eng. Sci.* 2014, 108, 223-232.
- [164] Molina R. and Poncelet G. Hydrogenation of Benzene over Alumina-Supported Nickel Catalysts Prepared from Ni(II) Acetylacetonate. *J. Catal.* 2001, 199, 162-170.
- [165] Morita B.I., Smith J.M. Mass transfer and contacting efficiency in a trickle bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1978, 17, 113-120.
- [166] Mortensen P.M., Grunwaldt J.D., Jensen P.A., Knudsen K.G., Jensen A.D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Appl. Catal. A: General* 2011, 407, 1-19.
- [167] Mortensen P.M., Jensen A.D., and Jensen P.A. Screening of Catalysts for Bio-oil Hydrodeoxygenation. 15th International Congress on Catalysis, Munich, Germany, 2012.
- [168] Mortensen P.M., Grunwaldt J.-D., Jensen P.A., and Jensen A.D. Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil *ACS Catal.* 2013, 3, 1774-1785.
- [169] Murzin D.Y., Sokolova N.A., Kulkova N.V., Temkin M.I. Kinetics on liquid-phase hydrogenation of benzene and toluene on a Nickel catalyst. *Kinet. Katal.* 1989, 30, 1352-1358.
- [170] Nava R., Pawelec B., Castano P., Alvarez-Galvan M.C., Loricera C.V., Fierro J.L.G. Upgrading of bio-liquids on different mesoporous silica-supported CoMo catalysts. *Appl. Catal. B: Environmental* 2009, 92, 154-167.
- [171] Navarro R.M., Pawelec B., Trejo J.M., Mariscal R., and Fierro J.L.G. Hydrogenation of Aromatics on Sulfur-Resistant Pt Pd Bimetallic Catalysts. *J. Catal.* 2000, 189, 184–194.
- [172] Nelder A. and Mead R. A simplex method for function minimization. *The Computer Journal* 1965, 7, 308-313.
- [173] Netzel F.P., Miknis J.M., Mitzel T., Zhang P.D., Jacobs H.W., Haynes Jr. Carbon-13 solid-state NMR investigation of coke deposits on spent catalysts used in coal liquefaction. *Fuel*, 1996, 75, 1397-1405.
- [174] Neyestanaki A.K., Backman N.H., Maki-Arvela P., Warna J., Salmi T., Murzin D.Y. Kinetics and modelling of o-xylene hydrogenation over Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Chem. Eng. J.* 2003, 91, 271-278.
- [175] Nicol W., Joubert R., Liquid–solid mass transfer distributions in trickle bed reactors, *Chem. Eng. J.* 2013, 230, 361–366.
- [176] Onsan Z., Avci A.K. Multiphase Catalytic Reactors: Theory, Design, Manufacturing, and Applications. John Willey and Sons, Hoboken New Jersey, 2016.
- [177] Papayannakos N., Marangozis. Kinetics of catalytic hydrodesulfurization of a petroleum residue in a batch-recycle trickle bed reactor. *Chem. Eng. Sci.* 1984, 39, 1051–1061.
- [178] Papayannakos N., Georgiou G. Kinetics of hydrogen consumption during catalytic hydrodesulphurization of a residue in a trickle-bed reactor. *J. Chem. Eng. Jpn.* 1988, 21, 244-249.
- [179] Papayannakos N., Galtier P.A., Bigeard P.H. and Kasztelan S. Hydrodynamic Effects in Bench Scale Hydrotreaters Operating in Cocurrent Gas-Liquid Upflow Mode. *Chem. Eng. Sci.* 1992, 47, 2275-2280.
- [180] Parmaliana A., El Sawi M., Mento G., Fedele V. and Giordano N., A kinetic study of the hydrogenation of benzene over monolithic-supported platinum catalyst *Appl. Catal.* 1983, 7, 221-232.
- [181] Perot G. Hydrotreating catalysts containing zeolites and related materials-mechanistic aspects related to deep desulfurization. *Catal. Today* 2003, 86, 111–128.
- [182] Perry's Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill, 7th edition, 1999.

- [183] Platanitis P., Panagiotou G.D., Bourikas K., Kodulis C. and Lycourghiotis A. Hydrodeoxygenation of Phenol Over Hydrotreatment Catalysts in their Reduced and Sulfided States. *The Open Catalysis Journal* 2014, 7, 18-25.
- [184] Ramachandran P.A. and Smith J. M. Effectiveness Factors in Trickle-Bed Reactors, *AIChE J.* 1979, 25, 538-542.
- [185] Rana B.S., Kumar R., Tiwari R., Kumar R., Joshi R.K., Garg M.O. Transportation fuels from co-processing of waste vegetable oil and gas oil mixtures. *Biomass Bioenergy* 2013, 56, 43-52.
- [186] Rao V.G., Drinkenburg A.H. Solid-liquid mass transfer in packed beds with co-current gas-liquid downflow. *AIChE J.* 1985, 31, 1059-1068.
- [187] Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E. *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill, 1987.
- [188] Reinhoudt R., Troost R., Van Langeveld A.D., Sie S.T., Van Veen J.A.R., Moulijn I.A. Catalysts for second-stage deep hydrodesulfurization of gas oils. *Fuel Process. Technol.* 1999, 61, 133-147.
- [189] Reyes P., Oportus M., Pecchi G., Frety R. and Moraweck B. Influence of the nature of the platinum precursor on the surface properties and catalytic activity of alumina-supported catalysts. *Catal. Lett.* 1996, 37, 193-197.
- [190] Ruether J.A., Yang C.-S., Hayduk W. Particle mass transfer during cocurrent downward gas-liquid flow in packed beds. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 1980, 19, 103-107.
- [191] Rusic D. And Zrncevic S. Modelling of catalyst pellet poisoning for benzene hydrogenation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1993, 57, 217-220.
- [192] Ryymin E.-M., Honkela M.L., Viljava T.-R., Krause A.O.I. Competitive reactions and mechanisms in the simultaneous HDO of phenol and methyl heptanoate over sulphided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Appl. Catal. A: General* 2010, 389, 114-121.
- [193] Saeys M., Thybaut J.W., Neurock M. & Marin G.B. Kinetic models for catalytic reactions from first principles: benzene hydrogenation. *Molec. Physics* 2004, 102, 267-272.
- [194] Saha B. *Catalytic Reactor*. Walter de Gruyter GmbH & Co, Berlin/Boston, 2016.
- [195] Samb F.M., Deront M., Adler N., Peringer P. Dynamic liquid holdup and oxygen mass transfer in a cocurrent upflow bioreactor with small packing as low Reynolds number. *Chem. Eng. J.* 1996, 62, 237-240.
- [196] Sankaranarayanan T.M., Banu M., Pandurangan A., Sivasanker S. Hydroprocessing of sunflower oil-gas oil blends over sulfided Ni-Mo-Al-zeolite beta composites. *Bioresour. Technol.* 2011, 10717-10723.
- [197] Saroha A.K. Solid-liquid mass transfer studies in trickle bed reactors. *Chem. Eng. Res. Des.* 2010, 88, 744-747.
- [198] Satterfield C.N., and Ozel F. Direct Solid Catalyzed Reaction of a Vapor in an Apparently Completely Wetted Trickle-Bed Reactor. *AIChE J.* 197, 19, 1259-1261.
- [199] Satterfield C.N., Van Eek M.W., Bliss G.S. Liquid-solid mass transfer in packed beds with downward concurrent gas-liquid flow. *AIChE J.* 1978, 24, 709-717.
- [200] Satyarthi J.K., Chiranjeevi T., Gokak D.T., Viswanathan P.S. Studies on co-processing of jatropha oil with diesel fraction in hydrodesulfurization. *Fuel Process. Technol.* 2014, 118, 180-186.
- [201] Savva P.G., Goundani K., Vakros J., Bourikas K., Fountzoula Ch., Vattis D., Lycourghiotis A., Kordulis Ch. Benzene hydrogenation over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by conventional and sol-gel techniques. *Appl. Catal. B: Environmental* 2008, 79, 199-207.
- [202] Schulz H., Bohringer W., Waller P., Ousmanov F. Gas oil deep hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics. *Catal. Today*, 1999, 49, 87-97.
- [203] Sebos I., Matsoukas A., Apostolopoulos V., Papayannakos N. Catalytic hydroprocessing of cottonseed oil in petroleum diesel mixtures for production of renewable diesel. *Fuel* 2009, 88, 145-149.
- [204] Sedahmed G.H., El-Kayar A.M., Farag, H.A., Noseir S.A. Liquid-solid mass transfer in packed beds of Raschig rings with upward two-phase (gas-liquid) flow. *Chem. Eng. J.* 1996, 62, 61-65.

- [205] Senol O. I., Ryymin E.-M., Viljava T.-R., Krause A.O.I. Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 2007, 277, 107-112.
- [206] Sharma D.S., Gadgil K., Sarkar K.M. Estimation of kinetic parameters of benzene hydrogenation in a trickle bed reactor. *Chem. Eng. Technol.* 1993, 16, 347-359.
- [207] Shih S.S., Mizrahi S., Green L.A., and Sarli M.S. Deep desulfurization of distillates, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992, 31, 1232-1235.
- [208] Shin E.-J. and Keane M.A. Catalytic Hydrogen Treatment of Aromatic Alcohols. *J. Catal.* 1998, 173, 450-459.
- [209] Shin E.J. and Keane M.A. Gas-Phase Hydrogenation/Hydrogenolysis of Phenol over Supported Nickel Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 883-892.
- [210] Sie S. T. Miniaturization of hydroprocessing catalyst testing systems : Theory and practice. *AIChE J.* 1996, 42, 3498-3507.
- [211] Sie S.T. and Krishna R. Process Development and Scale Up: III. Scale-up and scale-down of trickle bed processes. *Rev. Chem. Eng.* 1998, 14, 203-252.
- [212] Simacek P., Kubicka D. Hydrocracking of petroleum vacuum distillate containing rapeseed oil: Evaluation of diesel fuel. *Fuel* 2010, 89, 1508-1513.
- [213] Singh U.K., Vannice M.A. Kinetic and thermodynamic analysis of liquid phase benzene hydrogenation. *AIChE J.* 1999, 45, 1059-1071.
- [214] Smeds S., Murzin D. Salmi T. Kinetics of ethylbenzene hydrogenation on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Appl. Catal. A: General* 1995, 125, 271-291.
- [215] Smejkal Q., Smejkalova L., Kubicka D. Thermodynamic balance in reaction system of total vegetable oil hydrogenation. *Chem. Eng. J.* 2009, 146, 155-160.
- [216] Smith J.M. Μηχανική Χημικών Διεργασιών 3η έκδοση (μετάφραση), Α. Τζιόλα & ΥΙΟΙ Α.Ε. 1997.
- [217] Sotelo-Boyas R, Liu Y, Minowa T. Renewable Diesel Production from the Hydrotreating of Rapeseed Oil with Pt/Zeolite and NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 2791-2799.
- [218] Sotelo-Boyas R., Trejo-Zarraga F. and Hernandez-Loyo F.J. Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels. Chapter 8 in : Karame I. (Ed.) Hydrogenation, InTech, 2012.
- [219] de Souza P.M., Rabelo-Neto R.C., Borges L.E.P., Jacobs G., Davis B.H., Sooknoi T., Resasco D.E., and Noronha F.B. Role of Keto Intermediates in the Hydrodeoxygenation of Phenol over Pd on Oxophilic Supports. *ACS Catal.* 2015, 5, 1318-1329.
- [220] Specchia V., Baldi G., Gianetto A. Solid-liquid mass transfer in cocurrent two phase flow through packed beds. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 1978, 17, 362-367.
- [221] Srivastava A., Prasad R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2000, 4, 111-133.
- [222] Steiner P., Blekkan E. A. Catalytic hydrodesulfurization of a light gas oil over a NiMo catalyst: kinetics of selected sulfur components. *Fuel Process. Technol.* 2002, 79, 1-12.
- [223] Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel. *Catal. Today* 2010, 153, 1-68.
- [224] Stephanidis S., Nitsos C., Kalogiannis K., Iliopoulou E.F., Lappas A.A., Triantafyllidis K.S. Catalytic upgrading of lignocellulosic biomass pyrolysis vapours: Effect of hydrothermal pre-treatment of biomass. *Catal. Today*, 2011, 167, 37-45.
- [225] Sulman E.M., Ivanov A.A., Chernyavsky V.S., Sulman M.G., Bykov A.I., Sidorov A.I., Doluda V.Yu., Matveeva V.G., Bronstein L.M., Stein B.D., Kharitonov A.S. Kinetics of phenol hydrogenation over Pd-containing hypercrosslinked Polystyrene. *Chem. Eng. J.* 2011, 176-177, 33-41.
- [226] Stuber F., Wilhelm A. M., Delmas H. Modelling of three phase catalytic upflow reactor: A significant chemical determination of liquid-solid and gas-liquid mass transfer coefficients. *Chem. Eng. Sci.* 1996, 51, 2161-2167.
- [227] Sylvester N.D., Pitayagulsam P. Mass transfer for two-phase concurrent downflow in a packed bed. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 1975, 14, 421-425.
- [228] Tadepalli S., Qian D., Lawal A. Comparison of performance of microreactor and semi-batch reactor for catalytic hydrogenation of o-nitroanisole. *Catal. Today* 2007, 125, 64-73.

- [229] Takahashi T., Yamashita K., Kai T., Fujiyoshi I. Hydrogenation of benzene, mono-, di-, and trimethylbenzenes over Nickel catalysts supported on porous glass. *Canad. J. Chem. Eng.* 1986, 64, 1008-1013.
- [230] Tan C. S. and Smith J. M. Catalyst particle effectiveness with unsymmetrical boundary conditions. *Chem. Eng. Sci.* 1980, 35, 160-1609.
- [231] Tan C.S., Smith J.M. A dynamic method for liquid-particle mass transfer in trickle beds. *AIChE J.* 1982, 28, 190-195.
- [232] Taylor, W.F. and Staffin, H.K. Catalysis over supported nickel. Effect of support at low metal levels on benzene hydrogenation. *Trans. Faraday Soc.* 1967, 63, 2309-2315.
- [233] Thanos A.M., Galtier P.A. and Papayannakos N. Liquid Flow Non-Idealities and Hold-Up in a Pilot Scale Packed Bed Reactor with Cocurrent Gas-Liquid Upflow. *Chem. Eng. Sci.* 1996, 51, 2709-2714.
- [234] Thanos A.M., Galtier P.A., Papayannakos N.G. The effect of dilution on the liquid-phase non-idealities in pilot scale upflow reactors. *Chem. Eng. Sci.* 1999, 54, 278-2785.
- [235] Thanos A.M., Bellos G.D., Galtier P.A., Papayannakos N.G. Bed length effect on the liquid phase non-idealities and holdup in pilot scale upflow reactors. *Catal. Today* 2003, 79-80, 235-240.
- [236] Thegarid N., Fogassy G., Schuurman Y., Mirodatos C., Stefanidis S., Iliopoulou E.F., Kalogiannis K., Lappas A.A. Second-generation biofuels by co-processing catalytic pyrolysis oil in FCC units, *Appl. Catal. B: Environmental* 2014, 145, 161-166.
- [237] Tidona B., Desportes S., Altheimer M., Ninck K., von Rohr R.P. Liquid-to-particle mass transfer in a micro packed reactor. *Int. J. Heat Mass Transfer* 2012, 55, 522-530.
- [238] Tiwari R., Rana B.S., Kumar R., Verma D., Kumar R., Joshi R.K. Hydrotreating and hydrocracking catalysts for processing of waste soya-oil and refinery-oil mixtures. *Catal. Commun.* 2011, 12, 559-562.
- [239] Toba M., Abe Y., Kuramochi H., Osako M., Mochizuki T., Yoshimura Y. Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts. *Catal. Today* 2011, 533-537.
- [240] Toppinen S., Rantakyla T.K., Salmi T., Aittamaa J. Kinetics of the liquid-phase hydrogenation of benzene and some monosubstituted alkylbenzenes over a Nickel catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996a, 35, 1824-1833.
- [241] Toppinen S., Aittamaa J., Salmi T. Interfacial mass transfer in trickle-bed reactor modeling. *Chem. Eng. Sci.* 1996b, 51, 4335-4345.
- [242] Topsoe H., Clausen B.S., Massoth F.E. Hydrotreating catalysis, in: Anderson J.R., Boudart M. (Eds.) *Catalysis Science and Technology*. Springer Verlag, Berlin, Germany, 1996.
- [243] Toth C., Baladincz P., Hancsok J. Production of Biocomponent Containing Gas Oil with the Coprocessing of Vegetable Oil-Gas Oil Mixture. *Top. Catal.* 2011a, 54, 1084-1093.
- [244] Toth C., Baladincz P., Kovacs S., Hancsok J. Producing Clean Diesel Fuel by Co-hydrogenation of Vegetable Oil with Gas Oil. *Clean Technol. Environ.* 2011b, 13, 581-585.
- [245] Trivizadakis M.E., Karabelas A.J. A study of local liquid-solid mass transfer in packed beds under trickling and induced pulsing flow. *Chem. Eng. Sci.* 2006, 61, 7684-7696.
- [246] Trivizadakis M.E., Giakoumakis D., Karabelas A.J. A study of particle shape and size effects on hydrodynamic parameters of trickle beds. *Chem. Eng. Sci.* 2006, 61, 5534-5543.
- [247] Tsamatsoulis D., Papayannakos N. Axial Dispersion and Hold-Up in a Bench-Scale Trickle-Bed Reactor at Operating Conditions. *Chem. Eng. Sci.* 1994, 49, 523-529.
- [248] Tsamatsoulis D. and Papayannakos N. Investigation of hydrodesulfurization intrinsic kinetics of a VGO in a trickle bed reactor with backmixing effects. *Chem. Eng. Sci.* 1998, 53, 3449-3458.
- [249] Tsamatsoulis D., Al-Dahhan M.H., Larachi F. and Papayannakos N. The effect of particle dilution on wetting efficiency and liquid film thickness in small trickle beds. *Chem. Commun.* 2001, 185, 67-87.
- [250] Tsochatzidis N.A., Karabelasa A.J., Giakoumakisa D., Huff G.A. An investigation of liquid maldistribution in trickle beds. *Chem. Eng. Sci.* 2002, 57, 3543-3555.
- [251] Turek F., Lange R. Mass transfer in trickle-bed reactors at low Reynolds number. *Chem. Eng. Sci.* 1981, 36, 569-579.

- [252] Urseanu M.I., Boelhouwer J.G., Bosmanb H.J.M., Schroijen J.C., Kwant G. Estimation of trickle-to-pulse flow regime transition and pressure drop in high-pressure trickle bed reactors with organic liquids. *Chem. Eng. J.* 2005, 111, 5-11.
- [253] Veriansyah B., Han J.Y., Kim S.K., Hong S.A., Kim Y.J., Lim J.S., Shu Y.W., Oh S.G., Kim J. Production of Renewable Diesel by Hydroprocessing of Soybean Oil: Effect of Catalysts. *Fuel* 2011, 94, 578–585.
- [254] Viljava T.-R., Komulainen R.S., Krause A.O.I. Effect of H<sub>2</sub>S on the stability of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during hydrodeoxygenation. *Catal. Today* 2000, 60, 83-92.
- [255] Viljava T.-R., Krause A.O.I., Hydrogenolysis reactions in a batch reactor Effect of mass balance inaccuracies on the kinetic parameters. *Appl. Catal. A Gen.* 1996, 135, 317-328.
- [256] Vincent M.J. and Gonzalez R.D. A Langmuir–Hinshelwood model for a hydrogen transfer mechanism in the selective hydrogenation of acetylene over a Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by the sol–gel method. *Appl. Catal. A: General* 2001, 217, 143-156.
- [257] Vonortas A., Hipolito A., Rolland M., Boyer C., Papayannakos N. Fluid Flow Characteristics of String Reactors Packed with Spherical Particles. *Chem. Eng. Technol.* 2011, 34, 208-216.
- [258] Vonortas A., Templis Ch., Papayannakos N., Effect of palm oil content on deep hydrodesulfurization of gasoil-palm oil mixtures. *Energy Fuels* 2012, 26, 3856-3863.
- [259] Vonortas A., Kubicka D., Papayannakos N. Catalytic co-hydroprocessing of gasoil-palm oil/AVO mixtures over a NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Fuel* 2014, 116, 49-55.
- [260] Vradman L., Landau M.V., Herskowitz M. Deep desulfurization of diesel fuels: kinetic modeling of model compounds in trickle-bed. *Catal. Today* 1999, 48, 41-48.
- [261] Walendziewski J., Stolarski M., Luzny R., Klimek B. Hydroprocessing of light gas oil-rape oil mixtures. *Fuel Process. Technol.* 2009, 90, 686-691.
- [262] Wang W., Yang Y., Luo H., Hu T., Liu W. Amorphous Co–Mo–B catalyst with high activity for the hydrodeoxygenation of bio-oil. *Catal. Commun.* 2011, 12, 436-440.
- [263] Wang C., Liu Q., Song J., Li W., Li P., Xu R., Ma H., Tian Z. High quality diesel-range alkanes production via a single-step hydrotreatment of vegetable oil over Ni/zeolite catalyst. *Catal. Today* 2014, 234, 153-160.
- [264] Watkins B., Olsen C., Sutovich K., Pett N. New Opportunities for Co-Processing Renewable Feeds in Refinery Processes. *Catalogram* 103, Spring 2008.
- [265] Wenmakers P.W.A.M., van der Schaaf J., Kuster B.F.M. and Schouten J.C. Liquid–Solid Mass Transfer for Cocurrent Gas–Liquid Upflow Through Solid Foam Packings. *AIChE J.* 2010, 56, 2923-2933.
- [266] Williamson J.E., Bazaire K.E., Geankoplis C.J. Liquid-phase mass transfer at low Reynolds numbers. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1963, 2, 126-129.
- [267] Wilson E.J., Geankoplis C.J. Liquid mass transfer at very low Reynolds numbers in packed beds. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1966, 5, 9-14.
- [268] Wu T., Zhang P., Jiang T., Yang & B. Han D. Enhancing the selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over Ru/TiO<sub>2</sub> catalyst in the presence of a very small amount of ZnO. *Sci. China Chem.* 2015, 58, 93-100.
- [269] Yang Y., Luo H., Tong G., Kevin J.S. and Tye C.T. Hydrodeoxygenation of Phenolic Model Compounds over MoS<sub>2</sub> Catalysts with Different Structures. *Chin. J. Chem. Eng.* 2008, 16, 733-739.
- [270] Yentekakis I V. and Vayenas C.G. Effectiveness factors for reactions between volatile and non-volatile components in partially wetted catalysts. *Chem. Eng. Sci.* 1987, 42, 1323-1332.
- [271] Yoon K. J., Vannice M.A. Benzene hydrogenation over Ir II. Reaction model over unsupported and supported catalysts. *J. Catal.* 1983, 82, 457-468.
- [272] Yoosuk B., Tumnantong D., Prasassarakich P. Unsupported MoS<sub>2</sub> and CoMoS<sub>2</sub> catalysts for hydrodeoxygenation of phenol. *Chem. Eng. Sci.* 2012, 79, 1-7.
- [273] Yoshikawa M., Iwai K., Goto S., Teshima H. Liquid-solid mass transfer in gas liquid cocurrent flows through beds of small particles. *J. Chem. Eng. Jpn.* 1981, 14, 444-450.
- [274] Zakzeski J., Bruijninx P.C.A., Jongorius A.L., Weckhysen B.M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chem. Rev.* 2010, 110, 3552-3599.
- [275] Zhang Q., Chang J., Wang T., Xu Y. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Convers. Manag.* 2007, 48, 87–92.



- [276] Zhang X., Wang T., Ma L., Zhang Q., Jiang T. Hydrotreatment of bio-oil over Ni-based catalyst. *Bioresour. Technol.* 2013, 127, 306-311.
- [277] Zhao C., He J., Lemonidou A. A., Li X., Lercher J. A. Aqueous-phase hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to cycloalkanes. *J. Catal.* 2011, 280, 8-16.
- [278] Zhao C., Camaioni D.M., Lercher J.A. Selective catalytic hydroalkylation and deoxygenation of substituted phenols to bicycloalkanes. *J. Catal.* 2012a, 288, 92-103.
- [279] Zhao C., Kasakov S., He J., Lercher J. A. Comparison of kinetics, activity and stability of Ni/HZSM-5 and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-5 for phenol hydrodeoxygenation. *J. Catal.* 2012b, 296, 12-23.
- [280] Zhao Y., Zhou J., Zhang J., Li D. and Wang S. Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on a Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cordierite Monolithic Catalyst: Effect of Mass Transfer on the Catalytic Performance. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 4641-4647.
- [281] Zhou Z.-M., Cheng Z.-M., Wei-Kang Y.Z.L. Determination of effectiveness factor of a partial internal wetting catalyst from adsorption measurement. *Chem. Eng. Sci.* 2004, 59, 4305-4311.
- [282] Βονόρτας Α. Καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία φυτικών ελαίων σε μίγματα με αερίαια Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2015.
- [283] Καλλίνικος Λ. Κλιμάκωση μεγέθους αντιδραστήρων υδρογονοεπεξεργασίας καυσίμων. Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2010.
- [284] Μπέλλος Γ. Προσομοίωση λειτουργίας αντιδραστήρων υδρογονοεπεξεργασίας πετρελαικών κλασμάτων. Διδακτορική Διατριβή Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2004.
- [285] Πουλάκης Ε., Ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά τριφασικών σπειροειδών αντιδραστήρων, Διπλωματική εργασία, ΕΜ.Π., Αθήνα, 2012.



## 8 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Στον Πίνακα Ι, παρουσιάζονται τα πρωτογενή πειραματικά δεδομένα από τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας μιγμάτων αεριοελαίου με φοινικέλαιο.

Πίνακας Ι. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας μιγμάτων αεριοελαίου 8000 ppmwS με φοινικέλαιο.

α/α πειρ.	Τροφοδοσία % κ.β. φυτικό έλαιο	P bar	T °C	Q <sub>H<sub>2</sub>,IN</sub> NI <sub>H<sub>2</sub></sub> /h	M <sub>FEED</sub> g/h	Cs ppmw	HCON NI <sub>H<sub>2</sub></sub> /Kg <sub>F</sub>
1	5.0	33.2	350	21.8	43.9	178.0	76.1
2	2.5	33.3	350	22.1	28.9	74.0	80.8
3	0.0	33.2	350	20.7	29.0	31.2	77.0
4	0.0	33.1	350	21.2	39.5	45.3	68.3
5	10.0	33.2	350	21.5	32.0	70.9	93.0
6	2.5	33.2	350	20.7	41.2	106.4	70.6
7	0.0	33.2	310	22.3	55.2	953.8	47.5
8	5.0	33.2	350	20.3	56.4	318.0	64.8
9	0.0	33.1	330	21.7	57.1	327.0	49.6
10	0.0	33.1	330	22.5	29.5	94.0	65.1
11	0.0	33.1	330	23.5	40.5	169.0	59.7
12	10.0	33.1	330	20.3	28.2	232.0	81.6
13	10.0	33.2	330	22.1	42.5	450.0	77.8
14	10.0	33.1	330	21.3	57.2	832.0	63.2
15	0.0	33.0	310	21.6	26.4	474.0	62.9
16	10.0	33.1	310	21.7	28.2	805.0	76.5
17	0.0	33.2	310	21.6	39.7	657.0	59.4
18	10.0	33.3	310	21.1	56.1	1501.0	58.0
19	0.0	33.1	330	21.0	56.0	433.0	-
20	0.0	33.1	350	22.1	54.6	132.3	58.6
21	10.0	33.1	350	20.0	56.5	408.4	76.3
22	5.0	33.1	350	19.1	27.0	142.4	84.7
23	10.0	33.1	350	19.4	40.5	218.5	79.3
24	2.5	33.1	350	21.3	55.8	270.0	62.2
25	10.0	33.1	350	21.2	27.4	131.0	91.0
26	5.0	33.1	330	21.4	27.6	297.0	76.0
27	5.0	33.1	330	19.8	40.4	634.0	71.0
28	2.5	33.1	330	18.6	28.1	359.0	68.3
29	5.0	33.1	330	20.2	40.4	675.0	73.0
30	10.0	33.1	330	20.8	39.7	661.0	78.0
31	5.0	33.1	330	20.5	55.6	1039.0	57.1
32	2.5	33.1	330	20.4	41.0	607.0	61.0
33	2.5	33.1	330	20.5	57.0	945.0	52.0
34	5.0	33.2	310	20.2	28.0	1014.0	73.5
35	5.0	33.1	310	19.9	40.5	1525.0	65.0
36	5.0	33.1	310	20.3	56.5	2108.0	53.0
37	2.5	33.1	310	20.1	56.6	2008.0	49.3
38	2.5	33.1	310	19.9	27.6	912.0	64.0
39	2.5	33.1	310	20.1	40.5	1367.0	56.9
40	10.0	33.1	310	20.0	41.0	1667.0	64.6
41	0.0	33.1	330	20.0	57.0	573.0	61.7

Στους Πίνακες II-1 έως II-3, παρουσιάζονται τα πρωτογενή πειραματικά δεδομένα των ψυχρών πειραμάτων που διεξήχθησαν για τον προσδιορισμό των συντελεστών μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού με την μέθοδο της ελεγχόμενης από διάχυση διάλυσης σωματιδίων χαλκού, σε σπειροειδής και κατακόρυφες κλίνες.

Πίνακας II-1. Πρωτογενή πειραματικά δεδομένα των ψυχρών πειραμάτων που διεξήχθησαν για τον προσδιορισμό των συντελεστών μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού σε σπειροειδείς αντιδραστήρες. Συνολικό μήκος κλίνης 30 cm. Μήκος σωματιδίων χαλκού 3 cm.

α/α πειρ	M <sub>FEED</sub> g/h	Q <sub>N2</sub> Nml/h	u <sub>ls</sub> mm/s	u <sub>gs</sub> mm/s	C <sub>out</sub> /C <sub>in</sub> -
<b>ΚΛΙΝΗ S1</b>					
1	4.5	0	0.4	0	0.657
2	4.5	21.2	0.39	1.87	0.562
3	4.5	50.8	0.4	4.49	0.565
4	4.5	95.1	0.4	8.42	0.644
5	4.3	20.5	0.39	1.82	0.645
6	4.5	0	0.4	0	0.707
<b>ΚΛΙΝΗ S2</b>					
7	4.3	0	0.38	0	0.666
8	4.3	101	0.38	8.93	0.673
9	4.3	21.2	0.38	1.88	0.549
<b>ΚΛΙΝΗ S3</b>					
10	3.7	0	0.33	0	0.503
11	3.7	20.1	0.33	1.78	0.617
12	3.7	107.4	0.33	9.5	0.474
13	23	0	1.96	0	
14	23	64	1.96	5.66	0.813
15	23	524.8	1.96	46.43	0.845
<b>ΚΛΙΝΗ S4</b>					
16	7.3	0	0.65	0	0.738
17	7.2	22.4	0.63	1.98	0.636
18	7.2	40.3	0.63	3.56	0.66
19	7.3	94.3	0.65	8.34	0.74
20	7.3	166.7	0.65	14.8	0.718
<b>ΚΛΙΝΗ S5</b>					
21	7.9	0	0.7	0	
22	7.7	22.1	0.68	1.96	0.685
23	7.7	92.9	0.68	8.22	0.797
<b>ΚΛΙΝΗ S6</b>					
24	11.2	0	0.99	0	0.77
25	11.2	0	0.99	0	0.816
26	11.2	27.5	0.99	2.43	0.625
27	11.2	57	0.99	5.04	0.781
28	11.2	156.1	0.99	13.8	0.788
29	11.2	261.5	0.99	23.1	0.739

α/α πειρ	M <sub>FEED</sub> g/h	Q <sub>N2</sub> Nml/h	u <sub>ls</sub> mm/s	u <sub>gs</sub> mm/s	C <sub>out</sub> /C <sub>in</sub> -
<b>ΚΛΙΝΗ S7</b>					
29	11.5	0	1.01	0	0.791
30	11.4	27.7	1.01	2.45	0.736
31	11.2	141.6	0.99	12.5	0.831
32	11.1	239.2	0.98	21.2	0.833
33	11.3	57.4	0.99	5.08	0.741
34	11.2	0	0.99	0	0.821
<b>ΚΛΙΝΗ S8</b>					
35	11.4	0	1.01	0	0.751
36	11.4	27.4	1.01	2.43	0.732
<b>ΚΛΙΝΗ S9</b>					
37	22.2	0	1.96	0	0.85
38	22.2	0	1.98	0	0.85
39	22.2	59.5	2.02	5.27	0.836
40	22.4	117.7	1.96	10.4	0.832
41	22.8	302.4	1.96	26.8	0.841
<b>ΚΛΙΝΗ S10</b>					
42	4.5	0	0.4	0	0.588
43	7.9	0	0.7	0	0.727
44	11.5	0	1.01	0	0.751
45	22.5	0	1.99	0	0.83
46	22	56.1	1.95	4.96	0.82
47	41.8	0	3.7	0	0.878
48	64.6	0	5.71	0	0.901
<b>ΚΛΙΝΗ S11</b>					
49	22.4	0	1.98	0	0.843
50	22.4	56.7	1.98	5.02	0.815
51	22.4	495.8	1.98	43.9	0.862
<b>ΚΛΙΝΗ S12</b>					
52	4.5	0	0.39	0	0.486
53	11.2	0	0.99	0	0.601
54	22	0	1.95	0	0.701
55	7.9	0	0.7	0	0.519
56	22.2	0	1.96	0	0.745
57	31	0	2.8	0	0.77
58	41	0	3.63	0	0.809
59	63	0	5.64	0	0.859

Πίνακας II-2. Πρωτογενή πειραματικά δεδομένα των ψυχρών πειραμάτων που διεξήχθησαν για τον προσδιορισμό των συντελεστών μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού σε κατακόρυφους αντιδραστήρες. Συνολικό μήκος κλίνης 30 cm. Μήκος σωματιδίων χαλκού 3 cm.

α/α πειρ.	$M_{FEED}$ g/h	$Q_{N_2}$ Nml/h	$u_{ls}$ mm/s	$u_{gs}$ mm/s	$C_{out}/C_{in}$ -
<b>ΚΛΙΝΗ VRA-1</b>					
1	3.8	0	0.34	0	0.345
2	3.8	19.4	0.34	1.7	0.682
3	3.8	37.7	0.34	3.3	0.76
4	3.8	79.8	0.34	7.1	0.784
5	3.8	0	0.34	0	0.281
<b>ΚΛΙΝΗ VRA-2</b>					
6	7.4	0	0.65	0	0.556
7	7.1	22.4	0.63	2	0.771
8	7.3	40.3	0.65	3.6	0.849
9	7.3	73.2	0.65	6.5	0.828
10	7.3	156.1	0.65	13.8	0.803
11	7.3	0	0.65	0	0.51
12	7.3	0	0.65	0	0.61
<b>ΚΛΙΝΗ VRA-3</b>					
13	11.2	0	0.99	0	0.66
14	10.6	27.8	0.94	2.5	0.828
15	10.6	114	0.94	10.1	0.857
16	10.6	235.1	0.94	20.8	0.798
17	10.6	59.8	0.94	5.3	0.825
18	10.6	0	0.94	0	0.61
<b>ΚΛΙΝΗ VRA-4</b>					
19	22.6	0	2	0	0.789
20	22.6	56.1	2	5	0.866
21	22.6	119.3	2	10.6	0.882
22	22.6	222	2	19.6	0.854
23	22.6	412.9	2	36.5	0.814
24	22.6	0	2	0	0.74
<b>ΚΛΙΝΗ VRA-5</b>					
25	4.4	0	0.39	0	0.531
26	7.5	0	0.66	0	0.614
27	10.6	0	0.94	0	0.691
28	21.5	0	1.9	0	0.819
29	31.6	0	2.8	0	0.833
30	42.5	0	3.76	0	0.858
31	62.6	0	5.54	0	0.897
32	82.5	0	7.3	0	0.915

Πίνακας II-3. Πρωτογενή πειραματικά δεδομένα των ψυχρών πειραμάτων που διεξήχθησαν για τον προσδιορισμό των συντελεστών μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού σε κατακόρυφους αντιδραστήρες. Συνολικό μήκος κλίνης 6 cm. Μήκος σωματιδίων χαλκού 3 cm.

α/α πειρ.	M <sub>FEED</sub> g/h	Q <sub>N2</sub> Nml/h	u <sub>ls</sub> mm/s	u <sub>gs</sub> mm/s	C <sub>out</sub> /C <sub>in</sub> -
<b>ΚΛΙΝΗ VRB-1</b>					
1	4.15	0	0.37	0	0.412
2	4.2	21.2	0.37	1.9	0.762
3	4.2	41.6	0.37	3.7	0.752
4	4.15	82.4	0.37	7.3	0.784
<b>ΚΛΙΝΗ VRB-2</b>					
5	7.5	0	0.66	0	0.511
6	7.5	22.1	0.66	2	0.811
7	7.5	42.5	0.66	3.8	0.792
8	7.5	73.2	0.66	6.5	0.782
9	7.5	156.5	0.66	13.8	0.772
10	7.5	0	0.66	0	0.52
<b>ΚΛΙΝΗ VRB-3</b>					
11	10.5	0	0.93	0	0.646
12	10.6	28.0	0.94	2.5	0.774
13	10.6	60.7	0.94	5.4	0.769
14	10.6	110.9	0.94	9.8	0.826
15	10.6	229.9	0.94	20.3	0.803
16	10.6	0	0.94	0	0.635
<b>ΚΛΙΝΗ VRB-4</b>					
17	21.5	0	1.9	0	0.76
18	21.5	50.8	1.9	4.5	0.861
19	21.5	124.6	1.9	11	0.844
20	21.5	222.0	1.9	19.6	0.832
21	21.5	406.3	1.9	35.9	0.825

Στον Πίνακα III, παρουσιάζονται τα πρωτογενή πειραματικά δεδομένα από πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου σε τριμμένο καταλύτη Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Πίνακας III. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου σε τριμμένο καταλύτη Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

α/α Πειρ.	Χρόνος h	Τροφοδοσία % κ.β. βενζόλιο	P bar	T °C	M <sub>FEED</sub> g/h	Q <sub>H2,IN</sub> NI/h	Χexp %
1	0	4.0	31	90.0	4.91	3.23	100
2	24	4.0	31	110.0	9.66	0.72	100
3	48	4.0	31	90.2	9.66	5.88	100
4	60	4.0	31	69.7	10.49	6.0	64.8
5	72.1	4.0	31	50.0	10.52	5.81	17.9
6	83.9	4.0	31	80.5	10.50	5.98	85.9
7	123.7	4.0	31	70.2	8.13	4.5	63.9
8	149.2	4.0	31	69.9	10.48	6.0	46.1
9	157.2	4.0	31	50.1	10.48	7.77	12.0
10	170.7	4.0	31	81.1	10.51	6.4	88.4
11	178.7	4.0	31	81.1	10.50	8.0	89.5
12	196.4	4.0	31	80.5	10.50	3.0	71.7
13	218.6	4.0	31	80.3	10.46	1.43	59.5
14	229.3	4.0	31	80.2	10.43	0.75	51.7

15	243.1	4.0	31	70.3	10.75	6.0	36.2
16	267.2	4.0	31	70.3	10.89	6.05	33.8
17	276.4	4.0	31	70.3	10.89	3.1	29.3
18	293.6	4.0	31	70.3	10.89	1.69	22.2
19	316	4.0	31	70.1	10.93	0.73	14.7
20	324.5	4.0	31	70.5	10.98	7.72	21.0
21	339.5	4.0	31	70.3	10.95	6.1	21.6
22	348.5	4.0	31	90.9	10.85	7.98	91.3
23	363.7	4.0	31	91.0	11.02	6.14	92.0
24	372.3	4.0	31	91.0	11.02	3.0	82.5
25	388	4.0	31	49.8	7.72	5.14	6.7
26	397.2	4.0	31	50.0	7.70	7.7	7.2
27	411.8	4.0	31	69.8	10.95	6.18	22.4
28	420.8	4.0	31	70.0	13.41	10.02	18.8
29	436	4.0	31	70.3	13.37	7.77	18.2
30	463	4.0	31	91.5	13.42	7.83	86.2
31	508	4.0	31	70.3	10.60	6.18	25.6
32	517	4.0	31	70.2	7.55	7.07	33.8
33	534.5	4.0	31	70.1	8.38	5.18	25.2
34	556	4.0	31	69.9	8.00	7.35	24.6
35	565	4.0	31	80.3	7.95	7.38	48.5
36	584	4.0	31	90.8	7.85	7.38	81.3
37	604.2	4.0	31	70.0	11.0	6.26	15.4
38	628	4.0	31	70.0	4.95	4.74	28.5
39	654.5	4.0	31	50.0	4.84	4.72	4.8
40	675.4	4.0	31	90.4	4.83	4.82	86.0
41	683.5	4.0	31	70.1	10.88	6.28	10.4
42	701	8.0	31	90.8	8.43	7.69	29.0
43	724.5	8.0	31	70.1	5.00	4.74	10.8
44	733.7	2.0	31	90.1	8.42	7.77	51.7
45	755.4	2.0	31	70.0	5.00	4.79	21.0
46	774	4.0	31	90.2	5.07	4.75	44.3
47	829	4.0	31	70.0	10.70	6.4	13.5
48	876.4	4.0	31	100.3	10.50	7.88	44.3
49	894.8	8.0	31	90.6	8.48	7.78	17.2
50	915.9	4.0	17	90.2	8.25	4.68	18.0
51	925.7	4.0	17	69.9	8.30	4.89	5.3
52	940	4.0	17	80.1	6.27	3.39	11.2
53	948.6	4.0	17	80.1	8.40	4.6	8.5
54	965.7	4.0	17	90.0	6.30	3.69	15.8
55	989.8	4.0	17	89.9	8.33	4.62	8.8
56	998.3	4.0	17	99.8	8.34	4.62	12.7
57	1014.7	4.0	17	99.8	6.28	3.9	14.3
58	1022.2	4.0	17	99.7	10.75	5.8	7.3
59	1038.8	4.0	17	99.8	8.32	4.58	8.6

Στους Πίνακες IV-1 και IV-2, παρουσιάζονται τα πρωτογενή πειραματικά δεδομένα από πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου σε τρίλοβο καταλύτη Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, στις εμπορικές του διαστάσεις.

Πίνακας IV-1. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου σε τρίλοβο καταλύτη Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, στις εμπορικές του διαστάσεις. Καταλυτική κλίνη SR-H-TR1.

α/α πειρ.	Χρόνος Ημέρες	Τροφοδοσία % κ.β. βενζόλιο	P bar	T °C	M <sub>FEED</sub> g/h	Q <sub>H<sub>2</sub>,IN</sub> NI/h	Χexp %
1	1	4.0	31	110.3	9.60	0.72	82.8
2	2.04	4.0	31	90.3	9.62	0.69	67.6
3	3.05	4.0	31	70.4	9.63	0.70	37.9
4	4.63	4.0	31	50.2	8.72	0.67	13.7
5	5.83	4.0	31	110.1	9.20	0.74	83.5
6	7.05	4.0	31	90.2	9.20	0.65	65.7
7	8.29	4.0	31	90.3	10.61	3.01	74.0
8	9.19	4.0	31	90.4	10.60	5.85	77.0
9	10.07	4.0	31	70.5	10.81	5.85	46.7
10	11.39	4.0	31	90.3	9.50	0.69	61.1
11	13.66	4.0	31	90.3	9.60	0.70	60.0
12	14.75	4.0	31	90.2	9.61	1.42	65.0
13	15.76	4.0	31	70.5	10.50	5.75	43.8
14	16.66	4.0	31	110.2	9.52	5.82	91.4
15	17.65	4.0	31	110.2	9.55	3.05	88.8
16	18.68	4.0	31	110.2	9.40	1.42	85.0
17	19.6	4.0	31	110.1	9.05	0.77	81.2
18	21.36	4.0	31	70.2	10.9	5.76	42.0
19	22.33	4.0	31	70.3	9.48	3.03	43.8
20	23.31	4.0	31	70.2	9.47	1.42	37.5
21	24.4	4.0	31	70.1	9.52	0.68	30.2
22	25.34	4.0	31	70.3	10.39	6.78	40.7
23	26.3	4.0	31	70.3	10.27	10.03	41.6
24	27.22	4.0	10.3	90.0	10.85	5.10	26.7
25	28.41	4.0	31	90.1	10.07	10.10	67.0
26	29.38	4.0	31	110.0	10.10	10.16	84.5
27	30.22	4.0	31	49.9	10.10	9.98	22.3
28	31.26	4.0	31	70.0	10.51	5.54	36.1
29	32.24	4.0	31	70.8	10.50	5.83	35.1
30	33.3	4.0	31	49.7	9.67	9.69	17.6
31	35.05	4.0	31	50.3	9.67	1.33	11.3
32	35.95	4.0	31	50.4	9.66	0.69	9.4
33	36.95	4.0	31	70.3	9.47	0.72	26.5
34	37.95	4.0	31	90.2	9.57	0.78	51.1
35	38.91	4.0	31	70.6	10.10	5.72	35.2
36	39.93	4.0	31	50.5	9.59	5.65	16.7
37	40.89	4.0	31	90.5	9.63	5.80	63.8
38	41.96	4.0	31	90.7	9.62	3.10	60.6
39	43.13	4.0	31	71.0	9.62	1.38	32.4
40	44.03	4.0	31	70.8	10.00	5.70	35.6
41	44.94	4.0	31	50.0	9.70	3.00	14.4
42	45.91	8.0	31	70.8	10.14	5.70	19.3
43	46.93	9.3	31	90.3	10.48	5.80	31.6
44	47.89	2.0	31	90.0	10.46	5.72	68.6
45	49.06	2.0	31	110	10.47	5.64	82.8
46	49.97	8.0	31	110.4	10.67	5.96	57.6
47	51.16	2.0	31	70.2	10.60	5.67	47.5
48	52.84	4.0	31	70.8	10.52	5.70	33.8
49	54.21	4.0	31	90.0	18.56	2.91	30.9
50	54.81	4.0	31	70.7	18.51	2.83	17.2



51	55.96	8.0	31	70.7	5.01	0.84	34.9
52	57.16	8.0	31	90.1	5.02	0.89	57.1
53	57.98	8.0	31	110.0	5.00	0.93	73.7
54	58.98	8.0	31	49.9	5.00	0.76	16.6
55	59.88	4.0	31	70.8	10.54	5.67	31.0
56	60.91	4.0	10	70.6	10.46	3.65	12.4
57	61.91	4.0	10	89.7	10.47	3.65	17.6
58	62.96	4.0	10	109.7	10.44	3.66	25.8
59	64.44	4.0	10	49.7	10.47	3.60	7.6
60	65.31	4.0	10	49.8	10.45	0.40	6.2
61	66.43	4.0	10	69.9	10.41	0.40	9.7
62	67.42	4.0	10	89.9	10.40	0.41	14.1
63	68.42	4.0	10	110.2	10.45	0.43	18.5
64	70.08	4.0	10	70.9	10.35	3.60	9.9
65	71.1	2.0	10	70.9	10.32	3.60	16.6
66	72.08	8.0	10	71.1	10.63	3.60	4.5
67	73.02	8.0	10	90.5	10.50	3.60	6.0
68	74.03	8.0	10	109.0	10.55	3.60	8.0
69	75.02	2.0	10	109.1	10.26	3.56	28.5
70	75.96	2.0	10	90.2	10.38	3.54	22.5
71	77.08	2.0	10	50.3	10.34	3.52	10.1
72	77.95	4.0	10	70.8	10.45	3.52	8.4
73	79.16	4.0	10	71.0	5.20	3.5	18.3
74	79.97	4.0	10	71.0	10.42	3.51	8.2
75	80.93	2.0	10	71.1	10.39	0.37	13.4
76	81.92	2.0	10	90.6	10.40	0.39	18.8
77	82.96	2.0	10	109.5	10.35	0.39	24.4
78	84.12	2.1	10	90.5	10.39	3.50	18.6
79	85.01	2.1	10	70.5	10.43	3.45	12.5
80	85.94	4.0	10	70.6	10.46	3.35	6.6

Πίνακας IV-2. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου σε τρίλοβο καταλύτη Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, στις εμπορικές του διαστάσεις, Καταλυτική κλίνη SR-H-TR2.

α/α πειρ.	Χρόνος Ωρες	Τροφοδοσία % κ.β. βενζόλιο	P bar	T °C	M <sub>FEED</sub> g/h	Q <sub>H<sub>2</sub>,IN</sub> NI/h	X <sub>exp</sub> %
1	10	4.0	31	88.8	9.58	11.85	75.5
2	19.5	4.0	31	88.6	9.58	11.85	73.9
3	29.5	4.0	31	88.4	9.58	5.25	70.1
4	37.5	4.0	31	88.6	9.58	11.85	72.4
5	48	4.0	31	88.2	9.58	2.80	69.0
6	58	4.0	31	87.8	9.58	1.50	61.5
7	67	4.0	31	88.5	9.58	11.85	70.8
8	76	4.0	31	88.4	9.58	2.82	63.9
9	85.5	4.0	31	88.6	9.58	11.8	71.7
10	93.5	4.0	31	88.6	9.55	0.85	54.9
11	102	4.0	31	88.4	6.08	0.85	79.6
12	110.5	4.0	31	88.4	6.03	1.80	85.1
13	121	4.0	31	88.4	5.97	7.07	91.8
14	132.5	4.0	31	88.3	7.65	11.8	76.6
15	141.5	4.0	31	88.5	6.41	7.01	82.0
16	151	4.0	17	88.6	9.79	5.75	42.9
17	159.5	4.0	17	88.6	9.70	1.55	37.5
18	168.5	4.0	17	88.6	9.70	0.68	33.5
19	178	4.0	17	88.6	9.74	5.70	41.4

20	188	4.0	31	88.8	9.55	11.8	62.6
----	-----	-----	----	------	------	------	------

Στον Πίνακα V-1, παρουσιάζονται τα πρωτογενή πειραματικά δεδομένα από πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου με την μη αραιωμένη κλίνη με καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Πίνακας V-1. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου με την μη αραιωμένη κλίνη με καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

α/α	TIME (h)	P bar	T °C	M <sub>FEED</sub> g/h	Q <sub>H<sub>2</sub>,IN</sub> NI/h	Χ <sub>exp</sub> %
1	0	REDUCTION	REDUCTION	REDUCTION	REDUCTION	-
2	36-82	31.01	109.6	2.73	1.69	100
3	114	31.01	109.5	2.77	0.95	98.5
4	138	31.01	109.7	2.73	0.55	89.3
5	157	31.01	109.5	2.73	0.344	60.4
6	184	31.01	109.7	2.73	0.925	91.7
7	208	31.01	109.7	2.83	1.705	99.5
8	228	31.01	109.7	2.91	1.694	100
9	252	31.01	109.7	4.87	3.303	95.1
10	299	31.01	109.7	4.87	1.543	77.9
11	325	31.01	109.8	4.93	1.55	72.7
12	349	31.01	109.8	4.87	3.33	93.6
13	374	31.01	109.8	4.86	0.94	47.5
14	396	31.01	109.9	4.87	0.58	16.2
15	420	31.01	109.5	4.91	3.30	92.8
16	444	31.01	109.6	4.89	6.35	96.6
17	449	31.01	109.5	10.34	6.47	80.2
18	467	31.01	109.4	10.03	3.39	61.1
19	473	31.01	109.6	10.05	12.18	71.5
20	517	31.01	109.7	10.05	6.404	55.0
21	546	31.01	109.7	-	6.50	-
22	567	31.01	109.8	10.12	6.475	64.4
23	588	31.01	109.9	10.05	1.625	12.7
24	594	31.01	110	10.02	1.235	6.2
25	611	31.01	109.8	10.03	6.322	35.0
26	618	31.01	110	10.03	12.0	51.8
27	636	31.01	109.8	10.12	6.355	42.7
28	640	31.01	109.8	10.22	3.38	19.8
29	660	31.01	109.9	2.80	0.982	56.6
30	665	31.01	109.9	10.09	6.293	27.4
31	699.8	31.01	130.5	10.03	1.078	24.6
32	706.5	31.01	130.6	10.03	1.66	41.7
33	722.5	31.01	130.6	10.15	6.485	77.8
34	730.5	31.01	130.4	10.15	1.10	23.0
35	771.5	31.01	130.3	10.06	6.5	65.3
36	795.6	31.01	130.4	10.05	3.49	51.7
37	819.4	31.01	130.4	9.89	6.48	64.9
38	827.3	31.01	130.4	10.16	12.7	69.0
39	843.6	31.01	130.4	10.08	6.6	65.5
40	870.5	31.01	130.5	2.76	1.77	100
41	894.5	31.01	130.6	2.67	1.0	97.4
42	918.5	31.01	130.6	2.73	0.61	87.5
43	945	31.01	130.6	2.77	0.355	65.8
44	966	31.01	130.9	2.76	1.0	97.5
45	1015.5	31.01	129.5	2.55	0.98	87.4
46	1038.8	31.01	129.3	10.01	12.2	50.5
47	1088	31.01	129.7	2.46	0.93	81.1

48	1111.6	31.01	129.7	4.71	1.49	49.3
49	1134.6	31.01	129.9	4.71	0.90	28.8
50	1162.3	31.01	129.8	4.73	0.57	15.8
51	1183.3	31.01	130.1	2.59	0.88	70.0
52	1188.6	31.01	109	10.41	11.9	9.3
53	1207.1	31.01	109	10.03	6.30	4.9
54	1230.7	31.01	129.2	2.65	0.93	49.2
55	1278	31.01	109.2	2.95	0.87	7.2
56	1351	31.01	130.1	2.71	0.91	46.0
57	1351-1470 τροφοδοσία κ-εξάνιο	31.01	130.1	2.71	0.91	-
58	1494	31.01	130.1	2.72	0.92	49.0

Στον Πίνακα V-2. παρουσιάζονται τα πρωτογενή πειραματικά δεδομένα από πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου με την αραιωμένη κλίνη με καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Πίνακας V-2. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου με την αραιωμένη κλίνη με καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

α/α	TIME (h)	P bar	T °C	M <sub>FEED</sub> g/h	Q <sub>H<sub>2</sub>,IN</sub> NI/h	X <sub>exp</sub> %
1	0	REDUCTION	REDUCTION	REDUCTION	REDUCTION	REDUCTION
2	32	31.01	109.9	2.65	1.70	100.0
3	56	31.01	109.9	2.65	0.93	100.0
4	81	31.01	1109.9	2.63	0.55	95.5
5	105	31.01	110	2.69	0.33	47.3
6	131	31.01	110	2.69	0.33	23.2
7	154	31.01	110	2.69	0.33	18.0
8	177	31.01	110	2.77	0.54	50.0
9	199	31.01	110	2.77	0.54	59.0
10	221	31.01	110	2.71	0.95	92.0
11	245	31.01	109.8	2.80	1.70	100.0
12	269	31.01	110.1	2.70	0.33	55.0
13	272	31.01	110.1	2.70	0.33	45.0
14	294	31.01	110.1	2.70	0.33	20.5
15	323	31.01	110.1	2.76	0.98	89.0
16	365	31.01	110.1	2.79	0.96	95.5
17	388	31.01	109.9	4.89	3.36	97.8
18	414	31.01	109.9	4.88	1.54	75.0
19	438	31.01	109.8	4.79	3.44	97.5
20	460	31.01	110	4.88	0.97	48.5
21	484	31.01	110.2	4.92	0.55	11.0
22	508	31.01	109.9	4.87	3.43	94.0
23	534	31.01	109.9	4.94	6.42	100.0
24	556	31.01	109.9	10.11	6.6	80.2
25	582	31.01	109.9	10.10	3.33	67.0
26	602	31.01	110.1	10.13	12.3	82.0
27	628	31.01	109.9	10.06	6.64	72.2
28	652	31.01	110	10.07	1.56	19.5
29	674	31.01	110	10.06	1.17	6.7
30	694	31.01	110.1	10.07	6.45	47.5
31	718	31.01	110.1	10.07	6.45	53.0
32	742	31.01	109.9	2.65	1.7	95.5
33	766	31.01	110.1	2.72	0.54	47.0
34	790	31.01	110.1	2.72	0.54	36.0
35	814	31.01	110.1	2.72	0.54	32.0

36	838	31.01	110.1	2.72	0.54	28.0
37	874.4	31.01	110.1	2.70	0.54	29.5
38	898.5	31.01	110.1	2.70	0.54	28.0
39	925.6	31.01	110.1	2.70	0.54	19.5
40	949	31.01	110.1	2.70	0.54	21.7
41	969.5	31.01	110.1	2.70	0.73	21.7
42	992.6	31.01	110.1	2.70	0.73	26.1
43	1017.5	31.01	110.1	2.70	0.73	38.5
44	1047.6	31.01	110.1	2.70	0.73	38.5
45	1066.3	31.01	110.1	2.70	0.73	40.5
46	1090	31.01	110.1	2.70	0.93	57.6
47	1115.5	31.01	110.1	2.70	0.93	57.2
48	1138	31.01	110.1	2.70	0.93	63.5
49	1160.5	31.01	110.1	2.70	0.93	62.2
50	1188	31.01	110.1	2.70	1.35	89.0
51	1208.5	31.01	110.1	2.70	1.35	89.0
52	1233.2	31.01	110.1	2.70	1.35	92.5
53	1256.5	31.01	110.1	2.70	1.35	94.5
54	1264	31.01	110.1	2.70	1.81	89.0
55	1284	31.01	110.1	2.70	1.81	50.0
56	1305	31.01	110.1	2.70	1.81	36.0
57	1312.6	31.01	110.1	2.70	1.81	24.8
58	1335.7	31.01	110.1	2.70	1.81	23.0

Στους Πίνακες VI-1 έως VI-4 παρουσιάζονται τα πρωτογενή πειραματικά δεδομένα από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης, κυκλοεξανόλης και βενζολίου σε λειοτριβημένο καταλύτη NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με διαλύτη κανονικό-δωδεκάνιο καθώς και τα αποτελέσματα από την χρήση διαλύτη κανονικού-εξανίου.

Πίνακας VI-1. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε λειοτριβημένο καταλύτη NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με διαλύτη κανονικό-δωδεκάνιο.

α/α	P bar	T °C	M <sub>FEED</sub> g/h	G/L NI/I	Τροφοδοσία % κ.β. φαινόλη	X Φαινόλη	Y Κύκλο- εξανίο	Y Κύκλο- εξανόλη	Y Κύκλο- εξένιο
1	30.2	131	5.22	429	1.00%	0.771	0.119	0.652	0
2	30.2	131	2.83	429	1.00%	0.99	0.155	0.835	0
3	30.2	131	8.08	430	1.00%	0.56.6	0.058	0.507	0
4	30.2	131	8.08	149	1.00%	0.496	0.033	0.463	0
5	30.2	131	7.87	922	1.00%	0.561	0.051	0.510	0
6	30.2	131	5.17	429	1.00%	0.686	0.04	0.647	0
7	30.2	131	7.9	280	1.00%	0.508	0.025	0.483	0
8	30.2	131	8.08	447	1.03%	0.483	0.023	0.460	0
9	30.2	146	5.18	433	1.03%	0.950	0.147	0.803	0
10	30.2	146	8.03	447	1.00%	0.742	0.098	0.642	0.0024
11	30.2	146	2.81	459	0.96%	0.999	0.239	0.758	0.0025
12	30.2	146	5.19	434	1.03%	0.892	0.133	0.756	0.0026
13	30.2	146	5.13	894	1.02%	0.889	0.152	0.734	0.0039
14	30.2	146	5.19	433	1.01%	0.860	0.128	0.729	0.0031
15	30.2	131	5.19	433	1.02%	0.505	0.032	0.473	0
16	20	146	5.31	433	1.01%	0.684	0.119	0.558	0.0068
17	20	146	2.86	461	1.04%	0.950	0.213	0.728	0.0095
18	20	146	8.23	442	1.00%	0.481	0.076	0.400	0.005
19	30.2	146	5.22	433	0.95%	0.793	0.116	0.670	0.0064
20	40	146	8.23	425	0.99%	0.663	0.072	0.581	0.0042
21	40	146	8.23	926	0.99%	0.677	0.081	0.586	0.0054
22	40	146	2.78	455	1.02%	0.996	0.185	0.806	0.0046

23	40	146	5.07	450	1.01%	0.836	0.103	0.727	0.0055
24	30.2	146	5.2	450	1.01%	0.732	0.101	0.625	0.0064
25	30.2	156	5.2	433	1.02%	0.937	0.233	0.692	0.0118
26	30.2	156	2.82	455	1.02%	0.996	0.409	0.576	0.0108
27	30.2	156	8.06	444	1.02%	0.715	0.150	0.556	0.0095
28	30.2	146	5.25	433	1.07%	0.668	0.092	0.569	0.0063
29	20.1	155.8	5.29	418	0.95%	0.766	0.200	0.515	0.0158
30	20.1	155.9	2.86	442	0.96%	0.974	0.590	0.348	0.019
31	20.1	155.8	8.19	439	0.96%	0.512	0.123	0.378	0.011
32	30.3	145.9	5.2	430	0.94%	0.598	0.082	0.508	0.0073
33	30.3	130.9	5.2	427	1.00%	0.318	0.019	0.299	0
34	40.2	155.6	5.13	439	0.97%	0.903	0.187	0.703	0.0127
35	40.2	155.7	2.78	459	0.97%	0.996	0.331	0.655	0.0099
36	40.2	155.7	7.89	458	0.97%	0.682	0.117	0.555	0.0099
37	30.2	145.7	5.22	431	0.97%	0.566	0.073	0.486	0.0072
38	30.2	146	5.22	431	0.93%	0.579	0.075	0.497	0.0071
39	30.2	171.3	5.24	429	0.93%	0.989	0.520	0.445	0.0248
40	30.2	171.3	2.82	447	0.95%	0.999	0.859	0.123	0.0174
41	30.2	171.1	8.10	435	0.96%	0.817	0.313	0.479	0.0247
42	30.2	145.6	5.30	430	0.96%	0.494	0.0609	0.427	0.0058
43	30.2	131.4	5.21	429	0.95%	0.252	0.0139	0.238	0
44	30.2	131.2	8.06	445	0.97%	0.159	0.0073	0.152	0
45	30.2	131.2	2.83	444	0.96%	0.375	0.0247	0.350	0
46	30.2	146	5.21	429	0.97%	0.426	0.0506	0.369	0.0061
59	30.2	145.8	5.21	432	0.98%	0.216	0.0079	0.204	0.0035
60	30.2	145.5	2.86	446	0.95%	0.338	0.0174	0.313	0.0078
61	30.2	155.5	5.26	428	0.97%	0.338	0.0253	0.302	0.0105
62	30.2	155.5	8.17	441	0.96%	0.209	0.0136	0.189	0.006
63	30.2	155.5	2.87	444	0.94%	0.505	0.0535	0.429	0.022
64	30.2	145.5	8.17	441	0.95%	0.113	0.0046	0.109	0
65	30.2	145.5	5.27	427	0.95%	0.152	0.007	0.141	0.0035

Πίνακας VI-2. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας κυκλοεξανόλης σε λειοτριβημένο καταλύτη NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με διαλύτη κανονικό-δωδεκάνιο.

α/α	P bar	T °C	M <sub>FEED</sub> g/h	G/L NI/I	Τροφοδοσία % κ.β. κυκλοεξανόλη	Χ Κύκλο- εξανόλη	Υ Κύκλο- εξάνιο	Υ Κύκλο- εξένιο
47	30.2	145.9	5.11	439	1.063%	0.0440	0.0417	0.0023
48	30.2	145.9	2.80	452	1.062%	0.0794	0.0734	0.0060
49	30.2	145.9	7.92	455	1.057%	0.0219	0.0219	0.0000
50	30.2	156	5.08	441	1.046%	0.0861	0.0820	0.0041
51	30.2	156	2.75	457	1.062%	0.1458	0.1397	0.0061
52	30.2	156.1	8.06	446	1.054%	0.0501	0.0472	0.0029
53	30.2	146.1	5.22	430	1.053%	0.0278	0.0260	0.0018
54	40.2	146	5.15	436	1.068%	0.0238	0.0238	0.0000
55	40.3	146	2.78	454	1.062%	0.0454	0.0431	0.0023
56	40.2	156	5.16	435	1.086%	0.0617	0.0583	0.0034
57	40.2	156	2.79	456	1.084%	0.1076	0.1026	0.0050
58	30.2	145.8	2.83	452	1.080%	0.0461	0.0434	0.0027

Πίνακας VI-3. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας βενζολίου σε λειοτριβημένο καταλύτη NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με διαλύτη κανονικό-δωδεκάνιο.

α/α	P bar	T °C	M <sub>FEED</sub> g/h	G/L NI/l	Τροφοδοσία % κ.β. βενζόλιο	X βενζόλιο
66	30.2	145.5	5.23	430	0.828%	0.161
67	30.2	145.5	2.83	435	0.828%	0.329
68	30.2	155.5	5.27	427	0.828%	0.272
69	30.2	155.5	8.14	442	0.830%	0.153
70	30.2	155.5	2.86	438	0.830%	0.386
71	30.2	170.7	5.27	427	0.830%	0.365
72	30.2	171.0	2.86	438	0.830%	0.574
73	30.2	145.5	2.86	427	0.830%	0.210

Πίνακας VI-4. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε λειοτριβημένο καταλύτη NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Μελέτη επίδρασης διαφορετικού διαλύτη. Διαλύτης κανονικό-δωδεκάνιο έναντι κανονικό εξάνιο.

α/α	P bar	T °C	M <sub>FEED</sub> g/h	G/L NI/h	διαλύτης	Τροφοδοσία % κ.β. φαινόλη	X Φαινόλη	Y Κύκλο- εξάνιο	Y Κύκλο- εξανόλη	Y Κύκλο- εξένιο
74	30.2	155	2.87	435	C12	1.00%	0.082	0.016	0.062	0.004
75	30.2	155	2.7	440	C6	1.00%	0.072	0.021	0.044	0.006
76	30.2	170	2.7	438	C6	1.00%	0.152	0.093	0.037	0.021
77	30.2	170	4.8	442	C6	1.00%	0.092	0.049	0.03	0.013
78	30.2	170	2.87	445	C12	1.00%	0.143	0.076	0.05	0.016
79	30.2	170	4.8	430	C12	1.00%	0.091	0.039	0.042	0.009
80	30.2	155	2.87	420	C12	1.00%	0.079	0.021	0.051	0.007

Στον Πίνακα VII, παρουσιάζονται τα πρωτογενή πειραματικά δεδομένα από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης, λειοτριβημένο καταλύτη CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με διαλύτη κανονικό-εξάνιο.

Πίνακας VII. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε λειοτριβημένο καταλύτη CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με διαλύτη κανονικό-εξάνιο.

α/α	P bar	T °C	M <sub>FEED</sub> g/h	G/L NI/l	Τροφοδοσία % κ.β. φαινόλη	X Φαινόλη	Y Κύκλο- εξάνιο	Y Κύκλο- εξανόλη	Y Κύκλο- εξένιο
1	30.2	170.7	5.35	410	1.053%	0.081	0.054	0.016	0.011
2	30.2	190.8	5.18	400	1.062%	0.137	0.127	0.004	0.006
3	30.2	210.7	5.25	402	1.050%	0.206	0.203	0.000	0.003
4	30.2	230.8	5.27	404	1.050%	0.311	0.311	0.000	0.000
5	30.2	210.7	2.80	410	1.056%	0.310	0.309	0.000	0.001
6	30.2	210.8	8.14	420	1.077%	0.104	0.104	0.000	0.000
7	30.2	170.7	5.30	406	1.082%	0.035	0.024	0.006	0.005

Στον Πίνακα VIII παρουσιάζονται τα πρωτογενή πειραματικά δεδομένα από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης, λειοτριβημένο καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με διαλύτη κανονικό-εξάνιο.

Πίνακας VIII. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε λειοτριβημένο καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με διαλύτη κανονικό-εξάνιο.

α/α	P bar	T °C	M <sub>FEED</sub> g/h	G/L NI/l	Τροφοδοσία % κ.β. φαινόλη	X Φαινόλη	Y Κύκλο- εξάνιο	Y Κύκλο- εξανόλη	Y Κύκλο- εξένιο
1	30.2	170.4	5.28	402	1.067%	0.985	0.914	0.074	0.012
2	30.2	130.9	5.27	410	1.096%	0.994	0.049	0.951	0.000
3	30.2	155.7	5.29	401	1.101%	0.996	0.307	0.685	0.008
4	30.2	109.7	5.31	400	1.110%	0.999	0.028	0.972	0.000
5	30.2	89.8	5.21	407	1.137%	0.999	0.026	0.974	0.000
6	30.2	69.6	5.30	402	1.118%	0.998	0.023	0.977	0.000
7	30.2	49.5	5.29	402	1.110%	0.852	0.015	0.837	0.000
8	30.2	49.3	8.10	420	1.110%	0.790	0.013	0.776	0.000
9	30.2	39.6	5.25	404	1.106%	0.733	0.011	0.722	0.000
10	30.2	39.6	2.57	461	1.063%	0.875	0.012	0.863	0.000
11	30.2	39.6	8.03	424	1.019%	0.623	0.008	0.615	0.000
12	30.2	59.3	8.06	422	1.044%	0.965	0.018	0.946	0.000
13	30.2	49.3	5.24	408	1.075%	0.901	0.016	0.885	0.000

Στον Πίνακα IX παρουσιάζονται τα πρωτογενή πειραματικά δεδομένα από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης, λειοτριβημένο καταλύτη Cu/SBA με περιεκτικότητα 1.4% κ.β. σε Cu, με διαλύτη κανονικό-εξάνιο.

Πίνακας IX. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε λειοτριβημένο καταλύτη Cu/SBA περιεκτικότητας 1.4 % κ.β. σε Cu, με διαλύτη κανονικό-εξάνιο.

α/α	P bar	T °C	M <sub>FEED</sub> g/h	G/L NI/l	Τροφοδοσία % κ.β. φαινόλη	X Φαινόλη	Y Κύκλο- εξάνιο	Y Κύκλο- εξανόλη	Y Κύκλο- εξένιο
1	30.2	190	2.3	420	1.0%	0.071	0.014	0.000	0.057
2	30.2	230	2.3	420	1.0%	0.343	0.141	0.000	0.203
3	30.2	210	2.3	420	1.0%	0.180	0.060	0.000	0.120
4	30.2	170	2.3	420	1.0%	0.033	0.007	0.000	0.025
5	30.2	130	2.3	420	1.0%	0.002	0.000	0.000	0.002

Στους Πίνακες X-1 έως X-4, παρουσιάζονται τα πρωτογενή πειραματικά δεδομένα από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης, κυκλοεξανόλης, βενζολίου και κυκλοεξανόνης σε λειοτριβημένο καταλύτη Cu/SBA περιεκτικότητας 11% κ.β. σε Cu, με διαλύτη κανονικό-εξάνιο.

Πίνακας X-1. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε λειοτριβημένο καταλύτη Cu/SBA περιεκτικότητας 11% κ.β. σε Cu, με διαλύτη κανονικό-εξάνιο.

α/α	P bar	T °C	M <sub>FEED</sub> g/h	G/L NI/l	Τροφοδοσία % κ.β. φαινόλη	X Φαινόλη	Y Κύκλο- εξάνιο	Y Κύκλο- εξανόλη	Y Κύκλο- εξένιο
1	30.2	170	5.535	405	0.967%	0.094	0.017	0.000	0.077
2	30.2	190	5.55	404	0.967%	0.264	0.074	0.000	0.190
3	30.2	210	5.58	402	0.967%	0.588	0.228	0.000	0.360
5	30.2	190	5.6	400	1.036%	0.240	0.051	0.000	0.189
6	30.2	190	8.02	410	1.099%	0.153	0.024	0.000	0.129
7	30.2	190	3.13	415	0.999%	0.480	0.154	0.005	0.321
8	20	190	5.64	397	1.016%	0.157	0.023	0.000	0.134
9	40	190	5.3	423	1.016%	0.300	0.068	0.005	0.227
10	40	190	8.28	415	1.027%	0.191	0.027	0.009	0.151
11	30.2	190	5.4	415	1.039%	0.218	0.035	0.006	0.178
21	30.2	220	5	448	0.962%	0.815	0.365	0.000	0.450

22	30.2	190	5.3	423	0.962%	0.224	0.037	0.000	0.187
23	30.2	225	5.4	415	0.962%	0.880	0.430	0.000	0.450
24	30.2	230	5.35	419	0.962%	0.945	0.545	0.000	0.400

Πίνακας X-2. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας κυκλοεξανόλης σε λειοτριβημένο καταλύτη Cu/SBA περιεκτικότητας 11% κ.β. σε Cu, με διαλύτη κανονικό-εξάνιο.

α/α	P bar	T °C	M <sub>FEED</sub> g/h	G/L NI/I	Τροφοδοσία % κ.β. κυκλοεξανόλη	X Κύκλο- εξανόλη	Y Κύκλο- εξάνιο	Y Κύκλο- εξένιο
12	30.2	170	5.27	420	0.993%	0.84	0.70	0.15
13	30.2	190	5.3	420	1.033%	0.99	0.99	0.00
14	30.2	150	5.57	405	1.047%	0.17	0.06	0.11

Πίνακας X-3. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας βενζολίου σε λειοτριβημένο καταλύτη Cu/SBA περιεκτικότητας 11% κ.β. σε Cu, με διαλύτη κανονικό-εξάνιο.

α/α	P bar	T °C	M <sub>FEED</sub> g/h	G/L NI/I	Τροφοδοσία % κ.β. βενζόλιο	X βενζόλιο
15	30.2	150	5.4	412	1.0%	0.000
16	30.2	190	5.3	420	1.0%	0.000
17	30.2	230	5.3	420	1.0%	0.065

Πίνακας X-4. Πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας κυκλοεξανόνης σε λειοτριβημένο καταλύτη Cu/SBA περιεκτικότητας 11% κ.β. σε Cu, με διαλύτη κανονικό-εξάνιο.

α/α	P bar	T °C	M <sub>FEED</sub> g/h	G/L NI/I	Τροφοδοσία % κ.β. κυκλοεξανόνη	X Κύκλο- εξανόνη	Y Κύκλο- εξάνιο	Y Κύκλο- εξανόλη	Y Κύκλο- εξένιο
18	30.2	170	5.27	420	0.963%	0.97	0.95	0.01	0.01
19	30.2	150	5.1	434	0.976%	0.995	0.12	0.73	0.14



## 9 ΔΗΜΟΣΙΕΥΜΕΝΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ

### 9.1 Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Περιοδικά

- Templis Ch., Vonortas A., Sebos I. and Papayannakos N. Vegetable oil effect on gasoil HDS in their catalytic co-hydroprocessing. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 104, 324-329.
- Vonortas A., Templis Ch., Papayannakos N. Effect of palm oil content on deep hydrodesulfurization of gasoil-palm oil mixtures. *Energy and Fuels*, 2012, 26 (6), 3856-3863.
- Templis Ch. and Papayannakos N. Liquid to particle mass transfer in a structured bed mini reactor. *Chemical Engineering and Technology*. Accepted 07/11/2016.

### 9.2 Δημοσιεύσεις σε Συνέδρια

- Βονόρτας Α., Τεμπλής Χ., Δενδρουλάκης Δ., Παπαγιαννάκος Ν. «Συνεπεξεργασία αεριοελαίου και φοινικελαίου σε τυπικές συνθήκες αποθείωσης για την παραγωγή ανανεώσιμου ντίζελ.», προφορική παρουσίαση, 11<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, Αθήνα, 22-23 Οκτωβρίου 2010, Ελλάδα.
- Βονόρτας Α., Τεμπλής Χ., Παπαγιαννάκος Ν. «Μελέτη της επίδρασης του φοινικελαίου στη βαθιά αποθείωση μιγμάτων του με αερίελλαιο», προφορική παρουσίαση, 8<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη, 26-28 Μαΐου 2011, Ελλάδα.
- Vonortas A., Templis Ch., Papayannakos N. «Effect of palm oil content on deep HDS of gasoil-palm oil mixtures», oral presentation, 8<sup>th</sup> European Congress of Chemical Engineering, ICC Berlin, 25-29 September 2011, Germany.
- Templis Ch., Rolland M. and Papayannakos N., «Hydrodynamic effects on catalyst deactivation in a single pellet spiral reactor», poster, 22<sup>nd</sup> International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Maastricht, 2-5 September 2012, The Netherlands.
- Τεμπλής Χ., Παπαγιαννάκος Ν. «Αποδραστικοποίηση καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων», αναρτημένη εργασία, 9<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, 23-25 Μαΐου 2013, Ελλάδα.
- Templis Ch., Vonortas A., Papayannakos N. «Simulation of an industrial hydrotreater for hgo-vegetable oil co-hydroprocessing», poster, XXI International Conference on Chemical Reactors, Delft, 22-25 September 2014, The Netherlands.
- Templis Ch., Papayannakos N. «Liquid to particle mass transfer in a structured bed three phase mini reactor», oral presentation, XXI International Conference on Chemical Reactors, Delft, 22-25 September 2014, The Netherlands.

- Templis Ch., Papayannakos N. «Mass transfer effects on the operation of a three phase string pellet reactor», oral presentation, 9<sup>th</sup> international symposium on Catalysis in Multiphase Reactors, Lyon, 7-10 December 2014, France.
- Papastylianou A., Templis Ch., Papayannakos N. «Kinetics of phenol hydrodeoxygenation over a NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst», poster, 9<sup>th</sup> International Conference on Chemical Kinetics, Ghent, 28 June-2 July 2015, Belgium.
- Zerva C., Templis Ch., Papayannakos N. «Phenol hydrodeoxygenation over a Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst», poster, 3rd International Conference catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals, Catania, 6-11 September 2015, Italy.
- Templis Ch., Papastylianou A., Zerva A., Papayannakos N. «Phenol deoxygenation in a three phase mini scale reactor», oral presentation, XXII International Conference on Chemical Reactors, London, 19-23 September 2016, United Kingdom.
- Τεμπλής Χ., Βονόρτας Α. και Παπαγιαννάκος Ν. «Καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία μιγμάτων αεριελαίου/φοινικελαίου σε αντιδραστήρα βιομηχανικής κλίμακας», προφορική παρουσίαση, 14<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, Πάτρα, 13-15 Οκτωβρίου 2016, Ελλάδα.

Επίσης από ερευνητική ενασχόλησή μου με άλλα θέματα προέκυψαν οι εξής αναρτήσεις σε συνέδρια :

- Βονόρτας Α., Τεμπλής Χ., Παπαγιαννάκος Ν. «Βελτιστοποίηση διεργασιών αναβάθμισης μεταχειρισμένων λιπαντικών με καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία», αναρτημένη παρουσίαση, 11<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, Αθήνα, 22-23 Οκτωβρίου 2010, Ελλάδα.