

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ**

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ



**Καταλυτική Υδρογονοεπεξεργασία Υποβαθμισμένων
Πετρελαϊκών Κλασμάτων και Λιπιδίων προς Παραγωγή
Υβριδικών Καυσίμων**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Βασιλική Μ. Νταγκονίκου

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός, ΑΠΘ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Δημήτριος Καρώνης, Καθηγητής ΕΜΠ

Θεσσαλονίκη, Οκτώβριος 2020



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ
ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

Καταλυτική Υδρογονοεπεξεργασία Υποβαμισμένων Πετρελαϊκών Κλασμάτων και Λιπιδίων προς Παραγωγή Υβριδικών Καυσίμων

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Βασιλική Μ. Νταγκονίκου

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός, ΑΠΘ

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Δ. Καρώνης, Καθ. ΕΜΠ (Επιβλέπων)
Σ. Μπεζεργιάννη, δντρια Ερευνών ΕΚΕΤΑ
Φ. Ζαννίκος, Καθ. ΕΜΠ

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Δ. Καρώνης, Καθ. ΕΜΠ (Επιβλέπων)
Σ. Μπεζεργιάννη, δντρια Ερευνών ΕΚΕΤΑ
Φ. Ζαννίκος, Καθ. ΕΜΠ
Ε. Βουτσάς, Καθ. ΕΜΠ
Χ. Κυρανούδης, Καθ. ΕΜΠ
Σ. Βουτετάκης, δντής Ερευνών ΕΚΕΤΑ
Γ. Στεφανίδης, Αναπ. Καθ. ΕΜΠ

Θεσσαλονίκη, Οκτώβριος 2020

‘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 20

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματεύεται την αναβάθμιση του gasoil καταλυτικής πυρόλυσης (LCO) με χρήση τηγανελαιίου (WCO), μέσω της τεχνολογίας της απόσταξης και της υδρογονοεπεξεργασίας. Τα πειράματα της απόσταξης και της υδρογονοεπεξεργασίας έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων και Υδρογονανθράκων (ΕΠΚΥ) του ΕΚΕΤΑ, ενώ τα δείγματα των προϊόντων που προέκυψαν αναλύθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Η εργασία αυτή δεν θα μπορούσε να ολοκληρωθεί χωρίς την έμπρακτη συμβολή κάποιων ανθρώπων τους οποίους και θα ήθελα να ευχαριστήσω ξεχωριστά. Πρωτίστως, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον επιβλέποντα της διατριβής μου καθηγητή κ. Δημήτριο Καρώνη για την ανάθεση του θέματος της διατριβής αλλά και για την εμπιστοσύνη που επέδειξε στο πρόσωπο μου όλα αυτά τα χρόνια. Οι εύστοχες παρατηρήσεις και επισημάνσεις του υπήρξαν καθοριστικές στην υλοποίηση της διατριβής και αποτέλεσαν έμπνευση για τη συνέχιση αυτού του εγχειρήματος. Ευχαριστώ εξίσου από καρδιάς την ερευνήτρια Α' Στέλλα Μπεζεργιάννη, η οποία με εμπιστεύτηκε και με ενέταξε στην ομάδα της και υπήρξε σύμβουλος και καθοδηγητής μου σε όλη την πορεία μου μέχρι τώρα. Οι πολύτιμες συζητήσεις μας και η αγάπη της για την έρευνα έπαιξαν καταλυτικό ρόλο στην εξέλιξη της διδακτορικής μου διατριβής και στην περαιτέρω επαγγελματική μου πορεία.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την ομάδα μου στο ΕΚΕΤΑ, δρ. Λουκία Χρυσικού, ΥΔ Αθανάσιο Δημητριάδη για την εξαιρετική συνεργασία μας και ιδιαίτερος τον φίλο μου και συνεργάτη μου Γεώργιο Μελετίδη, για την ουσιαστική συμβολή του στην υλοποίηση των πειραμάτων της διατριβής αλλά και για την άμεση ανταπόκριση του όταν χρειάστηκα τη βοήθεια του. Καθώς επίσης και όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. το οποίο με βοήθησε έμπρακτα στη διεξαγωγή των αναλύσεων των υγρών δειγμάτων.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να μην αναφερθώ στην ηθική και υλική υποστήριξη της οικογένειάς μου και των φίλων μου, κυρίως της Νατάσας, οι οποίοι υπήρξαν πάντα στο πλευρό μου και με στήριζαν σε κάθε απόφαση μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η αναβάθμιση υποβαθμισμένων πετρελαϊκών κλασμάτων με χρήση υγρής υπολειμματικής βιομάζας, ώστε να εξεταστεί το δυνητικά διπλό όφελος της ενσωμάτωσης βιομάζας σε υφιστάμενες μονάδες διυλιστηρίου. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκε η αναβάθμιση του Gasoil καταλυτικής πυρόλυσης (Light Cycle Oil, LCO) με χρήση τηγανελαίου (Waste Cooking Oil, WCO) μέσω της καταλυτικής συν-υδρογονοεπεξεργασίας.

Από τη μία πλευρά, το LCO αποτελεί ένα από τα βασικά προϊόντα του διυλιστηρίου καθώς αποτελεί το 7,5% των συνολικών προϊόντων του διυλιστηρίου και το 25% των προϊόντων της καταλυτικής πυρόλυσης (FCC). Θεωρείται ένα δυνητικό συστατικό ανάμιξης του ντήζελ καθώς το σημείο ζέσεως του βρίσκεται στο εύρος του ντήζελ. Παρ' όλα αυτά, η αναβάθμισή του παρουσιάζει ιδιαίτερες προκλήσεις λόγω κάποιων αρνητικών και ανασταλτικών ιδιοτήτων που παρουσιάζει. Από την άλλη, το WCO είναι μία υπολειμματική υγρή βιομάζα, η οποία συναντάται σε σημαντικές ποσότητες και η αξιοποίηση της οποίας απασχολεί όλο και περισσότερο την επιστημονική κοινότητα. Προκειμένου να επιτευχθεί η αναβάθμιση του LCO εφαρμόστηκαν δύο τεχνολογίες: η τεχνολογία της απόσταξης και η τεχνολογία της υδρογονοεπεξεργασίας. Η θερμοκρασία της απόσταξης επιλέχθηκε με βάση το σημείο ζέσεως μερικών ενώσεων που είναι επιθυμητό να απομακρυνθούν, ενώ οι συνθήκες λειτουργίας των πειραμάτων υδρογονοεπεξεργασίας που επιλέχθηκαν προσομοιάζουν τις πραγματικές συνθήκες ενός διυλιστηρίου. Πιο συγκεκριμένα, σε όλα τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας εφαρμόστηκαν τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (340 °C, 360 °C, 380 °C), οι υπόλοιπες λειτουργικές παράμετροι παρέμειναν σταθερές και ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε εμπορικός καταλύτης υδρογονοεπεξεργασίας νικελίου-μολυβδενίου (NiMo).

Αρχικά, έλαβε χώρα η υδρογονοεπεξεργασία καθαρού LCO και η συν-υδρογονοεπεξεργασία του μίγματος LCO με WCO σε αναλογία 90/10 v/v αντίστοιχα, προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση του WCO στην υδρογονοεπεξεργασία του LCO. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη του WCO βελτιώνει τις περισσότερες ιδιότητες των τελικών προϊόντων αλλά παρεμποδίζει το βαθμό υδρογονοαποθείωσης (HDS) και άρα και τη μείωση της περιεκτικότητας σε θείο (S), κυρίως στη χαμηλή και στην ενδιάμεση θερμοκρασία.

Δεδομένου ότι ούτε η υδρογονοεπεξεργασία του LCO ούτε η συν-υδρογονοεπεξεργασία του μίγματος LCO/WCO οδήγησαν σε θετικά αποτελέσματα όσον αφορά την περιεκτικότητα σε θείο, επιλέχθηκε να εφαρμοστεί στη συνέχεια απόσταξη του LCO, και να αξιοποιηθεί μόνο το ελαφρύ κλάσμα που προέκυψε από την απόσταξη (LCO_cut) το οποίο οδηγήθηκε προς υδρογονοεπεξεργασία. Ουσιαστικά εφαρμόζοντας την τεχνολογία της απόσταξης, το LCO_cut που χρησιμοποιήθηκε ήταν απαλλαγμένο από τις βαριές θειούχες ενώσεις οι οποίες απομονώθηκαν στο βαρύ κλάσμα. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την υδρογονοεπεξεργασία του LCO_cut συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα της υδρογονοεπεξεργασίας όλου του LCO προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση της απόσταξης της τροφοδοσίας στην ποιότητα των τελικών προϊόντων. Τα αποτελέσματα έδειξαν εμφανή βελτίωση όλων των ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε το LCO_cut. Σε αυτό το σημείο αξίζει να τονισθεί η έντονη μείωση της περιεκτικότητας σε θείο των τελικών προϊόντων για την περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε το LCO_cut, τα οποία πλησίασαν εμφανώς την προδιαγραφή για το ντήζελ κίνησης.

Αφού η υδρογονοεπεξεργασία του LCO_cut οδήγησε σε τελικά προϊόντα με βελτιωμένες ιδιότητες, στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα συν-υδρογονοεπεξεργασίας του ελαφρού κλάσματος LCO_cut με WCO σε αναλογία 90/10 προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση της απόσταξης του LCO στην συν-υδρογονοεπεξεργασία αυτού με το WCO. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα που είχαν προκύψει από την συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO. Ουσιαστικά η σύγκριση έδειξε ότι ο συνδυασμός των τροφοδοσιών LCO_cut/WCO οδήγησε σε καλύτερα αποτελέσματα μέσω της συν-υδρογονοεπεξεργασίας σε σχέση με το μίγμα LCO/WCO. Η αποτελεσματικότητας όλων των κυρίων αντιδράσεων υδρογονοεπεξεργασίας ήταν υψηλότερη και τα προϊόντα παρουσίασαν πιο βελτιωμένες ιδιότητες στην περίπτωση της τροφοδοσίας LCO_cut/WCO.

Έπειτα, δεδομένου ότι η αξιοποίηση του LCO θα πραγματοποιηθεί σε ανάμιξη με κάποιο πετρελαϊκό κλάσμα, και όχι αυτούσιο, εξετάστηκε για πρώτη φορά η συν-υδρογονοεπεξεργασία του LCO_cut με πετρελαϊκό κλάσμα προκειμένου να προσομοιαστούν πραγματικές συνθήκες. Προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση της προσθήκης του LCO_cut στο gasoil αρχικά εφαρμόστηκε υδρογονοεπεξεργασία καθαρού του gasoil, το οποίο αποτελεί τη βάση ή συνθήκη ελέγχου. Στη συνέχεια,

πραγματοποιήθηκε ανάμιξη του LCO_cut στο gasoil σε αναλογία 20/80 v/v και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν και εφαρμόστηκαν με τα αντίστοιχα του καθαρού gasoil. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη του LCO_cut επηρέασε τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων, ωστόσο παρέμειναν οι περισσότερες στα ποιοτικά όρια του ντήζελ (EN590). Πολύ σημαντικό αποτέλεσμα καθώς η προσθήκη του LCO σε μονάδες υδρογονοεπεξεργασίας του διυλιστηρίου με σκοπό την υδρογονοαποθείωση για παραγωγή ντήζελ επιβάρυνε την ποιότητα του ντήζελ και προκαλούσε έντονη απενεργοποίηση του καταλύτη υδρογονοαποθείωσης.

Στη συνέχεια, προκειμένου να αξιολογηθεί η προσθήκη του WCO στο μίγμα Gasoil/LCO_cut πραγματοποιήθηκε συν-υδρογονοεπεξεργασία τριών τροφοδοσιών: του πετρελαϊκού κλάσματος (Gasoil), του LCO_cut και της υγρής υπολειμματικής βιομάζας (WCO) σε αναλογία 80/15/5 v/v. Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα της συν-υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil/LCO_cut έτσι ώστε να αξιολογηθεί η ενσωμάτωση του WCO σε αυτό το μίγμα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το WCO δυσχεραίνει ελαφρώς την αντίδραση της υδρογονοαποθείωσης βελτιώνοντας όμως όλες τις υπόλοιπες ιδιότητες όπως είναι η πυκνότητα, η περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες, ο αριθμός κετανίου κ.α.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε μία σύγκριση μεταξύ των προϊόντων που προέκυψαν από τη συν-υδρογονοεπεξεργασία Gasoil/LCO_cut και των προϊόντων που προέκυψαν από την ανάμιξη υδρογονοεπεξεργασμένου Gasoil και υδρογονοεπεξεργασμένου LCO_cut αντίστοιχα στις ίδιες θερμοκρασίες. Αυτή η σύγκριση πραγματοποιήθηκε για να αξιολογηθεί αν η υδρογονοεπεξεργασία του μίγματος των δύο τροφοδοσιών είναι πιο αποτελεσματική σε σχέση με την ανάμιξη των δύο προϊόντων που προέκυψαν από την υδρογονοεπεξεργασία των δύο τροφοδοσιών μεμονωμένα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι από την ανάμιξη προέκυψαν προϊόντα με πιο βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με αυτά που προέκυψαν από τη συν-υδρογονοεπεξεργασία.

ABSTRACT

The aim of this study is the upgrading of degraded petroleum fractions using liquid residual biomass, to evaluate the potential double benefit from biomass integration in underlying refineries. In particular, the upgrading of Light Cycle Oil (LCO) using Waste Cooking Oil (WCO) via co-hydroprocessing was examined.

On the one hand, LCO is one of the key products of the fluid catalytic cracking (FCC) process, as it accounts to 7.5% of total refinery capacity and 25% of FCC's total products. Even though it presents a similar boiling range with diesel and thus would be an interesting substitute of diesel fuel, LCO exhibits particular quality characteristics that render its upgrading difficult task. On the other hand, WCO is a renewable bio-based liquid residue, which is available in significant quantities while the scientific and industrial communities are focused on its exploitation for over a decade. In order for the LCO upgrading to be achieved, two technologies are combined; the fractionation technology and the hydroprocessing technology. The fractionation temperature of 350 °C was chosen based on the boiling point of some compounds that are desired to be removed, while the operating conditions of hydroprocessing experiments chosen simulate the real refinery conditions. All the hydroprocessing experiments were conducted at 3 different temperatures (340 °C, 360 °C, 380 °C) keeping the other operating conditions constants (P, LHSV, H₂/oil). In total, five series of experiments were performed, which are presented in detail in the order they took place.

In the first series of experiments, pure LCO hydroprocessing was initially performed, followed by co-hydroprocessing of 90/10 LCO/WCO. The products of LCO/WCO co-hydroprocessing were compared with the corresponding ones of the pure LCO hydroprocessing to evaluate the effect of WCO on LCO hydrotreatment. The results showed that the WCO addition improves most of the final products' properties, but slightly inhibits the hydrodesulfurization (HDS) effectiveness towards S content reduction, mainly at low and intermediate temperature.

As neither LCO hydrotreating nor LCO/WCO co-hydrotreating resulted in a positive effect towards S content reduction, in the second series of experiments, fractionation was applied to LCO prior to hydrotreatment, and the light fraction resulted from fractionation (LCO_cut) was further exploited. Essentially, when applying the fractionation technology, the LCO_cut that was used was free of heavy sulfur

compounds which were isolated in the heavy fraction. The LCO_cut was then led to hydrotreating and the final products were compared with the corresponding ones from LCO hydrotreating, to evaluate the effect of feed fractionation on the quality of the final products. The results showed an obvious improvement of all properties of the final products. It is worth noting the reduction of S content in the final products of LCO_cut hydrotreating reached close to diesel specification levels.

In the third series of experiments, LCO_cut/WCO co-hydrotreating tests were performed in a 90/10 ratio, the results of which were compared with those of the first series of experiments where LCO/WCO co-hydrotreating was tested. Mainly, the comparison showed that the combination of LCO_cut and WCO feedstocks led to better results via co-hydrotreatment than the combination of LCO and WCO feedstocks. In the case of LCO_cut/WCO, the effectiveness of all main hydrotreating reactions was higher and the products showed more improved properties.

In the fourth series of experiments, the case of co-hydrotreatment of LCO_cut with petroleum fraction was examined for the first time. In this series of experiments, more realistic conditions were simulated, as the exploitation of the LCO is likely to be realized as a mixture with a petroleum fraction (not pure). In order to evaluate the effect of LCO_cut addition in gasoil, hydrotreating experiments of pure gasoil was firstly applied. These experiments are used as base case. Then, the LCO_cut is mixed with gasoil at a ratio of 20/80 v/v and the results are compared with the corresponding ones of pure gasoil. The results showed that the addition of LCO_cut may have a slight negative effect on the properties of the final products but almost all properties remain in the range of diesel. This result is very important as until now the addition of LCO has greatly distorted the properties of final products from diesel fuel in refineries.

In the last and fifth series of experiments, three different feedstocks were co-hydrogenated: petroleum fraction (Gasoil), LCO_cut and liquid residual biomass (WCO) at a ratio of 80/15/5 v/v, respectively. The results were compared with those of the Gasoil/LCO_cut co-hydrotreatment for the evaluation of the WCO incorporation in this mixture. The experimental results showed that WCO slightly inhibits the HDS reaction, but improves all the other properties such as density, aromatic hydrocarbons content, cetane number, etc.

Finally, a comparison is presented between the products resulted from the Gasoil/LCO_cut co-hydrotreatment and from the mixing of the hydrotreated Gasoil and hydrotreated LCO_cut at the same temperatures. The results showed that the products occurred from the mixing presented more improved properties than the corresponding ones resulted from co-hydrotreatment.

Based on the all aforementioned results, the conclusions are inferred and presented in the last chapter of this paper.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	1
1.1	Αργό Πετρέλαιο και Πετρελαϊκά Κλάσματα.....	1
1.1.1	Σύσταση Υδρογονανθράκων Αργού Πετρελαίου.....	2
1.1.2	Σύσταση Ετεροατόμων Αργού Πετρελαίου.....	3
1.1.3	Βασικά Προϊόντα Αργού Πετρελαίου.....	5
1.2	Ντήζελ Κίνησης.....	6
1.2.1	Προδιαγραφές για το Ντήζελ Κίνησης.....	7
1.3	Υδρογονοεπεξεργασία.....	10
1.3.1	Τεχνολογία Υδρογονοεπεξεργασίας.....	10
1.3.2	Αντιδράσεις Υδρογονοεπεξεργασίας.....	11
1.3.3	Καταλύτες Υδρογονοεπεξεργασίας.....	14
1.3.4	Συνθήκες Λειτουργίας της Υδρογονοεπεξεργασίας.....	14
1.4	Gasoil Καταλυτικής Πυρόλυσης (LCO).....	15
1.4.1	Αναβάθμιση Υποβαθμισμένων Πετρελαϊκών Κλασμάτων.....	15
1.4.2	Γενικά Χαρακτηριστικά LCO.....	15
1.4.3	Αναβάθμιση LCO.....	18
1.4.4	Υδρογονοαποθείωση LCO.....	19
1.4.5	Βιβλιογραφική Ανασκόπηση Υδρογονοαποθείωσης LCO.....	19
1.5	Το Τηγανέλαιο (WCO) ως Υποκατάστατο του Ντήζελ.....	23
1.5.1	Βιοκαύσιμα.....	23
1.5.2	Χαρακτηριστικά WCO.....	24
1.5.3	Χημική Σύσταση WCO.....	24
1.5.4	Μετατροπή WCO σε Βιοντήζελ.....	25
1.5.5	Υδρογονοεπεξεργασία WCO.....	26
1.5.6	Βιβλιογραφική Ανασκόπηση Υδρογονοεπεξεργασίας WCO.....	29
1.6	Στόχος Διδακτορικής Διατριβής.....	31
2.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ.....	35
2.1	Περιγραφή Μονάδας Υδρογονοεπεξεργασίας.....	35
2.1.1	Σύστημα Τροφοδοσίας.....	36

2.1.2	Σύστημα Αντίδρασης.....	37
2.1.3	Σύστημα Διαχωρισμού.....	37
2.1.4	Σύστημα Συλλογής Προϊόντων.....	37
2.2	Περιγραφή Μονάδας Απόσταξης.....	38
2.2.1	Σύστημα Τροφοδοσίας.....	39
2.2.2	Σύστημα Κλασμάτωσης.....	40
2.2.3	Σύστημα Συλλογής Προϊόντων.....	40
2.2.4	Σύστημα Κενού.....	40
2.3	Πειραματική Διαδικασία.....	40
2.3.1	Πειραματική Διαδικασία στη Μονάδα Απόσταξης.....	41
2.3.2	Πειραματική Διαδικασία στη Μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας.....	41
2.3.3	Μεθοδολογία Ανάλυσης Υγρών και Αέριων Προϊόντων.....	43
2.4	Διεξαγωγή Πειραμάτων.....	43
3.	Υδρογονοεπεξεργασία LCO.....	47
3.1.1	Υδρογονοεπεξεργασία LCO και LCO/WCO.....	47
3.1.2	Αποτελέσματα Υδρογονοεπεξεργασίας LCO και LCO/WCO.....	49
3.1.3	Σχολιασμός Αποτελεσμάτων.....	50
3.1.4	Συμπεράσματα.....	67
4.	Κλασμάτωση και Υδρογονοεπεξεργασία LCO.....	68
4.1	Υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut και LCO.....	71
4.1.1	Αποτελέσματα Υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut και LCO.....	71
4.1.2	Σχολιασμός Αποτελεσμάτων.....	72
4.1.3	Συμπεράσματα.....	87
4.2	Υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut και LCO_cut/ WCO.....	88
4.2.1	Αποτελέσματα Υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut και LCO_cut/ WCO	88
4.2.2	Σχολιασμός Αποτελεσμάτων.....	91
4.2.3	Συμπεράσματα.....	101
4.3	Υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO και LCO_cut/WCO.....	101
4.3.1	Αποτελέσματα Υδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO και LCO_cut/WCO	102

4.3.2	Σχολιασμός Αποτελεσμάτων	104
4.3.3	Συμπεράσματα	116
4.4	Υδρογονοεπεξεργασία Gasoil και Gasoil/LCO_cut	117
4.4.1	Αποτελέσματα Υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil και Gasoil/LCO_cut..	119
4.4.2	Σχολιασμός Αποτελεσμάτων	121
4.4.3	Συμπεράσματα	131
4.5	Υδρογονοεπεξεργασία Gasoil/LCO_cut και Gasoil/LCO_cut/ WCO	131
4.5.1	Αποτελέσματα Υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil/LCO_cut και Gasoil/LCO_cut/WCO	134
4.5.2	Σχολιασμός Αποτελεσμάτων	136
4.5.3	Συμπεράσματα	146
4.6	Σύγκριση της Συν-υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil/LCO_cut με την Ανάμιξη Υδρογονοεπεξεργασμένων Προϊόντων Gasoil και LCO_cut	147
4.6.1	Σχολιασμός Αποτελεσμάτων	149
4.6.2	Συμπεράσματα	155
5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	156
6.	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	159
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	161

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Στοιχειακή Σύσταση Αργού Πετρελαίου	3
Πίνακας 2: Θειούχες Ενώσεις Αργού Πετρελαίου	4
Πίνακας 3: Αζωτούχες Ενώσεις Αργού Πετρελαίου [9]	5
Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά και Χρήσεις Προϊόντων Απόσταξης Αργού Πετρελαίου [8][12][13].....	6
Πίνακας 5: Βασικές Ιδιότητες του Gasoil.....	7
Πίνακας 6: Προδιαγραφές για το Ντήζελ Κίνησης [15][19][20]	8
Πίνακας 7: Σύγκριση Ιδιοτήτων LCO και Ντήζελ	18
Πίνακας 8: Τυπική Στοιχειακή Σύσταση LCO	19
Πίνακας 9: Ενδεικτική Κατανομή και Είδος Λιπαρών Οξέων του WCO.....	25
Πίνακας 10: Σύγκριση Θερμογόνου Δύναμης μεταξύ Συμβατικού Ντήζελ και Βιοντήζελ [101]	27
Πίνακας 11: Συγκεντρωτικός Πίνακας Βιβλιογραφικής Ανασκόπησης Αναβάθμισης LCO.....	32
Πίνακας 12: Κύριες Ιδιότητες του LCO	45
Πίνακας 13: Είδος Θειούχων Ενώσεων της Τροφοδοσίας LCO	46
Πίνακας 14: Λειτουργικές Παράμετροι Υδρογονοεπεξεργασίας LCO & Συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO	47
Πίνακας 15: Σύγκριση Ιδιοτήτων Τροφοδοσιών LCO και LCO/WCO	49
Πίνακας 16: Ιδιότητες των Υδρογονοεπεξεργασμένων Προϊόντων LCO και LCO/WCO στις 3 Θερμοκρασίες	50
Πίνακας 17: Βασικές Ιδιότητες Μεθανίου και Υδρογόνου	64
Πίνακας 18: Κατανομή Θειούχων και Αρωματικών Ενώσεων στα Κλάσματα LCO .	68
Πίνακας 19: Σημείο Βρασμού Θειούχων Ενώσεων του LCO.....	69
Πίνακας 20: Σύγκριση Ιδιοτήτων Τροφοδοσιών LCO και LCO_cut	70
Πίνακας 21: Λειτουργικές Παράμετροι Υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut	71
Πίνακας 22: Ιδιότητες των Υδρογονοεπεξεργασμένων Προϊόντων LCO_cut και LCO στις 3 Θερμοκρασίες.....	72

Πίνακας 23: Ιδιότητες του Gasoil Αναφοράς	85
Πίνακας 24: Ποσοστό Ανάμιξης του Υδρογονοεπεξεργασμένου LCO και LCO_cut στο Ντήζελ.....	86
Πίνακας 25: Σύγκριση Ιδιοτήτων Τροφοδοσιών LCO_cut και LCO_cut/WCO.....	89
Πίνακας 26: Λειτουργικές Παράμετροι Υδρογονοεπεξεργασίας LCO & LCO_cut και Συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO & LCO_cut/WCO	89
Πίνακας 27: Ιδιότητες των Υδρογονοεπεξεργασμένων Προϊόντων LCO_cut και LCO_cut/WCO στις 3 Θερμοκρασίες	90
Πίνακας 28: Ιδιότητες των Υδρογονοεπεξεργασμένων Προϊόντων LCO/WCO και LCO_cut/WCO στις 3 Θερμοκρασίες	103
Πίνακας 29: Σύγκριση Ιδιοτήτων Τροφοδοσιών Gasoil και Gasoil/LCO_cut.....	118
Πίνακας 30: Λειτουργικές Παράμετροι Υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil και Συν-υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil/LCO_cut & Gasoil/LCO_cut/WCO	119
Πίνακας 31: Ιδιότητες των Υδρογονοεπεξεργασμένων Προϊόντων Gasoil και Gasoil/LCO_cut στις 3 Θερμοκρασίες	120
Πίνακας 32: Σύγκριση Ιδιοτήτων Τροφοδοσιών Gasoil/ LCO_cut και Gasoil/LCO_cut/WCO.....	133
Πίνακας 33: Λειτουργικές Παράμετροι Υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil και Συν-υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil/LCO_cut & Gasoil/LCO_cut/WCO	134
Πίνακας 34: Ιδιότητες των Υδρογονοεπεξεργασμένων Προϊόντων Gasoil/LCO_cut και Gasoil/LCO_cut/WCO στις 3 Θερμοκρασίες.....	135
Πίνακας 35: Ιδιότητες των Υδρογονοεπεξεργασμένων Προϊόντων Gasoil/LCO_cut και των Μιγμάτων Υδρογονοεπεξεργασμένου (HDT) Gasoil & Υδρογονοεπεξεργασμένου (HDT) LCO_cut στις 3 Θερμοκρασίες	148

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Σύγκριση υδρογονοαποθείωσης του LCO με του LCO/WCO.....	52
Διάγραμμα 2: Σύγκριση της υδρογονοαπαζώτωσης με την υδρογονοαποθείωση κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO.....	53
Διάγραμμα 3: Σύγκριση της υδρογονοαπαζώτωσης με την υδρογονοαποθείωση κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO.....	53
Διάγραμμα 4: Σύγκριση πυκνότητας υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO/WCO	55
Διάγραμμα 5: Δείκτης διάθλασης των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO/WCO	56
Διάγραμμα 6: Περιεκτικότητα αρωματικών ενώσεων των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO/WCO	57
Διάγραμμα 7: Αριθμός κετανίου των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO/WCO	58
Διάγραμμα 8: Σημείο θόλωσης και σημείο ροής των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO/WCO	59
Διάγραμμα 9: CFPP των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO/WCO	59
Διάγραμμα 10: Κατανάλωση υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO και LCO/WCO στις 3 θερμοκρασίες	61
Διάγραμμα 11: Λόγος C/H των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO/WCO	62
Διάγραμμα 12: Παραγωγή μεθανίου κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO και τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO.....	63
Διάγραμμα 13. Παραγωγή προπανίου κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO και κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO.....	65
Διάγραμμα 14: Αποτελεσματικότητα του NiMo καταλύτη συναρτήσεως του χρόνου..	66
Διάγραμμα 15: Σύγκριση υδρογονοαποθείωσης του LCO και του LCO_cut.....	73
Διάγραμμα 16: Σύγκριση της υδρογονοαπαζώτωσης με την υδρογονοαποθείωση κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO.....	74
Διάγραμμα 17: Σύγκριση της υδρογονοαπαζώτωσης με την υδρογονοαποθείωση κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut.....	75

Διάγραμμα 18: Σύγκριση πυκνότητας των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO_cut	76
Διάγραμμα 19: Περιεκτικότητα αρωματικών ενώσεων των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO_cut.....	77
Διάγραμμα 20: Σύγκριση αριθμού κετανίου των προϊόντων του LCO και των προϊόντων του LCO_cut	78
Διάγραμμα 21: Σημείο θόλωσης και σημείο ροής των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO_cut.....	79
Διάγραμμα 22: CFPP των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO_cut	79
Διάγραμμα 23: Κατανάλωση υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία του LCO και LCO_cut	80
Διάγραμμα 24: Λόγος C/H των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO_cut.....	81
Διάγραμμα 25: Παραγωγή μεθανίου κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO και LCO_cut.....	82
Διάγραμμα 26: Παραγωγή προπανίου κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO και κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO.....	83
Διάγραμμα 27: Ποσοστό απενεργοποίησης καταλύτη κατά τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας LCO και LCO_cut	84
Διάγραμμα 28: Ποσοστό ανάμιξης του υδρογονοεπεξεργασμένου LCO και LCO_cut στο ντήζελ.....	87
Διάγραμμα 29: Υδρογονοαποθείωση LCO_cut με LCO_cut/WCO	91
Διάγραμμα 30: Σύγκριση της υδρογονοαπαζώτωσης με την υδρογονοαποθείωση κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut.....	92
Διάγραμμα 31: Σύγκριση της υδρογονοαπαζώτωσης με την υδρογονοαποθείωση κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut/WCO.....	92
Διάγραμμα 32: Σύγκριση πυκνότητας υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO_cut και LCO_cut/WCO	93
Διάγραμμα 33: Περιεκτικότητα αρωματικών ενώσεων των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO_cut και LCO_cut/WCO	94
Διάγραμμα 34: Αριθμός κετανίου των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO_cut και LCO_cut/WCO	95

Διάγραμμα 35: Σημείο θόλωσης και σημείο ροής των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO_cut και LCO_cut/WCO	96
Διάγραμμα 36: CFPP των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO_cut και LCO_cut/WCO	96
Διάγραμμα 37: Κατανάλωση υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut και LCO_cut/WCO στις 3 θερμοκρασίες	97
Διάγραμμα 38: Λόγος C/H των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO_cut και LCO_cut/WCO	98
Διάγραμμα 39: Παραγωγή μεθανίου κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut και τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut/WCO	99
Διάγραμμα 40: Παραγωγή προπανίου κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut και κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut/WCO	100
Διάγραμμα 41: Ποσοστό απενεργοποίησης καταλύτη κατά τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut και συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut/WCO.	101
Διάγραμμα 42: Σύγκριση της υδρογονοαποθείωσης του LCO/WCO και του LCO_cut/WCO	104
Διάγραμμα 43: Σύγκριση της υδρογονοαπαζώτωσης με την υδρογονοαποθείωση κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO	105
Διάγραμμα 44: Σύγκριση της υδρογονοαπαζώτωσης με την υδρογονοαποθείωση κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut/WCO	106
Διάγραμμα 45: Σύγκριση πυκνότητας υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO/WCO	107
Διάγραμμα 46: Περιεκτικότητα αρωματικών ενώσεων των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO/WCO και LCO_cut/WCO.....	108
Διάγραμμα 47: Αριθμός κετανίου των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO/WCO και LCO_cut/WCO.....	109
Διάγραμμα 48: Σημείο θόλωσης και σημείο ροής των συν-υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO/WCO και LCO_cut/WCO.....	110
Διάγραμμα 49: CFPP των συν-υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO/WCO και LCO_cut/WCO	110
Διάγραμμα 50: Κατανάλωση υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO και LCO_cut/WCO στις 3 θερμοκρασίες	112
Διάγραμμα 51: Λόγος C/H των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO/WCO και LCO_cut/WCO	113

Διάγραμμα 52: Παραγωγή μεθανίου κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO και κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut/WCO.....	114
Διάγραμμα 53: Παραγωγή προπανίου κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO και κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut/WCO.....	115
Διάγραμμα 54: Ποσοστό απενεργοποίησης καταλύτη κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO και LCO_cut/WCO.....	116
Διάγραμμα 55: Σύγκριση της υδρογονοαποθείωσης του Gasoil με το Gasoil/LCO_cut	121
Διάγραμμα 56: Σύγκριση της υδρογονοαπαζώτωσης με την υδρογονοαποθείωση κατά την υδρογονοεπεξεργασία Gasoil	122
Διάγραμμα 57: Σύγκριση της υδρογονοαπαζώτωσης με την υδρογονοαποθείωση κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία Gasoil/ LCO_cut.....	123
Διάγραμμα 58: Σύγκριση πυκνότητας υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil και Gasoil/LCO_cut.....	124
Διάγραμμα 59: Περιεκτικότητα αρωματικών ενώσεων των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil και Gasoil/LCO_cut.....	125
Διάγραμμα 60: Αριθμός κετανίου των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil και Gasoil/LCO_cut.....	126
Διάγραμμα 61: Σημείο θόλωσης και σημείο ροής των προϊόντων υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil και συν-υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil/LCO_cut	127
Διάγραμμα 62: CFPP τροφοδοσιών και τελικών υγρών προϊόντων υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil και συν-υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil/LCO_cut	127
Διάγραμμα 63: Κατανάλωση υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία Gasoil και Gasoil/LCO_cut στις 3 θερμοκρασίες	128
Διάγραμμα 64: Λόγος C/H των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil και Gasoil/LCO_cut	129
Διάγραμμα 65: Παραγωγή μεθανίου κατά την υδρογονοεπεξεργασία Gasoil και κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία Gasoil/LCO_cut.....	130
Διάγραμμα 66: Παραγωγή προπανίου κατά την υδρογονοεπεξεργασία Gasoil και κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία Gasoil/LCO_cut.....	130
Διάγραμμα 67: Σύγκριση της υδρογονοαποθείωσης του Gasoil/LCO_cut με το Gasoil/LCO_cut/WCO.....	137
Διάγραμμα 68: Σύγκριση της υδρογονοαπαζώτωσης με την υδρογονοαποθείωση κατά την υδρογονοεπεξεργασία Gasoil/LCO_cut	137

Διάγραμμα 69: Σύγκριση της υδρογονοαπαζώτωσης με την υδρογονοαποθείωση κατά την υδρογονοεπεξεργασία Gasoil/LCO_cut/WCO.....	138
Διάγραμμα 70: Σύγκριση πυκνότητας υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil/LCO_cut και Gasoil/LCO_cut/WCO	139
Διάγραμμα 71: Περιεκτικότητα αρωματικών ενώσεων των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil/LCO_cut και Gasoil/LCO_cut/WCO	140
Διάγραμμα 72: Αριθμός κετανίου των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil/LCO_cut και Gasoil/LCO_cut/WCO	141
Διάγραμμα 73: Σημείο θόλωσης και σημείο ροής τη συν-υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil/LCO_cut και Gasoil/LCO_cut/WCO	142
Διάγραμμα 74: Κατανάλωση υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία Gasoil/LCO_cut και Gasoil/LCO_cut/WCO στις 3 θερμοκρασίες	143
Διάγραμμα 75: Λόγος C/H των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil/LCO_cut και Gasoil/LCO_cut/WCO	144
Διάγραμμα 76: Παραγωγή μεθανίου κατά την υδρογονοεπεξεργασία Gasoil/LCO_cut και κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία Gasoil/LCO_cut/WCO	145
Διάγραμμα 77: Παραγωγή προπανίου κατά την υδρογονοεπεξεργασία Gasoil και κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία Gasoil/LCO_cut.....	146
Διάγραμμα 78: Σύγκριση της περιεκτικότητα σε θείο των συν-υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil/LCO_cut με τα αναμεμιγμένα προϊόντα υδρογονοεπεξεργασμένου Gasoil και υδρογονοεπεξεργασμένου LCO_cut	149
Διάγραμμα 79: Σύγκριση πυκνότητας των συν-υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil/LCO_cut με τα αναμεμιγμένα προϊόντα υδρογονοεπεξεργασμένου Gasoil και υδρογονοεπεξεργασμένου LCO_cut.....	150
Διάγραμμα 80: Περιεκτικότητα αρωματικών ενώσεων των συν-υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil/LCO_cut με τα αναμεμιγμένα προϊόντα υδρογονοεπεξεργασμένου Gasoil και υδρογονοεπεξεργασμένου LCO_cut	151
Διάγραμμα 81: Αριθμός Κετανίου των συν-υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil/LCO_cut με τα αναμεμιγμένα προϊόντα υδρογονοεπεξεργασμένου Gasoil και υδρογονοεπεξεργασμένου LCO_cut.....	152
Διάγραμμα 82: Σημείο θόλωσης και σημείο ροής των συν-υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil/LCO_cut με τα αναμεμιγμένα προϊόντα υδρογονοεπεξεργασμένου Gasoil και υδρογονοεπεξεργασμένου LCO_cut	153

Διάγραμμα 83: CFPP των συν-υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil/LCO_cut με τα αναμεμιγμένα προϊόντα υδρογονοεπεξεργασμένου Gasoil και υδρογονοεπεξεργασμένου LCO_cut..... 153

Διάγραμμα 84: Σύγκριση λόγου C/H των συν-υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil/LCO_cut με τα αναμεμιγμένα προϊόντα υδρογονοεπεξεργασμένου Gasoil και υδρογονοεπεξεργασμένου LCO_cut..... 154

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Ποσοστό Παραγωγής Ντήζελ στο Διυλιστήριο ανά Έτος [16]	7
Εικόνα 2: Μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας VB01	35
Εικόνα 3: Μονάδα Απόσταξης Κενού HyDis.....	38

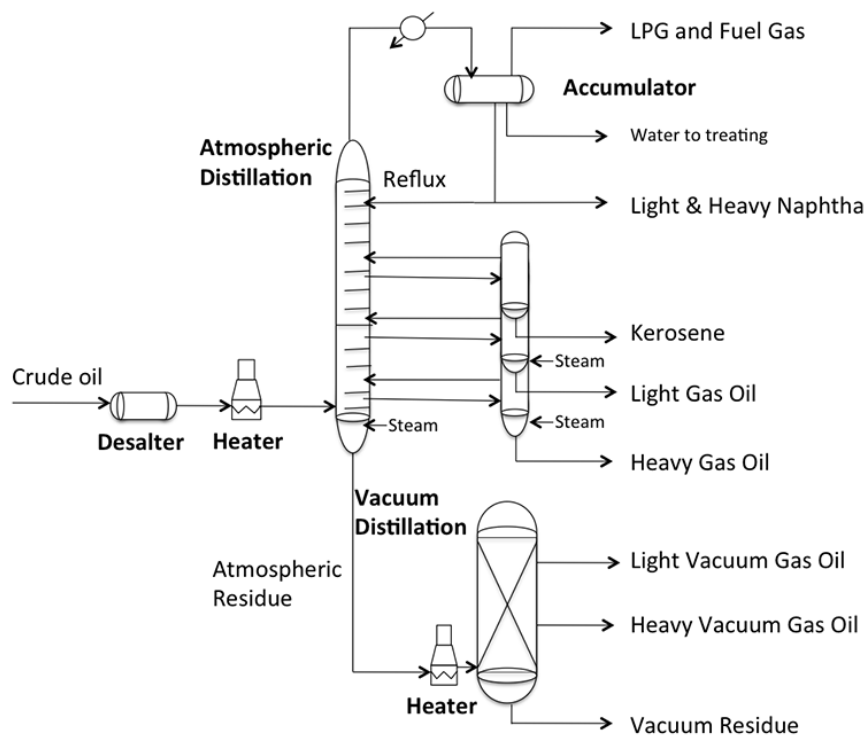
Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Τα Κύρια Προϊόντα Κλασμάτωσης ενός Δυλιστηρίου	1
Σχήμα 2: Κατηγορίες Υδρογονανθράκων του Αργού Πετρελαίου	2
Σχήμα 3: Διάγραμμα Ροής Μονάδας Υδρογονοεπεξεργασίας	11
Σχήμα 4: Διάγραμμα Ροής Καταλυτικής Πυρόλυσης	17
Σχήμα 5: Γενικός Συντακτικός Τύπος ενός Τριγλυκεριδίου	24
Σχήμα 6: Αντιδράσεις Υδρογονοεπεξεργασίας των Λιπαρών Οξέων.....	26
Σχήμα 7: Διάγραμμα Ροής Υδρογονοεπεξεργασίας VB01.....	36
Σχήμα 8: Διάγραμμα Ροής Απόσταξης HyDis	39

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Αργό Πετρέλαιο και Πετρελαϊκά Κλάσματα

Η κύρια δραστηριότητα του διυλιστηρίου είναι η επεξεργασία και η διύλιση του αργού πετρελαίου σε χρήσιμα προϊόντα όπως είναι το υγραέριο, η νάφθα, η βενζίνη, η κηροζίνη, το ντήζελ, τα λιπαντικά, η άσφαλτος κ.α. [1][2] Η διύλιση του αργού πετρελαίου είναι ένα σύνολο διεργασιών το οποίο περιλαμβάνει φυσικούς διαχωρισμούς που βασίζονται στην κλασματική απόσταξη (με βάση το σημείο βρασμού των διαφόρων συστατικών), σε αναμίξεις αλλά και σε χημικές μετατροπές των μορίων των συστατικών του σε άλλα. Η πολυπλοκότητα μετατροπής του αργού πετρελαίου σε χρήσιμα προϊόντα χαρακτηρίζει ένα διυλιστήριο οπότε δεν είναι εύκολο να απεικονιστεί σε ένα διάγραμμα ροής το σύνολο των διεργασιών και των δραστηριοτήτων που επιτελούνται σε ένα διυλιστήριο. [3] Παρ' όλ' αυτά στο Σχήμα 1 απεικονίζεται ένα απλοποιημένο διάγραμμα στο οποίο φαίνονται τα κύρια προϊόντα κλασμάτωσης ενός διυλιστηρίου. [4]

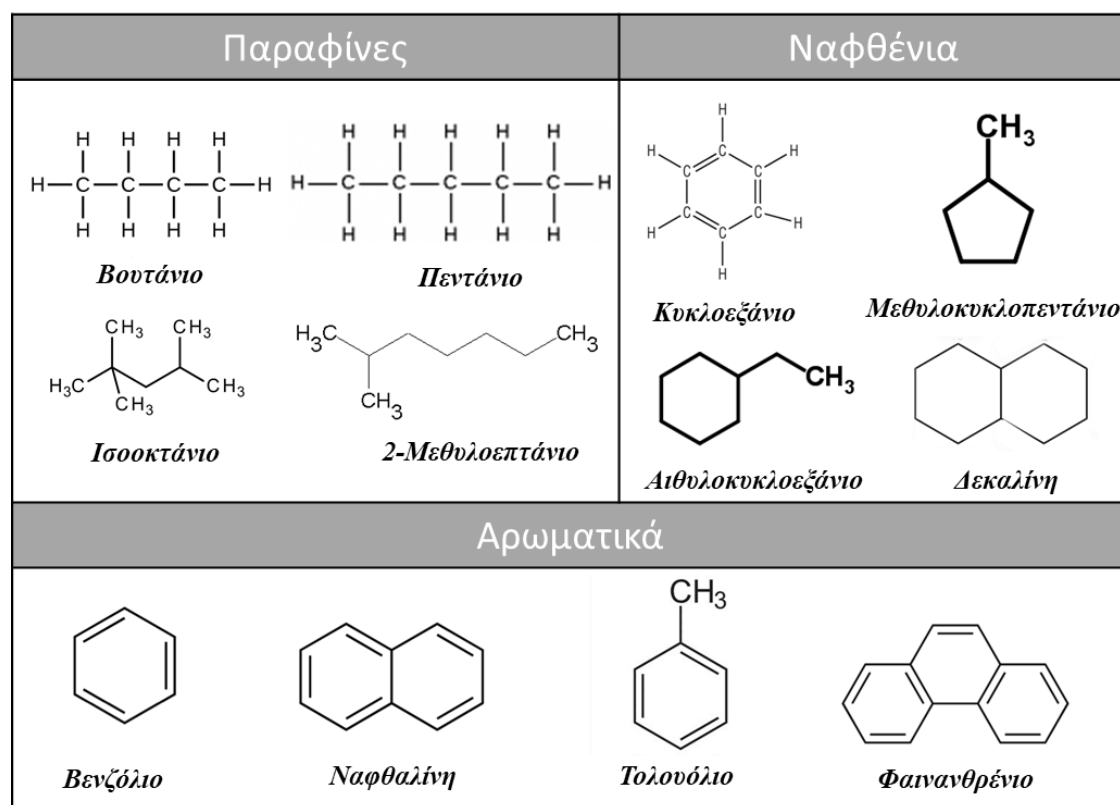


Σχήμα 1: Τα Κύρια Προϊόντα Κλασμάτωσης ενός Διυλιστηρίου

1.1.1 Σύσταση Υδρογονανθράκων Αργού Πετρελαίου

Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του αργού πετρελαίου είναι η μοναδικότητα του, καθώς η σύσταση του εξαρτάται από την προέλευση του [5] και χαρακτηρίζεται από ένα σύνθετο μίγμα υδρογονανθράκων, το μέγεθος των οποίων κυμαίνεται από το απλούστερο μόριο του CH₄ (μεθάνιο) έως και σε μεγάλα πολύπλοκα μόρια που περιέχουν περισσότερα από 50 άτομα άνθρακα. [6]

Οι υδρογονάνθρακες παρουσιάζονται στο πετρέλαιο κυρίως με τη μορφή αλκανίων (ή παραφινών) και κυκλοαλκανίων (ή ναφθενίων). [7] Οι υδρογονάνθρακες του πετρελαίου συναντώνται επίσης και στη μορφή αρωματικών ενώσεων, είτε σε απλή δομή (βενζόλιο), είτε σε συμπυκνωμένη πολυπυρηνική δομή είτε σε σύστημα αρωματικών δακτυλίων με διάφορες πλευρικές παραφινικές. [7] Στη συνέχεια, παρατίθεται μία ενδεικτική ομαδοποίηση της χημικής δομής των τυπικών ενώσεων υδρογονανθράκων που συναντώνται στο ακατέργαστο πετρέλαιο. [6][8][9]



Σχήμα 2: Κατηγορίες Υδρογονανθράκων του Αργού Πετρελαίου

1.1.2 Σύσταση Ετεροατόμων Αργού Πετρελαίου

Στο πετρέλαιο πέρα από τους υδρογονάνθρακες περιλαμβάνονται και κάποιες μη-υδρογονανθρακικές ενώσεις όπως είναι οι θειούχες, οι αζωτούχες, οι οξυγονούχες αλλά και κάποια μέταλλα. Ένα ενδεικτικό εύρος της σύστασης απεικονίζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1: Στοιχειακή Σύσταση Αργού Πετρελαίου

Στοιχείο	Περιεκτικότητα (%)
Άνθρακας	83-87
Υδρογόνο	10-14
Θείο	0.05-6
Άζωτο	0.1-2
Οξυγόνο	0.05-1.5
Μέταλλα	<0.1

Το ποσοστό των υδρογονανθράκων, του θείου, του αζώτου, του οξυγόνου και των μετάλλων εξαρτάται από την προέλευση του αργού πετρελαίου. Το θείο, το άζωτο, το οξυγόνο, τα οποία χαρακτηρίζονται ως ετεροάτομα αλλά και τα μέταλλα, είναι ανεπιθύμητες ενώσεις καθώς επηρεάζουν αρνητικά την ποιότητα των τελικών πετρελαϊκών κλασμάτων που παράγονται και είναι διαθέσιμα προς εκμετάλλευση. Πιο συγκεκριμένα, οι ενώσεις αυτές είναι διαβρωτικές για τον εξοπλισμό του διυλιστηρίου, δηλητηριώδεις για τους καταλύτες και συμβάλλουν στην ατμοσφαιρική ρύπανση λόγω του σχηματισμού διοξειδίου και τριοξειδίου του θείου και οξειδίων του αζώτου. Για τους παραπάνω λόγους η απομάκρυνση των συγκεκριμένων ενώσεων κρίνεται απαραίτητη. [6][9]


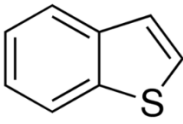
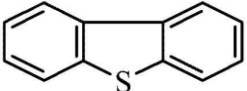
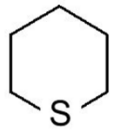
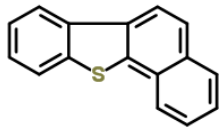
Στη συνέχεια, αναφέρονται ενδεικτικά κάποιες θειούχες, αζωτούχες και οξυγονούχες ενώσεις που συναντώνται στο πετρέλαιο:

Θειούχες ενώσεις

Το θείο που περιέχεται στο αργό πετρέλαιο συναντάται σε διάφορες μορφές: με τη στοιχειακή του μορφή, διαλυμένο με τη μορφή υδρόθειου (H_2S), με τη μορφή καρβονυλοσουλφιδίων (COS), σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις. Η πιο συνηθισμένη μορφή όμως είναι η ύπαρξη μορίων θείου στις ενώσεις των υδρογονανθράκων. Τέτοιες ενώσεις μπορεί να είναι είτε απλές όπως είναι οι μερκαπτάνες (θειόλες, σουλφίδια, πολυκυκλικά σουλφίδια), οι οποίες βρίσκονται

κυρίως στα ελαφριά κλάσματα πετρελαίου, είτε πιο πολύπλοκες όπως είναι τα θειοφαίνια, βενζοθειοφαίνια, διβενζοθειοφαίνια, ναφθοβενζοθειοφαίνια τα οποία απαντώνται στα βαριά κλάσματα πετρελαίου (Πίνακας 2). [9] Η χημική δομή και ο συντακτικός τύπος κάποιων αντιπροσωπευτικών θειούχων ενώσεων απεικονίζεται στον παρακάτω πίνακα. [10][11]

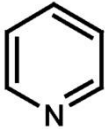
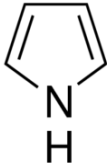
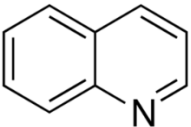
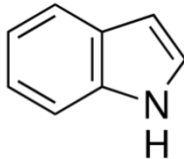
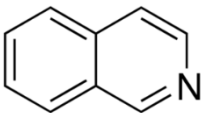
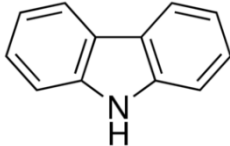
Πίνακας 2: Θειούχες Ενώσεις Αργού Πετρελαίου

<u>Ελαφριές Θειούχες Ενώσεις</u>		<u>Βαριές θειούχες Ενώσεις</u>	
Όνομασία	Χημικός Τύπος	Όνομασία	Χημικός Τύπος
Θειόλες	$R-SH$	Θειοφαίνιο	
Σουλφίδια	$R-S-R$	Βενζοθειοφαίνιο	
Δισουλφίδια	$R-S-S-R$	Διβενζοθειοφαίνιο	
Πολυκυκλικά Σουλφίδια		Ναφθοβενζοθειοφαίνια	

Αζωτούχες ενώσεις

Η περιεκτικότητα των αζωτούχων ενώσεων στο πετρέλαιο είναι πολύ χαμηλή ενώ ταξινομούνται σε δυο υποκατηγορίες. Η μία υποκατηγορία είναι οι πυριδίνες, βασικές αζωτούχες ενώσεις, στις οποίες το άτομο του αζώτου εμπεριέχεται σε μία εξαμελή αρωματική ένωση, ενώ η άλλη κατηγορία είναι οι πυρόλες, μη-βασικές αζωτούχες ενώσεις, στις οποίες το άτομο του αζώτου εμπεριέχεται σε μία πενταμελή αρωματική ένωση (Πίνακας 3). [9] Αξίζει να σημειωθεί ότι η υψηλότερη περιεκτικότητα αζώτου που απαντάται στο πετρέλαιο βρίσκεται στη μορφή πυρολών. [9]

Πίνακας 3: Αζωτούχες Ενώσεις Αργού Πετρελαίου [9]

<u>Βασικές Αζωτούχες Ενώσεις</u>		<u>Μη-Βασικές Αζωτούχες Ενώσεις</u>	
Όνομασία	Χημικός Τύπος	Όνομασία	Χημικός Τύπος
Πυριδίνη		Πυρόλη	
Κινολίνη		Ινδόλη	
Ισοκινολίνη		Καρβαζόλη	

Οξυγονούχες ενώσεις

Η περιεκτικότητα του αργού πετρελαίου σε οξυγονούχες ενώσεις είναι συνήθως χαμηλότερη του 2% m/m. Στην περίπτωση που το οξυγόνο βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση σημαίνει ότι το αργό πετρέλαιο έχει εκτεθεί στην ατμόσφαιρα. [9] Το οξυγόνο στο αργό πετρέλαιο συναντάται στη μορφή αλκοολών, αιθέρων, καρβοξυλικών οξέων, φαινολικών ενώσεων, κετόνων, εστέρων και ανυδριτών. [9] Πιο εκτενής αναφορά στις οξυγονούχες ενώσεις και στο τρόπο απομάκρυνσης αυτών γίνεται στο κεφάλαιο 1.5.5.2.

1.1.3 Βασικά Προϊόντα Αργού Πετρελαίου

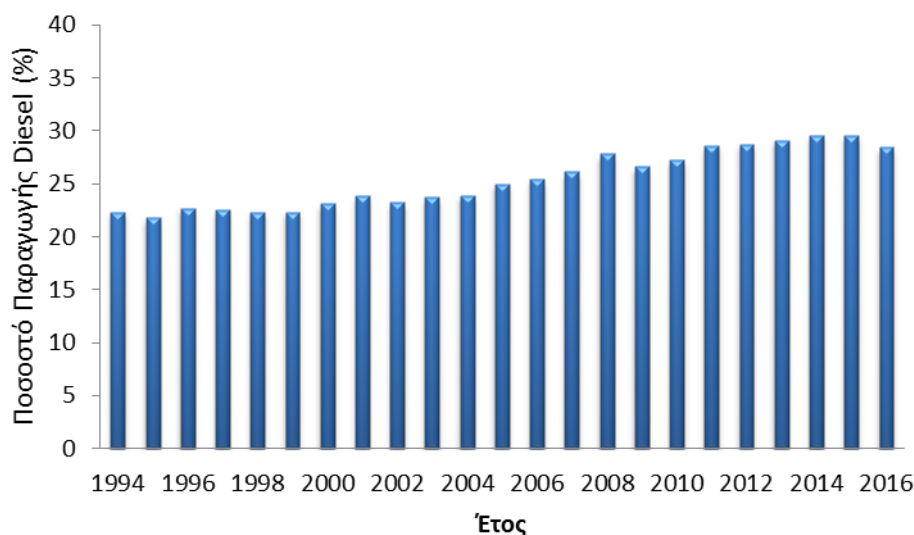
Το αργό πετρέλαιο μέσω της ατμοσφαιρική απόσταξης και της απόσταξης υπό κενό διαχωρίζεται σε διάφορα κλάσματα τα οποία οδηγούνται προς παραγωγή τελικών χρήσιμων προϊόντων. Στη συνέχεια παρατίθενται τα βασικά κλάσματα που προέρχονται από την ατμοσφαιρική απόσταξη και από την απόσταξη υπό κενό ενός διυλιστηρίου, καθώς και τα σημεία βρασμού τους, το εύρος ατόμων άνθρακα που περιέχουν και η χρήση για την οποία προορίζονται (Πίνακας 4).

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά και Χρήσεις Προϊόντων Απόσταξης Αργού Πετρελαίου
[8][12][13]

Προϊόν	Περιοχή βρασμού (°C)	Άτομα άνθρακα	Χρήσεις
Ελαφριά Αέρια	-90-0	C ₁ -C ₄	Καύσιμο διυλιστηρίου, πετροχημικά, υγραέρια
Ελαφριά Νάφθα	25-130	C ₅ -C ₇	Βενζίνη, διαλύτες
Βαριά Νάφθα	80-200	C ₆ -C ₁₀	Βενζίνη, διαλύτες, καύσιμα αεροπορίας
Κηροζίνη	150-250	C ₉ -C ₁₅	Καύσιμα αεροπορίας, διαλύτες
Ελαφρύ Gasoil	200-320	C ₁₃ -C ₁₈	Ντήζελ κίνησης, πετρέλαιο θέρμανσης
Βαρύ Gasoil	260-400	C ₁₆ -C ₂₅	Ντήζελ κίνησης, πετρέλαιο θέρμανσης
Gasoil Κενού	400-600	C ₂₂ -C ₄₀	Τροφοδοσία προς πυρόλυση, λιπαντικά
Ατμοσφαιρικό Υπόλειμμα	>400	C ₂₄ +	Μαζούτ, τροφοδοσία προς απόσταξη υπό κενό
Υπόλειμμα Κενού	>600	C ₄₀ +	Μαζούτ, άσφαλτος

1.2 Ντήζελ Κίνησης

Ένα από τα βασικότερα προϊόντα ενός διυλιστηρίου το οποίο και θα μελετηθεί στην παρούσα εργασία είναι το ντήζελ κίνησης. Η συνεχώς αυξανόμενη χρήση των ντηζελοκίνητων οχημάτων (Εικόνα 1) έχει οδηγήσει τα διυλιστήρια στη διερεύνηση νέων μεθόδων και τροφοδοσιών προκειμένου να ανταπεξέλθουν στις ανάγκες της αγοράς σε καύσιμο ντήζελ και στην τήρηση των αυστηρών περιορισμών που τίθενται από την Ευρωπαϊκή Ένωση και άλλους φορείς. Ουσιαστικά, ένα διυλιστήριο καλείται να μπορεί να καλύψει τις ενεργειακές ανάγκες της κοινωνίας σε ντήζελ κίνησης και ταυτόχρονα να υπακούει στους όλο και περισσότερο αυστηρούς περιβαλλοντικούς κανονισμούς όσον αφορά τις προδιαγραφές του καυσίμου αλλά και στην ενσωμάτωση του βιοντήζελ στο τελικό καύσιμο όπως προβλέπεται από τους αρμόδιους οργανισμούς. [14] [15]



Εικόνα 1: Ποσοστό Παραγωγής Ντίζελ στο Δωλιστήριο ανά Έτος [16]

Οι ιδιότητες των gasoil που προκύπτουν από την ατμοσφαιρική απόσταξη και αποτελούν την κύρια τροφοδοσία για την παραγωγή ντίζελ κίνησης διαφέρουν κάθε φορά καθώς εξαρτώνται από την προέλευση του αργού πετρελαίου, του οποίου η αναλογία των επιμέρους υδρογονανθράκων ποικίλει. [17] Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται ένα εύρος των βασικών ιδιοτήτων που συναντώνται στα gasoil.

Πίνακας 5: Βασικές Ιδιότητες του Gasoil

Ιδιότητα	Τιμή
Πυκνότητα στους 15°C	0.81-0.89
Θείο (mg/kg)	500-20000
Ιξώδες στους 40 °C (mm ² /s)	1.4-14
Εύρος Απόσταξης (°C)	160-400
Ποσοστό Πολυαρωματικών Ενώσεων (% m/m)	5-13

1.2.1 Προδιαγραφές για το Ντίζελ Κίνησης

Οι διάφοροι οργανισμοί προστασίας περιβάλλοντος θέτουν συνεχώς όλο και πιο αυστηρές προδιαγραφές για τα καύσιμα προκειμένου να μειώσουν την ατμοσφαιρική ρύπανση και να βελτιώσουν την ποιότητα τους. [16][18] Στη συνέχεια, παρατίθενται οι πιο σημαντικές ιδιότητες που θα πρέπει να πληροί το τελικό καύσιμο ντίζελ κίνησης με βάση το πρότυπο EN590 (Πίνακας 6) και ακολουθεί μια λεπτομερής περιγραφή της σπουδαιότητας της κάθε ιδιότητας του ντίζελ κίνησης. [19]

Πίνακας 6: Προδιαγραφές για το Ντήζελ Κίνησης [15][19][20]

Ιδιότητα	Όριο		Μέθοδος
	Ελάχιστο	Μέγιστο	
Πυκνότητα στους 15 °C (kg/m ³)	820	845	EN ISO 3675
Θείο (mg/kg)	-	10	EN ISO 20846
Περιεκτικότητα σε πολυαρωματικές ενώσεις (m/m)	-	8	EN 12916
Αριθμός Κετανίου	51	-	EN ISO 5165
Σημείο Ανάφλεξης	<55	-	EN ISO 2719
Περιεκτικότητα σε νερό (mg/kg)	-	200	EN ISO 12937
Ιξώδες στους 40 °C (mm ² /s)	2.000	4.500	EN ISO 3104
CFPP (°C)			EN 116
Καλοκαίρι		+5	
Χειμώνας		-5	
Χαρακτηριστικά απόσταξης			EN ISO 3405

Περιεκτικότητα σε θείο:

Ίσως η πιο σημαντική και η πιο δύσκολη στο να επιτευχθεί προδιαγραφή για το ντήζελ κίνησης είναι η ελάχιστη περιεκτικότητα σε θείο που επιτρέπεται να περιέχει. [21] Η ύπαρξη του θείου στο καύσιμο οδηγεί στο σχηματισμό διοξειδίου και τριοξειδίου του θείου κατά την καύση τα οποία συμβάλλουν στην ατμοσφαιρική ρύπανση. [6] Γι' αυτό το λόγο η ανάγκη να αφαιρεθεί από το τελικό καύσιμο είναι επιτακτική. Σύμφωνα με την παρούσα νομοθεσία το επιτρεπτό όριο περιεκτικότητας σε θείο για το ντήζελ κίνησης είναι 10 mg/kg, 15 mg/kg και 20 mg/kg στην Ευρώπη, στην Αμερική και στην Ασία [21][22] αντίστοιχα, ενώ το όριο αυτό προβλέπεται να μειωθεί ακόμα περισσότερο στο μέλλον δεδομένου ότι τα τελευταία είκοσι χρόνια παρατηρείται μία συνεχής πτώση της τιμής. [23]

Περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις:

Σύμφωνα με τις τελευταίες προδιαγραφές του ντήζελ κίνησης, η επιτρεπτή περιεκτικότητα σε πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες είναι το 8%. [19][22] Επίσης, από προηγούμενες έρευνες έχει αποδειχθεί ότι η ύπαρξη αρωματικών προκαλεί έντονη αναστολή στις αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης. [23] Πιο συγκεκριμένα, το ναφθαλένιο, η τετραλίνη, το χρυσένιο και το πυρένιο έχουν έντονη ανασταλτική δράση στις αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης (HDS) ενώ γενικά οι αρωματικές ενώσεις παρεμποδίζουν την υδρογονοαποθείωση του 4,6-δι-μεθυλο-

διβενζοθειοφαινίου (4,6-DMDBT) η οποία είναι μία ένωση που υπόκειται υδρογονοαποθείωση πολύ δύσκολα. [24][25]

Πυκνότητα: Η συγκεκριμένη ιδιότητα είναι πολύ σημαντική καθώς δηλώνει το ενεργειακό περιεχόμενο του καυσίμου και την οικονομία καυσίμου κατά την έγχυση στο ντηζελοκινητήρα. [26] Επίσης είναι μία χρήσιμη παράμετρος από την οποία εξάγονται συμπεράσματα για τη σύσταση και την ποιότητα του καυσίμου και εκτιμώνται άλλες ιδιότητες όπως το ιξώδες και η θερμική αγωγιμότητα. [8][27]

Αριθμός Κετανίου: Η ποιότητα ανάφλεξης του πετρελαίου ντήζελ, δηλαδή η ευκολία με την οποία αναφλέγεται μέσα στο θάλαμο καύσης, εκφράζεται με τον αριθμό κετανίου και είναι η πιο σημαντική ιδιότητα των καυσίμων ντήζελ, αφού επηρεάζει τη συμπεριφορά του κινητήρα και τις εκπομπές ρύπων. Αυξημένος αριθμός κετανίου έχει θετική επίδραση στην ψυχρή εκκίνηση του κινητήρα και βοηθά στη μείωση του θορύβου καύσης. [8] Επιπλέον, η αύξηση του αριθμού κετανίου οδηγεί σε μικρότερες εκπομπές οξειδίων του αζώτου και σωματιδίων, χωρίς όμως κάποια αυστηρή συσχέτιση, αφού αυτοί οι ρύποι φαίνεται ότι εξαρτώνται περισσότερο από τον κινητήρα. Η επίδραση του αριθμού κετανίου είναι πιο σημαντική για τις εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογονανθράκων. [28]

Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου (CFPP): Ορίζεται η θερμοκρασία κάτω από την οποία συγκεκριμένη ποσότητα καυσίμου ντήζελ δεν μπορεί να περάσει από ένα ψυχρό φίλτρο σε λιγότερο από συγκεκριμένο χρόνο. [29]

Σημείο Θόλωσης (Cloud Point): Είναι η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο παρουσιάζει κρυστάλλους παραφίνης για πρώτη φορά. Είναι σημαντική καθώς η δημιουργία κρυστάλλων παραφίνης φράζει τα φίλτρα που υπάρχουν στην είσοδο του κινητήρα. [3][26]

Σημείο Ροής (Pour Point): Το σημείο ροής εκφράζει τη θερμοκρασία στην οποία ο διαχωρισμός παραφίνης είναι τόσο έντονος που δεν επιτρέπει στο καύσιμο να είναι ρευστό, όταν ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες. [29]

Σημείο Ανάφλεξης: Το σημείο ανάφλεξης αποτελεί ένδειξη για τη θερμοκρασία κάτω από την οποία ένα προϊόν μπορεί να διακινηθεί χωρίς κίνδυνο να αναφλεγεί. Ουσιαστικά είναι η θερμοκρασία στην οποία πρέπει να θερμανθεί ένα πτητικό υγρό για

να παραγάγει ατμό, ο οποίος θα αναφλεχθεί όταν έλθει σε επαφή με γυμνή φλόγα ή σπινθήρα. [3]

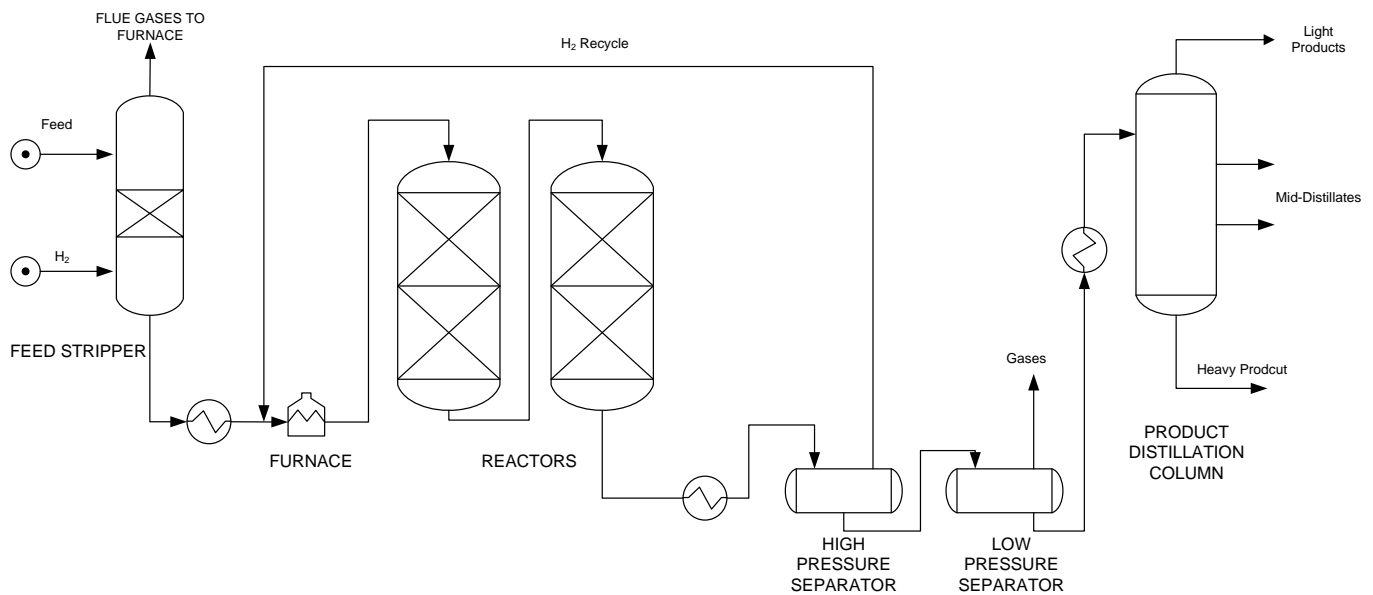
Ιξώδες: Όπως είναι γνωστό το ιξώδες εκφράζει την αντίσταση που προβάλλει ένα υγρό κατά τη ροή του. Όσον αφορά τα καύσιμα, μία τιμή του ιξώδους μεγαλύτερη ή μικρότερη από την προδιαγραφή μπορεί να προκαλέσει βλάβη στο νηζελοκινητήρα. [3][26][30]

1.3 Υδρογονοεπεξεργασία

Συγκρίνοντας τους παραπάνω πίνακες (Πίνακας 5 και Πίνακας 6), είναι εμφανές ότι το μίγμα gasoil που προκύπτει από την κλασματική απόσταξη και προορίζεται για τελικό καύσιμο ντήζελ απαιτεί αναβάθμιση προκειμένου να ικανοποιούνται οι παραπάνω προδιαγραφές. Μία τέτοια διεργασία αναβάθμισης η οποία οδηγεί στη βελτίωση των ιδιοτήτων των πετρελαϊκών κλασμάτων και θα εφαρμοστεί στη συγκεκριμένη μελέτη είναι η υδρογονοεπεξεργασία.

1.3.1 Τεχνολογία Υδρογονοεπεξεργασίας

Η υδρογονοεπεξεργασία είναι η πιο ευρέως διαδεδομένη τεχνολογία που εφαρμόζεται στα σύγχρονα διωλιστήρια καθώς υπάρχουν πάνω από 1300 μονάδες υδρογονοεπεξεργασίας σε 700 διωλιστήρια παγκοσμίως. [31] Ο κύριος στόχος της είναι η αναβάθμιση της ποιότητας των πετρελαϊκών κλασμάτων μειώνοντας την περιοχή βρασμού τους και απομακρύνοντας τα ανεπιθύμητα ετεροάτομα. [32] Η υδρογονοεπεξεργασία είναι μία καταλυτική διεργασία, η οποία λαμβάνει χώρα σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες και απαιτεί περίσσεια υδρογόνου. Οι συνθήκες λειτουργίας προσαρμόζονται στις ανάγκες κάθε τροφοδοσίας, η οποία μπορεί να είναι είτε συμβατικά πετρελαϊκά κλάσματα είτε μη πετρελαϊκά όπως υγρή υπολειμματική βιομάζα, φυτικά-ζωικά λίπη κ.α. Οι πιο γνωστοί συμβατικοί καταλύτες υδρογονοεπεξεργασίας που διατίθενται στο εμπόριο είναι ο CoMo (κοβαλτίου-μολυβδενίου) και ο NiMo (νικελίου-μολυβδενίου), οι οποίοι παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα στις αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης και υδρογονοαπαζώτωσης. [33]



Σχήμα 3: Διάγραμμα Ροής Μονάδας Υδρογονοεπεξεργασίας

1.3.2 Αντιδράσεις Υδρογονοεπεξεργασίας

Η υδρογονοεπεξεργασία περιλαμβάνει πολλές χημικές αντιδράσεις κατά τις οποίες το υδρογόνο αντικαθιστά τα ανεπιθύμητα ετεροάτομα (S, N, O). Οι κυριότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:

- Η υδρογονοαποθείωση, κατά την οποία το θείο υδρογονώνεται σε υδρόθειο
- Η υδρογονοαπαζώτωση, κατά την οποία το άζωτο υδρογονώνεται σε αμμωνία
- Η υδρογονο-αποοξυγόνωση (HDO), κατά την οποία το οξυγόνο υδρογονώνεται σε νερό και στη συνέχεια απομακρύνεται από το προϊόν με απογύμνωση ή απόσταξη
- Η υδρογονοαπομετάλλωση (HDM), κατά την οποία ίχνη μετάλλων απομακρύνονται με προσρόφιση στους καταλύτες
- Η μετατροπή των ολεφίνων σε παραφίνες και ναφθένια [20][34][35][36][37]

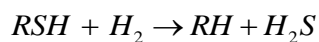
Λόγω των αυστηρών προδιαγραφών τα τελευταία είκοσι χρόνια έχει δοθεί μεγάλη προσοχή στην απομάκρυνση του θείου και για αυτό το λόγο πολλές φορές η υδρογονοεπεξεργασία ταυτίζεται με την υδρογονοαποθείωση, ενώ στην πραγματικότητα λαμβάνουν χώρα και άλλες χημικές αντιδράσεις. [38] Όπως αναφέρεται στην παράγραφο 1.1.2, το θείο περιέχεται στα κλάσματα πετρελαίου σε διάφορες μορφές ενώσεων. Μετά την αποθείωση το κύριο προϊόν που περιέχει θείο

είναι το αέριο υδρόθειο, το οποίο εύκολα διαχωρίζεται από το υγρό προϊόν μετά το στάδιο της στοιχειακής αντίδρασης. [9]

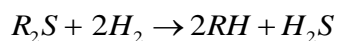
Κατά ανάλογο τρόπο με την αποθείωση, η απαζώτωση περιλαμβάνει αντιδράσεις του υδρογόνου με αμίνες, πυριδίνες και ινδόλες για σχηματισμό αμμωνίας. Ενδεικτικά αναφέρονται στη συνέχεια κάποια παραδείγματα αντιδράσεων υδρογονοαποθείωσης, υδρογονοαπαζώτωσης και υδρογονοαποοξυγόνωσης. [9][31][34][39][40][41]

Αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης:

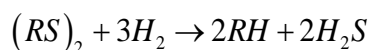
- Μερκαπτάνες



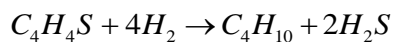
- Σουλφίδια



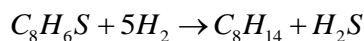
- Δισουλφίδια



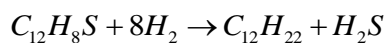
- Θειοφαίνιο



- Βενζοθειοφαίνιο

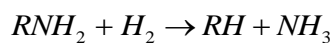


- Διβενζοθειοφαίνιο

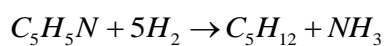


Αντιδράσεις υδρογονοαζώτωσης:

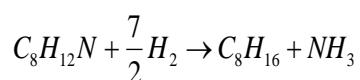
➤ Αμίνες



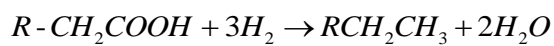
➤ Πυριδίνες



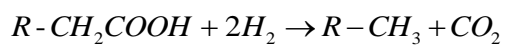
➤ Ινδόλες



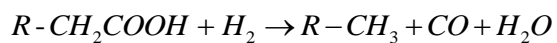
➤ Αντιδράσεις υδρογονοαποοξυγόνωσης



➤ Αντιδράσεις αποκαρβοξυλίωσης



➤ Αντιδράσεις αποκαρβονυλίωσης



1.3.3 Καταλύτες Υδρογονοεπεξεργασίας

Οι παραπάνω αντιδράσεις πραγματοποιούνται με τη βοήθεια καταλυτών. Οι καταλύτες υδρογονοεπεξεργασίας νάφθας και ντήζελ έχουν ως κύρια συστατικά ενεργά μέταλλα που εμποτίζονται σε αλούμινα με μεγάλη ειδική επιφάνεια. Όπως προαναφέρθηκε οι κυριότερες γνωστές κατηγορίες βιομηχανικών καταλυτών είναι Κοβαλτίου-Μολυβδαινίου (CoMo) και Νικελίου-Μολυβδαινίου (NiMo). Γενικά, οι καταλύτες CoMo είναι πλέον κατάλληλοι για αποθείωση, ενώ επιδεικνύουν χαμηλή ενεργότητα για την απομάκρυνση του αζώτου και του κορεσμού αρωματικών ενώσεων, ενώ οι καταλύτες NiMo συνίστανται για τις αντιδράσεις υδρογονοαπαζώτωσης. [42] Σύμφωνα με παλιότερη επιστημονική έρευνα ο καταλύτης NiMo ενδείκνυται για τη συν-υδρογονοεπεξεργασία πετρελαϊκών κλασμάτων με υγρή βιομάζα, ενώ για την υδρογονοεπεξεργασία πετρελαϊκών κλασμάτων έχει αποδειχθεί ότι ο καταλύτης CoMo είναι πιο κατάλληλος. [43][44]

1.3.4 Συνθήκες Λειτουργίας της Υδρογονοεπεξεργασίας

Οι λειτουργικές συνθήκες που επηρεάζουν τις αντιδράσεις της αποθείωσης, απαζώτωσης και τον κορεσμό ολεφίνων και αρωματικών είναι οι εξής:

➤ Θερμοκρασία αντίδρασης

Οι περισσότερες μονάδες υδρογονοεπεξεργασίας (βενζίνης, ντήζελ και gasoil) λειτουργούν στα όρια θερμοκρασίας 290-400 °C. Με τη βοήθεια γραφικών παραστάσεων είναι δυνατός ο υπολογισμός της απαιτούμενης θερμοκρασίας για να διατηρηθεί σταθερό το ποσοστό αποθείωσης της τροφοδοσίας καθώς αλλάζει ο ρυθμός ροής της τροφοδοσίας ή η ενεργότητα του καταλύτη. [45][46]

➤ Πίεση

Η μερική πίεση του υδρογόνου και του υδροθείου επηρεάζουν σημαντικά τις αντιδράσεις αποθείωσης. Οι τελευταίες είναι πρώτης τάξης όσον αφορά τη μερική πίεση του υδρογόνου και επιβραδύνονται από τη μερική πίεση του υδροθείου. [45]

➤ Ταχύτητα χώρου

Η ταχύτητα χώρου (Liquid Hourly Space Velocity , LHSV) ορίζεται ως ο λόγος του ρυθμού ροής της υγρής τροφοδοσίας σε μονάδες μάζας ανά μονάδα χρόνου (kg/h) και ανά μονάδα μάζας καταλύτη (kg), (kg/ h/ kg). Το αντίστροφο της ταχύτητας χώρου είναι ανάλογο με το χρόνο παραμονής της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα. [47]

➤ Καταλύτης

Η απενεργοποίηση του καταλύτη επίσης επηρεάζεται σημαντικά από τη μερική πίεση του υδρογόνου. Ο ρυθμός απενεργοποίησης είναι αντιστρόφως ανάλογος με τη μερική πίεση του υδρογόνου και το ρυθμό ροής του υδρογόνου. [48]

➤ Ενώσεις Θείου

Αύξηση του ποσοστού θείου στην τροφοδοσία επηρεάζει αρνητικά την αποθείωση της για δύο λόγους:

- Υπάρχουν περισσότερα μόρια θείου που πρέπει να απομακρυνθούν
- Αυξάνεται η συγκέντρωση του υδροθείου στην αέρια φάση και αυτό συμβάλλει στην επιβράδυνση του ρυθμού αποθείωσης της τροφοδοσίας [24][49]

➤ Ροή υδρογόνου

Με την αύξηση της ροής του υδρογόνου αυξάνεται και η αποθείωση της τροφοδοσίας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αποθείωση είναι ανάλογη της μερικής πίεσης του υδρογόνου. Επιπλέον όμως, με σταθερό ρυθμό τροφοδοσίας η αύξηση της ροής του υδρογόνου συμβάλλει στην εξάτμιση ενός μεγάλου μέρους της τροφοδοσίας. [50]

1.4 Gasoil Καταλυτικής Πυρόλυσης (LCO)

1.4.1 Αναβάθμιση Υποβαθμισμένων Πετρελαϊκών Κλασμάτων

Η περιορισμένη διαθεσιμότητα των αεριελαίων (Gasoil) τα οποία προκύπτουν από την κλασματική απόσταξη και η συνεχώς αυξανόμενη ανάγκη σε ντήζελ κίνησης έχει οδηγήσει την πετρελαϊκή βιομηχανία στη διερεύνηση νέων τροφοδοσιών κατάλληλων για την παραγωγή του καυσίμου. [51][52][53] Τέτοιες τροφοδοσίες μπορεί να είναι κάποια υποβαθμισμένα κλάσματα τα οποία παράγονται ήδη στο διωλιστήριο αλλά λόγω κάποιων αρνητικών ιδιοτήτων τους δεν μπορούν να αξιοποιηθούν ως χρήσιμα προϊόντα. Μία τέτοια τροφοδοσία η οποία μπορεί να είναι ένας ενδιαφέρων υποκαταστάτης του ντήζελ είναι το gasoil καταλυτικής πυρόλυσης ή Light Cycle Oil (LCO), [54] του οποίου η περιοχή ζέσεως και το ιξώδες του βρίσκονται στο εύρος του ντήζελ γεγονός που ελκύει το ενδιαφέρον της βιομηχανίας προς επεξεργασία αυτού για παραγωγή καυσίμου καλύτερης ποιότητας. [51]

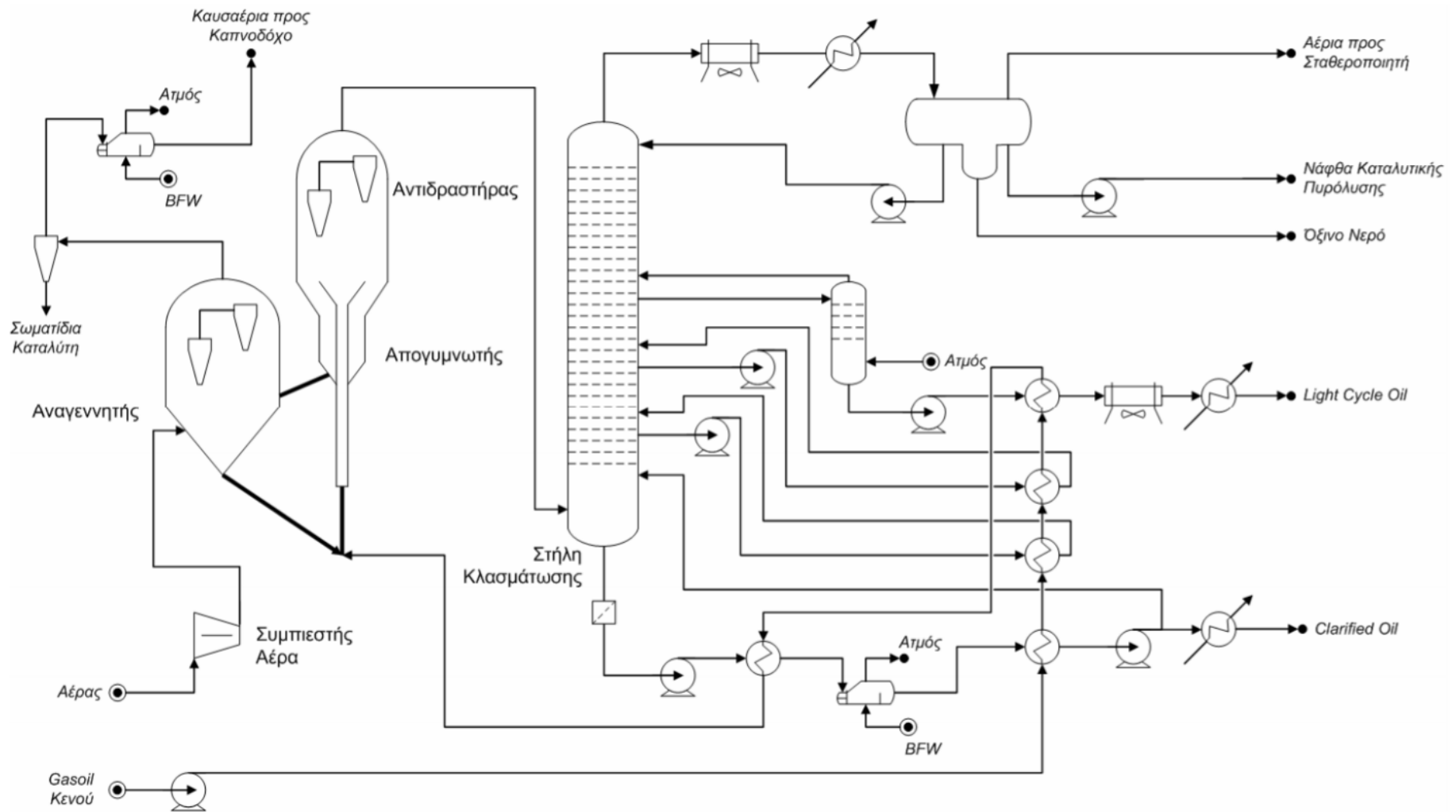
1.4.2 Γενικά Χαρακτηριστικά LCO

Το LCO αποτελεί ένα από τα βασικότερα προϊόντα της καταλυτικής πυρόλυσης (FCC) καθώς αποτελεί το 25% των συνολικών προϊόντων της FCC και το 5% των συνολικών προϊόντων του διωλιστηρίου. [55]

Η καταλυτική πυρόλυση είναι η πιο σημαντική και η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη διεργασία για τη μετατροπή βαρέων συστατικών σε βενζίνη και άλλα ελαφρά κλάσματα. Κατά τη διεργασία καταλυτικής πυρόλυσης ρευστοστερεάς κλίνης (FCC) τα βαριά κλάσματα πετρελαίου πυρολύονται και διασπώνται με τη βοήθεια ενός καταλύτη σε αντιδραστήρα ρευστοστερεάς καταλυτικής κλίνης σε υψηλές θερμοκρασίες (500-530 °C) προς ελαφρύτερα προϊόντα όπως αέριους υδρογονάνθρακες (C1-C4), βενζίνη και ντήζελ, αφήνοντας και υπόλειμμα κωκ. Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται βρίσκεται σε μορφή πολύ μικρών σωματιδίων (μέσης διαμέτρου 70 μm περίπου) και συμπεριφέρεται ως ρευστό όταν αναμιχθεί με αέριο ρεύμα (ατμοί). Τη βασική τροφοδοσία στη διεργασία καταλυτικής πυρόλυσης αποτελούν κυρίως τα μέσα αποστάγματα όπως είναι το gasoil απόσταξης υπό κενό (Vacuum Gasoil) είτε το gasoil ατμοσφαιρικής απόσταξης (Atmospheric Gasoil).

Τα κύρια μέρη της μονάδας FCC είναι ο αντιδραστήρας, ο αναγεννητής του καταλύτη, ο απογυμνωτής και η στήλη κλασμάτωσης/διαχωρισμού των προϊόντων. Η φρέσκια τροφοδοσία και το ρεύμα ανακυκλοφορίας προθερμαίνονται σε εναλλάκτες θερμότητας ή σε φούρνο και εισέρχονται στη μονάδα στη βάση του ανυψωτή όπου αναμιγνύονται με το θερμό αναγεννημένο καταλύτη. Η θερμότητα του καταλύτη εξατμίζει την τροφοδοσία και τη φτάνει μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία αντίδρασης. Το μίγμα καταλύτη και ατμών υδρογονανθράκων μεταφέρεται μέσω του ανυψωτή στον αντιδραστήρα. Οι αντιδράσεις πυρόλυσης ξεκινούν όταν η τροφοδοσία έρθει σε επαφή με το θερμό καταλύτη στον ανυψωτή και συνεχίζουν μέχρι να διαχωριστούν οι ατμοί από τον καταλύτη στον αντιδραστήρα. Οι ατμοί υδρογονανθράκων οδηγούνται στη στήλη κλασμάτωσης για διαχωρισμό των αερίων από τα υγρά προϊόντα. [7][12]

Οι κύριες κατηγορίες αντιδράσεων που καταλύονται παρουσία ζεόλιθων είναι αντιδράσεις διάσπασης, ισομερισμού και μεταφοράς υδρογόνου. Ο μηχανισμός διάσπασης για όλους τους τύπους υδρογονανθράκων (παραφίνες, ναφθένια, αρωματικά) είναι ο ίδιος, εντούτοις η έκταση και οι ταχύτητες των αντιδράσεων διαφέρουν σημαντικά. Οι συνήθεις συνθήκες λειτουργίας μιας μονάδας καταλυτικής πυρόλυσης είναι για τη θερμοκρασία μεταξύ 480-540 °C, ενώ η πίεση δεν ξεπερνά τα 137-207 kPa. [7][12]



Σχήμα 4: Διάγραμμα Ροής Καταλυτικής Πυρόλυσης

1.4.3 Αναβάθμιση LCO

Ο κύριος λόγος που το LCO έχει ελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για τη μετατροπή αυτού σε ντήζελ κίνησης είναι το ότι η περιοχή ζέσεως του βρίσκεται στο εύρος του ντήζελ. Παρόλα αυτά η αναβάθμισή του παρουσιάζει ιδιαίτερες προκλήσεις λόγω του υψηλού ποσοστού θειούχων και αρωματικών ενώσεων, καθώς και του χαμηλού αριθμού κετανίου. [56][57] Μέχρι τώρα, το LCO χρησιμοποιούνταν συνήθως για την παραγωγή μαζούτ ή ως πετρέλαιο θέρμανσης χαμηλής αξίας, καθώς είναι ένα ρεύμα πλούσιο σε πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες και αρωματικές θειούχες και αζωτούχες ενώσεις. [55] Εναλλακτικά, η χρήση του LCO περιορίζεται στην προσθήκη αυτού σε βαριές τροφοδοσίες, προκειμένου να μειωθεί η υψηλή τιμή του ιξώδους τους ή στη μετατροπή του σε νάφθα και άλλα ελαφρά προϊόντα μέσω υδρογονοδιάσπασης υψηλής πίεσης. [58][59]

Όπως προαναφέρθηκε, το LCO παρουσιάζει κάποιες αρνητικές ιδιότητες οι οποίες αποτελούν εμπόδιο στη χρήση αυτού ως καύσιμο ντήζελ κίνησης. Τα κυριότερα προβλήματα που παρουσιάζει είναι η υψηλή περιεκτικότητα σε θείο (έως 3% m/m), ο χαμηλός αριθμός κετανίου (15-25) και το υψηλό ποσοστό αρωματικών (50-80% m/m). Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι βασικές ιδιότητες του LCO συγκριτικά με τις προδιαγραφές του ντήζελ προκειμένου να γίνει πιο εύκολα αντιληπτή η απόκλιση των ιδιοτήτων που υπάρχει μεταξύ των δύο κλασμάτων. [55][60][61][62] Στη συνέχεια παρουσιάζεται μία ενδεικτική στοιχειακή σύσταση του LCO όσον αφορά τον άνθρακα, το υδρογόνο, το θείο και τα αρωματικά (Πίνακας 8). [55][63]

Πίνακας 7: Σύγκριση Ιδιοτήτων LCO και Ντήζελ

Ιδιότητα	LCO	Ντήζελ
Πυκνότητα (g/ml)	0.90-0.96	0.82-0.845
Περιεκτικότητα σε Θείο (% m/m)	0.10-3	0.001
Περιεκτικότητα σε Αρωματικά (% m/m)	50-80	<11
Σημείο Αυτανάφλεξης (°C)	>260	210
Κινηματικό Ιξώδες (cSt) στους 40 °C	3-3.6	2-4.5
Αριθμός Κετανίου	15-25	51
Σημείο Ανάφλεξης (°C)	61	55-65.5
Μοριακό Βάρος	188	178

Πίνακας 8: Τυπική Στοιχειακή Σύσταση LCO

Ένωση	Περιεκτικότητα (% m/m)
C	87.8
H	11.16
S	0.10
Αρωματικά	60-70

Από τη σύγκριση των δυο κλασμάτων (βλ. Πίνακας 7) είναι εμφανές ότι το LCO πρέπει να υποστεί επεξεργασία έτσι ώστε να πληροί τις προδιαγραφές του ντήζελ και να αποτελέσει έναν πιθανό υποκαταστάτη αυτού είτε αυτούσιο είτε σε ανάμιξη.

1.4.4 Υδρογονοαποθείωση LCO

Παρόλο που το συνολικό ποσοστό θείου στο LCO μπορεί να είναι της ίδιας ή και χαμηλότερης τάξης σε σχέση με το gasoil, η υδρογονοαποθείωση του LCO θεωρείται ιδιαίτερα πολύπλοκη διαδικασία λόγω του υψηλού ποσοστού διβενζοθειοφαινίου (DBT), 4-μεθυλο-διβενζοθειοφαινίου (4-MDBT) και 4,6-δι-μεθυλο-διβενζοθειοφαινίου (4,6-DMDBT) που υπάρχουν στο LCO, τα οποία είναι ιδιαίτερα δύσκολα να απομακρυνθούν. [64][65] Ιδιαίτερα τα διβενζοθειοφαινία με υποκαταστάτες στις θέσεις 4 ή/και 6 αποτελούν τις πιο δύσκολες αποθειούμενες ενώσεις. Η δυσκολία αποθείωσης των υποκατεστημένων DBTs στις θέσεις 4 και 6 αποδίδεται στη στερεοχημική παρεμπόδιση που προκαλεί η ύπαρξη μεθυλίων στις θέσεις αυτές. [66] Προηγούμενες έρευνες έδειξαν ότι το ποσοστό των βαριών θειούχων ενώσεων που περιέχονται στο LCO, οι οποίες είναι και δύσκολες να απομακρυνθούν, είναι αρκετά υψηλό. [67][68] Η ύπαρξη των πολύπλοκων θειούχων ενώσεων στο LCO οφείλεται στο γεγονός ότι οι πιο απλές όπως είναι τα σουλφίδια και οι μερκαπτάνες έχουν απομακρυνθεί κατά τη διεργασία της FCC. Επίσης, το είδος των θειούχων ενώσεων και η περιεκτικότητα αυτών εξαρτάται κυρίως από τη προέλευση του. [69][70][71]

1.4.5 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση Υδρογονοαποθείωσης LCO

Μέχρι σήμερα, διάφορες επιστημονικές ομάδες πραγματοποίησαν πειράματα προκειμένου να αναβαθμίσουν την ποιότητα του LCO μέσω της υδρογονοεπεξεργασίας εξετάζοντας την επίδραση του καταλύτη, των λειτουργικών παραμέτρων και την ανάμιξη αυτού με πετρελαϊκά κλάσματα, με υγρή βιομάζα ή και με τα δύο. Η υδρογονοεπεξεργασία καθαρού LCO δεν οδήγησε σε αξιοποιήσιμα αποτελέσματα και

στην παραγωγή καυσίμων. Αντίστοιχα, τα αποτελέσματα της συν-υδρογονοεπεξεργασίας του LCO είτε με πετρελαϊκά κλάσματα είτε με φυτικά έλαια είτε και με τα δύο έδειξαν βελτίωση όσον αφορά τις ιδιότητες του τελικού καυσίμου αλλά απέχουν αρκετά από τις προδιαγραφές του ντίζελ κίνησης. Όπως τονίστηκε παραπάνω το βασικό εμπόδιο που συναντάται κατά την υδρογονοεπεξεργασία του LCO είναι η αποθείωση των θειούχων ενώσεων. Στη συνέχεια, αναφέρονται πιο λεπτομερώς κάποια συμπεράσματα που εξήχθησαν από τις μέχρι τώρα έρευνες όσον αφορά τη δυσκολία της υδρογονοαποθείωσης (HDS) του LCO τα οποία συνέβαλαν στη διεξαγωγή της παρούσας έρευνας.

Το 2003 η επιστημονική ομάδα του Ki-Hyoun Choi [72] πραγματοποίησε διάφορα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας και συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO με δύο διαφορετικά είδη gasoil, συγκεκριμένα με βαρύ gasoil καταλυτικής πυρόλυσης (HCO) και με ελαφρύ gasoil (LGO). Το LCO χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία είτε αυτούσιο είτε το ελαφρύ του κλάσμα, το οποίο προέκυψε από απόσταξη στους 300 °C και 340 °C. Εξετάστηκαν δύο είδη καταλυτών (CoMo και NiMo) και τα αποτελέσματα που προέκυψαν έδειξαν ότι ο NiMo είναι πιο αποτελεσματικός από τον CoMo στην υδρογονοαποθείωση του LCO. Όσον αφορά το ελαφρύ κλάσμα του LCO, αυτό παρουσίασε πολύ πιο αποτελεσματική υδρογονοαποθείωση, αφού οι βαριές θειούχες ενώσεις έχουν απομακρυνθεί στο βαρύ κλάσμα της απόσταξης. Ένα ακόμα συμπέρασμα της συγκεκριμένης μελέτης αφορά το υψηλό ποσοστό των αρωματικών που βρίσκονται στο LCO το οποίο καθιστά δύσκολη την υδρογονοαποθείωση καθώς οι αρωματικές ενώσεις καταλαμβάνουν τις ενεργές θέσεις του καταλύτη. Το ίδιο συμπέρασμα επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα που εξέδωσε η ομάδα του Furimsky το 2013. [73][74]

Μια χρονιά αργότερα η ομάδα του Yang μελέτησε την επίδραση των αζωτούχων ενώσεων κατά την υδρογονοεπεξεργασία του LCO. [75] Για την επίτευξη αυτής της μελέτης εξετάστηκαν τρία είδη LCO διαφορετικής περιεκτικότητας αζωτούχων ενώσεων, ενώ χρησιμοποιήθηκε ένας εμπορικός καταλύτης NiMo/Al₂O₃. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν μία θεαματική μείωση της συγκέντρωσης αζωτούχων ενώσεων κατά 97%, βελτιώνοντας σημαντικά και την αποτελεσματικότητα της υδρογονοαποθείωσης. Επίσης, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι βαριές θειούχες ενώσεις, όπως τα δι-βενζοθειοφαίνια με υποκαταστάτες και τα ναφθοθειοφαίνια, είναι δύσκολο να απομακρυνθούν όσο υπάρχουν αζωτούχες ενώσεις. Άλλο ένα βασικό

πόρισμα που προέκυψε από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι ότι τα δι-βενζοθειοφαίνια απομακρύνονται μέσω της διαδικασίας υδρογόνωσης η οποία καταστέλλεται σε μεγαλύτερο βαθμό από την παρουσία αζωτούχων ενώσεων σε σχέση με τη διαδικασία υδρογονόλυσης, μέσω τις οποίας απομακρύνονται οι υπόλοιπες θειούχες ενώσεις.

1.4.5.1 Επίδραση Λειτουργικών Παραμέτρων και Τροφοδοσιών

Το 2004 η επιστημονική ομάδα του Laredo εξέτασε τη συν-υδρογονοεπεξεργασία SRGO με LCO σε τρεις διαφορετικές αναλογίες (5%, 10%, 15%). Το LCO που χρησιμοποιήθηκε υποβλήθηκε σε απόσταξη σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, ενώ οι συνθήκες λειτουργίας των πειραμάτων συν-υδρογονοεπεξεργασίας διατηρήθηκαν σταθερές, εκτός από τη θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το είδος των θειούχων ενώσεων και όχι το ποσοστό αυτών που υπάρχει στην τροφοδοσία παίζει καθοριστικό ρόλο στην υδρογονοαποθείωση. Καθώς επίσης επιβεβαιώνεται ότι η ύπαρξη υψηλού ποσοστού των αρωματικών ενώσεων αναστέλλει έντονα τις αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας. [76]

Το 2013, ο Dukanonίε και η επιστημονική του ομάδα πραγματοποίησαν πειράματα συν-υδρογονοεπεξεργασίας gasoil με FCC νάφθα και LCO. [77] Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αδιαβατικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης και η ποσότητα των FCC νάφθα-LCO που προστίθεντο στη τροφοδοσία αυξανόταν σταδιακά έως ότου η περιεκτικότητά τους να φτάσει το 20% v/v. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων προέκυψε ότι καλύτερη υδρογονοαποθείωση επιτεύχθηκε σε υψηλή θερμοκρασία και σε χαμηλό LHSV. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και από άλλη έρευνα κατά την οποία όμως αποδείχθηκε ότι μπορεί η υψηλή θερμοκρασία και το χαμηλό LHSV να ευνοούν τις αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας (HDT) όμως η επίτευξη των προδιαγραφών του ντήζελ δεν είναι εφικτή. [59]

Το 2015 ο Koide και η επιστημονική του ομάδα μελέτησαν και σύγκριναν την υδρογονοεπεξεργασία LCO και τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO με gasoil εξετάζοντας την απενεργοποίηση του καταλύτη και τη δημιουργία κωκ στις δύο περιπτώσεις. [78] Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη μελέτη, το gasoil περιέχει υψηλό ποσοστό αζωτούχων ενώσεων και χαμηλό ποσοστό αρωματικών ενώσεων, ενώ αντίθετα το LCO δεν περιέχει καθόλου αζωτούχες ενώσεις αλλά περιέχει υψηλό ποσοστό πολυαρωματικών υδρογονανθράκων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι κατά την προσθήκη gasoil στην τροφοδοσία παρατηρήθηκε χαμηλότερος ρυθμός απενεργοποίησης του

καταλύτη σε σχέση με τον αντίστοιχο που παρατηρήθηκε στην περίπτωση καθαρού LCO στην τροφοδοσία. Επίσης, η δημιουργία κωκ στον καταλύτη ήταν μικρότερη στην περίπτωση προσθήκης gasoil. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η προσθήκη gasoil μειώνει το συνολικό ποσοστό αρωματικών ενώσεων της τροφοδοσίας, οι οποίες είναι η βασική αιτία δημιουργίας κωκ και απενεργοποίησης του καταλύτη. [79]

Το 2017 η επιστημονική ομάδα του Sagi εξέτασε την πιο κατάλληλη αναλογία τριών διαφορετικών τροφοδοσιών προς συν-υδρογονοεπεξεργασία. [80] Συγκεκριμένα οι τροφοδοσίες που εξετάστηκαν ήταν: untreated gas oil (UGO) 70-90%, LCO 0-10% και fatty acid-by products (BFA) (5,10,20%) και από τα αποτελέσματα έδειξαν ότι προϊόν υψηλής ποιότητας κατάλληλο για ανάμιξη σε καύσιμο ντήζελ προέκυψε από αναλογία 10-20% fatty acids και 10% LCO. Ο Toth και η επιστημονική του ομάδα επιβεβαιώνουν τα παραπάνω συμπεράσματα καθώς αποδεικνύουν ότι υπάρχει περιορισμός στην ποσότητα υγρής βιομάζας και LCO που επιτρέπεται να προστεθεί σε κάποιο πετρελαϊκό κλάσμα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η βιομάζα περιέχει οξυγονούχες ενώσεις και το LCO αρωματικές ενώσεις, οι οποίες παρεμποδίζουν την αποτελεσματικότητα της υδρογονοαποθείωσης καθώς καταλαμβάνουν τις ίδιες ενεργές θέσεις των καταλυτών υδρογονοαποθείωσης. [64]

1.4.5.2 Επίδραση Καταλύτη

Το 2013 έρευνα του Azizi απέδειξε ότι η οι συμβατικοί καταλύτες CoMo και NiMo που χρησιμοποιούνται μέχρι τώρα στη βιομηχανία και παρουσιάζουν δραστηριότητα ως προς την υδρογονοαποθείωση και υδρογονοαπαζώτωση δεν είναι εφικτό να φέρουν προϊόν χαμηλού θείου εφαρμόζοντας ακόμα και υψηλές θερμοκρασίες. [81] Βασιζόμενες σε αυτό το συμπέρασμα ακολούθησαν αργότερα έρευνες κατά τις οποίες αποδείχθηκε ότι η προθήκη κάποιων επιπρόσθετων στους συμβατικούς καταλύτες ή η χρήση διαφορετικών καταλυτών μπορεί να ευνοήσει την αποτελεσματικότητα των αντιδράσεων υδρογονοεπεξεργασίας. Πιο συγκεκριμένα αποδείχθηκε ότι η προσθήκη 1% βαναδίου σε NiMo-Al₂O₃ καταλύτη επηρεάζει θετικά την υδρογονοαποθείωση, την υδρογονοαπαζώτωση, την υδρογονοαπακλυλίωση του LCO. [65] Η ομάδα του Gutiérrez διεξήγαγε πειράματα προκειμένου να επιτευχθεί η αναβάθμιση του LCO προς παραγωγή νάφθας και μεσαίων κλασμάτων χρησιμοποιώντας όμως διαφορετικούς από τους συμβατικούς εμπορικούς καταλύτες. [82] Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν: Pd (παλλάδιο), Pt (πλατίνα) και Pd-Pt και από τα πειράματα προέκυψε ότι ο τύπος του

καταλύτη παίζει καθοριστικό ρόλο στην υδρογονοεπεξεργασία του LCO και στη μετατροπή αυτού σε καύσιμα καλής ποιότητας. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και από την έρευνα που πραγματοποίησε η επιστημονική ομάδα του Ding το 2009, σύμφωνα με την οποία η προσθήκη ζεόλιθου σε καταλύτη W-Ni (βολφράμιο-νικέλιο) επηρέασε θετικά την υδρογονοαποθείωση, την υδρογονοαπαζώτωση και HDA του LCO. Ενώ, η επίδραση ζεόλιθου στον καταλύτη Mo-Ni (μολυβδαίνιο-νικέλιο) είναι αμελητέα όσον αφορά την υδρογονοαποθείωση, την υδρογονοαπαζώτωση και HDA του LCO. [83] Τέλος, από έρευνα που πραγματοποίησε η ομάδα του Tailleux και άλλοι, προέκυψε το ενδιαφέρον συμπέρασμα ότι το LCO είτε ως μεμονωμένη τροφοδοσία είτε σε ανάμιξη με κάποιο πετρελαϊκό κλάσμα προκαλεί έντονη απενεργοποίηση σε εμπορικό συμβατικό NiMo καταλύτη. [84][85]

1.5 Το Τηγανέλαιο (WCO) ως Υποκατάστατο του Ντήζελ

1.5.1 Βιοκαύσιμα

Το 2008 η ΕΕ οδηγήθηκε σε πιο αυστηρές αποφάσεις όσον αφορά τη μείωση της εξάρτησης από το πετρέλαιο στον τομέα των μεταφορών, την ελάττωση της χρήσης βιοκαυσίμων χαμηλής απόδοσης και την ενίσχυση της χρήσης βιοκαυσίμων με μεγαλύτερη απόδοση και ασφάλεια εφοδιασμού. Πιο συγκεκριμένα οι δεσμευτικοί όροι που τέθηκαν για το 2020 είναι οι εξής:

- Το 10% των καυσίμων μεταφοράς μεταφορών να αποτελείται από βιοκαύσιμα
- Το 20% της ενέργειας να προέρχεται από Ανανεώσιμες Πηγές
- Μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα κατά 20%
- Εξοικονόμηση ενέργειας κατά 20% [14]

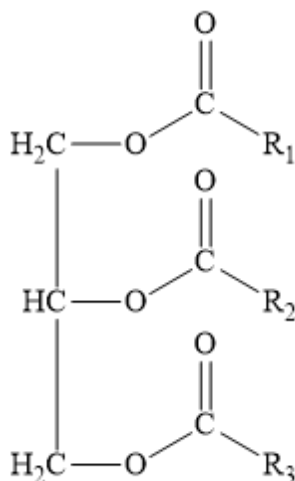
Προκειμένου να επιτευχθούν οι παραπάνω όροι και δεδομένου ότι τα βιοκαύσιμα 1^{ης} γενιάς έρχονται σε σύγκρουση με τις καλλιέργειες που προορίζονται για τροφή το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας στράφηκε στην παράγωγή βιοκαυσίμων 2^{ης} γενιάς. Όπως είναι γνωστό τα βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς προέρχονται από την υπολειμματική βιομάζα. Παραδείγματα υπολειμματικής βιομάζας είναι τα δασικά και γεωργικά υπολείμματα, μη βρώσιμα φυτικά έλαια που καλλιεργούνται σε άγονες περιοχές, το χρησιμοποιημένο τηγανέλαιο κ.α. Η παρούσα έρευνα επικεντρώνεται στην εκμετάλλευση και αξιοποίηση του χρησιμοποιημένου τηγανελαιίου.

1.5.2 Χαρακτηριστικά WCO

Το χρησιμοποιημένο τηγανέλαιο (Waste Cooking Oil, WCO), αποτελεί μία υπολειμματική υγρή βιομάζα. [86][87] Σύμφωνα με έρευνες έχει εκτιμηθεί ότι στην Ευρώπη ετησίως συγκεντρώνονται μεγάλες ποσότητες τηγανελαίου που αγγίζουν τους 700.000-1.000.000 τόνους, ποσότητα αρκετά ελκυστική προκειμένου να κινήσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής αλλά και της επιχειρηματικής κοινότητας για εκμετάλλευση αυτού. [88][89] Για τους προαναφερθέντες λόγους η μετατροπή του τηγανελαίου σε καύσιμο έχει ουσιαστικά οφέλη, καθώς αποτελεί μία υπολειμματική υγρή βιομάζα η οποία συναντάται σε μεγάλη ποσότητα.

1.5.3 Χημική Σύσταση WCO

Προκειμένου να εξεταστεί η τεχνολογία μετατροπής του τηγανελαίου σε βιοντήζελ, θα πρέπει αρχικά να εξεταστεί η χημική σύσταση του τηγανελαίου. Το τηγανέλαιο, όπως και όλα τα υπόλοιπα φυτικά και ζωικά λίπη, αποτελείται κυρίως από τριγλυκερίδια τα οποία συνθέτονται από τριεστέρες λιπαρών οξέων. Τα λιπαρά οξέα αποτελούν πρώτη ύλη για παραγωγή βιοκαυσίμων (βιοντήζελ). Η ταξινόμηση τους γίνεται βάσει των αριθμών ατόμων άνθρακα και του βαθμού κορεσμού. Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται ο γενικός συντακτικός τύπος ενός τριγλυκεριδίου.



Σχήμα 5: Γενικός Συντακτικός Τύπος ενός Τριγλυκεριδίου

Η ποσότητα και ο τύπος των λιπαρών οξέων καθορίζουν την τιμή του ιξώδους του βιοντήζελ που προκύπτει από το WCO, ενώ στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθεται ο τύπος και η περιεκτικότητα των λιπαρών οξέων που συναντώνται στο WCO. [87]

Πίνακας 9: Ενδεικτική Κατανομή και Είδος Λιπαρών Οξέων του WCO

Όνομασία	Δομή	Περιεκτικότητα (% m/m)
Μυριστικό	C14:0	0.9
Παλμιτικό	C16:0	20.4
Παλμιτελαϊκό	C16:1	4.6
Στεατικό	C18:0	4.8
Ελαϊκό	C18:1	52.9
Λινελαϊκό	C18:2	13.5
Λινολενικό	C18:3	0.8
Αραχιδικό	C20:0	0.12
Εικοσανοϊκό	C20:1	0.84
Βεχενικό	C22:0	0.03
Ερουκικό	C22:1	0.07
Εικοσιτετρανοϊκό	C24:0	0.04

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι ο αριθμός ατόμων άνθρακα του μεγαλύτερου ποσοστού λιπαρών οξέων είναι αντίστοιχος με τον αριθμό ατόμων άνθρακα των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο ντήζελ κίνησης (C15-C18). [90]

1.5.4 Μετατροπή WCO σε Βιοντήζελ

Σύμφωνα με προηγούμενες έρευνες έχει αποδειχθεί ότι το τηγανέλαιο αποτελεί πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοκαυσίμων και συγκεκριμένα βιοντήζελ. [50][91][92][93] Όπως προαναφέρθηκε το τηγανέλαιο είναι μία υπολειμματική υγρή βιομάζα και άρα δεν ανταγωνίζεται τις διατροφικές καλλιέργειες, όπως συμβαίνει με τα βιοκαύσιμα που προέρχονται από καλλιέργειες φυτών και που ήδη δημιουργούν προβλήματα αποψίλωσης δασών και δέσμευσης καλλιεργήσιμων εκτάσεων. Τα βιοκαύσιμα που παράγονται από πρώτη ύλη το τηγανέλαιο ανήκουν στα βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς. Αξίζει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με την Οδηγία που δημοσιεύθηκε το 2009 τα βιοκαύσιμα που προέρχονται από υπολειμματική βιομάζα εμπίπτουν στον κανόνα ‘double counting’. [14] Ο όρος ‘double counting’ αφορά τον υπολογισμό του ποσοστού βιοκαυσίμου που προστίθεται στο τελικό καύσιμο πριν τη διάθεση αυτού στην αγορά. Βάσει της οδηγίας 2009/28/EC, έως το 2020 όλες οι χώρες της Ευρώπης είναι υποχρεωμένες να προσθέτουν τουλάχιστον 5% βιοντήζελ στο τελικό καύσιμο ντήζελ. [14][94] Στην περίπτωση που το βιοκαύσιμο προέρχεται από υπολειμματική βιομάζα η ποσότητα προσμετρείται εις διπλούν, δηλαδή αρκεί η προσθήκη 2.5% βιοκαυσίμου προερχόμενο από υπολειμματική βιομάζα για την επίτευξη του 5% που απαιτείται από την Ευρωπαϊκή Οδηγία. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα του τηγανελαιού είναι ότι η ποιότητα του δεν επηρεάζει την

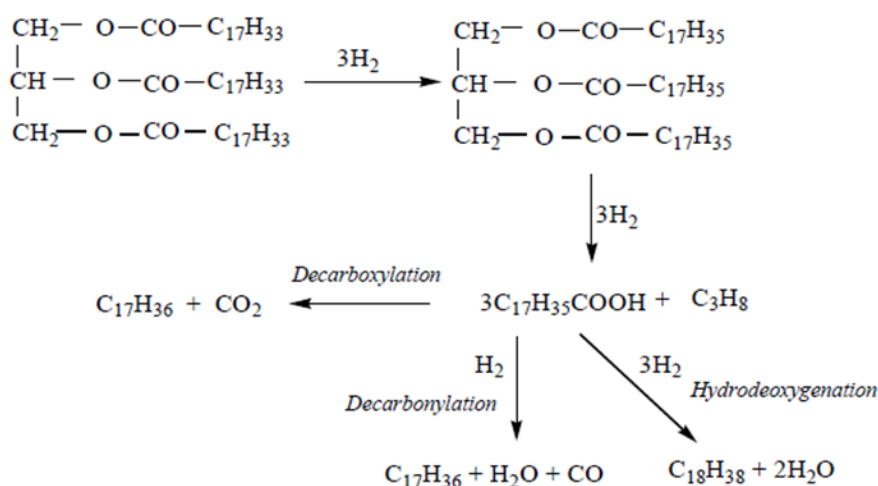
ποιότητα του τελικού βιοκαυσίμου. Την τελευταία δεκαετία η τεχνολογία της υδρογονοεπεξεργασίας άρχισε να μελετάται και να εφαρμόζεται σε πιλοτική κλίμακα για τη μετατροπή του WCO σε βιοκαύσιμο. Διάφορες επιστημονικές ομάδες έχουν εξετάσει τη μετατροπή WCO σε βιοκαύσιμο μέσω της υδρογονοεπεξεργασίας είτε αυτούσιο είτε σε μίγμα με πετρελαϊκά κλάσματα. [46][95][96]

1.5.5 Υδρογονοεπεξεργασία WCO

Κατά την υδρογονοεπεξεργασία του τηγανελαίου βασικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι η παραγωγή παραφινών και η απομάκρυνση οξυγόνου. Αξίζει να σημειωθεί ότι ένα ελκυστικό χαρακτηριστικό του WCO είναι η απουσία θείου και αζώτου από την τροφοδοσία. [97] Στη συνέχεια παρατίθενται ο βασικός μηχανισμός των αντιδράσεων παραγωγής παραφινών και απομάκρυνσης οξυγόνου.

1.5.5.1 Αντιδράσεις Μετατροπής Λιπαρών Οξέων σε Παραφίνες

Τα λιπαρά οξέα μέσω της καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας μετατρέπονται σε παραφίνες όπως φαίνεται στο Σχήμα 6. [98] [99]



Σχήμα 6: Αντιδράσεις Υδρογονοεπεξεργασίας των Λιπαρών Οξέων

Τα λιπαρά οξέα μετατρέπονται σε παραφίνες και το οξυγόνο απομακρύνεται μέσω της αποκαρβοξυλίωσης, της αποκαρβονυλίωσης και της αποοξυγόνωσης σε μορφή διοξειδίου του άνθρακα, μονοξειδίου του άνθρακα και νερού αντίστοιχα.

Η συνολική διεργασία έχει υψηλό βαθμό μετατροπής, που ξεπερνά το 90%, ενώ το νέο βιοκαύσιμο έχει υψηλότερο αριθμό κετανίου και υψηλότερη θερμογόνο δύναμη. [90] Επιπλέον, τα παραφινικά αυτά βιοκαύσιμα, αυτά δηλαδή που σε αντίθεση με εκείνα που

προέρχονται από καλλιέργειες, δεν περιέχουν οξυγονούχες ενώσεις, θεωρούνται παγκοσμίως το μέλλον της κίνησης, όχι μόνο από τους επιστήμονες, αλλά και από τις καταναλώτριες εταιρίες. [88]

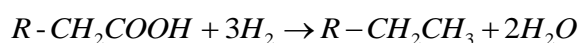
1.5.5.2 Αντιδράσεις Απομάκρυνσης του Οξυγόνου

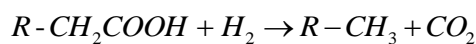
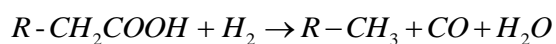
Επιπλέον κατά την υδρογονοεπεξεργασία των λιπαρών οξέων, πέρα από τη μετατροπή των οξέων σε παραφίνες (μετατροπή μεγάλων μορίων σε μικρότερα), πραγματοποιείται κορεσμός των ακόρεστων μορίων και απομακρύνεται το οξυγόνο το οποίο περιέχεται στα καύσιμα με τη μορφή αλδευδών, κετόνων και οξέων. Έχει αποδειχθεί ότι η ύπαρξη οξυγόνου στα καύσιμα μπορεί να είναι καταστροφική για τον κινητήρα. Ενδεικτικά, κάποια από τα προβλήματα που προκαλεί είναι η δημιουργία εναποθέσεων κωκ στον εγχυτήρα και στον κινητήρα αντίστοιχα, προβλήματα οξείδωσης και διάβρωσης κατά την αποθήκευση και τη μεταφορά αυτού, υψηλή τιμή ιξώδους και μη αναμιξιμότητα με τα συμβατικά καύσιμα. [100] Εκτός από τα παραπάνω προβλήματα, αξιοσημείωτο είναι ότι το οξυγόνο, λόγω του γεγονότος ότι δεν έχει ενεργειακό περιεχόμενο, μειώνει τη συνολική θερμογόνο δύναμη του καυσίμου κατά 10% m/m (Πίνακας 10). Όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα η διαφορά μεταξύ της σύγκρισης της θερμογόνου δύναμης μεταξύ βιοντήζελ δύο διαφορετικών τροφοδοσιών με την αντίστοιχη του συμβατικού ντήζελ είναι εμφανής. [97][100]

Πίνακας 10: Σύγκριση Θερμογόνου Δύναμης μεταξύ Συμβατικού Ντήζελ και Βιοντήζελ
[101]

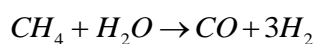
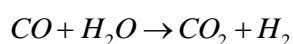
Είδος Καυσίμου	Θερμογόνος Δύναμη (MJ/kg)
Συμβατικό ντήζελ	43.2
Βιοντήζελ από ζωικά λίπη	36.5
Βιοντήζελ από φυτικά έλαια	37.2

Για τους παραπάνω λόγους η απομάκρυνση του οξυγόνου από το τελικό καύσιμο βιοντήζελ κρίνεται απαραίτητη πριν τη διαθεσιμότητα αυτού στην αγορά. Οι βασικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα για την απομάκρυνση του οξυγόνου είναι η αποκαρβοξυλίωση, η αποκαρβονυλίωση και η αποοξυγόνωση: [42][102][103]





Εύκολα παρατηρείται από το σύστημα των παραπάνω αντιδράσεων ότι τα τρία βασικά παραπροϊόντα είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το μονοξείδιο του άνθρακα και το νερό. Λόγω του σχηματισμού αυτών των προϊόντων είναι πιθανό να λαμβάνουν χώρα κάποιες επιπλέον αμφίδρομες αντιδράσεις όπως είναι η αντίδραση μετάθεσης νερού (Water Gas Shift, WGS) και η μεθανίωση (methanation) οι οποίες δρουν εις βάρος των βασικών αντιδράσεων υδρογονοεπεξεργασίας: [104]



Προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση των τριών αυτών παραπροϊόντων στις βασικές καταλυτικές αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας, πραγματοποιήθηκαν στο παρελθόν στοχευμένα πειράματα από την ομάδα του ΕΚΕΤΑ όπου εξετάστηκε η επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα, του μονοξειδίου του άνθρακα και του νερού στις αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης, υδρογονοαπαζώτωσης, στην αντίδραση διάσπασης βαριών κλασμάτων σε ελαφρύτερα και στην αντίδραση κορεσμού. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης έρευνας έδειξαν ότι το διοξείδιο του άνθρακα και το μονοξείδιο του άνθρακα αναστέλλουν τις αντιδράσεις απομάκρυνσης ετεροατόμων (υδρογονοαποθείωση, υδρογονοαπαζώτωση) και τις αντιδράσεις διάσπασης και κορεσμού. Ο ανασταλτικός ρόλος των διοξειδίου και μονοξειδίου του άνθρακα στις αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης και υδρογονοαπαζώτωσης είναι πιο έντονος στις χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτό οφείλεται στην πραγματοποίηση των παράλληλων ανταγωνιστικών αντιδράσεων (WGS και methanation) οι οποίες λαμβάνουν χώρα εις βάρος των κύριων αντιδράσεων υδρογονοεπεξεργασίας. Επίσης, σύμφωνα με παλιότερες μελέτες το μονοξείδιο του άνθρακα απορροφάται στις ενεργές θέσεις του καταλύτη CoMo. [105] Αντιθέτως, η παρουσία νερού δεν επιδρά στις αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας και δεν προκαλεί καμία μεταβολή στην ενεργή επιφάνεια του καταλύτη. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες στο σχηματισμό επιπλέον ενεργών θέσεων στα MoSx όταν προστίθεται νερό. [106]

1.5.6 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση Υδρογονοεπεξεργασίας WCO

Όπως προαναφέρθηκε διάφορες επιστημονικές ομάδες έχουν εξετάσει την παραγωγή βιοντήζελ μέσω της υδρογονοεπεξεργασίας αυτούσιου WCO είτε μέσω της συν-υδρογονοεπεξεργασίας WCO με πετρελαϊκά κλάσματα. Στη συνέχεια θα αναφερθούν πιο λεπτομερώς κάποιες απ τις μελέτες που έλαβαν χώρα εξετάζοντας τη μετατροπή του WCO σε βιοντήζελ μέσω υδρογονοεπεξεργασίας.

1.5.6.1 Υδρογονοεπεξεργασία WCO

Το 2010 η επιστημονική ομάδα της Μπεζεργιάννη εξέτασε τη μετατροπή του WCO σε βιοντήζελ εφαρμόζοντας την τεχνολογία της υδρογονοεπεξεργασίας. Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας πιλοτικής κλίμακας ενώ εξετάστηκαν 5 διαφορετικές θερμοκρασίες διατηρώντας τις υπόλοιπες συνθήκες λειτουργίας σταθερές. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι πιο κατάλληλες για την παραγωγή βιοκαυσίμου με βαθμό μετατροπής που αγγίζει το 90%. Ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην παραγωγή βιοαιθανόλης, ευνοεί τον κορεσμό διπλών και αυξάνει την κατανάλωση υδρογόνου. [46]

Το 2012 η ίδια ομάδα εξέτασε την επίδραση 3 διαφορετικών καταλυτών στην υδρογονοεπεξεργασία WCO. Οι 3 καταλύτες που εξετάστηκαν ήταν ένας καταλύτης υδρογονοεπεξεργασίας, ένας καταλύτης ελαφριάς υδρογονοπυρόλυσης και ένας καταλύτης έντονης υδρογονοπυρόλυσης, ενώ εξετάστηκε ένα εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 330-398 °C και ένα εύρος πιέσεων μεταξύ 8.27–13.79 MPa. Η χρήση και των 3 καταλυτών έδειξαν υψηλή απόδοση σε ντήζελ (πάνω από 94%), ενώ ο πιο κατάλληλος καταλύτης όσον αφορά την απομάκρυνση ετεροατόμων και την υψηλότερη απόδοση σε ντήζελ αποδείχθηκε ο καταλύτης υδρογονοεπεξεργασίας. [107]

1.5.6.2 Συν-υδρογονοεπεξεργασία WCO

Το 2012 η επιστημονική ομάδα της Μπεζεργιάννη μελέτησε για πρώτη φορά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία WCO και πετρελαϊκών κλασμάτων. Συγκεκριμένα εξέτασαν τη συν-υδρογονοεπεξεργασία WCO με βαρύ gasoil σε τρεις διαφορετικές αναλογίες (100% Gasoil, 90/10 Gasoil/WCO και 70/30 Gasoil/WCO. Στα πειράματα της συν-υδρογονοεπεξεργασίας δοκιμάστηκαν τρεις θερμοκρασίες (310 °C, 330 °C, 350 °C), ενώ οι υπόλοιπες λειτουργικές παράμετροι παρέμειναν σταθερές. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι αντιδράσεις απομάκρυνσης ετεροατόμων ευνοούνται από την αύξηση

θερμοκρασίας, ενώ δεν επηρεάζονται καθόλου από το ποσοστό WCO στην τροφοδοσία. Αντιθέτως το ποσοστό WCO στην τροφοδοσία αυξάνει το βαθμό μετατροπής ο οποίος δεν επηρεάζεται καθόλου από την αύξηση θερμοκρασίας. Όσον αφορά το σημείο ροής του τελικού προϊόντος, του οποίου η τιμή αποτελεί μία προβληματική ιδιότητα του βιοκαυσίμου, διαπιστώθηκε ότι το υψηλό ποσοστό WCO στην τροφοδοσία προκαλεί μείωση στην τιμή του σημείου ροής. [96]

Παρόμοιες έρευνες συν-υδρογονοεπεξεργασίας WCO με πετρελαϊκά κλάσματα της ίδιας επιστημονικής ομάδας εξήγαγαν σημαντικά αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα, η μελέτη και η σύγκριση της επίδραση δύο καταλυτών (CoMo και NiMo) έδειξε ότι για τη συν-υδρογονοεπεξεργασία ο καταλύτης NiMo είναι πιο αποτελεσματικός σε σχέση με τον CoMo ο οποίος δεν ευνοεί τόσο τις αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης και υδρογονοαπαζώτωσης. Επίσης, ένα άλλο ενδιαφέρον αποτέλεσμα που εξήχθη από τη συγκεκριμένη έρευνα είναι ότι ο καταλύτης CoMo παρουσίασε μικρότερο χρόνο ζωής καθώς η δηλητηρίαση του επήλθε πιο γρήγορα σε σχέση με το NiMo. Το γενικό συμπέρασμα από αυτήν την έρευνα είναι ότι ο καταλύτης CoMo ενδείκνυται για την υδρογονοεπεξεργασία πετρελαϊκών κλασμάτων, ενώ ο καταλύτης NiMo είναι πιο κατάλληλος για τη συν-υδρογονοεπεξεργασία πετρελαϊκών κλασμάτων με υγρή βιομάζα. [43]

Το 2014 ακόμη μία μελέτη συν-υδρογονοεπεξεργασίας WCO με πετρελαϊκά κλάσματα, που πραγματοποιήθηκε από την ίδια επιστημονική ομάδα, έδειξε ότι το ιδανικό ποσοστό ανάμιξης WCO στην τροφοδοσία είναι μεταξύ 5-10%. Αυτός ο περιορισμός στο ποσοστό προέκυψε από το γεγονός ότι υψηλότερο ποσοστό WCO στην τροφοδοσία αυξάνει κατά πολύ την κατανάλωση υδρογόνου. [90]

Μία ακόμα ενδιαφέρουσα μελέτη πραγματοποιήθηκε το 2017 από την επιστημονική ομάδα του Wang όπου μελετήθηκε η συν-υδρογονοεπεξεργασία WCO με δωδεκάνιο σε διάφορες αναλογίες και σε ένα εύρος θερμοκρασιών χρησιμοποιώντας CoMo καταλύτη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα ανάμεσα στους 275 και 325 °C είναι οι αντιδράσεις υδρογόνωσης και αποοξυγόνωσης, ενώ στους 375 °C λαμβάνουν κυρίως χώρα αντιδράσεις πυρόλυσης και αφυδρογόνωσης. Όσον αφορά το ιδανικό ποσοστό ανάμιξης WCO στην τροφοδοσία κυμαίνεται μεταξύ 10-20%, ενώ υψηλότερο από 20% δεν ενδείκνυται διότι λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις αποοξυγόνωσης εις βάρος των κυριών αντιδράσεων. [108]

1.6 Στόχος Διδακτορικής Διατριβής

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλες οι μελέτες αναβάθμισης LCO είτε μέσω υδρογονοεπεξεργασίας (HDT) είτε μέσω συν-υδρογονοεπεξεργασίας (co-HDT) με άλλα πετρελαϊκά κλάσματα και υγρή βιομάζα που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα (βλ. Πίνακας 11). Στη συνέχεια, στην παράγραφο 1.4.5 παρουσιάζονται λεπτομερώς τα δεδομένα αλλά κυρίως τα αποτελέσματα και συμπεράσματα που εξήχθησαν από κάθε μελέτη.

Το κύριο πόρισμα που εξέρχεται από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση είναι ότι μέχρι στιγμής δεν έχει επιτευχθεί από την επιστημονική κοινότητα η βέλτιστη αναβάθμιση του LCO, η οποία να το καθιστά έναν πιθανό υποκαταστάτη του ντήζελ κίνησης. Ουσιαστικά, η πρόκληση της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής είναι η διερεύνηση και η αξιολόγηση εναλλακτικών τρόπων αναβάθμισης του LCO μέσω της απόσταξης, της υδρογονοεπεξεργασίας και της συν-υδρογονοεπεξεργασίας προκειμένου να μπορεί να καλύψει πλήρως ή μερικώς τις ανάγκες σε ντήζελ.

Πιο συγκεκριμένα, η καινοτομία της παρούσας διδακτορικής διατριβής έγκειται στο γεγονός ότι θα εξεταστεί για πρώτη φορά η συν-υδρογονοεπεξεργασία καθαρού LCO με WCO, χωρίς ανάμιξη κάποιου άλλου πετρελαϊκού κλάσματος, οπότε με αυτή τη μελέτη θα είναι πιο εμφανής η επίδραση της προσθήκης της υγρής βιομάζας στην αναβάθμιση του LCO. Αντίστοιχα, θα εξεταστεί και η συν-υδρογονοεπεξεργασία του ελαφρού κλάσματος του LCO (LCO_cut) με WCO, προκειμένου να γίνει σύγκριση και να αξιολογηθεί κατά πόσο η απόσταξη του LCO βελτιώνει την ποιότητα του τελικού προϊόντος μέσω της συν-υδρογονοεπεξεργασίας με υγρή βιομάζα.

Επιπλέον, για πρώτη φορά στην παρούσα μελέτη εξετάζεται η υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut καθώς και η συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut με πετρελαϊκά κλάσματα αλλά και με μίγματα πετρελαϊκών κλασμάτων και WCO.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι ο ουσιαστικός σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η συμβολή στην προσπάθεια που κάνει η επιστημονική κοινότητα τα τελευταία χρόνια να αξιοποιήσει και να μετατρέψει υποβαθμισμένα κλάσματα πετρελαίου σε χρήσιμα και εμπορεύσιμα προϊόντα.

Πίνακας 11: Συγκεντρωτικός Πίνακας Βιβλιογραφικής Ανασκόπησης Αναβάθμισης LCO

Συγγραφέας & Έτος	Διεργασία	Τροφοδοσία	Ιδιότητες Τροφοδοσίας	Καταλύτης	Ιδιότητες Προϊόντος	Αποτελεσματικότητα (%)	Συμπεράσματα
Anchyeta Juárez, 1999	Co-HDT	SRGO/LCO	S: 1.3-3.5% m/m Ar: 33-72% m/m CI: 26.2-54.4	CoMo/Al ₂ O ₃	S: 0.033-0.049% m/m Ar: 27.2-48.9 CI: 44-59.1	-	Δεν επετεύχθη προϊόν με τις προδιαγραφές ντήζελ
Choi, 2003	Απόσταξη LCO HDT Co-HDT	LCO LCO/HCO LCO/LGO	S: 0.045-0.48	NiMo CoMo	S (NiMo): 0.0086-0.06% m/m S (CoMo): 0.0072-0.03% m/m	HDS (NiMo): 92.3-98.5 HDS (CoMo): 86.0-98.2	1) NiMo πιο αποτελεσματικός από τον CoMo 2) Αρωματικές ενώσεις αναστέλλουν την υδρογονοαποθείωση 3) Πιο αποτελεσματική υδρογονοαποθείωση με τη χρήση του ελαφρού κλάσματος LCO
Yang, 2004	HDT	LCO	S≈1% m/m	NiMo/ Al ₂ O ₃	S: 0.0014-1% m/m	HDS: 90-99	Οι αζωτούχες ενώσεις παρεμποδίζουν την υδρογονοαποθείωση

Laredo,2004	Απόσταξη LCO Co-HDT	SRGO/LCO	S: 0.03-0.1% m/m Ar: 19-25% m/m CN: 47-53	CoMo/Al ₂ O ₃	S: 0.034-0.049% m/m Ar: 19-22% m/m CN> 48	HDS≈ 98% Ar: 3% CN: 5%	Η απομάκρυνση θείου εξαρτάται από το είδος των θειούχων ενώσεων και όχι από την περιεκτικότητα
Tailleur, 2008	Co-HDT	SRGO/LCO		NiMo/Al ₂ O ₃			Η προσθήκη LCO επιδρά αρνητικά στην ενεργότητα του καταλύτη
Ding, 2009	HDT	LCO	d: 0.9591g/ml S: 1.3% m/m PolyAr: 21% m/m	Mo-Ni & W- Ni	d: 0.89-0.91 g/ml S: 0.08-0.09% m/m PolyAr: 6-8% m/m	d: 4-6 HDS: 92-94 HDA: 9-13	Η προσθήκη ζεόλιθου επιδρά θετικά στον W-Ni, ενώ αμελητέα στον Mo-Ni
Dukanović, 2013	Co-HDT	SRGO/FCC Νάφθα/LCO	S: 0.65-0.82% m/m	CoMo/Al ₂ O ₃	S: 0.0036-0.0072% m/m	HDS≈ 99%	Υψηλή υδρογονοαποθείωση σε T και LHSV
Koide, 2015	Co-HDT	GO/LCO	S: 0.008-1% m/m Ar: 26-77% vol N: 0.0043- 0.019% m/m	-	- - - -	- - - -	Το LCO προκαλεί απενεργοποίηση του καταλύτη Οι αρωματικές ενώσεις δημιουργούν κωκ στον καταλύτη

Sagi, 2017	Co-HDT	UGO/LCO/BF A	S: 0.022% m/m PolyAr: 65% m/m	NiMo/Al ₂ O ₃ - P	-	-	Καλύτερη αναλογία: 10-20% BFA & 10% LCO
Toth, 2015	Co-HDT	SRGO/LCO/ WCO		CoMo/Al ₂ O ₃	-	-	Καλύτερη αναλογία: 80/10/10 για SRGO/LCO/WCO
Azizi, 2013	HDT	HDT		CoMo/Al ₂ O ₃ & NiMo/Al ₂ O ₃	-	-	Κανένας καταλύτης δεν οδήγησε σε προϊόν προδιαγραφών ντήζελ Το υπόστρωμα Al ₂ O ₃ δεν είναι κατάλληλο για υδρογονοαποθείωση του LCO
Gutiérrez, 2012	HDT	LCO		Pd/Pt/Pt-Pd	-	-	Συνδυασμός δύο καταλυτών με υπόστρωμα ζεόλιθου είναι ο πιο κατάλληλος

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Η συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ) και της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ). Παράλληλα, κάποιοι επιπλέον φορείς, όπως το διυλιστήριο Ασπρόπυργου των Ελληνικών Πετρελαίων (ΕΛΠΕ) και το διυλιστήριο της Ελευσίνας των ΕΛΠΕ, συντέλεσαν στην ολοκλήρωση της συγκεκριμένης έρευνας. Για τη διεξαγωγή των συγκεκριμένων πειραμάτων το LCO και ο καταλύτης NiMo που χρησιμοποιήθηκαν προμηθεύτηκαν από το διυλιστήριο Ασπρόπυργου των Ελληνικών Πετρελαίων (ΕΛΠΕ), ενώ το WCO συλλέχθηκε από εστιατόρια της Θεσσαλονίκης.

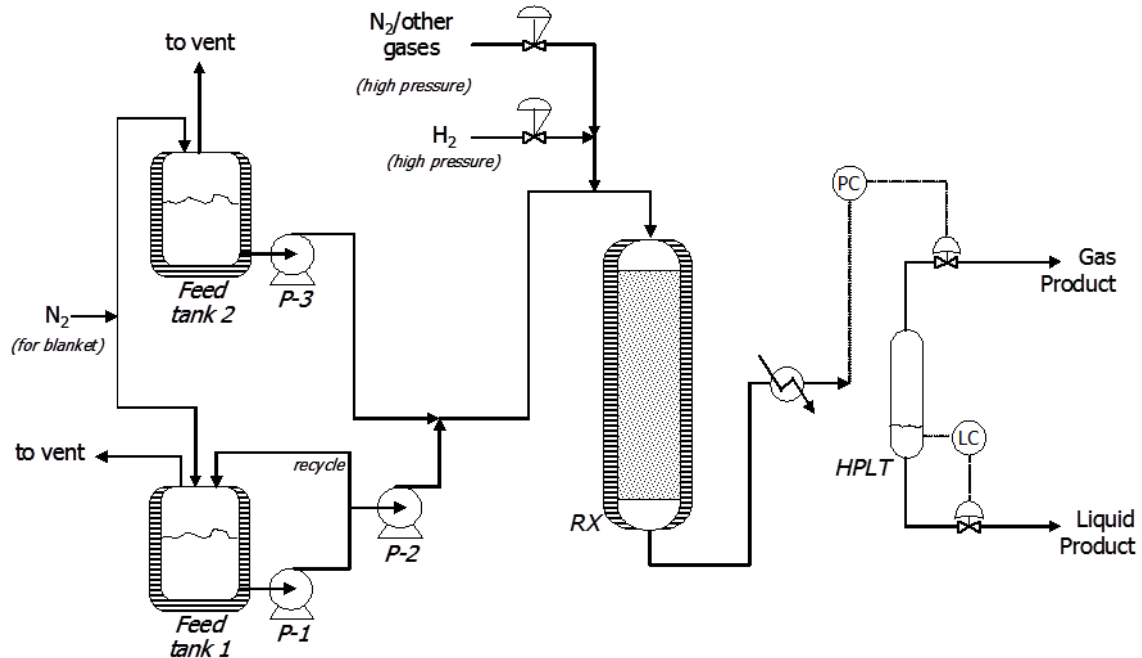
2.1 Περιγραφή Μονάδας Υδρογονοεπεξεργασίας

Τα πειράματα της συγκεκριμένης μελέτης διεξήχθησαν στη μικρής κλίμακας πιλοτική μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας VB01 του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Καυσίμων και Υδρογονανθράκων (ΕΠΚΥ) του ΕΚΕΤΑ. (Εικόνα 2) Η συγκεκριμένη μονάδα είναι συνεχούς λειτουργίας και η δυναμικότητα της κυμαίνεται μεταξύ 10-180 ml/h, ενώ οι μέγιστες τιμές θερμοκρασίας και πίεσης που μπορούν να εφαρμοστούν είναι 450 °C και 150 bar αντίστοιχα.



Εικόνα 2: Μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας VB01

Η μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας VB01 αποτελείται από το σύστημα τροφοδοσίας, το σύστημα αντίδρασης, το σύστημα διαχωρισμού των προϊόντων και το σύστημα συλλογής των προϊόντων, όπως σχηματικά απεικονίζεται στο Σχήμα 7.



Σχήμα 7: Διάγραμμα Ροής Υδρογονοεπεξεργασίας VB01

2.1.1 Σύστημα Τροφοδοσίας

Το σύστημα τροφοδοσίας αποτελείται από το τμήμα υγρής τροφοδοσίας και το τμήμα αέριας τροφοδοσίας. Η υγρή τροφοδοσία εισέρχεται στο δοχείο τροφοδοσίας η οποία βρίσκεται υπό πίεση αζώτου έως ότου οδηγηθεί στον αντιδραστήρα με τη βοήθεια αντλίας. Το δοχείο τροφοδοσίας καθώς και όλες οι γραμμές είναι θερμαινόμενες προκειμένου να διατηρείται η τροφοδοσία σε υγρή μορφή. Στα συγκεκριμένα πειράματα τα είδη της υγρής τροφοδοσίας που χρησιμοποιήθηκαν είτε μεμονωμένα είτε μίγματα αυτών σε διάφορες αναλογίες είναι το LCO, το ελαφρύ LCO, το WCO και το gasoil. Αντίστοιχα, η αέρια τροφοδοσία (υδρογόνο) εισέρχεται στο δοχείο τροφοδοσίας από τη κεντρική γραμμή αερίων του ΕΚΕΤΑ. Η πίεση και η παροχή του υδρογόνου ρυθμίζονται από μία βάνα και από ένα ρυθμιστή μαζικής παροχής αντίστοιχα, ενώ η δυνατότητα ροής αερίου κυμαίνεται μεταξύ 0.5 έως 2 scfh (0.0134 Nm³/h έως 0.0536 Nm³/h). Με τη βοήθεια της αντλίας το υγρό εξέρχεται από το δοχείο τροφοδοσίας και αναμιγνύεται με το αέριο υδρογόνο στις γραμμές υψηλής πίεσης οι οποίες το οδηγούν στον αντιδραστήρα.

2.1.2 Σύστημα Αντίδρασης

Το τμήμα αντίδρασης αποτελείται από έναν αντιδραστήρα σταθερής κλίνης εντός του οποίου τοποθετείται ο καταλύτης και το αδρανές υλικό. Η ποσοτική αναλογία του καταλύτη και του αδρανούς υλικού εξαρτάται από τις ανάγκες κάθε πειράματος. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στον αντιδραστήρα πραγματοποιούνται σε συγκεκριμένες τιμές θερμοκρασίας και πίεσης. Προκειμένου να διατηρείται σταθερή η θερμοκρασία τοποθετούνται εσωτερικά και εξωτερικά του αντιδραστήρα, σε έξι διαφορετικές ζώνες, θερμοστοιχεία. Όπως προαναφέρθηκε οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι η υδρογονοαποθείωση, η υδρογονοαπαζώτωση, η υδρογονοαποοξυγόνωση, η υδρογονοαπομετάλλωση και ο κορεσμός ολεφινών και αρωματικών ενώσεων. Τα προϊόντα που παράγονται από τις παραπάνω αντιδράσεις είναι κυρίως το υδρόθειο, η αμμωνία το νερό, το μονοξείδιο του άνθρακα, το διοξείδιο του άνθρακα και ενώσεις ή άτομα που δεν αντέδρασαν. Έτσι στον αντιδραστήρα συνυπάρχουν η υγρή (τροφοδοσία), η αέρια (H_2) και η στερεή φάση (καταλύτης).

2.1.3 Σύστημα Διαχωρισμού

Τα προϊόντα της αντίδρασης αφού εισαχθούν σε ένα συμπυκνωτή, οδηγούνται στο διαχωριστή της μονάδας όπου διαχωρίζεται το αέριο από το υγρό προϊόν. Τα αέρια προϊόντα εξέρχονται από τη κορυφή του διαχωριστή και είτε οδηγούνται στην ατμόσφαιρα αφού πρώτα φιλτραριστούν είτε λαμβάνονται για δειγματοληψία. Η πίεση του αερίου ρεύματος ελέγχεται από μία βάνα. Αντίστοιχα, το υγρό προϊόν εξέρχεται από το κάτω μέρος του διαχωριστή η πίεση του οποίου ελέγχεται ομοίως από μία βάνα.

2.1.4 Σύστημα Συλλογής Προϊόντων

Το υγρό και αέριο προϊόν συλλέγεται κάθε τρεις ημέρες προκειμένου να επέλθει σταθερή κατάσταση στην κάθε συνθήκη. Το υγρό προϊόν διέρχεται από μία τρίοδη βάνα και μπορεί είτε να συλλεχθεί και να οδηγηθεί για δειγματοληψία είτε να απορριφθεί στα απόβλητα. Αντίστοιχα, το αέριο προϊόν μπορεί είτε να συλλεχθεί για ανάλυση με τη χρήση σακούλας δειγματοληψίας είτε να οδηγηθεί στο σύστημα εξαερισμού της μονάδας.

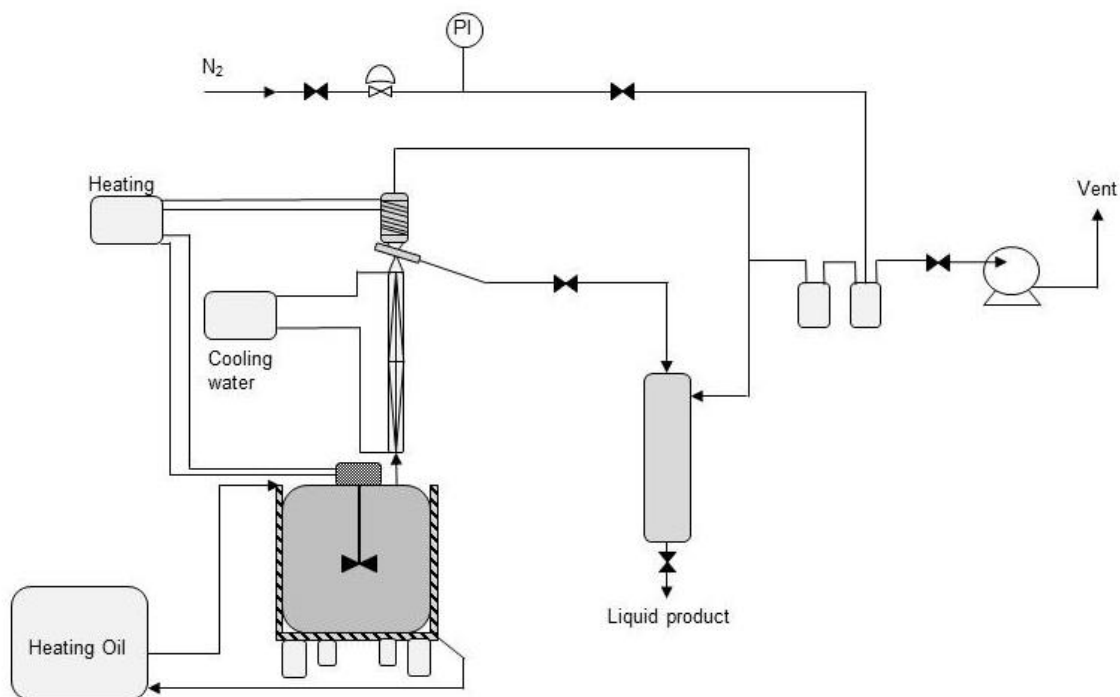
2.2 Περιγραφή Μονάδας Απόσταξης

Η απόσταξη του LCO πραγματοποιήθηκε σε μονάδα απόσταξης κενού του Ινστιτούτου Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων του Ερευνητικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ). Η συγκεκριμένη μονάδα έχει χωρητικότητα 40 lt και λειτουργεί σε πίεση 10 mbar. Η λειτουργία της μονάδας είναι μη συνεχής αλλά είναι πλήρως αυτοματοποιημένη. (Εικόνα 3)



Εικόνα 3: Μονάδα Απόσταξης Κενού HyDis

Είναι μια μονάδα κλασματικής απόσταξης κενού με δυναμικότητα 20 lt ανά 6 ώρες. Τα βασικά μέρη από τα οποία αποτελείται είναι το σύστημα τροφοδοσίας, το σύστημα κλασμάτωσης, το σύστημα συλλογής προϊόντων και το σύστημα κενού όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 8.



Σχήμα 8: Διάγραμμα Ροής Απόσταξης HyDis

2.2.1 Σύστημα Τροφοδοσίας

Το κύριο μέρος του συστήματος τροφοδοσίας είναι το δοχείο τροφοδοσίας και η δεξαμενή του θερμαντικού μέσου (Kasper).

Το δοχείο τροφοδοσίας είναι μία μονωμένη δεξαμενή στην οποία τοποθετείται η τροφοδοσία (maximum 40 lt) η οποία προορίζεται για απόσταξη. Η θέρμανση ή η ψύξη του δοχείου επιτυγχάνεται με τη χρήση του θερμαντικού λαδιού το οποίο κυκλοφορεί περιμετρικά του δοχείου. Στο εσωτερικό του υπάρχει ένας αισθητήρας θερμοκρασίας που δείχνει τη θερμοκρασία στο εσωτερικό του δοχείου και ένα μανόμετρο που δείχνει αντίστοιχα την πίεση. Επίσης, υπάρχει ένας αναδευτήρας ο οποίος είναι τοποθετημένος πάνω από το δοχείο τροφοδοσίας και χρησιμοποιείται για τη συνεχή ανάδευση της υγρής τροφοδοσίας, η οποία είναι σημαντική για την επίτευξη της ομοιόμορφης κατανομής θερμότητας.

Το Kasper είναι μία κλειστή συσκευή που περιέχει θερμαντικό λάδι το οποίο χρησιμοποιείται για τη θέρμανση ή την ψύξη του δοχείου τροφοδοσίας με τη χρήση αντίστασης ή ενός εναλλάκτη αντίστοιχα. Ο εναλλάκτης είναι συνδεδεμένος με το δίκτυο ψύξης του κτιρίου, του οποίου το ψυκτικό υγρό (νερό και αιθυλενογλυκόλη) έχει

θερμοκρασία $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$. Το λάδι με τη βοήθεια της αντλίας οδηγείται στο δοχείο τροφοδοσίας μέσω σωληνώσεων οι οποίες είναι επαρκώς μονωμένες για την αποφυγή απωλειών.

2.2.2 Σύστημα Κλασμάτωσης

Το σύστημα κλασμάτωσης αποτελείται από τη στήλη με το πληρωτικό υλικό και είναι συνδεδεμένο με το πάνω μέρος του δοχείου τροφοδοσίας. Στην κορυφή της στήλης είναι τοποθετημένος ένας αισθητήρας θερμοκρασίας ο οποίος δείχνει τη θερμοκρασία των ατμών κατά την έξοδο από τη στήλη. Στο εσωτερικό της στήλης βρίσκεται το πληρωτικό υλικό, ενώ περιμετρικά από τη στήλη κυκλοφορεί το λάδι από το θερμό λουτρό το οποίο θερμαίνει τη στήλη. Στο επάνω μέρος της στήλης με το πληρωτικό υλικό βρίσκεται η βάση συλλογής του προϊόντος, η οποία επίσης έχει αισθητήρα θερμοκρασίας για τη μέτρηση της θερμοκρασίας του ανερχόμενου ατμού. Στην έξοδο της αποστακτικής στήλης βρίσκεται ο συμπυκνωτής, στο εσωτερικό του οποίου βρίσκεται ένας ψυκτήρας ο οποίος χρησιμεύει για τη ψύξη (συμπύκνωση) των προϊόντων. Ο ψυκτήρας μέσω σωληνώσεων συνδέεται με το ψυχρό λουτρό, το οποίο αποτελείται από μία δεξαμενή που περιέχει το ψυκτικό μέσο (νερό και αιθυλενογλυκόλη) και πάνω στη δεξαμενή είναι τοποθετημένος ο ρυθμιστής θερμοκρασίας.

2.2.3 Σύστημα Συλλογής Προϊόντων

Το προϊόν συλλέγεται σε γυάλινο δοχείο συλλογής, του οποίου η κορυφή είναι συνδεδεμένη με τη βάση συλλογής των προϊόντων από όπου και εισέρχεται το προϊόν. Με τη βοήθεια της βάνας που βρίσκεται στο κάτω μέρος του δοχείου μπορεί να γίνει η συλλογή του τελικού προϊόντος.

2.2.4 Σύστημα Κενού

Όπως προαναφέρθηκε η συγκεκριμένη διάταξη απόσταξης λειτουργεί υπό κενό το οποίο επιτυγχάνεται κυρίως με τη βοήθεια αντλίας. Επιπλέον, το σύστημα κενού αποτελείται από την ηλεκτρομαγνητική βαλβίδα, το διαφορικό μεταδότη πίεσης, τις βάνες και τις σωληνώσεις συλλογής απαερίων.

2.3 Πειραματική Διαδικασία

Κατά τη διεξαγωγή της παρούσας διδακτορικής διατριβής έλαβαν χώρα δύο κύριες σειρές πειραμάτων, όπου εξετάστηκαν διαφορετικά είδη και αναλογίες τροφοδοσιών

και διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας, οι οποίες παρουσιάζονται λεπτομερώς στο Κεφάλαιο 2.4. Για τη διεξαγωγή του κάθε πειράματος ακολουθείται μία συγκεκριμένη σειρά βημάτων. Για την κάθε σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε και στις δύο περιπτώσεις η μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας και η ανάλυση των υγρών και αέριων προϊόντων, ενώ στη μία από τις δύο σειρές πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε και η μονάδα απόσταξης υπό κενό. Στη συνέχεια, ακολουθεί η περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που λαμβάνει χώρα στη μονάδα της απόσταξης και στη μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας και της μεθοδολογίας αναλύσεων υγρών και αέριων προϊόντων.

2.3.1 Πειραματική Διαδικασία στη Μονάδα Απόσταξης

Για την πραγματοποίηση μίας σειράς πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η μονάδα απόσταξης υπό κενό (Hydis). Η μονάδα αυτή αποτελείται από: α) το δοχείο τροφοδοσίας β) την αποστακτική στήλη και το γ) δοχείο συλλογής του προϊόντος. Ο σκοπός της μονάδας είναι ο διαχωρισμός LCO σε ελαφρύ και βαρύ κλάσμα (υπόλειμμα). Το ελαφρύ κλάσμα αντιστοιχεί στο κλάσμα με σημείο ζέσεως έως 350 °C, ενώ το βαρύ κλάσμα έχει σημείο ζέσεως από 350 °C και άνω.

Το κλάσμα LCO που προορίζεται για απόσταξη τοποθετείται στο δοχείο τροφοδοσίας. Στη συνέχεια αρχίζει η θέρμανση του δοχείου και εφαρμόζεται κενό έως ότου να επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία ζέσεως των 350 °C. Η τροφοδοσία LCO αρχίζει να εξατμίζεται και οδηγείται στην αποστακτική στήλη. Εκεί τα αέρια συμπυκνώνονται και οδηγούνται στο δοχείο συλλογής των προϊόντων από όπου λαμβάνεται το επιθυμητό κλάσμα που είναι το ελαφρύ LCO (350 °C).

2.3.2 Πειραματική Διαδικασία στη Μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας

Για τη διεξαγωγή κάθε σειράς πειραμάτων στη μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας ακολουθούνται τέσσερα συγκεκριμένα βήματα και είναι τα εξής:

Βήμα 1^ο: Φόρτωση αντιδραστήρα

Αρχικά, ο αντιδραστήρας αφαιρείται από τη μονάδα και οδηγείται στο χώρο του μηχανουργείου όπου αποσυναρμολογείται. Αφού αφαιρεθούν τα θερμοστοιχεία, αδειάζεται το περιεχόμενο του, το οποίο υπάρχει από το προηγούμενο πείραμα και καθαρίζεται με χρήση ακετόνης. Έπειτα, ακολουθεί η φόρτωση του με καταλύτη NiMo, αδρανές υλικό και υαλοβάμβακα. Πριν τη φόρτωση του αντιδραστήρα, η ποσότητα του

καταλύτη που απαιτείται προκειμένου να επιτευχθεί το επιθυμητό LHSV ζυγίζεται σε ζυγούς ακριβείας. Ομοίως ζυγίζεται και η ποσότητα του αδρανούς υλικού το οποίο είναι καρβίδιο του πυριτίου. Ο αντιδραστήρας χωρίζεται σε έξι ζώνες και σε κάθε ζώνη τοποθετούνται διαφορετικές αναλογίες καταλύτη και αδρανούς υλικού. Ο υαλοβάμβακας τοποθετείται με τέτοιο τρόπο ώστε να εμποδίζει τη διαφυγή του αδρανούς υλικού από τον αντιδραστήρα. Αφού πραγματοποιηθεί η φόρτωση του αντιδραστήρα, γίνεται η συναρμολόγηση και η τοποθέτηση των θερμοστοιχείων.

Βήμα 2^ο: Δοκιμή συμπίεσης

Το επόμενο βήμα μετά τη φόρτωση του αντιδραστήρα είναι η δοκιμή συμπίεσης προκειμένου να ελεγχθεί αν υπάρχει διαρροή στους συνδέσμους στο πάνω και στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα. Για να πραγματοποιηθεί η δοκιμή συμπίεσης, ο αντιδραστήρας συνδέεται με φιάλη που περιέχει ήλιο υψηλής πίεσης, το οποίο εισέρχεται στο εσωτερικό του. Με τη χρήση ανιχνευτή ηλίου ελέγχεται η ύπαρξη τυχόν διαρροών από τους συνδέσμους του αντιδραστήρα. Αφού ολοκληρωθεί η δοκιμή συμπίεσης επιτυχώς, ακολουθεί η τοποθέτηση του αντιδραστήρα στη μονάδα όπου επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία με χρήση φιάλης ηλίου και ανιχνευτή για ελεγχθεί η ύπαρξη διαρροών στις σωληνώσεις και στους συνδέσμους ολόκληρης της μονάδας. Αν η πτώση πίεσης είναι μικρότερη από 2%, ακολουθεί το στάδιο της προθείωσης.

Βήμα 3^ο: Προθείωση

Αφού ολοκληρωθεί επιτυχώς η δοκιμή συμπίεσης ακολουθεί το στάδιο της προθείωσης το οποίο έχει ως σκοπό την ενεργοποίηση του καταλύτη. Ανάλογα με την τροφοδοσία που θα χρησιμοποιηθεί επιλέγεται το κατάλληλο υγρό προθείωσης. Συνήθως επιλέγεται το υγρό προθείωσης να έχει παρόμοιες ιδιότητες με αυτές τις τροφοδοσίας. Ο χρόνος διάρκειας της προθείωσης εξαρτάται από το είδος του καταλύτη και από τις προδιαγραφές που έχουν δοθεί από τον κατασκευαστή. Συνήθως, το στάδιο της προθείωσης διαρκεί 2-5 ημέρες. Τέλος, αφού ολοκληρωθεί το στάδιο της προθείωσης λαμβάνεται αέριο δείγμα. Αν στο αέριο δείγμα περιέχεται υδρόθειο συμπεραίνεται ότι το θείο αντέδρασε και άρα ο καταλύτης ενεργοποιήθηκε.

Βήμα 4^ο: Έναρξη πειράματος

Με το πέρας της προθείωσης πραγματοποιείται η φόρτωση της εκάστοτε υγρής τροφοδοσίας (LCO και μιγμάτων LCO με πετρελαϊκά κλάσματα και WCO) και η παροχή υδρογόνου υψηλής πίεσης και έτσι σηματοδοτείται η έναρξη του πειράματος.

2.3.3 Μεθοδολογία Ανάλυσης Υγρών και Αέριων Προϊόντων

Κάθε τρεις ημέρες λαμβάνεται το υδρογονοεπεξεργασμένο υγρό προϊόν το οποίο οδηγείται για ανάλυση. Η πλειοψηφία των δειγμάτων του υγρού προϊόντος αναλύθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Πιο συγκεκριμένα, οι αναλύσεις που λαμβάνουν χώρα είναι η πυκνότητα, το θείο, το άζωτο, το ιξώδες, ο δείκτης κετανίου, οι ψυχρές ιδιότητες, ο δείκτης διάθλασης, η στοιχειακή ανάλυση, η περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις και η καμπύλη απόσταξης. Η πυκνότητα του υγρού προϊόντος μετρήθηκε μέσω ενός μετρητή Anton Paar με τη μέθοδο EN ISO 12185 (ASTM D4052). Η συγκέντρωση του θείου στο υγρό προϊόν και στην τροφοδοσία προσδιορίζεται με τις μεθόδους EN ISO 20846 (ASTM D5453) και ISO 8754 (ASTM D4294) αντίστοιχα, ενώ η συγκέντρωση του αζώτου στην τροφοδοσία και στο υγρό προϊόν προσδιορίστηκε με τη μέθοδο ASTM D4629. Το ιξώδες προσδιορίστηκε σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D7041. Ο αριθμός κετανίου (CN) και ο δείκτης κετανίου (CI) μετρήθηκαν μέσω της EN 15195 (ASTM D7170) και της EN ISO 4264 (ASTM D4737), αντίστοιχα, ενώ η καμπύλη απόσταξης προσδιορίζεται σύμφωνα με τη μέθοδο EN ISO 3045 (ASTM D86). Όσον αφορά τις ψυχρές ιδιότητες το CFPP μετρήθηκε με τη μέθοδο EN 116 (ASTM D6371), το σημείο ροής (Pour Point) με τη μέθοδο ISO 3016 (ASTM D97), ενώ το σημείο θόλωσης (Cloud Point) με τη μέθοδο ISO 3015 (ASTM D2500). Όσον αφορά τη στοιχειακή ανάλυση και το δείκτη διάθλασης προσδιορίστηκαν βάσει της μεθόδου ASTM D5291 και ASTM D1218, αντίστοιχα. Το ποσοστό των αρωματικών μετρήθηκε με τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας βάσει της μεθόδου EN 12916 (IP 39). Τέλος, η ανάλυση των αερίων πραγματοποιήθηκε μέσω ενός αναλυτή αέριας χρωματογραφίας Agilent 7890 με τη βοήθεια της μεθόδου UOP 539.

2.4 Διεξαγωγή Πειραμάτων

Το πειραματικό μέρος της διδακτορικής διατριβής βασίζεται κυρίως στη διεργασία υδρογονοεπεξεργασίας η οποία εφαρμόζεται σε βιομηχανική κλίμακα, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις εφαρμόστηκε και η διεργασία της απόσταξης. Οι τροφοδοσίες που οδηγήθηκαν προς υδρογονοεπεξεργασία, είτε αυτούσιες είτε σε μίγματα, είναι το LCO,

το LCO_cut, το WCO και το gasoil. Οι αναλογίες των τροφοδοσιών επιλέχθηκαν με βάση τη βιβλιογραφία και τη διαθέσιμη ποσότητα WCO που μπορεί να συλλεχθεί. Όλες οι τροφοδοσίες που χρησιμοποιήθηκαν, πέραν του LCO_cut, είτε προμηθεύτηκαν από το διυλιστήριο είτε συλλέχθηκαν, ενώ το LCO_cut προέκυψε από την απόσταξη που έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων και Υδρογονανθράκων (ΕΠΚΥ) του ΕΚΕΤΑ. Η διεργασία της απόσταξης του LCO περιγράφεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 4.

Όσον αφορά τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας που έλαβαν χώρα περιγράφονται αναλυτικά στα κεφάλαια που ακολουθούν. Αξίζει εδώ να τονισθεί ότι σε όλα τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας χρησιμοποιήθηκε εμπορικός καταλύτης NiMo/Al₂O₃. Ο συγκεκριμένος τύπος καταλύτη παρουσιάζει ιδιαίτερα υψηλή ενεργότητα όσον αφορά την παραγωγή προϊόντων χαμηλού θείου, ενώ είναι κατάλληλος για πετρελαϊκά κλάσματα, για φυτικά έλαια αλλά και για μίγματα αυτών των δύο. [109] Επίσης ένα άλλο χαρακτηριστικό του συγκεκριμένου τύπου καταλύτη είναι ότι είναι κατάλληλος για βαριές τροφοδοσίες από διεργασίες πυρόλυσης. [110] Οι λειτουργικές παράμετροι που επιλέχθηκαν είναι αντίστοιχες με αυτές που εφαρμόζονται ήδη στα διυλιστήρια κατά την υδρογονοεπεξεργασία συμβατικών πετρελαϊκών κλασμάτων είτε μεμονωμένα είτε σε ανάμιξη με φυτικά έλαια. [59][95] Το LCO που χρησιμοποιήθηκε προμηθεύτηκε από το διυλιστήριο Ασπρόπυργου των Ελληνικών Πετρελαίων (ΕΛΠΕ), οι κύριες ιδιότητες του οποίου παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα (βλ. Πίνακας 12). Το σημείο θάλωσης της τροφοδοσίας LCO δεν μετρήθηκε λόγω του χρώματος του δείγματος, ενώ ο αριθμός κετανίου που μετρήθηκε σε όλα τα δείγματα αντιστοιχεί στο Derived Cetane Number, DCN.

Πίνακας 12: Κύριες Ιδιότητες του LCO

Ιδιότητα	LCO
Πυκνότητα στους 15 °C (g/ml)	0.9612
Θείο (mg/kg)	4900
Αριθμός Κετανίου	14.6
Ιξώδες στους 40 °C (mm ² /s)	3.875
Μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	17.0
Διαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	44.1
Τριαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	13.1
Συνολικό αρωματικών υδρογονανθράκων (% m/m)	74.2
Λόγος C/H	8.80
Δείκτης Διάθλασης	1.5644
Ψυχρές Ιδιότητες	
Σημείο Θόλωσης (°C)	-
Σημείο Ροής (°C)	-13
CFPP (°C)	-7
Εύρος Απόσταξης (°C)	
ΑΣΖ	193.2
5%	230.3
10%	243.9
20%	263.7
30%	274.1
40%	284.4
50%	294.9
60%	307.1
70%	322.2
80%	338.9
85%	348.2
90%	358.0
95%	373.1
ΤΣΖ	383.0

Όπως προαναφέρθηκε στην παράγραφο 1.4.4 η υδρογονοαποθείωση του LCO είναι ιδιαίτερα δύσκολη διαδικασία λόγω των βαριών θειούχων ενώσεων που περιέχει. Η κατανομή των θειούχων ενώσεων της τροφοδοσίας LCO που χρησιμοποιήθηκε απεικονίζεται στον παρακάτω πίνακα, όπου είναι εμφανές το υψηλό ποσοστό βαριών θειούχων ενώσεων με υποκαταστάτες (Πίνακας 13).

Πίνακας 13: Είδος Θειούχων Ενώσεων της Τροφοδοσίας LCO

Είδος θειούχας ένωσης	Ποσοστό (% m/m)
AkylTh	0.06
BzTh	0.15
CBzTh	12.79
DiBzTh	3.75
C1DBzTh	13.85
C2DBzTh-	21.11
C3DBzTh+S-246C3	18.7
Heavy	24.36
Others	5.23

3. Υδρογονοεπεξεργασία LCO

3.1.1 Υδρογονοεπεξεργασία LCO και LCO/WCO

Το πρώτο στάδιο πειραμάτων που έλαβε χώρα κατά την υλοποίηση της διδακτορικής διατριβής αφορά την αναβάθμιση του LCO μέσω της υδρογονοεπεξεργασίας και εν συνεχεία μέσω της συν-υδρογονοεπεξεργασίας αυτού με το WCO σε αναλογία 90/10 v/v. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε υδρογονοεπεξεργασία καθαρού LCO σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (340 °C, 360 °C, 380 °C) διατηρώντας τις υπόλοιπες λειτουργικές παραμέτρους (P, LHSV, H₂/oil) σταθερές και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO στις ίδιες συνθήκες λειτουργίας. Όπως προαναφέρθηκε ο βασικός στόχος των συγκεκριμένων πειραμάτων είναι να εξεταστεί και αξιολογηθεί πώς επιδρά η προσθήκη του WCO στο LCO κατά την αναβάθμιση του μέσω της τεχνολογίας της υδρογονοεπεξεργασίας. Στη συνέχεια παρατίθενται αναλυτικά οι συνθήκες λειτουργίας και η χρονική σειρά που έλαβαν χώρα τα συγκεκριμένα πειράματα (Πίνακας 14).

Πίνακας 14: Λειτουργικές Παράμετροι Υδρογονοεπεξεργασίας LCO & Συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO

Συνθήκη	Τροφοδοσία	Θερμοκρασία(°C)	Πίεση (psig)	LHSV (h ⁻¹)	Λόγος H ₂ /έλαιο (nl/l)
A1	LCO	340	1200	1	500
A2	LCO	360	1200	1	500
A3	LCO	380	1200	1	500
A1 (επαναληπτική)	LCO	340	1200	1	500
A'1	LCO/WCO	340	1200	1	500
A'2	LCO/WCO	360	1200	1	500
A'3	LCO/WCO	380	1200	1	500
A1 (επαναληπτική)	LCO	340	1200	1	500

Όπως παρουσιάζεται στον παραπάνω πίνακα, εκτός από τις συνθήκες πειραμάτων που αναφέρθηκαν, προστέθηκε επιπλέον μία επαναληπτική συνθήκη ή συνθήκη αναφοράς (A1), από την οποία εξάγονται συμπεράσματα που αφορούν την ενεργότητα του καταλύτη. Η επαναληπτική συνθήκη εφαρμόστηκε στο τέλος των πειραμάτων υδρογονοεπεξεργασίας LCO και συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO και συγκρίθηκε με την αρχική A1 προκειμένου να αξιολογηθεί κατά πόσο ο καταλύτης απενεργοποιήθηκε. Περισσότερα στοιχεία για το πώς εξετάζεται η ενεργότητα του

καταλύτη μέσω αυτής της συνθήκης παρουσιάζονται στη συνέχεια στην υποενότητα 3.1.3.13.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι βασικές ιδιότητες των δύο τροφοδοσιών (LCO & LCO/WCO) προκειμένου κατά την επεξεργασία αποτελεσμάτων να αξιολογηθεί το ποσοστό βελτίωσης του τελικού υδρογονοεπεξεργασμένου προϊόντος συγκριτικά με την τροφοδοσία. Επειδή το WCO είναι αρκετά βαρύ, κατά τη διαδικασία της απόσταξης σε υψηλές θερμοκρασίες πραγματοποιήθηκαν συνθήκες πυρόλυσης. Σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα, η απόσταξη του LCO/WCO έλαβε χώρα έως τους ≈ 360 °C, η οποία αντιστοιχεί στο 90% της τροφοδοσίας, ενώ μετά ξεκίνησε η διαδικασία της πυρόλυσης. Αυτός είναι ο λόγος που δεν παρουσιάζεται το σημείο βρασμού του ποσοστού 95 και 100% της καμπύλης απόσταξης της τροφοδοσίας LCO/WCO (βλ. Πίνακας 15).

Πίνακας 15: Σύγκριση Ιδιοτήτων Τροφοδοσιών LCO και LCO/WCO

Ιδιότητα	LCO	LCO/WCO
Πυκνότητα στους 15 °C (g/ml)	0.9612	0.9583
Θείο (mg/kg)	4900	4410
Άζωτο (mg/kg)	960	870
Αριθμός Κετανίου	14.6	21.8
Ιξώδες στους 40 °C (mm ² /s)	3.875	5.203
Μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	17.0	15.3
Διαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	44.1	39.7
Τριαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	13.1	11.8
Σύνολο αρωματικών υδρογονανθράκων (% m/m)	74.2	66.8
Λόγος C/H	8.8	7.9
Δείκτης διάθλασης	1.5644	1.5505
Ψυχρές Ιδιότητες		
Σημείο Θόλωσης (°C)	-	-
Σημείο Ροής (°C)	-13	-9
CFPP (°C)	-7	-
Εύρος Απόσταξης (°C)		
ΑΣΖ	193.2	140.4
5%	230.3	232.9
10%	243.9	251.1
20%	263.7	267.7
30%	274.1	279.8
40%	284.4	289.7
50%	294.9	302.3
60%	307.1	317.5
70%	322.2	337.2
80%	338.9	353.9
85%	348.2	357.7
90%	358.0	357.7
95%	373.1	-
ΤΣΖ	383.0	-

3.1.2 Αποτελέσματα Υδρογονοεπεξεργασίας LCO και LCO/WCO

Από τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας του LCO και του LCO/WCO στις τρεις θερμοκρασίες προέκυψαν συνολικά έξι τελικά υγρά προϊόντα, οι κύριες ιδιότητες των οποίων φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 16: Ιδιότητες των Υδρογονοεπεξεργασμένων Προϊόντων LCO και LCO/WCO
στις 3 Θερμοκρασίες**

Ιδιότητα	LCO 340 °C	LCO 360 °C	LCO 380 °C	LCO/WCO 340 °C	LCO/WCO 360 °C	LCO/WCO 380 °C
Πυκνότητα στους 15 °C (g/ml)	0.9068	0.9029	0.9039	0.9075	0.9003	0.8967
Θείο (mg/kg)	420	220	110	700	280	150
Άζωτο (mg/kg)	13.2	13.8	20.2	85.0	38.0	32.3
Αριθμός Κετανίου	26.5	27.5	27.3	28.2	30.4	31.8
Ιξώδες στους 40 °C (mm ² /s)	3.290	3.217	3.130	3.515	3.359	3.211
Μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	57.4	51.1	48.4	59.4	53.4	48.2
Διαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	8.5	9.1	11.3	10.7	10.6	12.1
Τριαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	1.0	1.3	2.1	1.3	1.6	2.1
Σύνολο αρωματικών υδρογονανθράκων (% m/m)	66.9	61.5	61.8	71.5	65.4	62.4
Λόγος C/H	6.96	6.92	7.00	7.02	6.95	6.94
Δείκτης Διάθλασης	1.560	1.501	1.505	1.564	1.501	1.505
Ψυχρές Ιδιότητες						
Σημείο Θόλωσης (°C)	-15	-18	-18	-15	-15	-13
Σημείο Ροής (°C)	-13	-14	-14	-13	-13	-12
CFPP (°C)	-9	-10	-10	-8	-8	-7
Εύρος Απόσταξης (°C)						
ΑΣΖ	143.6	146.0	146.2	174.5	168.0	152.0
5%	211.0	204.8	202.4	227.7	219.8	213.3
10%	229.2	223.6	223.9	240.2	234.3	230.7
20%	242.7	239.8	239.6	252.9	248.9	246.0
30%	252.4	249.8	250.5	263.1	258.3	257.1
40%	261.5	258.9	260.0	271.9	267.3	266.7
50%	271.1	268.4	270.0	280.5	276.8	276.4
60%	282.2	279.5	281.9	290.5	286.6	286.7
70%	295.6	292.8	296.6	301.7	297.9	298.4
80%	312.1	310.3	315.0	315.9	311.8	313.1
85%	322.9	321.4	328.3	325.3	321.4	323.6
90%	336.6	336.6	343.3	339.1	334.8	339.0
95%	355.6	360.2	367.9	360.9	355.0	364.3
ΤΣΖ	362.5	376.7	379.3	376.3	361.1	381.0

3.1.3 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Στη συνέχεια προκειμένου να επιτευχθεί λεπτομερής ανάλυση των αποτελεσμάτων και αξιολόγηση αυτών, οι ιδιότητες που παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα εξετάζονται μεμονωμένα και με τη βοήθεια γραφημάτων όπως φαίνεται στη συνέχεια.

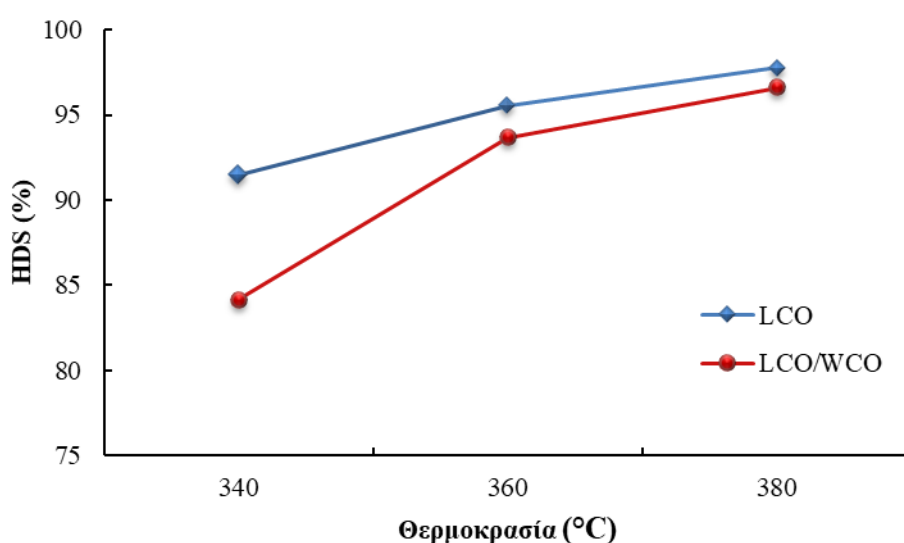
3.1.3.1 Υδρογονοαποθείωση

Η υδρογονοαποθείωση (HDS) αποτελεί την πιο δύσκολη διαδικασία κατά την αναβάθμιση του LCO. Στο Διάγραμμα 1 φαίνεται ο βαθμός υδρογονοαποθείωσης για την περίπτωση υδρογονοεπεξεργασίας LCO και για την περίπτωση συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO. Όπως είναι αναμενόμενο, η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί το βαθμό υδρογονοαποθείωσης και στις δύο περιπτώσεις. Στην υψηλή θερμοκρασία ο βαθμός υδρογονοαποθείωσης κυμαίνεται μεταξύ 96 και 97% και για τις δύο περιπτώσεις.

Στην περίπτωση που προστέθηκε WCO στην τροφοδοσία LCO, παρόλο που η περιεκτικότητα σε θείο της τροφοδοσίας μειώθηκε (βλ. Πίνακας 15), η περιεκτικότητα σε θείο των τελικών υγρών προϊόντων δεν βελτιώθηκε. Από το Διάγραμμα 1 φαίνεται ότι ο βαθμός της υδρογονοαποθείωσης μειώνεται κυρίως στις χαμηλές θερμοκρασίες στην περίπτωση της συν-υδρογονοεπεξεργασίας με το WCO. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στις ανταγωνιστικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την προσθήκη βιομάζας στην τροφοδοσία. (βλ. παράγραφο 1.5.5.2) Επίσης, όπως έχει αποδειχθεί από παλιότερες έρευνες το μονοξειδίο του άνθρακα παρεμποδίζει τις αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης καθώς καταλαμβάνει τις ενεργές θέσεις του καταλύτη. [40][111] Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο παράρτημα, η παραγωγή του μονοξειδίου του άνθρακα στο αέριο προϊόν και των τριών θερμοκρασιών είναι εμφανής κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO καθώς έλαβε χώρα η αντίδραση της αποκαρβονυλίωσης (βλ. Πίνακας Α. 2). Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι η ποσότητα του μονοξειδίου του άνθρακα που παρήχθη μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός που επιβεβαιώνεται από την αποτελεσματικότητα της υδρογονοαποθείωσης. Η πιο έντονη παρεμπόδιση της υδρογονοαποθείωσης με την προσθήκη του WCO παρατηρείται στη χαμηλή θερμοκρασία όπου έχει παραχθεί και η μεγαλύτερη ποσότητα μονοξειδίου του άνθρακα.

Η χαμηλότερη τιμή θείου που επετεύχθη αντιστοιχεί στο υδρογονοεπεξεργασμένο προϊόν καθαρού LCO της θερμοκρασίας 380 °C και είναι η τιμή των 110 mg/kg. Δεδομένου ότι η προδιαγραφή για το ντήζελ είναι τα 10 mg/kg, η τεχνολογία της υδρογονοεπεξεργασίας δεν είναι επαρκής για την πλήρη αναβάθμιση του LCO είτε καθαρού είτε σε ανάμιξη με WCO όσον αφορά την προδιαγραφή για το θείο.

Τέλος, μία άλλη πιθανή αιτία της χαμηλότερης υδρογονοαποθείωσης κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO είναι η απενεργοποίηση του καταλύτη. Σύμφωνα με το Διάγραμμα 14, τα πειράματα συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO ακολούθησαν τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας καθαρού LCO κατά τη διάρκεια των οποίων ο καταλύτης είχε υποστεί απενεργοποίηση. Οπότε η χαμηλότερη αποτελεσματικότητα της συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO σε σχέση με την υδρογονοεπεξεργασία καθαρού LCO πιθανώς να οφείλεται στο γεγονός ότι τα πειράματα συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO έλαβαν χώρα σε έναν ήδη (μερικώς) απενεργοποιημένο καταλύτη.



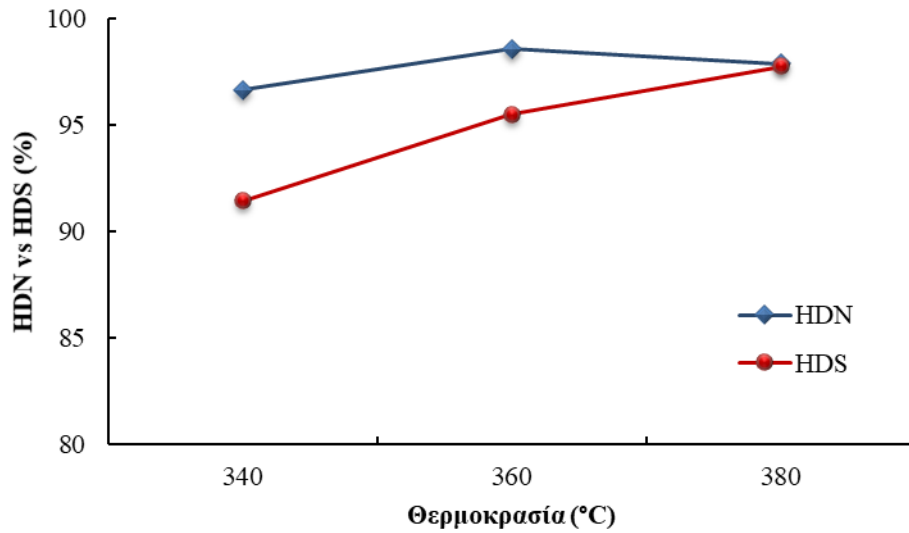
Διάγραμμα 1: Σύγκριση υδρογονοαποθείωσης του LCO με του LCO/WCO

3.1.3.2 Υδρογονοαπαζώτωση

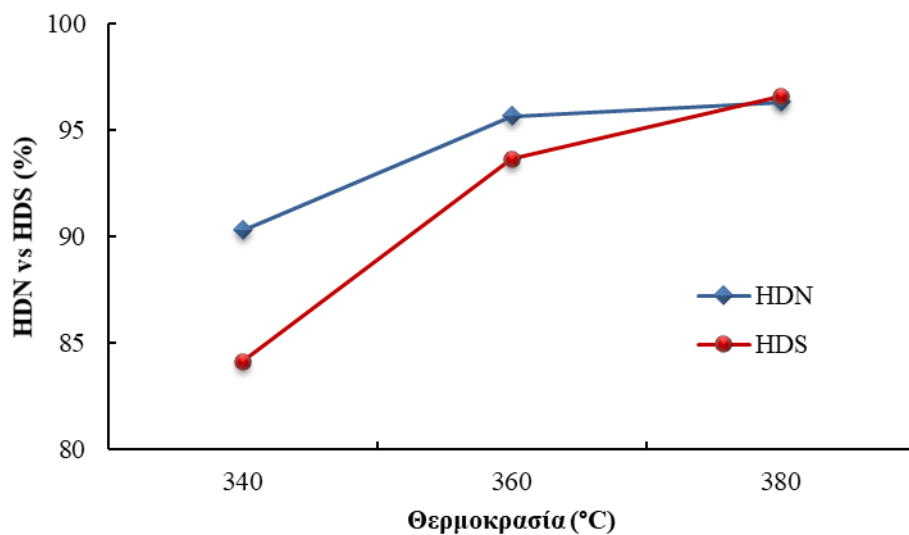
Σύμφωνα με τις προδιαγραφές του ντήζελ δεν υπάρχει κάποιος περιορισμός όσον αφορά την περιεκτικότητα του καυσίμου σε άζωτο. Παρόλα αυτά ο βαθμός υδρογονοαπαζώτωσης θα εξεταστεί σε σύγκριση με το βαθμό υδρογονοαποθείωσης. Ο λόγος που εξετάζονται συγκριτικά αυτές οι δύο παράμετροι είναι ότι η υδρογονοαπαζώτωση μπορεί να δράσει ανασταλτικά στο βαθμό υδρογονοαποθείωσης.

Συγκρίνοντας το Διάγραμμα 2 και το Διάγραμμα 3 παρατηρείται ίδια τάση της υδρογονοαποθείωσης και της υδρογονοαπαζώτωσης και στις δύο περιπτώσεις. Υψηλότερος βαθμός της υδρογονοαπαζώτωσης παρατηρείται στην ενδιάμεση θερμοκρασία, το οποίο μπορεί να οφείλεται στην πραγματοποίηση άλλων αντιδράσεων στην υψηλή θερμοκρασία εις βάρος της υδρογονοαπαζώτωσης. Επίσης είναι

αναμενόμενο ο βαθμός της υδρογονοαπαζώτωσης να είναι πιο υψηλός από τον αντίστοιχο της υδρογονοαποθείωσης, λόγω των θειούχων ενώσεων που περιέχονται στο LCO και της δυσκολίας υδρογονοαποθείωσης αυτών.



Διάγραμμα 2: Σύγκριση της υδρογονοαπαζώτωσης με την υδρογονοαποθείωση κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO

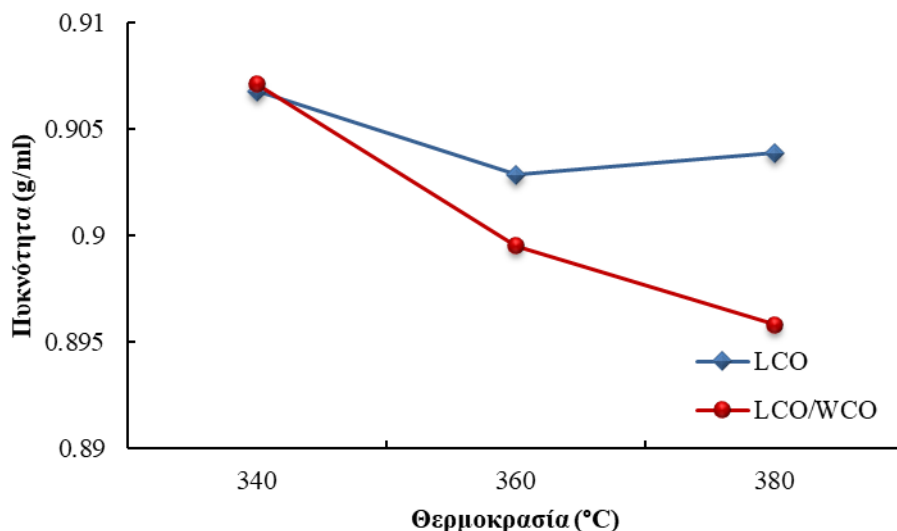


Διάγραμμα 3: Σύγκριση της υδρογονοαπαζώτωσης με την υδρογονοαποθείωση κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO

3.1.3.3 Πυκνότητα και Δείκτης Διάθλασης

Η προσθήκη του WCO στο LCO μείωσε όχι μόνο την τιμή της πυκνότητας της τροφοδοσίας αλλά και όλων των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4. Οι παραφίνες που παράγονται κατά τη μετατροπή των τριγλυκεριδίων που συναντώνται στο WCO συμβάλουν στη μείωση της πυκνότητας των τελικών προϊόντων καθώς είναι πιο ελαφριές υδρογονανθρακικές ενώσεις σε σχέση με τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Επίσης, η μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε παραφίνες ευνοούνται με την αύξηση της θερμοκρασίας [112], καθώς η χαμηλότερη τιμή της πυκνότητας συναντάται στους 380 °C όπου χρησιμοποιήθηκε μίγμα LCO/WCO. Αντίθετα, στην περίπτωση της υδρογονοεπεξεργασίας καθαρού LCO, η χαμηλότερη τιμή της πυκνότητας συναντάται στην ενδιάμεση θερμοκρασία (360 °C). Από αυτή την παρατήρηση συμπεραίνεται ότι στην υψηλή θερμοκρασία, οι αντιδράσεις κορεσμού των αρωματικών υδρογονανθρακικών ενώσεων, οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά την υδρογονοεπεξεργασία του LCO, παρεμποδίζονται από άλλες αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας. Ακόμη, μία άλλη πιθανή εξήγηση είναι η έντονη απενεργοποίηση που προκαλεί το LCO στον καταλύτη, όπως αποδεικνύεται στη συνέχεια στην υποενότητα 3.1.3.13.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι στη χαμηλή θερμοκρασία η τιμή της πυκνότητας είναι ίδια και για τις δύο περιπτώσεις. Από αυτό συμπεραίνεται ότι στους 340 °C δεν πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις μετατροπής τριγλυκεριδίων σε παραφίνες.

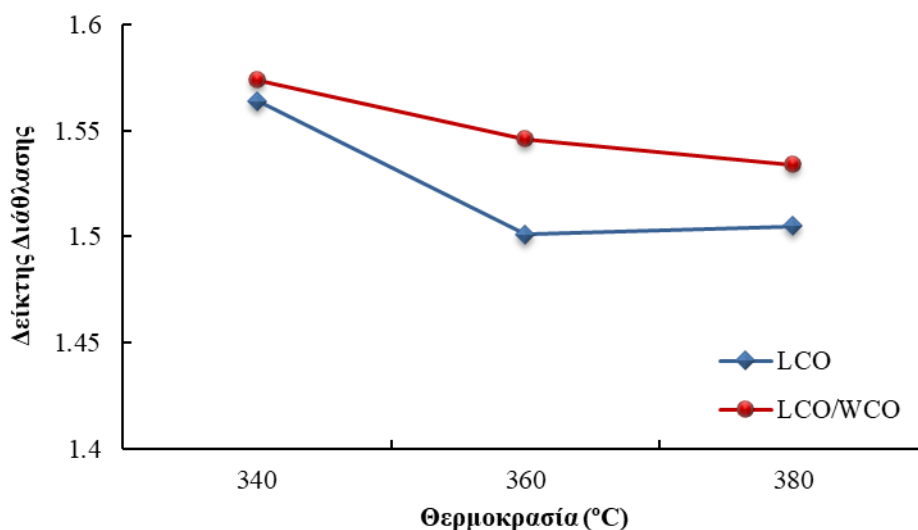


Διάγραμμα 4: Σύγκριση πυκνότητας υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO/WCO

Ο δείκτης διάθλασης είναι μία παράμετρος η οποία συσχετίζεται άμεσα με την τιμή της πυκνότητας. [113] Συγκρίνοντας το Διάγραμμα 4 με το Διάγραμμα 5 παρατηρείται μία σύνδεση μεταξύ της τιμής της πυκνότητας και του δείκτη διάθλασης των προϊόντων, τα οποία μεταβάλλονται αναλογικά. Πιο συγκεκριμένα, όσο πιο χαμηλή είναι η τιμή της πυκνότητας τόσο πιο χαμηλός είναι ο δείκτης διάθλασης.

Όσον αφορά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO, παρατηρείται ότι ο δείκτης διάθλασης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται από παλιότερες έρευνες. [114]

Αντίθετα, κατά την υδρογονοεπεξεργασία του καθαρού LCO, η χαμηλότερη τιμή του δείκτη διάθλασης συναντάται στην ενδιάμεση θερμοκρασία. Οι λόγοι αυτού του αποτελέσματος αναλύθηκαν στο Διάγραμμα 4.



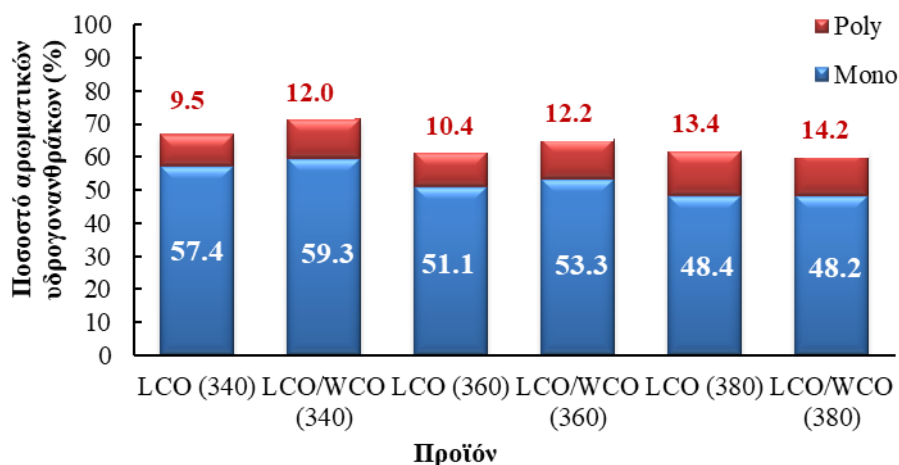
Διάγραμμα 5: Δείκτης διάθλασης των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO/WCO

3.1.3.4 Περιεκτικότητα σε Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες

Η υψηλή περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις είναι άλλη μία προβληματική ιδιότητα του LCO. Όπως έχει αποδειχθεί από παλιότερες έρευνες περίπου το 70% των αρωματικών υδρογονανθράκων που συναντάται στο LCO είναι με δύο αρωματικούς δακτυλίους (διαρωματικοί), οι οποίοι ανήκουν στην κατηγορία πολυαρωματικών υδρογονανθράκων. [115] Προκειμένου να αυξηθεί η ποιότητα του καυσίμου είναι απαραίτητο οι διαρωματικοί υδρογονάνθρακες να υποστούν κορεσμό και να μετατραπούν σε υδρογονανθρακικές ενώσεις ευθείας αλυσίδας.

Η προδιαγραφή για καύσιμο ντίζελ αφορά το ποσοστό των πολυαρωματικών ενώσεων και αντιστοιχεί στην τιμή του 8% m/m. Από το Διάγραμμα 6 φαίνεται ότι κανένα υδρογονοεπεξεργασμένο προϊόν δεν πληροί την προδιαγραφή για το ντίζελ καθώς η περιεκτικότητα σε πολυαρωματικές ενώσεις όλων των προϊόντων βρίσκεται πάνω από το 8%. Παρόλα αυτά το γεγονός ότι η περιεκτικότητα σε πολυαρωματικές ενώσεις όλων των προϊόντων μειώθηκε στο 9.5-14% m/m είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικό καθώς η περιεκτικότητα και των δύο τροφοδοσιών σε πολυαρωματικές ενώσεις ήταν 51 και 57% m/m για το LCO/WCO και το LCO αντίστοιχα. Η χαμηλότερη τιμή συναντάται στη χαμηλή θερμοκρασία (340 °C) στην περίπτωση υδρογονοεπεξεργασίας καθαρού LCO, ενώ η μικρή αύξηση των πολυαρωματικών ενώσεων στην περίπτωση του μίγματος LCO/WCO πιθανώς να οφείλεται στις ανταγωνιστικές αντιδράσεις που λαμβάνουν

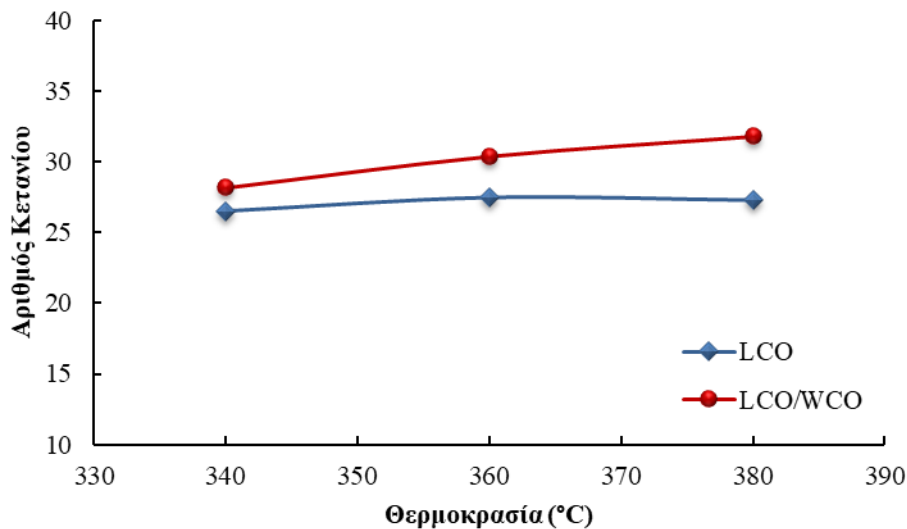
χώρα εις βάρος των αντιδράσεων κορεσμού αρωματικών ενώσεων. Οπότε συμπεραίνεται ότι η προσθήκη του WCO δεν συμβάλει στον κορεσμό των αρωματικών υδρογονανθράκων ειδικά στη χαμηλή και στην ενδιάμεση θερμοκρασία.



Διάγραμμα 6: Περιεκτικότητα αρωματικών ενώσεων των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO/WCO

3.1.3.5 Αριθμός Κετανίου

Ο αριθμός κετανίου είναι μία άλλη βασική ιδιότητα του καυσίμου ντήζελ, η προδιαγραφή του οποίου είναι το 51. Όσο υψηλότερος είναι ο αριθμός κετανίου τόσο πιο υψηλής ποιότητας είναι το καύσιμο. Από το Διάγραμμα 7 φαίνεται ότι το WCO συμβάλει στην αύξηση του αριθμού κετανίου τόσο της τροφοδοσίας LCO/WCO όσο και όλων των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων και στις τρεις θερμοκρασίες. Έχει αποδειχθεί από προηγούμενες έρευνες ότι η υδρογονοεπεξεργασία του καθαρού WCO οδηγεί σε καθαρά παραφινικά καύσιμα. Οι παραφίνες έχουν τα καλύτερα χαρακτηριστικά ποιότητας ανάφλεξης σε σχέση με τις άλλες κατηγορίες των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο ντήζελ, οπότε και αυξάνουν εμφανώς τον αριθμό κετανίου. [116] Η υψηλότερη τιμή κετανίου είναι το 32 και συναντάται στην περίπτωση της συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO στην υψηλή θερμοκρασία (380 °C).



Διάγραμμα 7: Αριθμός κετανίου των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO/WCO

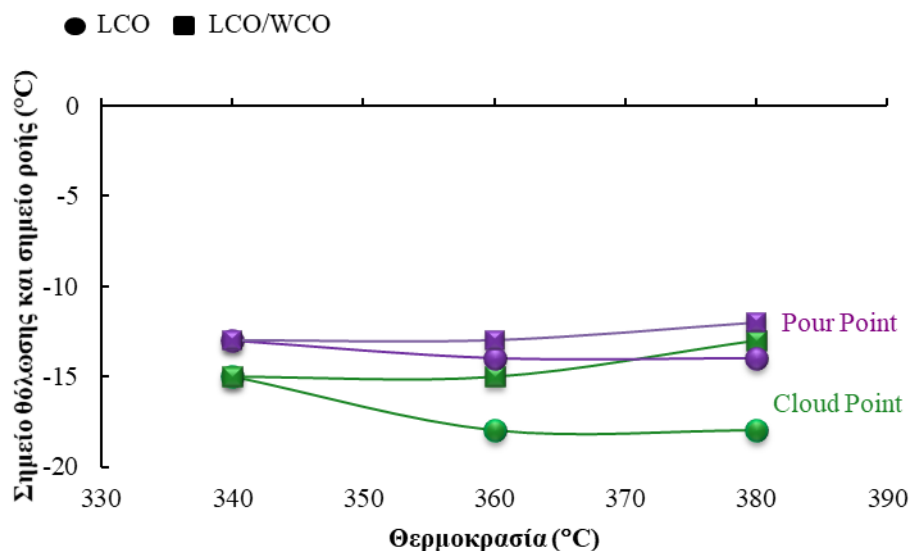
3.1.3.6 Ιξώδες

Η τιμή του ιξώδους μεταξύ των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων του LCO και του LCO/WCO δεν παρουσίασε κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή (βλ. Πίνακας 16). Αξίζει να τονισθεί ότι η τιμή του ιξώδους όλων των προϊόντων και των τριών θερμοκρασιών βρίσκονται εντός της προδιαγραφής του ντήζελ, το οποίο κυμαίνεται από 2.444 έως 2.227 mm²/s.

3.1.3.7 Ψυχρές Ιδιότητες

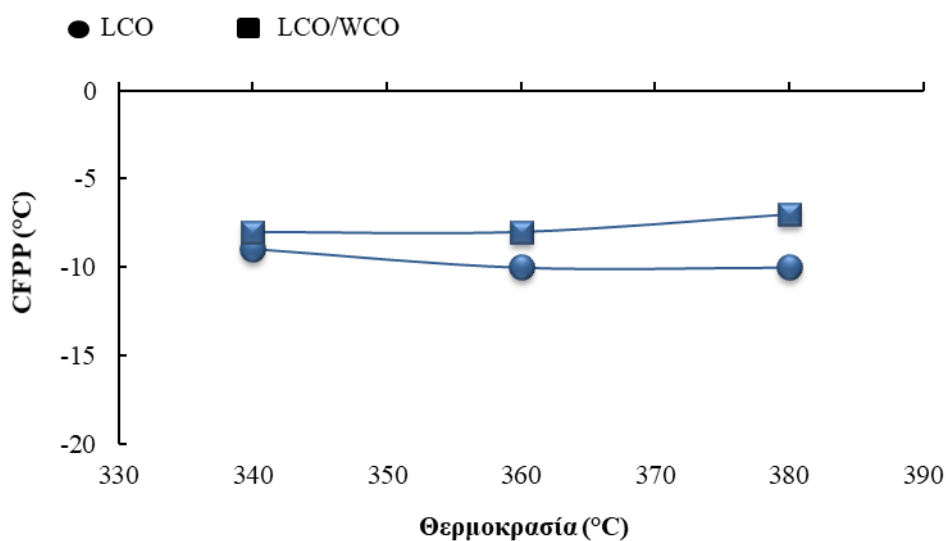
Όσον αφορά τις ψυχρές ιδιότητες, εκτιμάται ότι η προσθήκη του WCO στην τροφοδοσία θα προκαλέσει αύξηση της τιμής των ψυχρών ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων. [117] Οπότε αναμένεται ότι ο συνδυασμός των τροφοδοσιών WCO και LCO να βελτιώσει τις τιμές των ψυχρών ιδιοτήτων σε σχέση με αυτές του καθαρού LCO λόγω της ύπαρξης παραφινικών ενώσεων που συναντώνται στο WCO, οι οποίες αυξάνουν το σημείο θόλωσης και το CFPP. [118]

Από το Διάγραμμα 8 τα παραπάνω επιβεβαιώνονται καθώς η προσθήκη του WCO στην τροφοδοσία προκάλεσε αύξηση και του σημείου θόλωσης και του σημείου ροής των τελικών υγρών προϊόντων και στις τρεις θερμοκρασίες. Ειδικά, η αύξηση του σημείου θόλωσης της υψηλής θερμοκρασίας έφτασε τους 5 °C. Αξίζει να τονισθεί ότι η ακρίβεια της μεθόδου είναι ±3 °C.



Διάγραμμα 8: Σημείο θόλωσης και σημείο ροής των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO/WCO

Παρόμοια τάση με το σημείο θόλωσης και το σημείο ροής παρουσιάζει και το CFPP (Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου) όταν προστίθεται WCO στην τροφοδοσία. Η προσθήκη του WCO προκάλεσε αύξηση του CFPP από 1 έως 3 °C, με τη μεγαλύτερη αύξηση να συναντάται στην υψηλή θερμοκρασία (380 °C), όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 9. Ομοίως με το Διάγραμμα 8, η ύπαρξη των παραφινικών ενώσεων που συναντώνται στο υδρογονοεπεξεργασμένο WCO υποβαθμίζει, δηλαδή αυξάνει την τιμή του CFPP. [118]



Διάγραμμα 9: CFPP των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO/WCO

3.1.3.8 Καμπύλη Απόσταξης

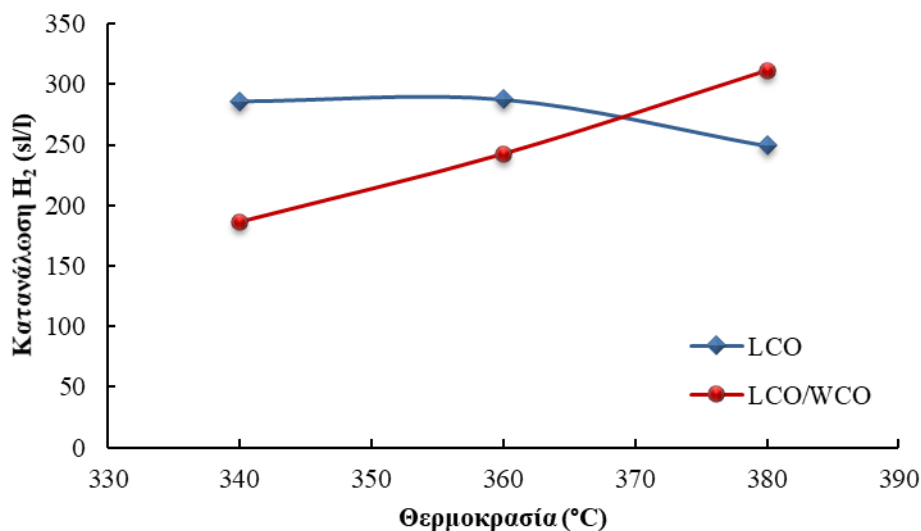
Η αξιολόγηση της καμπύλης απόσταξης των τελικών προϊόντων βασίστηκε στο διαχωρισμό των πετρελαϊκών κλασμάτων βάσει των σημείων βρασμού τους (βλ. Πίνακας 4). Οι προδιαγραφές που αφορούν τη καμπύλη απόσταξης για το ντήζελ σχετίζονται με το σημείο ανάφλεξης το οποίο πρέπει να είναι ≈ 55 °C καθώς και με την ανάκτηση του 95 % της απόσταξης η οποία πρέπει να βρίσκεται κοντά στους 360 °C. Οι προδιαγραφές πληρούνται σχεδόν σε όλα τα υδρογονοεπεξεργασμένα προϊόντα και των δύο τροφοδοσιών (βλ. Πίνακας 16). Στην περίπτωση μόνο της υψηλής θερμοκρασίας των προϊόντων LCO και LCO/WCO, το 95 % απέχει λίγο από τους 360 °C, καθώς βρίσκεται στους 367.9 °C και 364.3 °C, αντίστοιχα.

3.1.3.9 Κατανάλωση Υδρογόνου

Η κατανάλωση υδρογόνου είναι μία βασική παράμετρος που λαμβάνεται υπόψη κατά την υδρογονοεπεξεργασία. Η κατανάλωση υδρογόνου είναι μία ένδειξη της ποσότητας υδρογόνου που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων υδρογονοεπεξεργασίας. Ο υπολογισμός κατανάλωσης υδρογόνου είναι αρκετά πολύπλοκος, ομοίως με το είδος και τον αριθμό αντιδράσεων υδρογονοεπεξεργασίας που λαμβάνουν χώρα. Προκειμένου να επιτευχθεί κατά προσέγγιση ο υπολογισμός της κατανάλωσης υδρογόνου εφαρμόστηκε μία μέθοδος βάσει ισοζυγίων μάζας αέριας και υγρής ροής που εισέρχονται και εξέρχονται στο σύστημα αντίδρασης. Στο Διάγραμμα 10 απεικονίζεται η κατανάλωση υδρογόνου σε λίτρα (sl, σε standard συνθήκες: 25 °C και 100 kPa) ανά λίτρο υγρής τροφοδοσίας (l).

Από το Διάγραμμα 10 φαίνεται ότι το LCO κατά την υδρογονοεπεξεργασία καταναλώνει μεγαλύτερη ποσότητα υδρογόνου στη χαμηλή και ενδιάμεση θερμοκρασία, ενώ στην υψηλή θερμοκρασία καταναλώνει μεγαλύτερη ποσότητα το μίγμα LCO/WCO. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο γεγονός ότι στην περίπτωση υδρογονοεπεξεργασίας καθαρού LCO οι αντιδράσεις μετατροπής πολυαρωματικών ενώσεων σε μονοαρωματικές λαμβάνουν χώρα σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με την περίπτωση της συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO. Από παλιότερες έρευνες έχει αποδειχθεί ότι οι αντιδράσεις μείωσης των πολυαρωματικών ενώσεων απαιτεί υψηλή κατανάλωση υδρογόνου. [119] Οπότε παρατηρώντας το Διάγραμμα 6 και το Διάγραμμα 10, η εξήγηση αυτή επιβεβαιώνεται.

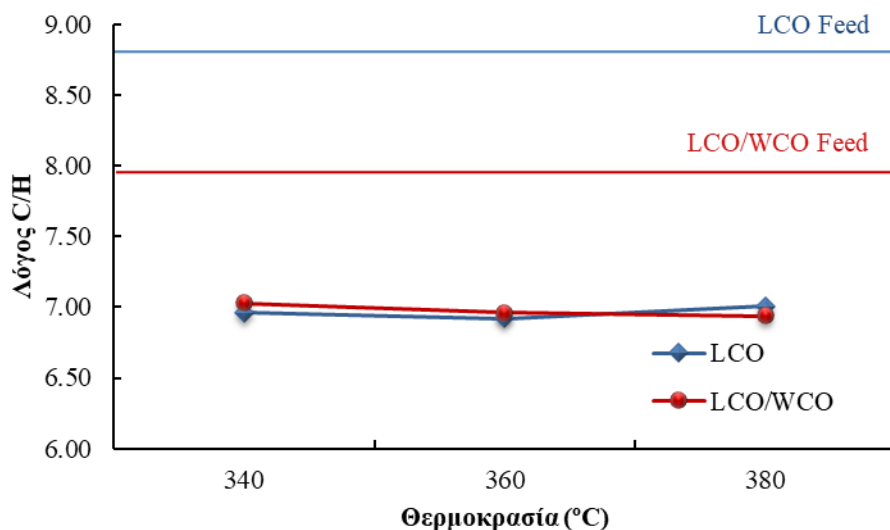
Επίσης, με την αύξηση της θερμοκρασίας λαμβάνουν χώρα επιπλέον αντιδράσεις όπως είναι η μεθανίωση (methanation) και η WGS. Η πραγματοποίηση αυτών των ανταγωνιστικών αντιδράσεων αλλά και των κύριων αντιδράσεων αποοξυγόνωσης επιβεβαιώνεται από την παραγωγή μεθανίου και προπανίου. Ο σχηματισμός αυτών των δύο αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας οπότε επιβεβαιώνεται και η αύξηση της κατανάλωσης υδρογόνου. Στη συνέχεια, σε υποκεφάλαιο που ακολουθεί παρουσιάζεται λεπτομερώς ο σχηματισμός αυτών των δύο παραπροϊόντων κατά την υδρογονοεπεξεργασία.



Διάγραμμα 10: Κατανάλωση υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO και LCO/WCO στις 3 θερμοκρασίες

3.1.3.10 Λόγος C/H

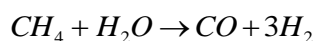
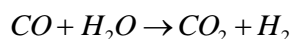
Ο λόγος C/H είναι μία παράμετρος μέσω της οποίας εκφράζεται ο κορεσμός των υδρογονανθρακικών ενώσεων. Οι αντιδράσεις κορεσμού δεν ευνοούνται με την αύξηση της θερμοκρασίας. [46] Παρόλα αυτά, στα αποτελέσματα των συγκεκριμένων πειραμάτων η επίδραση της θερμοκρασίας δεν είναι εμφανής δεδομένου ότι οι τιμές του λόγου C/H είναι πολύ κοντινές και θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι βρίσκεται στο εύρος του σφάλματος της μεθόδου. (βλ. Διάγραμμα 11) Αξίζει να σημειωθεί ότι έντονη διαφορά του λόγου C/H εμφανίζεται και μεταξύ των τροφοδοσιών LCO και LCO/WCO καθώς η προσθήκη WCO στην τροφοδοσία προκάλεσε έντονη μείωση, άρα βελτίωση, του λόγου C/H.



Διάγραμμα 11: Λόγος C/H των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO/WCO

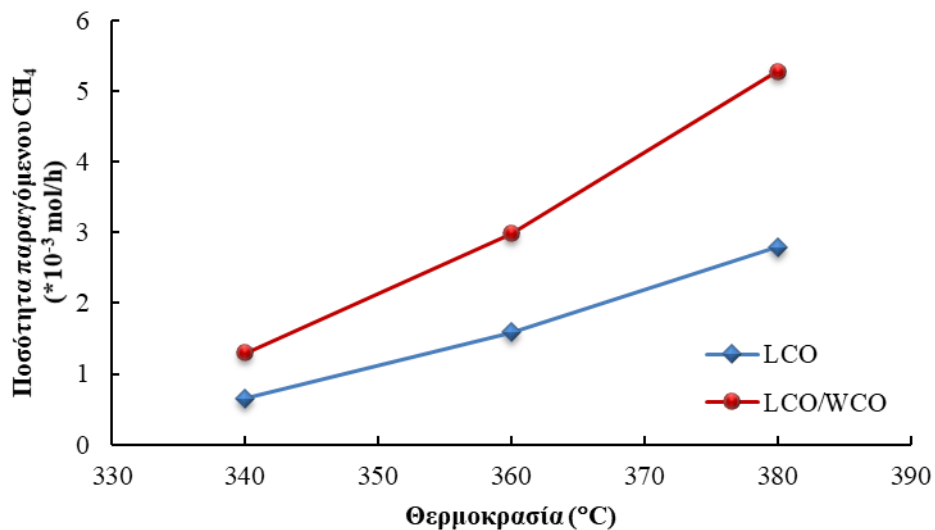
3.1.3.11 Παραγωγή Μεθανίου

Όπως προαναφέρθηκε στην παράγραφο 1.5.5.2 με την ανάμιξη του WCO στην τροφοδοσία λαμβάνουν χώρα επιπλέον αντιδράσεις υδρογονοαποοξυγόνωσης προκειμένου να αφαιρεθεί το οξυγόνο που συναντάται σε αυτήν. Παράλληλα όμως με τις αντιδράσεις υδρογονοαποοξυγόνωσης λαμβάνουν χώρα και οι επιπλέον αντιδράσεις όπως είναι η WGS και η μεθανίωση:



Η πραγματοποίηση αυτών των επιπλέον αντιδράσεων μπορεί να δρα ανταγωνιστικά στις κύριες αντιδράσεις που στοχεύει η υδρογονοεπεξεργασία. Επειδή οι αντιδράσεις αυτές είναι αντιστρεπτές και λαμβάνουν χώρα παράλληλα με τις αντιδράσεις υδρογονοαποοξυγόνωσης είναι δύσκολο να γίνει η αξιολόγηση αυτών με βάση τα προϊόντα που παράγονται όπως είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το μονοξείδιο του άνθρακα και το νερό. Το προϊόν όμως που θα μπορούσε να ληφθεί υπόψη και βάσει αυτού να γίνει κάποια αξιολόγηση των ανταγωνιστικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα είναι το μεθάνιο. Το μεθάνιο που συναντάται κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO προέρχεται από τις αντιδράσεις υδρογονοαποθειώσεως θειούχων ενώσεων, όπως είναι τα σουλφίδια και τα δισουλφίδια, στα οποία το θείο στο άκρο της αλυσίδας. Στην

περίπτωση όμως της συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO, επιπλέον ποσότητα μεθανίου συναντάται στο ρεύμα αέριων προϊόντων, η οποία προέκυψε από την αντίδραση μεθανίωσης, κατά την οποία το μονοξείδιο του άνθρακα αντέδρασε με το υδρογόνο προς παραγωγή μεθανίου και νερού. Στο διάγραμμα που ακολουθεί απεικονίζεται η ποσότητα μεθανίου που παράγεται (mol/h) στην περίπτωση υδρογονοεπεξεργασίας LCO και συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO. Η αύξηση του παραγόμενου μεθανίου είναι έντονη στην περίπτωση που προστίθεται WCO στην τροφοδοσία ειδικά στην υψηλή θερμοκρασία, γεγονός αναμενόμενο καθώς η αντίδραση WGS ευνοείται με την αύξηση της θερμοκρασίας. [121]



Διάγραμμα 12: Παραγωγή μεθανίου κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO και τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO

Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης μεθανίωσης, η παραγωγή του μεθανίου απαιτεί υψηλή ποσότητα υδρογόνου καθώς 1 mol μεθανίου απαιτεί 4 mol υδρογόνου. Βάσει όλων αυτών των δεδομένων, αξίζει να υπολογισθεί και να αξιολογηθεί η ποσότητα του υδρογόνου που απαιτείται για την πραγματοποίηση της μίας από τις δύο ανταγωνιστικές αντιδράσεις. Τα δεδομένα που αξιοποιήθηκαν προκειμένου να γίνουν αυτοί οι υπολογισμοί παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 17: Βασικές Ιδιότητες Μεθανίου και Υδρογόνου

Μεθάνιο		Υδρογόνο	
Ιδιότητα	Τιμή	Ιδιότητα	Τιμή
Πυκνότητα, d (g/ml)	0.656	Πυκνότητα, d (g/ml)	$8.95 \cdot 10^{-5}$
Μοριακό Βάρος, MB	16	Μοριακό Βάρος, MB	2

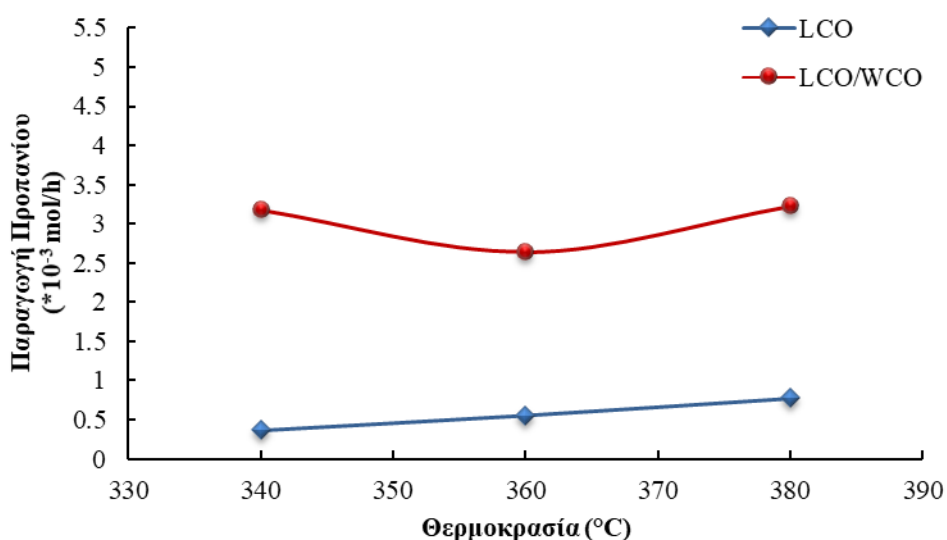
Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω και τη στοιχειομετρία της αντίδρασης μεθανίωσης υπολογίστηκε το συνολικό υδρογόνο που καταναλώνεται για την πραγματοποίηση αυτής της αντίδρασης. Από το αποτέλεσμα προκύπτει ότι αναλογικά με τη συνολική κατανάλωση του υδρογόνου, η ποσότητα υδρογόνου που καταναλώνεται για την αντίδραση μεθανίωσης είναι πολύ μικρή, το οποίο είναι και λογικό καθώς είναι μία αντιδράσεις από τις εκατοντάδες που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων συν-υδρογονοεπεξεργασίας. Παρ' όλα αυτά αξίζει να τονισθεί ότι η επιπλέον παραγόμενη ποσότητα μεθανίου επιβεβαιώνει την ύπαρξη παράπλευρων αντιδράσεων.

3.1.3.12 Παραγωγή Προπανίου

Το προπάνιο (C_3H_8) αποτελεί ένα από τα βασικά προϊόντα των αντιδράσεων υδρογονοεπεξεργασίας όταν χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία υγρή βιομάζα καθώς παράγεται κατά τη μετατροπή των τριγλυκεριδίων που λαμβάνουν χώρα σε αυτήν (μετατροπή γλυκερίνης). [122] Επίσης, αξίζει να αναφερθεί ότι από το προπάνιο μπορεί να επιτευχθεί παραγωγή υδρογόνου μέσω της διεργασίας αναμόρφωσης με ατμό.

Στα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας το προπάνιο είναι ένα από αέρια προϊόντα που εξέρχονται από τον αντιδραστήρα, ενώ η ποσότητα προπανίου που παράγεται υπολογίζεται από την ανάλυση του αέριου δείγματος με τη χρήση αέριου χρωματογράφου (Πίνακας Α. 1 και Πίνακας Α. 3). Κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία του LCO/WCO το ποσοστό παραγωγής του προπανίου αυξάνεται εμφανώς σε σχέση με αυτό που παράγεται κατά την υδρογονοεπεξεργασία καθαρού LCO. Εύκολα συμπεραίνεται ότι η επιπλέον ποσότητα προπανίου που παράγεται όταν προστίθεται WCO στην τροφοδοσία οφείλεται στις αντιδράσεις μετατροπής των τριγλυκεριδίων. Σύμφωνα με το Διάγραμμα 13 η μεγαλύτερη επιπλέον ποσότητα προπανίου που παράγεται κατά την προσθήκη του WCO συναντάται στη χαμηλή θερμοκρασία ($340\text{ }^\circ\text{C}$) και αντιστοιχεί στην τιμή $2.8 \cdot 10^{-3}$ mol/h.

Λαμβάνοντας υπόψη τη στοιχειομετρία της αντίδρασης μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε υδρογονάνθρακες, για την παραγωγή ενός mol προπανίου απαιτούνται 3 mol υδρογόνου οπότε η παραγωγή προπανίου συσχετίζεται με κατανάλωση υδρογόνου. [123] Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται συγκρίνοντας το Διάγραμμα 10 και το Διάγραμμα 13, όπου παρατηρείται ότι η κατανάλωση υδρογόνου επηρεάζεται ανάλογα με την παραγωγή προπανίου. Συγκεκριμένα, η υψηλότερη κατανάλωση υδρογόνου παρατηρείται στη χαμηλή και υψηλή θερμοκρασία στην περίπτωση LCO/WCO, όπως αντίστοιχα και η υψηλότερη παραγωγή προπανίου.



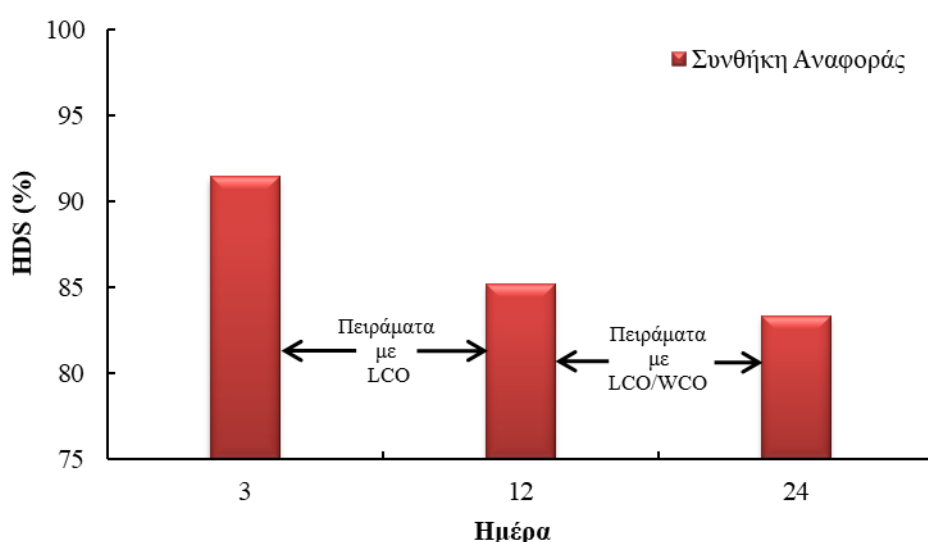
Διάγραμμα 13. Παραγωγή προπανίου κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO και κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO

3.1.3.13 Απενεργοποίηση Καταλύτη

Η απενεργοποίηση του καταλύτη είναι ένα αναπόφευκτο φαινόμενο, παρόλα αυτά ο ρυθμός απενεργοποίησης είναι μία παράμετρος που πρέπει να ληφθεί υπόψη κατά την επιλογή καταλύτη, καθώς δύναται να επηρεάσει το λειτουργικό κόστος μιας επιχείρησης ή ενός διυλιστηρίου. [124][125] Από προηγούμενες έρευνες έχει αποδειχθεί ότι το LCO προκαλεί έντονη απενεργοποίηση στους εμπορικούς καταλύτες υδρογονοεπεξεργασίας που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία. [78][82] Πιο συγκεκριμένα έχει αποδειχθεί ότι οι τροφοδοσίες που περιέχουν αρωματικές και ετεροκυκλικές ενώσεις, μία τέτοια είναι και το LCO, συμβάλλουν στη δημιουργία κωκ και κατ' επέκταση στην απενεργοποίηση του καταλύτη. [126]

Το κύριο χαρακτηριστικό απενεργοποίησης καταλύτη είναι ο ρυθμός απώλειας της ενεργότητας υδρογονοαποθείωσης που για να αντιμετωπιστεί απαιτεί την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα. Επομένως, ο ρυθμός απενεργοποίησης του καταλύτη μπορεί να προσδιοριστεί με την αναγκαστική αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης για να επιτευχθεί η ίδια περιεκτικότητα σε θείο του προϊόντος. [127]

Κατά τη διάρκεια των συγκεκριμένων πειραμάτων και προκειμένου να αξιολογηθεί η απενεργοποίηση του καταλύτη, χρησιμοποιήθηκε η συνθήκη αναφοράς A1 (βλ. Πίνακας 14), η οποία εφαρμόστηκε αφού ολοκληρώθηκαν τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας LCO και στη συνέχεια αφού ολοκληρώθηκαν τα πειράματα συνυδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO. Ως συνθήκη αναφοράς A1 επιλέχθηκε η τροφοδοσία καθαρού LCO και η θερμοκρασία των 340 °C (βλ. Πίνακας 14). Η συνθήκη αναφοράς εφαρμόστηκε στην αρχή των πειραμάτων, όπου ο καταλύτης ήταν σίγουρα ενεργός, στη συνέχεια εφαρμόστηκε αφού τελείωσαν τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας του καθαρού LCO στις τρεις θερμοκρασίες και τέλος εφαρμόστηκε στο τέλος όλου του κύκλου πειραμάτων και αφού εξετάστηκε και η τροφοδοσία LCO/WCO στις τρεις θερμοκρασίες. Με αυτόν τον τρόπο εξετάστηκε αν το είδος της τροφοδοσίας και η προσθήκη του WCO επηρεάζει το ρυθμό απενεργοποίησης του καταλύτη, όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 14.



Διάγραμμα 14: Αποτελεσματικότητα του NiMo καταλύτη συναρτήσει του χρόνου

Από το Διάγραμμα 14 παρατηρείται μία έντονη απενεργοποίηση του καταλύτη ανάμεσα στην 3^η και στην 12^η ημέρα της τάξεως του 6.5%. Πιο συγκεκριμένα την 3^η ημέρα η αποτελεσματικότητα της υδρογονοαποθείωσης ήταν $\approx 91\%$, ενώ την 12^η μειώθηκε στο $\approx 85\%$. Ουσιαστικά ανάμεσα στην 3^η και την 12^η ημέρα μεσολάβησε η υδρογονοεπεξεργασία του LCO, όπου επιβεβαιώνεται το πόσο έντονη και γρήγορη απενεργοποίηση προκαλεί το LCO. Η πιο πιθανή αιτία της απενεργοποίησης του καταλύτη κατά την υδρογονοεπεξεργασία του LCO είναι ο σχηματισμός κωκ. Προηγούμενες έρευνες έδειξαν ότι το υψηλό ποσοστό αρωματικών ενώσεων στην τροφοδοσία προκαλεί το σχηματισμό κωκ στους εμπορικούς καταλύτες υδρογονοεπεξεργασίας. Αντίστοιχα, ανάμεσα στην 12^η και την 24^η ημέρα όπου μεσολάβησε η συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO η αποτελεσματικότητα του καταλύτη παραμένει σχεδόν η ίδια καθώς στη μία περίπτωση είναι 85% και στην άλλη 83.5 %. Αυτό σημαίνει ότι η προσθήκη του WCO δεν προκάλεσε επιπλέον απενεργοποίηση του καταλύτη. Αν και παλιότερες έρευνες έδειξαν ότι η κατά την υδρογονοεπεξεργασία του WCO προκαλείται απενεργοποίηση του καταλύτη, [128] σε αυτήν την περίπτωση ίσως να μην παρατηρήθηκε απενεργοποίηση λόγω του μικρού ποσοστού (10%) που προστέθηκε στην τροφοδοσία.

3.1.4 Συμπεράσματα

Συγκεντρωτικά, τα βασικά συμπεράσματα που εξήχθησαν από τα αποτελέσματα των πειραμάτων είναι ότι το WCO περιορίζει ελαφρώς την υδρογονοαποθείωση του LCO κυρίως σε χαμηλές θερμοκρασίες λόγω των ανταγωνιστικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα, όπως είναι η WGS και η αντίδραση μεθανίωσης, ενώ σε υψηλή θερμοκρασία η αποτελεσματικότητα της υδρογονοαποθείωσης είναι σχεδόν η ίδια. Η υδρογονοεπεξεργασία και των δύο τροφοδοσιών οδήγησε σε προϊόντα με μειωμένη περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις και με περιοχή βρασμού στο εύρος των μέσων αποσταγμάτων με απόδοση που φτάνει το 95%. Όσον αφορά τη συμβολή του WCO στις υπόλοιπες ιδιότητες βελτιώνει την πυκνότητα, τον αριθμό κετανίου αλλά δυσχεραίνει τις ψυχρές ιδιότητες.

4. Κλασμάτωση και Υδρογονοεπεξεργασία LCO

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται αναλυτικά στην παράγραφο 3.1.2 η υδρογονοεπεξεργασία είτε του LCO είτε του μίγματος LCO/WCO δεν οδήγησε σε τελικά υγρά προϊόντα που να πληρούν τις προδιαγραφές του ντήζελ, κυρίως όσον αφορά την περιεκτικότητα σε θείο. Γι' αυτό το λόγο επιλέχθηκε σε αυτό το στάδιο πειραμάτων αρχικά να πραγματοποιηθεί απόσταξη του LCO και στη συνέχεια το ελαφρύ κλάσμα LCO (LCO_cut) να υποστεί υδρογονοεπεξεργασία είτε μεμονωμένο είτε σε ανάμιξη με WCO και/ή με πετρελαϊκά κλάσματα. [72]

Ως πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε απόσταξη του LCO έως τους 350 °C με σκοπό το ελαφρύ κλάσμα (LCO_cut), από το οποίο είχαν αφαιρεθεί οι βαριές θειούχες ενώσεις που βρίσκονται στο LCO, να οδηγηθεί στη συνέχεια στη μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας.

Προκειμένου να επιλεγεί η κατάλληλη θερμοκρασία απόσταξης, αρχικά πραγματοποιήθηκε κλασμάτωση του LCO σε οκτώ επιμέρους κλάσματα προκειμένου να εξεταστεί η κατανομή των θειούχων και αρωματικών ενώσεων που συνυπάρχουν στο LCO. (Πίνακας 18) Τα αποτελέσματα της κατανομής των θειούχων και αρωματικών ενώσεων παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 18: Κατανομή Θειούχων και Αρωματικών Ενώσεων στα Κλάσματα LCO

Δείγμα κλάσματος LCO	Ποσοστό Ενώσεων S	Ποσοστό Πολυαρωματικών Ενώσεων	Θείο (% m/m)
LCO_25_225	0.69	1.5	0.042
LCO_225_250	2.42	5.6	0.148
LCO_250_275	8.00	19.3	0.207
LCO_250_300	7.52	17.2	0.223
LCO_300_325	8.11	13.3	0.341
LCO_325_350	18.15	14.1	0.767
LCO_350_375	42.09	21.8	1.213
LCO_375+	13.02	7.2	1.08
Σύνολο	100	100	≈0.47

Είναι εμφανές από τον παραπάνω πίνακα ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των θειούχων και αρωματικών ενώσεων αντιστοιχεί στα βαριά κλάσματα (350+) σε ποσοστό 55% και 29% αντίστοιχα, οπότε εκτιμάται ότι η απόσταξη του LCO έως τους 350 °C θα μειώσει

κατά ένα μεγάλο ποσοστό την περιεκτικότητα σε θείο και αρωματικά στην τροφοδοσία. [129]

Επίσης, η θερμοκρασία απόσταξης των 350 °C επιλέχθηκε βάσει του σημείου βρασμού των βαριών θειούχων ενώσεων, οι οποίες είναι και πιο δύσκολο να απομακρυνθούν. Το σημείο βρασμού των βαριών θειούχων ενώσεων βρίσκεται πάνω από τους 350 °C, οπότε μέσω της απόσταξης θα απομονωθούν στο βαρύ κλάσμα του LCO (350+). Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται τα σημεία βρασμού των θειούχων ενώσεων που συναντώνται στο LCO, όπου φαίνεται ότι τα διβενζοθειοφαίνια με υποκαταστάτες, που είναι ίσως η πιο δύσκολη θειούχα ένωση στο να απομακρυνθεί, καθώς και οι πιο βαριές θειούχες ενώσεις, έχουν μεγαλύτερο σημείο βρασμού από τους 350 °C. [130]

Πίνακας 19: Σημείο Βρασμού Θειούχων Ενώσεων του LCO

Θειούχα Ένωση	Σημείο βρασμού (°C)
AlkylTh	84
BzTh	221
C1BzTh	
C2BzTh	243
C3BzTh	
C4BzTh	
DiBzTh	332.5
4-Me-DiBzTh	
C1DBzTh-4C1	364.9
4,6-DiMe-DiBzTh	
C2DBzTh-4,6 C2	
2,4,6-TMe-DiBzTh	>365
C3DBzTh+S-2,4,6 C3	>365
HEAVY	>365

Βάσει των παραπάνω στοιχείων πραγματοποιήθηκε απόσταξη του LCO στους 350 °C στη μονάδα απόσταξης υπό κενό Hydix του ΕΚΕΤΑ. Συνολικά, αποστάχθηκαν 22 lt LCO, από τα οποία τα 18 lt αντιστοιχούν στο απόσταγμα (LCO_cut), ποσότητα που αντιστοιχεί στο 80% της τροφοδοσίας ενώ τα υπόλοιπα 4 lt αντιστοιχούν στο βαρύ υπόλειμμα (20% της τροφοδοσίας). Εκτιμάται ότι η βελτίωση των τελικών προϊόντων που προκύπτει από την απόσταξη είναι σημαντική τόσο ώστε να υπερκαλύπτει την απώλεια του μέρους της τροφοδοσίας που 'χάνεται' και μένει ανεκμετάλλευτο ως το βαρύ υπόλειμμα της απόσταξης. Το ελαφρύ κλάσμα LCO (LCO_cut) είναι αυτό που

οδηγήθηκε προς υδρογονοεπεξεργασία και συν-υδρογονοεπεξεργασία, όπως αναφέρεται στα κεφάλαια που ακολουθούν.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι βασικές ιδιότητες του τελικού ελαφρού κλάσματος LCO_cut, ενώ παράλληλα παρατίθεται η σύγκριση του LCO_cut με το αρχικό LCO πριν την απόσταξη, έτσι ώστε να φανεί η βελτίωση των ιδιοτήτων της τροφοδοσίας που αναμένεται μετά την απόσταξη.

Πίνακας 20: Σύγκριση Ιδιοτήτων Τροφοδοσιών LCO και LCO_cut

Ιδιότητα	LCO	LCO_cut
Πυκνότητα στους 15 °C (g/ml)	0.9609	0.9493
Θείο (mg/kg)	4900	3031
Άζωτο (mg/kg)	960	615
Αριθμός Κετανίου	14.6	18.4
Μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	17.0	16.2
Διαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	44.1	47.9
Τριαρωματικοί υδρογονάνθρακες(% m/m)	13.1	5.6
Σύνολο αρωματικών υδρογονανθράκων (% m/m)	74.2	69.7
Λόγος C/H	8.81	8.51
Δείκτης Διάθλασης	1.5644	1.5531
Ψυχρές Ιδιότητες		
Σημείο Θόλωσης (°C)	-	-19
Σημείο Ροής (°C)	-13	-25
CFPP (°C)	-7	-16
Εύρος Απόσταξης (°C)		
ΑΣΖ	193.2	158.5
5%	230.3	221.7
10%	243.9	239.5
20%	263.7	255.8
30%	274.1	265.3
40%	284.4	272.5
50%	294.9	279.8
60%	307.1	288.1
70%	322.2	297.2
80%	338.9	308.4
90%	348.2	315.5
95%	358.0	322.8
ΤΣΖ	373.1	334.8

Από τον παραπάνω πίνακα επιβεβαιώνεται ότι η απόσταξη οδήγησε σε μία πιο βελτιωμένη και ευκολότερα διαχειρίσιμη τροφοδοσία LCO, οπότε εκτιμάται ότι η υδρογονοεπεξεργασία και η συν-υδρογονοεπεξεργασία του ελαφρού κλάσματος LCO θα οδηγήσει αντίστοιχα σε βελτιωμένα τελικά προϊόντα τα οποία θα προσεγγίζουν τις ιδιότητες του ντίζελ κίνησης που είναι και το επιθυμητό προϊόν.

4.1 Υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut και LCO

Σε αυτή τη φάση πειραματικής διαδικασίας, αφού ολοκληρώθηκε η διεργασία της απόσταξης ακολούθησε η διεργασία της υδρογονοεπεξεργασίας του LCO_cut. Τα αποτελέσματα της υδρογονοεπεξεργασίας του LCO_cut συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα υδρογονοεπεξεργασίας του LCO, τα οποία πραγματοποιήθηκαν στο πρώτο στάδιο πειραμάτων, (παράγραφος 3.1.1) προκειμένου να αξιολογηθεί πως μπορεί να συμβάλει η τεχνολογία της απόσταξης στην αναβάθμιση του LCO μέσω της υδρογονοεπεξεργασίας. Προκειμένου να επιτευχθεί η σύγκριση με το καθαρό LCO, τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας πραγματοποιήθηκαν ακριβώς στις ίδιες λειτουργικές συνθήκες (βλ. Πίνακας 21).

Πίνακας 21: Λειτουργικές Παράμετροι Υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut

Τροφοδοσία	Θερμοκρασία (°C)	Πίεση (psig)	LHSV (h ⁻¹)	Λόγος H ₂ /έλαιο (nl/l)
LCO_cut	340	1200	1	500
LCO_cut	360	1200	1	500
LCO_cut	380	1200	1	500

4.1.1 Αποτελέσματα Υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut και LCO

Κατά την υδρογονοεπεξεργασία του LCO_cut προέκυψαν συνολικά τρία τελικά υγρά προϊόντα (βλ. Πίνακας 22), οι ιδιότητες των οποίων συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα που είχαν προκύψει από την υδρογονοεπεξεργασία του LCO στο προηγούμενο στάδιο πειραμάτων (Κεφάλαιο 3).

**Πίνακας 22: Ιδιότητες των Υδρογονοεπεξεργασμένων Προϊόντων LCO_cut και LCO στις
3 Θερμοκρασίες**

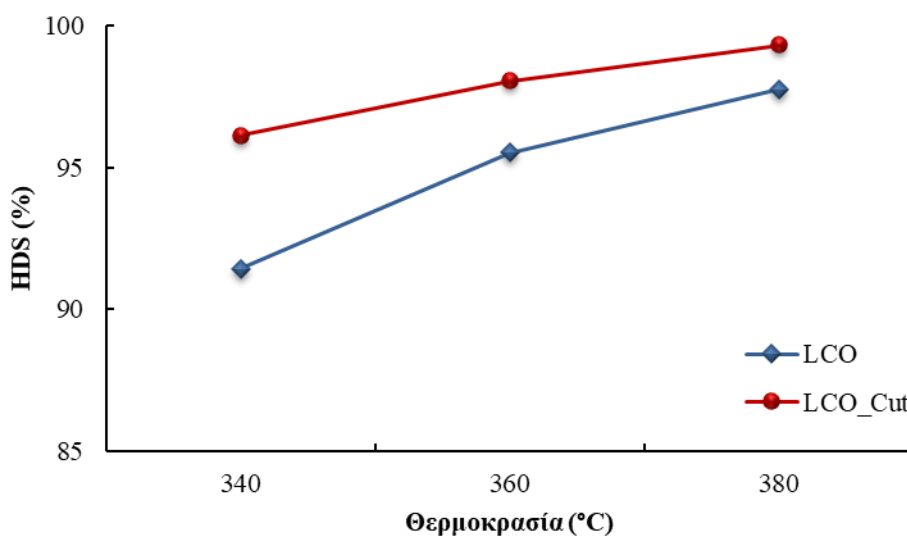
Ιδιότητα	LCO 340 °C	LCO 360 °C	LCO 380 °C	LCO_cut 340 °C	LCO_cut 360 °C	LCO_cut 380 °C
Πυκνότητα στους 15 °C (g/ml)	0.9068	0.9029	0.9039	0.9040	0.8947	0.8900
Θείο (mg/kg)	420	220	110	117	59	21
Άζωτο (mg/kg)	13.2	13.8	20.2	1.3	0.7	0.7
Αριθμός Κετανίου	26.5	27.5	27.3	27.4	29.2	30.2
Ιξώδες στους 40 °C (mm ² /s)	3.290	3.217	3.130	2.752	2.665	2.514
Μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	57.4	51.1	48.4	53.2	51.3	48.1
Διαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	8.5	9.1	11.3	7.9	5.6	5.3
Τριαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	1.0	1.3	2.1	0.8	0.4	0.3
Σύνολο αρωματικών υδρογονανθράκων (% m/m)	66.9	61.5	61.8	61.9	57.3	53.7
Λόγος C/H	6.96	6.92	7.00	6.91	6.82	6.75
Δείκτης Διάθλασης	1.560	1.501	1.505	1.504	1.498	1.495
Ψυχρές Ιδιότητες						
Σημείο Θόλωσης (°C)	-15	-18	-18	-19	-21	-21
Σημείο Ροής (°C)	-13	-14	-14	-28	-24	-26
CFPP (°C)	-9	-10	-10	-18	-19	-20
Εύρος Απόσταξης (°C)						
ΑΣΖ	143.6	146.0	146.2	186.2	182.4	162.8
5%	211.0	204.8	202.4	219.9	214.4	230.9
10%	229.2	223.6	223.9	227.4	224.7	218.7
20%	242.7	239.8	239.6	240.5	237.5	233.1
30%	252.4	249.8	250.5	248.9	246.1	242.2
40%	261.5	258.9	260.0	255.7	252.7	249.3
50%	271.1	268.4	270.0	2627	259.2	256.6
60%	282.2	279.5	281.9	270.2	266.9	265.6
70%	295.6	292.8	296.6	280.0	277.2	276.1
80%	312.1	310.3	315.0	291.9	289.7	289.2
85%	322.9	321.4	328.3	299.2	297.5	297.0
90%	336.6	336.6	343.3	308.1	307.0	306.7
95%	355.6	360.2	367.9	322.4	323.0	323.6
ΤΣΖ	362.5	376.7	379.3	330.4	333.0	334.5

4.1.2 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Προκειμένου να αξιολογηθεί η συμβολή της απόσταξης του LCO στην υδρογονοεπεξεργασία η κάθε μία ιδιότητα όλων των τελικών υγρών προϊόντων αξιολογείται στη συνέχεια κυρίως με τη χρήση διαγραμμάτων.

4.1.2.1 Υδρογονοαποθείωση

Η απόσταξη της τροφοδοσίας LCO βελτίωσε το περιεχόμενο σε θείο κατά 38% (βλ. Πίνακας 15). Στο Διάγραμμα 15 φαίνεται η αποτελεσματικότητα της υδρογονοαποθείωσης κατά την υδρογονοεπεξεργασία του LCO και του LCO_cut στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Η απόσταξη της τροφοδοσίας LCO οδήγησε σε βελτίωση της υδρογονοαποθείωσης κατά 5 και 2% στην υψηλή (380 °C) και χαμηλή (340 °C) θερμοκρασία αντίστοιχα. Η πιο αποτελεσματική υδρογονοαποθείωση παρατηρήθηκε στην περίπτωση της υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut στους 380 °C όπου η περιεκτικότητα σε θείο του τελικού προϊόντος έφτασε τα 21 mg/kg, γεγονός πολύ ενθαρρυντικό καθώς η προδιαγραφή του θείου για το ντήζελ κίνησης είναι τα 10 mg/kg. Αυτή η αύξηση της υδρογονοαποθείωσης του LCO_cut και στις τρεις θερμοκρασίες οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την απόσταξη απομακρύνθηκαν οι βαριές θειούχες ενώσεις που είναι δύσκολο να απομακρυνθούν.

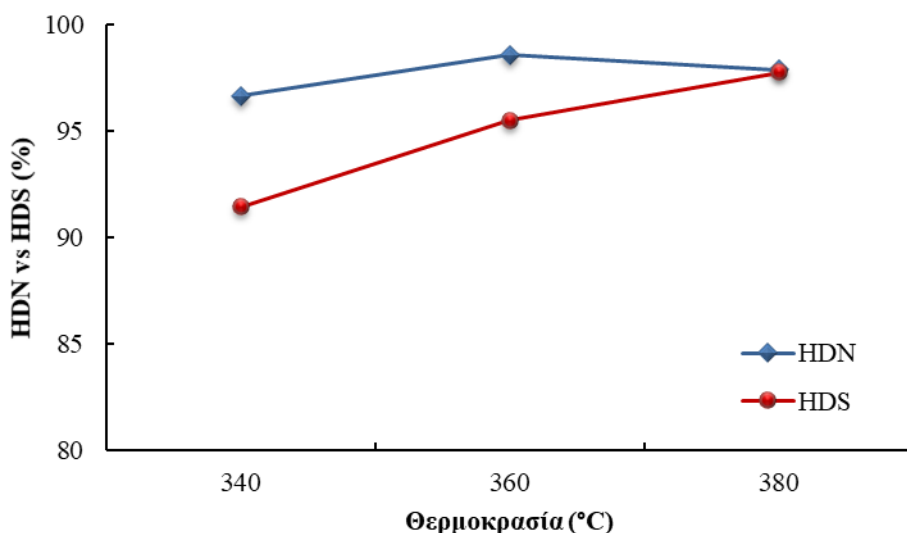


Διάγραμμα 15: Σύγκριση υδρογονοαποθείωσης του LCO και του LCO_cut

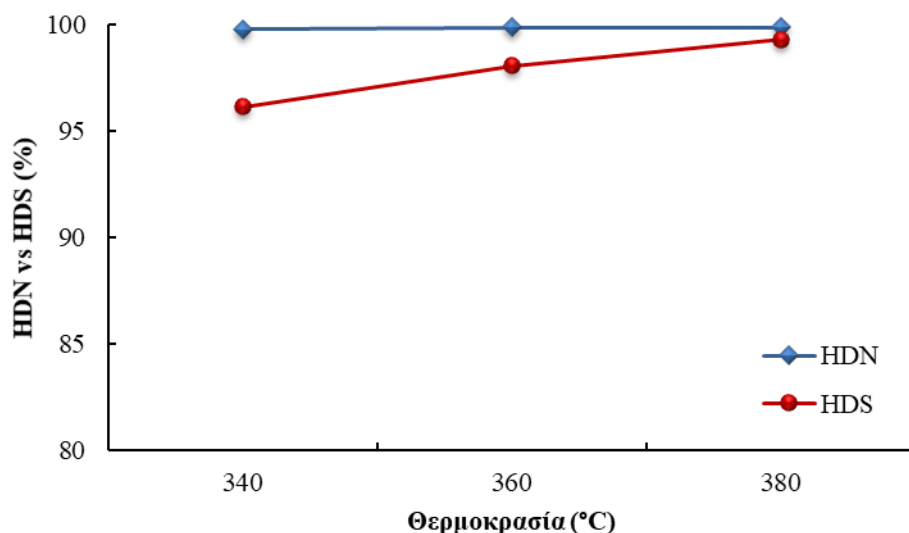
4.1.2.2 Υδρογονοαπαζώτωση

Συγκρίνοντας το Διάγραμμα 16 και το Διάγραμμα 17 είναι εμφανές ότι η αποτελεσματικότητα της υδρογονοαπαζώτωσης είναι πιο υψηλή σε σχέση με αυτή της υδρογονοαποθείωσης και στις δύο περιπτώσεις. Αν και δεν υπάρχει προδιαγραφή για το ποσοστό του αζώτου στο τελικό καύσιμο, ο βαθμός της υδρογονοαπαζώτωσης είναι σημαντικός καθώς μπορεί να επηρεάσει τις ενεργές θέσεις του καταλύτη και άρα και

την ενεργότητα του. [131][132] Οπότε συμπεραίνεται ότι και στις δύο περιπτώσεις επετεύχθη υψηλή αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του αζώτου. Ειδικά κατά την υδρογονοεπεξεργασία του LCO_cut η απόδοση απομάκρυνσης του αζώτου έφτασε το 100%. Στην περίπτωση της υδρογονοεπεξεργασίας του LCO υψηλότερη αποτελεσματικότητα της υδρογονοαπαζώτωσης συναντάται στην ενδιάμεση θερμοκρασία (360 °C). Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο γεγονός ότι το LCO είναι μία δύσκολη τροφοδοσία και στην ενδιάμεση θερμοκρασία να λαμβάνουν χώρα άλλες κύριες αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας εις βάρος της υδρογονοαπαζώτωσης. Για παράδειγμα, παρατηρώντας το Διάγραμμα 18 και το Διάγραμμα 19 συμπεραίνεται ότι οι αντιδράσεις μετατροπής πολυαρωματικών ενώσεων σε μονοαρωματικές παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στην ενδιάμεση θερμοκρασία σε σχέση με την υψηλή, οπότε πολύ πιθανό να δρουν εις βάρος της υδρογονοαπαζώτωσης.



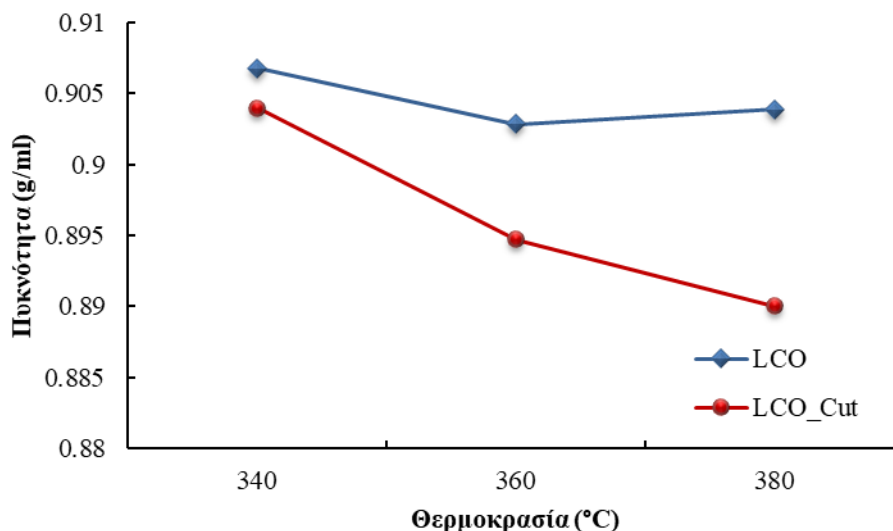
Διάγραμμα 16: Σύγκριση της υδρογονοαπαζώτωσης με την υδρογονοαποθείωση κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO



Διάγραμμα 17: Σύγκριση της υδρογονοαπαζώτωσης με την υδρογονοαποθείωση κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut

4.1.2.3 Πυκνότητα και Δείκτης Διάθλασης

Όπως είναι αναμενόμενο η τιμή της πυκνότητας των τελικών προϊόντων υδρογονοεπεξεργασίας του LCO_cut είναι βελτιωμένη σε σύγκριση με την αντίστοιχη των τελικών προϊόντων υδρογονοεπεξεργασίας του LCO. Η βέλτιστη, δηλαδή η χαμηλότερη, τιμή της πυκνότητας (0.89 g/ml) παρατηρείται στην υψηλή θερμοκρασία (380 °C) στην περίπτωση του υδρογονοεπεξεργασμένου LCO_cut. Οπότε συμπεραίνεται ότι η απόσταξη συμβάλει θετικά στη μείωση της πυκνότητας όχι μόνο της τροφοδοσίας, αλλά και όλων των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων. Παρόλα αυτά, η τιμή της πυκνότητας απέχει αρκετά από την προδιαγραφή του ντίζελ (0.845 g/ml). Στην περίπτωση της υδρογονοεπεξεργασίας του LCO, η πιο βελτιωμένη τιμή της πυκνότητας συναντάται στην ενδιάμεση θερμοκρασία. Πιθανές αιτίες παρουσιάζονται στην παράγραφο 3.1.3.3. Όσον αφορά την τιμή του δείκτη διάθλασης δεν παρατηρείται κάποια έντονη μεταβολή μεταξύ των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων και για αυτό το λόγο δεν είναι απαραίτητη η απεικόνιση του σε γράφημα.

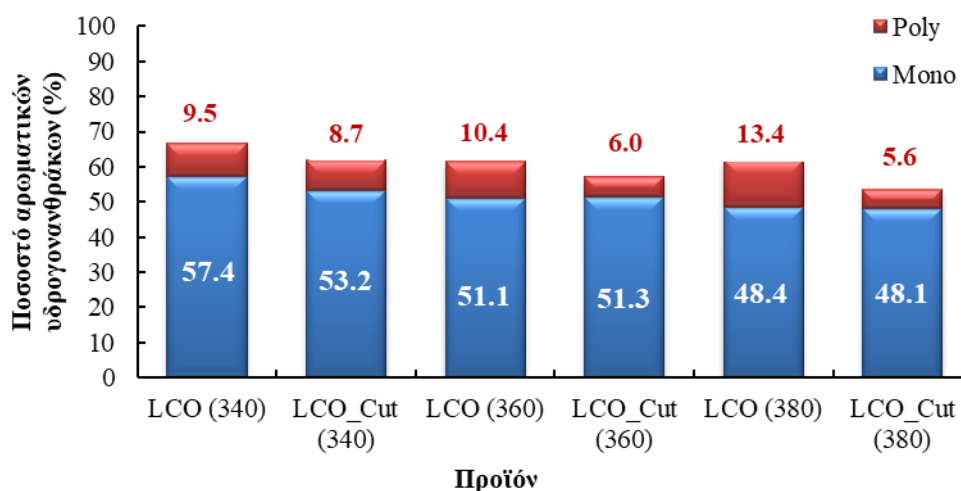


Διάγραμμα 18: Σύγκριση πυκνότητας των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO_cut

4.1.2.4 Περιεκτικότητα σε Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες

Η περιεκτικότητα των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων της τροφοδοσίας LCO_cut είναι μειωμένη κατά 4% σε σχέση με την αντίστοιχη της τροφοδοσίας LCO. (Πίνακας 20) Ίδια τάση παρατηρείται και στα υγρά προϊόντα που προέκυψαν από την υδρογονοεπεξεργασία του LCO_cut και στις τρεις θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα, στην ενδιάμεση και στην υψηλή θερμοκρασία η περιεκτικότητα σε πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες βρίσκεται εντός της προδιαγραφής για το ντήζελ κίνησης (8%), ενώ στη χαμηλή την πλησίασε αρκετά. (Διάγραμμα 19) Όσον αφορά την περιεκτικότητα των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων των προϊόντων που προέκυψαν από την υδρογονοεπεξεργασία καθαρού LCO, παρατηρείται μία αυξημένη τιμή αυτών σε σχέση με τα αντίστοιχα του LCO_cut. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι οι βαριές θειούχες ενώσεις που περιέχονται στην τροφοδοσία LCO παρεμποδίζουν τις αντιδράσεις απομάκρυνσης των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων. [133] Το υψηλό ποσοστό των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων των προϊόντων υδρογονοεπεξεργασίας του LCO βρίσκεται σε συμφωνία με την υψηλή τιμή της πυκνότητας των ίδιων προϊόντων (Διάγραμμα 18) καθώς είναι δύο ιδιότητες που συσχετίζονται. Σύμφωνα με τους Cooper et all, η τιμή της πυκνότητας συνδέεται άμεσα με την τιμή του ποσοστού σε αρωματικές ενώσεις. [134] Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες παρουσιάζουν υψηλότερη πυκνότητα σε σχέση με την αντίστοιχη των

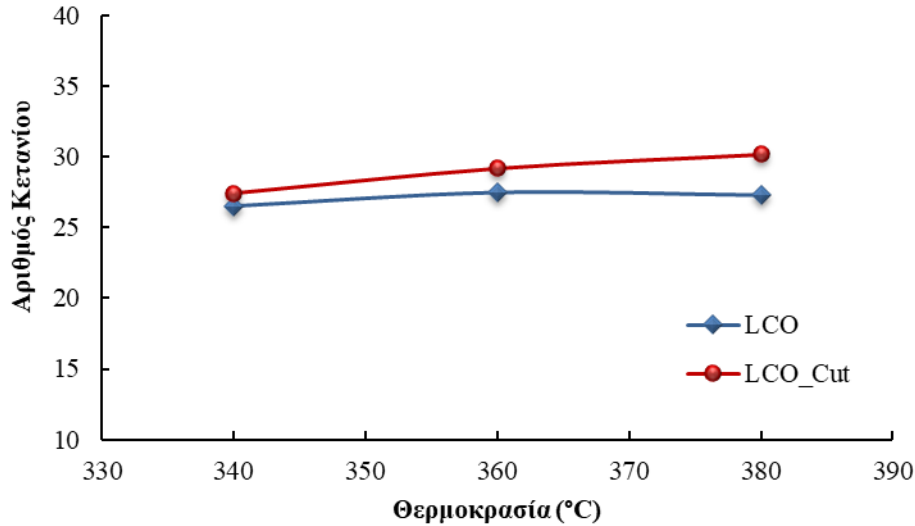
μονοαρωματικών οπότε επηρεάζεται και η τιμή της πυκνότητας του τελικού υγρού προϊόντος.



Διάγραμμα 19: Περιεκτικότητα αρωματικών ενώσεων των υδρογονο-επεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO_cut

4.1.2.5 Αριθμός Κετανίου

Είναι γνωστό ότι ο αριθμός κετανίου σχετίζεται με το ποσοστό των αρωματικών ενώσεων που συναντώνται σε ένα καύσιμο ντήζελ και οι τιμές τους είναι αντιστρόφως ανάλογες. [7][82] Αντίστοιχα, η ύπαρξη υδρογονανθρακικών ενώσεων ευθείας αλυσίδας προκαλούν αύξηση στον αριθμό κετανίου. [135] Το Διάγραμμα 19 συσχετίζεται πλήρως με το Διάγραμμα 20 καθώς η περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες και ο αριθμός κετανίου μειώνονται και αυξάνονται αντίστοιχα, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Επομένως, στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία το LCO_cut παρατηρείται μία εμφανώς αυξημένη τιμή του αριθμού κετανίου σε σχέση με την αντίστοιχη των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων του καθαρού LCO. (Διάγραμμα 20) Η πιο έντονη βελτίωση παρατηρείται στην υψηλή θερμοκρασία (380 °C) όπου ο αριθμός κετανίου αυξήθηκε κατά 10% (περίπου 3 μονάδες) με το αντίστοιχο υγρό προϊόν της υδρογονοεπεξεργασίας καθαρού LCO. Ακόμα και σε αυτή τη θερμοκρασία όμως ο αριθμός κετανίου απέχει αρκετά από την ελάχιστη τιμή της προδιαγραφής του ντήζελ κίνησης.



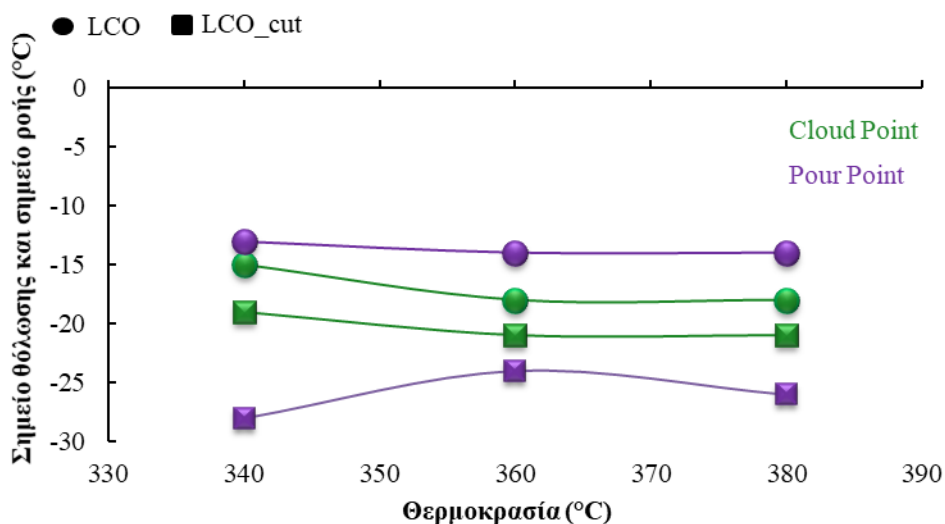
Διάγραμμα 20: Σύγκριση αριθμού κετανίου των προϊόντων του LCO και των προϊόντων του LCO_cut

4.1.2.6 Ιξώδες

Η τιμή του ιξώδους όλων των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO_cut είναι σχεδόν ίδια και βρίσκεται εντός του εύρους του ντήζελ (βλ. Πίνακας 22). Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο καθώς δεν υπάρχουν ενώσεις στο LCO με πολύ υψηλό ιξώδες σε βαθμό που να επηρεάζεται το συνολικό ιξώδες του. Οπότε η ιδιότητα του ιξώδους δεν θα αναλυθεί περαιτέρω δεδομένου ότι δεν παρουσιάζει κάποια ιδιαίτερη μεταβολή στην τιμή της.

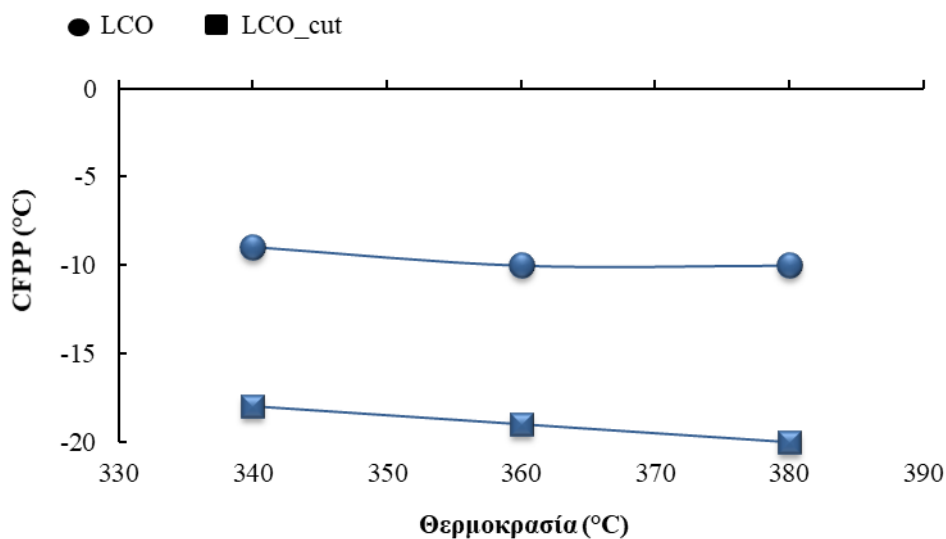
4.1.2.7 Ψυχρές Ιδιότητες

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 21, η βελτίωση της τιμής του σημείου θόλωσης και του σημείου ροής των προϊόντων που προέρχεται από την υδρογονοεπεξεργασία του LCO_cut είναι εμφανής σε σχέση με τις αντίστοιχες που προέκυψαν από την υδρογονοεπεξεργασία όλου του LCO. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την απόσταξη απομακρύνθηκαν οι βαρείς υδρογονάνθρακες οπότε η υδρογονοεπεξεργασία του LCO_cut οδήγησε σε ένα καύσιμο με πιο ελαφρές ενώσεις με χαμηλότερες θερμοκρασίες όσον αφορά τις ψυχρές ιδιότητες.



Διάγραμμα 21: Σημείο θόλωσης και σημείο ροής των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO_cut

Ομοίως, η απόσταξη του LCO οδήγησε σε μείωση της τιμής του CFPP και για την τροφοδοσία και για τα τελικά προϊόντα των τριών θερμοκρασιών.



Διάγραμμα 22: CFPP των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO_cut

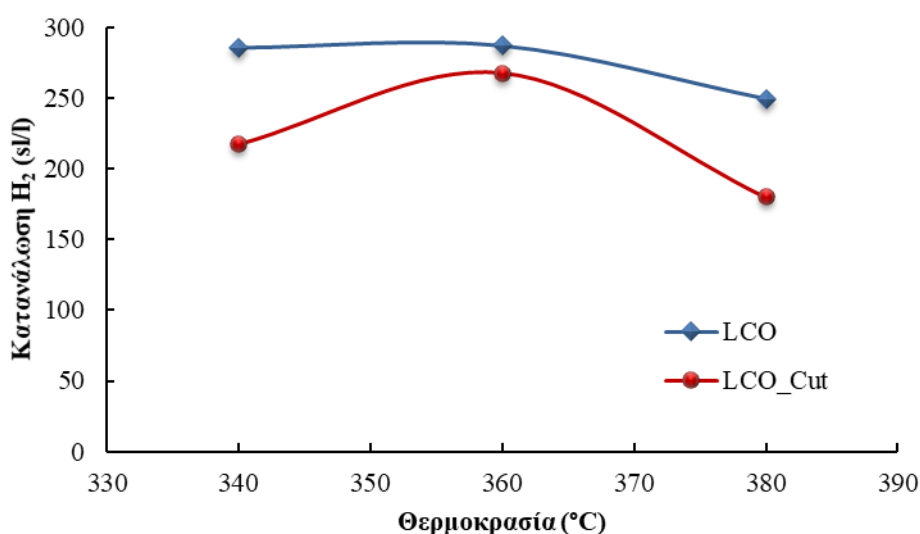
4.1.2.8 Καμπύλη Απόσταξης

Βάσει των δεδομένων του Πίνακα 22 και των προδιαγραφών που αναφέρθηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο η καμπύλη απόσταξης σχεδόν όλων των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO_cut βρίσκονται εντός των προδιαγραφών (βλ. Πίνακας 22) . Όπως προαναφέρθηκε και προηγουμένως στην

υψηλή θερμοκρασία το 95 % της απόσταξης του προϊόντος LCO αλλά και του LCO_cut αντιστοιχεί σε λίγο πιο υψηλή θερμοκρασία από τους 360 °C.

4.1.2.9 Κατανάλωση Υδρογόνου

Στο Διάγραμμα 23 όπου απεικονίζεται η κατανάλωση υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO και LCO_cut, η υψηλότερη κατανάλωση συναντάται στην ενδιάμεση θερμοκρασία και για τις δύο τροφοδοσίες. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι κάποιες αντιδράσεις, όπως οι αντιδράσεις κορεσμού, ευνοούνται σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Επίσης, όπως είναι αναμενόμενο η κατανάλωση υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία του LCO είναι υψηλότερη σε σχέση με αυτή του LCO_cut. Σύμφωνα με παλιότερες έρευνες ένα μεγάλο ποσοστό του υδρογόνου καταναλώνεται κατά την πραγματοποίηση αντιδράσεων μετατροπής των πολυαρωματικών ενώσεων σε ελαφρύτερα και κορεσμένα μόρια. [132] Το LCO_cut δεν περιέχει βαριές αρωματικές ενώσεις καθώς έχουν αφαιρεθεί στο βαρύ υπόλειμμα οπότε και η κατανάλωση υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία αυτού είναι χαμηλότερη.

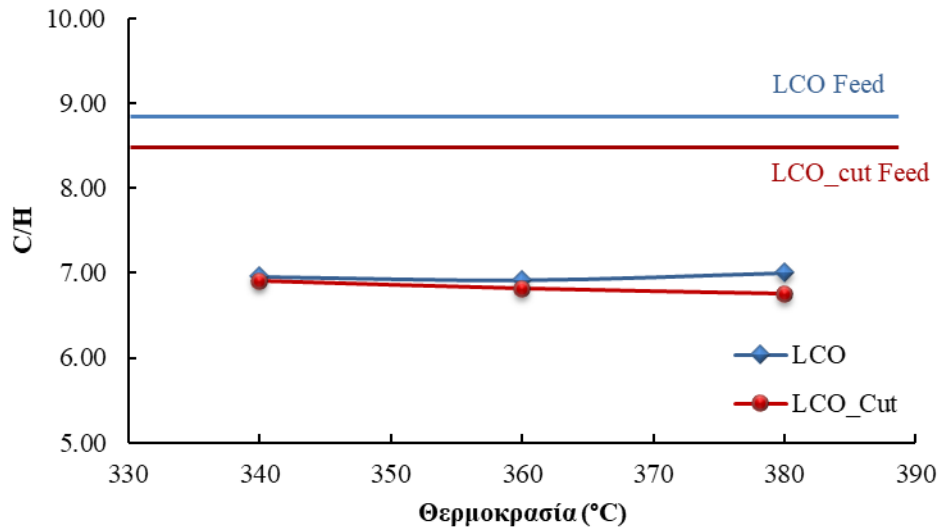


Διάγραμμα 23: Κατανάλωση υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία του LCO και LCO_cut

4.1.2.10 Λόγος C/H

Σύμφωνα με προηγούμενες έρευνες υπάρχει μια κατηγοριοποίηση των τιμών του λόγου C/H, βάσει της οποίας όσο πιο χαμηλός είναι ο λόγος C/H τόσο καλύτερης ποιότητας θεωρείται το καύσιμο. [136] Πιο συγκεκριμένα, όσο πιο χαμηλός είναι ο λόγος C/H του

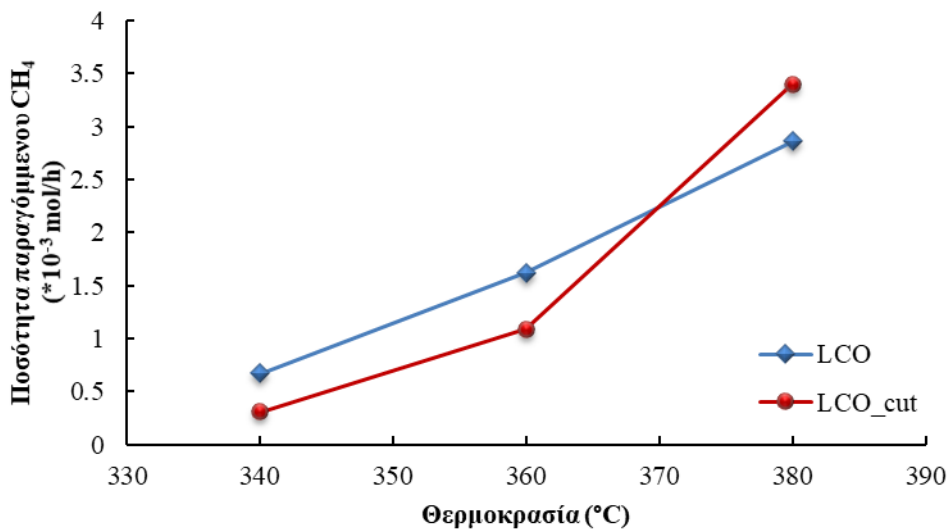
καυσίμου τόσο πιο υψηλή θερμογόνο δύναμη έχει. [120] Από το Διάγραμμα 24 φαίνεται ότι η απόσταξη της τροφοδοσίας LCO συνέβαλε στη μείωση του λόγου C/H κυρίως στην ενδιάμεση και υψηλή θερμοκρασία.



Διάγραμμα 24: Λόγος C/H των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO_cut

4.1.2.11 Παραγωγή Μεθανίου

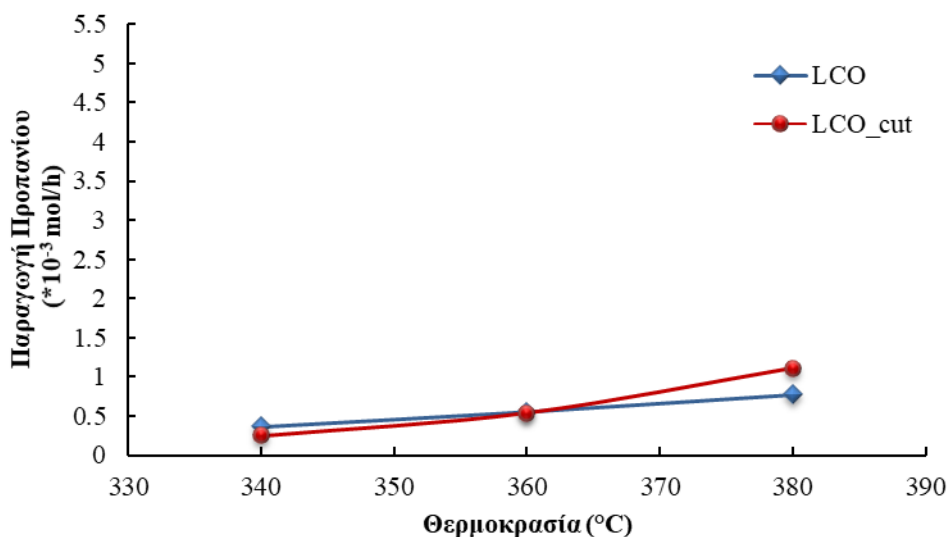
Κατά την υδρογονοεπεξεργασία του LCO και του LCO_cut, λόγω του ότι δεν προστίθεται WCO στην τροφοδοσία, το μεθάνιο που παράγεται οφείλεται μόνο στις αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας, και όχι στις παράπλευρες αντιδράσεις (water gas shift και μεθανίωσης) που λαμβάνουν χώρα κατά την προσθήκη του WCO. Στην υψηλή θερμοκρασία παρατηρείται μία μικρή αύξηση του ποσοστού παραγωγής μεθανίου κατά την υδρογονοεπεξεργασία του LCO_cut.



Διάγραμμα 25: Παραγωγή μεθανίου κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO και LCO_cut

4.1.2.12 Παραγωγή Προπανίου

Κατά τη διάρκεια πειραμάτων υδρογονοεπεξεργασίας LCO και LCO_cut δεν προστίθεται WCO οπότε δεν αναμένεται μεγάλη απόκλιση της παραγωγής προπανίου μεταξύ της υδρογονοεπεξεργασίας LCO και LCO_cut. Αυτό επιβεβαιώνεται από το Διάγραμμα 26, όπου φαίνεται ότι η ποσότητα προπανίου που συναντάται στο αέριο προϊόν είναι σχεδόν η ίδια και για τις δύο περιπτώσεις, ενώ μία μικρή αύξηση, η οποία θεωρείται αμελητέα, παρατηρείται στην υψηλή θερμοκρασία στην περίπτωση της υδρογονοεπεξεργασίας του LCO_cut.

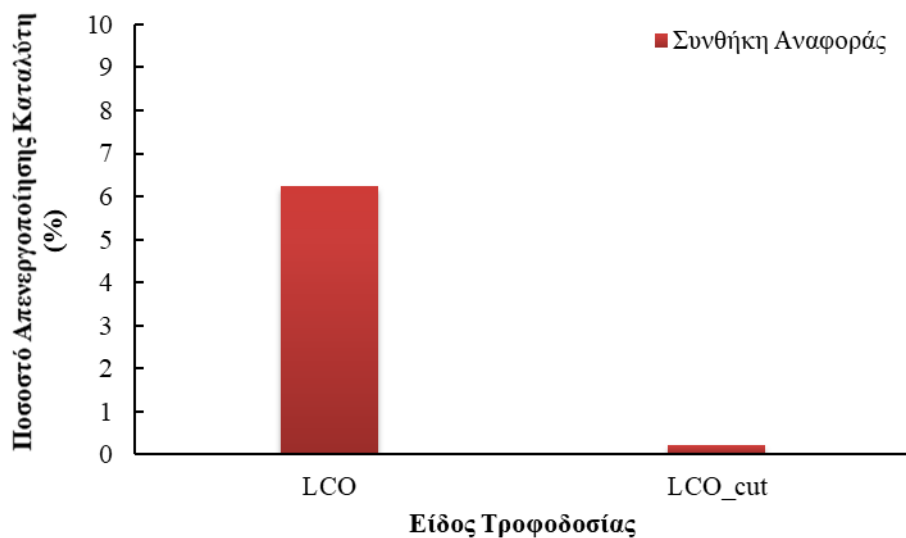


Διάγραμμα 26: Παραγωγή προπανίου κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO και κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO

4.1.2.13 Απενεργοποίηση Καταλύτη

Τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut δεν έλαβαν χώρα εν συνεχεία των πειραμάτων υδρογονοεπεξεργασίας LCO οπότε η απενεργοποίηση καταλύτη δεν μπορεί να αποδοθεί βάσει του χρόνου, δηλαδή της ημέρας του πειράματος. Προκειμένου όμως να εκτιμηθεί και να αξιολογηθεί η επίδραση της απόσταξης στην ενεργότητα του καταλύτη θα χρησιμοποιηθεί η απενεργοποίηση του καταλύτη που παρατηρήθηκε κατά την εφαρμογή της συνθήκης αναφοράς που εφαρμόστηκε πριν και μετά των δύο αυτών ξεχωριστών σταδίων πειραμάτων. Πιο συγκεκριμένα, κατά τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας LCO η συνθήκη αναφοράς που εφαρμόστηκε στην αρχή και στο πέρας των πειραμάτων ήταν η υδρογονοεπεξεργασία του LCO_cut στους 340 °C. Αντίστοιχα, η συνθήκη αναφοράς που εφαρμόστηκε κατά τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας του LCO_cut ήταν η υδρογονοεπεξεργασία του gasoil στην αρχή και στο τέλος αυτού του σταδίου πειραμάτων (θα παρουσιαστεί αναλυτικά σε επόμενη ενότητα). Αντιστοίχως με την παράγραφο 3.1.3.13, η απενεργοποίηση αξιολογείται με βάση το βαθμό απενεργοποίησης που συναντάται στην αρχή και στο πέρας του κάθε ένα από τα δύο στάδια πειράματος. Στο Διάγραμμα 27 απεικονίζεται η πτώση της υδρογονοαποθείωσης, δηλαδή το ποσοστό απενεργοποίησης του καταλύτη για τα δύο στάδια πειραμάτων υδρογονοεπεξεργασίας του LCO και του LCO_cut. Είναι εμφανές ότι η απόσταξη, εκτός του ότι οδήγησε σε τελικά υγρά προϊόντα με βελτιωμένες

ιδιότητες, συνέβαλε θετικά και στη μη-απενεργοποίηση του καταλύτη. Πιο συγκεκριμένα, κατά την υδρογονοεπεξεργασία του LCO ο καταλύτης απενεργοποιήθηκε κατά 6%, ενώ η απενεργοποίηση που παρατηρήθηκε κατά την υδρογονοεπεξεργασία του LCO_cut ήταν κάτω από το 1%. Αρκετά αξιόλογη παρατήρηση καθώς επιβεβαιώνεται ότι οι αρωματικές ενώσεις που συναντώνται στο LCO είναι επιρρεπείς στο σχηματισμό κωκ και προκαλούν την έντονη απενεργοποίηση του καταλύτη. [126][127][137]



Διάγραμμα 27: Ποσοστό απενεργοποίησης καταλύτη κατά τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας LCO και LCO_cut

4.1.2.14 Ποσοστό Ανάμιξης στο Ντήζελ

Κατά την απόσταξη του LCO, ένα ποσοστό της τάξεως του 20% κ.ο. χάνεται στο βαρύ υπόλειμμα και ουσιαστικά αξιοποιείται το υπόλοιπο 80% κ.ο. που αποτελεί το ελαφρύ κλάσμα. Όπως είναι γνωστό τα τελικά προϊόντα υδρογονοεπεξεργασίας LCO και LCO_cut προορίζονται για ανάμιξη με το συμβατικό ντήζελ. Προκειμένου να αξιολογηθεί εάν το ποσοστό του LCO που χάθηκε κατά την απόσταξη ανακτάται λόγω των βελτιωμένων ιδιοτήτων που παρουσιάζει το LCO_cut πραγματοποιήθηκαν κάποιοι υπολογισμοί.

Πιο συγκεκριμένα, λήφθηκε υπόψη ένα gasoil αναφοράς, μέσα στο οποίο το υδρογονοεπεξεργασμένο προϊόν LCO και LCO_cut δυνητικά θα αναμιχθεί. Τα προϊόντα LCO και LCO_cut που επιλέχθηκαν είναι αυτά που προέκυψαν κατά την

υδρογονοεπεξεργασία στην υψηλή θερμοκρασία, καθώς παρουσίασαν τις πιο βελτιωμένες ιδιότητες. Για την εκτίμηση του ποσοστού αναφοράς του υδρογονοεπεξεργασμένο προϊόντος LCO και LCO_cut, λαμβάνονται υπόψη τέσσερις από τις βασικές ιδιότητες του ντήζελ σύμφωνα με τις προδιαγραφές. Οι ιδιότητες αυτές του gasoil αναφοράς παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 23: Ιδιότητες του Gasoil Αναφοράς

	Gasoil Αναφοράς	Προδιαγραφή ντήζελ
Θείο (mg/kg)	7.2	<10
Πυκνότητα στους 15 °C (g/ml)	0.8151	<0.845
Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	1	<8

Βάσει των δεδομένων του παραπάνω πίνακα, υπολογίστηκαν τα διαφορετικά ποσοστά ανάμιξης των προϊόντων LCO και LCO_cut που μπορούν να αναμιχθούν στο gasoil αναφοράς προκειμένου να πληρείται η προδιαγραφή για κάθε μία ιδιότητα. Τα επιτρεπόμενα ποσοστά ανάμιξης υπολογίστηκαν με την απλή μέθοδο των τριών, βάσει της οποίας χρησιμοποιήθηκαν οι σχέσεις που παρουσιάζονται στη συνέχεια για την κάθε περίπτωση.

1^η Περίπτωση: Ανάμιξη gasoil με LCO

$$x = x_g \cdot p_g + x_L \cdot p_L \quad \text{Εξίσωση 1}$$

Όπου x: τελικό επιτρεπόμενο ποσοστό ανάμιξης για κάθε ιδιότητα

x_g : ποσοστό ανάμιξης του gasoil

p_g : τιμή της ιδιότητας για το gasoil

x_L : ποσοστό ανάμιξης του LCO

p_L : τιμή της ιδιότητας για το LCO

2^η Περίπτωση: Ανάμιξη gasoil με LCO_cut

$$x = x_g \cdot p_g + x_{LC} \cdot p_{LC} \quad \text{Εξίσωση 2}$$

Όπου x: τελικό επιτρεπόμενο ποσοστό ανάμιξης για κάθε ιδιότητα

x_g : ποσοστό ανάμιξης του gasoil

p_g : τιμή της ιδιότητας για το gasoil

x_{LCO} : ποσοστό ανάμιξης του LCO_cut

p_{LCO} : τιμή της ιδιότητας για το LCO_cut

Οι παραπάνω σχέσεις εφαρμόστηκαν για την κάθε μία από τις τρεις ιδιότητες (περιεκτικότητα σε θείο, πυκνότητα, ποσοστό πολυαρωματικών υδρογονανθράκων) με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που προέκυψαν να απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα και στο Διάγραμμα 28.

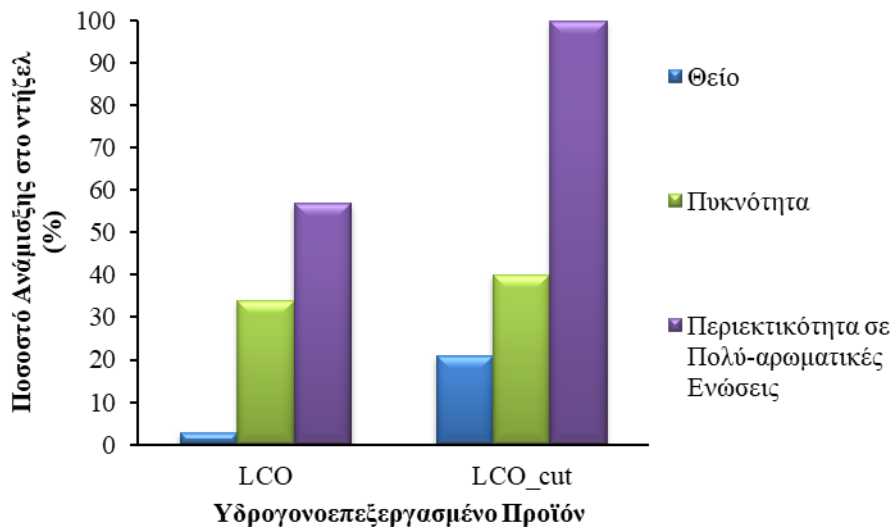
Πίνακας 24: Ποσοστό Ανάμιξης του Υδρογονοεπεξεργασμένου LCO και LCO_cut στο Ντήζελ

Ποσοστά Ανάμιξης (%)	LCO	LCO_cut
Ποσοστό ανάμιξης για το θείο (%)	2.8	21
Ποσοστό ανάμιξης για την πυκνότητα στους 15 °C (%)	34	40
Ποσοστό ανάμιξης για τους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (%)	57	100

Από το Διάγραμμα 28 παρατηρείται ότι όσον αφορά την περιεκτικότητα σε θείο και σε πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες το ποσοστό (20%) που χάθηκε κατά την απόσταξη LCO ανακτήθηκε ολόκληρο ή και παραπάνω. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά την περιεκτικότητα σε θείο το ποσοστό LCO_cut που μπορεί να αναμιχθεί είναι 20% επιπλέον σε σχέση με το αντίστοιχο ποσοστό του LCO που μπορεί να αναμιχθεί. Αντίστοιχα, όσον αφορά το ποσοστό σε πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες το ποσοστό ανάμιξης του LCO_cut στο gasoil αναφοράς άγγιξε το 100% καθώς η απόσταξη οδήγησε σε τελικό υδρογονοεπεξεργασμένο προϊόν που πληροί 100% την προδιαγραφή του ντήζελ. Αντιθέτως, όσον αφορά την τιμή της πυκνότητας σύμφωνα με το Διάγραμμα 28, το ποσοστό ανάμιξης των προϊόντων LCO_cut αυξήθηκε αλλά όχι τόσο ώστε να ανακτηθεί το ποσοστό LCO που χάθηκε κατά την απόσταξη.

Αξίζει επίσης να σημειωθεί, σύμφωνα με το Διάγραμμα 28, ότι η προδιαγραφή που είναι πιο δύσκολο να επιτευχθεί είναι αυτή του θείου καθώς το επιτρεπόμενο ποσοστό ανάμιξης είναι το χαμηλότερο και για το LCO και για το LCO_cut σε σχέση με τις άλλες δύο ιδιότητες. Με βάση αυτό το γνώμονα, το επιτρεπόμενο ποσοστό ανάμιξης στο gasoil αναφοράς, προκειμένου να πληρούνται όλες οι προδιαγραφές και για τις τρεις ιδιότητες,

είναι 2.8 % και 21 % για την περίπτωση του LCO και του LCO_cut αντίστοιχα. Οπότε συμπεραίνεται ότι το ποσοστό LCO που χάθηκε (20%) κατά την απόσταξη ανακτήθηκε ολόκληρο κατά την ανάμιξη με gasoil.



Διάγραμμα 28: Ποσοστό ανάμιξης του υδρογονοεπεξεργασμένου LCO και LCO_cut στο ντήζελ

4.1.3 Συμπεράσματα

Αξιολογώντας τα παραπάνω διαγράμματα συμπεραίνεται ότι η απόσταξη του LCO και η εκμετάλλευση του ελαφρού κλάσματος LCO_cut βελτίωσε εμφανώς τις ιδιότητες των τελικών υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι ιδιότητες των τελικών προϊόντων πλησίασαν αρκετά τις προδιαγραφές του ντήζελ που είναι και βασικός στόχος της αναβάθμισης του LCO. Αξίζει επίσης να τονισθεί ότι το ποσοστό των πολυαρωματικών ενώσεων του προϊόντος LCO_cut στους 360 και 380 °C βρίσκεται εντός του ορίου της προδιαγραφής για το ντήζελ. Γενικά, η πιο έντονη βελτίωση των ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut συναντάται στην υψηλή θερμοκρασία (380 °C). Επίσης, με τη χρήση του LCO_cut μειώνεται εμφανώς ο ρυθμός απενεργοποίησης του καταλύτη, γεγονός πολύ ενθαρρυντικό καθώς ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που συναντάται κατά την υδρογονοεπεξεργασία του LCO είναι ο γρήγορος ρυθμός απενεργοποίησης του καταλύτη.

4.2 Υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut και LCO_cut/ WCO

Προκειμένου να εξεταστεί και η δυνατότητα συν-υδρογονοεπεξεργασίας του περισσότερο διαχειρίσιμου LCO_cut με την υποβαθμισμένη υπολειμματική βιομάζα WCO, έγιναν στοχευμένα πειράματα συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut/WCO στις ίδιες συνθήκες λειτουργίας και με τον ίδιο καταλύτη όπως και στη μελέτη συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO (Κεφάλαιο 4.1). Σκοπός αυτού του σταδίου πειραμάτων είναι να αξιολογηθεί η επίδραση της προσθήκης WCO στο ελαφρύ κλάσμα LCO_cut σε αναλογία 90/10 v/v. Στη συνέχεια παρατίθενται κάποιες από τις βασικές ιδιότητες της τροφοδοσίας LCO_cut/WCO σε σύγκριση με τις αντίστοιχες ιδιότητες της τροφοδοσίας LCO/WCO (βλ. Πίνακας 25). Το σημείο θόλωσης των δύο τροφοδοσιών δεν εμφανίζεται στον πίνακα καθώς δεν μετρήθηκε λόγω του σκούρου χρώματος του δείγματος (αδιαφανές και στις δύο περιπτώσεις).

4.2.1 Αποτελέσματα Υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut και LCO_cut/ WCO

Όλες οι ιδιότητες των υγρών υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO_cut παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί, ενώ παρουσιάζονται συγκριτικά και οι ιδιότητες των συν-υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO_cut/WCO.

Πίνακας 25: Σύγκριση Ιδιοτήτων Τροφοδοσιών LCO_cut και LCO_cut/WCO

Ιδιότητα	LCO_cut	LCO_cut/WCO
Πυκνότητα στους 15 °C (g/ml)	0.9493	0.9476
Θείο (mg/kg)	3031	2728
Αζωτο (mg/kg)	615	565
Αριθμός Κετανίου	18.4	24.0
Ιξώδες στους 40 °C (mm ² /s)	2.969	3.972
Μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	16.2	14.6
Διαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	47.9	43.1
Τριαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	5.6	5.0
Σύνολο αρωματικών υδρογονανθράκων (% m/m)	69.7	62.7
Λόγος C/H	8.51	6.63
Δείκτης Διάθλασης	1.5531	1.5487
Ψυχρές Ιδιότητες		
Σημείο Θόλωσης (°C)	-	-
Σημείο Ροής (°C)	-25	-20
CFPP (°C)	-16	-16
Εύρος Απόσταξης (°C)	193.2	155.7
ΑΣΖ	158.5	222.8
5%	221.7	242.7
10%	239.5	260.0
20%	255.8	268.6
30%	265.3	276.8
40%	272.5	284.2
50%	279.8	293.8
60%	288.1	305.8
70%	297.2	322.7
80%	308.4	333.7
90%	315.5	344.2
95%	322.8	351.8
ΤΣΖ	334.8	358.2

Ομοίως με τα προηγούμενα πειράματα χρησιμοποιήθηκε εμπορικός καταλύτης NiMo/γ-Al₂O₃, ενώ οι λειτουργικές παράμετροι που εφαρμόστηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί. Ουσιαστικά εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, ενώ οι υπόλοιπες λειτουργικές παράμετροι παρέμειναν σταθερές.

Πίνακας 26: Λειτουργικές Παράμετροι Υδρογονοεπεξεργασίας LCO & LCO_cut και Συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO & LCO_cut/WCO

Τροφοδοσία	Θερμοκρασία(°C)	Πίεση (psig)	LHSV (h⁻¹)	Λόγος Η₂/έλαιο (nl/l)
LCO_cut/WCO	340	1200	1	500
LCO_cut/WCO	360	1200	1	500
LCO_cut/WCO	380	1200	1	500

**Πίνακας 27: Ιδιότητες των Υδρογονοεπεξεργασμένων Προϊόντων LCO_cut και
LCO_cut/WCO στις 3 Θερμοκρασίες**

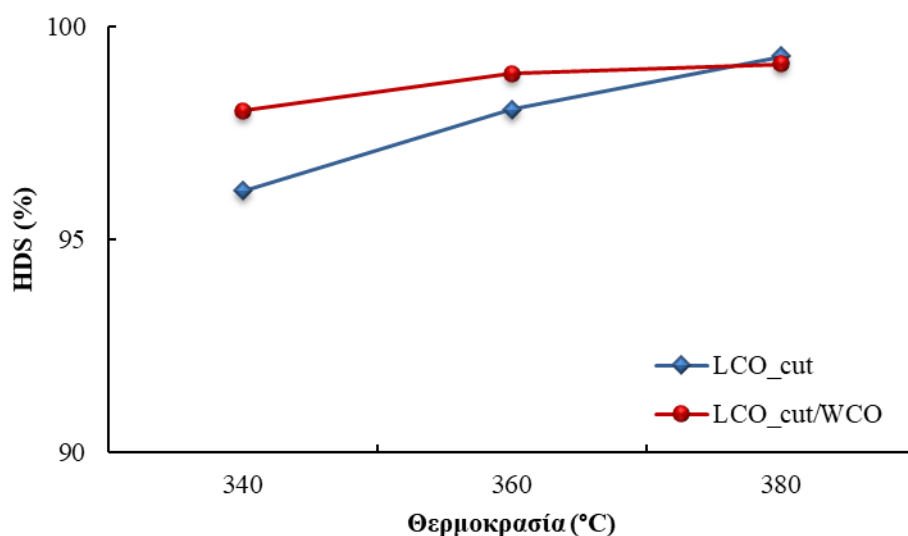
Ιδιότητα	LCO_cut 340 °C	LCO_cut 360 °C	LCO_cut 380 °C	LCO_cut /WCO 340 °C	LCO_cut /WCO 360 °C	LCO_cut /WCO 380 °C
Πυκνότητα στους 15 °C (g/ml)	0.9040	0.8947	0.8900	0.8788	0.8760	0.8817
Θείο (mg/kg)	117	59	21	54	30	24
Άζωτο (mg/kg)	1.3	0.7	0.7	1.1	0.9	1.2
Αριθμός Κετανίου	27.4	29.2	30.2	37.0	38.2	35.6
Ιξώδες στους 40 °C (mm ² /s)	2.752	2.665	2.514	2.717	2.623	2.674
Μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	53.2	51.3	48.1	42.0	39.3	43.1
Διαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	7.9	5.6	5.3	3.8	4.7	8.0
Τριαρωματικοί Υδρογονάνθρακες (% m/m)	0.8	0.4	0.3	0.1	0.2	0.6
Σύνολο αρωματικών υδρογονανθράκων (% m/m)	61.9	57.3	53.7	45.9	44.2	51.7
Λόγος C/H	6.91	6.82	6.75	6.63	6.56	6.85
Δείκτης Διάθλασης	1.5044	1.4981	1.4949	1.5487	1.4875	1.487
Ψυχρές Ιδιότητες						
Σημείο Θόλωσης (°C)	-19	-21	-21	-15	-13	-13
Σημείο Θόλωσης (°C)	-28	-24	-26	-13	-13	-14
CFPP (°C)	-18	-19	-20	-17	-16	-15
Εύρος Απόσταξης (°C)						
ΑΣΖ	186.2	182.4	162.8	155.7	180.8	171.9
5%	219.9	214.4	230.9	222.8	215.0	210.6
10%	227.4	224.7	218.7	242.7	226.7	223.4
20%	240.5	237.5	233.1	260.0	238.5	236.5
30%	248.9	246.1	242.2	268.6	246.8	245.9
40%	255.7	252.7	249.3	276.8	254.6	253.3
50%	262.7	259.2	256.6	284.2	262.9	261.7
60%	270.2	266.9	265.6	293.8	271.6	270.7
70%	280.0	277.2	276.1	305.8	281.4	281.0
80%	291.9	289.7	289.2	322.7	293.7	292.4
85%	299.2	297.5	297.0	333.7	300.5	299.4
90%	308.1	307.0	306.7	344.2	309.0	308.1
95%	322.4	323.0	323.6	351.8	327.1	325.3
ΤΣΖ	330.4	333.0	334.5	358.2	334.7	338.7

4.2.2 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Σε αυτό το στάδιο πειραμάτων θα αξιολογηθεί η συμβολή του WCO στην αναβάθμιση του LCO_cut. Στη συνέχεια παρατίθενται με αναλυτικό τρόπο η αποτελεσματικότητα διαφόρων αντιδράσεων υδρογονοεπεξεργασίας ή οι ιδιότητες των τελικών υγρών προϊόντων.

4.2.2.1 Υδρογονοαποθείωση

Η προσθήκη του WCO στο LCO_cut φαίνεται να ευνοεί τις αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης στη χαμηλή και ενδιάμεση θερμοκρασία αλλά ελαφρώς να τις παρεμποδίζει, ή τουλάχιστον να μην τις επηρεάζει στην υψηλή θερμοκρασία. Στους 380 °C, η περιεκτικότητα σε θείο του τελικού προϊόντος LCO_cut είναι 21 mg/kg, ενώ για την περίπτωση του LCO_cut/WCO είναι τα 24 mg/kg. Η διαφορά αυτή των 3 mg/kg θα μπορούσε να θεωρηθεί αμελητέα καθώς βρίσκεται στο εύρος του σφάλματος της μέτρησης που είναι ± 2 ppm.

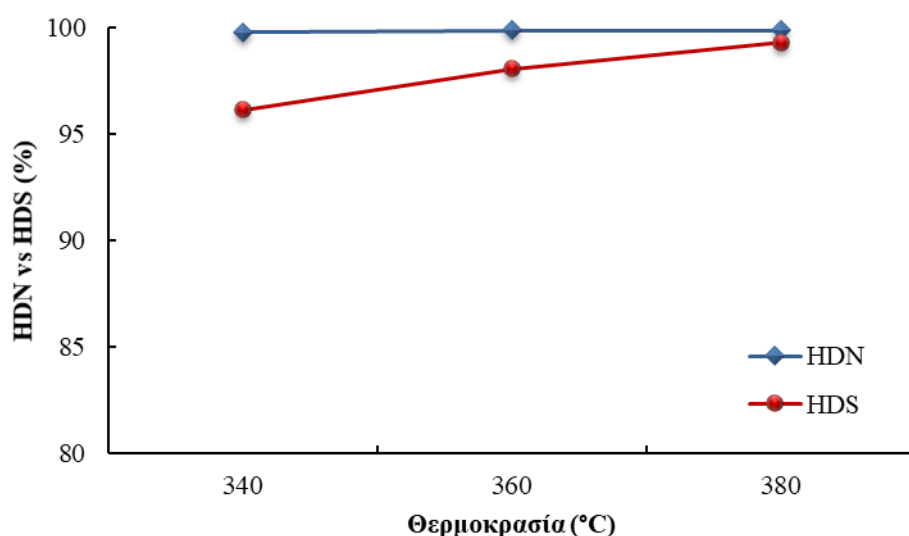


Διάγραμμα 29: Υδρογονοαποθείωση LCO_cut με LCO_cut/WCO

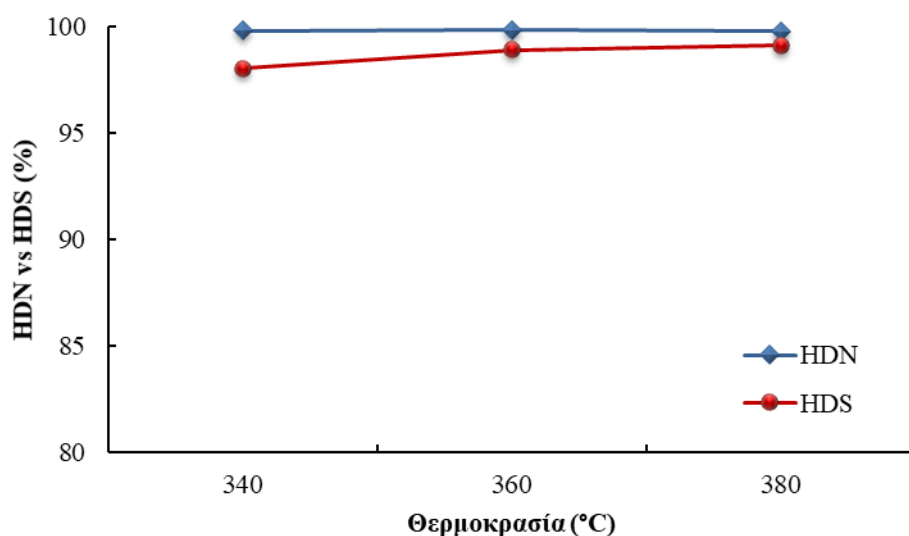
4.2.2.2 Υδρογονοαπαζώτωση

Η αποτελεσματικότητα της υδρογονοαπαζώτωσης και στις δύο περιπτώσεις (υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut και συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut/WCO) είναι πολύ υψηλή μειώνοντας την περιεκτικότητα αζώτου των τελικών προϊόντων κοντά στο 1 mg/kg. Στη περίπτωση του LCO_cut και του LCO_cut/WCO, η αποτελεσματικότητα

των αντιδράσεων υδρογονοαποθείωσης και υδρογονοαπαζώτωσης στην υψηλή θερμοκρασία (380 °C) άγγιξε σχεδόν το 100%.



Διάγραμμα 30: Σύγκριση της υδρογονοαπαζώτωσης με την υδρογονοαποθείωση κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut



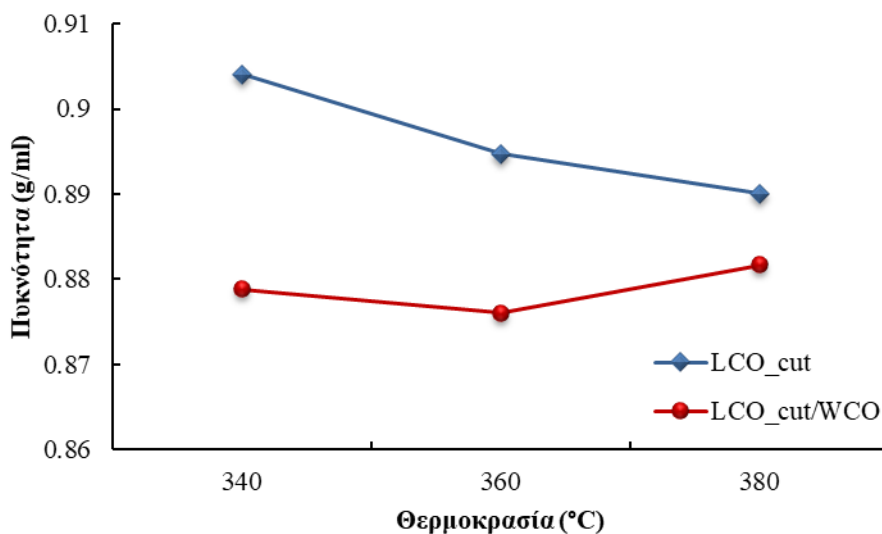
Διάγραμμα 31: Σύγκριση της υδρογονοαπαζώτωσης με την υδρογονοαποθείωση κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut/WCO

4.2.2.3 Πυκνότητα και Δείκτης Διάθλασης

Η πυκνότητα του WCO είναι χαμηλότερη από αυτήν του LCO_cut, οπότε και η τροφοδοσία LCO_cut/WCO σε αναλογία 90/10 έχει χαμηλότερη τιμή πυκνότητας από ότι το LCO_cut. Σύμφωνα με το Διάγραμμα 32, στην περίπτωση του LCO_cut/WCO

εκτός από την τροφοδοσία όλα τα προϊόντα παρουσιάζουν χαμηλότερη πυκνότητα σε σχέση με την περίπτωση του LCO_cut. Αξίζει να τονισθεί ότι στην περίπτωση που προστίθεται WCO στην τροφοδοσία η χαμηλότερη τιμή της πυκνότητας συναντάται στην ενδιάμεση θερμοκρασία (360 °C), το οποίο αποδίδεται στο γεγονός ότι οι αντιδράσεις μετατροπής πολυαρωματικών ενώσεων σε μονοαρωματικές ευνοούνται σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες. [84] Γεγονός που επιβεβαιώνεται από το Διάγραμμα 33 όπου παρατηρείται η ελάχιστη περιεκτικότητα των πολυαρωματικών ενώσεων του προϊόντος συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut/WCO αντιστοιχεί στην ενδιάμεση θερμοκρασία (360 °C). Οπότε, η χαμηλή τιμή της πυκνότητας στους 360 °C να συσχετίζεται με τη χαμηλή περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις στην ίδια θερμοκρασία.

Εν αντιθέσει με την πυκνότητα η τιμή του δείκτη διάθλασης δεν παρουσιάζει έντονη διαφορά ανάμεσα στις δύο περιπτώσεις στις τρεις θερμοκρασίες και για αυτό το λόγο δεν θεωρήθηκε απαραίτητη η απεικόνισή του σε γράφημα.

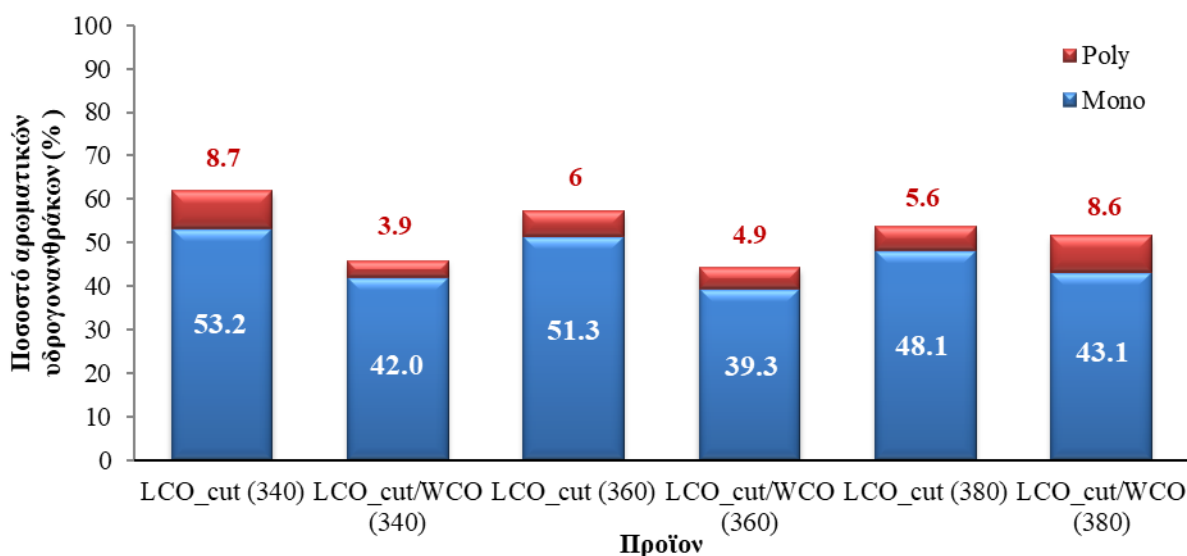


Διάγραμμα 32: Σύγκριση πυκνότητας υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO_cut και LCO_cut/WCO

4.2.2.4 Περιεκτικότητα σε Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 33, το ποσοστό των πολυαρωματικών ενώσεων σχεδόν και των έξι υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων βρίσκεται εντός της προδιαγραφής του ντήζελ (8%). Το χαμηλότερο ποσοστό των πολυαρωματικών ενώσεων συναντάται στην περίπτωση LCO_cut/WCO στη χαμηλή θερμοκρασία, το οποίο έφτασε το 3.9%. Ούτως η άλλως η προσθήκη του WCO στην τροφοδοσία μειώνει το ποσοστό των

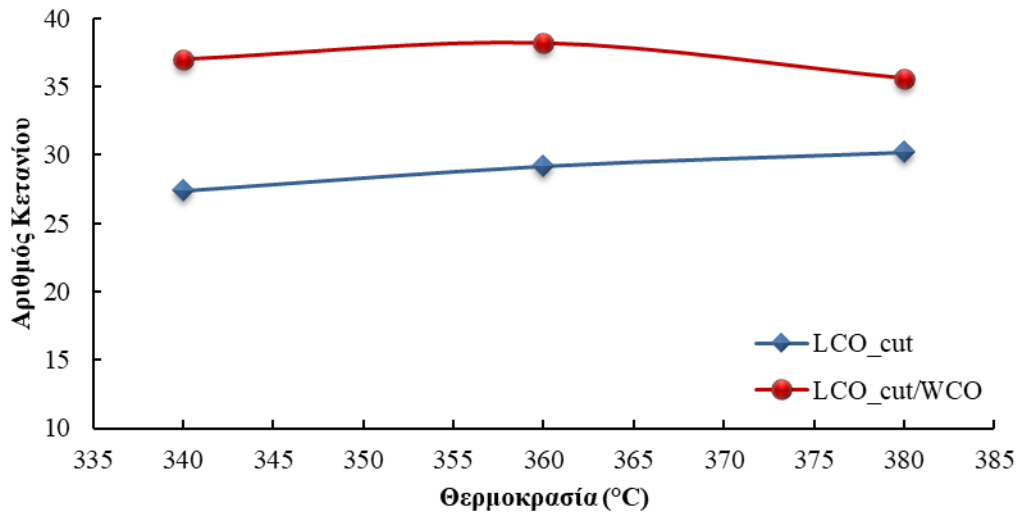
πολυαρωματικών ενώσεων δεδομένου ότι το WCO δεν περιέχει καθόλου αρωματικές ενώσεις, ενώ η υδρογονοεπεξεργασία συμβάλει στην περαιτέρω μείωση αυτού (αύξηση παραφινών από τη μετατροπή των τριγλυκεριδίων). Όσον αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας στο ποσοστό των πολυαρωματικών ενώσεων παρατηρείται μία σταδιακή μείωση του ποσοστού των πολυαρωματικών ενώσεων με την αύξηση της θερμοκρασίας κατά την υδρογονοεπεξεργασία του LCO. Αντίθετο φαινόμενο παρατηρείται στα υδρογονοεπεξεργασμένα προϊόντα LCO_cut/WCO, όπου η περιεκτικότητα σε πολυαρωματικές ενώσεις αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 33: Περιεκτικότητα αρωματικών ενώσεων των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO_cut και LCO_cut/WCO

4.2.2.5 Αριθμός Κετανίου

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 34 η προσθήκη του WCO στην τροφοδοσία βελτιώνει εμφανώς τον αριθμό κετανίου και στις τρεις θερμοκρασίες. Η βελτίωση που παρατηρείται είναι αρκετά έντονη, ενώ η μέγιστη βελτίωση παρατηρείται στην ενδιάμεση θερμοκρασία. Γεγονός αναμενόμενο καθώς ο αριθμός κετανίου συσχετίζεται άμεσα με την περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω το υδρογονοεπεξεργασμένο WCO είναι ένα παραφινικό προϊόν το οποίο βελτιώνει, δηλαδή αυξάνει, τον αριθμό κετανίου. (παράγραφος 1.5.5.1).



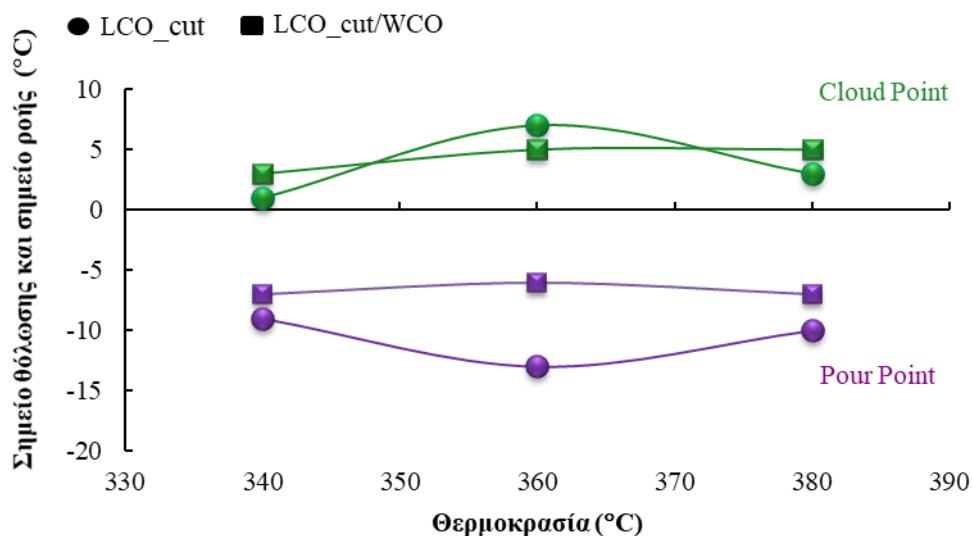
Διάγραμμα 34: Αριθμός κετανίου των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO_cut και LCO_cut/WCO

4.2.2.6 Ιξώδες

Η τιμή του ιξώδους δεν παρουσίασε καμία έντονη μεταβολή μεταξύ των δύο τροφοδοσιών και των προϊόντων, η οποία πληροί την προδιαγραφή για το ντίζελ κίνησης (βλ. Πίνακας 27).

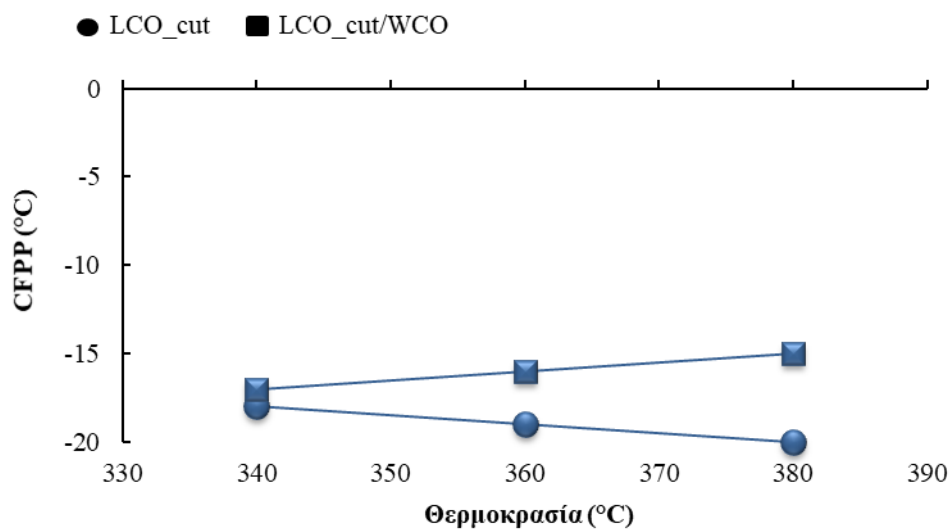
4.2.2.7 Ψυχρές Ιδιότητες

Η προσθήκη του WCO στην τροφοδοσία LCO_cut προκάλεσε αύξηση στην τιμή του σημείου ροής και στις τρεις θερμοκρασίες, ενώ όσον αφορά το σημείο θόλωσης παρέμεινε σχεδόν το ίδιο και για τις δύο περιπτώσεις.



Διάγραμμα 35: Σημείο θόλωσης και σημείο ροής των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO_cut και LCO_cut/WCO

Η προσθήκη του WCO στην τροφοδοσία προκαλεί αύξηση του CFPP και στις τρεις θερμοκρασίες. Ειδικά στην υψηλή θερμοκρασία το CFPP αυξήθηκε κατά 5 °C. Αξίζει να σημειωθεί ότι και τα έξι υδρογονοεπεξεργασμένα προϊόντα βρίσκονται εντός προδιαγραφής.



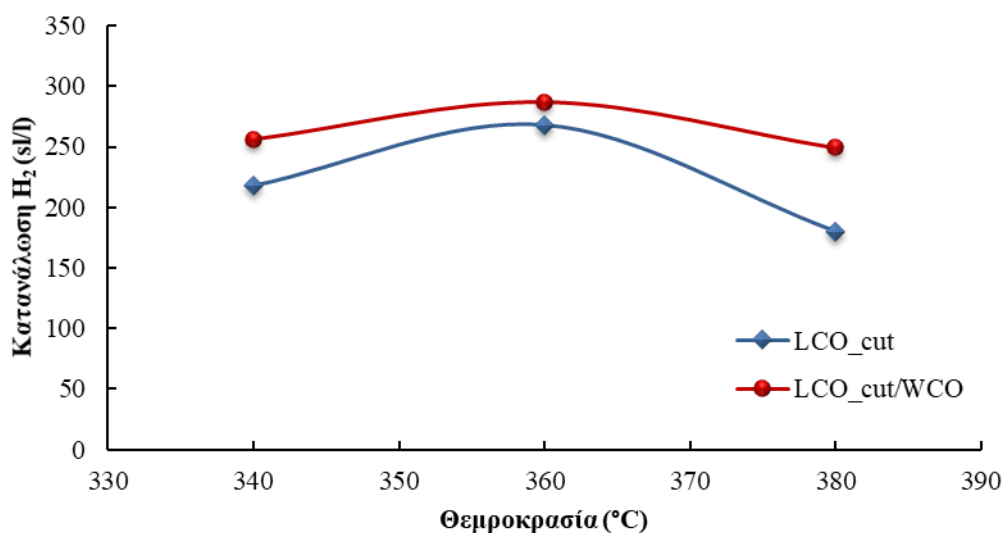
Διάγραμμα 36: CFPP των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO_cut και LCO_cut/WCO

4.2.2.8 Καμπύλη Απόσταξης

Η καμπύλη απόσταξης των προϊόντων είναι αρκετά ικανοποιητική καθώς πληρούνται οι προδιαγραφές του ντήζελ για όλα τα υδρογονοεπεξεργασμένα προϊόντα και των δύο τροφοδοσιών (βλ. Πίνακας 27). Επίσης, η καμπύλη απόσταξης και των έξι υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων βρίσκεται στο εύρος των μεσαίων κλασμάτων.

4.2.2.9 Κατανάλωση Υδρογόνου

Όπως είναι αναμενόμενο η προσθήκη του WCO στην τροφοδοσία αύξησε την κατανάλωση υδρογόνου, ενώ παρατηρείται ίδια τάση συναρτήσει της θερμοκρασίας και για τα δύο είδη τροφοδοσίας. Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα, φαίνεται ότι η αποτελεσματικότητα των διαφόρων αντιδράσεων υδρογονοεπεξεργασίας είναι υψηλότερη στην περίπτωση που έχει προστεθεί το WCO στην τροφοδοσία οπότε είναι αναμενόμενο ότι θα αυξηθεί και η κατανάλωση υδρογόνου. Στην περίπτωση που προστέθηκε το WCO στο LCO_cut, εκτός από τις αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας, λαμβάνουν χώρα και οι επιπλέον αντιδράσεις (αποοξυγόνωση, αποκαρβοξυλίωση, αποκαρβονυλίωση) όπου απαιτείται επιπλέον υδρογόνο για την πραγματοποίησή τους.

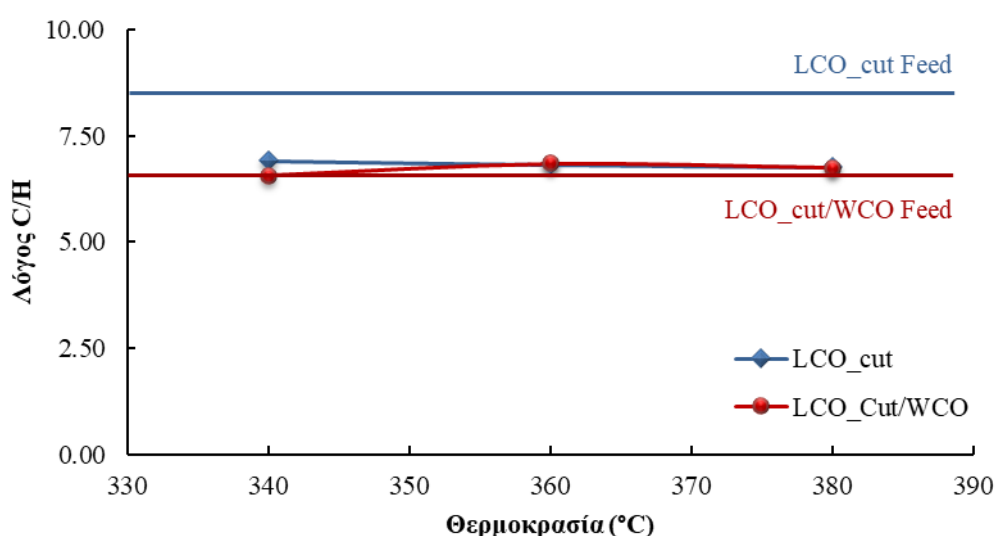


Διάγραμμα 37: Κατανάλωση υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut και LCO_cut/WCO στις 3 θερμοκρασίες

4.2.2.10 Λόγος C/H

Η προσθήκη 10% κ.ο. WCO στο LCO_cut συνέβαλε εμφανώς στη μείωση του λόγου C/H της τροφοδοσίας από 8.81 σε 6.63. Ίδια τάση παρατηρήθηκε και κατά την προσθήκη του WCO στην τροφοδοσία LCO (βλ. Διάγραμμα 11)

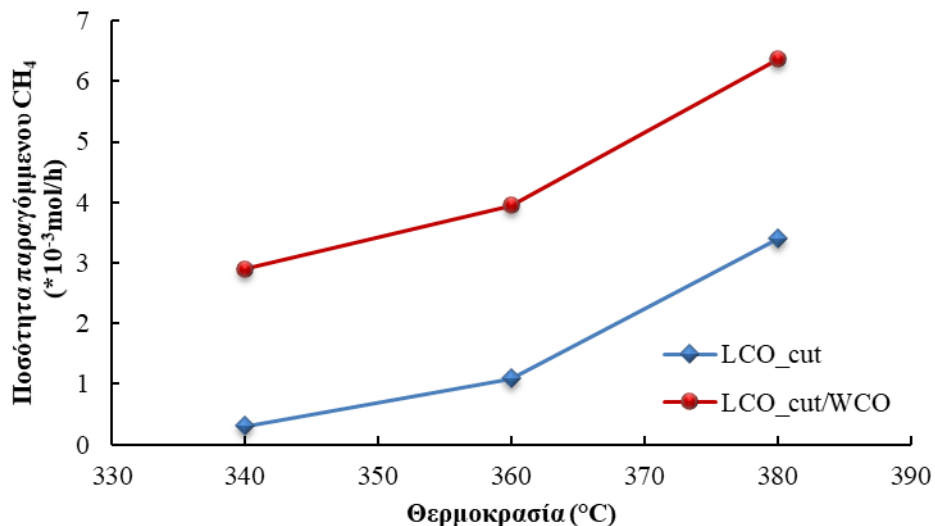
Επιπλέον, στην περίπτωση της υδρογονοεπεξεργασίας του LCO_cut ο λόγος C/H των προϊόντων είναι χαμηλότερος από ότι της τροφοδοσίας. Αντίθετα, στην περίπτωση της συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut/WCO ο λόγος C/H των προϊόντων είναι ίδιος ή ελαφρώς υψηλότερος σε σχέση με αυτόν της τροφοδοσίας.



Διάγραμμα 38: Λόγος C/H των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO_cut και LCO_cut/WCO

4.2.2.11 Παραγωγή Μεθανίου

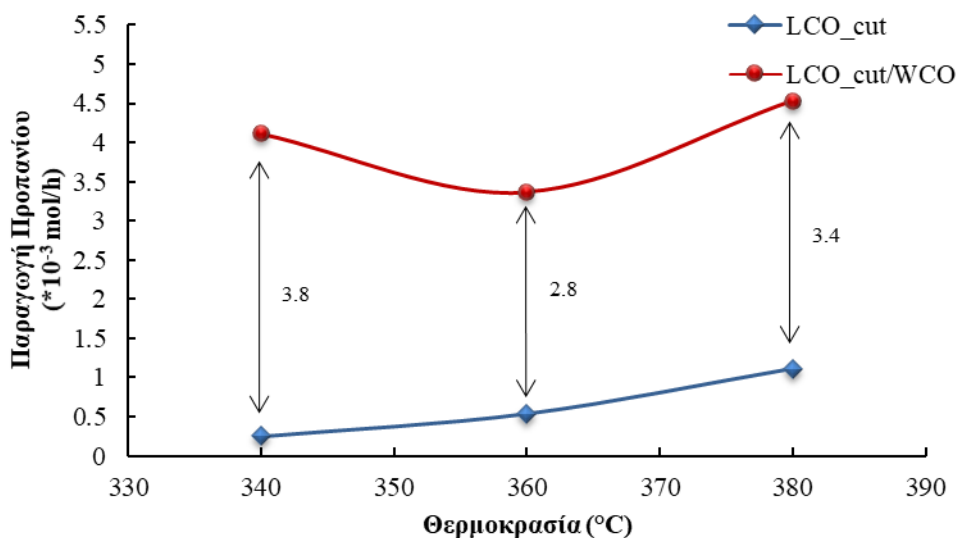
Σε αυτό το στάδιο πειραμάτων παρατηρήθηκε ιδιαίτερα υψηλή ποσότητα παραγόμενου μεθανίου στην περίπτωση που προστέθηκε το WCO στην τροφοδοσία λόγω της αντίδρασης μεθανίωσης που λαμβάνει χώρα, η οποία αποτελεί παράπλευρη αντίδραση των αντιδράσεων απομάκρυνσης οξυγόνου. Επίσης παρατηρείται αύξηση της παραγωγής μεθανίου με την αύξηση της θερμοκρασίας καθώς η αντίδραση μεθανίωσης (κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut/WCO) ευνοείται με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 39: Παραγωγή μεθανίου κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut και τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut/WCO

4.2.2.12 Παραγωγή Προπανίου

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 40 το παραγόμενο προπάνιο στην περίπτωση της προσθήκης του WCO στην τροφοδοσία είναι εμφανώς αυξημένο. Γεγονός που σημαίνει ότι πραγματοποιήθηκε μετατροπή των τριγλυκεριδίων που περιέχονται στο WCO σε αλειφατικούς υδρογονάνθρακες και σε αυτή τη μετατροπή οφείλεται η επιπλέον ποσότητα προπανίου που συναντάται κατά την προσθήκη WCO. [138] Το προπάνιο που παράγεται κατά την υδρογονοεπεξεργασία του LCO_cut, βρίσκεται σε πολύ μικρή ποσότητα, σύμφωνα με το Διάγραμμα 40, και προέρχεται από τις κύριες αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας. Η επιπλέον ποσότητα προπανίου που παράγεται κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία και αντιστοιχεί σε 3.8, 2.8 και 3.4 $\cdot 10^{-3}$ mol/h για τις τρεις θερμοκρασίες οφείλεται στις αντιδράσεις μετατροπής των τριγλυκεριδίων που περιέχονται στο WCO.

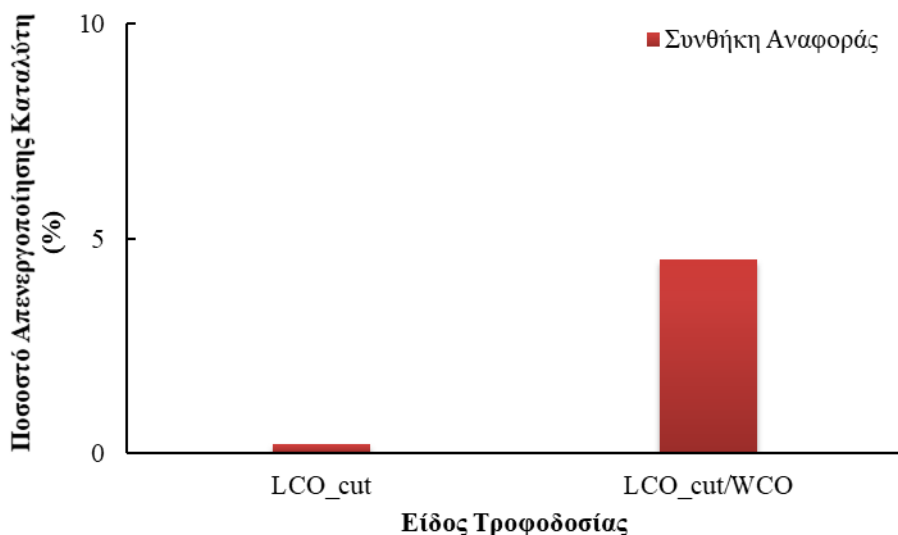


Διάγραμμα 40: Παραγωγή προπανίου κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut και κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut/WCO

4.2.2.13 Απενεργοποίηση Καταλύτη

Ομοίως με την παράγραφο 4.1.2.13, τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut και LCO_cut/WCO δεν έλαβαν χώρα σε χρονική σειρά, οπότε δεν είναι εφικτή η εκτίμηση της απενεργοποίησης καταλύτη σε συνάρτηση με το χρόνο. Για αυτό το λόγο θα υπολογιστεί η απενεργοποίηση του καταλύτη με τον ίδιο τρόπο που υπολογίστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Στην περίπτωση των πειραμάτων υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut, η συνθήκη αναφοράς που εφαρμόστηκε στην αρχή και στο τέλος των πειραμάτων ήταν η υδρογονοεπεξεργασία του gasoil στους 340 °C. Ομοίως, η ίδια συνθήκη εφαρμόστηκε και στα πειράματα συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut/WCO. Αντιστοίχως με το Διάγραμμα 27, στο Διάγραμμα 41 απεικονίζεται η μείωση της αποτελεσματικότητας της υδρογονοαποθείωσης (%) και άρα το ποσοστό απενεργοποίησης του καταλύτη, όπου είναι εμφανές ότι η προσθήκη του WCO στην τροφοδοσία προκαλεί απενεργοποίηση του καταλύτη. Παρ' όλο που το WCO προστίθεται σε ποσοστό μόνο 10% v.v. στην τροφοδοσία, η μείωση που προκαλεί στην ενεργότητα του καταλύτη άγγιξε το 5%. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο μονοξείδιο του άνθρακα που συναντάται ως αέριο παραπροϊόν κατά την υδρογονοεπεξεργασία του WCO, το οποίο έχει αποδειχθεί από παλιότερες έρευνες ότι προκαλεί απενεργοποίηση στους κοινούς εμπορικούς καταλύτες υδρογονοεπεξεργασίας. [40] Εν αντιθέσει, η μείωση της ενεργότητας του καταλύτη κατά την υδρογονοεπεξεργασία του καθαρού

LCO_cut θεωρείται αμελητέα καθώς δεν ξεπέρασε το 1%. Άλλη μία πιθανή εξήγηση είναι ότι η υδρογονοεπεξεργασία του LCO_cut έλαβε χώρα στο τέλος από μία σειρά πειραμάτων, όπου είναι πιθανόν να είχε ήδη προκληθεί απενεργοποίηση του καταλύτη.



Διάγραμμα 41: Ποσοστό απενεργοποίησης καταλύτη κατά τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut και συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut/WCO

4.2.3 Συμπεράσματα

Συγκεντρωτικά και λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω διαγράμματα εξάγεται το γενικό συμπέρασμα ότι η προσθήκη του WCO στο LCO_cut βελτιώνει ως επί το πλείστον τις ιδιότητες των τελικών υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων. Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη WCO αύξησε το βαθμό υδρογονοαποθείωσης στη χαμηλή και ενδιάμεση θερμοκρασία, ενώ σχεδόν δεν τον επηρέασε στην υψηλή θερμοκρασία. Όσον αφορά την τιμή της πυκνότητας, του αριθμού κετανίου και του ποσοστού πολυαρωματικών ενώσεων η ύπαρξη του WCO στην τροφοδοσία συμβάλει στη βελτίωση αυτών κυρίως στη χαμηλή και ενδιάμεση θερμοκρασία. Επίσης, όπως είναι αναμενόμενο παρατηρείται επιδείνωση των ψυχρών ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων με την προσθήκη του WCO στο LCO_cut, χωρίς όμως να υπάρξει πρόβλημα με τα όρια των προδιαγραφών.

4.3 Υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO και LCO_cut/WCO

Σε αυτό το στάδιο πειραμάτων αξιολογήθηκε η επίδραση της απόσταξης του LCO στη συν-υδρογονοεπεξεργασία του LCO με το WCO. Οι δύο τροφοδοσίες αναμίχθηκαν επίσης σε αναλογίες 90/10 %vol, ενώ οι λειτουργικές συνθήκες των πειραμάτων συν-

υδρογονοεπεξεργασίας παρέμειναν σταθερές. Οι ιδιότητες των δύο τροφοδοσιών (LCO/WCO και LCO_cut/WCO) που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτό το στάδιο πειραμάτων παρουσιάστηκαν σε προηγούμενα κεφάλαια (βλ. Πίνακας 15 και Πίνακας 25).

4.3.1 Αποτελέσματα Υδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO και LCO_cut/WCO

Αντίστοιχα με παραπάνω συνολικά προέκυψαν 6 τελικά υγρά προϊόντα, οι ιδιότητες των οποίων παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί.

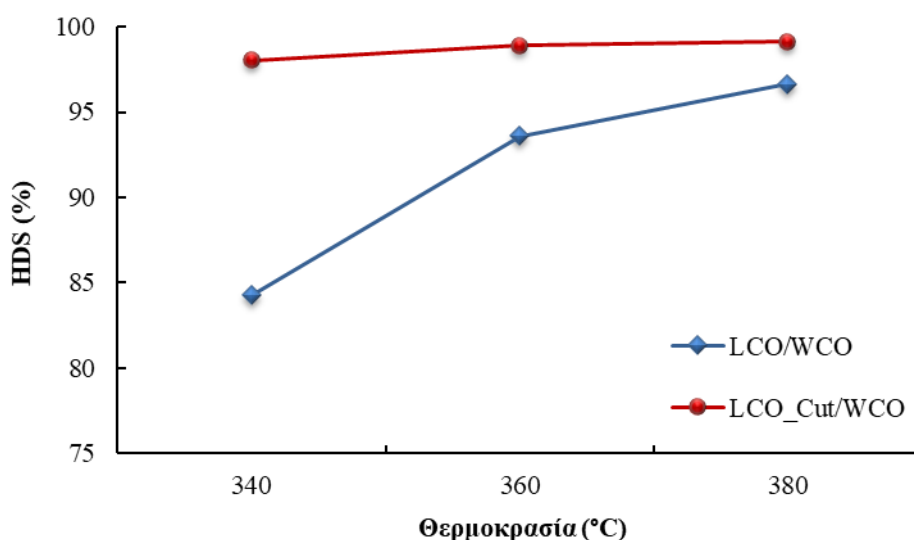
**Πίνακας 28: Ιδιότητες των Υδρογονοεπεξεργασμένων Προϊόντων LCO/WCO και
LCO_cut/WCO στις 3 Θερμοκρασίες**

Ιδιότητα	LCO/WCO 340 °C	LCO/WCO 360 °C	LCO/WCO 380 °C	LCO_cut /WCO 340 °C	LCO_cut /WCO 360 °C	LCO_cut /WCO 380 °C
Πυκνότητα στους 15 °C (g/ml)	0.9075	0.9003	0.8967	0.8788	0.8760	0.8817
Θείο (mg/kg)	700	280	150	54	30	24
Άζωτο (mg/kg)	85.0	38.0	32.3	1.1	0.9	1.2
Αριθμός Κετανίου	28.2	30.4	31.8	37.0	38.2	35.6
Ιξώδες στους 40 °C (mm ² /s)	3.515	3.359	3.211	2.717	2.623	2.674
Μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	59.4	53.4	48.2	42.0	39.3	43.1
Διαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	10.7	10.6	12.1	3.8	4.7	8.0
Τριαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	1.3	1.6	2.1	0.1	0.2	0.6
Σύνολο αρωματικών υδρογονανθράκων (% m/m)	71.5	65.4	62.4	45.9	44.2	51.7
Λόγος C/H	7.02	6.95	6.94	6.63	6.56	6.85
Δείκτης Διάθλασης	1.564	1.501	1.505	1.549	1.488	1.487
Ψυχρές Ιδιότητες						
Σημείο Θόλωσης (°C)	-15	-15	-13	-15	-13	-13
Σημείο Ροής (°C)	-13	-13	-12	-13	-13	-14
CFPP (°C)	-8	-8	-7	-17	-16	-15
Εύρος Απόσταξης (°C)						
ΑΣΖ	174.5	168.0	152.0	155.7	180.8	171.9
5%	227.7	219.8	213.3	222.8	215.0	210.6
10%	240.2	234.3	230.7	242.7	226.7	223.4
20%	252.9	248.9	246.0	260.0	238.5	236.5
30%	263.1	258.3	257.1	268.6	246.8	245.9
40%	271.9	267.3	266.7	276.8	254.6	253.3
50%	280.5	276.8	276.4	284.2	262.9	261.7
60%	290.5	286.6	286.7	293.8	271.6	270.7
70%	301.7	297.9	298.4	305.8	281.4	281.0
80%	315.9	311.8	313.1	322.7	293.7	292.4
85%	325.3	321.4	323.6	333.7	300.5	299.4
90%	339.1	334.8	339.0	344.2	309.0	308.1
95%	360.9	355.0	364.3	351.8	327.1	325.3
ΤΣΖ	376.3	361.1	381.0	358.2	334.7	338.7

4.3.2 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

4.3.2.1 Υδρογονοαποθείωση

Η απόσταξη της τροφοδοσίας LCO συνέβαλε εμφανώς στην αποτελεσματικότητα της υδρογονοαποθείωσης σύμφωνα με το Διάγραμμα 42. Ειδικά στη χαμηλή και ενδιάμεση θερμοκρασία παρατηρήθηκε αύξηση της υδρογονοαποθείωσης κατά 14 και 5 % αντίστοιχα, γεγονός αναμενόμενο καθώς κατά την απόσταξη απομακρύνθηκαν οι βαριές θειούχες ενώσεις που είναι δύσκολο να αφαιρεθούν με την υδρογονοαποθείωση. Στην υψηλή θερμοκρασία, αν και ο βαθμός υδρογονοαποθείωσης είναι σχεδόν ίδιος και για τις δύο τροφοδοσίες η απόλυτη τιμή της περιεκτικότητας σε θείο των δύο προϊόντων είναι αρκετά διαφορετική. Πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση του LCO/WCO η περιεκτικότητα σε θείο είναι 147.9 mg/kg, ενώ στην περίπτωση του LCO_cut/WCO είναι μόλις 24 mg/kg. Αξίζει να τονισθεί ότι το στη δεύτερη περίπτωση η περιεκτικότητα σε θείο πλησιάζει αρκετά την τιμή της προδιαγραφής για το ντήζελ (10 mg/kg).

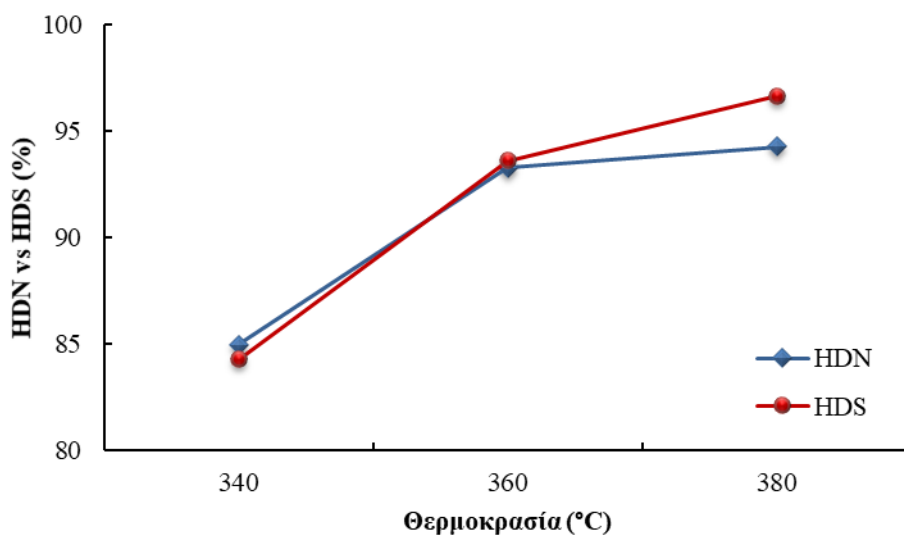


Διάγραμμα 42: Σύγκριση της υδρογονοαποθείωσης του LCO/WCO και του LCO_cut/WCO

4.3.2.2 Υδρογονοαπαζώτωση

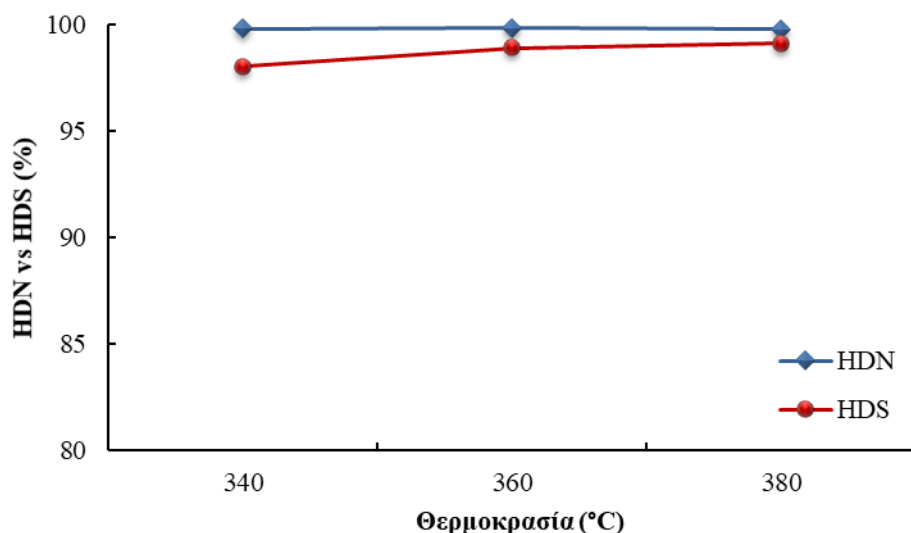
Στην υψηλή θερμοκρασία συναντάται η μέγιστη αποτελεσματικότητα της υδρογονοαποθείωσης και της υδρογονοαπαζώτωσης κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO. Έχει αποδειχθεί από παλιότερες έρευνες ότι ο βαθμός της υδρογονοαποθείωσης και της υδρογονοαπαζώτωσης αυξάνεται σε υψηλές

θερμοκρασίες. [139] Αξίζει να τονισθεί ότι η αύξηση της αποτελεσματικότητας της υδρογονοαποθείωσης και της υδρογονοαπαζώτωσης από τη χαμηλή (340 °C) στην υψηλή θερμοκρασία (380 °C) είναι αρκετά έντονη καθώς αγγίζει το 15%.



Διάγραμμα 43: Σύγκριση της υδρογονοαπαζώτωσης με την υδρογονοαποθείωση κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO

Παρόμοια τάση με το Διάγραμμα 43 παρατηρείται και για την περίπτωση της συν-υδρογονοεπεξεργασίας του LCO_cut με το WCO, όπου ο βαθμός της υδρογονοαποθείωσης και της υδρογονοαπαζώτωσης ευνοείται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η διαφορά σε αυτήν την περίπτωση είναι ότι η βελτίωση δεν είναι τόσο έντονη όσο στην περίπτωση της συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο γεγονός ότι οι δύσκολες στο να αφαιρεθούν θειούχες ενώσεις δεν συναντώνται πλέον στο LCO_cut οπότε η υδρογονοαποθείωση είναι αποτελεσματική και στις τρεις θερμοκρασίες. Ομοίως ισχύει και για την υδρογονοαπαζώτωση.

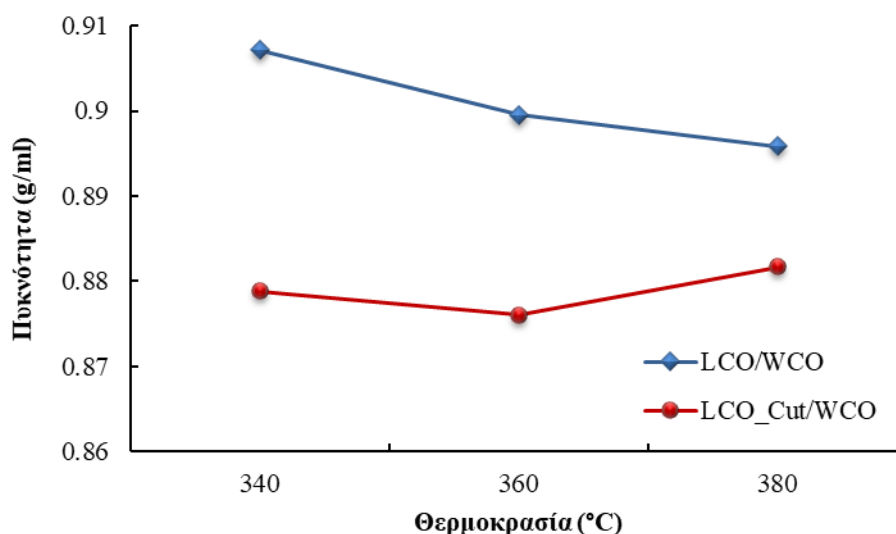


Διάγραμμα 44: Σύγκριση της υδρογονοαπαζώτωσης με την υδρογονοαποθείωση κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut/WCO

4.3.2.3 Πυκνότητα και Δείκτης Διάθλασης

Η τιμή της πυκνότητας των προϊόντων LCO_cut/WCO παρουσιάζεται εμφανώς βελτιωμένη σε σχέση με την τιμή της πυκνότητας των προϊόντων LCO/WCO και στις τρεις θερμοκρασίες. Σύμφωνα με το Διάγραμμα 45, άξιο παρατήρησης και περαιτέρω ανάλυσης είναι το γεγονός ότι στην περίπτωση του LCO_cut/WCO η χαμηλότερη και άρα η πιο βελτιωμένη τιμή πυκνότητας συναντάται στην ενδιάμεση θερμοκρασία, εν αντιθέσει με την περίπτωση του LCO/WCO που συναντάται στην υψηλότερη θερμοκρασία. Από αυτή τη διαπίστωση συμπεραίνεται ότι κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut/WCO στην υψηλή θερμοκρασία λαμβάνουν χώρα κάποιες άλλες αντιδράσεις εις βάρος της αντίδρασης κορεσμού των αρωματικών ενώσεων και της αντίδρασης μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε παραφίνες. Μία άλλη πιθανή εξήγηση αυτού του φαινομένου θα μπορούσε να είναι η απενεργοποίηση του καταλύτη. Βάσει της χρονικής σειράς που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut/WCO, η υψηλή θερμοκρασία (380 °C) μελετήθηκε στο τέλος, αφού εφαρμόστηκαν η χαμηλή και ενδιάμεση θερμοκρασία. Δεδομένου ότι κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut/WCO παρατηρήθηκε έντονη απενεργοποίηση του καταλύτη (βλ. παράγραφο 4.3.2.13) είναι πολύ πιθανό κατά την εφαρμογή της υψηλής θερμοκρασίας να έχει ήδη απενεργοποιηθεί ο καταλύτης και για αυτό το λόγο να μην πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις που οδηγούν σε μείωση της πυκνότητας του τελικού προϊόντος. Όσον αφορά το δείκτη διάθλασης δεν παρατηρείται

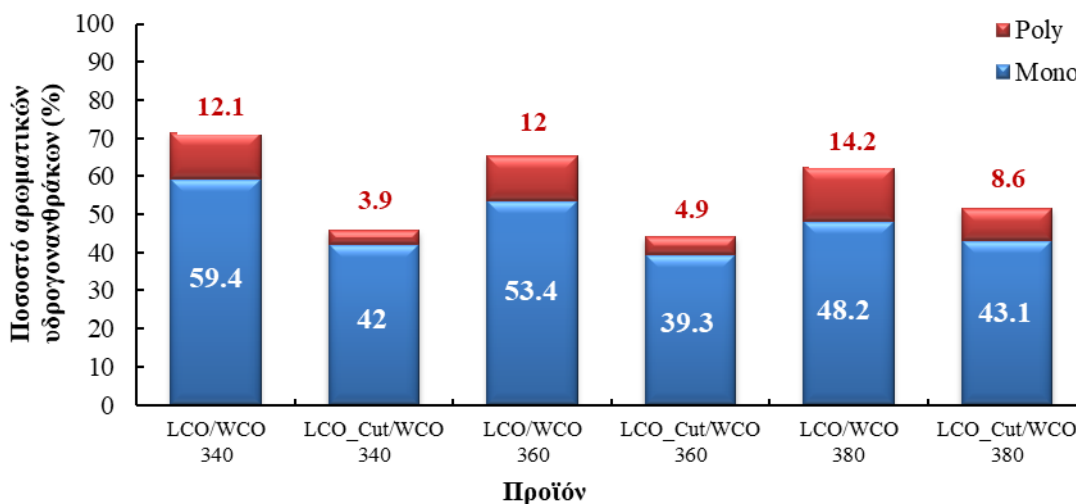
κάποια έντονη διαφορά στην τιμή του μεταξύ των προϊόντων ειδικά στην ενδιάμεση και υψηλή θερμοκρασία, οπότε η απεικόνιση του σε διάγραμμα δεν θεωρήθηκε απαραίτητη.



Διάγραμμα 45: Σύγκριση πυκνότητας υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO και LCO/WCO

4.3.2.4 Περιεκτικότητα σε Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες

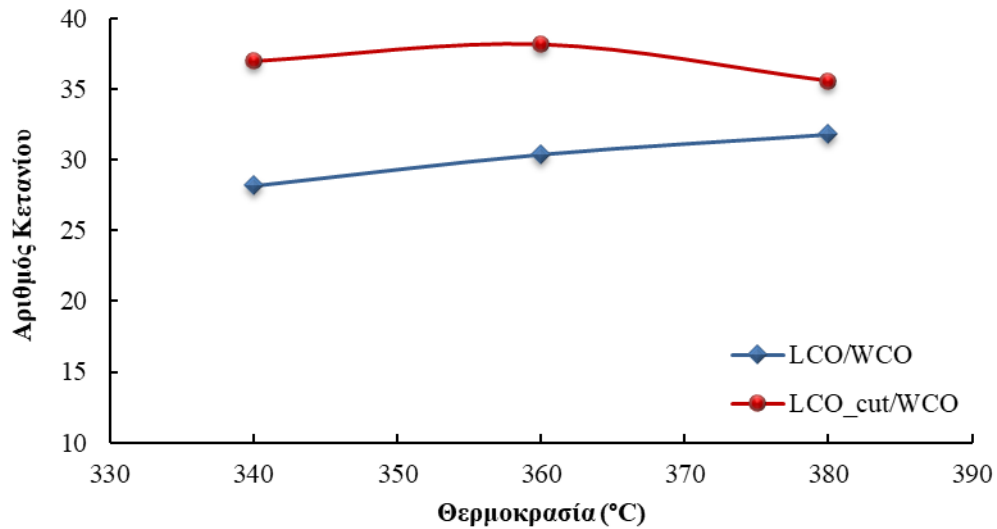
Ομοίως με τις υπόλοιπες ιδιότητες η απόσταξη της τροφοδοσίας LCO συνέβαλε θετικά στη μείωση των πολυαρωματικών ενώσεων από 6 έως 8%. Ειδικά τη χαμηλή και στην ενδιάμεση θερμοκρασία το ποσοστό των πολυαρωματικών ενώσεων πληροί την προδιαγραφή για το ντήζελ, ενώ στην υψηλή την πλησίασε αρκετά. Όπως παρατηρήθηκε και παραπάνω, το βέλτιστο (χαμηλότερο) ποσοστό των πολυαρωματικών ενώσεων συναντάται στη χαμηλή και ενδιάμεση θερμοκρασία, γεγονός αναμενόμενο καθώς όπως έχει αποδειχθεί οι αντιδράσεις κορεσμού των αρωματικών ενώσεων ευνοούνται στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες. [137] Επίσης, στην περίπτωση του LCO_cut/WCO πέρα από τη μείωση των πολυαρωματικών ενώσεων παρατηρήθηκε έντονη μείωση και του συνολικού ποσοστού αρωματικών ενώσεων.



Διάγραμμα 46: Περιεκτικότητα αρωματικών ενώσεων των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO/WCO και LCO_cut/WCO

4.3.2.5 Αριθμός Κετανίου

Ο συνδυασμός της απόσταξης της τροφοδοσίας LCO και της συν-υδρογονοεπεξεργασίας του LCO_cut με το WCO επίδρασε θετικά και στον αριθμό κετανίου. Δεδομένου ότι ο αριθμός κετανίου είναι άμεσα συνδεδεμένος και αντιστρόφως ανάλογος με την περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις, συγκρίνοντας το Διάγραμμα 46 και το Διάγραμμα 47 επιβεβαιώνεται αυτό το γεγονός. [140] Στην περίπτωση της συν-υδρογονοεπεξεργασίας του LCO_cut/WCO η υψηλότερη τιμή του αριθμού κετανίου συναντάται στην ενδιάμεση θερμοκρασία, ενώ στην περίπτωση της συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO συναντάται στην υψηλή θερμοκρασία. Αξίζει να τονισθεί ότι οι τιμές αυτές απέχουν αρκετά από την προδιαγραφή του αριθμού κετανίου για ντήζελ, του οποίου η κατώτερη τιμή είναι το 51. Η βέλτιστη τιμή είναι το 38.2 και συναντάται στην περίπτωση της συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut/WCO στην ενδιάμεση θερμοκρασία.



Διάγραμμα 47: Αριθμός κετανίου των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO/WCO και LCO_cut/WCO

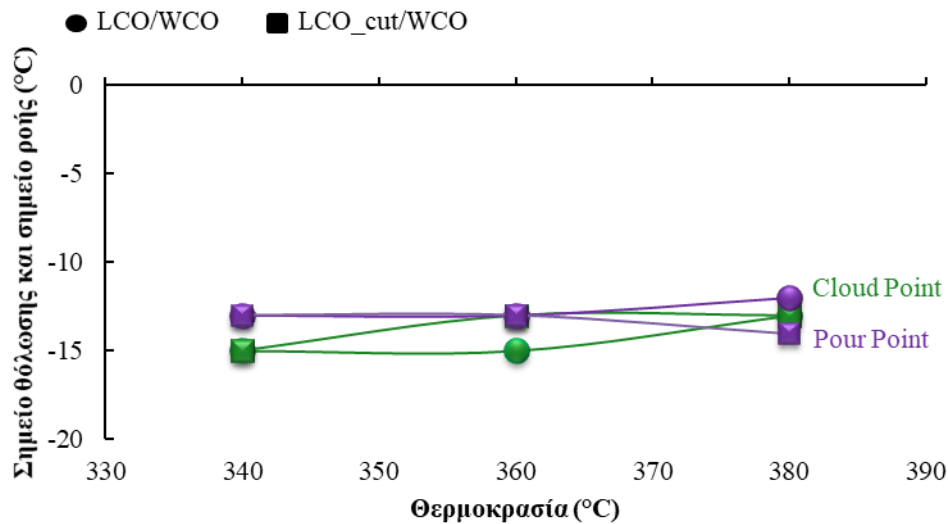
4.3.2.6 Ιξώδες

Δεδομένου ότι δεν παρατηρείται κάποια ιδιαίτερη μεταβολή της τιμής του ιξώδους μεταξύ τροφοδοσίας και προϊόντων, απαιτείται η δημιουργία γραφήματος και περαιτέρω ανάλυση. Αξίζει όμως να σημειωθεί ότι το ιξώδες όλων των προϊόντων παραμένει εντός προδιαγραφής για το καύσιμο ντήζελ.

4.3.2.7 Ψυχρές Ιδιότητες

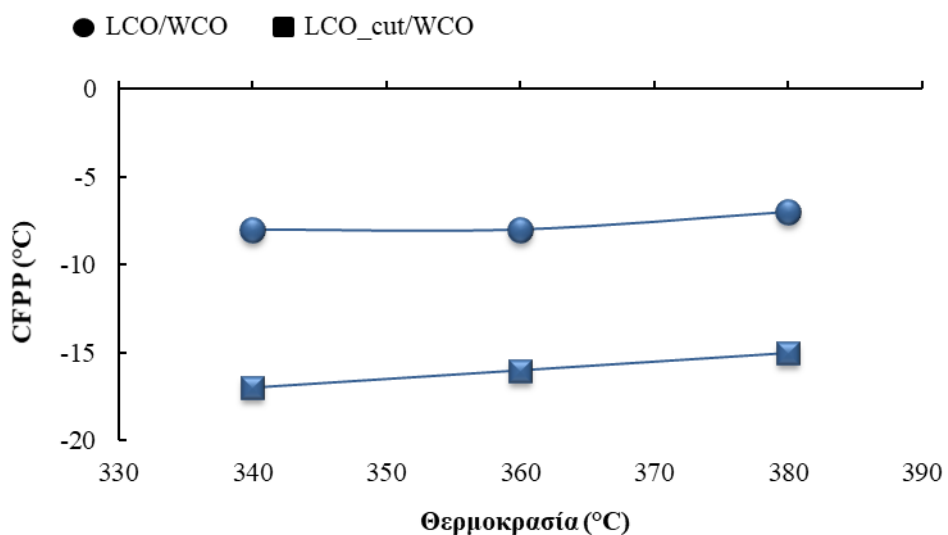
Από το Διάγραμμα 48 δεν παρατηρείται κάποια έντονη διαφορά μεταξύ του σημείου ροής των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO/WCO και LCO_cut/WCO καθώς η διαφορά του περιορίζεται στον 1 °C.

Ομοίως, το σημείο θόλωσης μεταξύ των προϊόντων δεν παρουσιάζει κάποια ιδιαίτερη μεταβολή όταν στην τροφοδοσία προστίθεται το LCO_cut αντί του LCO, καθώς η διαφορά τους φτάνει μόνο τους 2 °C. Όπως έχει αποδειχθεί από προηγούμενες έρευνες υπάρχει μια συσχέτιση μεταξύ των δύο σημείων καθώς το σημείο θόλωσης δεν θα παρουσιάσει κάποια έντονη μεταβολή αν δεν παρατηρηθεί κάποια έντονη μείωση στο σημείο ροής. [29]



Διάγραμμα 48: Σημείο θόλωσης και σημείο ροής των συν-υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO/WCO και LCO_cut/WCO

Αντίθετα με το σημείο θόλωσης και το σημείο ροής, η απόσταξη του LCO οδήγησε σε μείωση της τιμής του CFPP και στις τρεις θερμοκρασίες κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία με το WCO. Η διαφορά είναι αρκετά έντονη καθώς παρατηρείται μείωση της τάξεως των 10 °C και στις τρεις θερμοκρασίες.



Διάγραμμα 49: CFPP των συν-υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO/WCO και LCO_cut/WCO

4.3.2.8 Καμπύλη Απόσταξης

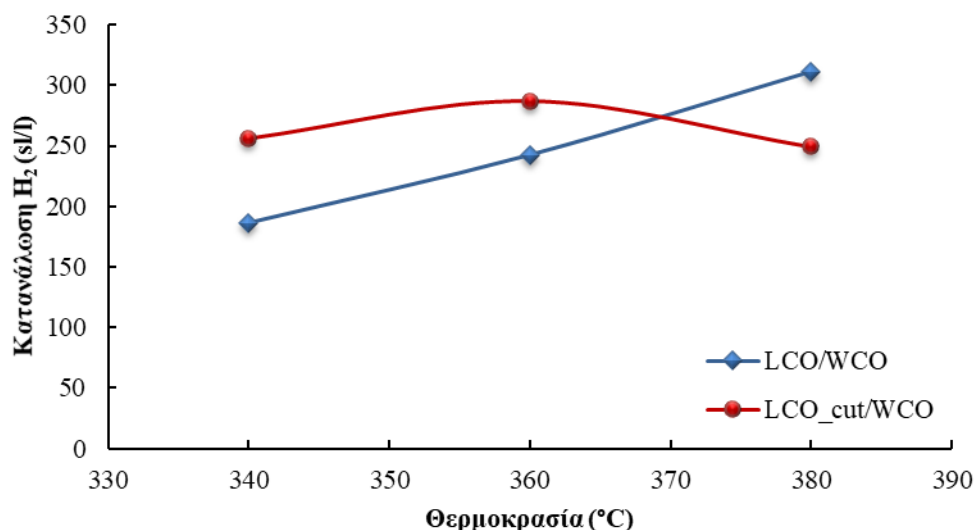
Η απόσταξη της τροφοδοσίας LCO και η συν-υδρογονοεπεξεργασία του LCO_cut με το WCO οδήγησε σε τελικά προϊόντα τα οποία πληρούν τις προδιαγραφές του ντήζελ. Στην περίπτωση της συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO προέκυψαν προϊόντα που πληρούν τις προδιαγραφές στη χαμηλή και ενδιάμεση θερμοκρασία. Στην υψηλή θερμοκρασία το 95 % του υδρογονοεπεξεργασμένου προϊόντος LCO/WCO αντιστοιχεί σε θερμοκρασία λίγο μεγαλύτερη των 360 °C σύμφωνα με την καμπύλη της απόσταξης (βλ. Πίνακας 28).

4.3.2.9 Κατανάλωση Υδρογόνου

Έως τους 360 °C, η κατανάλωση υδρογόνου είναι εμφανώς υψηλότερη στην περίπτωση της συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut/WCO, γεγονός αναμενόμενο καθώς οδήγησε σε προϊόντα με πιο βελτιωμένες ιδιότητες. Οι βελτιωμένες ιδιότητες οφείλονται σε μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα των αντιδράσεων και άρα υψηλότερη κατανάλωση υδρογόνου.

Στην περίπτωση της συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO, η κατανάλωση υδρογόνου αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό αποδίδεται στη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα των αντιδράσεων που συναντάται στην υψηλή θερμοκρασία.

Αντιθέτως, στην περίπτωση της συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut/WCO, η κατανάλωση υδρογόνου ελαττώνεται στην υψηλή θερμοκρασία. Αυτό πολύ πιθανό να οφείλεται στην πιθανή απενεργοποίηση του καταλύτη. Οπότε λόγω απενεργοποίησης δεν πραγματοποιήθηκαν οι αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας και άρα δεν καταναλώθηκε υδρογόνο. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα παραπάνω διαγράμματα όπου φαίνεται ότι στην υψηλή θερμοκρασία η αποτελεσματικότητα όλων των αντιδράσεων μειώνεται σε σχέση με τη χαμηλή και ενδιάμεση θερμοκρασία.

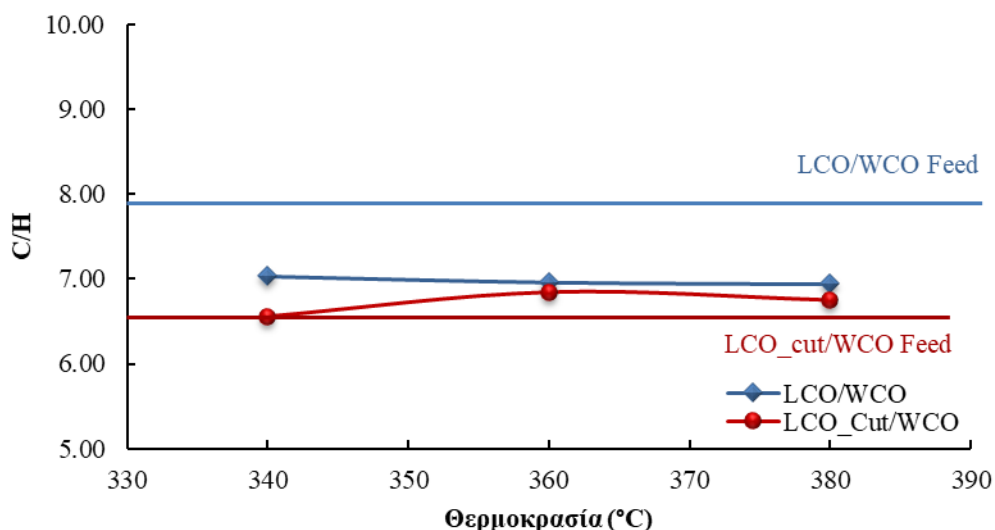


Διάγραμμα 50: Κατανάλωση υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO και LCO_cut/WCO στις 3 θερμοκρασίες

4.3.2.10 Λόγος C/H

Όσο πιο χαμηλός είναι ο λόγος C/H τόσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση των κορεσμένων υδρογονανθρακικών ενώσεων που περιέχονται στο προϊόν. [136] Επιπλέον, όπως έχει αποδειχθεί από προηγούμενες έρευνες, υπάρχει μια αλληλεπίδραση μεταξύ του λόγου C/H και της απομάκρυνσης των ετεροατόμων (S, N, O). [141] Αυτό συμβαίνει επειδή τα ετεροάτομα συναντώνται στις υδρογονανθρακικές ενώσεις στις πλευρικές αλυσίδες, οπότε όσο υψηλότερη είναι η τιμή του λόγου C/H τόσο χαμηλότερη είναι η περιεκτικότητα σε ετεροάτομα. [141]

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 51, ο λόγος C/H είναι μειωμένος για την περίπτωση συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut/WCO, κυρίως στη χαμηλή και στην υψηλή θερμοκρασία. Ο κορεσμός των υδρογονανθρακικών ενώσεων ευνοείται στις χαμηλές θερμοκρασίες, το οποίο επιβεβαιώνεται από το Διάγραμμα 51 όπου ο χαμηλότερος λόγος συναντάται στη χαμηλή και στην ενδιάμεση θερμοκρασία και για τις δύο περιπτώσεις. Οπότε η απόσταξη του LCO συνέβαλε στη βελτίωση της ποιότητας των τελικών προϊόντων καθώς παρουσιάζουν μειωμένο λόγο C/H τα αντίστοιχα τελικά προϊόντα.



Διάγραμμα 51: Λόγος C/H των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων LCO/WCO και LCO_cut/WCO

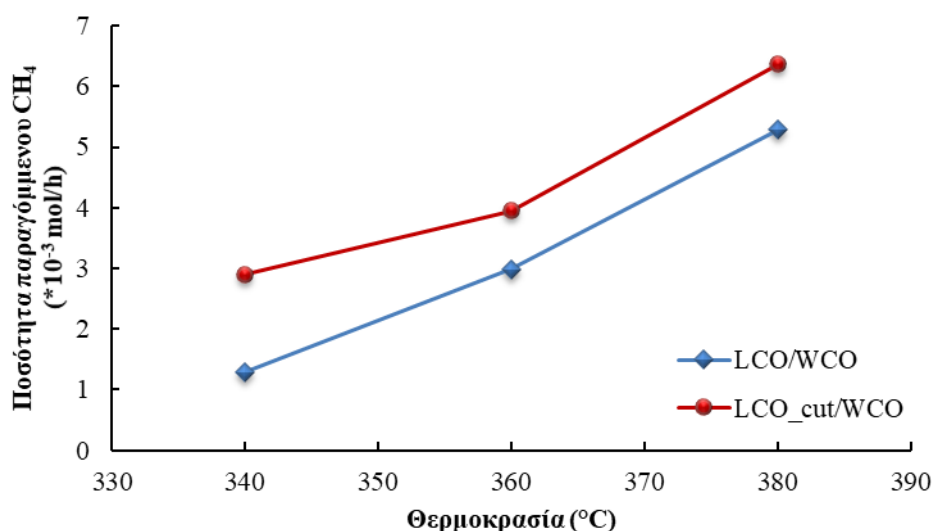
4.3.2.11 Παραγωγή Μεθανίου

Κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO και LCO_cut/WCO λαμβάνει χώρα η αντίδραση μεθανίωσης λόγω της ύπαρξης του WCO στην τροφοδοσία. Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 52, η παραγωγή μεθανίου είναι υψηλότερη κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut/WCO και στις τρεις θερμοκρασίες. Για να εξαχθεί συμπέρασμα όσον αφορά την ‘προέλευση’ του μεθανίου θα πρέπει να συγκριθεί το Διάγραμμα 25 με το Διάγραμμα 52.

Ουσιαστικά συγκρίνοντας το Διάγραμμα 25 και το Διάγραμμα 52 θα γίνει αντιληπτό αν το παραγόμενο μεθάνιο οφείλεται στις αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας ή στις επιπλέον ανταγωνιστικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα όπως είναι η water gas shift και μεθανίωση λόγω του οξυγόνου που περιέχεται στο WCO. Στο Διάγραμμα 25 φαίνεται ότι το μεθάνιο που παράγεται κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut είναι χαμηλότερο σε σχέση με το αντίστοιχο που παράγεται κατά την υδρογονοεπεξεργασία του LCO στη χαμηλή και ενδιάμεση θερμοκρασία, ενώ λίγο υψηλότερο στην υψηλή θερμοκρασία.

Αντίθετα, στο Διάγραμμα 52 το μεθάνιο είναι υψηλότερο όταν προστίθεται το WCO στην τροφοδοσία LCO_cut. Οπότε συνδυάζοντας τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut/WCO οι ανταγωνιστικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε μεγαλύτερο βαθμό κυρίως στη χαμηλή και ενδιάμεση θερμοκρασία.

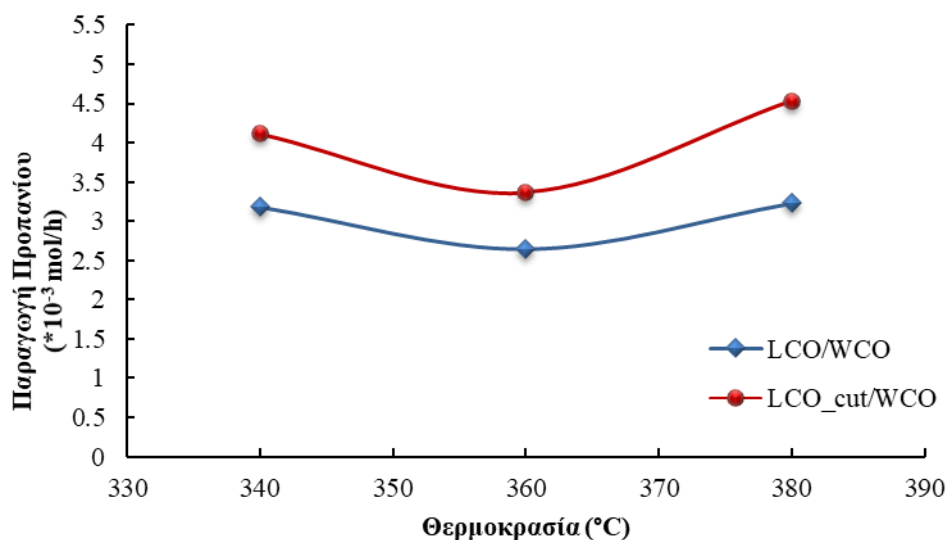
Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο γεγονός ότι το LCO_cut είναι μια πιο βελτιωμένη τροφοδοσία και οι αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας λαμβάνουν χώρα σε μεγαλύτερο βαθμό. Στην υψηλή θερμοκρασία όμως η μεγαλύτερη ποσότητα μεθανίου πιθανώς να οφείλεται στις αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης θειούχων ενώσεων (σουλφίδια και δισουλφίδια) στις οποίες το θείο συναντάται στο άκρο της αλυσίδας και οι οποίες ευνοούνται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αντιθέτως, κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO το υδρογόνο καθώς και οι ενεργές θέσεις του καταλύτη να χρησιμοποιούνται για τις αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας, οι οποίες είναι πιο δύσκολες, και όχι για τις αντιδράσεις απομάκρυνσης οξυγόνου και για τις ανταγωνιστικές.



Διάγραμμα 52: Παραγωγή μεθανίου κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO και κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut/WCO

4.3.2.12 Παραγωγή Προπανίου

Δεδομένου ότι η ποσότητα WCO που προστίθεται στην τροφοδοσία LCO και LCO_cut είναι η ίδια, είναι αναμενόμενο και η ποσότητα προπανίου που παράγεται να είναι ίδια και για τις δύο περιπτώσεις. Από το Διάγραμμα 53 φαίνεται ότι κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut/WCO η παραγόμενη ποσότητα προπανίου είναι ελαφρώς υψηλότερη σε σχέση με την αντίστοιχη ποσότητα που προέκυψε κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO. Η διαφορά αυτή θα μπορούσε να θεωρηθεί και αμελητέα καθώς το παραγόμενο προπάνιο είναι σχεδόν το ίδιο και για τις δύο περιπτώσεις.



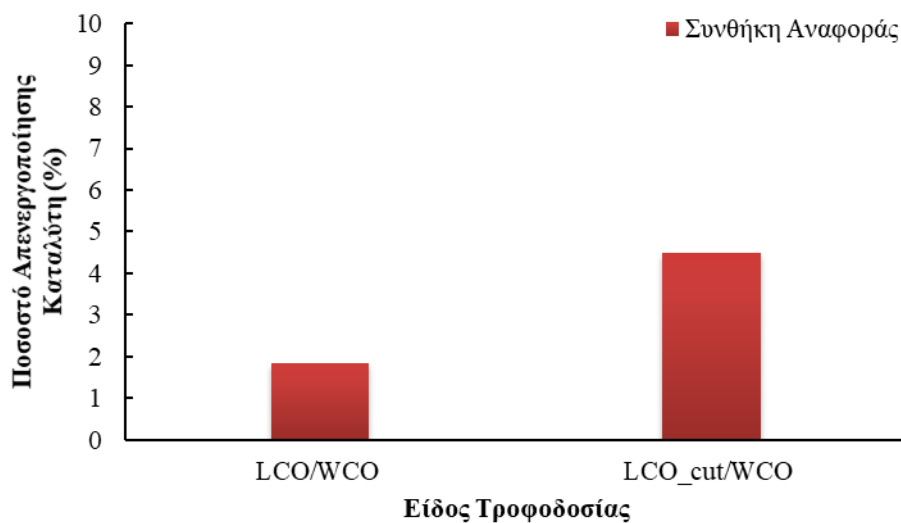
Διάγραμμα 53: Παραγωγή προπανίου κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO και κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO_cut/WCO

4.3.2.13 Απενεργοποίηση Καταλύτη

Τα πειράματα συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO και συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut/WCO δεν έλαβαν χώρα χρονικά το ένα μετά το άλλο οπότε δεδομένου ότι έγινε διαφορετική φόρτωση καταλύτη για τις δύο σειρές πειραμάτων δεν είναι εφικτό να εκτιμηθεί η απενεργοποίηση του καταλύτη βάσει της υδρογονοαποθείωσης όπως αξιολογήθηκε παραπάνω. (Παράγραφος 3.1.3.13) Παρ' όλο που τα πειράματα έλαβαν χώρα σε διαφορετική χρονική περίοδο προκειμένου να αξιολογηθεί αν η απόσταξη της τροφοδοσίας LCO επηρέασε την απενεργοποίηση του καταλύτη, έγινε υπολογισμός και σύγκριση του ρυθμού απενεργοποίησης του καταλύτη για τις δύο διαφορετικές σειρές πειραμάτων. Στο Διάγραμμα 54 απεικονίζεται το ποσοστό απενεργοποίησης του καταλύτη για τις δύο σειρές πειραμάτων. Αρχικά αξίζει να σημειωθεί ότι η συνθήκη αναφοράς στην κάθε περίπτωση ήταν διαφορετική. Στα πειράματα συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO ως συνθήκη αναφοράς επιλέχθηκε η υδρογονοεπεξεργασία καθαρού LCO στους 340 °C, ενώ στα πειράματα συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut/WCO ως συνθήκη αναφοράς επιλέχθηκε η υδρογονοεπεξεργασία του gasoil στους 340 °C. Ο βαθμός της υδρογονοαποθείωσης των δύο τροφοδοσιών είναι σίγουρα διαφορετικός αλλά δεν παίζει ρόλο δεδομένου ότι στο

Διάγραμμα 54 απεικονίζεται το ποσοστό μεταβολής της υδρογονοαποθείωσης για την κάθε μία περίπτωση.

Βάσει της βιβλιογραφίας, επειδή η ύπαρξη πολυαρωματικών ενώσεων θειούχων και μη, που βρίσκονται στο LCO προκαλούν απενεργοποίηση του καταλύτη, θα ήταν αναμενόμενο το αντίθετο αποτέλεσμα από αυτό που απεικονίζεται στο Διάγραμμα 54. [142] Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 54 έρχονται σε αντίθεση με τα αναμενόμενα. Αυτό πολύ πιθανό να οφείλεται στο χρονικό διάστημα που έλαβαν τα πειράματα και στην κατάσταση στην οποία βρισκόταν ο καταλύτης τότε, όπως αναλύθηκε παραπάνω. Τα πειράματα συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO έλαβαν χώρα στο τέλος μιας σειράς πειραμάτων όπου ο καταλύτης είχε απενεργοποιηθεί ήδη, ενώ τα πειράματα LCO_cut/WCO έλαβαν χώρα στην αρχή μιας σειράς πειραμάτων στα οποία χρησιμοποιήθηκε φρέσκος καταλύτης. Επίσης, η διαφορά μεταξύ του ρυθμού απενεργοποίησης είναι 2.5-3 %, τιμή η οποία βρίσκεται στο εύρος του σφάλματος της μεθόδου.



Διάγραμμα 54: Ποσοστό απενεργοποίησης καταλύτη κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO και LCO_cut/WCO

4.3.3 Συμπεράσματα

Ο συνδυασμός της απόσταξης και της συν-υδρογονοεπεξεργασίας φαίνεται ότι οδήγησε σε προϊόντα με βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με αυτά που προέκυψαν εφαρμόζοντας μόνο τη συν-υδρογονοεπεξεργασία. Παρατηρήθηκε βελτίωση σχεδόν των όλων των ιδιοτήτων των προϊόντων εκτός από το CFPP και την απενεργοποίηση του καταλύτη.

Αν και όπως αναλύθηκε στο αντίστοιχο κεφάλαιο, η υψηλότερη απενεργοποίηση του καταλύτη ίσως να μην οφείλεται στην τροφοδοσία LCO_cut, αλλά στο γεγονός ότι ο καταλύτης ήταν ήδη χρησιμοποιημένος σε άλλη σειρά πειραμάτων.

4.4 Υδρογονοεπεξεργασία Gasoil και Gasoil/LCO_cut

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν πειράματα συν-υδρογονοεπεξεργασίας του LCO_cut με gasoil σε αναλογία 20/80 % vol. Η τροφοδοσία καθαρού gasoil που χρησιμοποιήθηκε προέκυψε από ανάμιξη βαριού ατμοσφαιρικού gasoil (Heavy Atmospheric Gasoil, HAGO) με ελαφρύ ατμοσφαιρικό gasoil (Light Atmospheric Gasoil, LAGO) σε αναλογία 50/50 (%v/v). Ο λόγος που επιλέχθηκε συν-υδρογονοεπεξεργασία του LCO_cut με ένα τυπικό πετρελαϊκό κλάσμα (gasoil) είναι για να επιτευχθεί καλύτερη προσομοίωση των πραγματικών δεδομένων ενός διωλιστηρίου. Προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση του LCO_cut θα πρέπει να υπάρχει μία βάση δεδομένων πάνω στην οποία θα πραγματοποιηθεί η σύγκριση. Για αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκε και υδρογονοεπεξεργασία καθαρού gasoil στις ίδιες ακριβώς συνθήκες για να χρησιμοποιηθεί ως βάση. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι κύριες ιδιότητες των δύο τροφοδοσιών.

Πίνακας 29: Σύγκριση Ιδιοτήτων Τροφοδοσιών Gasoil και Gasoil/LCO_cut

Ιδιότητα	Gasoil	Gasoil/LCO_cut
Πυκνότητα στους 15 °C (g/ml)	0.8417	0.8641
Θείο (mg/kg)	8930	7730
Αριθμός Κετανίου		
Ιξώδες στους 40 °C (mm ² /s)	3.310	3.169
Μονοαρωματικοί	14.6	15.7
Υδρογονάνθρακες (% m/m)		
Διαρωματικοί	8.2	16.9
Υδρογονάνθρακες (% m/m)		
Τριαρωματικοί	0.3	1.5
Υδρογονάνθρακες (% m/m)		
Σύνολο αρωματικών υδρογονανθράκων (% m/m)	23.1	34.1
Λόγος C/H	6.18	6.64
Δείκτης Διάθλασης	1.4683	1.4860
Ψυχρές Ιδιότητες		
Σημείο Θόλωσης (°C)	5	-4
Σημείο Ροής (°C)	-5	-8
CFPP (°C)	1	-1
Εύρος Απόσταξης (°C)		
ΑΣΖ	186.1	182.7
5%	216.2	217.0
10%	229.7	231.0
20%	244.4	246.3
30%	256.2	257.1
40%	266.8	267.7
50%	278.8	278.5
60%	292.9	290.8
70%	310.0	305.6
80%	330.4	232.5
90%	341.3	334.1
95%	353.8	346.6
ΤΣΖ	371.5	365.9

Αντίστοιχα και σε αυτά τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε καταλύτης NiMo και εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες διατηρώντας τις υπόλοιπες παραμέτρους σταθερές. Οι συνθήκες λειτουργίας και η κωδικοποίηση των πειραμάτων φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 30: Λειτουργικές Παράμετροι Υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil και Συν-υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil/LCO_cut & Gasoil/LCO_cut/WCO

Τροφοδοσία	Θερμοκρασία(°C)	Πίεση (psig)	LHSV (h⁻¹)	Λόγος H₂/έλαιο (nl/l)
Gasoil	340	1200	1	500
Gasoil	360	1200	1	500
Gasoil	380	1200	1	500
Gasoil/LCO_cut	340	1200	1	500
Gasoil/LCO_cut	360	1200	1	500
Gasoil/LCO_cut	380	1200	1	500

4.4.1 Αποτελέσματα Υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil και Gasoil/LCO_cut

Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται οι βασικές ιδιότητες των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων από το μίγμα gasoil/LCO_cut σε σύγκριση με τις αντίστοιχες των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων από το καθαρό gasoil.

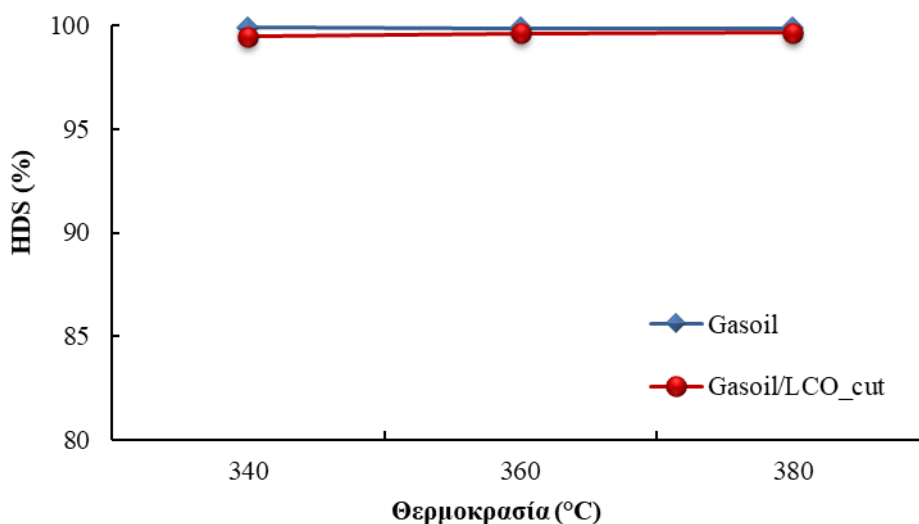
Πίνακας 31: Ιδιότητες των Υδρογονοεπεξεργασμένων Προϊόντων Gasoil και Gasoil/LCO_cut στις 3 Θερμοκρασίες

Ιδιότητα	Gasoil 340 °C	Gasoil 360 °C	Gasoil 380 °C	Gasoil/ LCO_cut 340 °C	Gasoil/ LCO_cut 360 °C	Gasoil/ LCO_cut 380 °C
Πυκνότητα στους 15 °C (g/ml)	0.8152	0.8112	0.8111	0.8203	0.8133	0.8105
Θείο (mg/kg)	7.9	10.4	9.4	18	9.3	7.9
Άζωτο (mg/kg)	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7
Αριθμός Κετανίου	63.6	62.3	61.2	54.0	55.8	54.3
Ιξώδες στους 40 °C (mm ² /s)	2.825	2.631	2.541	2.995	2.847	2.692
Μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	8.4	7.4	7.3	17.4	16.2	14.8
Διαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	0.9	0.8	0.8	2.1	1.9	1.7
Τριαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	0.1	0.1	0.1	0.3	0.2	0.1
Σύνολο αρωματικών υδρογονανθράκων (% m/m)	9.4	8.3	8.2	19.8	18.3	16.6
Λόγος C/H	5.64	5.71	5.69	5.88	5.96	5.98
Δείκτης Διάθλασης	1.4519	1.448	1.4495	1.4631	1.4582	1.4575
Ψυχρές Ιδιότητες						
Σημείο Θόλωσης (°C)	6	0	7	1	7	3
Σημείο Ροής (°C)	-8	-8	-9	-9	-13	-10
CFPP (°C)	0	-1	1	-2	-2	-2
Εύρος Απόσταξης (°C)						
ΑΣΖ	174.4	179.4	109.3	179.2	180.0	173.7
5%	201.1	190.6	191.7	216.1	206.9	202.2
10%	213.5	205.1	203.5	225.6	218.1	213.7
20%	231.3	227.0	223.7	235.5	233.0	229.7
30%	243.4	239.2	236.7	247.5	243.8	240.4
40%	254.6	251.0	249.0	256.0	252.7	250.1
50%	265.0	259.9	258.8	266.0	263.2	260.1
60%	278.0	272.5	271.4	278.5	275.2	272.2
70%	293.4	289.2	287.4	294.4	290.7	287.2
80%	313.0	309.0	307.3	313.4	310.1	306.4
85%	324.9	321.6	319.5	325.7	322.8	318.6
90%	338.0	335.6	333.5	339.9	337.3	330.2
95%	355.3	354.0	353.7	359.9	358.3	354.0
ΤΣΖ	367.0	362.3	362.9	367.4	367.0	363.0

4.4.2 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

4.4.2.1 Υδρογονοαποθείωση

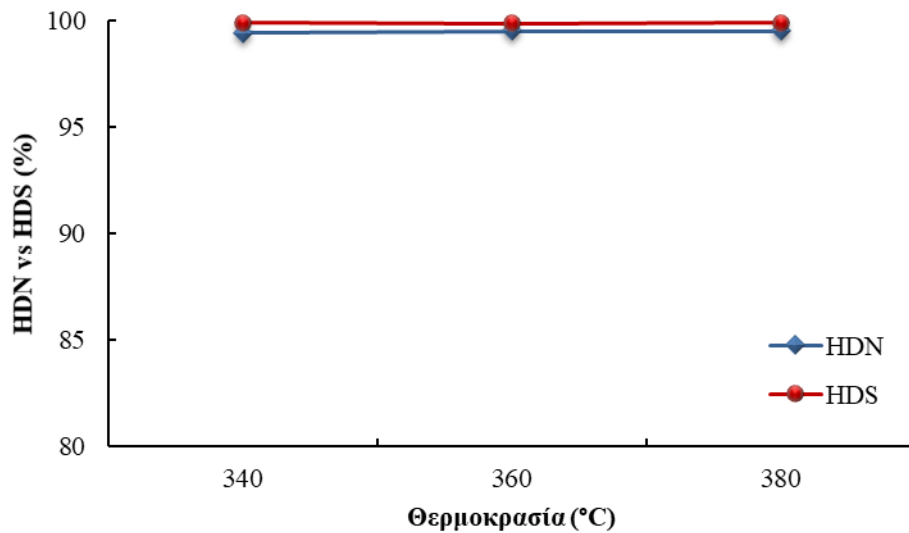
Σύμφωνα με το Διάγραμμα 55, ο βαθμός της υδρογονοαποθείωσης είναι σχεδόν όμοιος και αρκετά υψηλός και για την περίπτωση της υδρογονοεπεξεργασίας gasoil και για την περίπτωση της συν-υδρογονοεπεξεργασίας gasoil/LCO. Στην περίπτωση της χαμηλής θερμοκρασίας φαίνεται η προσθήκη του LCO_cut ελαφρώς να επηρεάζει αρνητικά την περιεκτικότητα σε θείο στο τελικό προϊόν. Αντίθετα, παρατηρώντας το Διάγραμμα 55, στους 360 °C και στους 380 °C συμπεραίνεται ότι η προσθήκη του LCO_cut στην τροφοδοσία gasoil, όχι μόνο δεν επηρεάζει αρνητικά αλλά βελτιώνει ως ένα βαθμό την περιεκτικότητα σε θείο του τελικού προϊόντος. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι μέσω της απόσταξης και κατά συνέπεια της απομάκρυνσης των βαριών θειούχων ενώσεων στο υπόλειμμα, η υδρογονοαποθείωση του ελαφρού κλάσματος LCO_cut πλησίασε αρκετά τις ιδιότητες των πετρελαϊκών κλασμάτων που αξιοποιούνται για την παράγωγή ντήζελ, όπως είναι το gasoil. Αυτό επιβεβαιώνεται από παλιότερες έρευνες οι οποίες είχαν δείξει ότι η προσθήκη του LCO σε πετρελαϊκό κλάσμα δυσχέρανε την υδρογονοαποθείωση ακόμη και σε μικρό ποσοστό. [77]



Διάγραμμα 55: Σύγκριση της υδρογονοαποθείωσης του Gasoil με το Gasoil/LCO_cut

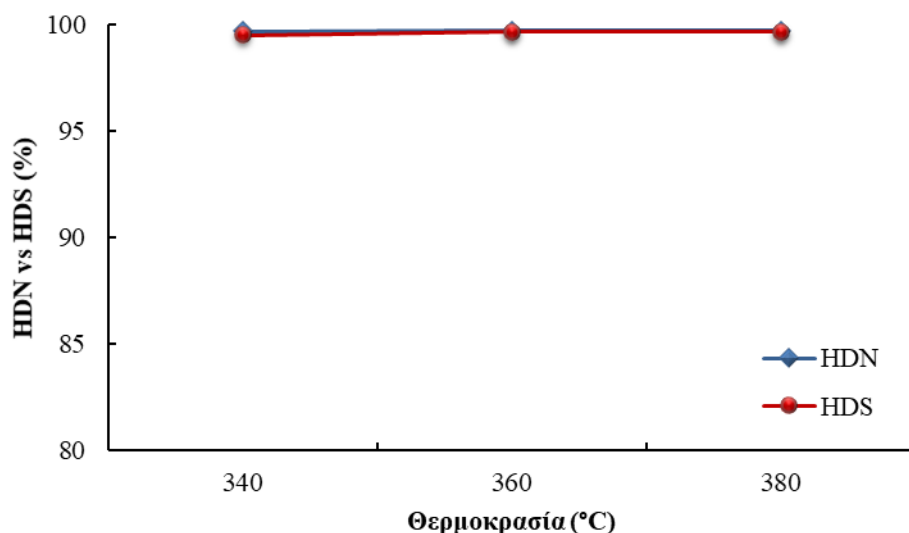
4.4.2.2 Υδρογονοαπαζώτωση

Κατά την υδρογονοεπεξεργασία του gasoil φαίνεται ότι η υδρογονοαποθείωση δε δρα ανταγωνιστικά ως προς την υδρογονοαπαζώτωση. Αντιθέτως παρατηρείται αρκετά υψηλή αποτελεσματικότητα των δύο αντιδράσεων και στις τρεις θερμοκρασίες.



Διάγραμμα 56: Σύγκριση της υδρογονοαπαζώτωσης με την υδρογονοαποθείωση κατά την υδρογονοεπεξεργασία Gasoil

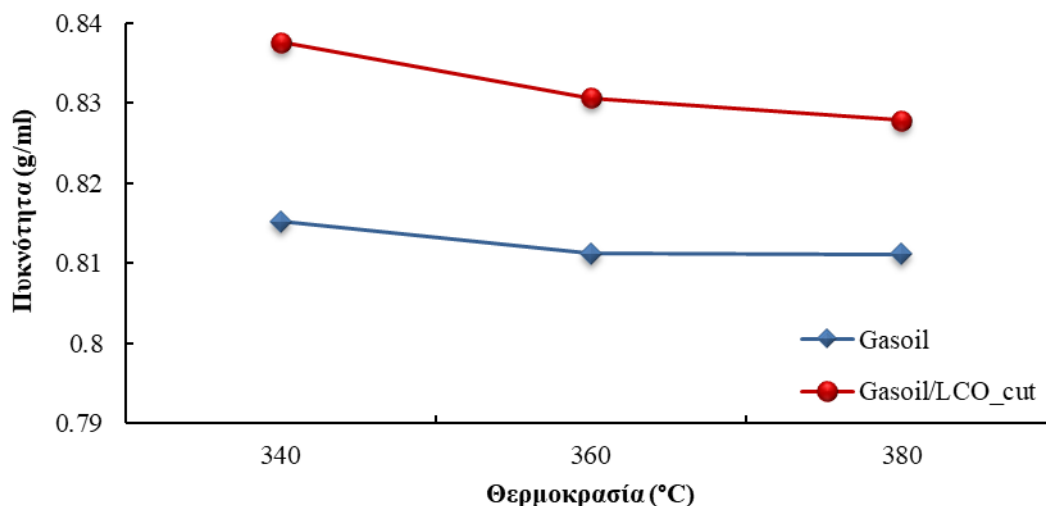
Ομοίως η συν-υδρογονοεπεξεργασία του gasoil/LCO_cut οδήγησε σε υψηλή αποτελεσματικότητα της υδρογονοαποθείωσης και υδρογονοαπαζώτωση και στις τρεις θερμοκρασίες. Οπότε συμπεραίνεται ότι η προσθήκη του LCO_cut στην τροφοδοσία δεν επιδρά αρνητικά στις αντιδράσεις απομάκρυνσης των ετεροατόμων.



Διάγραμμα 57: Σύγκριση της υδρογονοαπαζώτωσης με την υδρογονοαποθείωση κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία Gasoil/ LCO_cut

4.4.2.3 Πυκνότητα και Δείκτης Διάθλασης

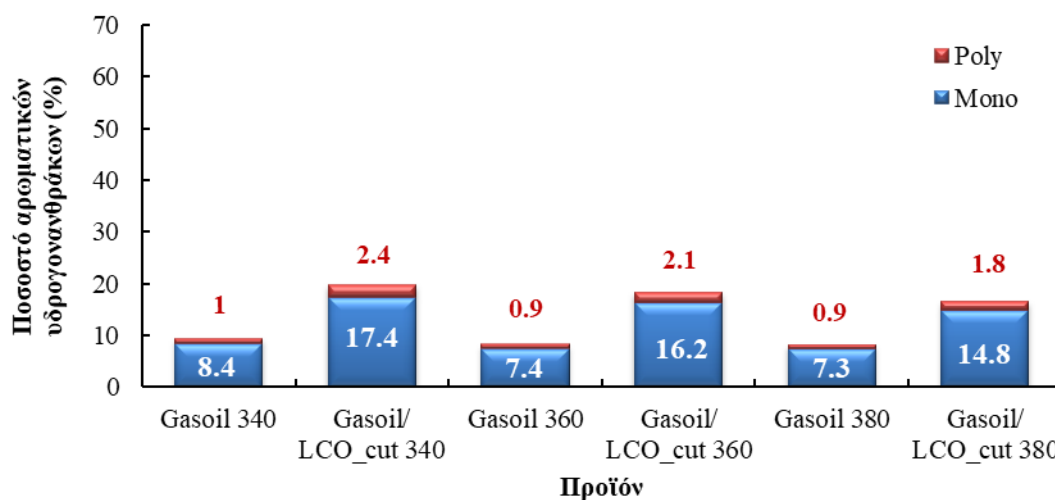
Όπως είναι αναμενόμενο η προσθήκη του LCO_cut στην τροφοδοσία gasoil προκαλεί μία μικρή αύξηση της τιμής της πυκνότητας των τελικών προϊόντων (Διάγραμμα 57). Παρόλα αυτά είναι αρκετά ενθαρρυντικό το γεγονός ότι όλα τα τελικά προϊόντα βρίσκονται εντός του εύρους του ντήζελ όσον αφορά την πυκνότητα το οποίο είναι μεταξύ 0.820 και 0.845 g/ml. Αξίζει εδώ να επισημανθεί ότι η υψηλή πυκνότητα που παρουσιάζει το LCO αποτελεί ένας από τους αποτρεπτικούς παράγοντες στην αξιοποίηση αυτού και στην ανάμιξη του στο καύσιμο ντήζελ. Μέσω της απόσταξης όμως του LCO φαίνεται πως το εμπόδιο αυτό αντιμετωπίστηκε καθώς οι βαρείς υδρογονάνθρακες, οι οποίοι αυξάνουν την τιμή της πυκνότητας, απομακρύνθηκαν και παρέμειναν στο βαρύ υπόλειμμα. Όσον αφορά το δείκτη διάθλασης δεν παρατηρείται κάποια ιδιαίτερη μεταβολή στην τιμή του μεταξύ των προϊόντων.



Διάγραμμα 58: Σύγκριση πυκνότητας υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil και Gasoil/LCO_cut

4.4.2.4 Περιεκτικότητα σε Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες

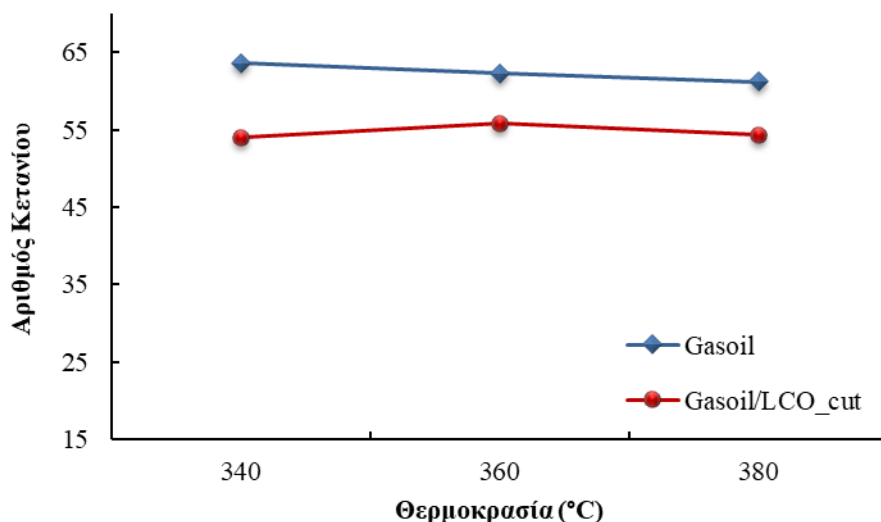
Η προσθήκη του LCO_cut στην τροφοδοσία προκαλεί αμελητέα αύξηση των αρωματικών ενώσεων όσον αφορά και το συνολικό ποσοστό αυτών αλλά και το ποσοστό του κάθε είδους των αρωματικών ενώσεων. Η αύξηση αυτή είναι ιδιαίτερα μικρή χωρίς να αλλοιώνει την ποιότητα του τελικού καυσίμου καθώς το ποσοστό των πολυαρωματικών ενώσεων βρίσκεται εντός της προδιαγραφής του ντήζελ. Αρκετά σημαντική παρατήρηση καθώς το υψηλό ποσοστό αρωματικών ενώσεων του LCO είναι από τους πιο αποτρεπτικούς παράγοντες στο να χρησιμοποιηθεί ως ντήζελ κίνησης.



Διάγραμμα 59: Περιεκτικότητα αρωματικών ενώσεων των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil και Gasoil/LCO_cut

4.4.2.5 Αριθμός Κετανίου

Η προσθήκη του LCO_cut στην τροφοδοσία gasoil ναί μεν προκαλεί μείωση του αριθμού κετανίου των τελικών προϊόντων και στις τρεις θερμοκρασίες αλλά παραμένει εντός των προδιαγραφών του ντήζελ κίνησης. Είναι προφανές ότι οι βαριές αρωματικές ενώσεις που προκαλούν μείωση του αριθμού κετανίου απομακρύνθηκαν στο βαρύ υπόλειμμα κατά την απόσταξη της τροφοδοσίας LCO, οπότε και το ποσοστό αρωματικών ενώσεων των τελικών υγρών προϊόντων έχει μειωθεί κατά πολύ (βλ. Διάγραμμα 59).



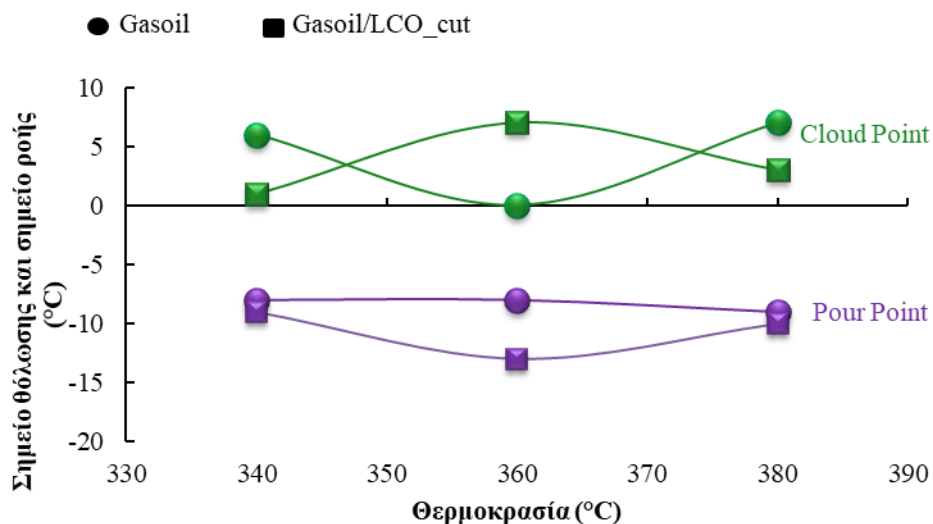
Διάγραμμα 60: Αριθμός κετανίου των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil και Gasoil/LCO_cut

4.4.2.6 Ιξώδες

Η τιμή του ιξώδους μεταξύ των προϊόντων δεν παρουσιάζει κάποια ιδιαίτερη μεταβολή οπότε δεν απαιτείται και περαιτέρω ανάλυση (βλ. Πίνακας 31). Στην περίπτωση των προϊόντων που προέκυψαν από την προσθήκη του LCO_cut στο gasoil παρουσιάζεται μία μικρή αύξηση του ιξώδους αλλά θεωρείται αμελητέα και βρίσκεται εντός του εύρους του ντίζελ που είναι μεταξύ 2 και 4.5 mm²/s.

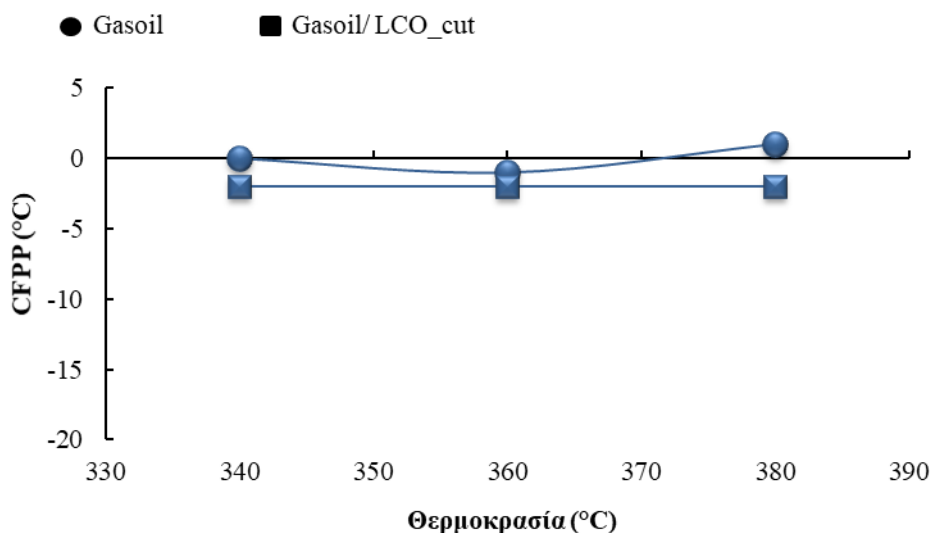
4.4.2.7 Ψυχρές Ιδιότητες

Όπως είναι γνωστό το LCO δεν παρουσιάζει πρόβλημα όσον αφορά τις ψυχρές ιδιότητες καθώς η τιμή αυτών είναι ιδιαίτερα χαμηλή. Σύμφωνα με το Διάγραμμα 61 το σημείο ροής φαίνεται να μειώνεται στην ενδιάμεση θερμοκρασία με την προσθήκη του LCO_cut, ενώ στη χαμηλή και υψηλή έμεινε ανεπηρέαστο. Αντίθετο, αποτέλεσμα φαίνεται να ισχύει όσον αφορά το σημείο θόλωσης καθώς παρατηρείται μείωση στη χαμηλή και υψηλή θερμοκρασία με την προσθήκη του LCO_cut, ενώ καμία επίδραση στην ενδιάμεση θερμοκρασία.



Διάγραμμα 61: Σημείο θόλωσης και σημείο ροής των προϊόντων υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil και συν-υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil/LCO_cut

Η προσθήκη του LCO_cut στην τροφοδοσία gasoil φαίνεται να επηρεάζει το CFPP και της τροφοδοσίας και των τελικών προϊόντων, όχι όμως σε σημαντικό βαθμό. Πιο συγκεκριμένα το CFPP των τελικών προϊόντων συν-υδρογονοεπεξεργασίας μειώθηκε στους -2 °C και στις τρεις θερμοκρασίες, τιμή αρκετά ικανοποιητική καθώς βρίσκεται εντός της προδιαγραφής του ντήζελ (-5 °C έως 5 °C).



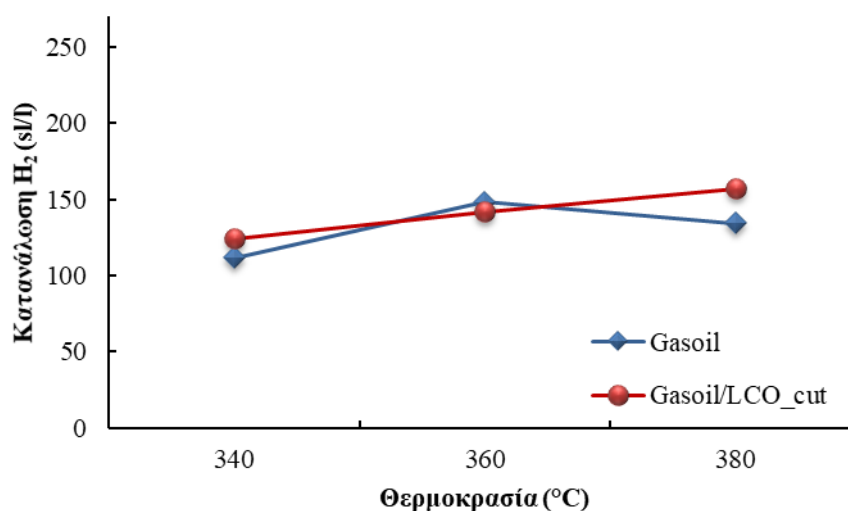
Διάγραμμα 62: CFPP τροφοδοσιών και τελικών υγρών προϊόντων υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil και συν-υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil/LCO_cut

4.4.2.8 Καμπύλη Απόσταξης

Η απόσταξη όλων των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων ανήκει στα μεσαία αποστάγματα πληρώντας τις προδιαγραφές που ισχύουν για το ντήζελ κίνησης (βλ. Πίνακας 31).

4.4.2.9 Κατανάλωση Υδρογόνου

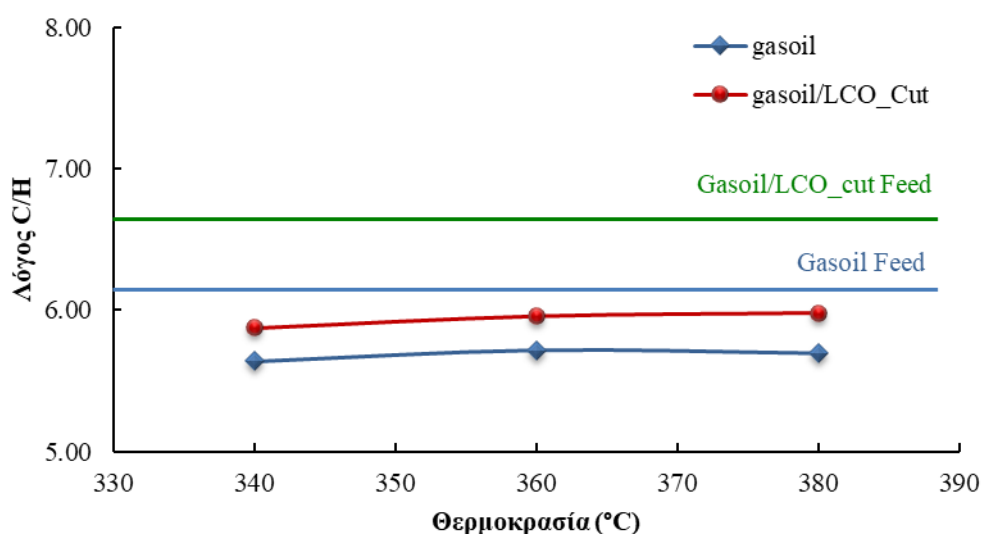
Η κατανάλωση υδρογόνου κατά την προσθήκη του LCO_cut στο gasoil φαίνεται πως δε διαφέρει ιδιαίτερα σε σχέση με την αντίστοιχη κατανάλωση κατά την υδρογονοεπεξεργασία του σκέτου gasoil, σύμφωνα με το Διάγραμμα 63, και στις τρεις θερμοκρασίες. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι η κατανάλωση υδρογόνου σε αυτή τη σειρά πειραμάτων είναι χαμηλότερη σαν απόλυτη τιμή σε σχέση με την κατανάλωση υδρογόνου στις προηγούμενες σειρές πειραμάτων. Πιθανή εξήγηση αυτού του φαινομένου είναι ότι το gasoil είναι μία τροφοδοσία με ιδιότητες παρόμοιες με αυτές του ντήζελ και σε αυτές τις συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα δεν απαιτούν αρκετό υδρογόνο προς κατανάλωση. Αντιστοίχως, και το LCO_cut είναι μία αρκετά βελτιωμένη τροφοδοσία σε σχέση με το LCO (βλ. Πίνακας 20) οπότε και οι απαιτήσεις σε υδρογόνο είναι λιγότερες.



Διάγραμμα 63: Κατανάλωση υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία Gasoil και Gasoil/LCO_cut στις 3 θερμοκρασίες

4.4.2.10 Λόγος C/H

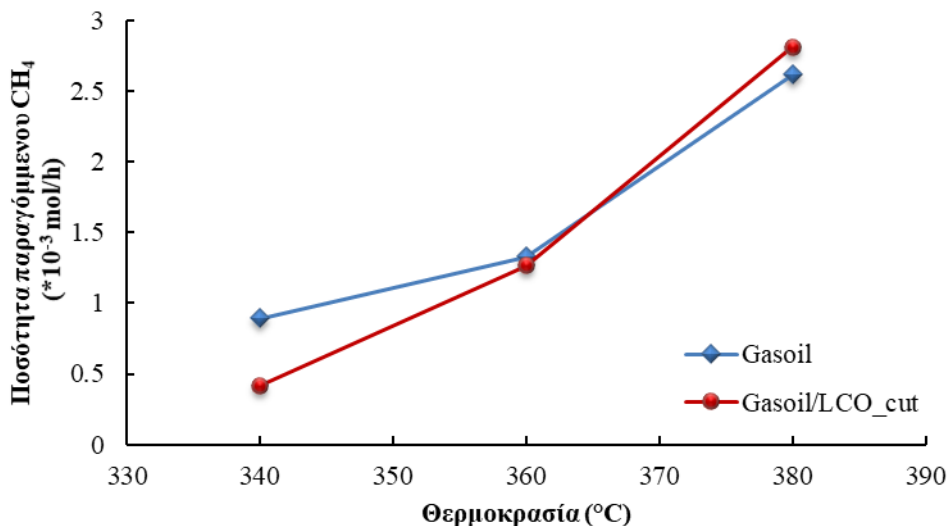
Ο λόγος C/H αποτελεί ένδειξη για το είδος των υδρογονανθρακικών ενώσεων που περιέχονται στα προϊόντα, όπως αναλύθηκε παραπάνω. Συγκρίνοντας τα προϊόντα των δύο τροφοδοσιών φαίνεται ότι ο λόγος C/H των προϊόντων υδρογονοεπεξεργασίας gasoil είναι μειωμένος, και άρα βελτιωμένος, σε σχέση με τον αντίστοιχο λόγο των προϊόντων συν-υδρογονοεπεξεργασίας gasoil/LCO_cut. Αυτό το συμπέρασμα συμβαδίζει αντίστοιχα με το Διάγραμμα 58 και το Διάγραμμα 59. Επίσης, ενδιαφέρον συμπέρασμα είναι η μείωση του λόγου C/H όλων των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων σε σχέση με τις αντίστοιχες τροφοδοσίες.



Διάγραμμα 64: Λόγος C/H των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil και Gasoil/LCO_cut

4.4.2.11 Παραγωγή Μεθανίου

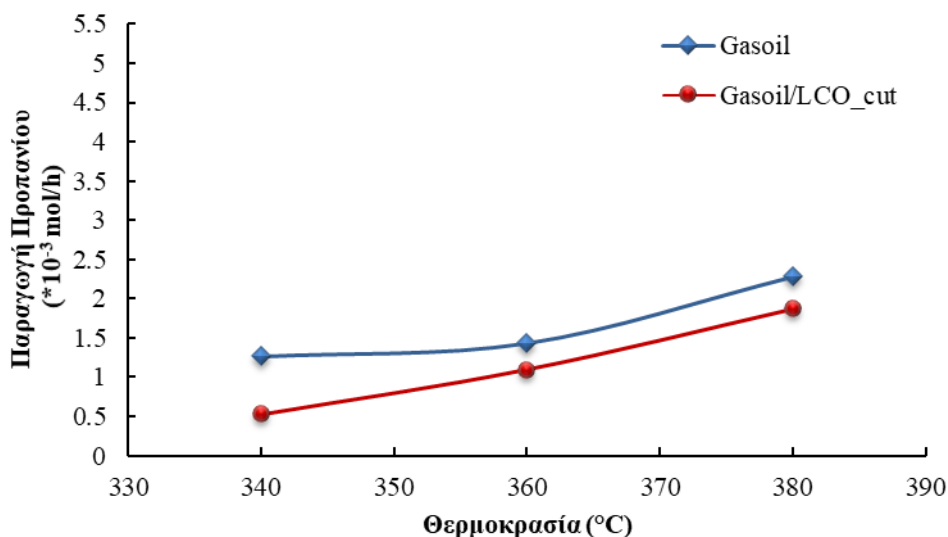
Ομοίως με την παράγραφο 4.1.2.11, και σε αυτήν την περίπτωση δεν λαμβάνει χώρα η αντίδραση μεθανίωσης καθώς δεν υπάρχει υγρή βιομάζα (WCO) στην τροφοδοσία. Όπως είναι αναμενόμενο, η ποσότητα του παραγόμενου μεθανίου είναι σχεδόν ίδια και για τις τρεις θερμοκρασίες κατά την υδρογονοεπεξεργασία gasoil και κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία gasoil/LCO_cut. Οπότε συμπεραίνεται ότι η προσθήκη του LCO_cut στην τροφοδοσία δεν επηρεάζει σχεδόν καθόλου την παραγωγή μεθανίου. Επίσης, από το Διάγραμμα 65 παρατηρείται σταδιακή αύξηση της ποσότητας του μεθανίου που παράγεται συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 65: Παραγωγή μεθανίου κατά την υδρογονοεπεξεργασία Gasoil και κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία Gasoil/LCO_cut

4.4.2.12 Παραγωγή Προπανίου

Σε αυτήν την περίπτωση δεν υπάρχει υγρή βιομάζα στην τροφοδοσία οπότε δεν λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε παραφίνες και άρα δεν υφίσταται η παραγωγή προπανίου ως παραπροϊόν. Οπότε σύμφωνα με το Διάγραμμα 66 δεν παρατηρείται έντονη διαφορά μεταξύ των δύο τροφοδοσιών στην παραγωγή προπανίου.



Διάγραμμα 66: Παραγωγή προπανίου κατά την υδρογονοεπεξεργασία Gasoil και κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία Gasoil/LCO_cut

4.4.2.13 Απενεργοποίηση Καταλύτη

Στην παράγραφο 4.1.2.13 όπου εξετάστηκε η απενεργοποίηση του καταλύτη αποδείχθηκε ότι το LCO_cut δεν προκαλεί απενεργοποίηση αυτού. Σε αυτό το στάδιο θα εξετασθεί και θα αξιολογηθεί η απενεργοποίηση που προκαλεί το LCO_cut όχι αυτούσιο αλλά αναμεμιγμένο με πετρελαϊκό κλάσμα. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιώντας ξανά μία συνθήκη αναφοράς η οποία εφαρμόζεται τρεις φορές: στην αρχή των πειραμάτων, στο ενδιάμεσο (αφού ολοκληρωθούν τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας του gasoil) και στο τέλος με το πέρας των πειραμάτων gasoil/LCO_cut σε αναλογία 80/20. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι η δραστηριότητα του καταλύτη παραμένει η ίδια κατά την υδρογονοεπεξεργασία του gasoil, καθώς και κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία gasoil/LCO_cut. Οπότε συμπεραίνεται ότι η προσθήκη του LCO_cut σε ποσοστό 20% στην τροφοδοσία gasoil δεν επηρεάζει την ενεργότητα του καταλύτη.

4.4.3 Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα αυτού του κεφαλαίου είναι αρκετά σημαντικά δεδομένου ότι η προσπάθεια αξιοποίησης του LCO αφορά την ανάμιξη αυτού με πετρελαϊκό κλάσμα και όχι τη χρήση αυτού αυτούσιο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η απόσταση της τροφοδοσίας του LCO και η ανάμιξη του ελαφρού κλάσματος που προέκυψε από την απόσταση, του LCO_cut, οδήγησε σε θετικά αποτελέσματα. Μπορεί κάποιες ιδιότητες να τις δυσχέρανε η ύπαρξη του LCO_cut αλλά το σημαντικό είναι ότι όλες οι ιδιότητες των τελικών προϊόντων (κυρίως της υψηλής θερμοκρασίας) βρίσκονται εντός προδιαγραφών του ντήζελ.

4.5 Υδρογονοεπεξεργασία Gasoil/LCO_cut και Gasoil/LCO_cut/ WCO

Προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση της προσθήκης του WCO στη συν-υδρογονοεπεξεργασία gasoil/LCO_cut πραγματοποιήθηκε σύγκριση των αποτελεσμάτων αυτής με τα αντίστοιχα που προέκυψαν από τη συν-υδρογονοεπεξεργασία gasoil/LCO_cut. Ουσιαστικά, θα συγκριθεί και θα αξιολογηθεί πως επηρεάζει η προσθήκη υπολειμματικής υγρής βιομάζας στις αντιδράσεις συν-υδρογονοεπεξεργασίας πετρελαϊκών κλασμάτων.

Πιο συγκεκριμένα σ' αυτό το στάδιο της μελέτης πραγματοποιήθηκαν πειράματα συν-υδρογονοεπεξεργασίας του LCO_cut με gasoil σε αναλογία 20/80 και συν-

υδρογονοεπεξεργασίας του LCO_cut με gasoil και WCO σε αναλογία 15/80/5. Ο λόγος που επιλέχθηκε συν-υδρογονοεπεξεργασία του LCO_cut με ένα πετρελαϊκό κλάσμα (gasoil) είναι για να επιτευχθεί καλύτερη προσομοίωση των πραγματικών δεδομένων ενός διυλιστηρίου. Οι ιδιότητες των δύο ειδών τροφοδοσίας που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτό το στάδιο πειραμάτων παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 32: Σύγκριση Ιδιοτήτων Τροφοδοσιών Gasoil/ LCO_cut και Gasoil/LCO_cut/WCO

Ιδιότητα	Gasoil/LCO_cut	Gasoil/LCO_cut/WCO
Πυκνότητα στους 15 °C (g/ml)	0.8641	0.8618
Θείο (mg/kg)	7730	7407
Αριθμός Κετανίου	45.2	48.3
Ιξώδες στους 40 °C (mm ² /s)	3.169	3.660
Μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	15.7	14.6
Διαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	16.9	14.3
Τριαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	1.5	1.2
Σύνολο αρωματικών υδρογονανθράκων (% m/m)	34.1	30.1
Λόγος C/H	6.64	6.52
Δείκτης Διάθλασης	1.4860	1.4815
Ψυχρές Ιδιότητες		
Σημείο Θόλωσης (°C)	-4	5
Σημείο Ροής (°C)	-8	-7
CFPP (°C)	-1	0
Εύρος Απόσταξης (°C)		
ΑΣΖ	182.7	176.6
5%	217.0	218.3
10%	231.0	232.4
20%	246.3	247.1
30%	257.1	259.0
40%	267.7	269.7
50%	278.5	281.6
60%	290.8	295.2
70%	305.6	311.7
80%	232.5	333.2
90%	334.1	345.2
95%	346.6	358.2
ΤΣΖ	365.9	363.7

Η υδρογονοεπεξεργασία του gasoil χρησιμοποιήθηκε ως βάση προκειμένου να αξιολογηθεί πως η προσθήκη LCO_cut ή LCO_cut με WCO που ακολουθεί αργότερα συμβάλει στη βελτίωση της ποιότητας των τελικών προϊόντων.

Αντίστοιχα με το Κεφάλαιο 4.1, για τη διεξαγωγή και αυτών των πειραμάτων υδρογονοεπεξεργασίας και συν-υδρογονοεπεξεργασίας χρησιμοποιήθηκε εμπορικός καταλύτης NiMo/γ-Al₂O₃, ενώ οι λειτουργικές παράμετροι που εφαρμόστηκαν

παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Εξετάστηκαν τρία είδη τροφοδοσιών και τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, ενώ οι υπόλοιπες λειτουργικές παράμετροι παρέμειναν σταθερές.

Πίνακας 33: Λειτουργικές Παράμετροι Υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil και Συν-υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil/LCO_cut & Gasoil/LCO_cut/WCO

Τροφοδοσία	Θερμοκρασία(°C)	Πίεση (psig)	LHSV (h⁻¹)	Λόγος Η₂/έλαιο (nl/l)
Gasoil	340	1200	1	500
Gasoil	360	1200	1	500
Gasoil	380	1200	1	500
Gasoil/LCO_cut	340	1200	1	500
Gasoil/LCO_cut	360	1200	1	500
Gasoil/LCO_cut	380	1200	1	500
Gasoil/LCO_cut/WCO	340	1200	1	500
Gasoil/LCO_cut/WCO	360	1200	1	500
Gasoil/LCO_cut/WCO	380	1200	1	500

4.5.1 Αποτελέσματα Υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil/LCO_cut και Gasoil/LCO_cut/WCO

Στη συνέχεια παρατίθενται συνολικά οι κύριες ιδιότητες των τελικών προϊόντων που προέκυψαν από τη συν-υδρογονοεπεξεργασία gasoil/LCO_cut και από gasoil/LCO_cut/WCO.

Πίνακας 34: Ιδιότητες των Υδρογονοεπεξεργασμένων Προϊόντων Gasoil/LCO_cut και Gasoil/LCO_cut/WCO στις 3 Θερμοκρασίες

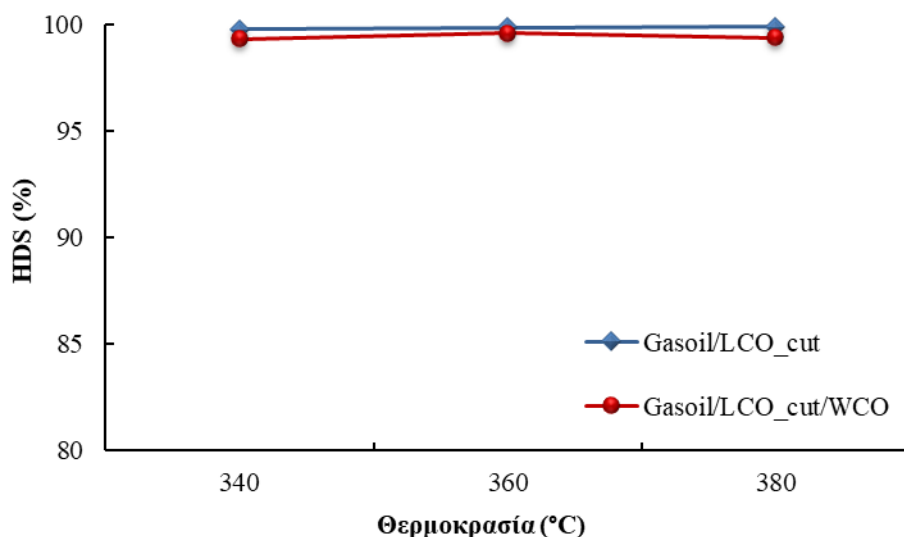
Ιδιότητα	Gasoil/ LCO_cut 340 °C	Gasoil/ LCO_cut 360 °C	Gasoil/ LCO_cut 380 °C	Gasoil/ LCO_cut /WCO 340 °C	Gasoil/ LCO_cut /WCO 360 °C	Gasoil/ LCO_cut /WCO 380 °C
Πυκνότητα στους 15 °C (g/ml)	0.8376	0.8306	0.8278	0.8339	0.8277	0.8229
Θείο (mg/kg)	18	9.3	7.9	40	24	39
Άζωτο (mg/kg)	0.8	0.7	0.7	0.8	1.0	0.7
Αριθμός Κετανίου	54	55.8	54.3	55.9	57.2	55.4
Ιξώδες στους 40 °C (mm ² /s)	2.995	2.847	2.692	3.071	2.954	2.732
Μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	17.4	16.2	14.8	15.8	13.8	14.9
Διαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	2.1	1.9	1.7	1.8	1.6	1.7
Τριαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	0.3	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
Σύνολο αρωματικών υδρογονανθράκων (% m/m)	19.8	18.3	16.6	17.8	15.5	16.7
Λόγος C/H	5.88	5.96	5.98	5.80	5.87	5.82
Δείκτης Διάθλασης	1.4631	1.4582	1.4575	1.4611	1.4545	1.4575
Ψυχρές Ιδιότητες						
Σημείο Θόλωσης (°C)	1	7	3	3	5	5
Σημείο Ροής (°C)	-9	-13	-10	-7	-6	-7
CFPP (°C)	-2	-2	-2	-2	-2	-2
Εύρος Απόσταξης (°C)						
ΑΣΖ	179.2	180.0	173.7	196.7	186.7	171.9
5%	216.1	206.9	202.2	219.3	210.9	199.3
10%	225.6	218.1	213.7	228.7	222.4	213.6
20%	235.5	233.0	229.7	241.7	237.2	231.4
30%	247.5	243.8	240.4	252.6	248.3	242.8
40%	256.0	252.7	250.1	262.0	258.9	252.7
50%	266.0	263.2	260.1	272.7	268.7	263.6
60%	278.5	275.2	272.2	284.6	280.4	275.8
70%	294.4	290.7	287.2	299.1	295.1	290.5
80%	313.4	310.1	306.4	314.9	312.3	307.9
85%	325.7	322.8	318.6	325.8	232.7	319.1
90%	339.9	337.3	33.2	339.5	338.0	333.1
95%	359.9	358.3	354.0	361.1	358.8	355.7
ΤΣΖ	367.4	367.0	363.0	369.4	364.4	362.5

4.5.2 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

4.5.2.1 Υδρογονοαποθείωση

Από το Διάγραμμα 67 παρατηρείται μία μικρή μείωση της τάξεως <1% της αποτελεσματικότητας της υδρογονοαποθείωσης στην περίπτωση που έχει προστεθεί το WCO στο μίγμα gasoil/LCO και στις τρεις θερμοκρασίες. Η πτώση αυτή θα μπορούσε να θεωρηθεί αμελητέα καθώς είναι πολύ μικρή. Παρόλα αυτά αξίζει περισσότερο να σχολιαστούν οι απόλυτες τιμές της περιεκτικότητας του θείου στα τελικά προϊόντα, παρά ο βαθμός της υδρογονοαποθείωσης. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι παρόλο που η προσθήκη του WCO στην τροφοδοσία προκαλεί μείωση του ποσοστού θείου, δεδομένου ότι δεν περιέχει καθόλου, το ποσοστό θείου στα τελικά υδρογονοεπεξεργασμένα προϊόντα είναι υψηλότερο σε σχέση με τα αντίστοιχα που προέκυψαν από τη συν-υδρογονοεπεξεργασία gasoil/LCO_cut (Πίνακας 34). Ιδιαίτερα κρίσιμο είναι το γεγονός ότι ενώ στα τελικά προϊόντα υδρογονοεπεξεργασίας gasoil/LCO_cut στους 360 °C και 380 °C πληρείται η προδιαγραφή για το θείο, στα αντίστοιχα της συν-υδρογονοεπεξεργασίας το ποσοστό θείου βρίσκεται εκτός ορίου.

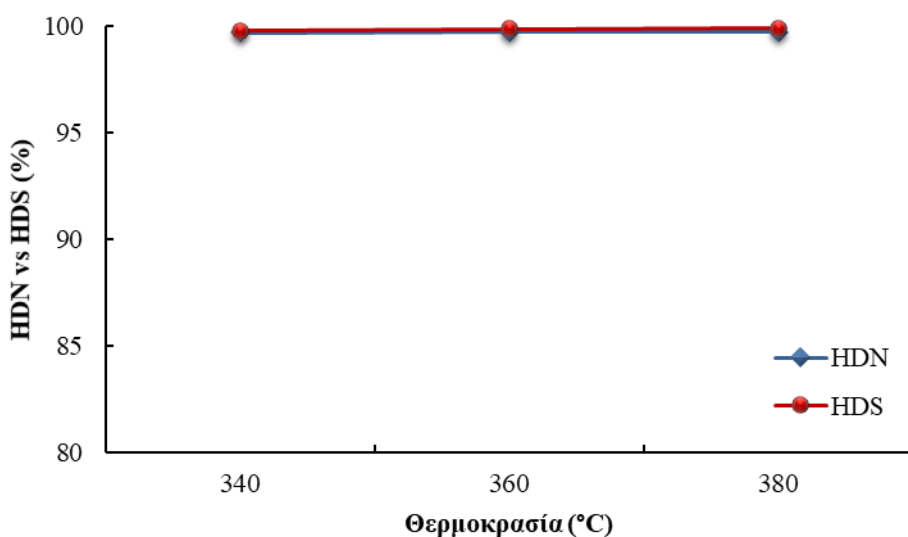
Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η προσθήκη βιομάζας, ακόμα και σε χαμηλή περιεκτικότητα της τάξεως του 5% κ.ο., δυσχεραίνει το βαθμό υδρογονοαποθείωσης. Η πιο πιθανή εξήγηση αυτής της παρεμπόδισης είναι τα προϊόντα που παράγονται από τις αντιδράσεις απομάκρυνσης του οξυγόνου το οποίο συναντάται στην υγρή βιομάζα. Από παλιότερες έρευνες έχει αποδειχθεί ότι το μονοξειδίο του άνθρακα που προκύπτει από τις αντιδράσεις αποκαρβονυλίωσης δηλητηριάζει τις ενεργές θέσεις του καταλύτη με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η πραγματοποίηση των αντιδράσεων υδρογονοεπεξεργασίας. [111] Η παράγωγή του μονοξειδίου του άνθρακα στην περίπτωση προσθήκης του WCO επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Παράρτημα (βλ. Πίνακας Α. 7).



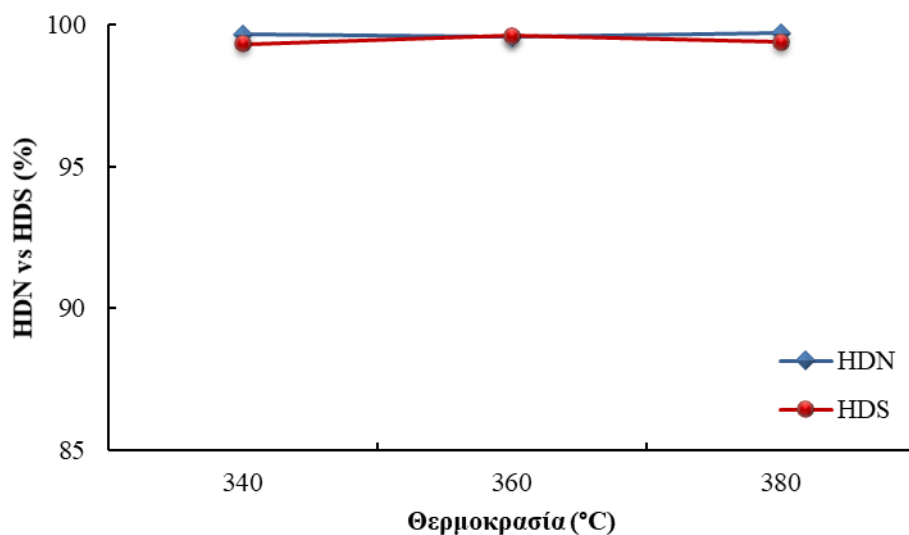
Διάγραμμα 67: Σύγκριση της υδρογονοαποθείωσης του Gasoil/LCO_cut με το Gasoil/LCO_cut/WCO

4.5.2.2 Υδρογονοαπαζώτωση

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 68 και το Διάγραμμα 69, ο βαθμός της υδρογονοαπαζώτωσης παραμένει αρκετά υψηλός όπως και βαθμός της υδρογονοαποθείωσης και στις δύο περιπτώσεις. Οπότε η προσθήκη του WCO στο μίγμα gasoil/LCO_cut φαίνεται να μην επηρεάζει ιδιαίτερα τις αντιδράσεις απομάκρυνσης του αζώτου.



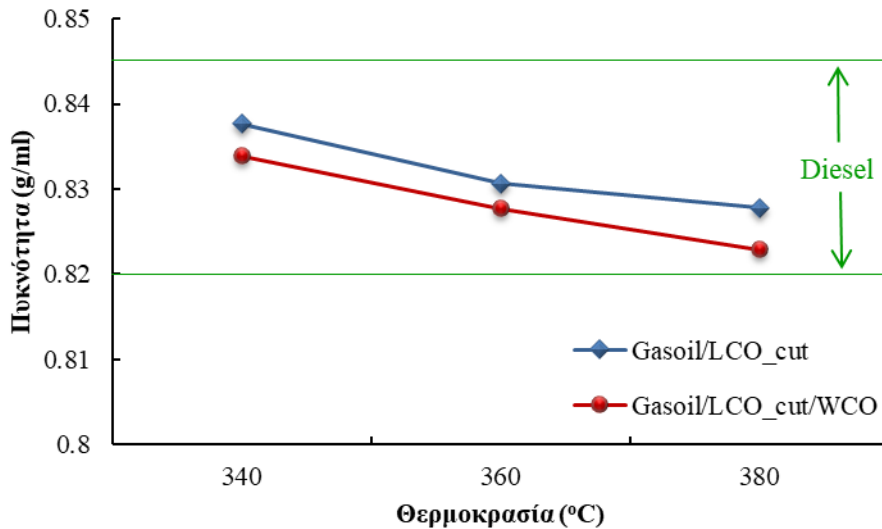
Διάγραμμα 68: Σύγκριση της υδρογονοαπαζώτωσης με την υδρογονοαποθείωση κατά την υδρογονοεπεξεργασία Gasoil/LCO_cut



Διάγραμμα 69: Σύγκριση της υδρογονοαπαζώτωσης με την υδρογονοαποθείωση κατά την υδρογονοεπεξεργασία Gasoil/LCO_cut/WCO

4.5.2.3 Πυκνότητα και Δείκτης Διάθλασης

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 70 η τιμή της πυκνότητας και των έξι υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων βρίσκεται εντός του εύρους του ντήζελ (Πίνακας 34). Στην περίπτωση που προστέθηκε το WCO στην τροφοδοσία παρατηρείται μία μικρή μείωση της πυκνότητας στα τελικά προϊόντα το οποίο σημαίνει ότι έλαβαν χώρα οι αντιδράσεις μετατροπής των λιπαρών οξέων σε παραφίνες και ίσως να έδρασαν ανταγωνιστικά ως προς τις αντιδράσεις απομάκρυνσης των ετεροατόμων (υδρογονοαποθείωση και υδρογονοαπαζώτωση). Επίσης, στην περίπτωση υδρογονοεπεξεργασίας του μίγματος gasoil/LCO_cut/WCO παρατηρείται μία γραμμική μείωση της πυκνότητας αυξάνοντας τη θερμοκρασία. [143][144]

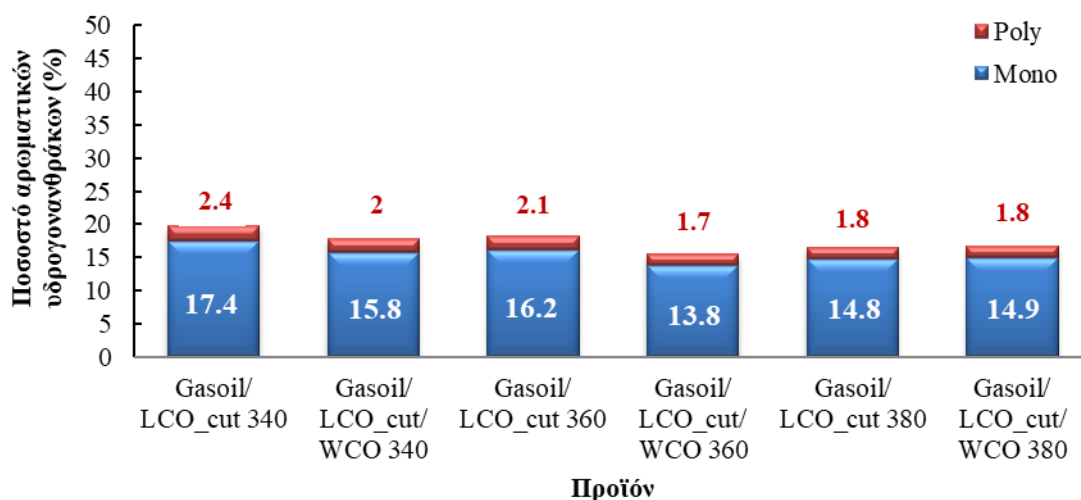


Διάγραμμα 70: Σύγκριση πυκνότητας υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil/LCO_cut και Gasoil/LCO_cut/WCO

Ομοίως με τις υπόλοιπες σειρές πειραμάτων, αν και η πυκνότητα παρουσιάζει διαφορές στην τιμή μεταξύ των δύο ειδών τροφοδοσίας και στις τρεις θερμοκρασίες, ο δείκτης διάθλασης παραμένει αμετάβλητος.

4.5.2.4 Περιεκτικότητα σε Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες

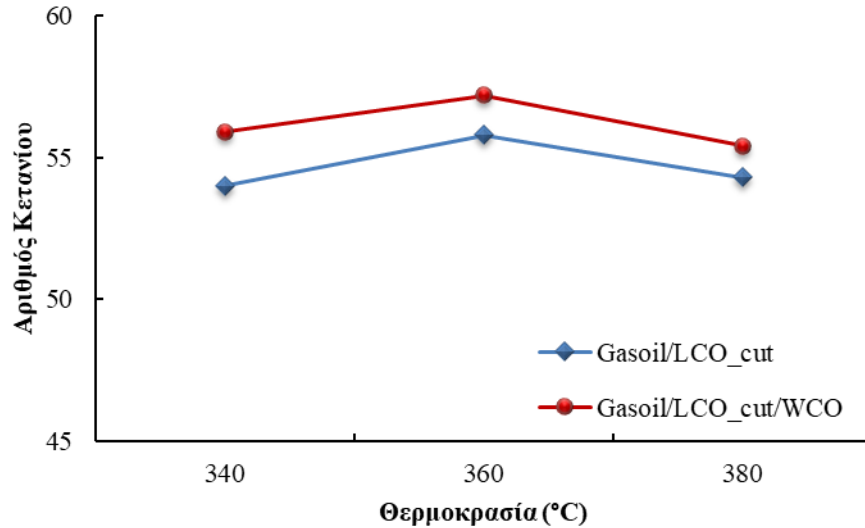
Όπως είναι αναμενόμενο η προσθήκη του WCO στο μίγμα gasoil/LCO προκάλεσε μία ελάχιστη μείωση στο ποσοστό των πολυαρωματικών ειδικά στη χαμηλή και στην ενδιάμεση θερμοκρασία. Σε αυτήν την περίπτωση η προσθήκη του WCO στην τροφοδοσία είναι 5% οπότε και η μείωση των πολυαρωματικών ενώσεων που προκαλεί στα τελικά υγρά προϊόντα είναι μικρότερη. Το πιο σημαντικό είναι ότι όλα τα προϊόντα βρίσκονται εντός της προδιαγραφής για το ντήζελ που είναι το 8% για τους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες.



Διάγραμμα 71: Περιεκτικότητα αρωματικών ενώσεων των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil/LCO_cut και Gasoil/LCO_cut/WCO

4.5.2.5 Αριθμός Κετανίου

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 72, παρατηρείται αύξηση στον αριθμό κετανίου και στις τρεις θερμοκρασίες στην περίπτωση που προστέθηκε WCO στο μίγμα gasoil/LCO_cut. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην παραγωγή παραφινών κατά τη μετατροπή των τριγλυκεριδίων που συναντώνται στο WCO. Αξιοσημείωτο όμως και αρκετά ενθαρρυντικό είναι το γεγονός ότι και τα έξι υδρογονοεπεξεργασμένα προϊόντα βρίσκονται εντός της προδιαγραφής του ντήζελ όσον αφορά τον αριθμό κετανίου, η οποία είναι υψηλότερη του 51.



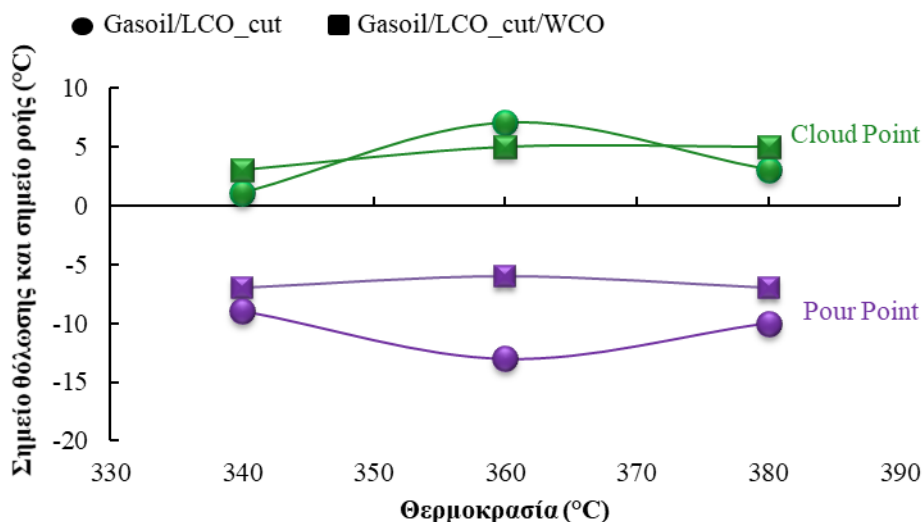
Διάγραμμα 72: Αριθμός κετανίου των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil/LCO_cut και Gasoil/LCO_cut/WCO

4.5.2.6 Ιξώδες

Το ιξώδες, όπως και στα παραπάνω πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας δεν παρουσιάζει κάποια ιδιαίτερη μεταβολή, ενώ οι τιμές των δύο τροφοδοσιών και όλων των προϊόντων βρίσκονται εντός του εύρους του ντήζελ.

4.5.2.7 Ψυχρές Ιδιότητες

Η προσθήκη του WCO στο μίγμα gasoil/LCO_cut αναμένεται να προκαλέσει αύξηση της τιμής του σημείου ροής και του σημείου θόλωσης. [117] Σύμφωνα με το Διάγραμμα 73 η προσθήκη του WCO στο μίγμα Gasoil/LCO_cut, επηρεάζει το σημείο ροής κατά 2 °C, διαφορά η οποία θα μπορούσε να αποδοθεί στην ακρίβεια της μεθόδου του σημείου ροής που είναι ± 3 °C. Αντίστοιχα, η προσθήκη του WCO φαίνεται να προκάλεσε αύξηση, δηλαδή επιδείνωση του σημείου ροής του ειδικά στην ενδιάμεση και υψηλή θερμοκρασία.



Διάγραμμα 73: Σημείο θόλωσης και σημείο ροής τη συν-υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil/LCO_cut και Gasoil/LCO_cut/WCO

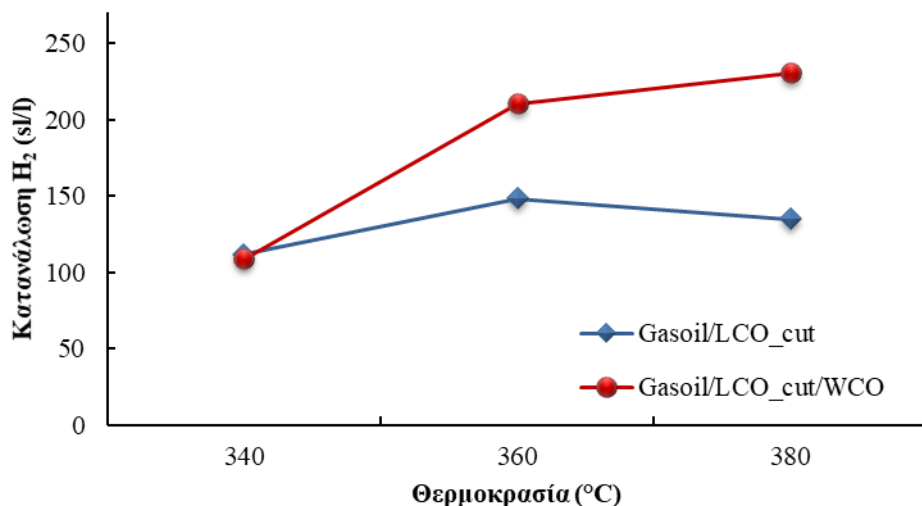
Ίδια τάση πραγματοποιείται και στο CFPP.

4.5.2.8 Καμπύλη Απόσταξης

Η καμπύλη απόσταξης και των έξι υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων ανήκει στα μεσαία κλάσματα (βλ. Πίνακας 34). Επίσης, πληρείται η προδιαγραφή του ντίζελ που αφορά την καμπύλη απόσταξης καθώς το 95% όλων των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων αντιστοιχεί στους 360 C

4.5.2.9 Κατανάλωση Υδρογόνου

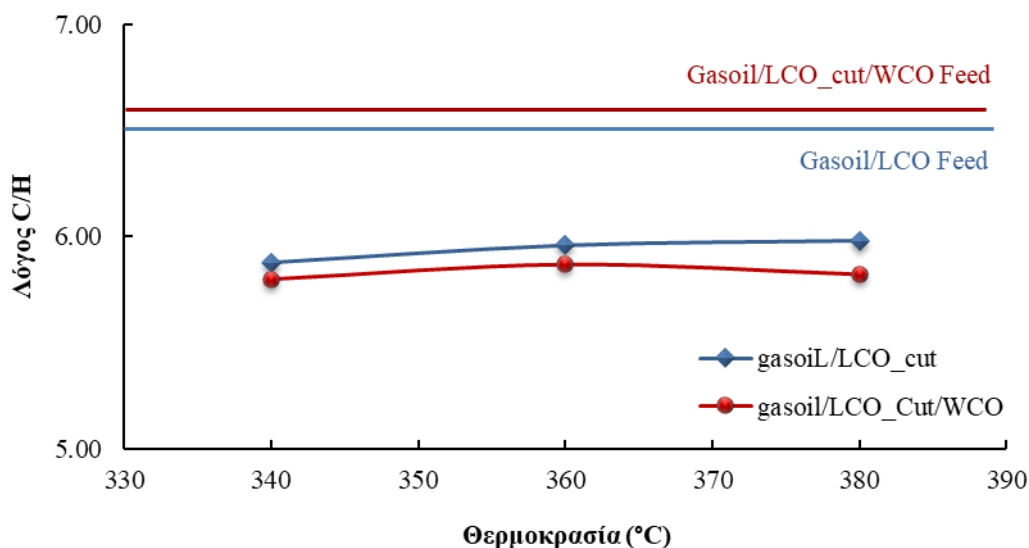
Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 74 η προσθήκη του WCO στην τροφοδοσία gasoil/LCO_cut οδήγησε σε αυξημένη κατανάλωση υδρογόνου κυρίως στην ενδιάμεση και υψηλή θερμοκρασία. Οι αντιδράσεις που προκαλούν μείωση της πυκνότητας και κατ' επέκταση μειωμένο αριθμό κετανίου έχουν πραγματοποιηθεί σε μεγαλύτερο βαθμό κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία gasoil/LCO_cut/WCO, σύμφωνα με το Διάγραμμα 70 και το Διάγραμμα 72 , οπότε όπως είναι αναμενόμενο η κατανάλωση υδρογόνου είναι υψηλότερη. Επίσης, η ύπαρξη του WCO οδηγεί και στην πραγματοποίηση κάποιων παράπλευρων αντιδράσεων όπως είναι η μεθανίωση κατά την οποία καταναλώνεται υδρογόνο.



Διάγραμμα 74: Κατανάλωση υδρογόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία Gasoil/LCO_cut και Gasoil/LCO_cut/WCO στις 3 θερμοκρασίες

4.5.2.10 Λόγος C/H

Ο λόγος C/H είναι μία άλλη σημαντική παράμετρος των καυσίμων, καθώς όσο πιο χαμηλός είναι τόσο υψηλότερος είναι ο βαθμός κορεσμού των υδρογονανθρακικών ενώσεων και άρα τόσο καλύτερη είναι η ποιότητα του καυσίμου. [145] Προηγούμενες έρευνες έδειξαν ότι όσο χαμηλότερος είναι ο λόγος C/H τόσο υψηλότερο είναι το ποσοστό σε παραφινικές ενώσεις και τόσο χαμηλότερο το ποσοστό σε ναφθενικές ενώσεις. [120] Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, κατά την υδρογονοεπεξεργασία WCO, τα λιπαρά οξέα μετατρέπονται σε παραφίνες, οι οποίες είναι κορεσμένες (μονοί δεσμοί) υδρογονανθρακικές ενώσεις. [146] Οπότε ο λόγος C/H των προϊόντων είναι χαμηλότερος όταν προστίθεται WCO και στις τρεις θερμοκρασίες παρ' όλο που της τροφοδοσίας είναι υψηλότερος.



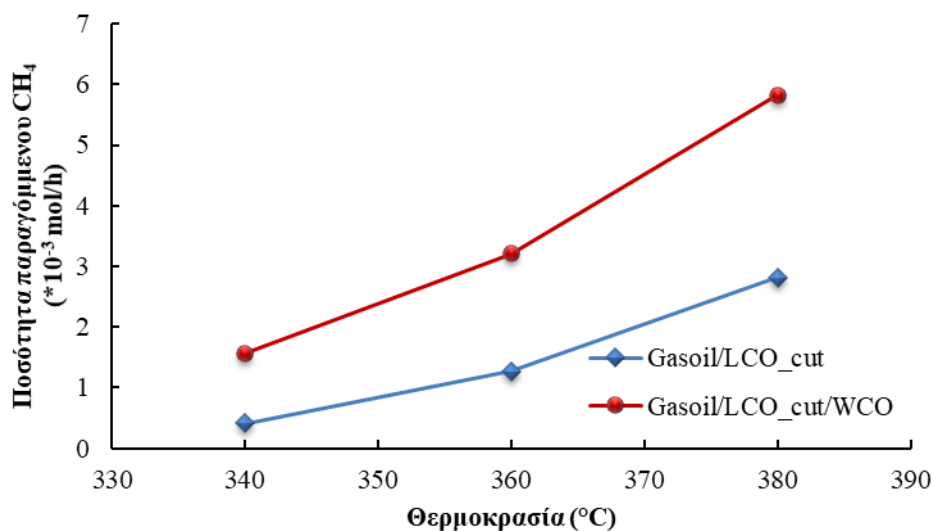
Διάγραμμα 75: Λόγος C/H των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil/LCO_cut και Gasoil/LCO_cut/WCO

4.5.2.11 Παραγωγή Μεθανίου

Από το Διάγραμμα 76, φαίνεται ότι η προσθήκη του WCO στην τροφοδοσία, αν και σε μικρό ποσοστό της τάξεως του 5% v/v προκαλεί έντονη αύξηση της παραγωγής μεθανίου. Όπως παρουσιάζεται αναλυτικά στην παράγραφο 1.5.5.2 συμπεραίνεται ότι το επιπλέον μεθάνιο που παράγεται στα αέρια προϊόντα, όταν προστίθεται βιομάζα στην τροφοδοσία, προέρχεται από την αντίδραση μεθανίωσης. Η αντίδραση μεθανίωσης λαμβάνει χώρα όταν υπάρχει το μονοξείδιο του άνθρακα (από στοιχειομετρία αντίδρασης), το οποίο προέρχεται από την αντίδραση αποκαρβονυλίωσης. (Σχήμα 6) Ουσιαστικά, η επιπλέον ποσότητα μεθανίου που συναντάται στα αέρια προϊόντα είναι ένας έμμεσος δείκτης της παραγωγής μονοξειδίου του άνθρακα όταν προστίθεται η βιομάζα στην τροφοδοσία. [146] Όπως έχει αποδειχθεί από προηγούμενες έρευνες και όπως έχει αναφερθεί παραπάνω το μονοξείδιο του άνθρακα που παράγεται δηλητηριάζει τις ενεργές θέσεις του καταλύτη και άρα παρεμποδίζονται οι αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας. [111]

Επίσης, βάσει της στοιχειομετρίας της αντίδρασης μεθανίωσης, η παραγωγή του μεθανίου απαιτεί αρκετή κατανάλωση υδρογόνου. Σύμφωνα με το Διάγραμμα 74, η κατανάλωση υδρογόνου των δύο περιπτώσεων (συν-υδρογονοεπεξεργασία gasoil/LCO_cut και gasoil/LCO_cut/WCO) παραμένει ίδια ή και χαμηλότερη στην περίπτωση της συν-υδρογονοεπεξεργασίας gasoil/LCO_cut/WCO. Δεδομένου της μη

αύξησης της κατανάλωσης υδρογόνου και της επιπλέον παραγωγής μεθανίου συμπεραίνεται ότι το υδρογόνο που χρησιμοποιείται για τις αντιδράσεις αποξυγόνωσης και για τις ανταγωνιστικές αντιδράσεις καταναλώνεται εις βάρος κάποιων κύριων αντιδράσεων υδρογονοεπεξεργασίας όπως είναι η υδρογονοαποθείωση (βλ. Διάγραμμα 67) .

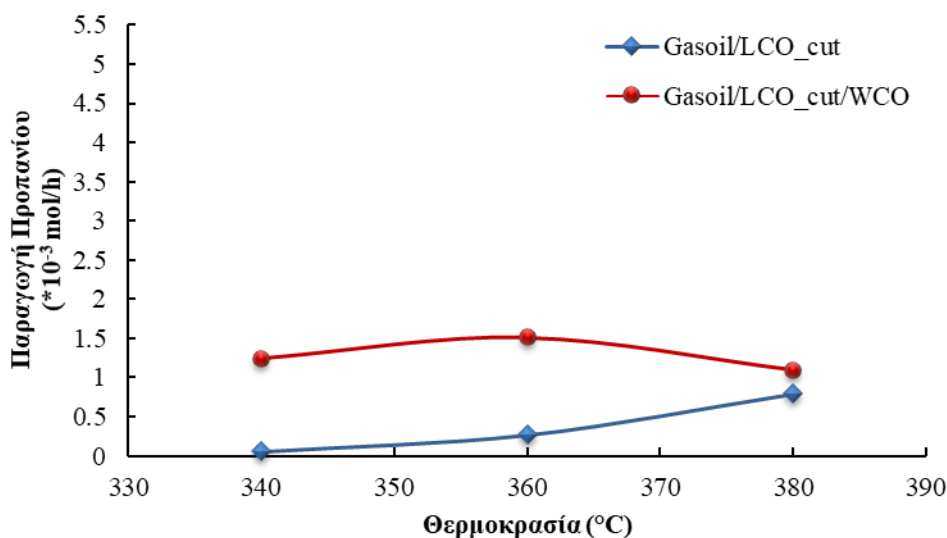


Διάγραμμα 76: Παραγωγή μεθανίου κατά την υδρογονοεπεξεργασία Gasoil/LCO_cut και κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία Gasoil/LCO_cut/WCO

4.5.2.12 Παραγωγή Προπανίου

Ομοίως με την παραγωγή μεθανίου (Διάγραμμα 76) η προσθήκη του WCO στην τροφοδοσία αύξησε και την παραγωγή του προπανίου (Διάγραμμα 77). [117] Πιο έντονη αύξηση παρατηρείται κυρίως στη χαμηλή και στην ενδιάμεση θερμοκρασία. Αντίστοιχα με την παραγωγή του μεθανίου, η επιπλέον παραγωγή του προπανίου που παρατηρείται στην περίπτωση προσθήκης WCO στην τροφοδοσία προκύπτει από τις αντιδράσεις μετατροπής λιπαρών οξέων σε παραφίνες. (Σχήμα 6)

Ομοίως με την υποενότητα 4.5.2.11, δεδομένου ότι η παραγωγή προπανίου αυξάνεται ενώ η κατανάλωση υδρογόνου παραμένει σταθερή ή και μειώνεται στην περίπτωση προσθήκης WCO, συμπεραίνεται ότι το υδρογόνο δεν χρησιμοποιείται για αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας όπως είναι η υδρογονοαποθείωση.



Διάγραμμα 77: Παραγωγή προπανίου κατά την υδρογονοεπεξεργασία Gasoil και κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία Gasoil/LCO_cut

4.5.2.13 Απενεργοποίηση Καταλύτη

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην υποενότητα 4.4.2.13, η προσθήκη του LCO_cut στην τροφοδοσία gasoil σε αναλογία 80/20 v/v δεν προκαλεί απενεργοποίηση του καταλύτη. Σε αυτό το στάδιο πειραμάτων θα εκτιμηθεί και θα αξιολογηθεί πώς η προσθήκη WCO στο μίγμα gasoil/LCO_cut επηρεάζει την ενεργότητα του καταλύτη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η υδρογονοαποθείωση και άρα και η ενεργότητα του καταλύτη, παραμένουν σταθερές μεταξύ των πειραμάτων συν-υδρογονοεπεξεργασίας gasoil/LCO_cut και συν-υδρογονοεπεξεργασίας gasoil/LCO_cut/WCO. Παρ' όλο που στο Διάγραμμα 41 αποδείχθηκε ότι η προσθήκη WCO στο LCO_cut προκαλεί απενεργοποίηση του καταλύτη, σε αυτήν την περίπτωση φαίνεται να την αφήνει ανεπηρέαστη. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι σε αυτή την περίπτωση το WCO προστέθηκε σε μικρότερη ποσότητα (5 %) ή στη χρονική σειρά που έλαβαν τα πειράματα. Στην περίπτωση συν-υδρογονοεπεξεργασίας gasoil/LCO_cut/WCO, τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν προς το τέλος της σειράς οπότε η απενεργοποίηση του καταλύτη πιθανώς να είχε λάβει ήδη χώρα.

4.5.3 Συμπεράσματα

Από αυτό το στάδιο πειραμάτων τα συμπεράσματα που εξήχθησαν αφορούν την επίδραση του WCO στη συν-υδρογονοεπεξεργασία gasoil με LCO_cut. Είναι γεγονός

ότι η προσθήκη του WCO δεν συμβάλει θετικά στην αποτελεσματικότητα κάποιων αντιδράσεων συν-υδρογονοεπεξεργασίας πετρελαϊκών κλασμάτων, ενώ σε κάποιες άλλες βελτίωσε εμφανώς τις ιδιότητες των τελικών υγρών προϊόντων.

Από τα παραπάνω γραφήματα είναι εμφανές ότι η προσθήκη του WCO στην τροφοδοσία παρεμποδίζει τις αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης, ενώ ενισχύει τις αντιδράσεις που οδηγούν σε μείωση της πυκνότητας, μειώνει την περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις και κατ' επέκταση βελτιώνει τον αριθμό κετανίου, βελτιώνει τις ψυχρές ιδιότητες και μειώνει το λόγο C/H.

4.6 Σύγκριση της Συν-υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil/LCO_cut με την Ανάμιξη Υδρογονοεπεξεργασμένων Προϊόντων Gasoil και LCO_cut

Αφού ολοκληρώθηκε το πειραματικό μέρος της διδακτορικής διατριβής επιλέχτηκε να πραγματοποιηθεί μία επιπλέον σύγκριση των αποτελεσμάτων προκειμένου να συγκριθεί και να αξιολογηθεί η τεχνολογία της υδρογονοεπεξεργασίας σε σχέση με την τεχνολογία της συν-υδρογονοεπεξεργασίας. Πιο συγκεκριμένα, από την υδρογονοεπεξεργασία gasoil προέκυψαν τρία τελικά υγρά υδρογονοεπεξεργασμένα προϊόντα HDT gasoil που αντιστοιχούν στις τρεις θερμοκρασίες 340 °C, 360 °C και 380 °C (Κεφάλαιο 4.2), τα οποία αναμίχτηκαν με τα υδρογονοεπεξεργασμένα προϊόντα LCO_cut των αντίστοιχων θερμοκρασιών (Κεφάλαιο 4.4) σε αναλογία 80/20 %vol. Από αυτές τις αναμίξεις προέκυψαν τρία μίγματα υδρογονοεπεξεργασμένου gasoil και υδρογονοεπεξεργασμένου LCO_cut (Πίνακας 35). Τα μίγματα αυτά που προέκυψαν οδηγήθηκαν προς ανάλυση, προκειμένου οι ιδιότητες τους να συγκριθούν με τις αντίστοιχες ιδιότητες των συν-υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων gasoil/LCO_cut.

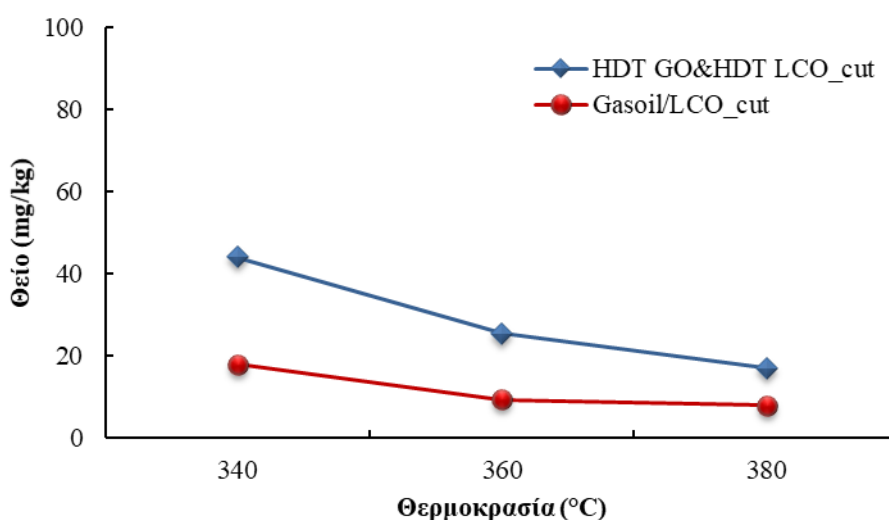
Πίνακας 35: Ιδιότητες των Υδρογονοεπεξεργασμένων Προϊόντων Gasoil/LCO_cut και των Μιγμάτων Υδρογονοεπεξεργασμένου (HDT) Gasoil & Υδρογονοεπεξεργασμένου (HDT) LCO_cut στις 3 Θερμοκρασίες

Ιδιότητα	Gasoil/ LCO_cut 340 °C	Gasoil/ LCO_cut 360 °C	Gasoil/ LCO_cut 380 °C	HDT Gasoil + HDT LCO_cut 340 °C	HDT Gasoil + HDT LCO_cut 360 °C	HDT Gasoil + HDT LCO_cut 380 °C
Πυκνότητα στους 15 °C (g/ml)	0.8203	0.8133	0.8105	0.8334	0.8290	0.8281
Θείο (mg/kg)	18	9.3	7.9	44.0	22.0	17.0
Άζωτο (mg/kg)	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7
Αριθμός Κετανίου	54	55.8	54.3	56.4	55.7	55
Ιξώδες στους 40 °C (mm ² /s)	2.995	2.847	2.692	2.884	2.767	2.707
Μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	17.4	16.2	14.8	17.36	16.18	15.46
Διαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	2.1	1.9	1.7	2.3	1.76	1.7
Τριαρωματικοί υδρογονάνθρακες (% m/m)	0.3	0.2	0.1	0.24	0.16	0.14
Σύνολο αρωματικών υδρογονανθράκων (% m/m)	19.8	18.3	16.6	19.9	18.1	17.3
Λόγος C/H	5.88	5.96	5.98	5.87	5.83	5.80
Δείκτης Διάθλασης	1.4631	1.4582	1.4575	1.4615	1.4584	1.4635
Ψυχρές Ιδιότητες						
Σημείο Θόλωσης (°C)	1	7	3	-3	-1	-1
Σημείο Ροής (°C)	-9	-13	-10	-12	-7	-6
CFPP (°C)	-2	-2	-2	-2	-3	-3
Εύρος Απόσταξης (°C)						
ΑΣΖ	179.2	180.0	173.7	194.9	190.9	190.0
5%	216.1	206.9	202.2	214.3	210.9	211.0
10%	225.6	218.1	213.7	223.8	218.9	219.6
20%	235.5	233.0	229.7	237.1	232.5	232.4
30%	247.5	243.8	240.4	246.1	243.0	241.9
40%	256.0	252.7	250.1	255.6	252.7	251.4
50%	266.0	263.2	260.1	266.1	262.8	261.4
60%	278.5	275.2	272.2	277.9	274.2	279.8
70%	294.4	290.7	287.2	292.5	288.8	284.7
80%	313.4	310.1	306.4	311.7	307.0	305.5
85%	325.7	322.8	318.6	323.3	318.7	316.9
90%	339.9	337.3	332.2	337.3	333.0	338.9
95%	359.9	358.3	354.0	357.7	354.3	352.7
ΤΣΖ	367.4	367.0	363.0	363.6	362.2	361.0

4.6.1 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

4.6.1.1 Περιεκτικότητα σε Θείο

Από το Διάγραμμα 78 φαίνεται ότι η συν-υδρογονοεπεξεργασία του gasoil με το LCO_cut οδηγεί σε προϊόντα με μειωμένη περιεκτικότητα σε θείο σε σχέση τα αντίστοιχα που προέκυψαν από την ανάμιξη του υδρογονοεπεξεργασμένου gasoil με το υδρογονοεπεξεργασμένου LCO_cut και στις τρεις θερμοκρασίες. Η διαφορά αυτή μεταξύ των τιμών μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας καθώς στους 340 °C η διαφορά είναι στα 25 mg/kg, ενώ στους 380 °C η διαφορά έχει μειωθεί στα 9 mg/kg.



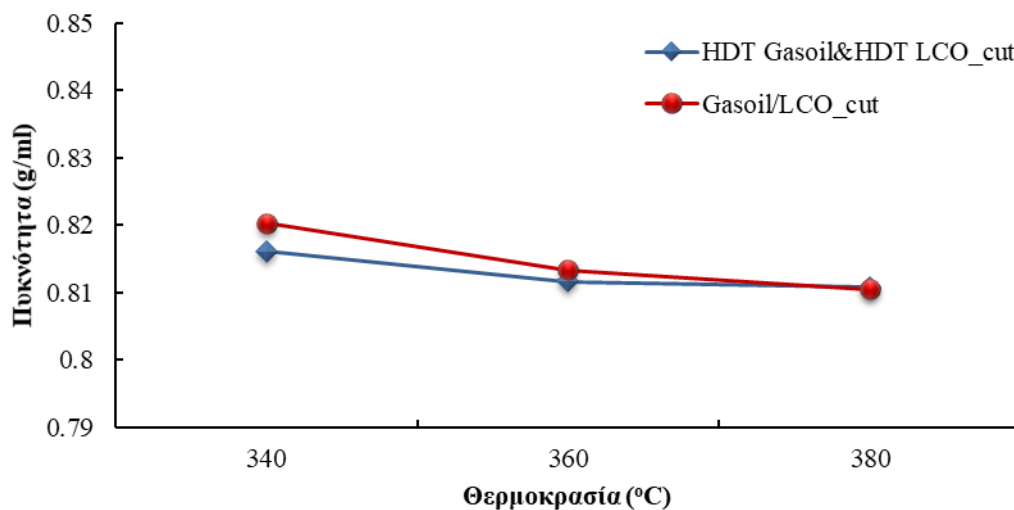
Διάγραμμα 78: Σύγκριση της περιεκτικότητας σε θείο των συν-υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil/LCO_cut με τα αναμεμιγμένα προϊόντα υδρογονοεπεξεργασμένου Gasoil και υδρογονοεπεξεργασμένου LCO_cut

4.6.1.2 Περιεκτικότητα σε Άζωτο

Η περιεκτικότητα σε άζωτο παραμένει σταθερή (0.7-0.8 mg/kg) για όλα τα προϊόντα, είτε για αυτά που προέκυψαν από τη συν-υδρογονοεπεξεργασία gasoil/LCO_cut είτε για αυτά που προέκυψαν από την ανάμιξη των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων (βλ. Πίνακας 35). Επίσης, είναι αρκετά χαμηλή και για τα έξι προϊόντα.

4.6.1.3 Πυκνότητα και Δείκτης Διάθλασης

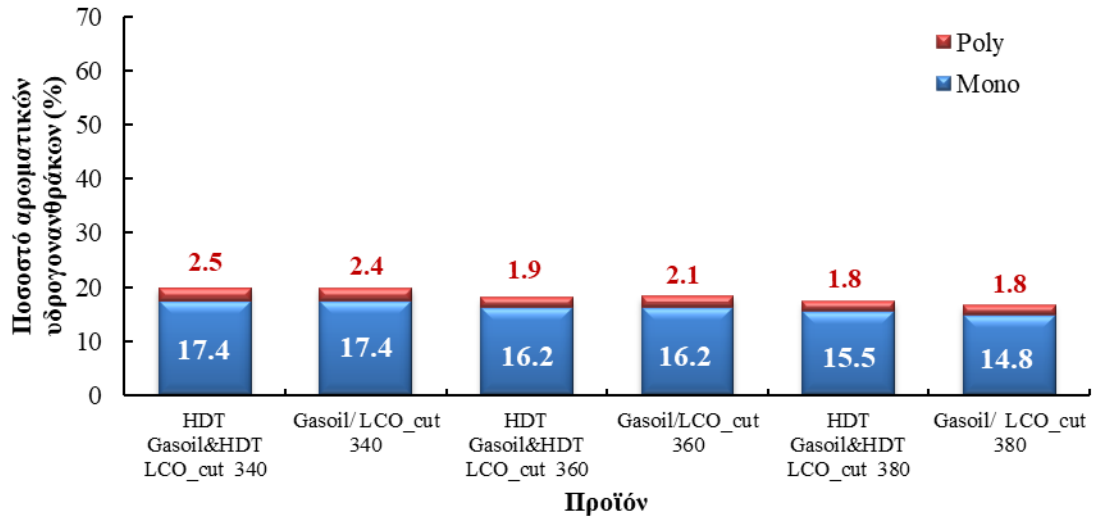
Όσον αφορά την τιμή της πυκνότητας δεν παρατηρείται καμία ιδιαίτερη μεταβολή μεταξύ των προϊόντων και στις τρεις θερμοκρασίες. Ομοίως, και ο δείκτης διάθλασης δεν παρουσίασε καμία ιδιαίτερη μεταβολή ανάμεσα στις τρεις θερμοκρασίες.



Διάγραμμα 79: Σύγκριση πυκνότητας των συν-υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil/LCO_cut με τα αναμεμιγμένα προϊόντα υδρογονοεπεξεργασμένου Gasoil και υδρογονοεπεξεργασμένου LCO_cut

4.6.1.4 Περιεκτικότητα σε Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες

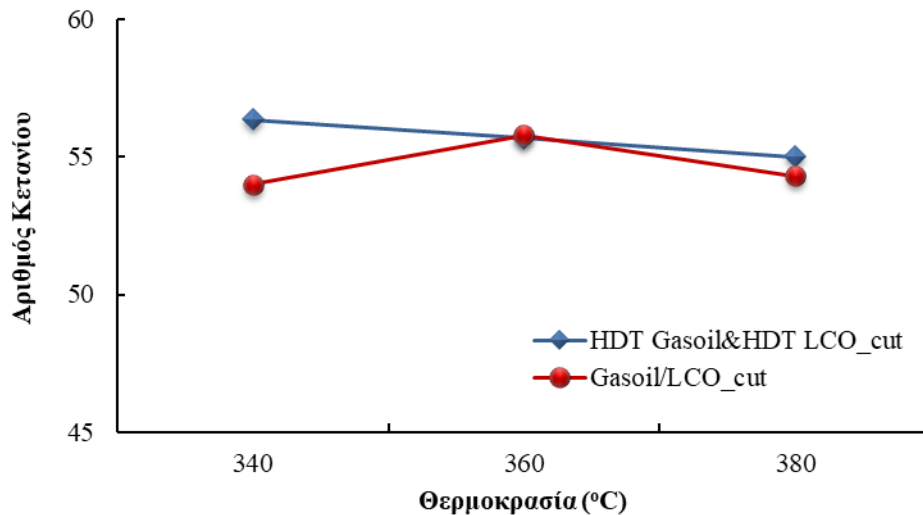
Παρατηρώντας το Διάγραμμα 80 το ποσοστό των μονοαρωματικών και των πολυαρωματικών ενώσεων είναι ίδιο μεταξύ των προϊόντων που προέκυψαν από τη συν-υδρογονοεπεξεργασία gasoil/LCO_cut και αυτών που προέκυψαν από την ανάμιξη των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων και στις τρεις θερμοκρασίες.



Διάγραμμα 80: Περιεκτικότητα αρωματικών ενώσεων των συν-υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil/LCO_cut με τα αναμεμιγμένα προϊόντα υδρογονοεπεξεργασμένου Gasoil και υδρογονοεπεξεργασμένου LCO_cut

4.6.1.5 Αριθμός Κετανίου

Όπως προαναφέρθηκε παραπάνω και όπως έχει αποδειχθεί από παλιότερες επιστημονικές έρευνες ο αριθμός κετανίου συσχετίζεται άμεσα με την περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις. Συγκρίνοντας το Διάγραμμα 81 με το Διάγραμμα 80, η συσχέτιση αυτή επιβεβαιώνεται καθώς ο αριθμός κετανίου είναι ίδιος μεταξύ των προϊόντων συν-υδρογονοεπεξεργασίας gasoil/LCO_cut και αυτών που προέκυψαν από την ανάμιξη των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων και στις τρεις θερμοκρασίες.



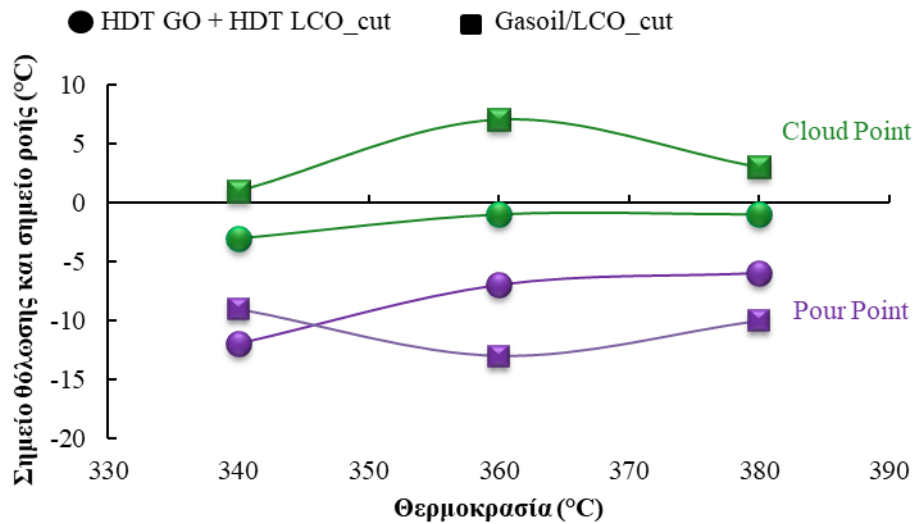
Διάγραμμα 81: Αριθμός Κετανίου των συν-υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil/LCO_cut με τα αναμεμιγμένα προϊόντα υδρογονοεπεξεργασμένου Gasoil και υδρογονοεπεξεργασμένου LCO_cut

4.6.1.6 Ιξώδες

Ομοίως με τα παραπάνω κεφάλαια, παρατηρείται μικρή μεταβολή στην τιμή του ιξώδους στα τελικά προϊόντα, παραμένοντας όλες εντός των προδιαγραφών του ντήζελ.

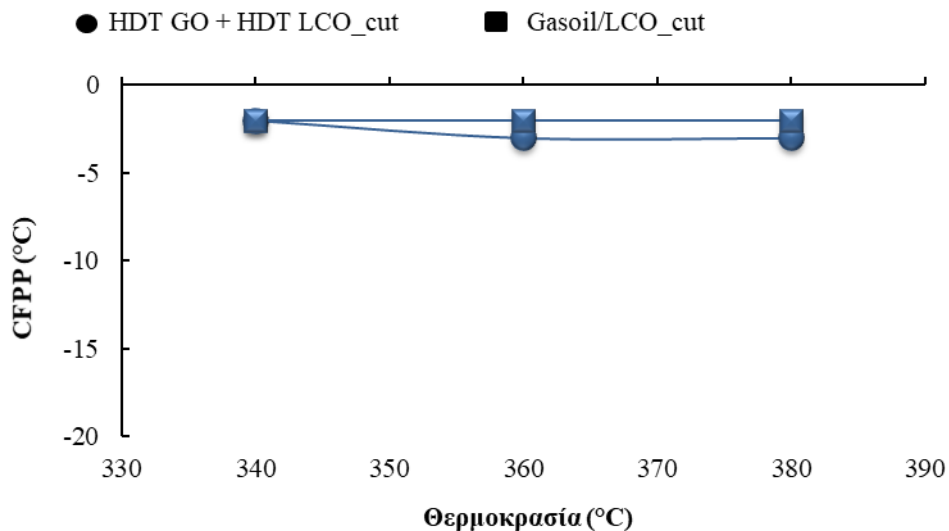
4.6.1.7 Ψυχρές Ιδιότητες

Η ανάμιξη των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων gasoil και LCO_cut προκάλεσε μία μικρή αύξηση της τιμής του σημείου θόλωσης στην ενδιάμεση θερμοκρασία, ενώ στη χαμηλή και την υψηλή θερμοκρασία η διαφορά που παρατηρείται θεωρείται αμελητέα. Αντίστοιχη τάση παρατηρείται και για το σημείο ροής (Διάγραμμα 82).



Διάγραμμα 82: Σημείο θόλωσης και σημείο ροής των συν-υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil/LCO_cut με τα αναμεμιγμένα προϊόντα υδρογονοεπεξεργασμένου Gasoil και υδρογονοεπεξεργασμένου LCO_cut

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 83 δεν παρατηρείται κάποια αξιοσημείωτη διαφορά μεταξύ της τιμής του CFPP των προϊόντων που προέκυψε από τη συν-υδρογονοεπεξεργασία gasoil/LCO_cut σε σχέση με αυτή που προέκυψε από την ανάμιξη του υδρογονοεπεξεργασμένου gasoil με το υδρογονοεπεξεργασμένο LCO_cut.



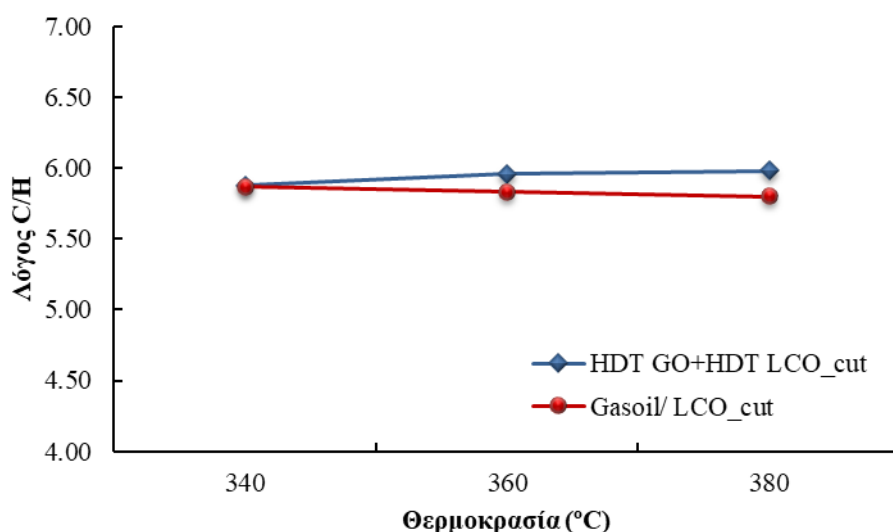
Διάγραμμα 83: CFPP των συν-υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil/LCO_cut με τα αναμεμιγμένα προϊόντα υδρογονοεπεξεργασμένου Gasoil και υδρογονοεπεξεργασμένου LCO_cut

4.6.1.8 Καμπύλη Απόσταξης

Η καμπύλη απόσταξης και των 6 προϊόντων παραμένει στο εύρος του ντήζελ χωρίς να παρατηρείται κάποια ιδιαίτερη μεταβολή της καμπύλης απόσταξης μεταξύ των συν-υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων gasoil/LCO_cut και των αναμεμιγμένων προϊόντων υδρογονοεπεξεργασμένου gasoil και υδρογονοεπεξεργασμένου LCO_cut (βλ. Πίνακας 35).

4.6.1.9 Λόγος C/H των Υδρογονοεπεξεργασμένων Προϊόντων Gasoil/LCO_cut και Gasoil/LCO_cut/WCO

Όπως αναλύθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια ο λόγος C/H αποτελεί ένδειξη του βαθμού κορεσμού των υδρογονανθρακικών ενώσεων. [120] Όσο πιο χαμηλός είναι τόσο υψηλότερη είναι η κορεστότητα. Σύμφωνα με το Διάγραμμα 84 δεν παρατηρείται κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή του λόγου C/H των συν-υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων gasoil/LCO_cut σε σύγκριση με τον αντίστοιχο που προέκυψε από τα α προϊόντα ανάμιξης των δύο υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων.



Διάγραμμα 84: Σύγκριση λόγου C/H των συν-υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων Gasoil/LCO_cut με τα αναμεμιγμένα προϊόντα υδρογονοεπεξεργασμένου Gasoil και υδρογονοεπεξεργασμένου LCO_cut

4.6.2 Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης έδειξαν ότι η ανάμιξη των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων gasoil και LCO_cut δεν οδήγησε σε κάποια μεταβολή στις ιδιοτήτων των προϊόντων σε σχέση με τα αντίστοιχα που προέκυψαν από τη συν-υδρογονοεπεξεργασία αυτών των δύο στις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Η μόνη αξιοσημείωτη μεταβολή που αξίζει να αναφερθεί είναι για την περίπτωση της περιεκτικότητας σε θείο όπου παρατηρείται ότι η συν-υδρογονοεπεξεργασία των δυο τροφοδοσιών οδήγησε σε προϊόντα με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε θείο σε σχέση με τα αντίστοιχα που προέκυψαν από την ανάμιξη των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων gasoil και LCO_cut.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε η αναβάθμιση του gasoil καταλυτικής πυρόλυσης (LCO) με τηγανέλαιο (WCO) μέσω της τεχνολογίας της υδρογονοεπεξεργασίας. Προκειμένου να επιτευχθεί το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα αναβάθμισης του LCO εφαρμόστηκαν διάφορα πειραματικά στάδια, η αλληλουχία των οποίων βασίστηκε στα αποτελέσματα του προηγούμενου σταδίου και σε κάποια κριτήρια επιλογής προκειμένου να αξιολογηθεί η αναβάθμιση του LCO σε ένα ικανοποιητικό επίπεδο.

Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης WCO σε σκέτη τροφοδοσία LCO σε αναλογία 90/10 κ.ο. σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα προϊόντα συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO που προέκυψαν συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα προϊόντα υδρογονοεπεξεργασίας του καθαρού LCO. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη του WCO βελτιώνει τις περισσότερες ιδιότητες όπως την πυκνότητα, τον αριθμό κετανίου, το ποσοστό αρωματικών ενώσεων αλλά δεν βελτιώνει το βαθμό υδρογονοαποθείωσης που αποτελεί μία από της μεγαλύτερες προκλήσεις της αναβάθμισης του LCO.

Τα παραπάνω αποτελέσματα οδήγησαν στην ενσωμάτωση και εφαρμογή μιας επιπλέον τεχνολογίας, της απόσταξης, η οποία προηγήθηκαν των πειραμάτων υδρογονοεπεξεργασίας. Αρχικά εφαρμόστηκε απόσταξη του LCO από όπου προέκυψε το ελαφρύ κλάσμα LCO (LCO_cut) το οποίο χρησιμοποιήθηκε προς αναβάθμιση. Το LCO_cut εκτός του ότι αποτελεί μία βελτιωμένη τροφοδοσία, οδήγησε και σε προϊόντα με βελτιωμένες ιδιότητες. Όλες οι ιδιότητες των υδρογονοεπεξεργασμένων LCO_cut προϊόντων είναι εμφανώς βελτιωμένες σε σχέση με τις αντίστοιχες του LCO. Αυτό που αξίζει να τονισθεί είναι η υψηλή αποτελεσματικότητα της υδρογονοαποθείωσης και η περιεκτικότητα σε θείο των τελικών προϊόντων. Ειδικά στην περίπτωση υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut στην υψηλή θερμοκρασία προκύπτει ένα προϊόν με περιεκτικότητα σε θείο στα 20 mg/kg, τιμή αρκετά κοντά στην προδιαγραφή του ντήζελ.

Έπειτα, εξετάστηκε η συν-υδρογονοεπεξεργασία του LCO_cut με το WCO προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση της προσθήκης του WCO στην υδρογονοεπεξεργασία του LCO_cut. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη του WCO στην τροφοδοσία LCO_cut συνέβαλε θετικά στη βελτίωση των τελικών υδρογονοεπεξεργασμένων

προϊόντων. Κυρίως παρατηρήθηκε βελτίωση στο βαθμό της υδρογονοαποθείωσης στις χαμηλές θερμοκρασίες, μείωση της πυκνότητας και της περιεκτικότητας σε αρωματικές ενώσεις, αύξηση του αριθμού κετανίου και βελτίωση των ψυχρών ιδιοτήτων. Κατά την προσθήκη του WCO όμως παρατηρείται λίγο πιο έντονη απενεργοποίηση του καταλύτη, το οποίο όμως δεν έχει αποσαφηνιστεί εάν οφείλεται 100% στην ύπαρξη του WCO.

Στη συνέχεια, εξετάστηκε και συγκρίθηκε η συν-υδρογονοεπεξεργασία των μιγμάτων LCO/WCO και LCO_cut/WCO από όπου συμπεραίνεται ότι ο συνδυασμός απόστασης και υδρογονοεπεξεργασίας οδηγεί σε θετικά αποτελέσματα. Στην περίπτωση συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut/WCO τα προϊόντα που προέκυψαν παρουσιάζουν πιο βελτιωμένες ιδιότητες. Εξαιρείται η τιμή του CFPP και η απενεργοποίηση καταλύτη, τα οποία ήταν καλύτερα κατά τη συν-υδρογονοεπεξεργασία LCO/WCO.

Δεδομένου ότι το LCO_cut αποτελεί μία βελτιωμένη τροφοδοσία στη συνέχεια εξετάστηκε η προσθήκη του LCO_cut σε ένα πετρελαϊκό κλάσμα (Gasoil) προκειμένου να προσομοιαστούν πραγματικές συνθήκες ενός διυλιστηρίου. Η προσθήκη του LCO_cut στο gasoil σίγουρα επηρεάζει, και όχι απαραίτητα θετικά, την ποιότητα των τελικών υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων, όμως τα αποτελέσματα είναι αρκετά ενθαρρυντικά. Αξίζει να σημειωθεί ότι κάποιες ιδιότητες των συν-υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων gasoil/LCO_cut (κυρίως στις υψηλές θερμοκρασίες), όπως είναι η πυκνότητα, η περιεκτικότητα σε θείο και αρωματικές ενώσεις, ο αριθμός κετανίου κ.α. παραμένουν εντός των προδιαγραφών του ντήζελ. Επίσης, η προσθήκη του LCO_cut στο gasoil φαίνεται να μην επηρεάζει τις ψυχρές ιδιότητες των τελικών προϊόντων αλλά ούτε και την ενεργότητα του καταλύτη.

Τέλος, εξετάστηκε ο συνδυασμός τριών τροφοδοσιών: gasoil, LCO_cut και WCO σε αναλογία 80/15/5 v.v. Η προσθήκη του WCO στο μίγμα gasoil/LCO_cut φαίνεται πως από τη μία δυσχεραίνει την υδρογονοαποθείωση και στις τρεις θερμοκρασίες αλλά από την άλλη συμβάλει θετικά στις υπόλοιπες ιδιότητες κυρίως στην ενδιάμεση και υψηλή θερμοκρασία. Οι αντιδράσεις παραγωγής παραφινών και άρα και ο λόγος C/H, οι αντιδράσεις μετατροπής πολυαρωματικών ενώσεων σε μονοαρωματικές και άρα και ο αριθμός κετανίου φαίνεται πως ευνοούνται με την προσθήκη του WCO στην τροφοδοσία. Επίσης δεν παρατηρείται κάποια ιδιαίτερη μεταβολή των ψυχρών ιδιοτήτων στη χαμηλή και υψηλή θερμοκρασία αλλά ούτε και στην ενεργότητα του καταλύτη κατά την προσθήκη του WCO στην τροφοδοσία.

Συμπληρωματικά με τα παραπάνω έλαβε χώρα μία επιπλέον μελέτη στην οποία ουσιαστικά αξιολογήθηκε αν είναι προτιμότερη η συν-υδρογονοεπεξεργασία του μίγματος gasoil/LCO_cut ή η ανάμιξη των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων που προέκυψαν από την υδρογονοεπεξεργασία της κάθε τροφοδοσίας ξεχωριστά στην ίδια θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ανάμιξη των υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων gasoil και LCO_cut καθώς και η συν-υδρογονοεπεξεργασία αυτών των δύο τροφοδοσιών οδήγησαν σε προϊόντα με παρόμοιες ιδιότητες. Η μόνη περίπτωση που παρατηρείται διαφορά είναι η περιεκτικότητα σε θείο, όπου η συν-υδρογονοεπεξεργασία του gasoil με το LCO_cut οδήγησε σε προϊόντα με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε θείο σε σχέση με την αντίστοιχη που παρατηρήθηκε από την ανάμιξη αυτών των δύο υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων. Αυτή η βελτίωση παρατηρήθηκε και στις τρεις θερμοκρασίες.

6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή και τα αποτελέσματα της μπορούν να αποτελέσουν το έναυσμα για τη συνέχιση της έρευνας εξετάζοντας επιπλέον παραμέτρους. Πιο συγκεκριμένα προτείνονται προς διερεύνηση δύο κατευθύνσεις:

- Διερεύνηση βέλτιστων συνθηκών αξιοποίησης του LCO cut

Δεδομένου ότι απόσταξη οδήγησε σε μία βελτιωμένη τροφοδοσία, LCO_cut, θα είχε ενδιαφέρον να πραγματοποιηθεί περαιτέρω μελέτη προκειμένου να επιτευχθεί εκμετάλλευση του LCO_cut στο μέγιστο βαθμό. Πιο συγκεκριμένα θα μπορούσε να μελετηθεί η συν-υδρογονοεπεξεργασία αυτού με πετρελαϊκά κλάσματα, με υγρή υπολειμματική βιομάζα σε διαφορετικές αναλογίες προκειμένου να βρεθεί η ιδανική αναλογία. Επιπλέον, θα μπορούσαν να διερευνηθούν διαφορετικές λειτουργικές παράμετροι όπως υψηλότερη πίεση, μεγαλύτερο LHSV και μεγαλύτερος λόγος H₂/oil προκειμένου να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες. Επίσης, αρκετό ενδιαφέρον θα είχε η μελέτη διαφορετικών εμπορικών καταλυτών, για να μελετηθεί ποιος είναι ο πιο κατάλληλος για κάθε τροφοδοσία είτε μεμονωμένο είτε σε ανάμιξη με πετρελαϊκό κλάσμα και/ή με υγρή υπολειμματική βιομάζα.

- Διερεύνηση κινητικών αντιδράσεων

Τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από την παρούσα διδακτορική διατριβή θα μπορούσαν να αποτελέσουν το έναυσμα για την αξιολόγηση της υδρογονοεπεξεργασίας του LCO σε συνδυασμό με τις άλλες δύο τροφοδοσίες σε μικροσκοπικό επίπεδο. Ουσιαστικά να χρησιμοποιηθούν κάποια model compounds τα οποία θα αντιπροσωπεύουν την κάθε τροφοδοσία προκειμένου να εξεταστεί σε βάθος πως η προσθήκη του ενός επιδρά στις αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας.

Επίσης, ενδιαφέρον θα είχε η μελέτη του καταλύτη σε βάθος πριν και μετά τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας. Όπως έχει αποδειχθεί το LCO και ίσως και το WCO προκαλούν απενεργοποίηση του καταλύτη, οπότε η μελέτη της δημιουργίας κωκ, η επίδραση στις ενεργές θέσεις του καταλύτη, η μέτρηση του πορώδους, της ειδικής επιφάνειας και άλλων χαρακτηριστικών του καταλύτη θα μπορούσαν να δώσουν χρήσιμες πληροφορίες για το τι συμβαίνει στην ενεργότητα του καταλύτη κατά την υδρογονοεπεξεργασία του LCO, του LCO_cut είτε μεμονωμένα είτε σε μίγμα με τις άλλες τροφοδοσίες.

Δημοσιεύσεις σε Έγκριτα Επιστημονικά Περιοδικά

- Dagonikou V., Bezergianni S., Karonis D. Co-hydroprocessing of Light Cycle Oil with Waste Cooking Oil, *Materials Today Proceedings*, 2018, 5, 14 (1), 27369-27376
- Dagonikou V., Bezergianni S., Karonis D. LCO Upgrading via Distillation and Hydroprocessing Technology, *Energy Fuels*, 2019, 33 (2), 1023-1028
- Dagonikou V., Bezergianni S., Karonis D. Effective and sustainable LCO upgrading using distillation and co-hydroprocessing with waste cooking oil, *Fuel Processing Technology* (Under Publication)

Δημοσιεύσεις σε Πρακτικά Συνεδρίων

- Exploitation and upgrade of residual liquid biomass to useful liquid products, Vasiliki Ntagkonikou, Stella Bezergianni. Dimitrios Karonis, *World Sustainable Energy Days*, Wels, Austria, 4 – 5 March 2020
- Β. Νταγκονίκου, Δ. Καρώνης και Στ. Μπεζεργιάννη, Συν-υδρογονοεπεξεργασία αποσταγμένου Gasoil καταλυτικής πυρόλυσης με τηγανέλαιο, 12^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, 29-31 Μαΐου 2019
- Β. Νταγκονίκου, Δ. Καρώνης και Στ. Μπεζεργιάννη, Αναβάθμιση του gasoil καταλυτικής πυρόλυσης μέσω απόσταξης και υδρογονοεπεξεργασίας, 12^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, 29-31 Μαΐου 2019
- Β. Νταγκονίκου, Δ. Καρώνης και Στ. Μπεζεργιάννη, Δηλητηρίαση καταλύτη κατά την υδρογονοεπεξεργασία LCO, 15^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, Ιωάννινα, 18-20 Οκτωβρίου 2018
- Βασιλική Νταγκονίκου, Δημήτριος Καρώνης, Στέλλα Μπεζεργιάννη, Συν-υδρογονοεπεξεργασία Gasoil καταλυτικής πυρόλυσης με τηγανέλαιο, 11^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη, 25-27 Μαΐου 2017

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Gary J.H., Handwerk G.E., Kaiser M.J. Petroleum Refining Technology and Economics, 2nd Edition, Marcel Dekker, Inc. ISBN 0-8247-7150-8, 1984.
- [2] Speight J.G. and El-Gendy N.S. Chapter 2: Refinery products and by-products, Introduction to Petroleum Biotechnology, Gulf Professional Publishing, 2018, 41-68, ISBN 978-0-128-05288-4.
- [3] Jechura J. Refinery Feedstocks and Products Properties and Specifications, Colorado School of Mines, 2017.
[\(\[https://inside.mines.edu/~jjechura/Refining/02_Feedstocks_&_Products.pdf\]\(https://inside.mines.edu/~jjechura/Refining/02_Feedstocks_&_Products.pdf\)\)](https://inside.mines.edu/~jjechura/Refining/02_Feedstocks_&_Products.pdf)
- [4] Dutton J.A. Petroleum Processing, e-Education Institute, College of Earth and Mineral Sciences, Pennsylvania State University, 2017. [\(<https://www.e-education.psu.edu/fsc432/content/atmospheric-and-vacuum-distillation-units>\)](https://www.e-education.psu.edu/fsc432/content/atmospheric-and-vacuum-distillation-units)
- [5] Spigolon A.L.D., Lewan D.M., Penteado H.L.B., Coutinho L.F.C, Filho J.G.M. Evaluation of the petroleum composition and quality with increasing thermal maturity as simulated by hydrous pyrolysis: A case study using a Brazilian source rock with Type I kerogen, Organic Geochemistry, 2015, 83–84, 27–53.
- [6] An introduction to petroleum refining and the production of ultra low sulfur gasoline and diesel fuel, The international council of clean transportation, 24 October, 2011.
[\(\[https://theicct.org/sites/default/files/publications/ICCT05_Refining_Tutorial_FIN_AL_R1.pdf\]\(https://theicct.org/sites/default/files/publications/ICCT05_Refining_Tutorial_FIN_AL_R1.pdf\)\)](https://theicct.org/sites/default/files/publications/ICCT05_Refining_Tutorial_FIN_AL_R1.pdf)
- [7] Καρώνης Δ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2015.
- [8] Riazi M.R. Characterization and properties of petroleum fractions, First Edition, ASTM International, 2005, ISBN 0-8031-3361-8.
- [9] Fahim M.A., Al-Sahhaf T.A. and Elkilani A.S. Fundamentals of petroleum refining, First edition, Elsevier, Amsterdam, 2010, ISBN 978-0-444-52785-1.
- [10] Landou M.V. Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils, Catalysis Today, 1997, 36, 393-429.
- [11] Schuit G.C.A. and Gates B.C, Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization, AIChE Journal, 1973, 3-19, 437-438.

- [12] Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., Καρώνης Δ., Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2014.
- [13] Gutiérrez-Antonio Cl., Ornelas M.L.S., Gómez-Castro F.I. and Hernández S. Intensification of the hydrotreating process to produce renewable aviation fuel through reactive distillation, *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 2018, 124, 122–130.
- [14] European Commission. Directive 2009/28/EC the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC. Official J Eur Union L 140/16, Brussels, 5.6.2009; 2009.
- [15] Zannikou Y., Karonis D, Mouzakis A. Preliminary investigation of experimental conditions and precision of an alternative method to determine high boiling point components in motor gasoline, *Fuel*, 2016, 186, 385–393.
- [16] World Oil Outlook, Organization of the Petroleum Exporting Countries (OPEC), Vienna, Austria, October 2016. (https://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/WOO%202016.pdf)
- [17] Παρουσίαση «Η βιομηχανία διύλισης αργού πετρελαίου και οι προοπτικές της», Ελληνικά Πετρέλαια, Οικονομικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Φεβρουάριος 2016. (https://www.mba.aueb.gr/files/VimaEpih/2015-2016/ELPE_Parousiasi.pdf.pdf)
- [18] Favero D. and Verhaegen N., Clean Fuel and Lubricant Solutions, Diesel Fuel Handbook, Donaldson Company, Belgium, 2013. (<https://www.donaldson.com/content/dam/donaldson/engine-hydraulics-bulk/catalogs/bulk-fluids/emea/f111500/Bulk-Fluids-Product-Guide.pdf>)
- [19] Automotive fuels - Diesel - Requirements and test methods, European Standard, EN590, September, 2013.
- [20] Munroe D. Diesel Fuel Properties, MDEC Conference, Toronto, Ontario, October 6, 2016.
- [21] Torrisi S., Remans T. and Swain J. The Challenging Chemistry of Ultra-Low-Sulfur Diesel, World Refining, USA, Houston, December 2002.
- [22] Peng Ch., Fang X., Zeng R., Guo R., Hao W., Commercial analysis of catalytic hydroprocessing technologies in producing diesel and gasoline by light cycle oil, *Catalysis Today*, 2016, 276, 11-18.

- [23] Stanislaus A., Murafi A. and Rana M.S., Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD), *Catalysis Today*, 2010, 153, 1–68
- [24] Looij F., Laan P., Stork W.H.J., DiCamillo D.L. and Swain L. Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel, *Applied Catalysis A: General*, 1998, 170, 1-12.
- [25] Koltai T., Macaud M., Guevara A., Schulz E., Lemaire M., Bacaud R., Vrinat M. Comparative inhibiting effect of polycondensed aromatics and nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes, *Applied Catalysis A: General*, 2002, 231, 253–261.
- [26] Bacha J., Freel J., Gibbs A., Gibbs L., Hemighaus G., Hoekman K., Horn J., Gibbs A., Ingham M., Jossens L., Kohler D., Lesnini D., McGeehan J., Nikanjam M., Olsen E., Organ R, Scott B., Sztenderowicz M., Tiedemann A., Walker Ch., Lind J., Jones J., Scott D. and Mills J. Diesel Fuels Technical Review, Chevron Corporation, 2007.
- [27] Gual L. and Firoozabadi A., Measuring Asphaltenes and Resins, and Dipole Moment in Petroleum Fluids, *AIChE Journal*, 2002, 48(11), 2646-2663.
- [28] Παπαγιάννης Α. Ποιότητα Ανάφλεξης Μεσαίων Αποσταγμάτων Πετρελαίου, Εργαστηριακή Άσκηση, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων & Λιπαντικών, Αθήνα 2007.
- [29] Dehaghani A.H.S., Rahimi R. An experimental study of diesel fuel cloud and pour point reduction using different additives, *Petroleum*, 2018, 1-4.
- [30] Kim J., Lee J., Kim K. Numerical study on the effects of fuel viscosity and density on the injection rate performance of a solenoid diesel injector based on AMESim, *Fuel*, 2019, 256, 115912.
- [31] Robinson P.R. and Dolbear G.E. *Hydrotreating and Hydrocracking: Fundamentals*, Chapter 7, Springer, New York, NY ISBN 978-0-387-25789-1.
- [32] Novaes L., Pacheco M.E., Salim V.M.M. and Resende N.S. Accelerated deactivation studies of hydrotreating catalysts in pilot unit, *Applied Catalysis A, General*, 2017, 548, 114–121.
- [33] Marafi M., Stanislaus A. and Furimsky E. *Hydroprocessing Technology*, Chapter 3, *Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts (Second Edition)*, Elsevier, 2017, 27–66.
- [34] Vrinat M.L. The kinetics of the hydrodesulfurization process- A review, *Applied Catalysis*, 1983, 6, 137-158.

- [35] Song Ch. and Ma X. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 41, 207–238.
- [36] Wu L., Liang X, Kang L. and Liu T. Integration strategies of hydrogen network in a refinery based on operational optimization of hydrotreating units, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2017, 25, 1061–1068.
- [37] Calemma V., Giardino R, Ferrari M. Upgrading of LCO by partial hydrogenation of aromatics and ring opening of naphthenes over bi-functional catalysts, *Fuel Processing Technology*, 2010, 91, 770–776.
- [38] Wang H. and Prins R. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo/ γ -Al₂O₃, *Journal of Catalysis*, 2008, 258, 153–164.
- [39] Bezergianni S. and Dagonikou V. Effect of CO₂ on Catalytic Hydrotreatment of Gas-Oil, *The Canadian journal of Chemical Engineering*, 2015, 9999, 1-7.
- [40] Bezergianni S., Dagonikou V. and Sklari S. The suspending role of H₂O and CO on catalytic hydrotreatment of gas-oil; myth or reality?, 2016, 144, 20-26.
- [41] Bandyopadhyay R. and Upadhyayula S. Thermodynamic analysis of diesel hydrotreating reactions, *Fuel*, 2018, 214, 314-321.
- [42] Blanding F.H. Reaction Rates in Catalytic Cracking of Petroleum, *Industrial and Engineering Chemistry*, 1953, 45(6), 1186-1196.
- [43] Bezergianni S., Dimitriadis A. and Meletidis G. Effectiveness of CoMo and NiMo catalysts on co-hydroprocessing of heavy atmospheric gas oil–waste cooking oil mixtures, *Fuel*, 2014, 125, 129-136.
- [44] Toba M., Abe Y., Kuramochi H., Osako M., Mochizuki T. and Yoshimura Y. Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts, *Catalysis Today*, 2011, 164, 533–537.
- [45] Bhran A.A., Shoaib A.M. and Umana B. Optimization of crude oil hydrotreating process as a function of operating conditions: Application of response surface methodology, *Computers and Chemical Engineering*, 2016, 89, 158–165.
- [46] Bezergianni S., Dimitriadis A., Kalogianni A. and Pilavachi P.A. Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part I: Effect of temperature on product yields and heteroatom removal, *Bioresource Technology*, 2010, 101, 6651–6656.
- [47] Medde M. Experimental analysis and modelling of gasoil hydrotreatment process, *Dottorato di Ricerca in Ingegneria Industriale Università Degli Studi di*

Cagliari

[https://www.researchgate.net/publication/225366544 Analysis of sulfur removal in gasoil hydrodesulfurization process by application of response surface methodology](https://www.researchgate.net/publication/225366544)

- [48] Rana M.S, Ancheyta J., Maity S.K., Rayo P. Heavy crude oil hydroprocessing: A zeolite-based CoMo catalyst and its spent catalyst characterization, *Catalysis Today*, 2008, 130, 411–420.
- [49] Avraam D.G. and Vasalos I.A. HdPro: a mathematical model of trickle-bed reactors for the catalytic hydroprocessing of oil feedstocks, *Catalysis Today*, 2003, 79–80, 275–283.
- [50] Bezergianni S. and Kalogianni A. Hydrocracking of used cooking oil for biofuels production, *Bioresource Technology*, 2009, 100, 3927–3932.
- [51] Pasadakis N., Karonis D. and Mintza A. Detailed compositional study of the Light Cycle Oil (LCO) solvent extraction products, *Fuel Processing Technology*, 2011, 92, 1568–1573.
- [52] Pasadakis N., Antoniou E. and Karonis D. Optimization of Light Cycle Oil (LCO) Solvent Extraction: Impact of Temperature and Solvent to Feed Ratio, *Petroleum Science and Technology*, 2014, 32:21, 2566-2574.
- [53] Liu Zh., Zheng Y., Wang W., Zhang Q. and Jia L. Simulation of hydrotreating of light cycle oil with a system dynamics model, *Applied Catalysis A: General*, 2008, 339, 209–220.
- [54] Palos R., Gutiérrez Al., Arandes J.M. and Bilbao J. Upgrading of high-density polyethylene and light cycle oil mixtures to fuels via hydroprocessing, *Catalysis Today*, 2018, 305, 212–219.
- [55] Xu G., Ikegami M., Honma S., Sasaki M., Ikeda K., Nagaishi H. and Takeshita Y. Combustion characteristics of droplets composed of light cycle oil and diesel light oil in a hot-air chamber, *Fuel*, 2003, 82, 319–330.
- [56] Hudebine D. and Verstraete J.J. Molecular reconstruction of LCO gasoils from overall petroleum analyses, *Chemical Engineering Science*, 2004, 59, 4755 – 4763.
- [57] Corma A., Martínez C. and Sauvanaud L. New materials as FCC active matrix components for maximizing diesel (light cycle oil, LCO) and minimizing its aromatic content, *Catalysis Today*, 2007, 127, 3–16.
- [58] Karonis D. and Nikoloudakis Ch. Upgrade of light cycle oil by solvent extraction in multiple stages, *Energy Fuels Chem.* 2012, 57(2), 1007.

- [59] Ancheyta-Juárez J., Aguilar-Rodríguez E., Salazar-Sotelo D. and Marroquín-Sánchez G. Effect of Light Cycle Oil on Diesel Hydrotreatment, Elsevier Science B. V., 1999.
- [60] Kuszewski H. Experimental investigation of the effect of ambient gas temperature on the autoignition properties of ethanol–diesel fuel blends, *Fuel*, 2018, 214, 26–38.
- [61] Material Safety Data, Diesel, U.S. Oil and Refining C.O., Tacoma, Washington, January 30, 2012.
- [62] Donaldson A.A., Hutcheon R. and Zhang Z. Dielectric properties of quinoline, 4,6-dimethyldibenzothiophene and hexadecane as model compounds in the upgrading of LCO, *Fuel Processing Technology*, 2011, 92, 1733–1737.
- [63] Pujro R., Falco M. and Sedran U. Formation of aromatics in heavy gasoline and light LCO ends in FCC, *Applied Catalysis A: General*, 2015, 489, 123–130.
- [64] Tóth C., Sági D. and Hancsók J. Diesel Fuel Production by Catalytic Hydrogenation of Light Cycle Oil and Waste Cooking Oil Containing Gas Oil, *Top Catal.*, 2015, 58, 948–960.
- [65] Betancourt P., Marrero S. and Pinto-Castilla S. V\Ni\Mo sulfide supported on Al₂O₃: Preparation, characterization and LCO hydrotreating. *Fuel Processing Technology*, 2013, 114, 21–25.
- [66] Bai J., Li X., Wang A., Prins R., Wang Y. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over bulk MoP, *Journal of Catalysis*, 2012, 287, 161–169.
- [67] Froment G.F., Castaneda-Lopez L.C. and Marin-Rosas C. Kinetic modeling of the hydrotreatment of light cycle oil and heavy gas oil using the structural contributions approach, *Catalysis Today*, 2008, 130, 446–454.
- [68] Prasad V.V.D.N Jeong K-E., Chae H.J., Kim Ch.U. and Jeong S.Y. Oxidative desulfurization of 4,6-dimethyl dibenzothiophene and light cycle oil over supported molybdenum oxide catalysts, *Catalysis Communications*, 2008, 9, 1966–1969.
- [69] Nylen U., Sassu L., Melis S., Järås S., Boutonnet M., Catalytic ring opening of naphthenic structures Part I. From laboratory catalyst screening via pilot unit testing to industrial application for upgrading LCO into a high-quality diesel-blending component, *Applied Catalysis A*, 2006, 299, 1-13.

- [70] Nylen U., Delgado J.F., Järås S., Boutonnet M., Characterization of alkylated aromatic sulphur compounds in light cycle oil from hydrotreated vacuum gas oil using GC-SCD, *Fuel Processing Technology*, 2004, 86, 223– 234.
- [71] Garcia C.L., Becchi M., Grenier-Loustalot M.F., Païlsse O., Szymanski R., Analysis of Aromatic Sulfur Compounds in Gas Oils Using GC with Sulfur Chemiluminescence Detection and High-Resolution MS, *Anal. Chem.*, 2002, 74, 3849-3857.
- [72] Choi K., Korai Y. and Mochida I. Possible ways to achieve deep HDS of Light cycle oil, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 2003, 48(2), 653.
- [73] Furimsky E. Hydroprocessing challenges in biofuels production, *Catalysis Today*, 2013, 217, 13– 56.
- [74] Chen J., Hong Yang H. and Ring Zb. HDS kinetics study of dibenzothiophenic compounds in LCO, *Catalysis Today*, 2004, 98, 227–233.
- [75] Yang H., Chen J., Fairbridge C. and Briker Y., Inhibition of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of substituted dibenzothiophenes in light cycle oil, *Fuel Processing Technology*, 2004, 85, 1415– 1429.
- [76] Laredo G. C., Saint-Martin R., Martinez M.C., Castillo J., Cano J.J., High quality diesel by hydrotreating of atmospheric gas oil/light cycle oil blends, *Fuel*, 2004, 83,1381–1389
- [77] Dukanović Z., Glišić S.B., Čobanin V.J., Nićiforović M., Georgiou C.A. and Orlović A.M. Hydrotreating of straight-run gas oil blended with FCC naphtha and light cycle oil, *Fuel Processing Technology*, 2013, 106, 160–165.
- [78] Koide R., Iwanami Y, Konishi S., Kimura N., Takahashi S., Kamata M., Baba T. Effect of basic nitrogen compounds on gas oil hydrodesulfurization and deposit formed on the catalyst, *Fuel*, 2015 153, 455–463.
- [79] R., Iwanami Y., Konishi Sh., Kimura N., Takahashi Sh., Kamata M., Baba T., Effect of basic nitrogen compounds on gas oil hydrodesulfurization and deposit formed on the catalyst, *Fuel*, 2015,153, 455–463.
- [80] Sági D., Holló A., Varga G. and Hancsók J., Co-hydrogenation of fatty acid by-products and different gas oil fractions, *Journal of Cleaner Production*, 2017, 161, 1352-1359.
- [81] Azizi N., Ali S.A., Alhooshani K., Kim T., Lee Y., Park J., Miyawaki J., Yoon S. and Mochida I. Hydrotreating of light cycle oil over NiMo and CoMo catalysts with different supports, *Fuel Processing Technology*, 2013, 109, 172–178.

- [82] Gutiérrez Al., Arandes J.M., Castaño P., Olazar M., Javier Bilbao J. Preliminary studies on fuel production through LCO hydrocracking on noble-metal supported catalysts, *Fuel*, 2012, 94, 504-515.
- [83] Ding L., Zheng Y., Yang H. and Parviz R. LCO hydrotreating with Mo-Ni and W-Ni supported on nano- and micro-sized zeolite beta, *Applied Catalysis A: General*, 2009, 353, 17–23.
- [84] Tailleux R.G. Low-emission diesel production by upgrading LCO plus SR diesel fractions, *Catalysis Today*, 2008, 130, 492–500.
- [85] Diez F. and Gates B.C. Deactivation of a Ni-Mo/γ-Al₂O₃ Catalyst: Influence of Coke on the Hydroprocessing Activity, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1990, 29, 1999-2004.
- [86] Mansir N., Teo S.W., Rashid U, Saiman M.I., Yen Ping Tan Y.P, Alsultan G.A. and Taufiq-Yap. Modified waste egg shell derived bifunctional catalyst for biodiesel production from high FFA waste cooking oil. A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82, 3645–3655.
- [87] Chhetri A.B., Watts K.C. and Islam M.R. Waste Cooking Oil as an Alternate Feedstock for Biodiesel Production *Energies*, 2008, 1, 3-18.
- [88] Kulkarni M. G. and Ajay K. Dalai A.K. Waste Cooking Oils-An Economical Source for Biodiesel: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 2901-2913.
- [89] Lam M.K., Lee K.T. and Mohamed A.R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review, *Biotechnology Advances*, 2010, 28, 500–518.
- [90] Bezergianni S., Dimitriadis A. and Karonis D., Diesel decarbonization via effective catalytic Co-hydroprocessing of residual lipids with gas–oil, *Fuel*, 2014, 136, 366–373.
- [91] César A., Werderits D.E., Saraiva G.L. and Guabiroba R.C. The potential of waste cooking oil as supply for the Brazilian biodiesel chain, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 72, 246–253.
- [92] Kumaran P., Mazlini N., Hussein I., Nazrain M. and Khairul M. Technical feasibility studies for Langkawi WCO (waste cooking oil) derived-biodiesel, *Energy*, 2011, 36, 1386-1393.
- [93] Ueki Y., Saiki S., Hoshina H. and Seko N. Biodiesel fuel production from waste cooking oil using radiation-grafted fibrous catalysts, *Radiation Physics and Chemistry*, 2018, 143, 41-46.

- [94] Chrysikou P.L., Dagonikou V., Dimitriadis A., Bezergianni S. Waste cooking oils exploitation targeting EU 2020 diesel fuel production: Environmental and economic benefits, *Journal of Cleaner Production*, 2019, 219, 566-575.
- [95] Bezergianni S., Dimitriadis A., Sfetsas Th. and Kalogianni A., Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part II: Effect of temperature on hydrocarbon composition, *Bioresource Technology*, 2010, 101, 7658–7660.
- [96] Bezergianni S. and Dimitriadis A. Temperature effect on co-hydroprocessing of heavy gas oil–waste cooking oil mixtures for hybrid diesel production, *Fuel*, 2013,103, 579–584.
- [97] Potter I.J., *Biofuel Applications in Internal Combustion Engines*, Biofuels: Policies, Standards and Technologies, World Energy Council, 2010.
- [98] Chiappero M., Do P.T.M, Crossley S., Lobban L.L., Resasco D.E. Direct conversion of triglycerides to olefins and paraffins over noble metal supported catalysts, *Fuel*, 2011, 90, 1155–1165.
- [99] Kubičková I., Kubička D., Utilization of Triglycerides and Related Feedstocks for Production of Clean Hydrocarbon Fuels and Petrochemicals: A Review. *Waste Biomass Valor*, 2010, 1, 293–308.
- [100] Dimitriadis A. and Bezergianni S., Co-hydroprocessing gas-oil with residual lipids: effect of residence time and H₂/Oil ratio, *Journal of Cleaner Production*, 2016, 131, 321-326.
- [101] A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions, United States Environmental Protection Agency, October 2002.
- [102] Solymosi P., Eller Z. and Hancsók J. Motor Fuel Purpose Hydrogenation of Used Cooking Oils, *Chemical Engineering Transactions*, 2013, 35, 1351-1356.
- [103] Rana B.S., Kumar R., Tiwari R., Kumar R., Joshi R.K., Garg M.O., Sinha A.K., Transportation fuels from co-processing of waste vegetable oil and gas oil mixtures, *Biomass and Bioenergy*, 2013, 56, 43-52.
- [104] Donnis B, Egeberg R.G, Blom P, Knudsen K.G, *Top Cat*. 2009, 52: 229-240.
- [105] Philippe M., Richard F., Hudebine D. and Brunet S. Transformation of dibenzothiophenes model molecules over CoMoP/Al₂O₃ catalyst in the presence of oxygenated compounds, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 132/133, 493–498.
- [106] Lee R.Z. and Ng F.T.T, Effect of water on HDS of DBT over a dispersed Mo catalyst using in situ generated hydrogen, *Catal. Today.*, 2006, 116, 505–511.

- [107] Bezergianni S., Kalogianni A., Dimitriadis A., Catalyst evaluation for waste cooking oil hydroprocessing, *Fuel*, 2012, 93, 638–641.
- [108] Wang H., Zhang L., Guoliang L., Rogers K., Lin H., Seers P., Ledan Th., Ng S., Zheng Y., Application of uniform design experimental method in waste cooking oil (WCO) co-hydroprocessing parameter optimization and reaction route investigation, *Fuel*, 2017, 210, 390–397.
- [109] <https://www.albemarle.com/businesses/refining-solutions/hydroprocessing-catalysts/hydrotreating>
- [110] Cunningham C. Catalysis, *Criterion Catalysts and Technologies*, 21(2), 2016.
- [111] Pinheiro A., Dupassieux N., Hudebine D., Geantet C. Impact of the Presence of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on Gas Oil Hydrotreatment: Investigation on Liquids from Biomass Cotreatment with Petroleum Cuts, *Energy Fuels*, 2011, 25 (2), 804–812
- [112] Taromi A.A., Kaliaguine S. Green diesel production via continuous hydrotreatment of triglycerides over mesostructured γ -alumina supported NiMo/CoMo catalysts, *Fuel Processing Technology*, 2018, 171, 20–30.
- [113] Yarranton H.W., Okafor J.C., Ortiz D.P., van den Berg F.G.A. Density and Refractive Index of Petroleum, Cuts, and Mixtures, *Energy Fuels*, 2015, 299, 5723-5736
- [114] Colman M., P.A. Sorichetti P.A., Romano S.D. Refractive index of biodiesel-diesel blends from effective polarizability and density, *Fuel*, 2018, 211, 130–139
- [115] Thakkar V.P, Abdo S. F., Gembicki V.A., Gehee J.F.Mc. LCO upgrading, A novel approach for greater added value and improved returns, Des Plaines, Illinois, USA, 2005
- [116] Dagonikou V., Stella Bezergianni S., Karonis D. Co-hydroprocessing of Light Cycle Oil with Waste Cooking Oil, *Materials Today: Proceedings*, 2018, 14 (1), 5, 27369-27376
- [117] Sonthalia A., Kumar N. Hydroprocessed vegetable oil as a fuel for transportation sector: A review, *Journal of the Energy Institute*, 2019, 92, 1-17
- [118] Sharafutdinov I., Stratiev D., Shishkova I., Dinkov R., Batchvarov A., Petkov P., Rudnev N., Cold flow properties and oxidation stability of blends of near zero sulfur diesel from Ural crude oil and FAME from different origin, *Fuel*, 2012, 96, 556–567.

- [119] Peng Ch., Liu B., Feng X., Du Y., Fang X. Engineering dual bed hydrocracking catalyst towards enhanced high-octane gasoline generation from light cycle oil, *Chemical Engineering Journal*, 2019, Available online 11 November 2019, 123461
- [120] Yue L., Li G., He G., Guo Y., Xu L., Fang W., Impacts of hydrogen to carbon ratio (H/C) on fundamental properties and supercritical cracking performance of hydrocarbon fuels, *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283, 1216–1223.
- [121] He Zh., Wang X., Gao Sh., Xiao T. Effect of reaction variables on CO methanation process over NiO–La₂O₃–MgO/Al₂O₃ catalyst for coal to synthetic natural gas, *Applied Petrochemical Research*, 2015, 5, 413-417.
- [122] S., Dimitriadis A., Kikhtyanin O., Kubička D. Refinery co-processing of renewable feeds, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, 68, 29-64.
- [123] Ameen M., Azizan M. T., Yusup S. , Ramli A., Yasir M. Catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides: An approach to clean diesel fuel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 80, 1072–1088.
- [124] Morris D. Argyle M.D., Bartholomew C.H. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review, *Catalysts*, 2015, 5, 145-269.
- [125] Vogelaar B.M, Eijssbouts S., Bergwerff J.A., Heiszwolf J.J., Hydroprocessing catalyst deactivation in commercial practice, *Catalysis Today*, 2010, 154, 256–263.
- [126] Rodríguez E., Félix G., Ancheyta J., Trejo F. Modeling of hydrotreating catalyst deactivation for heavy oil hydrocarbons, *Fuel*, 2018, 225, 118–133.
- [127] Kohli K., Prajapati R., Maity S.K., Sau M., Garg M.O. Deactivation of hydrotreating catalyst by metals in resin and asphaltene parts of heavy oil and residues, *Fuel*, 2016, 175, 264–273.
- [128] Wang H., Zhang L., Guoliang L., Rogers K., Lin H., Seers P., Ledan Th., Siau Ng S., Zheng Y. Application of uniform design experimental method in waste cooking oil (WCO) co-hydroprocessing parameter optimization and reaction route investigation, *Fuel*, 2017, 210, 390–397.
- [129] Dagonikou V., Bezergianni S., Karonis D. LCO Upgrading via Distillation and Hydroprocessing Technology, *Energy Fuels*, 2019, 33 (2), 1023-1028.
- [130] Abelairas M.L, Oliviera L.P. and Verstraete J.J. Application of Monte Carlo techniques to LCO gas oil hydrotreating: Molecular reconstruction and kinetic modelling, *Catalysis Today*, 2016, 271, 188–198.
- [131] Caeiro G., Magnoux P., Ayrault P., Lopes J.M., Ribeiro F.R., Deactivating effect of coke and basic nitrogen compounds during the methylcyclohexane

- transformation over H-MFI zeolite, *Chemical Engineering Journal*, 2006, 120, 43–54.
- [132] Oh Y., Shin J., Noh H., Kim Ch. , Kim Y-S., Lee Y-K., Lee J-K. Selective hydrotreating and hydrocracking of FCC light cycle oil into high value light aromatic hydrocarbons, *Applied Catalysis A, General*, 2019, 577, 86–98.
- [133] Varga Z., Hancsó J., Nagy G., Kalló D. Hydrotreating of gasoils on bimetallic catalysts" effect of the composition of the feeds, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2005, 158.
- [134] Cooper B.H., Donnis B.B.L. Aromatic saturation of distillates: an overview, *Applied Catalysis A: General*, 1996, 137, 203-223
- [135] Han W.Q., Yao C.D. Research on high cetane and high octane number fuels and the mechanism for their common oxidation and auto-ignition, *Fuel*, 2015, 150, 29-40.
- [136] Alotaibi F.M, González-Cortésb S., Alotibi M.F., Xiao T., Al-Megren H., Yang G., Edwards P.P. Enhancing the production of light olefins from heavy crude oils: Turning challenges into opportunities, *Catalysis Today*, 2018, 317, 86–98.
- [137] Dang Y., Yao Y., Liu Y., Wei B., Feng X., Chen X., Yang Y. Diffusion properties of aromatic hydrocarbons in mesoporous alumina: A molecular dynamics study, 2019, *Chemical Engineering Science*, 2019, 204, 110–117.
- [138] Papavinasam S., *Oil and Gas Industry Network, Corrosion Control in the Oil and Gas Industry*, 2014.
- [139] Koriakin A., Ponvel K.M., Lee C.H. Denitrogenation of raw diesel fuel by lithium-modified mesoporous silica, *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162, 649–655.
- [140] Santana R.C., Do P.T, Santikunaporn M., Alvarez W.E., Taylor J.D., Sughrue E.L., Resasco D.E. Evaluation of different reaction strategies for the improvement of cetane number in diesel fuels, *Fuel*, 2006, 85, 643–656.
- [141] Chibiryaev A.M., Kozhevnikov I.V., Martyanov O.N. Transformation of petroleum asphaltene in supercritical alcohols – a tool to change H/C ratio and remove S and N atoms from refined products, *Catalysis Today*, 2019, 329, 177-186.
- [142] Ebrahiminejad M., Karimzadeh R. Hydrocracking and hydrodesulfurization of diesel over zeolite beta-containing NiMo supported on activated red mud, *Advanced Powder Technology*, 2019, 30, 1450–1461

- [143] Bencheikh K., Atabani A.E., Shobana A., Mohammed M.N., Uğuz G., Arpa O., Kumar G., Ayanoğlu A., Bokhari A. Fuels properties, characterizations and engine and emission performance analyses of ternary waste cooking oil biodiesel–diesel–propanol blends, *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2019, 35, 321–334
- [144] Gülüm M., Bilgin A. Density, flash point and heating value variations of corn oil biodiesel–diesel fuel blends, *Fuel Processing Technology*, 2015, 134, 456–464.
- [145] Ogawa T., Okada M. Influence of properties and composition of Diesel fuels on particulate emissions. Part I. The step I Fuels on the Diesel WG of JCAP, *R&D Review of Toyota CRDL*, 38 (4), 2003.
- [146] Jęczmionek Ł., Porzycka-Semczuk K. Hydrodeoxygenation, decarboxylation and decarbonylation reactions while co-processing vegetable oils over NiMo hydrotreatment catalyst. Part II: Thermal effects – Experimental results, *Fuel*, 2014, 128, 296–301

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.

Πίνακας Α. 1. Ανάλυση Αέριου Προϊόντος Υδρογονοεπεξεργασίας LCO

Περιεκτικότητα (% m/m)	LCO 340 °C	LCO 360 °C	LCO 380 °C
Υδρογόνο	98.69	97.78	97.75
Μεθάνιο	0.17	0.40	0.71
Αιθάνιο	0.11	0.22	0.38
Αιθυλένιο	0.00	0.00	0.00
Προπάνιο	0.08	0.12	0.17
Προπυλένιο	0.00	0.00	0.00
Ισο-βουτάνιο	0.02	0.02	0.02
Κανονικό βουτάνιο	0.03	0.04	0.05
1-Βουτένιο	0.00	0.00	0.00
Ισο-βουτυλένιο	0.00	0.00	0.00
Trans-2-βουτένιο	0.00	0.00	0.00
Cis-2-βουτένιο	0.00	0.00	0.00
Ισο-πεντάνιο	0.02	0.02	0.02
Κανονικό πεντάνιο	0.01	0.01	0.01
C5+	0.03	0.03	0.04
C6+	0.05	0.03	0.04
Διοξείδιο του άνθρακα	0.00	0.00	0.00
Μονοξείδιο του άνθρακα	0.00	0.00	0.00
Οξυγόνο	0.00	0.00	0.00
Άζωτο	0.00	0.41	0.00
Υδρόθειο	0.80	0.93	0.80
Σύνολο	100.00	100.00	100.00

Πίνακας Α. 2. Ανάλυση Αέριου Προϊόντος Υδρογονοεπεξεργασίας LCO_cut

Περιεκτικότητα (% m/m)	LCO_cut 340 °C	LCO_cut 360 °C	LCO_cut 380 °C
Υδρογόνο	99.58	94.20	97.76
Μεθάνιο	0.06	0.23	0.79
Αιθάνιο	0.05	0.16	0.43
Αιθυλένιο	0.00	0.00	0.00
Προπάνιο	0.04	0.10	0.23
Προπυλένιο	0.00	0.00	0.00
Ισο-βουτάνιο	0.00	0.01	0.03
Κανονικό βουτάνιο	0.01	0.03	0.06
1-Βουτένιο	0.00	0.00	0.00
Ισο-βουτυλένιο	0.00	0.00	0.00
Trans-2-βουτένιο	0.00	0.00	0.00
Cis-2-βουτένιο	0.00	0.00	0.00
Ισο-πεντάνιο	0.00	0.00	0.00
Κανονικό πεντάνιο	0.00	0.01	0.01
C5+	0.03	0.02	0.05
C6+	0.04	0.03	0.04
Διοξείδιο του άνθρακα	0.00	0.00	0.00
Μονοξείδιο του άνθρακα	0.00	0.00	0.00
Οξυγόνο	0.00	1.00	0.00
Άζωτο	0.00	4.10	0.34
Υδρόθειο	0.19	0.11	0.25
Σύνολο	100.00	100.00	100.00

Πίνακας Α. 3. Ανάλυση Αέριου Προϊόντος Συν-υδρογονοεπεξεργασίας LCO/WCO

Περιεκτικότητα (% m/m)	LCO/WCO	LCO/WCO	LCO/WCO
	340 °C	360 °C	380 °C
Υδρογόνο	97.60	96.97	96.17
Μεθάνιο	0.33	0.76	1.33
Αιθάνιο	0.06	0.15	0.36
Αιθυλένιο	0.00	0.00	0.00
Προπάνιο	0.58	0.57	0.71
Προπυλένιο	0.00	0.00	0.00
Ισο-βουτάνιο	0.01	0.01	0.02
Κανονικό βουτάνιο	0.01	0.02	0.04
1-Βουτένιο	0.00	0.00	0.00
Ισο-βουτυλένιο	0.00	0.00	0.00
Trans-2-βουτένιο	0.00	0.00	0.00
Cis-2-βουτένιο	0.00	0.00	0.00
Ισο-πεντάνιο	0.01	0.01	0.02
Κανονικό πεντάνιο	0.00	0.01	0.01
C5+	0.03	0.02	0.02
C6+	0.04	0.02	0.02
Διοξείδιο του άνθρακα	0.12	0.08	0.07
Μονοξείδιο του άνθρακα	0.30	0.29	0.29
Οξυγόνο	0.00	0.00	0.00
Άζωτο	0.34	0.45	0.26
Υδρόθειο	0.56	0.65	0.69
Σύνολο	100.00	100.00	100.00

Πίνακας Α. 4. Ανάλυση Αέριου Προϊόντος Συν-υδρογονοεπεξεργασίας

LCO_cut/WCO

Περιεκτικότητα (% m/m)	LCO_cut/WCO	LCO_cut/WCO	LCO_cut/WCO
	340 °C	360 °C	380 °C
Υδρογόνο	96.63	96.32	95.68
Μεθάνιο	0.70	1.14	1.53
Αιθάνιο	0.19	0.28	0.48
Αιθυλένιο	0.00	0.00	0.00
Προπάνιο	0.89	0.88	0.98
Προπυλένιο	0.00	0.00	0.00
Ισο-βουτάνιο	0.02	0.03	0.03
Κανονικό βουτάνιο	0.04	0.05	0.08
1-Βουτένιο	0.00	0.00	0.00
Ισο-βουτυλένιο	0.00	0.00	0.00
Trans-2-βουτένιο	0.00	0.00	0.00
Cis-2-βουτένιο	0.00	0.00	0.00
Ισο-πεντάνιο	0.01	0.01	0.02
Κανονικό πεντάνιο	0.01	0.01	0.02
C5+	0.00	0.00	0.00
C6+	0.00	0.04	0.00
Διοξείδιο του άνθρακα	0.29	0.24	0.18
Μονοξείδιο του άνθρακα	0.35	0.35	0.34
Οξυγόνο	0.03	0.02	0.01
Άζωτο	0.24	0.14	0.10
Υδρόθειο	0.59	0.49	0.55
Σύνολο	100.00	100.00	100.00

Πίνακας Α. 5. Ανάλυση Αέριου Προϊόντος Υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil

Περιεκτικότητα (% m/m)	Gasoil 340 °C	Gasoil 360 °C	Gasoil 380 °C
Υδρογόνο	98.23	98.29	97.84
Μεθάνιο	0.13	0.24	0.41
Αιθάνιο	0.11	0.18	0.27
Αιθυλένιο	0.00	0.00	0.00
Προπάνιο	0.17	0.24	0.32
Προπυλένιο	0.00	0.00	0.00
Ισο-βουτάνιο	0.07	0.10	0.11
Κανονικό βουτάνιο	0.11	0.15	0.18
1-Βουτένιο	0.00	0.00	0.00
Ισο-βουτυλένιο	0.00	0.00	0.00
Trans-2-βουτένιο	0.00	0.00	0.00
Cis-2-βουτένιο	0.00	0.00	0.00
Ισο-πεντάνιο	0.04	0.06	0.07
Κανονικό πεντάνιο	0.03	0.04	0.05
C5+	0.05	0.05	0.06
C6+	0.42	0.06	0.08
Διοξείδιο του άνθρακα	0.00	0.00	0.00
Μονοξείδιο του άνθρακα	0.00	0.00	0.00
Οξυγόνο	0.00	0.00	0.00
Άζωτο	0.00	0.00	0.00
Υδρόθειο	0.65	0.59	0.60
Σύνολο	100.00	100.00	100.00

Πίνακας Α. 6. Ανάλυση Αέριου Προϊόντος Συν-υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil/
LCO_cut

Περιεκτικότητα (% m/m)	Gasoil/ LCO_cut 340 °C	Gasoil/ LCO_cut 360 °C	Gasoil/ LCO_cut 380 °C
Υδρογόνο	99.23	98.73	98.19
Μεθάνιο	0.06	0.18	0.41
Αιθάνιο	0.04	0.12	0.25
Αιθυλένιο	0.00	0.00	0.00
Προπάνιο	0.07	0.14	0.25
Προπυλένιο	0.00	0.00	0.00
Ισο-βουτάνιο	0.01	0.03	0.06
Κανονικό βουτάνιο	0.04	0.08	0.13
1-Βουτένιο	0.00	0.00	0.00
Ισο-βουτυλένιο	0.00	0.00	0.00
Trans-2-βουτένιο	0.00	0.00	0.00
Cis-2-βουτένιο	0.00	0.00	0.00
Ισο-πεντάνιο	0.01	0.02	0.00
Κανονικό πεντάνιο	0.01	0.02	0.04
C5+	0.02	0.03	0.08
C6+	0.05	0.07	0.05
Διοξείδιο του άνθρακα	0.00	0.00	0.00
Μονοξείδιο του άνθρακα	0.00	0.00	0.00
Οξυγόνο	0.00	0.00	0.00
Άζωτο	0.00	0.00	0.00
Υδρόθειο	0.45	0.57	0.55
Σύνολο	100.00	100.00	100.00

Πίνακας Α. 7.Ανάλυση Αέριου Προϊόντος Συν-υδρογονοεπεξεργασίας Gasoil/
LCO_cut/WCO

Περιεκτικότητα (% m/m)	Gasoil/	Gasoil/	Gasoil/
	LCO_cut/WCO 340 °C	LCO_cut/WCO 360 °C	LCO_cut/WCO 380 °C
Υδρογόνο	98.69	98.31	98.05
Μεθάνιο	0.21	0.47	0.81
Αιθάνιο	0.04	0.10	0.19
Αιθυλένιο	0.00	0.00	0.00
Προπάνιο	0.31	0.34	0.29
Προπυλένιο	0.00	0.00	0.00
Ισο-βουτάνιο	0.01	0.03	0.04
Κανονικό βουτάνιο	0.03	0.07	0.07
1-Βουτένιο	0.00	0.00	0.00
Ισο-βουτυλένιο	0.00	0.00	0.00
Trans-2-βουτένιο	0.00	0.00	0.00
Cis-2-βουτένιο	0.00	0.00	0.00
Ισο-πεντάνιο	0.00	0.00	0.00
Κανονικό πεντάνιο	0.01	0.02	0.03
C5+	0.02	0.04	0.07
C6+	0.04	0.03	0.04
Διοξείδιο του άνθρακα	0.06	0.05	0.03
Μονοξείδιο του άνθρακα	0.16	0.15	0.13
Οξυγόνο	0.00	0.00	0.00
Άζωτο	0.00	0.00	0.00
Υδρόθειο	0.43	0.40	0.24
Σύνολο	100.00	100.00	100.00