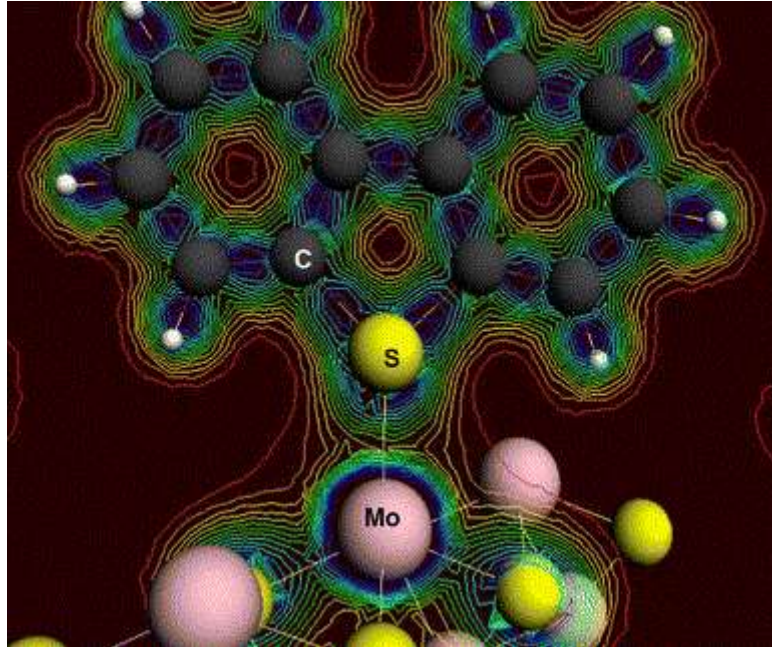




Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο  
Σχολή Χημικών Μηχανικών  
Τομέας ΙΙ  
Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών



**Καταλυτική Υδρογονοεπεξεργασία Μιγμάτων  
Heavy Coker Gasoil – Vacuum Gasoil –Unconverted Oil**

---

**Διπλωματική Εργασία**  
του Πανόπουλου Κωνσταντίνου

Επιβλέπων καθηγητής  
Παπαγιαννάκος Νικόλαος

Αθήνα  
Ιούνιος 2015

# Περίληψη

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η καταλυτική υδρογονοκατεργασία μιγμάτων Heavy Coker Gasoil (HCGO), Vacuum Gasoil(VGO) και Unconverted Oil (UCO). Σκοπός της ήταν η μελέτη της επίδρασης της προσθήκης UCO στην υδρογονοαποθείωση, στην κατανάλωση υδρογόνου και στην αποδραστικοποίηση του καταλύτη υδρογονοεπεξεργασίας. Για αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκε μελέτη της υδρογονοεπεξεργασίας VGO, μίγματος 90% w/w VGO – 10% w/w UCO, μίγματος 25% w/w HCGO - 75% w/w VGO, μίγματος 25% w/w HCGO - 65% w/w VGO - UCO 10% w/w και μίγματος 25% w/w HCGO - 55% w/w VGO - 20% w/w UCO. Τα πειράματα έγιναν σε αντιδραστήρα σταθερής καταλυτικής κλίνης εργαστηριακής κλίμακας ο οποίος ήταν φορτωμένος με καταλύτη NiMo σε  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Για κάθε τροφοδοσία έγιναν πειράματα σε διαφορετική θερμοκρασία (360 °C, 370 °C, 380 °C), διαφορετική πίεση (30, 40 και 50 barg), διαφορετική παροχή υγρού (28, 40 και 52 g/hr) και διαφορετική παροχή υδρογόνου εισόδου (13, 20 και 28 NL/hr). Μετρήθηκε η κατανάλωση υδρογόνου καθώς και η συγκέντρωση θείου του προϊόντος κάθε πειραματικής ημέρας

Από την μελέτη των πειραματικών δεδομένων προέκυψε ότι η προσθήκη UCO στα μίγματα HCGO – VGO δεν είχε κάποια επίδραση στην κινητική της αποθείωσης, με την φαινόμενη τάξη και την φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης να μην ακολουθούν κάποια συγκεκριμένη τάση με την προσθήκη UCO. Μία ικανοποιητική μέση φαινόμενη τάξη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για τις τρεις τροφοδοσίες 25% w/w HCGO - 75% w/w VGO, 25% w/w HCGO - 65% w/w VGO - 10% w/w UCO και 25% w/w HCGO - 55% w/w VGO - 20% w/w UCO είναι  $n = 1.6$  και η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης είναι σταθερή και για τις τρεις τροφοδοσίες και ίση με  $E_a = 123 \text{ kJ/mol}$ . Ο ρυθμός αποδραστικοποίησης του καταλύτη αυξήθηκε όσο αυξανόταν η περιεκτικότητα του UCO στην τροφοδοσία όντας 0.46 % / πειραματική ημέρα για σύσταση UCO 0% w/w και 0.80%/ πειραματική ημέρα για σύσταση UCO 20% w/w με γραμμική αύξηση. Η μέγιστη κατανάλωση υδρογόνου μειώθηκε γραμμικά από 88 NL/kg για 0% w/w UCO στην τροφοδοσία σε 57 NL/kg για 20% w/w UCO.

Η προσθήκη UCO σε καθαρό VGO είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της τάξης της αντίδρασης από 1.43 σε 2.03 και της ενέργειας ενεργοποίησης από 106 kJ/mol σε 117 kJ/mol. Επίσης, παρατηρήθηκε μείωση της μέγιστης κατανάλωσης υδρογόνου από 42 NL/kg για καθαρό VGO σε 17 NL/kg για σύσταση 10% w/w UCO. Η εξαγωγή κάποιου συμπεράσματος για την επίδραση της προσθήκης UCO σε καθαρό VGO, στην αποδραστικοποίηση του καταλύτη δεν ήταν δυνατή.

Λέξεις κλειδιά: Βαρύ gasoil εξανθράκωσης, Απόσταγμα κενού, Υδρογονοεπεξεργασία, Υδρογονοαποθείωση, Κατανάλωση Υδρογόνου, Αποδραστικοποίηση καταλύτη.

## Abstract

The subject of the present diploma thesis is the catalytic hydrotreatment of Heavy Coker Gasoil (HCGO), Vacuum Gasoil (VGO) and Unconverted Oil (UCO) mixtures. Its aim was to study the effect of UCO addition, on the hydrodesulfurization, on the hydrogen consumption and on the deactivation of the catalyst. For this purpose, a study was conducted on the hydrotreatment of VGO, of a 90% w/w VGO – 10% w/w UCO mixture, of a 25% w/w HCGO - 75% w/w VGO mixture, of a 25% w/w HCGO - 65% w/w VGO - 10% w/w UCO mixture and of a 25% w/w HCGO - 55% w/w VGO - 20% w/w UCO mixture. The experiments were conducted at a fixed bed-laboratory scale catalytic reactor who was loaded with a NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. Experiments were conducted for each feed at different temperature (360 °C, 370 °C, 380 °C), different pressure (30 barg, 40 barg, 50 barg), different liquid feed (28 g/hr, 40 g/hr, 52 g/hr) and different hydrogen inlet feed (13 NL/hr, 20 NL/hr, 28 NL/hr). The hydrogen consumption and the sulfur concentration of the products was measured for all experimental days.

From the study of the experimental data, it was concluded that the addition of UCO in HCGO – VGO mixtures had no effect on the kinetics of hydrodesulfurization, with the apparent reaction order and the apparent activation energy, not following a specific trend with the addition of UCO. A satisfying apparent reaction order which can be used for three feeds, 25% w/w HCGO - 75% w/w VGO, 25% w/w HCGO - 65% w/w VGO - 10% w/w UCO and 25% w/w HCGO - 55% w/w VGO - 20% w/w UCO, is  $n = 1.6$  and the apparent activation energy for all three feeds equal to  $E_a = 123$  kJ/mol. The deactivation rate of the catalyst was increasing as the UCO content in the feed increased, being 0.46 % per experimental day for a composition of 0% w/w UCO and 0.80% per experimental day for a composition of 20% w/w UCO with a linear increase. The maximum hydrogen consumption was linearly reduced from 88 NL/kg for a composition of 0% w/w UCO to 57 NL/kg for a composition of 20% w/w UCO.

The addition of UCO in pure VGO resulted in an increase of the reaction order from 1.43 to 2.03 and in an increase of the activation energy from 106 kJ/mol to 117 kJ/mol. Also, a reduction in the maximum hydrogen consumption was observed from 42 NL/kg for pure VGO to 17 NL/kg for a composition of 10% w/w UCO. The drawing of any conclusion on the effect of the addition of UCO in pure VGO, to the catalyst deactivation rate wasn't possible.

Keywords: Heavy Coker Gasoil, Vacuum Gasoil, Unconverted Oil, Hydrotreatment, Hydrodesulfurization, Hydrogen Consumption, Catalyst deactivation

## Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1. Ξηρή γραμμομοριακή σύσταση αερίου αεριοποιητή [1].	5
Πίνακας 2. Ιδιότητες HCGO προερχόμενο από ευέλικτη εξανθράκωση υπολείμματος κενού Arabian Heavy [6].	5
Πίνακας 3. Σύσταση HCGO ευέλικτης εξανθράκωσης σε διάφορες ομάδες ενώσεων και συγκέντρωσή τους σε θείο και άζωτο.	5
Πίνακας 4. Σύσταση αποσταγμάτων κενού σε κορεσμένες ενώσεις και αρωματικά [12].	14
Πίνακας 5. Θερμοκρασίες απόληξης 10% και 90% v/v VGO όπως βρέθηκαν στην βιβλιογραφία [13],[14],[15],[16].	14
Πίνακας 6. Ενδεικτικές συγκεντρώσεις VGO σε άζωτο και θείο όπως βρέθηκαν στην βιβλιογραφία [13],[15],[16].	15
Πίνακας 7. Συνθήκες πειραμάτων ενός κύκλου.	43
Πίνακας 8. Μέσες τιμές λειτουργικών συνθηκών πρώτου κύκλου.	45
Πίνακας 9. Μέσες τιμές λειτουργικών συνθηκών δεύτερου κύκλου.	45
Πίνακας 10. Μέσες τιμές λειτουργικών συνθηκών τρίτου κύκλου.	45
Πίνακας 11. Μέσες τιμές λειτουργικών συνθηκών τέταρτου κύκλου.	46
Πίνακας 12. Μέσες τιμές λειτουργικών συνθηκών αναφορών.	46
Πίνακας 13. Μέσες τιμές λειτουργικών συνθηκών δοκιμαστικού κύκλου VGO.	46
Πίνακας 14. Πειραματικές συνθήκες και συγκεντρώσεις τροφοδοσίας και προϊόντων πειραμάτων προσδιορισμού κινητικής τροφοδοσίας αναφοράς.	57
Πίνακας 15. Κινητικές παράμετροι αποθείωσης τροφοδοσίας αναφοράς.	57
Πίνακας 16. Πειραματικές συνθήκες, συγκεντρώσεις τροφοδοσίας και προϊόντος για το πείραμα αναφοράς στην αρχή του πρώτου κύκλου.	58
Πίνακας 17. Κινητικές παράμετροι τροφοδοσίας αναφοράς στην αρχή του πρώτου κύκλου.	58
Πίνακας 18. Δεδομένα εισαγωγής κώδικα υπολογισμού δραστηκότητας και δραστηκότητα καταλύτη για την κάθε πειραματική ημέρα αναφοράς.	59
Πίνακας 19. Δεδομένα εισαγωγής κώδικα εύρεσης κινητικών παραμέτρων τροφοδοσίας πρώτου κύκλου.	60
Πίνακας 20. Κινητικές παράμετροι τροφοδοσίας πρώτου κύκλου.	60
Πίνακας 21. Δεδομένα εισαγωγής κώδικα εύρεσης κινητικών παραμέτρων τροφοδοσίας δεύτερου κύκλου.	63
Πίνακας 22. Κινητικές παράμετροι τροφοδοσίας δεύτερου κύκλου.	63
Πίνακας 23. Δεδομένα εισαγωγής κώδικα εύρεσης κινητικών παραμέτρων τροφοδοσίας τρίτου κύκλου.	67
Πίνακας 24. Κινητικές παράμετροι τροφοδοσίας τρίτου κύκλου.	67
Πίνακας 25. Δεδομένα εισαγωγής κώδικα εύρεσης κινητικών παραμέτρων τροφοδοσίας τέταρτου κύκλου.	71
Πίνακας 26. Κινητικές παράμετροι τροφοδοσίας τέταρτου κύκλου.	71
Πίνακας 27. Δεδομένα εισαγωγής κώδικα εύρεσης κινητικών παραμέτρων τροφοδοσίας δοκιμαστικού κύκλου VGO.	73
Πίνακας 28. Κινητικές παράμετροι τροφοδοσίας δοκιμαστικού κύκλου.	74
Πίνακας 29. Αποτελέσματα προσαρμογής κινητικής αποθείωσης για σταθερή τάξη 1.6 για κάθε κύκλο.	75
Πίνακας 30. Δεδομένα εισαγωγής κώδικα εύρεσης κινητικών παραμέτρων υδρογόνωσης για τον πρώτο κύκλο.	76
Πίνακας 31. Κινητικές παράμετροι υδρογόνωσης τροφοδοσίας πρώτου κύκλου.	77

Πίνακας 32. Δεδομένα εισαγωγής κώδικα εύρεσης κινητικών παραμέτρων υδρογόνωσης για τον δεύτερο κύκλο.....	77
Πίνακας 33. Κινητικές παράμετροι υδρογόνωσης τροφοδοσίας δεύτερου κύκλου.....	78
Πίνακας 34. Δεδομένα εισαγωγής κώδικα εύρεσης κινητικών παραμέτρων υδρογόνωσης για τον τρίτο κύκλο.....	78
Πίνακας 35. Κινητικές παράμετροι υδρογόνωσης τροφοδοσίας τρίτου κύκλου.....	78
Πίνακας 36. Κινητικές παράμετροι υδρογόνωσης τροφοδοσίας τρίτου κύκλου με απόρριψη ενός πειράματος.....	79
Πίνακας 37. Δεδομένα εισαγωγής κώδικα εύρεσης κινητικών παραμέτρων υδρογόνωσης για τον τέταρτο κύκλο.....	80
Πίνακας 38. Κινητικές παράμετροι υδρογόνωσης τροφοδοσίας τέταρτου κύκλου.....	80
Πίνακας 39. Κινητικές παράμετροι υδρογόνωσης τροφοδοσίας τέταρτου κύκλου με απόρριψη ενός πειράματος.....	81
Πίνακας 40. Δεδομένα εισαγωγής κώδικα εύρεσης κινητικών παραμέτρων υδρογόνωσης για τον τέταρτο κύκλο.....	82
Πίνακας 41. Κινητικές παράμετροι υδρογόνωσης τροφοδοσίας δοκιμαστικού κύκλου.....	82
Πίνακας 42. Κινητικές παράμετροι αποθείωσης τριών πρώτων πειραματικών κύκλων.....	85
Πίνακας 43. Μέγιστη κατανάλωση υδρογόνου για κάθε τροφοδοσία.....	87
Πίνακας 44. Πρωτογενείς μετρήσεις συγκέντρωσης θείου κύκλου VGO.....	93
Πίνακας 45. Πρωτογενείς μετρήσεις συγκέντρωσης θείου κύκλου 25% w/w HCGO - 75% w/w VGO.....	94
Πίνακας 46. Πρωτογενείς μετρήσεις συγκέντρωσης θείου κύκλου 25% w/w HCGO - 65% w/w VGO - 10% w/w UCO.....	95
Πίνακας 47. Πρωτογενείς μετρήσεις συγκέντρωσης θείου κύκλου 25% w/w HCGO - 55 % w/w VGO - 20% w/w UCO.....	96
Πίνακας 48. Πρωτογενείς μετρήσεις συγκέντρωσης θείου κύκλου 90% w/w VGO - 10% w/w UCO.....	97
Πίνακας 49. Πρωτογενείς μετρήσεις συγκέντρωσης θείου αναφορών 25% w/w HCGO - w/w 75% DIESEL AUTO.....	98
Πίνακας 50. Πρωτογενείς μετρήσεις συγκέντρωσης θείου δειγμάτων τροφοδοσιών.....	99
Πίνακας 51. Ιδιότητες Unconverted Oil.....	100
Πίνακας 52. Αναλύσεις προϊόντων για κάθε πειραματική ημέρα.....	100
Πίνακας 53. Αναλύσεις προϊόντων για κάθε πειραματική ημέρα.....	100
Πίνακας 54. Αναλύσεις προϊόντων για κάθε πειραματική ημέρα.....	100

## Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1. Διάγραμμα ισοτιμίας συγκεντρώσεων προϊόντων πειράματος αναφοράς προηγούμενης διπλωματικής.....	57
Διάγραμμα 2. Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της ωριαίας κατά βάρος καταλύτη ταχύτητας χώρου.....	61
Διάγραμμα 3. Μεταβολή της συγκέντρωσης εξόδου θείου συναρτήσει της θερμοκρασίας. ..	61
Διάγραμμα 4. Μεταβολή της συγκέντρωσης εξόδου θείου συναρτήσει της ολικής πίεσης. ....	62
Διάγραμμα 5. Μεταβολή συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της παροχής υδρογόνου στην είσοδο.....	62
Διάγραμμα 6. Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της ωριαίας κατά βάρος καταλύτη ταχύτητας χώρου.....	64
Διάγραμμα 7. Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	64

Διάγραμμα 8. Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της ολικής πίεσης.	65
Διάγραμμα 9. Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει παροχής υδρογόνου στην είσοδο.	65
Διάγραμμα 10. Μεταβολή της μέσης απόκλισης από τα πειραματικά δεδομένα συναρτήσει της ημερήσιας πτώσης δραστηκότητας.	66
Διάγραμμα 11. Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της ωριαίας κατά βάρος καταλύτη ταχύτητας χώρου.	68
Διάγραμμα 12. Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της θερμοκρασίας του καταλύτη.	69
Διάγραμμα 13. Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της ολικής πίεσης.	69
Διάγραμμα 14. Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της παροχής υδρογόνου στην είσοδο.	70
Διάγραμμα 15. Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της ωριαίας κατά βάρος καταλύτη ταχύτητας χώρου.	72
Διάγραμμα 16. Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της θερμοκρασίας.	72
Διάγραμμα 17. Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της παροχής υδρογόνου στην είσοδο.	73
Διάγραμμα 18. Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της ωριαίας κατά βάρος καταλύτη ταχύτητας χώρου.	74
Διάγραμμα 19. Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της θερμοκρασίας.	74
Διάγραμμα 20. Μεταβολή της κατανάλωσης υδρογόνου συναρτήσει της κατά βάρος καταλύτη ωριαία ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα.	77
Διάγραμμα 21. Μεταβολή της κατανάλωσης υδρογόνου συναρτήσει της κατά βάρος καταλύτη ωριαία ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα.	78
Διάγραμμα 22. Μεταβολή της κατανάλωσης υδρογόνου συναρτήσει της κατά βάρος καταλύτη ωριαία ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα.	79
Διάγραμμα 23. Μεταβολή της κατανάλωσης υδρογόνου συναρτήσει της κατά βάρος καταλύτη ωριαία ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα μετά την απόρριψη ενός πειράματος.	80
Διάγραμμα 24. Μεταβολή της κατανάλωσης υδρογόνου συναρτήσει της κατά βάρος καταλύτη ωριαία ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα.	81
Διάγραμμα 25. Μεταβολή της κατανάλωσης υδρογόνου συναρτήσει της κατά βάρος καταλύτη ωριαία ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα μετά την απόρριψη ενός πειράματος.	82
Διάγραμμα 26. Μεταβολή της κατανάλωσης υδρογόνου συναρτήσει της κατά βάρος καταλύτη ωριαία ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα.	83
Διάγραμμα 27. Μέγιστη κατανάλωση υδρογόνου σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα μιας τροφοδοσίας HCGO - VGO σε UCO.	83
Διάγραμμα 28. Ρυθμός αποδραστικοποίησης καταλύτη συναρτήσει του %w/w ποσοστού του UCO στην τροφοδοσία.	84
Διάγραμμα 29. Πτώση πίεσης στην καταλυτική κλίνη συναρτήσει του % w/w ποσοστού UCO στην τροφοδοσία.	85

## Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1. Περιεκτικότητα αργού σε διάφορα κλάσματα και αντίστοιχη ζήτηση αγοράς [4].	1
Εικόνα 2. Τυπικό διάγραμμα ροής μονάδας ευέλικτης εξανθράκωσης [6].	3
Εικόνα 3. Υποθετικές δομές κορεσμένων ενώσεων HCGO ευέλικτης εξανθράκωσης [7].	6
Εικόνα 4. Υποθετικές δομές μονοαρωματικών ενός HCGO ευέλικτης εξανθράκωσης [7].	6

Εικόνα 5. Υποθετικές δομές διαρωματικών ενός HCGO ευέλικτης εξανθράκωσης [7].	6
Εικόνα 6. Υποθετικές δομές τριαρωματικών και τετραρωματικών ενός HCGO ευέλικτης εξανθράκωσης [7].	7
Εικόνα 7. Υποθετικές δομές πολικών ενώσεων I ενός HCGO ευέλικτης εξανθράκωσης [7].	7
Εικόνα 8. Υποθετικές πολικές ενώσεις II ενός HCGO ευέλικτης εξανθράκωσης [7].	8
Εικόνα 9. Τυπικό διάγραμμα διεργασίας υδρογονοπυρόλυσης ενός σταδίου με ανακύκλωση [3].	9
Εικόνα 10. Τυπικό διάγραμμα ροής μονάδας υδρογονοκατεργασίας δύο σταδίων [8].	10
Εικόνα 11. Χαρακτηριστικές δομές HPNAs σε ένα UCO [10].	11
Εικόνα 12. Ενδεικτικό διάγραμμα ροής μονάδας απόσταξης υπό κενό [11].	13
Εικόνα 13. Τυπικό διάγραμμα ροής μονάδας υδρογονοεπεξεργασίας [3].	16
Εικόνα 14. Αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης μερκαπτανών, σουλφιδίων και δισουλφιδίων [3].	17
Εικόνα 15. Αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης θειοφαινίων, βενζοθειοφαινίων και διβενζοθειοφαινίων [3].	18
Εικόνα 16. Μηχανισμοί απομάκρυνσης θείου σε ένα διβενζοθειοφαινίο [19].	19
Εικόνα 17. Μεταβολή της σταθεράς ισορροπίας της μεθανοθειόλης (A), του θειοφαινίου (B) και του διβενζοθειοφαινίου (C) συναρτήσει της θερμοκρασίας [18].	19
Εικόνα 18. Διαγράμματα ισορροπίας αντίδρασης υδρογόνωσης διβενζοθειοφαινίου και υποκατεστημένου διβενζοθειοφαινίου [19].	20
Εικόνα 19. Αντιδράσεις απαζώτωσης, αμίνης, πυρόλης, πυριδίνης και κινολίνης [3].	21
Εικόνα 20. Ενδεικτικές αντιδράσεις αποξυγόνωσης οργανικών ενώσεων [3].	22
Εικόνα 21. Τυπική αντίδραση υδρογόνωσης αρωματικής ένωσης.	22
Εικόνα 22. Αντίδραση απομάκρυνσης μετάλλων κατά την υδρογονοεπεξεργασία [3].	23
Εικόνα 23. Αντίδραση απομάκρυνσης αλογόνων κατά την υδρογονοεπεξεργασία [3].	23
Εικόνα 24. Τυπικά σχήματα καταλύτων υδρογονοεπεξεργασίας [3].	25
Εικόνα 25. Δομή πλάκας MoS <sub>2</sub> [22].	25
Εικόνα 26. Διαθέσιμα ενεργά κέντρα συναρτήσει του περιεχομένου σε Mo για δραστική φάση τύπου I και II [19].	26
Εικόνα 27. Τυπική καμπύλη αποδραστικοποίησης καταλύτη υδρογονοεπεξεργασίας [22].	27
Εικόνα 28. Καταλύτης υδρογονοκατεργασίας πριν και μετά την αποδραστικοποίηση από επικαθήσεις κοκ [22].	29
Εικόνα 29. Πρώτο μέρος διαγράμματος ροής πειραματικής μονάδας.	32
Εικόνα 30. Δεύτερο μέρος διαγράμματος ροής μονάδας.	33
Εικόνα 31. Παροχή αερίου εξόδου συναρτήσει με τον χρόνο στις 28/4/2015.	49
Εικόνα 32. Διαφορικό τμήμα καταλύτη αντιδραστήρα και ροές αντιδρώντων από και προς αυτό.	51
Εικόνα 33. Γενικός αλγόριθμος τροποποιημένης μεθόδου Nelder-Mead.	55

# Περιεχόμενα

Περίληψη.....	i
Abstract .....	ii
Ευρετήριο Πινάκων.....	iii
Ευρετήριο Διαγραμμάτων .....	iv
Ευρετήριο Εικόνων .....	v
A. Εισαγωγή .....	1
B. Στοιχεία Θεωρίας.....	2
B.1 Heavy Coker Gasoil .....	2
B.1.1 Ορισμός-Παραγωγή .....	2
B.1.2 Ιδιότητες .....	5
B.2 Unconverted Oil.....	8
B.2.1 Ορισμός-Παραγωγή .....	8
B.2.2 Ιδιότητες .....	11
B.3 Vacuum Gasoil .....	12
B.3.1 Ορισμός-Παραγωγή .....	12
B.3.2 Ιδιότητες .....	14
B.4 Υδρογονοεπεξεργασία .....	15
B.4.1 Εισαγωγή .....	15
B.4.2 Διεργασία.....	15
B.4.3 Αντιδράσεις .....	17
B.4.3.1 Υδρογονοαποθείωση .....	17
B.4.3.2 Υδρογονοαπαζώτωση.....	20
B.4.3.3 Αποξυγόνωση .....	21
B.4.3.4 Κορεσμός ολεφινών .....	22
B.4.3.5 Κορεσμός αρωματικών.....	22
B.4.3.6 Απομάκρυνση μετάλλων .....	23
B.4.3.7 Απομάκρυνση αλογόνων .....	23
B.4.4 Καταλύτες.....	24
B.4.4.1 Είδη και χαρακτηριστικά καταλυτών .....	24
B.4.4.2 Δομή δραστικής φάσης.....	25
B.4.4.3 Αποδραστικοποίηση καταλυτών .....	26
B.5 Μέθοδος Runge-Kutta .....	30
B.6 Μέθοδος Nelder-Mead.....	31

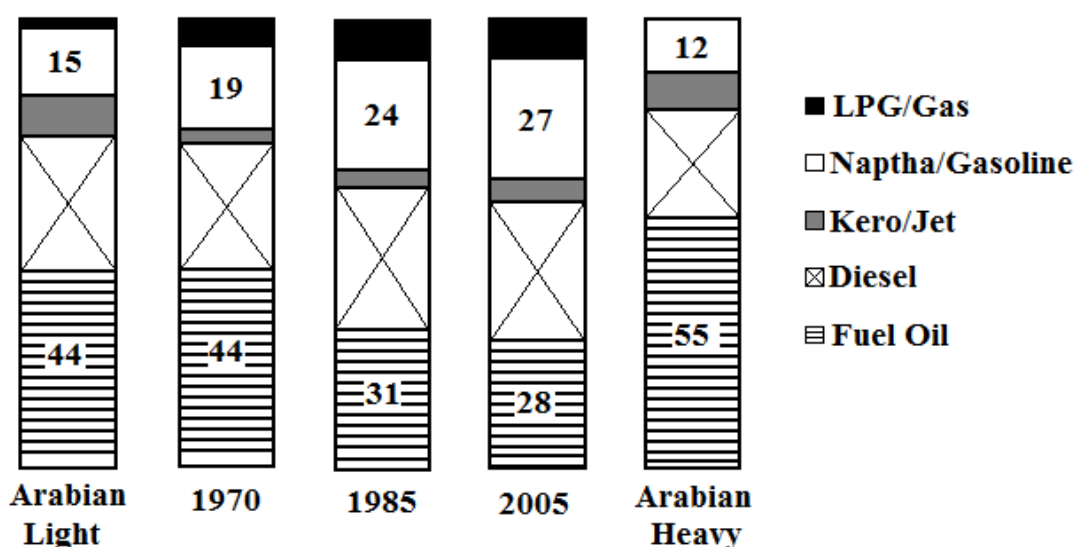


Γ. Πειραματικό Μέρος .....	32
Γ.1 Περιγραφή διάταξης και διεργασίας .....	32
Γ.2 Μηχανολογικός Εξοπλισμός μονάδας.....	34
Γ.2.1 Αντιδραστήρας .....	34
Γ.2.2 Εμβολοφόρος αντλία .....	35
Γ.2.3 Διαχωριστής υγρού - αερίου .....	36
Γ.2.4 Πλυντρίδες .....	36
Γ.2.5 Πνευματική βάνα.....	37
Γ.3 Ηλεκτρονικά όργανα μονάδας .....	37
Γ.3.1 FIC-1.....	37
Γ.3.2 FI-1 .....	38
Γ.3.3 PIC-1.....	38
Γ.3.4 PI-6 .....	38
Γ.3.5 DPT-1 .....	38
Γ.3.6 Ηλεκτροβάνα απόληξης υγρού.....	39
Γ.3.7 Τρίοδη σωληνοειδής βάνα γραμμής αζώτου.....	40
Γ.4 Φόρτωση αντιδραστήρα .....	40
Γ.5 Θείωση καταλύτη.....	41
Γ.6 Πειραματική διαδικασία .....	42
Γ.7 Μέτρηση θείου.....	44
Δ. Πειραματικές Μετρήσεις .....	44
Ε. Επεξεργασία μετρήσεων .....	46
Ε.1 Συγκεντρώσεις θείου .....	46
Ε.2. Καταναλώσεις Υδρογόνου .....	48
Ε.3 Επιλογή μοντέλου επίλυσης ισοζυγίων μάζας και ενέργειας .....	50
Ε.4 Επίλυση Ισοζυγίων Μάζας και Ενέργειας.....	51
Ε.5 Εύρεση Κινητικών Παραμέτρων .....	54
Ε.5.1 Διατύπωση προβλήματος.....	54
Ε.5.2 Εύρεση ρυθμού αποδραστικοποίησης και δραστηκότητας κάθε ημέρας.....	56
Ε.5.3 Εύρεση κινητικών παραμέτρων αποθείωσης.....	59
Ε.5.3 Εύρεση κινητικών παραμέτρων υδρογόνωσης .....	75
Ε.6 Υπολογισμός εξάρτησης αποδραστικοποίησης από συγκέντρωση UCO .....	83
Ε.7 Υπολογισμός μέσης πτώσης πίεσης κύκλου.....	84
ΣΤ. Συζήτηση.....	85
ΣΤ.1 Επίδραση UCO στην αποθείωση των τροφοδοσιών.....	85
ΣΤ.2 Επίδραση UCO στην υδρογόνωση των τροφοδοσιών .....	87
ΣΤ.3 Επίδραση UCO στην αποδραστικοποίηση του καταλύτη.....	87
Ζ. Συμπεράσματα-Προτάσεις .....	88

Η. Βιβλιογραφία .....	90
Παράρτημα Α .....	92
Πρωτόκολλο έναρξης λειτουργίας μονάδας .....	92
Πρωτόκολλο διακοπής λειτουργίας μονάδας .....	93
Παράρτημα Β.....	93
Πρωτογενείς μετρήσεις Antek .....	93
Πρωτογενείς μετρήσεις ΕΛ.ΠΕ. ....	99
Παράρτημα Γ .....	101
Παράρτημα Δ.....	106
Κώδικας εύρεσης παραμέτρων κινητικής αποθείωσης .....	106
Κώδικας εύρεσης παραμέτρων κινητικής υδρογόνωσης.....	124

## A. Εισαγωγή

Τα περισσότερα διυλιστήρια έχουν να αντιμετωπίσουν την πρόκληση της βέλτιστης διαχείρισης των βαρέων υπολειμμάτων του αργού πετρελαίου. Τα ελαφριά αργά που χρησιμοποιούνταν αρχικά δεν είναι πλέον το ίδιο διαθέσιμα και έτσι το ποσοστό των βαρέων υπολειμμάτων ανά βαρέλι τροφοδοσίας είναι μεγαλύτερο. Επίσης, η ζήτηση αυτών των βαρέων υπολειμμάτων ως καύσιμα μειώνεται συνεχώς [1],[4], καθώς λόγω περιβαλλοντικών περιορισμών υπάρχει τάση αντικατάστασής τους με το φυσικό αέριο στο χώρο της ηλεκτροπαραγωγής και της βιομηχανίας όπου αποτελούσαν βασικό καύσιμο [1]. Έτσι, με το πέρασμα του χρόνου, τα διυλιστήρια είχαν να διαχειριστούν μεγαλύτερες ποσότητες βαρέων υπολειμμάτων με ταυτόχρονη μείωση στην ζήτησή τους [1],[4].



Εικόνα 1. Περιεκτικότητα αργού σε διάφορα κλάσματα και αντίστοιχη ζήτηση αγοράς [4].

Μία μέθοδος εναρμόνισης της παραγωγής με την ζήτηση της αγοράς είναι η διεργασία της υδρογονοπυρόλυσης η οποία μετατρέπει τα βαρύτερα συστατικά του πετρελαίου σε εμπορεύσιμα προϊόντα [1],[3]. Η τροφοδοσία με τα λιγότερα προβλήματα λειτουργίας για μία μονάδα υδρογονοπυρόλυσης είναι το απόσταγμα κενού του υπολείμματος της ατμοσφαιρικής απόσταξης του αργού πετρελαίου [2],[3]. Παρ' όλα αυτά για την επίτευξη μεγαλύτερων μετατροπών, υπάρχει η δυνατότητα ανακύκλωσης μέρους της τροφοδοσίας που δεν μετατράπηκε [1],[3],[10]. Το ρεύμα αυτό ονομάζεται unconverted oil (UCO) [3],[10] και ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του είναι ότι περιέχει βαριούς πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (Heavy Polynuclear Aromatics, HPNAs) [3]. Οι υδρογονάνθρακες αυτοί επιταχύνουν την αποδραστικοποίηση ενός καταλύτη υδρογονοκατεργασίας καθώς αποτελούν πρόδρομες ενώσεις για τον σχηματισμό κοκ και προκαλούν λειτουργικά προβλήματα στην μονάδα καθώς σχηματίζουν επικαθίσεις σε διάφορα μέρη του εξοπλισμού της [3].

Μία άλλη μέθοδος που χρησιμοποιείται για να λύσει τα προβλήματα προσαρμογής στην αγορά είναι η διεργασία της εξανθράκωσης η οποία μετατρέπει τα βαριά υπολείμματα σε προϊόντα χαμηλότερης περιοχής σημείου βρασμού και σε κοκ [1],[4],[6]. Το βαρύτερο από αυτά τα προϊόντα είναι το βαρύ gasoil εξανθράκωσης (Heavy Coker Gasoil ή HCGO) [1],[6].

Το HCGO παρ' όλα αυτά χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία σε άλλες μονάδες ώστε να μετατραπεί σε υψηλότερης αξίας καύσιμα μεταφορών [1]. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε αρωματικά είναι ανθεκτικό στην καταλυτική πυρόλυση και συνήθως προτιμάται να χρησιμοποιηθεί ως τροφοδοσία μονάδων υδρογονοπυρόλυσης [1],[2]. Η συντροφοδότηση, όμως, της μονάδας με ένα HCGO έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της περιεκτικότητας της τροφοδοσίας σε αρωματικά, ολεφίνες και θείο, αύξηση η οποία μπορεί να έχει δυσμενείς συνέπειες για την λειτουργία της μονάδας. Το οργανικό θείο αποτελεί δηλητήριο για τους καταλύτες υδρογονοπυρόλυσης και έτσι η αύξηση της συγκέντρωσης της τροφοδοσίας σε θείο μπορεί να είναι επικίνδυνη για τον καταλύτη της μονάδας [2],[3]. Επίσης, οι ολεφίνες και τα αρωματικά αποτελούν πρόδρομες ενώσεις για τον σχηματισμό κοκ σε καταλύτη υδρογονοκατεργασίας [3],[22].

Έτσι, οι δύο μέθοδοι που αναφέρθηκαν παραπάνω (η ανακυκλοφορία του UCO και η επεξεργασία του HCGO της εξανθράκωσης) μπορεί να οδηγούν στην παραγωγή περισσότερων εμπορεύσιμων προϊόντων αλλά η συντροφοδότησή τους σε μία μονάδα υδρογονοπυρόλυσης μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στον καταλύτη της μονάδας. Για αυτό το λόγο εξετάζεται η επίδραση σε ένα καταλύτη υδρογονοκατεργασίας, της κατεργασίας μιγμάτων VGO, το οποίο όπως αναφέρθηκε παραπάνω αποτελεί την πιο «εύκολη» τροφοδοσία μιας μονάδας υδρογονοπυρόλυσης, με UCO και HCGO.

## **B. Στοιχεία Θεωρίας**

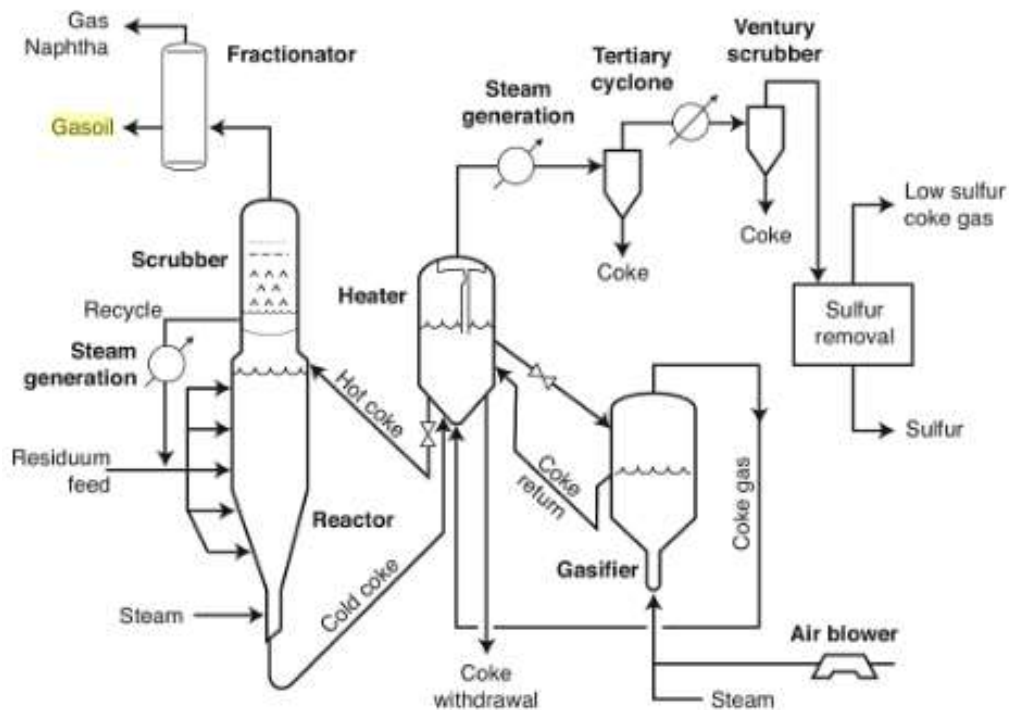
### **B.1 Heavy Coker Gasoil**

#### *B.1.1 Ορισμός-Παραγωγή*

Βαρύ gasoil εξανθράκωσης (heavy coker gasoil ή hcgo) ονομάζεται το βαρύτερο προϊόν που παράγεται από τις μονάδες εξανθράκωσης [1],[6]. Στην συγκεκριμένη περίπτωση μελετάται HCGO που παράγεται από μονάδα ευέλικτης εξανθράκωσης και για αυτό το λόγο θα εξεταστεί μόνο αυτή η διεργασία εξανθράκωσης αν και υπάρχουν και άλλοι τύποι εξανθράκωσης.

Η ευέλικτη εξανθράκωση είναι μία διεργασία η οποία μετατρέπει τα βαριά υπολείμματα της επεξεργασίας του αργού πετρελαίου σε στερεό κοκ και προϊόντα

χαμηλότερης περιοχής σημείου βρασμού. Ένα τυπικό διάγραμμα ροής μίας μονάδας εξανθράκωσης φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Τα κύρια μέρη μίας μονάδας ευέλικτης εξανθράκωσης είναι τρία δοχεία ρευστοποιημένης κλίνης κοκ, ο αντιδραστήρας, ο θερμαντήρας και ο αεριοποιητής [1],[4],[6].

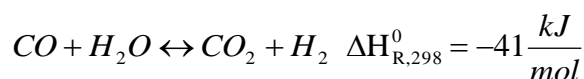
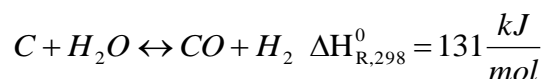
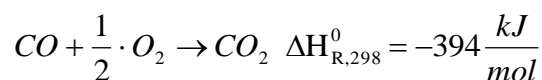
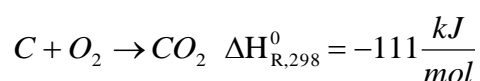


Εικόνα 2. Τυπικό διάγραμμα ροής μονάδας ευέλικτης εξανθράκωσης [6].

Αρχικά, η τροφοδοσία προθερμαίνεται στους 250-370 °C [1],[6] και εισάγεται από πολλαπλά στόμια εισαγωγής στον αντιδραστήρα, όπου συναντά μία κλίνη θερμού ρευστοποιημένου κοκ [1],[4],[6]. Ως τροφοδοσία της μονάδας μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε βαρύ συστατικό όπως υπόλειμμα κενού, λιθανθρακόπισσα, πισσοσχιστόλιθοι, ή πίσσα πετρελαιοάμμων [1],[6]. Το θερμό κοκ δίνει την απαραίτητη αισθητή θερμότητα στην τροφοδοσία, την λανθάνουσα θερμότητα για την εξάτμισή της αλλά και την θερμότητα για την πραγματοποίηση των ενδόθερμων αντιδράσεων πυρόλυσης [1]. Το κοκ διατηρείται ρευστοποιημένο από τον ατμό που εισάγεται στον πυθμένα του αντιδραστήρα καθώς και από τους παραγόμενους ατμούς λόγω εξάτμισης της τροφοδοσίας και των αερίων πυρόλυσης[1],[4]. Η απόδοση σε αέρια και LPG είναι 10-15%, σε νάφθα και gasoils 55-65% και σε κοκ 25-30% [4]. Το κοκ που παράγεται αποτίθεται ως λεπτό στρώμα στην επιφάνεια του κοκ που υπάρχει ήδη στον αντιδραστήρα σε μορφή ρευστοποιημένης κλίνης και μεταφέρεται από τον πυθμένα του αντιδραστήρα στον θερμαντήρα απαλλαγμένο από πιθανούς ατμούς προϊόντων χάρη στην εισαγωγή ατμού απογύμνωσης στον πυθμένα του αντιδραστήρα [1],[4],[6]. Στην κορυφή του αντιδραστήρα υπάρχουν κυκλώνες οι οποίοι απομακρύνουν το κοκ από τους ατμούς των προϊόντων, καθώς και έλαιο έκπλυσης. Το έλαιο έκπλυσης μαζί με όποιους ατμούς μπορεί να συμπύκνωσε επιστρέφει ως τροφοδοσία [1],[6].

Στον θερμαντήρα υπάρχει άλλη μία ρευστοποιημένη κλίνη κοκ. Το μέσο ρευστοποίησης αυτή την φορά είναι το αέριο που παράγεται στον αεριοποιητή. Στον θερμαντήρα ζεστό κοκ και αέρια που προέρχονται από τον αεριοποιητή συναντούν το 'ψυχρό' κοκ του αντιδραστήρα και πραγματοποιείται εναλλαγή θερμότητας μεταξύ τους. Ένα μέρος του κοκ της κλίνης που έχει θερμανθεί επιστρέφει στον αντιδραστήρα για να δώσει στην τροφοδοσία την απαιτούμενη θερμότητα. Στην κορυφή του θερμαντήρα υπάρχουν κυκλώνες για να διαχωρίσουν το αέριο του αεριοποιητή από το κοκ που πιθανόν να έχει συμπαρασύρει [1],[4],[6].

Το κοκ εξέρχεται από τον θερμαντήρα και εισέρχεται στον αεριοποιητή, όπου καίγεται και αεριοποιείται το 85-90% του κοκ που παράγεται στον αντιδραστήρα. Το μέσο ρευστοποίησης σε αυτό το δοχείο είναι ατμός και αέρας [1],[4],[6]. Κάποιες από τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στον αεριοποιητή είναι οι εξής:



Οι πρώτες τρεις αντιδράσεις είναι αρκετά ταχείες και λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του κοκ και στην αέρια φάση, η τέταρτη και η πέμπτη αντίδραση είναι πιο αργές και η έκτη αντίδραση πραγματοποιείται αποκλειστικά στην αέρια φάση και περιορίζεται θερμοδυναμικά [6].

Έτσι, το αέριο που προκύπτει περιέχει CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> αλλά και H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> [1],[4],[6]. Το H<sub>2</sub>S και η NH<sub>3</sub> παράγονται από τα ετεροάτομα που περιέχονται στο κοκ και το N<sub>2</sub> από τον ατμοσφαιρικό αέρα [1]. Το προκύπτον αέριο έχει χαμηλή θερμογόνο δύναμη [4] αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ατμού, για την κάλυψη θερμικών αναγκών μονάδων στους φούρνους τους καθώς και για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [5]. Η ξηρή σύστασή του κατά mol μετά την απομάκρυνση του υδρόθειου φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1. Ξηρή γραμμομοριακή σύσταση αερίου αεριοποιητή [1].

<i>Συστατικό</i>	<i>Σύσταση κατά mol %</i>
H <sub>2</sub>	15
CO	20
CH <sub>4</sub>	2
CO <sub>2</sub>	10
N <sub>2</sub>	53

### B.1.2 Ιδιότητες

Παρακάτω φαίνονται κάποια από τα χαρακτηριστικά ενός HCGO προερχόμενο από διεργασία ευέλικτης εξανθράκωσης υπολείμματος κενού αργού Arabian Heavy.

Πίνακας 2. Ιδιότητες HCGO προερχόμενο από ευέλικτη εξανθράκωση υπολείμματος κενού Arabian Heavy [6].

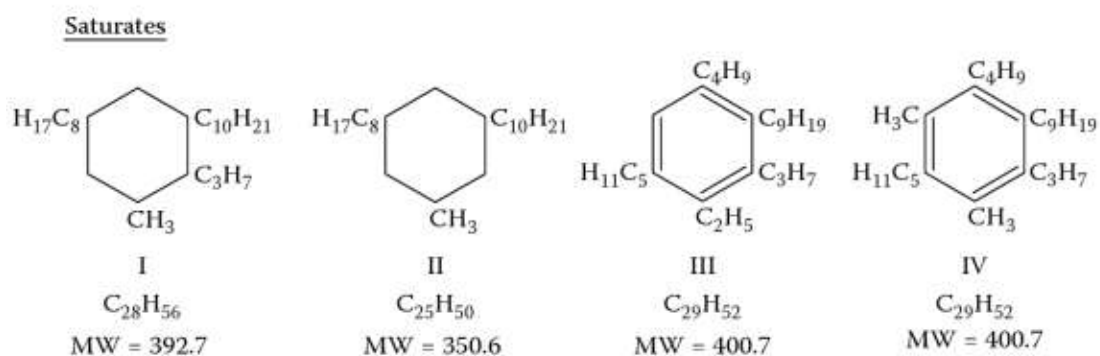
<i>Αρχικό σημείο βρασμού (°C)</i>	343
<i>Τελικό σημείο βρασμού (°C)</i>	510
<i>Πυκνότητα 15 °C (kg/L)</i>	0.987
<i>Άζωτο (% w/w)</i>	0.29
<i>Αριθμός Βρωμίου (g/100g)</i>	30

Με ανάλυση υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC) έγινε ένας ‘σχετικός’ καθορισμός των ενώσεων που περιέχονται σε ένα HCGO ευέλικτης εξανθράκωσης. Με τον όρο ‘σχετικός’ εννοείται ότι δεν μπορεί να γίνει πλήρης καθορισμός των χιλιάδων ενώσεων που περιέχονται σε ένα HCGO αλλά μπορεί να γίνει ομαδοποίησή τους και καθορισμός της σύστασης του HCGO σε κάθε ομάδα. Η σύσταση ενός HCGO σε αυτές τις ομάδες ενώσεων, καθώς και η περιεκτικότητα της κάθε ομάδας σε θείο και άζωτο φαίνεται στον παρακάτω πίνακα [7].

Πίνακας 3. Σύσταση HCGO ευέλικτης εξανθράκωσης σε διάφορες ομάδες ενώσεων και συγκέντρωση τους σε θείο και άζωτο.

<i>Ομάδα ενώσεων</i>	<i>Σύσταση %w/w</i>	<i>Θείο %w/w</i>	<i>Άζωτο % w/w</i>
Κορεσμένα	23	0	0
Μονοαρωματικά	19	4.17	0
Διαρωματικά	23	4.67	0
Τριαρωματικά	12	8.23	0
Τετρααρωματικά	11	8.06	0
Πολικά I	6.3	5.71	1.13
Πολικά II	5.4	4.52	2.8

Οι ομάδες Πολικά 1 και Πολικά 2 απεικονίζονται ως διαφορετικές ομάδες επειδή εμφάνιζαν διαφορετικές κορυφές στον ανιχνευτή UV. Παρακάτω φαίνονται κάποιες ενδεικτικές ενώσεις κάθε ομάδας.



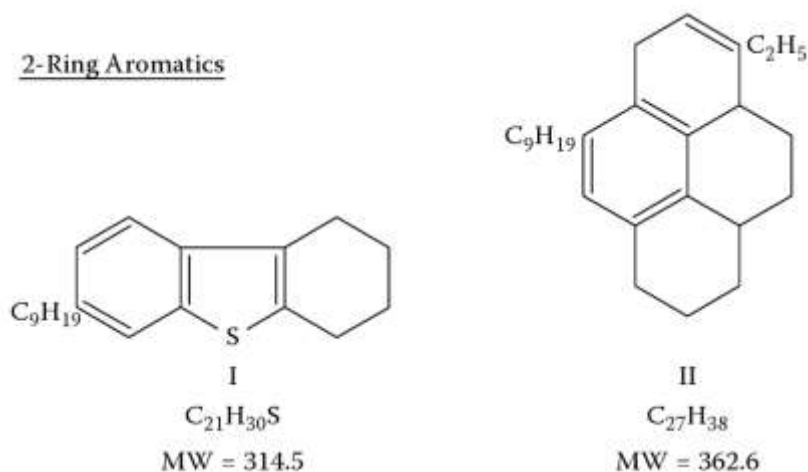
Εικόνα 3. Υποθετικές δομές κορεσμένων ενώσεων ΗCGO ευέλικτης εξαθρόκωσης [7].

1-Ring Aromatics



Εικόνα 4. Υποθετικές δομές μονοαρωματικών ενός ΗCGO ευέλικτης εξαθρόκωσης [7].

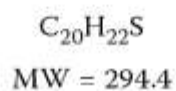
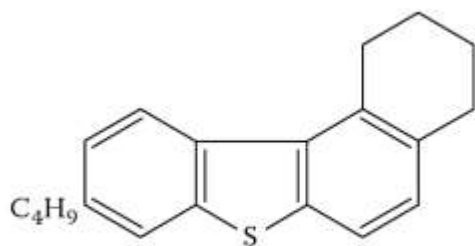
2-Ring Aromatics



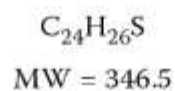
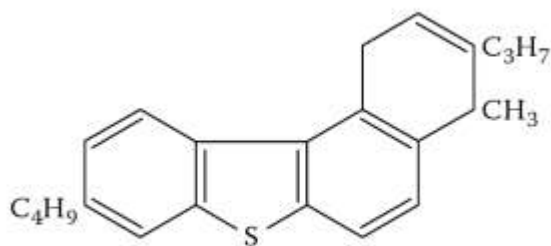
Εικόνα 5. Υποθετικές δομές διαρωματικών ενός ΗCGO ευέλικτης εξαθρόκωσης [7].



3-Ring Aromatics

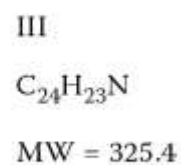
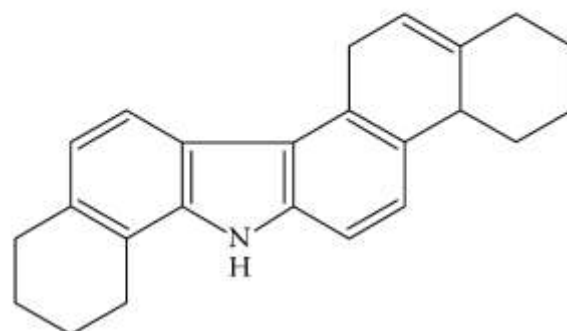
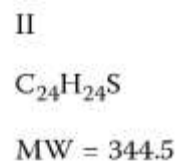
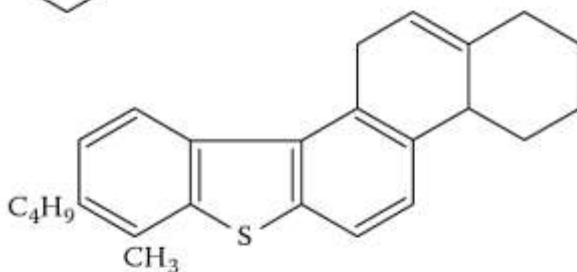
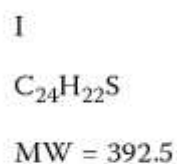
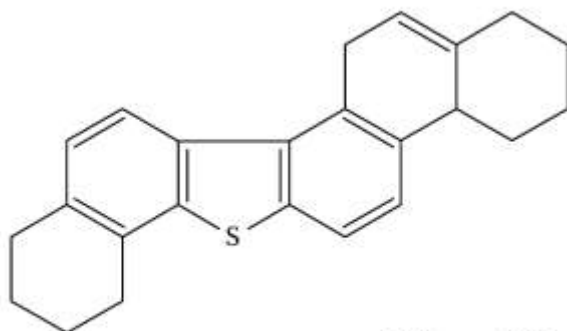


4-Ring Aromatics



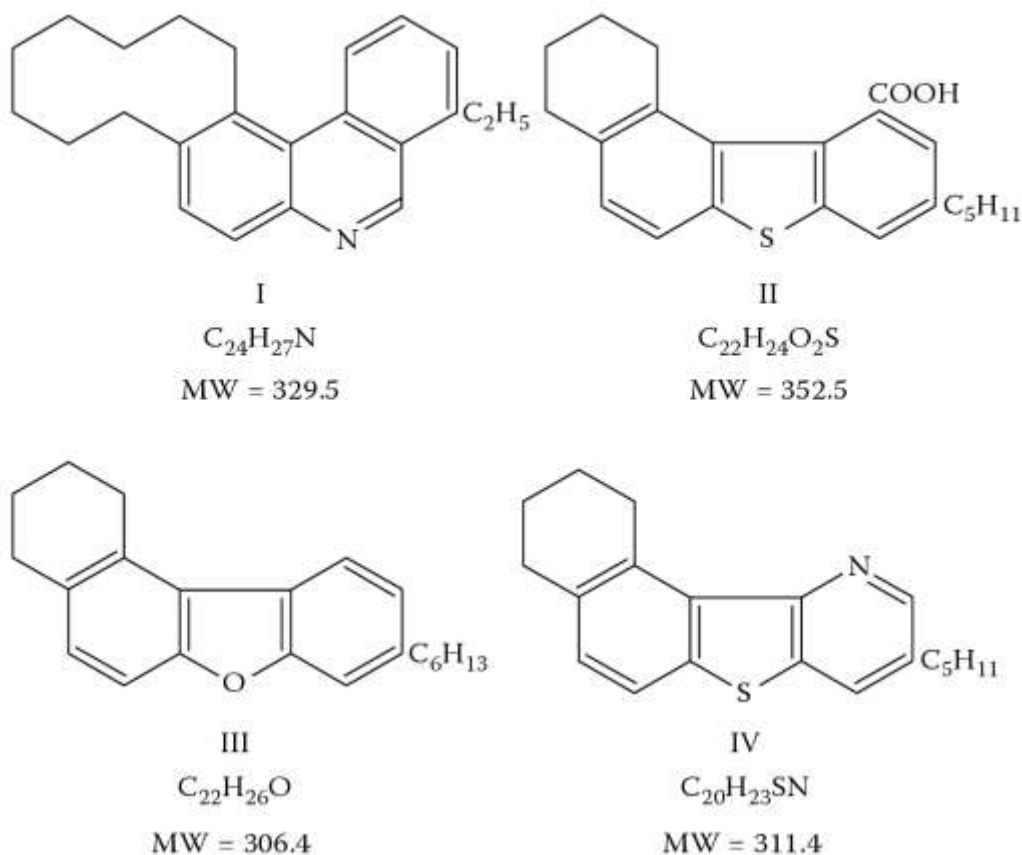
Εικόνα 6. Υποθετικές δομές τριαρωματικών και τετρααρωματικών ενός HCGO ετέλικης εξανθράκωσης [7].

Polars 1



Εικόνα 7. Υποθετικές δομές πολικών ενόσεων I ενός HCGO ετέλικης εξανθράκωσης [7].

## Polars 2



Εικόνα 8. Υποθετικές πολικές ενώσεις II ενός HCGO ευέλικτης εξανθράκωσης [7].

Από τον Πίνακα 3 υπολογίζεται προσεγγιστικά και η περιεκτικότητα του συγκεκριμένου HCGO σε θείο και άζωτο η οποία είναι ίση με 4.3% και 0.22% αντίστοιχα [7].

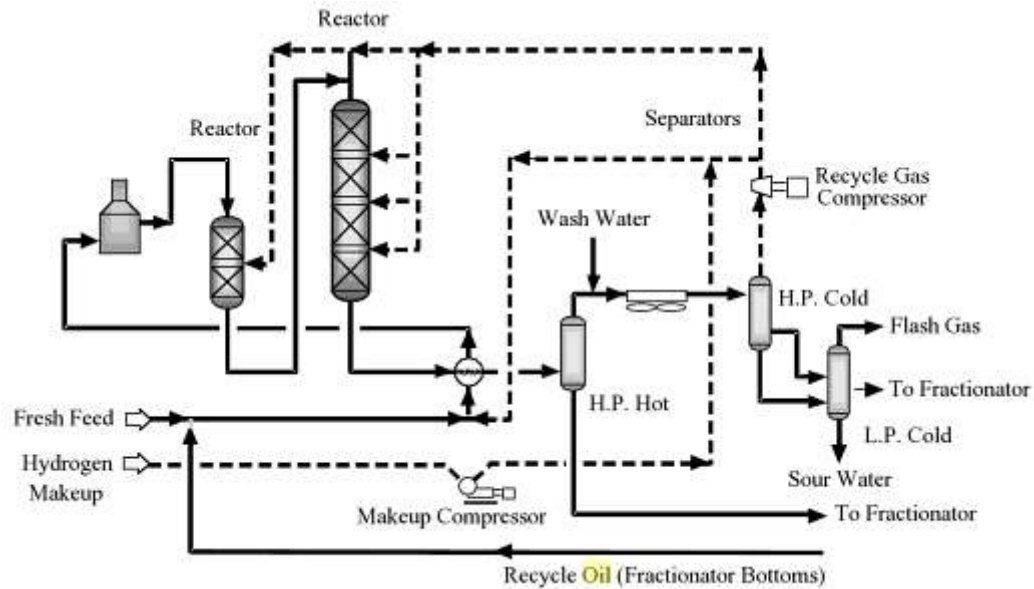
## **B.2 Unconverted Oil**

### *B.2.1 Ορισμός-Παραγωγή*

Unconverted Oil (UCO) ονομάζεται το βαρύτερο προϊόν των μονάδων καταλυτικής υδρογονοπυρόλυσης [3],[10]. Η υδρογονοπυρόλυση είναι μία διεργασία η οποία έχει ως σκοπό να αναβαθμίσει την τροφοδοσία αφαιρώντας διάφορα ανεπιθύμητα συστατικά όπως οργανικό θείο, άζωτο, οξυγόνο και μέταλλα αλλά και να την πυρολύσει παράγοντας τα επιθυμητά χαμηλότερης περιοχής βρασμού προϊόντα. Τροφοδοσία της μονάδας μπορούν να αποτελέσουν βαριά κλάσματα, όπως gasoils κενού και εξανθράκωσης μέχρι και τα ελαφρύτερα ατμοσφαιρικά gasoils. Παρ' όλο που το διάγραμμα ροής μίας μονάδας υδρογονοπυρόλυσης μπορεί να διαφέρει από δικαιοπάροχο σε δικαιοπάροχο, οι διεργασίες υδρογονοπυρόλυσης

μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες αυτές του ενός και αυτές των δύο σταδίων [1],[3],[10].

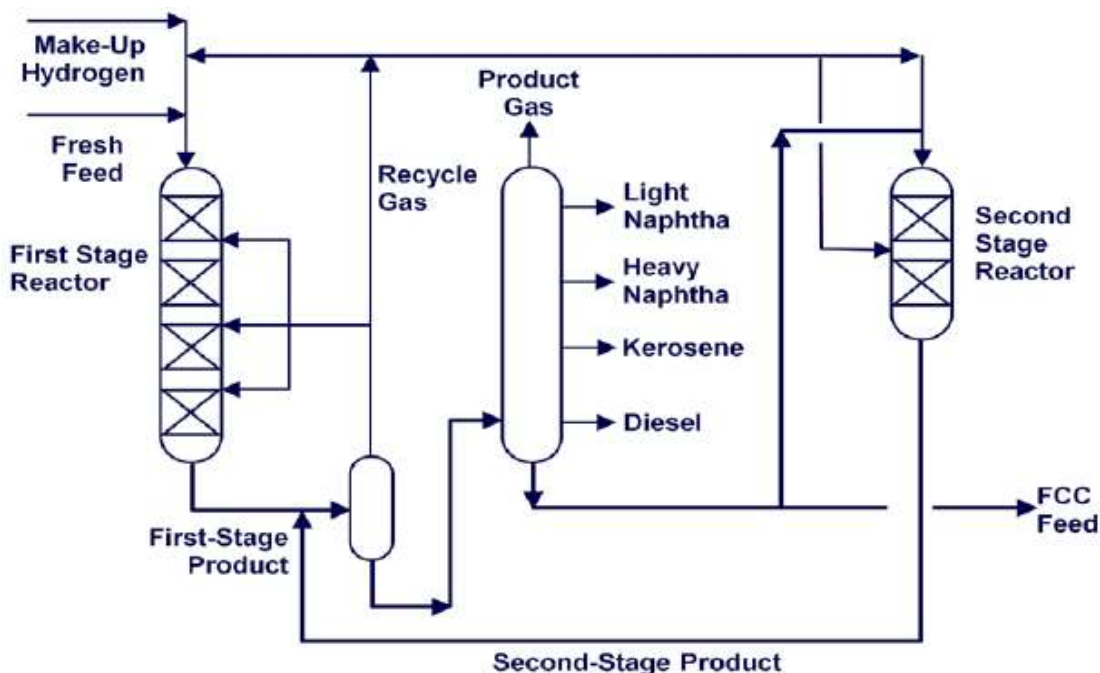
Η πιο διαδεδομένη διεργασία υδρογονοπυρόλυσης είναι αυτή του ενός σταδίου με ανακύκλωση της οποίας το διάγραμμα ροής φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 9. Τυπικό διάγραμμα διεργασίας υδρογονοπυρόλυσης ενός σταδίου με ανακύκλωση [3].

Αρχικά η τροφοδοσία προθερμαίνεται και αφού αναμιχθεί με υδρογόνο εισέρχεται σε έναν αντιδραστήρα προκατεργασίας ο οποίος περιέχει καταλύτη υδρογονοκατεργασίας. Η προκατεργασία αυτή είναι απαραίτητη για την αφαίρεση του οργανικού θείου, οργανικού αζώτου, μετάλλων και οργανομεταλλικών ενώσεων. Όλα τα παραπάνω αποτελούν δηλητήρια για τον καταλύτη που θα πραγματοποιήσει την πυρόλυση στον επόμενο αντιδραστήρα και για αυτό αφαιρούνται από αυτό το στάδιο. Στην συνέχεια, η έξοδος του αντιδραστήρα αφού αναμιχθεί με επιπλέον υδρογόνο εισέρχεται στον δεύτερο αντιδραστήρα στον οποίο πραγματοποιείται υδρογονοπυρόλυση της τροφοδοσίας χάρη στην διπλή λειτουργία του συγκεκριμένου καταλύτη [1],[3],[10]. Ο καταλύτης αυτού του αντιδραστήρα περιέχει όξινα κέντρα τα οποία καταλύουν την πυρόλυση [1],[3],[10] και τον ισομερισμό των οργανικών ενώσεων [3], αλλά και μεταλλικά κέντρα τα οποία καταλύουν την υδρογόνωση των ολεφινών που σχηματίζονται. Έτσι, η τροφοδοσία μετατρέπεται σε ένα προϊόν χαμηλότερου σημείου βρασμού. Το προϊόν εξόδου του αντιδραστήρα διέρχεται από κάποια δοχεία εκτόνωσης ώστε να ανακτηθεί το υδρογόνο που δεν αντέδρασε και το υπόλοιπο κομμάτι εισέρχεται σε στήλη κλασμάτωσης για να διαχωριστεί στα επιθυμητά προϊόντα. Ένα μέρος του UCO ανακυκλοφορεί και αφού αναμιχθεί με την τροφοδοσία εισέρχεται πάλι στους αντιδραστήρες για περαιτέρω μετατροπή [1],[3],[10]. Αυτός ο τύπος μονάδας υδρογονοπυρόλυσης είναι ο πιο οικονομικά αποδοτικός και η μετατροπή της τροφοδοσίας μπορεί να πλησιάσει το 100% [3],[10].

Παρακάτω φαίνεται ένα τυπικό διάγραμμα ροής μίας μονάδας υδρογονοπυρόλυσης δύο σταδίων.



Εικόνα 10. Τυπικό διάγραμμα ροής μονάδας υδρογονοκατεργασίας δύο σταδίων [8].

Η υδρογονοπυρόλυση δύο σταδίων δεν διαφέρει ιδιαίτερα από αυτή του ενός σταδίου με την μόνη διαφορά ότι το UCO δεν ανακυκλοφορεί αλλά ένα μέρος του εισέρχεται μόνο του στον αντιδραστήρα δεύτερου σταδίου για επιπλέον μετατροπή [1],[8],[10]. Ο αντιδραστήρας πρώτου σταδίου της παραπάνω εικόνας μπορεί να αντικατασταθεί με δύο αντιδραστήρες, έναν για προκατεργασία και έναν για υδρογονοπυρόλυση όπως περιγράφηκε στις μονάδες υδρογονοπυρόλυσης ενός σταδίου [1],[3],[10].

Οι μονάδες υδρογονοπυρόλυσης πλήρους μετατροπής είναι αρκετά δαπανηρές λόγω της πολύ υψηλής πίεσης λειτουργίας τους (120 έως 180 bar). Έτσι, μπορούν να χρησιμοποιηθούν μονάδες οι οποίες λειτουργούν σε χαμηλότερες πιέσεις και είναι περισσότερο οικονομικές. Οι μονάδες αυτές καλούνται μονάδες ήπιας υδρογονοπυρόλυσης (Mild Hydrocracking, MHC) και η πίεση λειτουργίας τους είναι από 55 μέχρι 80 bar. Σκοπός τους είναι κυρίως να μειώσουν το άζωτο και το θείο, της τροφοδοσίας καταλυτικής πυρόλυσης, αλλά και η παραγωγή ντήζελ [1]. Όσον αφορά τις θερμοκρασίες μίας μονάδας υδρογονοπυρόλυσης, για μία μονάδα ενός σταδίου οι θερμοκρασίες κυμαίνονται από 300 έως 450 °C, ενώ για μία μονάδα δύο σταδίων από 270 έως 370 °C [10].

Οι εμπορικοί καταλύτες υδρογονοπυρόλυσης αποτελούνται από ευγενή μέταλλα διεσπαρμένα σε ένα ισχυρά όξινο υπόστρωμα [1],[3],[9],[10]. Συνήθως, το υπόστρωμα είναι κάποιος σύνθετικός κρυσταλλικός ζεόλιθος ή κάποια άμορφα αργιλοπυριτικά υλικά [1],[9]. Για τα ενεργά κέντρα υδρογόνωσης χρησιμοποιούνται σουλφίδια μετάλλων της ομάδας VIA του περιοδικού πίνακα (Mo, W) σε συνδυασμό

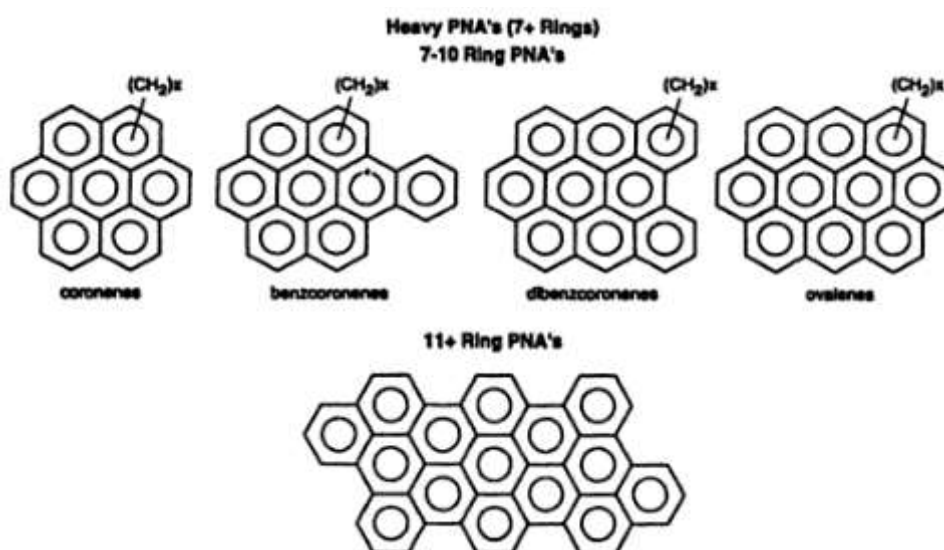
με ένα μέταλλο-προωθητή της ομάδας VIIIA (Co,Ni) [3]. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποκλειστικά Pd διεσπαρμένο σε ένα όξινο υπόστρωμα [9].

### B.2.2 Ιδιότητες

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω το UCO είναι το βαρύτερο των προϊόντων μίας μονάδας υδρογονοπυρόλυσης και το αρχικό σημείο βρασμού του είναι τουλάχιστον 370 °C [10].

Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις θείου και αζώτου ενός UCO μίας διεργασίας υδρογονοπυρόλυσης δύο σταδίων, είναι αρκετά χαμηλές και κυμαίνονται από 50 έως 200 ppmw για το θείο και 5 έως 20 ppmw για το άζωτο [8].

Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του UCO είναι οι βαριοί πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (Heavy Polynuclear Aromatics, HPNAs) που περιέχει. Τα μόρια αυτών των υδρογονανθράκων αποτελούνται από τουλάχιστον έξι αρωματικούς δακτυλίους και κάποιες ενδεικτικές δομές φαίνονται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 11. Χαρακτηριστικές δομές HPNAs σε ένα UCO [10].

Ο σχηματισμός τους μπορεί να πραγματοποιηθεί με (α) συμπύκνωση δύο ή περισσότερων ελαφρύτερων πολυαρωματικών τα οποία μπορεί να περιέχονται στην τροφοδοσία (β) αφυδρογόνωση βαρέων πολυκυκλικών ενώσεων και (γ) κυκλοποίηση πλευρικών αλυσίδων των υπαρχόντων βαρέων πολυαρωματικών και αφυδρογόνωση του προκύπτοντος δακτυλίου [10].

Τα HPNAs έχουν υψηλό σημείο βρασμού και έτσι συγκεντρώνονται στον πυθμένα της αποστακτικής στήλης της μονάδας. Επίσης, η πυρόλυση τους είναι πολύ δύσκολη καθώς αποτελούνται σχεδόν αποκλειστικά από αρωματικούς δακτυλίους. Έτσι, σε περίπτωση που ανακυκλοφορείται μεγάλο μέρος από το προϊόν πυθμένα τα HPNAs δεν καταναλώνονται και συνεχίζονται να παράγονται με τους τρεις τρόπους

που αναφέρθηκαν παραπάνω. Το αποτέλεσμα είναι η συγκέντρωσή τους να αυξάνεται διαρκώς. Όταν η συγκέντρωσή τους, ξεπεράσει την διαλυτότητά τους για τις θερμοκρασίες λειτουργίας τότε σχηματίζουν επικαθήσεις στον καταλύτη και στον εξοπλισμό της μονάδας. Από εκεί και πέρα τα HPNAs επιταχύνουν την αποδραστικοποίηση του καταλύτη καθώς αποτελούν πρόδρομες ενώσεις για τον σχηματισμό κοκ. Άρα το περιεχόμενο του UCO σε HPNAs είναι σημαντικό τόσο για τον εξοπλισμό όσο και για τον καταλύτη της μονάδας [10].

## **B.3 Vacuum Gasoil**

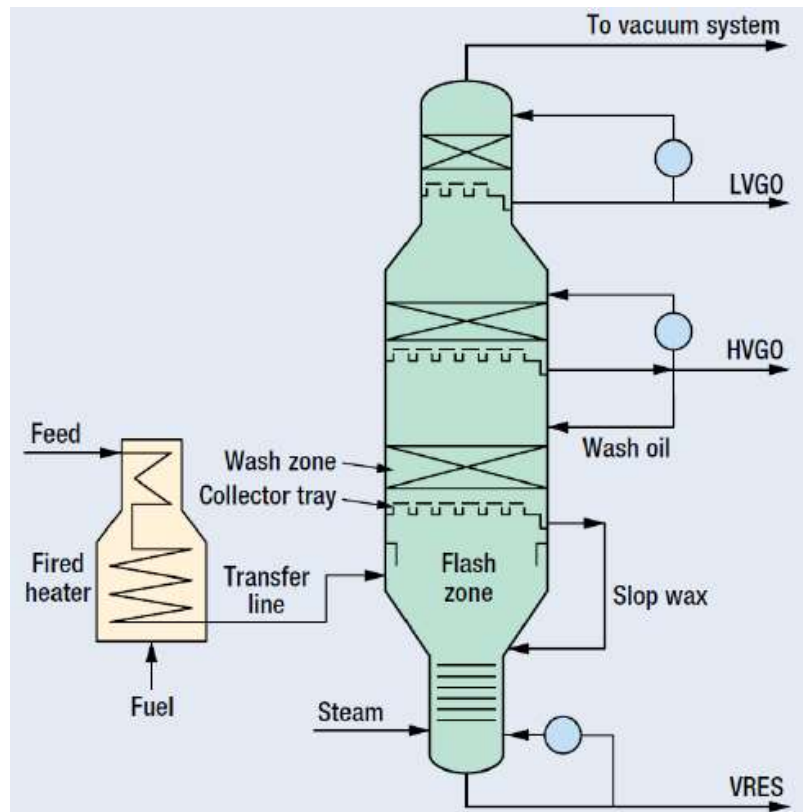
### *B.3.1 Ορισμός-Παραγωγή*

Gasoil κενού (Vacuum Gasoil, VGO) ορίζεται το προϊόν της απόσταξης υπό κενό του υπολείμματος της ατμοσφαιρικής απόσταξης του αργού πετρελαίου [1],[3].

Η απόσταξη υπό κενό πραγματοποιείται με δύο τύπους μονάδων ανάλογα τον σκοπό για τον οποίο προορίζονται τα αποστάγματα. Εάν τα αποστάγματα προορίζονται για τροφοδοσία μονάδων καταλυτικής πυρόλυσης ή υδρογονοπυρόλυσης τότε δεν απαιτείται ιδιαίτερη κλασμάτωση της τροφοδοσίας και περιέχει έναν περιορισμένο αριθμό δίσκων. Εάν τα αποστάγματα προορίζονται για την παραγωγή λιπαντικών τότε απαιτείται καλύτερος διαχωρισμός της τροφοδοσίας και χρησιμοποιούνται περισσότεροι δίσκοι ή και δύο στήλες κλασμάτωσης. Σε αυτή την περίπτωση η τροφοδοσία διαχωρίζεται σε ελαφριά και βαριά έλαια αξόνων, ελαφριά και βαριά μηχανέλαια και κυλινδρέλαια [1].

Ο λόγος που η απόσταξη γίνεται υπό κενό είναι ότι για να πραγματοποιηθεί ο απαιτούμενος διαχωρισμός υπό ατμοσφαιρική πίεση θα έπρεπε να αυξηθεί τόσο πολύ η θερμοκρασία που θα ξεκινούσε θερμική πυρόλυση με αποτέλεσμα την απώλεια προϊόντος αλλά και τα προβλήματα έμφραξης του εξοπλισμού εξαιτίας των ολεφινικών ενώσεων [1],[3].

Ένα τυπικό διάγραμμα ροής μία μονάδας απόσταξης υπό κενό φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 12. Ενδεικτικό διάγραμμα ροής μονάδας απόσταξης υπό κενό [11].

Αρχικά η τροφοδοσία, η οποία συνήθως προέρχεται κατευθείαν από τον απογυμνωτή υπολείμματος της ατμοσφαιρικής απόσταξης, προθερμαίνεται στον φούρνο της μονάδας και εισέρχεται στην αποστακτική στήλη [1],[3]. Σε περίπτωση, που η τροφοδοσία προέρχεται από δεξαμενή και είναι σχετικά ψυχρή, τότε εναλλάσσει θερμότητα με κάποιο θερμό προϊόν πριν εισέλθει στον φούρνο της μονάδας [3]. Οι θερμοκρασίες εξόδου του φούρνου και στην ζώνη εκτόνωσης της τροφοδοσίας είναι περίπου  $425\text{ }^{\circ}\text{C}$  [1],[11] ενώ στην ζώνη εκτόνωσης η θερμοκρασία είναι  $400\text{ με }410\text{ }^{\circ}\text{C}$  [11]. Η τροφοδοσία εισέρχεται στην ζώνη εκτόνωσης της στήλης όπου η απόλυτη πίεση που επικρατεί είναι από 20 έως 30 mmHg και διατηρείται με την χρήση τζιφαριών ατμού [1],[3],[11]. Για να μειωθεί ακόμη περισσότερο η μερική πίεση των ατμών των υδρογονανθράκων μπορεί να γίνει προσθήκη ατμού στην είσοδο του φούρνου αλλά και στον πυθμένα της στήλης. Η προσθήκη ατμού στην είσοδο του φούρνου έχει και το πλεονέκτημα της αύξησης της ταχύτητας διέλευσης της τροφοδοσίας από τους αυλούς του φούρνου και κατά συνέπεια την μείωση του σχηματισμού κοκ [1],[11]. Στην συνέχεια οι ατμοί που παράχθηκαν στην ζώνη εκτόνωσης ανταλλάσσουν θερμότητα και μάζα με τα ψυχρά ρεύματα ανακυκλοφορίας που κινούνται προς τα κάτω μέσα στην στήλη και τα προϊόντα παραλαμβάνονται με πλευρική απόληψη [1],[3].

Τα προϊόντα μίας μονάδας απόσταξης υπό κενό είναι τα gasoils κενού [1],[3],[11], τα οποία συνήθως ενώνονται ως ρεύματα, για να τροφοδοτήσουν μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης αφού υποστούν υδρογονοκατεργασία [11] καθώς και το

υπόλειμμα κενού το οποίο υφίσταται είτε θερμική κατεργασία είτε κάποια κατεργασία με διαλύτες [1],[11].

### B.3.2 Ιδιότητες

Οι ιδιότητες ενός gasoil κενού διαφέρουν ανάλογα με το αργό από το οποίο προέρχονται. Όσον αφορά το είδος των ενώσεων που περιέχει, έχει υψηλή σύσταση σε κορεσμένες ενώσεις (τουλάχιστον 50%) [12]. Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η σύσταση ορισμένων αποσταγμάτων κενού σε κορεσμένες ενώσεις και σε αρωματικά, για διάφορους τύπους αργών.

**Πίνακας 4. Σύσταση αποσταγμάτων κενού σε κορεσμένες ενώσεις και αρωματικά [12].**

<i>Αργό</i>	<i>d (kg/L)</i>	<i>Κορεσμένες ενώσεις (παραφινικές και ναφθενικές) %w/w</i>	<i>Ολικά αρωματικά %w/w</i>
BC LIGHT	0.8640	73.7	26.3
PEMBINA	0.8932	71.7	28.3
EKOFISK	0.9019	61.9	38.1
BRENT	0.8937	62.9	37.1
BOW RIVER	0.9315	48.2	51.8
COLD LAKE	0.9283	50	50
CANMET	0.9438	47.4	52.6

Επίσης, τα αποστάγματα κενού έχουν αρκετά υψηλά σημεία βρασμού. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται η θερμοκρασία απόληξης 10% v/v και 90% v/v ενός VGO.

**Πίνακας 5. Θερμοκρασίες απόληξης 10% και 90% v/v VGO όπως βρέθηκαν στην βιβλιογραφία [13],[14],[15],[16].**

<i>T 10% v/v (°C)</i>	<i>T 90% v/v (°C)</i>
349	486
369	550
390	555
398	559

Οι συγκεντρώσεις σε άζωτο και σε θείο ενός VGO διαφέρουν ανάλογα με το αργό από το οποίο προέρχονται. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται κάποιες ενδεικτικές συγκεντρώσεις που βρέθηκαν στην βιβλιογραφία.



Πίνακας 6. Ενδεικτικές συγκεντρώσεις VGO σε άζωτο και θείο όπως βρέθηκαν στην βιβλιογραφία [13],[15],[16].

$C_S$ (ppmw)	$C_N$ (ppmw)
33900	920
20090	1284
1900	1060

## B.4 Υδρογονοεπεξεργασία

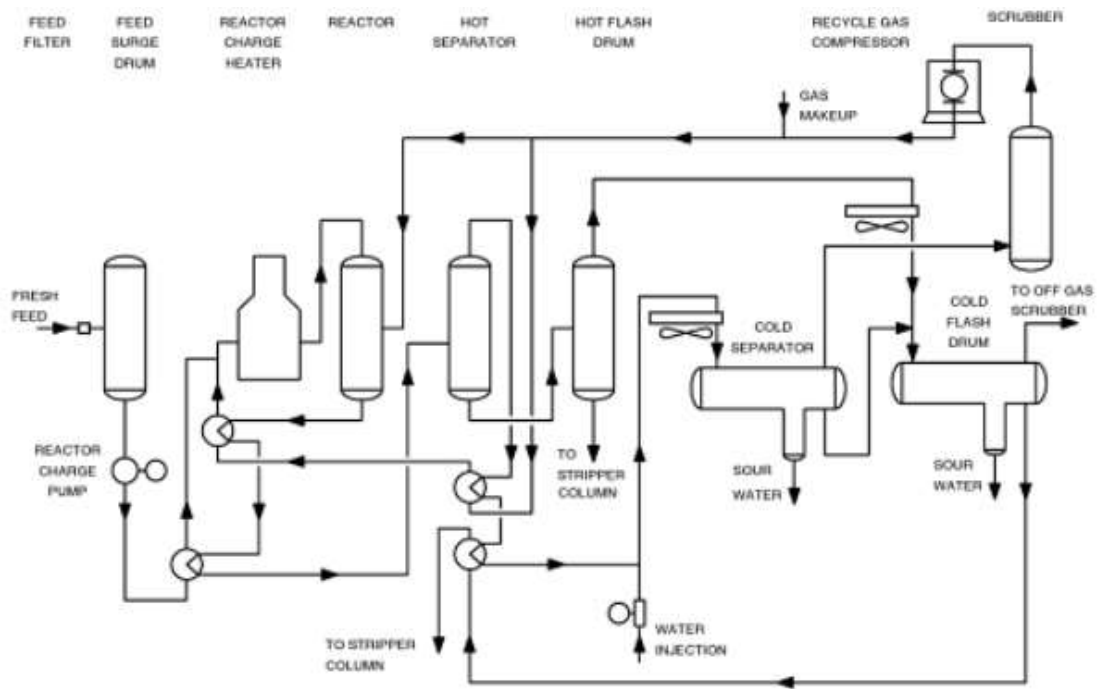
### B.4.1 Εισαγωγή

Υδρογονοεπεξεργασία ονομάζεται η διεργασία που χρησιμοποιείται για την καταλυτική σταθεροποίηση των προϊόντων του πετρελαίου και/ή την επιλεκτική απομάκρυνση στοιχείων από προϊόντα ή τροφοδοσίες διεργασιών μέσω αντίδρασής τους με υδρογόνο. Η σταθεροποίηση συνήθως περιλαμβάνει την μετατροπή ακόρεστων υδρογονανθράκων όπως ολεφίνες και διολεφίνες σε παραφίνες. Τα στοιχεία που απομακρύνονται επιλεκτικά με την υδρογονοεπεξεργασία περιλαμβάνουν το θείο, το άζωτο, το οξυγόνο, τα αλογόνα και ίχνη μετάλλων. Επίσης, ορισμένες φορές είναι επιθυμητός ο κορεσμός των αρωματικών ενώσεων. Υδρογονοεπεξεργασία εφαρμόζεται σε ένα μεγάλο εύρος πετρελαϊκών προϊόντων από νάφθα μέχρι και υπόλειμμα απόσταξης [1],[3],[17],[18].

Οι λόγοι οι οποίοι μπορεί να είναι επιθυμητή η σταθεροποίηση μιας τροφοδοσίας ή/και η απομάκρυνση ορισμένων στοιχείων από αυτή είναι διάφοροι και εξαρτώνται από την τροφοδοσία. Η απομάκρυνση των ετεροατόμων μπορεί να είναι επιθυμητή καθώς αποτελούν δηλητήρια για τους καταλύτες πυρόλυσης και αναμόρφωσης. Επίσης, η συγκέντρωση του θείου σε καύσιμα όπως η βενζίνη, το ντήζελ κίνησης και το πετρέλαιο θέρμανσης, είναι χαμηλή και καθορίζεται από περιβαλλοντικές απαιτήσεις [1],[3],[18]. Η υδρογόνωση ολεφινών και διολεφινών είναι απαραίτητη για την βελτίωση της σταθερότητας του ντήζελ κίνησης, της βενζίνης [1],[18] αλλά και των λιπαντικών ελαίων [1].

### B.4.2 Διεργασία

Παρ' όλο που η μία υδρογονοεπεξεργασία μπορεί να έχει διαφορετικούς στόχους (π.χ. αποθείωση, απαζώτωση, κορεσμός ολεφινών κ.λπ.) και χρησιμοποιείται για αρκετά πετρελαϊκά κλάσματα από νάφθα μέχρι και ατμοσφαιρικό υπόλειμμα απόσταξης, πρακτικά όλες οι μονάδες έχουν παρόμοιο διάγραμμα ροής. Ένα τυπικό διάγραμμα ροής μίας μονάδας υδρογονοεπεξεργασίας φαίνεται στην παρακάτω εικόνα [3].



Εικόνα 13. Τυπικό διάγραμμα ροής μονάδας υδρογονοεπεξεργασίας [3].

Αρχικά η τροφοδοσία αφού περάσει από φίλτρα εισέρχεται σε ένα δοχείο το οποίο εξασφαλίζει ότι θα υπάρχει πάντα επαρκής τροφοδοσία (για την σωστή λειτουργία της αντλίας) [3]. Στην συνέχεια προθερμαίνεται από θερμά ρεύματα της διεργασίας. Αν και δεν φαίνεται στο συγκεκριμένο διάγραμμα ροής η τροφοδοσία αναμιγνύεται με υδρογόνο και θερμαίνεται στον φούρνο της μονάδας μέχρι να φτάσει στην θερμοκρασία εισόδου του αντιδραστήρα. Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα ρέει προς τα κάτω μέσα από τις καταλυτικές κλίνες όπου πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας [3],[9],[17]. Οι συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιούνται οι υδρογονοεπεξεργασίες είναι από 290 έως 370 °C όσον αφορά τις θερμοκρασίες και από 14 έως 138 bar όσο αφορά τις πιέσεις με τις ελάχιστες τιμές των δύο παραμέτρων να αντιστοιχούν σε υδρογονοεπεξεργασία νάφθας και τις μέγιστες σε υδρογονοεπεξεργασία ατμοσφαιρικού υπολείμματος [3]. Στην περίπτωση που η τροφοδοσία είναι κάποιο βαρύ υπόλειμμα, υψηλής συγκέντρωσης σε μέταλλα, τότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν αντιδραστήρες ανορροής με ρευστοποιημένη κλίνη καταλύτη. Η ρευστοποίηση της κλίνης δίνει το πλεονέκτημα της προστασίας από πιθανό φράξιμο καθώς τα υπολείμματα μπορεί να περιέχουν και στερεά και ένας αντιδραστήρας σταθερής κατορροϊκής καταλυτικής κλίνης θα είχε προβλήματα έμφραξης. Επίσης, η ρευστοποίηση δίνει την δυνατότητα αφαίρεσης και προσθήκης καταλύτη καθώς οι μεγάλες ποσότητες μετάλλων που περιέχονται στα υπολείμματα αποδραστικοποιούν τον καταλύτη και χρειάζεται αφαίρεσή του και προσθήκη φρέσκου [17]. Επειδή οι αντιδράσεις είναι εξώθερμες, συνήθως προστίθεται και υδρογόνο ανάμεσα στις καταλυτικές κλίνες ως υδρογόνο ψύξης [3],[9],[17].

Το προϊόν του αντιδραστήρα αφού ψυχθεί εναλλάσσοντας θερμότητα με άλλα ρεύματα της διεργασίας εισέρχεται στο πρώτο δοχείο διαχωρισμού. Η υγρή φάση

του πρώτου δοχείου εισέρχεται σε ένα δεύτερο δοχείο εκτόνωσης, του οποίου ο πυθμένας είναι σχεδόν απαλλαγμένος από υδρογόνο και άλλα ελαφριά αέρια και πηγαίνει για περαιτέρω διαχωρισμό των συστατικών του. Η αέρια φάση του πρώτου δοχείου περιέχει υδρογόνο, κάποιους υδρογονάνθρακες, υδρόθειο από την αποθείωση και αμμωνία από την απαζώτωση. Επειδή το υδρόθειο και η αμμωνία σχηματίζουν άλατα τα οποία μπορεί να καταβυθιστούν όταν μειωθεί η θερμοκρασία, προστίθεται νερό έκπλυσης ώστε να διαλυθούν σε αυτό τα άλατα, και να μην σχηματίσουν επικαθήσεις σε κάποιο κομμάτι του εξοπλισμού [3],[17]. Στην συνέχεια, η αέρια φάση ψύχεται με αερόψυκτο και τα συστατικά της διαχωρίζονται με δύο εκτονώσεις σε χαμηλή θερμοκρασία. Από αυτές τις εκτονώσεις παραλαμβάνονται οι υδρογονάνθρακες που συμπαρασύρθηκαν με την αέρια φάση του πρώτου δοχείου θερμού διαχωρισμού, απομακρύνεται το νερό που είχε προστεθεί και ανακτάται το υδρογόνο, το οποίο ανακυκλοφορεί αφού απομακρυνθεί από αυτό το υδρόθειο που περιέχει [3].

### B.4.3 Αντιδράσεις

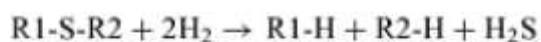
#### B.4.3.1 Υδρογονοαποθείωση

Η απομάκρυνση του οργανικού θείου της τροφοδοσίας πραγματοποιείται μέσω της μετατροπής του σε υδρόθειο και η μετατροπή αυτή ονομάζεται υδρογονοαποθείωση. Το θείο περιέχεται σε πολλές οργανικές ενώσεις και υπάρχει σε ένα μεγάλο εύρος πετρελαϊκών κλασμάτων από νάφθα μέχρι και ατμοσφαιρικά υπολείμματα. Παρ' όλα αυτά όλες οι ενώσεις μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε έξι μεγάλες κατηγορίες: μερκαπτάνες, σουλφίδια, δισουλφίδια, θειοφαίνια, βένζοθειοφαίνια και δι-βενζοθειοφαίνια. Παρακάτω φαίνονται οι αντιδράσεις απομάκρυνσης θείου από αυτές τις ενώσεις [3].

#### Mercaptans



#### Sulfides

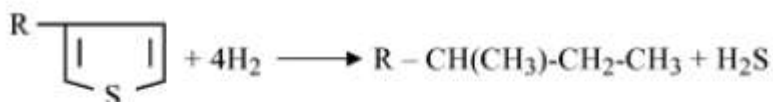


#### Di-sulfides

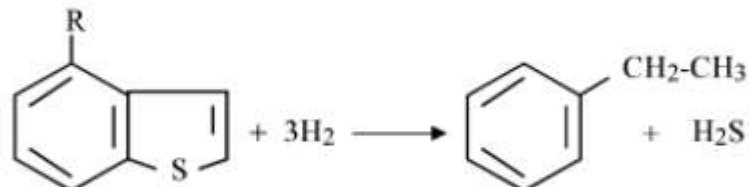


Εικόνα 14. Αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης μερκαπτανών, σουλφιδίων και δισουλφιδίων [3].

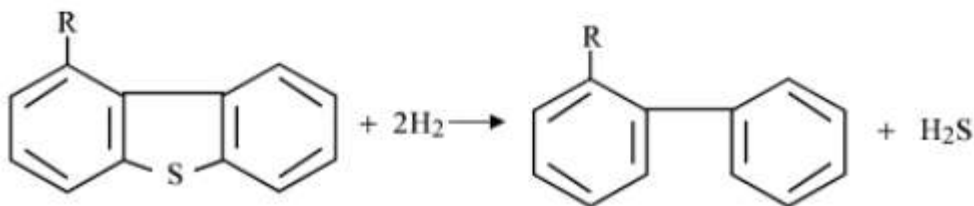
### Thiophenes



### Benzo-thiophenes



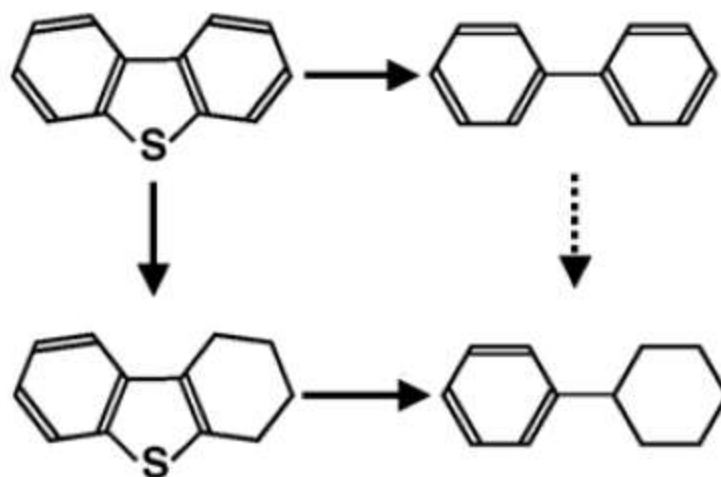
### Di-benzo-thiophenes



Εικόνα 15. Αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης θειοφαινίων, βενζοθειοφαινίων και δι-βενζοθειοφαινίων [3].

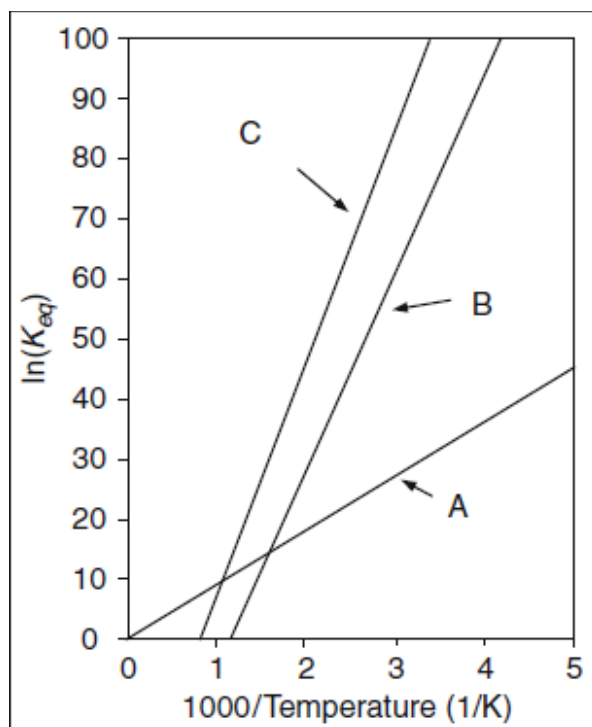
Οι ενώσεις που αποθειώνονται ευκολότερα είναι οι μερκαπτάνες και στην συνέχεια με αυξανόμενη δυσκολία αποθείωσης τα σουλφίδια, τα δισουλφίδια, τα θειοφαίνια, τα βενζοθειοφαίνια και τα δι-βενζοθειοφαίνια [3],[20]. Για παράδειγμα, εάν στον βαθμό δυσκολίας του διαίθυλσουλφιδίου δοθεί αυθαίρετα ο βαθμός 1, τότε ο βαθμός δυσκολίας αποθείωσης των θειοφαινίων είναι 5, των βενζοθειοφαινίων 10 και των δι-βενζοθειοφαινίων 15 [3].

Οι μηχανισμοί που αναφέρονται για την απομάκρυνση του θείου είναι δύο, αυτός της άμεσης απομάκρυνσης του ατόμου του θείου και αυτός της υδρογόνωσης, όπου τυχόν αρωματικοί δακτύλιοι υδρογονώνονται αρχικά και στην συνέχεια γίνεται η απομάκρυνση του θείου [19],[20]. Οι δύο μηχανισμοί που περιγράφηκαν φαίνονται στο παρακάτω σχήμα για ένα διβενζοθειοφαίνιο.



Εικόνα 16. Μηχανισμοί απομάκρυνσης θείου σε ένα διβενζοθειοφαίνιο [19].

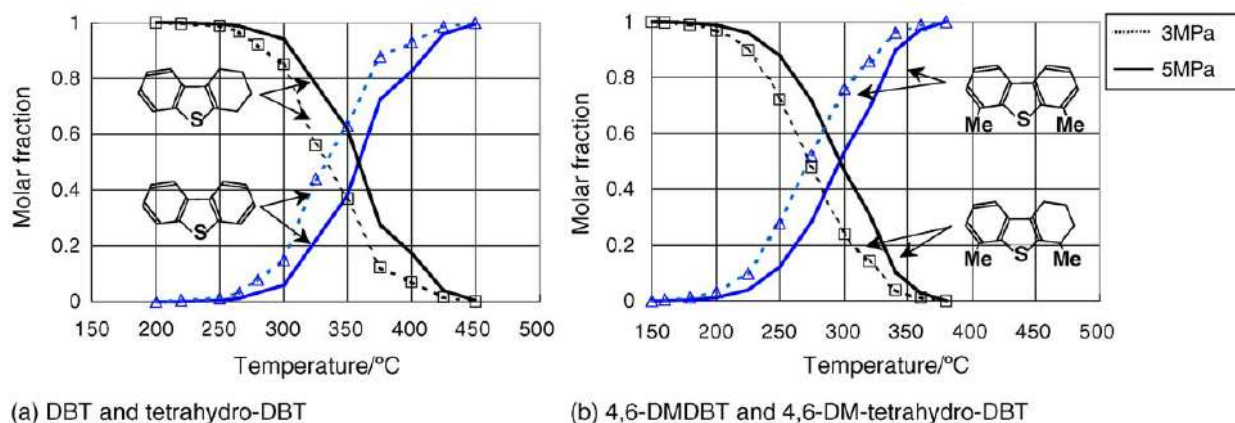
Ο μηχανισμός της άμεσης απομάκρυνσης θείου δεν περιορίζεται θερμοδυναμικά. Οι αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης είναι εξώθερμες και αντιστρεπτές αλλά στις συνθήκες που πραγματοποιούνται οι διεργασίες υδρογονοαποθείωσης, η μετατροπή ισορροπίας είναι σχεδόν 100% [18]. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η μεταβολή της σταθεράς ισορροπίας με την θερμοκρασία για τρεις θειούχες ενώσεις, την μεθανοθειόλη, το θειοφαίνιο, και το διβενζοθειοφαίνιο.



Εικόνα 17. Μεταβολή της σταθεράς ισορροπίας της μεθανοθειόλης (A), του θειοφαίνιου (B) και του διβενζοθειοφαίνιου (C) συναρτήσεις της θερμοκρασίας [18].

Ο μηχανισμός της υδρογόνωσης όμως, μπορεί να περιοριστεί θερμοδυναμικά [19],[20]. Παρακάτω φαίνονται διαγράμματα ισορροπίας για ένα διβενζοθειοφαίνιο

και ένα υποκατεστημένο διβενζοθειοφαίνιο. Παρατηρείται ότι στους 350 °C, που είναι μία τυπική θερμοκρασία πραγματοποίησης υδρογονοεπεξεργασίας, το γραμμομοριακό κλάσμα της υδρογονωμένης μορφής στην ισορροπία είναι 60% για το απλό διβενζοθειοφαίνιο ενώ για το υποκατεστημένο διβενζοθειοφαίνιο είναι μόλις 5%, περιορίζοντας τον μηχανισμό της υδρογόνωσης [19].



**Εικόνα 18. Διαγράμματα ισορροπίας αντίδρασης υδρογόνωσης διβενζοθειοφαίνιου και υποκατεστημένου διβενζοθειοφαίνιου [19].**

Όσον αφορά την μοντελοποίηση της αποθείωσης, η αποθείωση των καθαρών θειούχων ενώσεων περιγράφεται ικανοποιητικά από ρυθμούς πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση ή την μερική πίεση των καθαρών θειούχων ενώσεων [26],[27],[31]. Όμως, στην περίπτωση που μελετάται ένα πετρελαϊκό κλάσμα το οποίο μπορεί να περιέχει πολλές θειούχες οργανικές ενώσεις τότε η αποθείωση περιγράφεται ικανοποιητικά από ένα ρυθμό  $n$  τάξης ως προς την συγκέντρωση του θείου ανεξάρτητα από ποια θειούχα ένωση προέρχεται [28],[29],[30],[31]. Συγκεκριμένα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν περαιτέρω όροι που περιγράφουν καλύτερα το φαινόμενο όπως φαίνεται στην παρακάτω σχέση [28],[29]:

$$(-r_s) = \frac{k \cdot C_s^n}{1 + K_{H_2S} \cdot p_{H_2S}} + \frac{k \cdot C_s^m}{1 + K_A \cdot C_A}$$

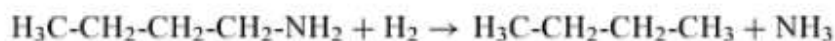
Όπου  $C_s$  η συγκέντρωση του θείου,  $p_{H_2S}$  η μερική πίεση του υδρόθειου,  $C_A$  η συγκέντρωση των αρωματικών και οι υπόλοιπες παράμετροι σταθερές. Ο πρώτος όρος χρησιμοποιείται για να περιγράψει τον μηχανισμό της άμεσης απομάκρυνσης του θείου και περιλαμβάνει ανάσχεση λόγω της παρουσίας του υδρόθειου, ενώ ο δεύτερος όρος χρησιμοποιείται για να περιγράψει τον μηχανισμό απομάκρυνσης του θείου μέσω υδρογόνωσης και περιλαμβάνει ανάσχεση λόγω της παρουσίας των αρωματικών ενώσεων [28],[29].

#### B.4.3.2 Υδρογονοαπαζώτωση

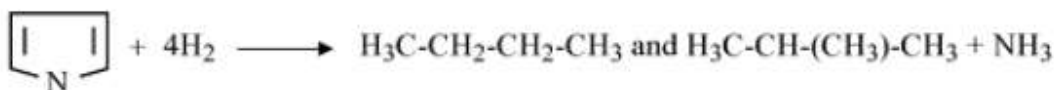
Το άζωτο εμφανίζεται κυρίως στα βαρύτερα πετρελαϊκά κλάσματα σε αρωματικούς δακτυλίους με πέντε ή έξι άτομα άνθρακα (πυρόλη, πυριδίνη, κινολίνη)

και σπανιότερα σε αμίνες. Το άζωτο απομακρύνεται από αυτές τις ενώσεις και παράγεται ο αντίστοιχος υδρογονάνθρακας και αμμωνία. Κάποια ενδεικτικά παραδείγματα αντιδράσεων απαζώτωσης φαίνονται παρακάτω.

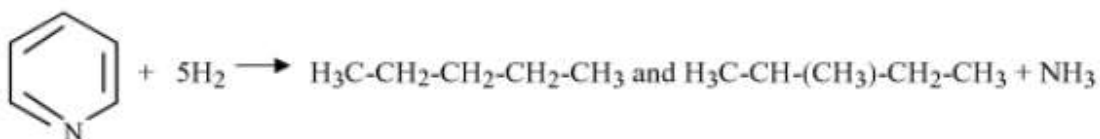
Amine



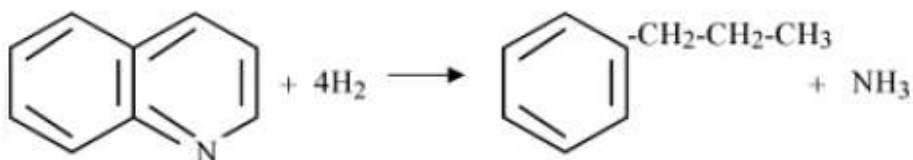
Pyrrrole



Pyridine



Quinoline



Εικόνα 19. Αντιδράσεις απαζώτωσης, αμίνης, πυρόλης, πυριδίνης και κινολίνης [3].

Η απομάκρυνση του αζώτου είναι δυσκολότερη σε σχέση με αυτή του θείου και απαιτεί μεγαλύτερη κατανάλωση υδρογόνου καθώς στις περισσότερες ενώσεις είναι απαραίτητη η υδρογόνωση ενός αρωματικού δακτυλίου πριν την απομάκρυνση του αζώτου. Η υδρογόνωση των αρωματικών δακτυλίων εξαρτάται ισχυρά από την μερική πίεση του υδρογόνου και αποτελεί το καθοριστικό στάδιο στην αφαίρεση του αζώτου. Έτσι, η υδρογονοαπαζώτωση εξαρτάται ισχυρά από την μερική πίεση του υδρογόνου [3].

#### B.4.3.3 Αποζυγόνωση

Το αργό πετρέλαιο περιέχει σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξυγονούχες ενώσεις όπως φαινόλες, αιθέρες και ναφθενικά οξέα. Το οξυγόνο απομακρύνεται από αυτές τις ενώσεις και παράγεται ο αντίστοιχος υδρογονάνθρακας και νερό, όπως φαίνεται και στις παρακάτω αντιδράσεις [3].

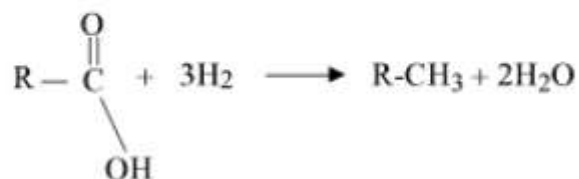
### Phenols



### Oxygenates



### Naphthenic Acids



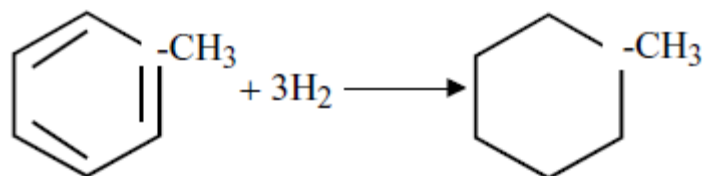
Εικόνα 20. Ενδεικτικές αντιδράσεις αποξυγόνωσης οργανικών ενώσεων [3].

#### B.4.3.4 Κορεσμός ολεφινών

Οι ολεφινικές ενώσεις δεν περιέχονται εκ φύσεων στο αργό πετρέλαιο αλλά παράγονται κατά την καταλυτική ή την θερμική πυρόλυση διάφορων πετρελαϊκών κλασμάτων. Ο κορεσμός των ολεφινών είναι αρκετά ταχύς και εξώθερμος. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι κατά την αποθείωση εκλύεται 1 Btu/lb τροφοδοσίας για κάθε 10 κυβικά πόδια υδρογόνου που καταναλώνονται ενώ ο κορεσμός των ολεφινών παράγει 1 Btu/lb τροφοδοσίας για κάθε 2 κυβικά πόδια υδρογόνου που καταναλώνονται. Επίσης, οι διολεφίνες υδρογονώνονται ταχύτατα ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες κάτω των 200 °C [3].

#### B.4.3.5 Κορεσμός αρωματικών

Αρωματικές ενώσεις μπορεί να υπάρχουν στα πετρελαϊκά κλάσματα με την μορφή μονοαρωματικών, διαρωματικών, τριαρωματικών, πολυαρωματικών και βαρέων πολυαρωματικών ανάλογα με τον αριθμό των αρωματικών δακτυλίων που περιέχουν. Μία τυπική αντίδραση υδρογόνωσης ενός αρωματικού μορίου φαίνεται παρακάτω [3].



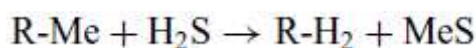
Εικόνα 21. Τυπική αντίδραση υδρογόνωσης αρωματικής ένωσης.



Διάνοιξη του δακτυλίου δεν πραγματοποιείται σε υδρογονοεπεξεργασίες καθώς οι καταλύτες έχουν πολύ μικρή ικανότητα πυρόλυσης [3]. Σε αντίθεση με τις υπόλοιπες αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας, η υδρογόνωση των αρωματικών περιορίζεται θερμοδυναμικά και φτάνει σε ισορροπία σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας [3],[18]. Αυτό συμβαίνει γιατί η αντίδραση της υδρογόνωσης είναι εξώθερμη και έτσι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία ευνοείται όλο και λιγότερο από άποψη ισορροπίας. Για αυτό το λόγο, η υδρογόνωση των αρωματικών ευνοείται ιδιαίτερα από υψηλές μερικές πιέσεις υδρογόνου [3]. Όσο περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους περιέχει μία ένωση τόσο ευκολότερο είναι να υδρογονωθεί, δηλαδή τα μονοαρωματικά υδρογονώνονται πιο δύσκολα από τα διαρωματικά, τα διαρωματικά πιο δύσκολα από τα τριαρωματικά και ου το καθεξής [28].

#### B.4.3.6 Απομάκρυνση μετάλλων

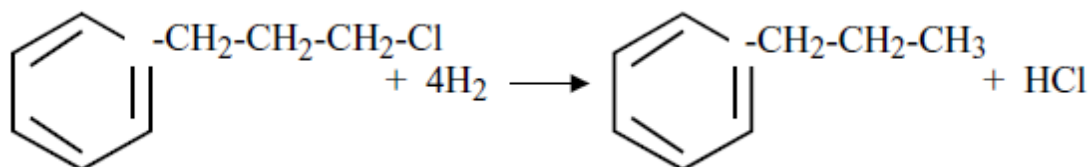
Τα περισσότερα μέταλλα βρίσκονται στα πετρελαϊκά κλάσματα υπό την μορφή οργανομεταλλικών ενώσεων και στην νάφθα και στο gasoil η τάξης της συγκέντρωσής τους είναι των ppm ή ακόμα και των ppb. Στην νάφθα τα μέταλλα που περιέχονται είναι κυρίως αρσενικό, υδράργυρος και πυρίτιο από τα αντιαφριστικά πρόσθετα των μονάδων ιξωδόλυσης και εξανθράκωσης. Στα gasoils υπάρχουν ίχνη νικελίου και βαναδίου και τα ατμοσφαιρικά υπολείμματα περιέχουν νικέλιο και βανάδιο σε συγκέντρωση της τάξης των εκατοντάδων ppm. Τα μέταλλα απομακρύνονται κατά την διεργασία και επικάθονται αναντίστρεπτα στον καταλύτη υπό την μορφή σουλφιδίων των εκάστοτε μετάλλων, όπως φαίνεται και στην παρακάτω αντίδραση [3].



Εικόνα 22. Αντίδραση απομάκρυνσης μετάλλων κατά την υδρογονοεπεξεργασία [3].

#### B.4.3.7 Απομάκρυνση αλογόνων

Αλογονίδια μπορεί να περιέχονται σε ίχνη στο αργό πετρέλαιο και κατά την υδρογονοεπεξεργασία τα αλογόνα απομακρύνονται μετατρέπόμενα στα αντίστοιχα υδρίδιά τους [3].



Εικόνα 23. Αντίδραση απομάκρυνσης αλογόνων κατά την υδρογονοεπεξεργασία [3].

## *B.4.4 Καταλύτες*

### *B.4.4.1 Είδη και χαρακτηριστικά καταλυτών*

Οι καταλύτες υδρογονοεπεξεργασίας αποτελούνται από σουλφίδια του μολυβδαινίου ή του βολφραμίου με νικέλιο ή κοβάλτιο, σε φορέα γ-αλούμινα [3],[9],[17],[18] ο οποίος μπορεί να περιέχει και μικρές ποσότητες σίλικας ή φωσφόρου [3],[17]. Το δραστικό συστατικό είναι το σουλφίδιο του μολυβδαινίου (ή του βολφραμίου εάν χρησιμοποιηθεί) και το κοβάλτιο και το νικέλιο χρησιμοποιούνται ως προωθητές αυξάνοντας την δραστικότητα των σουλφιδίων του μολυβδαινίου κατά έναν παράγοντα της τάξης του 100. Η οξύτητα του υποστρώματος μπορεί να ενισχυθεί με την προσθήκη σίλικας και φωσφόρου έτσι ώστε να αυξηθεί η δυνατότητα πυρόλυσης και ισομερισμού [3].

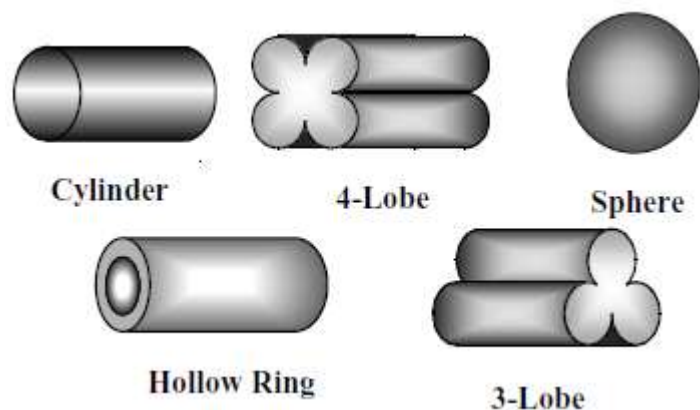
Οι καταλύτες CoMo χρησιμοποιούνται όταν κύριος σκοπός της διεργασίας είναι η αποθείωση του ρεύματος καθώς οι συγκεκριμένοι καταλύτες έχουν την μικρότερη δραστικότητα υδρογόνωσης [3],[9],[17],[18]. Έτσι, έχουν και μικρή κατανάλωση υδρογόνου κάτι που είναι αρκετά οικονομικό. Παρ' όλα αυτά λόγω της χαμηλής δραστικότητας υδρογόνωσης έχουν και χαμηλή δραστικότητα στις αντιδράσεις απαζώτωσης καθώς, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, για να απομακρυνθεί το άζωτο από μία αζωτούχο ένωση συνήθως πρέπει να υδρογονωθεί πρώτα ο δακτύλιος στον οποίο περιέχεται [3].

Οι καταλύτες NiMo χρησιμοποιούνται σε διεργασίες όπου η απαζώτωση και ο κορεσμός των ακόρεστων ενώσεων είναι εξίσου σημαντικός με την αποθείωση, καθώς έχουν μεγαλύτερη ικανότητα υδρογόνωσης σε σχέση με τους καταλύτες CoMo [3],[9],[17],[18]. Επίσης, για τον ίδιο λόγο, μπορεί να τοποθετηθεί καταλύτης NiMo στα πρώτα στρώματα ενός αντιδραστήρα, ώστε να γίνει γρήγορος κορεσμός των ολεφινών και να αποτραπεί η δημιουργία επικαθήσεων στα επόμενα στρώματα καταλύτη του αντιδραστήρα [3].

Οι καταλύτες NiW δεν είναι τόσο αποδοτικοί όσο αφορά την αποθείωση αλλά χρησιμοποιούνται όταν απαιτείται υψηλή ικανότητα υδρογόνωσης της τροφοδοσίας [3],[9],[17],[18]. Επίσης, μπορούν εκλεκτικά να υδρογονώσουν τον έναν από τους δύο δεσμούς των διολεφινών όταν αυτό απαιτείται [3].

Οι καταλύτες NiCoMo αποτελούν μία απόπειρα να συνδυαστούν τα οφέλη των καταλυτών NiMo και CoMo αλλά σπανίως χρησιμοποιούνται [3].

Οι καταλύτες υδρογονοεπεξεργασίας μπορούν να έχουν διάφορα σχήματα και μεγέθη όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα [3]. Οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται στο δίκτυο των πόρων του καταλύτη οι οποίοι έχουν διάμετρο από 75 έως 85 Angstrom για την επεξεργασία ελαφρών και βαρέων gasoil και 150 έως 250 Angstrom για την επεξεργασία υπολειμμάτων [9].

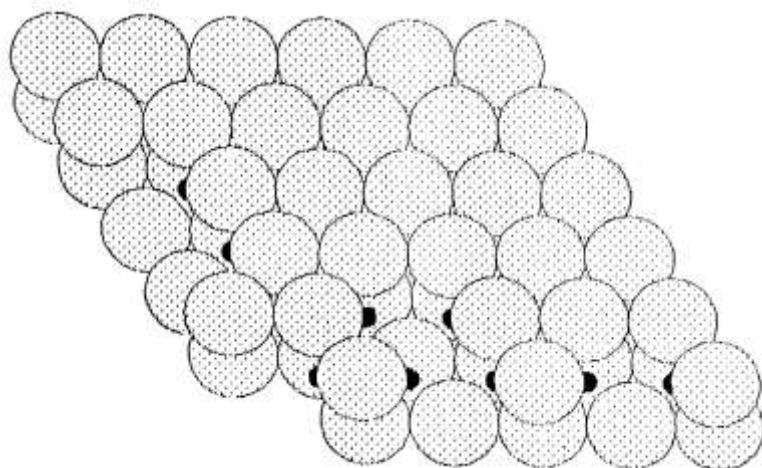


Εικόνα 24. Τυπικά σχήματα καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας [3].

Ενδεικτικές διαστάσεις για τις διαμέτρους των καταλυτών είναι : 1/32-1/4 της ίντσας για τους κυλινδρικούς, 1/20 – 1/10 της ίντσας για τους τρίλοβους και τους τετράλοβους, 1/16-1/4 της ίντσας για τους σφαιρικούς και μέχρι 1/4 της ίντσας για τους κοίλους κυλινδρικούς [3].

#### B.4.4.2 Δομή δραστηκής φάσης

Η δραστηκή φάση των καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας μετά την θείωσή τους αποτελείται από μονοστρωματικές ή πολυστρωματικές πλάκες  $\text{MoS}_2$ , οι οποίες πιστεύεται ότι έχουν εξαγωνικό σχήμα και καλύπτουν την αλούμινα. Στην Εικόνα 25 φαίνεται η δομή μίας πλάκας ενώ στην Εικόνα 26 φαίνονται οι πιθανές δομές των πλακών στην αλούμινα.

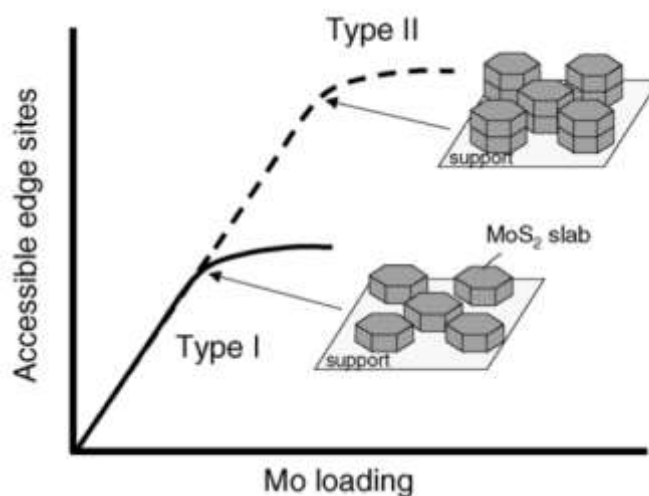


Εικόνα 25. Δομή πλάκας  $\text{MoS}_2$  [22].

Για να διατηρηθεί η στοιχειομετρία του  $\text{MoS}_2$ , τα άτομα του θείου απουσιάζουν από κάποιες θέσεις στα άκρα της πλάκας. Αυτές οι κενές θέσεις έχουν όξινο χαρακτήρα κατά Lewis και έτσι μπορεί να γίνει ρόφηση ηλεκτρονιόφιλων ενώσεων και αποτελούν τα ενεργά κέντρα των καταλυτικών αντιδράσεων . Η συγκέντρωση

των κενών αυτών θέσεων κατά την διάρκεια μιας υδρογονοεπεξεργασίας είναι συνάρτηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου και του υδρόθειου. Επίσης, υπάρχουν ενδείξεις για την ύπαρξη ομάδων  $-SH$  οι οποίες είναι ασθενή οξέα κατά Bronsted. Η προσθήκη κάποιου προωθητή (Co ή Ni) δεν επηρεάζει το μέγεθος της πλάκας του  $MoS_2$  καθώς βρίσκεται στα άκρα της πλάκας [22]. Τα άτομα του νικελίου προτιμούν τις πλευρές που υπάρχει μολυβδαίνιο ενώ το κοβάλτιο τις πλευρές που υπάρχει θείο [19]. Επίσης, δεν αυξάνουν τον αριθμό των κενών θέσεων που περιγράφηκαν παραπάνω αλλά οι κενές θέσεις που σχετίζονται με αυτά είναι πολύ πιο ενεργές σε σχέση με τις υπόλοιπες. [22]

Το δραστικό κομμάτι του καταλύτη διακρίνεται σε δύο φάσεις, την δραστική φάση τύπου I και τύπου II. Η δραστική φάση τύπου II έχει μικρή αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα και αποτελείται από πλάκες  $MoS_2$ , οι οποίες βρίσκονται η μία πάνω στην άλλη. Η δραστική φάση τύπου I έχει πιο ισχυρή αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα και σχηματίζει συγκεντρωτικά κρυστάλλους σε αυτό χωρίς να σχηματίζονται συστάδες πλακών με την μία πάνω στην άλλη [19],[21]. Για αυτό το λόγο οι δραστικές φάσεις τύπου II δίνουν την δυνατότητα για την δημιουργία περισσότερων προσβάσιμων ενεργών κέντρων [19], τα οποία μάλιστα είναι και περισσότερα προσβάσιμα από τα ογκώδη μόρια που πρέπει να αντιδράσουν κατά την πολύ έντονη αποθειώση (Ultra Deep HDS) [21]. Μία απεικόνιση των παραπάνω φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.

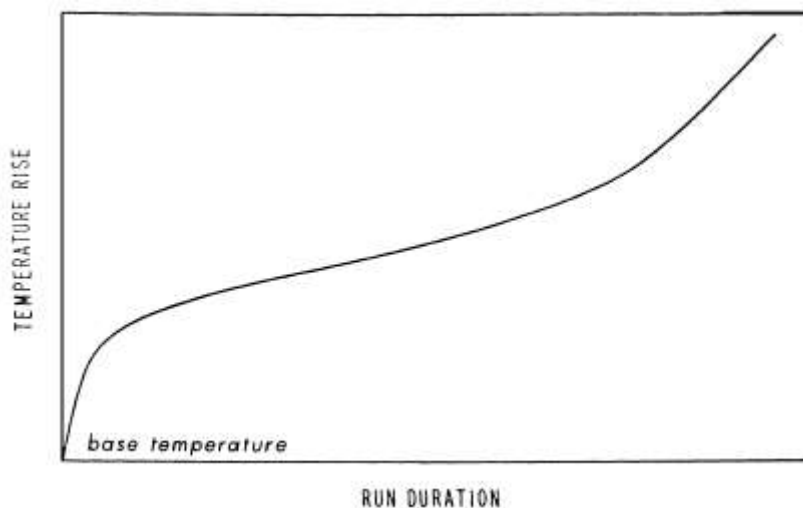


Εικόνα 26. Διαθέσιμα ενεργά κέντρα συναρτήσεως του περιεχομένου σε Mo για δραστική φάση τύπου I και II [19].

#### B.4.4.3 Αποδραστικοποίηση καταλυτών

Ο κύριος λόγος αποδραστικοποίησης των καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας είναι η απώλεια των ενεργών κέντρων. Η απώλεια αυτή μπορεί να οφείλεται σε διάφορους

λόγους όπως η ισχυρή ρόφηση δηλητηρίων σε αυτά, η κάλυψή τους από κοκ ή μέταλλα, η έμφραξη των πόρων του καταλύτη ή η πυροσυσσωμάτωση της δραστικής φάσης [22],[24],[25]. Στην πράξη, οι καταλύτες υδρογονοεπεξεργασίας υφίστανται αποδραστικοποίηση η οποία κατά κανόνα εξαρτάται από τον τύπο της τροφοδοσίας. Για να διατηρηθεί η μετατροπή στα επιθυμητά επίπεδα αυξάνεται με τον χρόνο η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση, μέχρι να φτάσει σε μία μέγιστη τιμή στην οποία σταματά και η λειτουργία της μονάδας. Παρακάτω φαίνεται μία τυπική καμπύλη θερμοκρασίας λειτουργίας μονάδας υδρογονοκατεργασίας σε συνάρτηση με τον χρόνο [22].



Εικόνα 27. Τυπική καμπύλη αποδραστικοποίησης καταλύτη υδρογονοεπεξεργασίας [22].

Αποδραστικοποίηση μπορεί να συμβεί λόγω της ρόφησης δηλητηρίων στα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Δηλητήρια είναι ενώσεις οι οποίες ροφώνται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, ανταγωνιζόμενα τα αντιδρώντα για την εκάστοτε αντίδραση. Η ρόφηση ενός δηλητηρίου μπορεί να είναι αντιστρεπτή, αναντίστρεπτη ή οιονεί αναντίστρεπτη [22]. Δηλητήρια για τις αντιδράσεις αποθείωσης μπορούν να αποτελέσουν οι αζωτούχες ενώσεις [22],[25],[27], οι οργανικές θειούχες ενώσεις, το υδρόθειο, τα συμπυκνωμένα αρωματικά, οι οξυγονούχες οργανικές ενώσεις, οι μονοαρωματικοί και οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες [25],[27].

Οι αζωτούχες ενώσεις αποτελούν δηλητήρια για τους καταλύτες υδρογονοεπεξεργασίας. Λόγω του βασικού τους χαρακτήρα μπορούν να προσροφηθούν ισχυρά στα όξινα κατά Bronsted και στα όξινα κατά Lewis ενεργά κέντρα του καταλύτη. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των αζωτούχων ενώσεων και των ενεργών κέντρων του καταλύτη γίνεται κυρίως μέσω του ατόμου του αζώτου και συγκεκριμένα είτε με την αλληλεπίδραση των μη δεσμικών ηλεκτρονίων του αζώτου και των όξινων κατά Lewis ενεργών κέντρων, είτε με την αλληλεπίδραση του αζώτου με το πρωτόνιο των όξινων κατά Bronsted ενεργών κέντρων. Οι αζωτούχες ενώσεις είναι οιονεί αναντίστρεπτα δηλητήρια καθώς εκροφώνται μετά την παύση

εισαγωγής τροφοδοσίας που τις περιέχει, αλλά με πολύ αργό ρυθμό. Οι αζωτούχες ενώσεις μειώνουν τον ρυθμό όλων των αντιδράσεων μιας υδρογονοεπεξεργασίας, δηλαδή της υδρογονοαποθείωσης, της υδρογόνωσης, της υδρογονοαποξυγόνωσης αλλά και της απομάκρυνσης μετάλλων. Επίσης, η αμμωνία που παράγεται από τις αντιδράσεις απαζώτωσης μπορεί να προσροφηθεί στα ενεργά κέντρα του καταλύτη αλλά η εκρόφησή της είναι πολύ πιο γρήγορη και αντιστρεπτή [22].

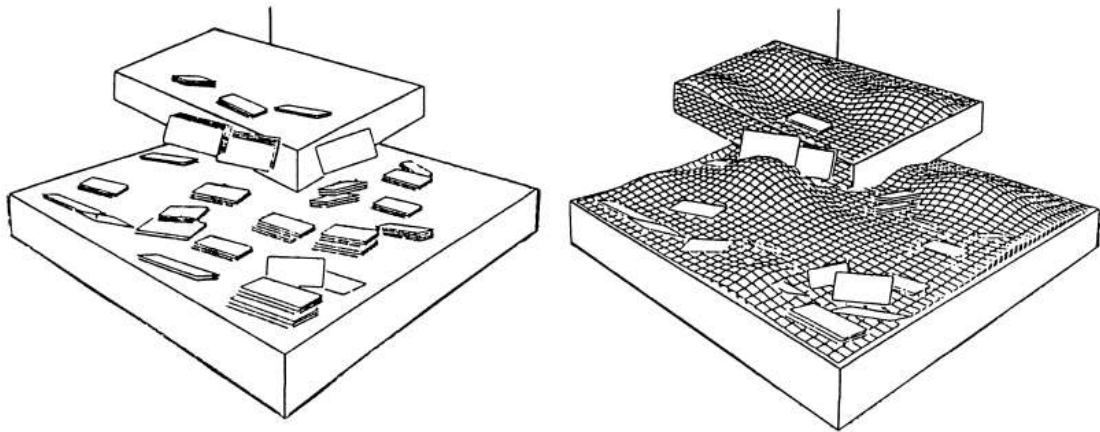
Ένας άλλος λόγος αποδραστικοποίησης του καταλύτη είναι οι αποθέσεις κοκ σε αυτόν. Με τον όρο κοκ εννοείται ένα ανθρακούχο υλικό με πολύ χαμηλό περιεχόμενο σε υδρογόνο και πολύ υψηλό περιεχόμενο σε άνθρακα [3],[17]. Το κοκ σχηματίζεται από αφυδρογόνωση των υδρογονανθράκων και στην συνέχεια πολυμερισμό ή θερμική συμπύκνωση, όπως φαίνεται στην παρακάτω σειρά αντιδράσεων.



όπου η αντίδραση (1) είναι η αφυδρογόνωση, η αντίδραση (2) είναι η υδρογόνωση και η αντίδραση (3) είναι θερμική συμπύκνωση ή πολυμερισμός. Έτσι, οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν τον σχηματισμό κοκ πρώτον γιατί μετατοπίζουν την πρώτη ισορροπία προς τα δεξιά και δεύτερον γιατί επιταχύνουν την τρίτη αντίδραση. Επίσης, οι χαμηλές πιέσεις υδρογόνου μετατοπίζουν την πρώτη ισορροπία προς τα δεξιά και έτσι οδηγούν στον ταχύτερο σχηματισμό κοκ [3],[17],[22].

Πρόδρομες ενώσεις κοκ μπορεί να σχηματιστούν κατά την διεργασία ή να υπάρχουν ήδη στην τροφοδοσία. Σε μη ευνοϊκές συνθήκες όπως αυτές στο τέλος ενός κύκλου (υψηλές θερμοκρασίες) ακόμα και μία μικρή ένωση όπως το τολουόλιο μπορεί να αποτελέσει πρόδρομη ένωση για τον σχηματισμό κοκ [22]. Ακόρεστες τροφοδοσίες με υψηλό λόγο άνθρακα προς υδρογόνο, όπως αυτές που προέρχονται από μονάδες πυρόλυσης [3],[22], καθώς και τροφοδοσίες με υψηλό μοριακό βάρος [22] οδηγούν σε ταχύτερο σχηματισμό αποθέσεων κοκ.

Το κοκ σχηματίζεται κυρίως στον φορέα υποστήριξης χωρίς να καλύπτει όμως την δραστική φάση. Μία χαρακτηριστική περίπτωση αποτελεί η Εικόνα 28. Η αποδραστικοποίηση από κοκ είναι ταχύτατη στην αρχή της λειτουργίας της μονάδας και στην συνέχεια μειώνεται σημαντικά ο ρυθμός της. Στα πρώτα στάδια του σχηματισμού του, σχηματίζεται στο εξωτερικό των σωματιδίων του καταλύτη και με τον χρόνο διεισδύει στο εσωτερικό τους. Για μικρούς πόρους η αποδραστικοποίηση συμβαίνει λόγω έμφραξης της εισόδου των πόρων ενώ για μεγαλύτερης διαμέτρου πόρους η αποδραστικοποίηση συμβαίνει λόγω επικαθήσεων στο εσωτερικό τους [22].



**Εικόνα 28. Καταλύτης υδρογονοκατεργασίας πριν και μετά την αποδραστικοποίηση από επικαθήσεις κοκ [22].**

Η αποδραστικοποίηση από κοκ δεν είναι αναντίστρεπτη. Η δραστηρότητα μπορεί να επανέλθει σε πολύ κοντινά επίπεδα με τα αρχικά, με ελεγχόμενη καύση του κοκ και απομάκρυνσή τους ως  $\text{CO}_2$  [3],[9].

Μία αναντίστρεπτη μορφή αποδραστικοποίησης του καταλύτη είναι η εναπόθεση μετάλλων συνήθως με την μορφή των σουλφιδίων τους [3],[22]. Μέταλλα μπορεί να προέρχονται από αντιαφριστικά πρόσθετα στα δοχεία εξανθράκωσης (Si) [3], από προσμίξεις της τροφοδοσίας (Pb, Fe, As, P, Na, Ca, Mg) [3], από οργανομεταλλικές ενώσεις της τροφοδοσίας (Ni ή V) [3],[22], ή από κακή αφαλάτωση της τροφοδοσίας (αλκάλια) [22]. Τα κύρια μέταλλα τροφοδοσιών που προέρχονται από αργό πετρέλαιο είναι το Ni και το V [22]. Περίπου το μισό από το περιεχόμενο μιας τροφοδοσίας σε Ni και V προέρχεται από οργανομεταλλικές ενώσεις οι οποίες ονομάζονται πορφυρίνες. Το υπόλοιπο ‘μη πορφυρινικό’ μέρος βρίσκεται στα κέντρα των ασφαλτενίων, ή είναι πορφυρίνες οι οποίες εγκλείονται από ασφαλτένια [22].

Σε αντίθεση με το κοκ, του οποίου ο ρυθμός σχηματισμού είναι πολύ μεγάλος αρχικά και μειώνεται έπειτα, ο ρυθμός επικαθήσεων μετάλλων είναι σχεδόν σταθερός χρονικά. Η μεγαλύτερη απόθεση μετάλλων πραγματοποιείται στην αρχή της καταλυτικής κλίνης και μειώνεται όσο προσεγγίζεται το τέλος του αντιδραστήρα. Επίσης, ο ρυθμός αποθέσεων μειώνεται με τον χρόνο. Δηλαδή όσο περισσότερα μέταλλα αποτίθενται τόσο περισσότερο μειώνεται ο ρυθμός απόθεσης και στο τέλος τα μέταλλα της τροφοδοσίας δεν απομακρύνονται αλλά καταλήγουν στο προϊόν του αντιδραστήρα [22].

Αναντίστρεπτη αποδραστικοποίηση μπορεί να συμβεί λόγω πυροσυσσωμάτωσης του φορέα, δηλαδή της αλούμινας. Κατά την πυροσυσσωμάτωση χάνεται μέρος της ελεύθερης επιφάνειας του καταλύτη λόγω κατάρρευσης των πόρων, ή αύξησης της διαμέτρου των πόρων, με τον συνολικό τους όγκο παρόλα αυτά να παραμένει σταθερός [3]. Η πυροσυσσωμάτωση ευνοείται από υψηλές θερμοκρασίες [3] και ιδιαίτερα από υψηλές μερικές πιέσεις νερού [3],[22].

Επίσης, αναντίστροφη αποδραστικοποίηση μπορεί να συμβεί λόγω αλλαγής της δομής της δραστικής φάσης. Κυρίαρχος παράγοντας σε αυτή την αλλαγή είναι η θερμοκρασία. Οι θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιούνται οι υδρογονοεπεξεργασίες είναι πολύ χαμηλές για να προκαλέσουν ταχεία αλλαγή στην δομή της δραστικής φάσης. Παρ' όλα αυτά λόγω της μακροχρόνιας έκθεσης των καταλυτών σε αυτές τις συνθήκες μπορεί να μειωθεί η δραστικότητα του καταλύτη λόγω αλλαγής στην ενεργό φάση του. Η αλλαγή αυτή μπορεί να περιλαμβάνει διαχωρισμό των προωθητών και διάχυσή τους στον φορέα υποστήριξης ή επανακρυστάλλωσή τους σε μία λιγότερο δραστική δομή. Επίσης, μπορεί να γίνει μετατροπή της δραστικής φάσης τύπου II σε δραστική φάση τύπου I, η οποία περιέχει λιγότερα ενεργά κέντρα [22].

## B.5 Μέθοδος Runge-Kutta

Έστω σύστημα δύο μη γραμμικών διαφορικών εξισώσεων πρώτης τάξης:

$$\frac{dx}{dt} = f(t, x, y) \text{ και } \frac{dy}{dt} = g(t, x, y) \text{ με } x(t_0) = x_0 \text{ και } y(t_0) = y_0$$

Έστω ότι το παραπάνω πρόβλημα λύνεται στο διάστημα  $[t_0, t_n]$ . Εάν το διάστημα αυτό χωριστεί σε  $n-1$  διαστήματα μήκους  $h$ , τότε μπορεί να εκτιμηθεί η λύση  $(x_i, y_i)$  στο σημείο  $t_i$ ,  $i=1, 2, \dots, n$  ως εξής :

$$x_i = x_{i-1} + \frac{h}{6} \cdot (k_{i-1,1} + 2 \cdot k_{i-1,2} + 2 \cdot k_{i-1,3} + k_{i-1,4})$$

$$y_i = y_{i-1} + \frac{h}{6} \cdot (l_{i-1,1} + 2 \cdot l_{i-1,2} + 2 \cdot l_{i-1,3} + l_{i-1,4})$$

Όπου:

$$k_{i-1,1} = f(t_{i-1}, x_{i-1}, y_{i-1})$$

$$k_{i-1,2} = f(t_{i-1} + h/2, x_{i-1} + h \cdot k_{i-1,1} / 2, y_{i-1} + h \cdot l_{i-1,1} / 2)$$

$$k_{i-1,3} = f(t_{i-1} + h/2, x_{i-1} + h \cdot k_{i-1,2} / 2, y_{i-1} + h \cdot l_{i-1,2} / 2)$$

$$k_{i-1,4} = f(t_{i-1} + h, x_{i-1} + h \cdot k_{i-1,3}, y_{i-1} + h \cdot l_{i-1,3})$$

$$l_{i-1,1} = g(t_{i-1}, x_{i-1}, y_{i-1})$$

$$l_{i-1,2} = g(t_{i-1} + h/2, x_{i-1} + h \cdot k_{i-1,1} / 2, y_{i-1} + h \cdot l_{i-1,1} / 2)$$

$$l_{i-1,3} = g(t_{i-1} + h/2, x_{i-1} + h \cdot k_{i-1,2} / 2, y_{i-1} + h \cdot l_{i-1,2} / 2)$$

$$l_{i-1,4} = g(t_{i-1} + h, x_{i-1} + h \cdot k_{i-1,3}, y_{i-1} + h \cdot l_{i-1,3}) \quad [32]$$



## B.6 Μέθοδος Nelder-Mead

Ο αλγόριθμος Nelder-Mead προτάθηκε ως μέθοδος ελαχιστοποίησης μίας πραγματικής συνάρτησης  $f(x) \in R$  με  $x \in R^n$ . Χρησιμοποιείται σε μη γραμμικά προβλήματα χωρίς περιορισμούς και για την εφαρμογή της χρειάζεται μόνο ο υπολογισμός της συνάρτησης και όχι της παραγώγου της. Για τον πλήρη καθορισμό της μεθόδου πρέπει να καθοριστούν τέσσερις συντελεστές: ο συντελεστής αντανάκλασης ( $\rho$ ), ο συντελεστής επέκτασης ( $\chi$ ), ο συντελεστής συστολής ( $\gamma$ ) και ο συντελεστής συρρίκνωσης ( $\sigma$ ). Οι καθολικές τιμές επιλογής για αυτούς τους συντελεστές είναι  $\rho = 1$ ,  $\chi = 2$ ,  $\gamma = 1/2$ ,  $\sigma = 1/2$  [23].

Στην αρχή της μεθόδου απαιτείται μία αρχική τιμή για το διάνυσμα  $x$ , από την οποία παράγονται με ελεύθερο τρόπο  $n+1$  διανύσματα  $(x_1, x_2, \dots, x_{n+1})$  τα οποία δημιουργούν μία μήτρα  $S = (x_1, x_2, \dots, x_{n+1})$ . Σε κάθε επανάληψη της μεθόδου το χειρότερο διάνυσμα της μήτρας αντικαθίσταται με ένα καλύτερο. Μία επανάληψη της μεθόδου αποτελείται από τα παρακάτω βήματα [23]:

Βήμα 1<sup>ο</sup>: Διάταξη. Διάταξε τα  $n+1$  διανύσματα της μήτρας  $S$  έτσι ώστε:

$$f(x_1) \leq f(x_2) \leq \dots \leq f(x_{n+1})$$

Βήμα 2<sup>ο</sup>: Αντανάκλαση. Υπολόγισε το σημείο αντανάκλασης:

$$x_r = \bar{x} + \rho \cdot (\bar{x} - x_{n+1})$$

όπου το  $\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n}$  είναι το κεντροειδές των  $n$  καλύτερων σημείων. Υπολόγισε το  $f_r = f(x_r)$ . Εάν  $f_1 \leq f_r < f_n$ , αποδέξου το σημείο αντανάκλασης  $x_r$ , και τελείωσε την επανάληψη.

Βήμα 3<sup>ο</sup>: Επέκταση. Εάν  $f_r < f_1$ , υπολόγισε το σημείο επέκτασης  $x_e$ ,

$$x_e = \bar{x} + \chi \cdot (x_r - \bar{x})$$

Και υπολόγισε το  $f_e = f(x_e)$ . Εάν το  $f_e < f_r$ , τότε αποδέξου το  $x_e$  και τελείωσε την επανάληψη. Διαφορετικά (εάν το  $f_e \geq f_r$ ) αποδέξου το  $x_r$  και τελείωσε την επανάληψη.

Βήμα 4<sup>ο</sup>: Συστολή. Εάν  $f_r \geq f_n$  τότε

Εξωτερική συστολή. Εάν  $f_n \leq f_r < f_{n+1}$  υπολόγισε το  $x_c = \bar{x} + \gamma \cdot (x_r - \bar{x})$  και το  $f_c = f(x_c)$ . Εάν  $f_c \leq f_r$ , αποδέξου το  $x_c$  και τελείωσε την επανάληψη. Διαφορετικά πήγαινε στο βήμα 5.

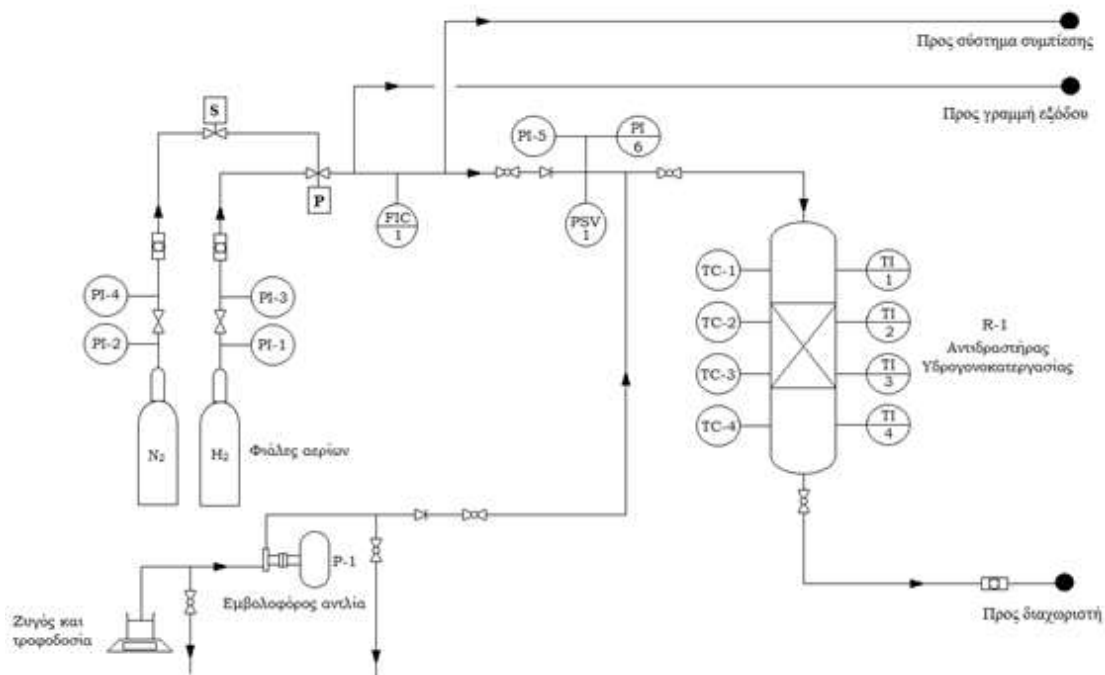
Εσωτερική συστολή. Εάν  $f_r \geq f_{n+1}$  τότε υπολόγισε το  $x_{cc} = \bar{x} - \gamma \cdot (\bar{x} - x_{n+1})$  και το  $f_{cc} = f(x_{cc})$ . Εάν το  $f_{cc} < f_{n+1}$  τότε αποδέξου το  $x_{cc}$  και τελείωσε την επανάληψη. Διαφορετικά πήγαινε στο βήμα 5.

Βήμα 5<sup>ο</sup> : Συρρίκνωση. Αντικατέστησε τα διανύσματα  $x_i, i=2, n+1$  με τα αντίστοιχα  $v_i = x_1 + \sigma \cdot (x_i - x_1), i = 2, \dots, n+1$ .

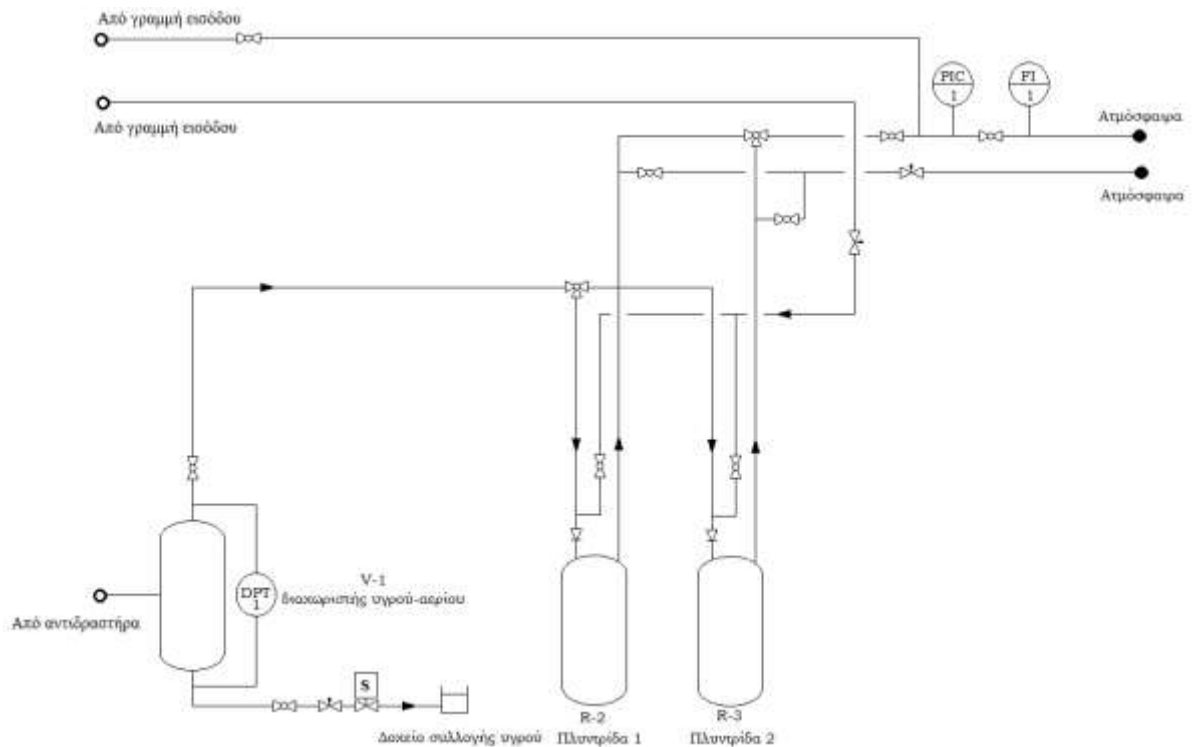
## Γ. Πειραματικό Μέρος

### Γ.1 Περιγραφή διάταξης και διεργασίας

Η επίδραση της υδρογονοκατεργασίας μιγμάτων VGO, UCO και HCGO στον καταλύτη της υδρογονοεπεξεργασίας μελετήθηκε σε έναν αντιδραστήρα σταθερής καταλυτική κλίνης. Παρακάτω φαίνεται το διάγραμμα ροής της μονάδας. Εξαιτίας του μεγέθους του παρουσιάζεται σε δύο μέρη.



Εικόνα 29. Πρώτο μέρος διαγράμματος ροής πειραματικής μονάδας.



**Εικόνα 30. Δεύτερο μέρος διαγράμματος ροής μονάδας.**

Η τροφοδοσία της μονάδας αποτελείται από υδρογόνο και από την πετρελαϊκή φάση. Το υδρογόνο προέρχεται από μία μπουκάλα υψηλής πίεσης (έως 200 barg). Μετά την μπουκάλα υπάρχει ένας μειωτήρας, με τον οποίο η πίεση μετά από αυτόν ρυθμίζεται έτσι ώστε να είναι περίπου 10 bar μεγαλύτερη από την πίεση λειτουργίας της μονάδας. Το υδρογόνο στην συνέχεια αφού διέλθει από ένα φίλτρο, διέρχεται από μία πνευματική βάννα. Η πνευματική βάννα λειτουργεί με άζωτο το οποίο προέρχεται και αυτό από μία μπουκάλα υψηλής πίεσης (έως 200 barg). Μετά την μπουκάλα του αζώτου υπάρχει ένας μειωτήρας ο οποίος ρυθμίζει την κατωρρευματική πίεση του αζώτου στα 5 barg η οποία είναι και η πίεση λειτουργίας της πνευματικής βάννας (η λειτουργία της θα αναλυθεί στην συνέχεια περισσότερο). Στην συνέχεια το υδρογόνο έχει τρεις αγωγούς να ακολουθήσει: την γραμμή συμπίεσης των πλυντρίδων, την γραμμή παράκαμψης της μονάδας και την γραμμή προς τον αντιδραστήρα. Σε κανονική λειτουργία, οι βάννες προς την γραμμή συμπίεσης και την γραμμή παράκαμψης είναι κλειστές και έτσι το υδρογόνο κατευθύνεται προς τον αντιδραστήρα. Το υδρογόνο περνάει από το ενδεικτικό και ρυθμιστικό όργανο ροής FIC-1. Το όργανο αυτό ρυθμίζει την παροχή του υδρογόνου στα επιθυμητά επίπεδα. Ο λόγος που ο μειωτήρας ρυθμίζεται έτσι ώστε η κατωρρευματική του πίεση να είναι 10 bar μεγαλύτερη από την πίεση λειτουργίας της μονάδας είναι η εύρυθμη λειτουργία αυτού οργάνου ρύθμισης της ροής του υδρογόνου. Μετά από τον ρυθμιστή ροής το υδρογόνο αναμιγνύεται με την υγρή φάση αφού περάσει από το ασφαλιστικό πίεσης και δύο μανόμετρα, ένα τοπικό και ένα το οποίο δίνει σήμα στον υπολογιστή.

Η υγρή φάση βρίσκεται σε ένα δοχείο πάνω στον ζυγό ώστε να ελέγχεται η παροχή της. Διακινείται από μία εμβολοφόρο αντλία της οποίας η λειτουργία θα αναλυθεί παρακάτω περισσότερο. Πριν και μετά την αντλία υπάρχουν δύο γραμμές σιφωνισμού. Η αντλία δεν μπορεί να λειτουργήσει εάν υπάρχει αέριο στην γραμμή του υγρού και έτσι σε περίπτωση που περάσει αέριο σε αυτή την γραμμή, οι δύο γραμμές σιφωνισμού χρησιμοποιούνται για να γεμίσουν και πάλι την αντλία με υγρό και να αποκατασταθεί η λειτουργία της. Στην συνέχεια, η υγρή φάση αναμιγνύεται με την αέρια φάση και εισέρχονται στον αντιδραστήρα.

Ο αντιδραστήρας περιέχει τον καταλύτη της υδρογονοεπεξεργασίας, συγκεκριμένα διμεταλλικό καταλύτη NiMo σε φορέα γ-αλούμινα. Το περιεχόμενο του αντιδραστήρα και τα χαρακτηριστικά του περιγράφονται εκτενέστερα παρακάτω. Γύρω από αντιδραστήρα υπάρχουν τέσσερα θερμοστοιχεία και τέσσερις αντιστάσεις οι οποίες θερμαίνουν τον αντιδραστήρα. Η πρώτη και η τελευταία είναι πριν και μετά την καταλυτική κλίση αντίστοιχα ενώ η δεύτερη και η τέταρτη είναι κατά μήκος της καταλυτικής κλίσης.

Η υγρή και η αέρια φάση αφού εξέλθουν από τον αντιδραστήρα διέρχονται από ένα φίλτρο για κατακράτηση των στερεών που μπορεί να σχηματίστηκαν ή να παρασύρθηκαν και εισέρχονται στον διαχωριστή. Στον διαχωριστή ο οποίος λειτουργεί σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος διαχωρίζεται το υδρογόνο από την υγρή φάση. Για την μέτρηση της στάθμης του διαχωριστή υπάρχει ένα όργανο μέτρησης της διαφοράς πίεσης ανάμεσα στην κορυφή του και τον πυθμένα του καθώς για ακίνητα ρευστά η διαφορά πίεσης είναι ανάλογη του ύψους του ρευστού μέσα στο δοχείο. Η ρύθμιση της στάθμης του δοχείου γίνεται μέσω της σωληνοειδούς on/off βάνας και της βελονοειδούς βάνας που βρίσκονται στην γραμμή του υγρού του πυθμένα του διαχωριστή.

Το υγρό αφού εξέλθει από τον πυθμένα του διαχωριστή διέρχεται από την βελονοειδή και από την σωληνοειδή on/off βάνα που περιγράφηκαν παραπάνω και εξέρχεται στο δοχείο συλλογής. Το αέριο διέρχεται μέσα σε μία από τις δύο πλυντρίδες οι οποίες περιέχουν καυστικό νάτριο με σκοπό την απομάκρυνση του υδρόθειου. Στην συνέχεια, διέρχεται από ένα ρυθμιστικό και ενδεικτικό όργανο πίεσης (PIC-1) και από ένα ενδεικτικό όργανο ροής (FI-1) και εξέρχεται από την μονάδα.

## **Γ.2 Μηχανολογικός Εξοπλισμός μονάδας**

### *Γ.2.1 Αντιδραστήρας*

Ο αντιδραστήρας είναι γερμανικής κατασκευής από την εταιρία Franz Bergmann K.G. . Είναι αυλωτός με εσωτερική διάμετρο 1 ίντσα, μήκος 50 cm, πάχος τοιχώματος 11.5 mm και όγκο 250 mL. Αποτελείται από το κυρίως σώμα το οποίο είναι ένας αυλός (σωλήνας) επάνω στα άκρα του οποίου (στα οποία έχουν χαραχθεί χειλή στεγάνωσης) βρίσκονται δύο βιδωτές φλάντζες, πάχους 4 cm έκαστη. Με τη

βοήθεια έξι μπουλονιών και έξι παξιμαδιών σε κάθε άκρο, άλλες δύο αποσπώμενες φλάντζες (καπάκια) προσαρμύζονται πάνω στις δύο του σώματος, στεγανώνοντας τον αντιδραστήρα. Ειδικότερα, η κάτω αποσπώμενη φλάντζα, εκτός από την έξοδο του αντιδραστήρα έχει μια επιπλέον οπή από την οποία εισέρχονται τα θερμοστοιχεία στον αντιδραστήρα. Στην εσωτερική της πλευρά υπάρχει σπείρωμα, όπου βιδώνεται η ανοξείδωτη θερμοθήκη των θερμοστοιχείων. Η θερμοθήκη είναι τυφλή στην επάνω πλευρά της, ενώ η κάτω πλευρά βιδώνεται στεγανά στην κάτω φλάντζα έτσι, ώστε να μην υπάρχουν διαρροές και να μην έρχονται σε επαφή τα θερμοστοιχεία με το χώρο αντίδρασης. Το μήκος της είναι σχεδόν όσο και αυτό του αντιδραστήρα, επιτρέποντας έτσι την τοποθέτηση θερμοστοιχείου σε οποιοδήποτε σημείο επιθυμεί ο πειραματιστής.

Η θέρμανση του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται με χρήση τεσσάρων αντιστάσεων τύπου «κολάρου», ονομαστικής μέγιστης ισχύος 500 W, οι οποίες βιδώνουν γύρω από το σώμα του, αγκαλιάζοντάς τον, εξασφαλίζοντας έτσι, τη μέγιστη επιφάνεια επαφής. Κάθε αντίσταση έχει μήκος 8 cm και η μεταξύ τους απόσταση ορίζεται κάθε φορά από τον πειραματιστή, αλλά συνήθως είναι περίπου 9 mm και η απόσταση μεταξύ των ακρινών αντιστάσεων και των βιδωτών φλαντζών είναι 1.2 cm. Οι αντιστάσεις ρυθμίζονται με τη βοήθεια των θερμοστοιχείων. Κάθε ένα από αυτά ρυθμίζει και μία αντίσταση, μέσω του λογισμικού.

### *Γ.2.2 Εμβολοφόρος αντλία*

Η αντλία είναι και αυτή γερμανικής κατασκευής της εταιρίας LEWA. Το κυρίως σώμα και οι κεφαλές της, είναι κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα, όπως και το έμβολο το οποίο έρχεται απευθείας σε επαφή με το διακινούμενο υγρό. Το έμβολο κινείται με τη βοήθεια τριφασικού κινητήρα, μέσω συστήματος διωστήρα-στροφάλου, που βοηθά στη μετατροπή της περιστροφικής κίνησης του κινητήρα σε παλινδρομική κίνηση του εμβόλου. Η ρύθμιση της παροχής επιτυγχάνεται με τη βοήθεια βερνιέρου, κλίμακας από 0 έως 10 και ακρίβεια δευτέρου δεκαδικού ψηφίου, ο οποίος ρυθμίζεται από τον χειριστή με βάση τη βαθμονόμησή της αντλίας. Η βαθμονόμησή της γίνεται εύκολα, ορίζοντας το βερνιέρο σε συγκεκριμένες θέσεις και μετρώντας την αντίστοιχη απώλεια βάρους δοχείου με υγρό, τοποθετημένο επάνω σε ζυγό σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα. Το δοχείο αποθήκευσης της υγρής φάσης βρίσκεται ψηλότερα από την αντλία. Έτσι, μετά από κάθε αλλαγή τροφοδοσίας και με την αντλία κλειστή, ο χώρος της αντλίας γεμίζει με το νέο υγρό με σιφωνισμό, για απομάκρυνση της παλιάς τροφοδοσίας, αλλά και τυχόν φυσαλίδων αέρα. Στη συνέχεια, δίνεται ρεύμα στην αντλία, η οποία διακινεί το υγρό περιοδικά μέσω του τμήματος αναρρόφησης στο τμήμα κατάθλιψης, για συμπιέσή του στην επιθυμητή τιμή πίεσης, η οποία καθορίζεται από την πίεση της διάταξης. Η συγκεκριμένη αντλία έχει τη δυνατότητα παροχής μέχρι και 400 g/h για ορισμένα υγρά.

Λόγω της σημαντικότητας της διατήρησης της παροχής υγρού κατά την τέλεση του πειράματος, η μαζική παροχή της αντλίας ελέγχεται συνεχώς, μέσω H/Y, αφού

το δοχείο αποθήκευσης της υγρής τροφοδοσίας τοποθετείται σε ζυγό συνδεδεμένο στον Η/Υ, όπου κάθε δευτερόλεπτο παρακολουθείται η ορθή λειτουργία της αντλίας.

### *Γ.2.3 Διαχωριστής υγρού - αερίου*

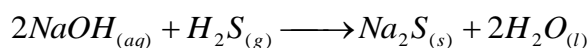
Μετά την έξοδο του αντιδραστήρα, το μίγμα αέριας-υγρής φάσης οδηγείται στο διαχωριστή για διαχωρισμό των δύο φάσεων. Ο διαχωριστής είναι ένα ανοξείδωτο κυλινδρικό δοχείο, εσωτερικής διαμέτρου 2.1 cm και συνολικού μήκους 40.8 cm. Έχει μία είσοδο, σε ύψος 28.6 cm από τον πυθμένα του και δύο εξόδους, μία στην κορυφή του για απομάκρυνση της αέριας φάσης και μία στον πυθμένα του για απομάκρυνση του υγρού. Λίγο πριν την είσοδό του υπάρχει φίλτρο, που συγκρατεί στερεά σωματίδια που παρασύρθηκαν λόγω ροής από την καταλυτική κλίνη, για προστασία κυρίως της βελονοειδούς βάνας που υπάρχει στη γραμμή του υγρού. Η στάθμη του υγρού στο δοχείο κρατείται σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Αυτό επιτυγχάνεται με ταυτόχρονη μέτρηση της πίεσης στον πυθμένα και στην κορυφή του δοχείου από τον ηλεκτρονικό καταγραφέα στάθμης. Γενικά, η στάθμη επιλέγεται να είναι όσο το δυνατό χαμηλότερη, αφενός για αποφυγή διέλευσης υγρού από την κορυφή του δοχείου και αφετέρου και πιο σημαντικού, για ελάττωση του όγκου του υγρού που πρέπει να ξεπλυθεί, όταν γίνεται αλλαγή των συνθηκών του πειράματος και πρέπει να αντικατασταθεί με το καινούργιο υγρό. Η απόληψη του υγρού από το διαχωριστή γίνεται με τη βοήθεια ηλεκτροβάνας, η οποία ελέγχεται από τον Η/Υ και γίνεται περιοδικά και σε όσο το δυνατό μικρότερες ποσότητες για αποφυγή διαταραχής της ομαλής λειτουργίας της διάταξης (απότομες μεταβολές στην πίεση).

### *Γ.2.4 Πλυντρίδες*

Το αέριο ρεύμα μετά τον διαχωρισμό του από την υγρή φάση κατευθύνεται στην πλυντρίδα, η οποία περιέχει πυκνό διάλυμα NaOH 7M. Οι πλυντρίδες είναι ανοξείδωτα κυλινδρικά δοχεία συνολικού όγκου 1000 ml. Δουλεύουν σε ατμοσφαιρική θερμοκρασία και έχουν σχεδιαστεί να αντέχουν έως 120 atm. Έχουν μία είσοδο και μία έξοδο, καθώς και μία ακόμα οπή που χρησιμεύει στο άδειασμά τους, οι οποίες βρίσκονται στην κορυφή τους. Η είσοδος και η έξοδος τους είναι σταθερές, δηλαδή τα σωληνάκια έχουν κολληθεί επάνω στο καπάκι, ενώ η οπή αδειάσματος διαθέτει σπείρωμα όπου και σφραγίζει αεροστεγώς με κατάλληλο κοχλία. Η στεγάνωση του καπακιού με το κυρίως σώμα του δοχείου της πλυντρίδας επιτυγχάνεται με λαστιχένια ροδέλα (O-ring). Η πλυντρίδα γεμίζεται με περίπου 350 ml πυκνού διαλύματος NaOH. Το σωληνάκι της εισόδου φθάνει σχεδόν έως τον πυθμένα του δοχείου (εμβαπτίζεται στο υγρό), ώστε η εξερχόμενη από αυτό αέρια φάση να έρχεται σε επαφή με το διάλυμα. Το σωληνάκι της εξόδου βρίσκεται ακριβώς στην κορυφή του δοχείου, ώστε να μην επιτρέψει διέλευση υγρού στη γραμμή του υδρογόνου. Στην είσοδο του δοχείου υπάρχει αντεπίστροφη βάνα, η οποία δεν επιτρέπει την διέλευση υγρού από την πλυντρίδα προς τον διαχωριστή σε περίπτωση που πέσει η πίεση απότομα στον τελευταίο. Από τις δύο διαθέσιμες πλυντρίδες, η μία είναι κάθε φορά στο κύκλωμα της διάταξης, ενώ η άλλη είναι

εκτός κυκλώματος, παίζοντας το ρόλο της εφεδρικής. Αυτό συμβαίνει, διότι σε περίπτωση που εξουδετερωθεί το διάλυμα NaOH της πλυντρίδας που βρίσκεται εκείνη τη στιγμή στη διάταξη, γίνεται με κατάλληλους χειρισμούς η αντικατάσταση της πλυντρίδας του κυκλώματος με την εφεδρική. Έτσι, καθίσταται δυνατή η αλλαγή της πλυντρίδας άμεσα χωρίς να «χαθεί» η πειραματική ημέρα.

Ο ρόλος της πλυντρίδας είναι να ξεπλένει την αέρια φάση, που αποτελείται ως επί το πλείστο από υδρογόνο, από τα αέρια παραπροϊόντα που παράγονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία τα μόνα αέρια που ξεπλένονται από την αέρια φάση είναι το H<sub>2</sub>S και μερικώς η NH<sub>3</sub>. Το πρώτο παράγεται από τις αντιδράσεις αποθείωσης των οργανικών θειούχων ενώσεων της τροφοδοσίας ενώ το δεύτερο από τις αντιδράσεις απαζώτωσης των οργανικών αζωτούχων ενώσεων της τροφοδοσίας. Το H<sub>2</sub>S αντιδρά εύκολα σε συνθήκες περιβάλλοντος με μια ανόργανη βάση όπως το NaOH. Η αντίδραση δέσμευσης του υδρόθειου φαίνεται παρακάτω:



Οπότε η ύπαρξη της πλυντρίδας εκπληρώνει δύο σκοπούς, πρώτον να προφυλάξει τα ευπαθή μέρη των ηλεκτρονικών οργάνων, που έπονται αυτής, PIC και FI, από το διαβρωτικό H<sub>2</sub>S και δεύτερον να καθαρίσει όσο το δυνατόν καλλίτερα το αέριο ρεύμα, αφού τα ετεροάτομα αλλοιώνουν τη μέτρηση του ηλεκτρονικού ροόμετρου υδρογόνου, FI-1.

### *Γ.2.5 Πνευματική βάνα*

Η πνευματική βάνα χρησιμοποιείται για απομόνωση της μπουκάλας υδρογόνου στην περίπτωση ατυχήματος. Η αρχή λειτουργίας της στηρίζεται στην ύπαρξη του κενού χώρου στην κορυφή της βάνας, ο οποίος συμπιέζεται και αποσυμπιέζεται με ταυτόχρονη κίνηση του μοχλού (actuator), ο οποίος ανοίγει ή κλείνει τη βάνα αντίστοιχα. Έτσι, όταν θέλουμε να διοχετεύσουμε υδρογόνο στη διάταξη, συμπιέζεται ο χώρος της πνευματικής βάνας με άζωτο με αποτέλεσμα την κίνηση του μοχλού. Το όριο αντοχής του χώρου συμπίεσης είναι τα 8 bar. Όταν θέλουμε να διακόψουμε την παροχή υδρογόνου, αποσυμπιέζουμε την πνευματική βάνα η οποία κλείνει.

## **Γ.3 Ηλεκτρονικά όργανα μονάδας**

### *Γ.3.1 FIC-1*

Στην είσοδο της διάταξης η επιθυμητή τιμή παροχής υδρογόνου στο πείραμα καθορίζεται και μετρείται από το ηλεκτρονικό καταγραφικό και ρυθμιστικό μαζικής ροής (FIC-1) της εταιρίας Brooks. Ο FIC-1 συνδέεται μέσω καρτών ADAM-4017 (κάρτα, η οποία δέχεται αναλογικά σήματα από το όργανο) και ADAM-4024 (κάρτα, η οποία στέλνει αναλογικά σήματα στο όργανο) με τον H/Y, όπου μέσω κατάλληλου

λογισμικού μπορούμε να διαβάσουμε αλλά και να ρυθμίσουμε την παροχή υδρογόνου. Πιο συγκεκριμένα, το όργανο αυτό έχει τη δυνατότητα εκπομπής και λήψης αναλογικών σημάτων, εύρους 4-20 mA και 0-5 Volt αντίστοιχα, τα οποία μέσω της βαθμονόμησης μετατρέπονται σε παροχές υδρογόνου (NL/h). Το όργανο για την ομαλή λειτουργία του απαιτεί ως τροφοδοσία συνεχή τάση 15 Volt.

### *Γ.3.2 FI-1*

Στην έξοδο της διάταξης μετρείται η ποσότητα του αερίου που φεύγει από αυτή με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού ροόμετρου μαζικής παροχής (FI-1). Το όργανο αυτό επικοινωνεί με τον H/Y μέσω κάρτας ADAM-4017, όπου και φαίνεται η παροχή εξόδου σε NL/hr. Βγάζει αναλογικό σήμα 0-5 Volt, ενώ η τροφοδοσία του είναι συνεχής τάση +15 και -15 Volt. Σε συνδυασμό με τον FIC χρησιμοποιείται για την μέτρηση της κατανάλωσης υδρογόνου.

### *Γ.3.3 PIC-1*

Στην έξοδο της διάταξης και ακριβώς πριν το ηλεκτρονικό ροόμετρο υδρογόνου, FI-1, βρίσκεται το ηλεκτρονικό καταγραφικό και ρυθμιστικό πίεσης, PIC-1. Το όργανο αυτό κάνει ρύθμιση και μέτρηση πίεσης ανωρρευματικά και επικοινωνεί με τον H/Y μέσω καρτών ADAM-4017 και ADAM-4024. Τροφοδοτείται με συνεχή τάση +15 Volt. Το εύρος βαθμονόμησης του οργάνου είναι από 5 έως 70 atm. Γι' αυτό το λόγο για πλήρη αποσυμπίεση της διάταξης απαιτείται παρέμβαση του χρήστη.

### *Γ.3.4 PI-6*

Ακριβώς πριν το σημείο ανάμιξης των δύο τροφοδοσιών, έχει τοποθετηθεί ο ηλεκτρονικός μεταδότης πίεσης, PI. Το όργανο αυτό μετρά την πίεση στην είσοδο της διάταξης, δηλαδή πριν την καταλυτική κλίνη, με εύρος βαθμονόμησης 0 έως 70 bar και επικοινωνεί με τον H/Y μέσω κάρτας ADAM-4017. Τροφοδοτείται με συνεχή τάση +15 Volt. Ο συνδυασμός των ενδείξεων των δύο ηλεκτρονικών καταγραφικών πίεσης, πριν και μετά τον αντιδραστήρα, δίνει την πτώση πίεσης κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης, η οποία αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για την ομαλή λειτουργία της διάταξης.

### *Γ.3.5 DPT-1*

Το ύψος της στάθμης του υγρού στον διαχωριστή μετράται από τον ηλεκτρονικό καταγραφέα διαφορικής πίεσης DPT-1. Η σύνδεση με τον H/Y γίνεται μέσω κάρτας ADAM-4017. Η αρχή μέτρησης του οργάνου στηρίζεται στην υδροστατική πίεση που αναπτύσσεται στο πυθμένα του διαχωριστή λόγω του ύψους του υγρού. Έτσι, το ένα άκρο του οργάνου μετρά την πίεση της διάταξης, δηλαδή στην κορυφή του διαχωριστή, ενώ το άλλο την πίεση στον πυθμένα του διαχωριστή. Δεδομένου ότι το αέριο βρίσκεται σε σταθερή πίεση και ίση με την πίεση στην ελεύθερη επιφάνεια του



υγρού, η μεταβολή της πίεσης στον διαχωριστή οφείλεται στην υδροστατική πίεση που αναπτύσσεται λόγω ανύψωσης της στάθμης του υγρού καθώς αυτό συσσωρεύεται στον δοχείο. Το όργανο δίνει ένα ηλεκτρικό σήμα ανάλογο με την μεταβολή της πίεσης στον διαχωριστή, η οποία δεδομένου ότι αντιστοιχεί στην υδροστατική πίεση που αναπτύσσεται στον πυθμένα του διαχωριστή και με γνώση της μέσης πυκνότητας του υγρού εύκολα μετατρέπεται σε ύψος στάθμης του υγρού στον διαχωριστή:

$$\Delta P = P - P_0 = \rho \cdot g \cdot h$$

όπου:  $\Delta P$  είναι διαφορά πίεσης,  $P$  είναι η πίεση στο πυθμένα του δοχείου,  $P_0$  η πίεση στην κορυφή του δοχείου,  $\rho$  η πυκνότητα του υγρού,  $g$  είναι η επιτάχυνση της βαρύτητας και  $h$  το ύψος του υγρού στο διαχωριστή.

### Γ.3.6 Ηλεκτροβάννα απόληψης υγρού

Η ηλεκτροβάννα απόληψης υγρού χρησιμεύει στην παραλαβή του τελικού υγρού προϊόντος από τον διαχωριστή. Η λειτουργία της είναι ON/OFF. Σε κανονική λειτουργία της μονάδας, η ηλεκτροβάννα είναι μόνιμα κλειστή και ανοίγει μόνο με εντολή από τον υπολογιστή μέσω κάρτας ADAM-4069. Τροφοδοτείται με εναλλασσόμενο ρεύμα τάσης 220 Volt. Ο πειραματιστής έχει την δυνατότητα να ορίσει μια συγκεκριμένη μέγιστη τιμή για την στάθμη του υγρού στον διαχωριστή. Το λογισμικό αναλαμβάνει την σύγκριση της τρέχουσας τιμής της στάθμης του υγρού στον διαχωριστή με την ορισμένη τιμή που ορίζει ο χειριστής. Όσο η στάθμη του υγρού στον διαχωριστή είναι μικρότερη από την οριζόμενη τιμή, τότε η ηλεκτροβάννα είναι κλειστή και δεν επιτρέπει την έξοδο του υγρού από τον διαχωριστή. Αντίθετα, όταν το ύψος του υγρού στον διαχωριστή παραμείνει για χρόνο  $t = 10$  sec σε τιμή μεγαλύτερη από την ορισμένη τότε η ηλεκτροβάννα ανοίγει. Ο χρόνος αναμονής του ανοίγματος της ηλεκτροβάννας δεν είναι σταθερός, αλλά μπορεί να ορισθεί από τον χειριστή.

Δεδομένου ότι η λειτουργία της είναι ON/OFF, δεν μπορεί να γίνει ρύθμιση της ποσότητας του υγρού που διαφεύγει από τον διαχωριστή. Για αυτόν τον λόγο, η ποσότητα του υγρού που διαφεύγει από τον διαχωριστή με κάθε άνοιγμά της ηλεκτροβάννας καθορίζεται από τον πειραματιστή με την επέμβασή του σε βελονοειδή βάννα που υπάρχει τοποθετημένη ακριβώς πριν την ηλεκτροβάννα. Η ρύθμιση της ποσότητας του υγρού που θα εξέρχεται από τον διαχωριστή σε κάθε άνοιγμα της ηλεκτροβάννας είναι σημαντική για την ομαλή λειτουργία του συστήματος.

Εξαιτίας του τρόπου λειτουργίας της ηλεκτροβάννας, η εκροή του υγρού στην έξοδο γίνεται ασυνεχώς. Σε όλο το χρονικό διάστημα, η συσσώρευση του υγρού στον διαχωριστή προκαλεί μια αντίστοιχη συνεχόμενη απομάκρυνση αερίου από τον διαχωριστή. Όταν η ηλεκτροβάννα πάρει εντολή από το λογισμικό να ανοίξει, ώστε να εξέλθει υγρό από τον διαχωριστή, αποσυμπιέζει λίγο την μονάδα, με αποτέλεσμα να

ελαττωθεί η ποσότητα  $H_2$  που εξέρχεται από τη διάταξη, ώστε η πίεση λειτουργίας να παραμείνει αμετάβλητη.

### *Γ.3.7 Τρίοδη σωληνοειδής βάνα γραμμής αζώτου*

Η τρίοδη ηλεκτροβάνα βρίσκεται αμέσως μετά το φίλτρο της μπουκάλας αζώτου και οδηγεί την πνευματική βάνα στη γραμμή του υδρογόνου, δηλαδή τότε αυτή θα επιτρέπει ροή υδρογόνου και τότε όχι. Σε περίπτωση ατυχήματος ο H/Y διακόπτει την παροχή ρεύματος στην ηλεκτροβάνα με αποτέλεσμα αυτή να αποσυμπιέζει την πνευματική στην ατμόσφαιρα, η οποία με τη σειρά της απομονώνει την μπουκάλα υδρογόνου. Σε φυσιολογική λειτουργία, η ηλεκτροβάνα έχει συνεχή παροχή ρεύματος οπότε αφήνει συμπιεσμένο το χώρο της πνευματικής βάνας με άζωτο, η οποία με τη σειρά της επιτρέπει την κανονική ροή υδρογόνου στη διάταξη. Η ηλεκτροβάνα αυτή επικοινωνεί με τον υπολογιστή μέσω κάρτας ADAM-4069 και έχει τροφοδοσία εναλλασσόμενα ρεύμα τάσης 220V.

## **Γ.4 Φόρτωση αντιδραστήρα**

Στην ενότητα αυτή περιγράφεται η φόρτωση της καταλυτικής κλίνης. Στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα τοποθετήθηκε συρμάτινη σίτα ώστε να αποφευχθεί η παράσυρση τμημάτων/κομματιών της κλίνης, τα οποία θα φράξουν το φίλτρο μετά τον αντιδραστήρα και θα προκαλέσουν υψηλή πτώση πίεσης στις γραμμές της μονάδας. Μετά τη σίτα τοποθετήθηκε υαλοβάμβακας για αποφυγή παράσυρσης τμημάτων ή θραυσμάτων του καταλύτη. Μετά τον υαλοβάμβακα τοποθετήθηκαν με τη σειρά γυάλινα σφαιρίδια των 5mm, των 4mm και των 3mm για εξομάλυνση της ροής εξόδου και ανέβασμα του ύψους της κλίνης. Έπειτα τοποθετήθηκε υαλοβάμβακας, και ακολούθως ένα στρώμα από γυάλινα σφαιρίδια των 2mm αλλά και ακόμα ένα στρώμα υαλοβάμβακα που κρατάει το μεγαλύτερο μέρος του παρασυρόμενου αραιωτικού carborundum (SiC) και τμημάτων του καταλύτη.

Ακολουθεί το σώμα του καταλύτη, το οποίο τοποθετήθηκε σε στρώσεις. Η συνολική μάζα NiMo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  είναι 40g και εισήχθη σε 20 στρώσεις των 2g. Για τη μείωση του πορώδους και επίτευξη καλύτερης διαβροχής των καταλυτικών σωματιδίων, πραγματοποιήθηκε αραίωση της κλίνης με λεπτόκοκκο carborundum (Ανθρακούχο Πυρίτιο-SiC), επιτυγχάνοντας έτσι μείωση της αξονικής διασποράς και αύξηση της ακτινικής διασποράς, πλησιάζοντας περισσότερο την εμβολική ροή. Το carborundum έχει μηδενικό πορώδες και είναι αδρανές. Έτσι, η χρήση του δεν επηρεάζει τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στον αντιδραστήρα, τουλάχιστον από άποψη δραστηριότητας (τις επηρεάζει από άποψη ρευστοδυναμικής). Οι 20 στρώσεις του καταλύτη πραγματοποιήθηκαν εισάγοντας πρώτα 2g καταλύτη και μετά 2.4g carborundum και στη συνέχεια με ελαφρά χτυπήματα στον αντιδραστήρα γίνεται η ομογενοποίηση της σύστασης της καταλυτικής κλίνης.

Στο πάνω μέρος της καταλυτικής κλίνης τοποθετήθηκε ένα στρώμα υαλοβάμβακα και πάνω από τον υαλοβάμβακα διαδοχικά δύο στρώματα καταλυτών

απομετάλλωσης (de-metallization), με σκοπό την παρεμπόδιση της εισαγωγής μετάλλων στην καταλυτική κλίνη. Πάνω από τα στρώματα de-metallization τοποθετήθηκαν διαδοχικά ένα στρώμα αδρανών γυάλινων σφαιριδίων των 3mm και των 5mm. Στη συνέχεια, ακολουθεί άλλο ένα στρώμα υαλοβάμβακα πάνω από τα γυάλινα σφαιρίδια και μετά από αυτό τοποθετήθηκε και ένα στρώμα γυάλινων σφαιρικών σωματιδίων των 2mm. Τέλος, συμπληρώνεται άλλο ένα στρώμα υαλοβάμβακα πάνω από τα γυάλινα σφαιρίδια και η φόρτωση ολοκληρώνεται αφήνοντας ένα πολύ μικρό κενό στρώμα. Όλα τα στρώματα πάνω από την καταλυτική κλίνη, με εξαίρεση τα δύο στρώματα καταλύτη de-metallization (υαλοβάμβακας και γυάλινα σφαιρίδια), συμβάλλουν στην αύξηση της ακτινικής διασποράς και επίτευξη καλύτερης διαβροχής όλων των καταλυτικών σωματιδίων.

Μετά το πέρας της φόρτωσης του αντιδραστήρα κλείνεται η πάνω φλάντζα και γίνεται δεύτερο τεστ πίεσης, ώστε να αποφευχθούν οι διαρροές υγρού ή αερίου κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Αφού περιοριστούν τυχόν διαρροές, γίνεται πλημμυρισμός της κλίνης και γέμισμα του διαχωριστή στο επιθυμητό ύψος λειτουργίας.

### **Γ.5 Θείωση καταλύτη**

Μετά τη φόρτωση του αντιδραστήρα ακολουθεί η ενεργοποίηση του καταλύτη με τη μέθοδο της θείωσης. Η διαδικασία θείωσης και σταθεροποίησης του καταλύτη πραγματοποιήθηκε προκειμένου να ενεργοποιηθεί ο εν λόγω καταλύτης και στη συνέχεια να σταθεροποιηθεί η δραστηρότητά του, η οποία στην αρχή είναι ιδιαίτερα υψηλή αλλά ασταθής.

Στο στάδιο της θείωσης, ο καταλύτης τροφοδοτείται με επαρκή ποσότητα θείου, η οποία παρέχεται από την ένωση SULFRZOL όταν η τελευταία διασπάται δίνοντας  $H_2S$ . Το μείγμα θείωσης SULFRZOL-VGO, συνολικής ποσότητας 1375g, περιέχει 19000 ppm θείου και αποτελείται από 42.75g SULFRZOL και 1332.24g VGO.

Καθ' όλη τη διαδικασία θείωσης παρακολουθείται η ικανότητα της αποθείωσης του καταλύτη, μετρώντας τη συνολική περιεκτικότητα θειαφιού του προϊόντος της πειραματικής διαδικασίας (το υγρό προϊόν που βγαίνει από τον πυθμένα του διαχωριστή). Επίσης, σε όλα τα στάδια θείωσης μετριέται και η συνολική κατανάλωση υδρογόνου ( $H_2$ ), η οποία αναμένεται αυξημένη σε σύγκριση με την κανονική λειτουργία της διάταξης.

Συνολικά, η διαδικασία της θείωσης και σταθεροποίησης του καταλύτη διήρκτησε έντεκα (11) ημέρες, σύνολο 62.5 πειραματικές ώρες. Τα στάδια θείωσης του καταλύτη παρουσιάζονται παρακάτω.

#### **Στάδιο 1ο**

Πλύσιμο καταλύτη με υδρογόνο, έτσι ώστε να φύγει η προσροφημένη υγρασία

1. Πίεση: 40 barg.

2. Θερμοκρασία: 100 °C.
3. Παροχή υδρογόνου: 20 NL/hr.
4. Χωρίς υγρή τροφοδοσία.

#### **Στάδιο 2ο (11 ώρες)**

1. Πίεση: 40 barg.
  2. Παροχή υδρογόνου: 20 NL/hr.
  3. Υγρή τροφοδοσία: Flushing Oil VGO, 40 g/h (WHSV=1 hr<sup>-1</sup>).
- i. Αύξηση της θερμοκρασίας από 20 °C στους 110 °C με 17 °C /hr.
  - ii. Αύξηση της θερμοκρασίας από 110 °C στους 200 °C με 17 °C /hr.

#### **Στάδιο 3ο (27.5 ώρες)**

1. Πίεση: 40 barg.
  2. Παροχή υδρογόνου: 20 NL/hr.
  3. Υγρή τροφοδοσία: μείγμα SULFRZOL-VGO, 40 g/hr (WHSV=1 hr<sup>-1</sup>).
- i. Σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στους 200 °C για 1.5 ώρα.
  - ii. Αύξηση της θερμοκρασίας από 200 °C στους 220 °C με 17 °C /hr.
  - iii. Σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στους 220 °C για 12 ώρες.
  - iv. Αύξηση της θερμοκρασίας από 220 °C στους 230 °C με 17 °C /hr.
  - v. Σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στους 230 °C για 2 ώρες.
  - vi. Αύξηση της θερμοκρασίας από 230 °C στους 315 °C με 17 °C /hr.
  - vii. Σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στους 315 °C για 4 ώρες.

#### **Στάδιο 4ο (24 ώρες)**

1. Πίεση: 40 barg.
2. Παροχή υδρογόνου: 20 NL/hr.
3. Υγρή τροφοδοσία: 40 g/h (WHSV=1 hr<sup>-1</sup>).

Στο στάδιο αυτό πραγματοποιήθηκαν δύο (2) διαδοχικά πειράματα, στα οποία χρησιμοποιήθηκαν, ως υγρή τροφοδοσία, λάδια (oils) και συγκεκριμένα ένα light oil και ένα heavy oil, προκειμένου να επέλθει μία σταθεροποίηση στη δραστηριότητα του καταλύτη. Ύστερα από την ολοκλήρωση της διαδικασίας της θείωσης ο καταλύτης είναι έτοιμος για την πραγματοποίηση των πειραμάτων.

## **Γ.6 Πειραματική διαδικασία**

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης της προσθήκης HCGO ή/και UCO σε VGO κατά την υδρογονοεπεξεργασία του. Συγκεκριμένα είναι επιθυμητά τα εξής:

- Μελέτη της αποδραστικοποίησης του καταλύτη λόγω προσθήκης HCGO ή/και UCO.
- Μελέτη της αλλαγής της εξάρτησης του ρυθμού της αποθείωσης από την θερμοκρασία λόγω προσθήκης HCGO ή/και UCO
- Μελέτη της αλλαγής της τάξης της αποθείωσης λόγω προσθήκης HCGO ή/και UCO
- Μελέτη της αλλαγής στην κατανάλωση υδρογόνου λόγω προσθήκης HCGO ή/και UCO

Για αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκαν τέσσερις κύκλοι πειραμάτων οι οποίοι είχαν ως τροφοδοσία τα εξής μίγματα:

- 25% w/w HCGO – 75% w/w VGO
- 25% w/w HCGO –65% w/w VGO –10% w/w UCO
- 25% w/w HCGO –55% w/w VGO –20% w/w UCO
- 90% w/w VGO –10% w/w UCO

Από την σύγκριση της πρώτης με την δεύτερη και την τρίτη τροφοδοσία μπορεί να μελετηθεί η επίδραση του UCO ενώ από την σύγκριση της δεύτερης και της τέταρτης τροφοδοσίας μπορεί να μελετηθεί η επίδραση του HCGO. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν και λίγα πειράματα με καθαρό VGO για την προσπάθεια εύρεσης πειράματος αναφοράς και τον έλεγχο της σταθερότητας του καταλύτη.

Με κάθε τροφοδοσία πραγματοποιήθηκε ένας κύκλος 9 πειραμάτων των οποίων οι συνθήκες φαίνονται παρακάτω.

**Πίνακας 7. Συνθήκες πειραμάτων ενός κύκλου.**

$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$WHSV$ ( $\text{g}_{\text{oil}} \cdot \text{hr}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	$P$ (barg)	$F_{H_2}$ (NL/hr)
370	1	40	20
360	1	40	20
380	1	40	20
370	1	40	20
370	0.7	40	20
370	1.3	40	20
370	1	50	20
370	1	30	20
370	1	40	13
370	1	40	28

Στην έναρξη και στην λήξη κάθε κύκλου έγινε ένα πείραμα αναφοράς με βάση το οποίο υπολογίζεται η αποδραστικοποίηση του καταλύτη. Το πείραμα αναφοράς είχε ως τροφοδοσία HCGO 25% w/w σε Diesel Auto 75% w/w και πραγματοποιήθηκε σε

θερμοκρασία 370 °C, σχετική πίεση 40 bar, WHSV 1 g<sub>oil</sub>·hr<sup>-1</sup>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> και παροχή υδρογόνου εισόδου 20 NL/hr.

Το σύστημα ερχόταν σε μόνιμες συνθήκες μετά από 4-5 ώρες παροχής υγρής τροφοδοσίας αρά παρ' όλα αυτά κάθε πείραμα διαρκούσε δέκα ώρες παροχής υγρής τροφοδοσίας με σκοπό να αυξηθεί ο χρόνος έκθεσης του καταλύτη στην τροφοδοσία ώστε να είναι ευκολότερη η μελέτη της αποδραστικοποίησής του. Τα πρωτόκολλα έναρξης και τερματισμού της μονάδας παρουσιάζονται στο Παράρτημα Α.

Η δειγματοληψία πραγματοποιούνταν τις τρεις τελευταίες ώρες του πειράματος ώστε να συλλέγεται αρκετή ποσότητα για τις μετρήσεις θείου αλλά και για τις μετρήσεις του χημείου των ΕΛ.ΠΕ. Μετά την λήψη του, το δείγμα ξεπλενόταν με μικρή ποσότητα καυστικού νατρίου, περίπου 3M, με σκοπό την δέσμευση του H<sub>2</sub>S, το οποίο είναι διαλυμένο στην οργανική φάση. Αντί για ένα δείγμα λαμβάνονταν τέσσερα, δύο δείγματα μίας ώρας και δύο δείγματα μισής ώρας. Αυτό γινόταν για να συλλέγεται νωρίς δείγμα σε περίπτωση που μία διαταραχή τελείωνε την πειραματική μέρα νωρίτερα, αλλά και για να ελεγχθεί ότι το σύστημα έχει έρθει σε μόνιμες συνθήκες ιδιαίτερα σε χαμηλές παροχές υγρής φάσης. Στο τέλος κάθε κύκλου τα δείγματα της ημέρας αναμιγνύονταν και αφού διηθούνταν και διαχωρίζονταν σε διαχωριστική χοάνη αποστέλλονταν στο Χημείο των ΕΛ.ΠΕ. για μέτρηση περιεκτικότητας σε άζωτο, πυκνότητας, ιξώδους, αριθμού βρωμίου και περιεκτικότητας σε μονοαρωματικά, διαρωματικά και τριαρωματικά.

Επίσης, στο τέλος της ημέρας, καταγραφόταν ο μέσος όρος της σχετικής πίεσης εισόδου, της σχετικής πίεσης εξόδου, της θερμοκρασίας, της παροχής υγρής φάσης, της παροχής αέριας φάσης εισόδου, της παροχής αέριας φάσης εξόδου καθώς και της πτώσης πίεσης.

## **Γ.7 Μέτρηση θείου**

Η μέτρηση της συγκέντρωσης της οργανικής φάσης σε θείο έγινε με την χρήση του αναλυτή ANTEK 9000S. Οι μετρήσεις βασίστηκαν στην απορρόφηση στο υπεριώδες φάσμα, των οξειδίων του θείου που σχηματίζονταν κατά την οξείδωση της οργανικής φάσης παρουσία οξυγόνου στους 1050 °C.

## **Δ. Πειραματικές Μετρήσεις**

Οι μετρήσεις της συγκέντρωσης του θείου, καθώς και οι μετρήσεις παροχής εξόδου αέριας φάσης παρουσιάζονται στο Παράρτημα Β και Γ αντίστοιχα λόγω του όγκου των δεδομένων. Στους παρακάτω πίνακες φαίνονται οι μέσες τιμές των λειτουργικών παραμέτρων της μονάδας για κάθε κύκλο και για κάθε πειραματική ημέρα

**Πίνακας 8. Μέσες τιμές λειτουργικών συνθηκών πρώτου κύκλου.**

<i>Ημερομηνία</i>	<i>Τροφοδοσία</i>	<i>T(°C)</i>	<i>FIC (NL/hr)</i>	<i>FI (NL/hr)</i>	<i>Q (g/hr)</i>	<i>Δp(bar)</i>	<i>P<sub>in</sub> (barg)</i>	<i>P<sub>out</sub> (barg)</i>
27/3/2015	HCGO 25%-VGO 75%	370	19.9	17.7	51.9	0.59	40.5	39.9
31/3/2015	HCGO 25%-VGO 75%	370	19.9	18.3	39.8	0.70	40.6	39.9
1/4/2015	HCGO 25%-VGO 75%	370	19.9	18.6	27.9	0.63	40.5	39.9
2/4/2015	HCGO 25%-VGO 75%	370	12.8	11.2	40.1	0.65	40.5	39.9
3/4/2015	HCGO 25%-VGO 75%	370	27.9	26.0	39.8	0.65	40.5	39.9
6/4/2015	HCGO 25%-VGO 75%	370	19.9	17.5	39.3	0.80	50.7	49.9
7/4/2015	HCGO 25%-VGO 75%	370	19.9	18.1	39.5	0.59	30.5	29.9
17/4/2015	HCGO 25%-VGO 75%	360	19.9	17.9	39.7	0.61	40.5	39.9
20/4/2015	HCGO 25%-VGO 75%	370	19.9	17.8	40.0	0.67	40.5	39.9
21/4/2015	HCGO 25%-VGO 75%	380	19.9	17.8	39.7	0.66	40.5	39.9
22/4/2015	HCGO 25%-VGO 75%	370	19.9	17.5	51.6	0.68	40.5	39.9
23/4/2015	HCGO 25%-VGO 75%	370	19.9	18.2	28.3	0.61	40.5	39.9

**Πίνακας 9. Μέσες τιμές λειτουργικών συνθηκών δεύτερου κύκλου.**

<i>Ημερομηνία</i>	<i>Τροφοδοσία</i>	<i>T(°C)</i>	<i>FIC (NL/hr)</i>	<i>FI (NL/hr)</i>	<i>Q (g/hr)</i>	<i>Δp(bar)</i>	<i>P<sub>in</sub> (barg)</i>	<i>P<sub>out</sub> (barg)</i>
28/4/2015	HCGO 25%- VGO 65%- UCO 10%	370	19.9	18.0	39.8	0.71	40.6	39.9
29/4/2015	HCGO 25%- VGO 65%- UCO 10%	370	19.9	18.5	28.4	0.69	40.6	39.9
30/4/2015	HCGO 25%- VGO 65%- UCO 10%	370	19.9	17.7	52.2	0.74	40.6	39.9
4/5/2015	HCGO 25%- VGO 65%- UCO 10%	370	19.9	17.9	39.8	0.82	50.8	49.9
5/5/2015	HCGO 25%- VGO 65%- UCO 10%	380	19.9	18.4	40.0	0.75	40.6	39.9
6/5/2015	HCGO 25%- VGO 65%- UCO 10%	360	19.9	18.5	40.1	0.76	40.6	39.9
7/5/2015	HCGO 25%- VGO 65%- UCO 10%	370	12.9	11.5	40.6	0.78	40.6	39.9
8/5/2015	HCGO 25%- VGO 65%- UCO 10%	370	19.9	18.9	40.7	0.69	30.6	29.9
11/5/2015	HCGO 25%- VGO 65%- UCO 10%	370	27.9	26.3	40.1	0.76	40.6	39.9

**Πίνακας 10. Μέσες τιμές λειτουργικών συνθηκών τρίτου κύκλου.**

<i>Ημερομηνία</i>	<i>Τροφοδοσία</i>	<i>T(°C)</i>	<i>FIC (NL/hr)</i>	<i>FI (NL/hr)</i>	<i>Q (g/hr)</i>	<i>Δp(bar)</i>	<i>P<sub>in</sub> (barg)</i>	<i>P<sub>out</sub> (barg)</i>
13/5/2015	HCGO 25%- VGO 55%- UCO 20%	370	19.9	18.0	52.2	0.74	40.6	39.9
14/5/2015	HCGO 25%- VGO 55%- UCO 20%	370	19.9	18.3	40.2	0.73	40.6	39.9
15/5/2015	HCGO 25%- VGO 55%- UCO 20%	370	19.9	18.9	28.2	0.75	40.6	39.9
18/5/2015	HCGO 25%- VGO 55%- UCO 20%	360	19.9	18.5	40.1	0.82	40.7	39.9
19/5/2015	HCGO 25%- VGO 55%- UCO 20%	380	19.9	18.4	40.0	0.78	40.6	39.9
20/5/2015	HCGO 25%- VGO 55%- UCO 20%	370	27.9	26.3	40.0	0.76	40.6	39.9
21/5/2015	HCGO 25%- VGO 55%- UCO 20%	370	12.8	11.3	39.9	0.79	40.7	39.9
22/5/2015	HCGO 25%- VGO 55%- UCO 20%	370	19.9	18.1	39.7	0.91	50.8	49.9
28/5/2015	HCGO 25%- VGO 55%- UCO 20%	370	19.9	18.7	40.5	0.57	30.4	29.9

Πίνακας 11. Μέσες τιμές λειτουργικών συνθηκών τέταρτου κύκλου.

Ημερομηνία	Τροφοδοσία	T(°C)	FIC (NL/hr)	FI (NL/hr)	Q (g/hr)	Δp(bar)	P <sub>in</sub> (barg)	P <sub>out</sub> (barg)
3/6/2015	VGO 90% - UCO 10 %	370	19.9	19.1	52.2	0.69	40.6	39.9
4/6/2015	VGO 90% - UCO 10 %	370	19.9	19.4	39.9	0.68	40.5	39.9
5/6/2015	VGO 90% - UCO 10 %	370	19.9	19.5	28.2	0.67	40.5	39.9
8/6/2015	VGO 90% - UCO 10 %	360	19.9	19.1	40.8	0.70	40.6	39.9
9/6/2015	VGO 90% - UCO 10 %	380	19.9	19.6	40.3	0.67	40.5	39.9
10/6/2015	VGO 90% - UCO 10 %	370	12.8	12.2	40.5	0.67	40.5	39.9
11/6/2015	VGO 90% - UCO 10 %	370	27.9	27.4	40.0	0.67	40.5	39.9

Πίνακας 12. Μέσες τιμές λειτουργικών συνθηκών αναφορών.

Ημερομηνία	Χρονική στιγμή	Τροφοδοσία	T(°C)	FIC (NL/hr)	FI (NL/hr)	Q (g/hr)	Δp(bar)	P <sub>in</sub> (barg)	P <sub>out</sub> (barg)
26/3/2015	Αρχή 1ου κύκλου	HCGO 25% - DA 75%	370	19.9	18.5	40.0	0.66	40.5	39.9
27/4/2015	Αρχή 2ου κύκλου	HCGO 25% - DA 75%	370	19.9	18.5	39.9	0.72	40.6	39.9
12/5/2015	Αρχή 3ου κύκλου	HCGO 25% - DA 75%	370	19.9	18.8	40.1	0.70	40.6	39.9
2/6/2015	Αρχή 4ου κύκλου	HCGO 25% - DA 75%	370	19.9	18.9	40.0	0.76	40.6	39.9
12/6/2015	Τέλος 4ου κύκλου	HCGO 25% - DA 75%	370	19.9	19.0	40.1	0.72	40.6	39.9
15/6/2015	Τέλος 4ου κύκλου	HCGO 25% - DA 75%	370	19.9	19.1	40.0	0.80	40.7	39.9
16/6/2015	Τέλος 4ου κύκλου	HCGO 25% - DA 75%	370	19.9	19.2	40.1	0.78	40.6	39.9

Πίνακας 13. Μέσες τιμές λειτουργικών συνθηκών δοκιμαστικού κύκλου VGO.

Ημερομηνία	Τροφοδοσία	T(°C)	FIC (NL/hr)	FI (NL/hr)	Q (g/hr)	Δp(bar)	P <sub>in</sub> (barg)	P <sub>out</sub> (barg)
10/3/2015	VGO	315	19.9	19.1	39.8	0.53	40.4	39.9
13/3/2015	VGO	340	19.9	18.9	38.8	0.57	40.4	39.9
17/3/2015	VGO	370	19.9	18.8	39.6	0.53	40.4	39.9
19/3/2015	VGO	370	19.9	18.2	52.3	0.56	40.4	39.9
20/3/2015	VGO	370	19.9	18.9	28.0	0.55	40.4	39.9
23/3/2015	VGO	315	19.9	19.1	39.7	0.69	40.6	39.9
24/3/2015	VGO	315	19.9	19.0	39.9	0.60	40.5	39.9

## Ε. Επεξεργασία μετρήσεων

### Ε.1 Συγκεντρώσεις θείου

Η συγκέντρωση θείου των προϊόντων της μονάδας για κάθε ημέρα υπολογίζεται ως ο σταθμισμένος μέσος όρος των μετρήσεων της ημέρας. Κάθε δείγμα σταθμίζεται ανάλογα με τον χρόνο δειγματοληψίας. Παρακάτω παρουσιάζεται ο υπολογισμός της συγκέντρωσης εξόδου για τις 24/3/2015 και η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τις άλλες μέρες. Εξαιρέση αποτελούν κάποιες μέρες για τις οποίες λόγω υποψίας αργής απόκρισης του συστήματος ο μέσος όρος υπολογίστηκε μόνο από τα δύο



τελευταία, χρονικά, δείγματα και όχι από όλα τα δείγματα. Επίσης, εξαίρεση αποτελούν ημέρες όπου για λειτουργικούς λόγους δεν έγινε λήψη τεσσάρων δειγμάτων αλλά λιγότερων και έτσι ο μέσος όρος υπολογίστηκε από τον εκάστοτε αριθμό δειγμάτων.

Όπως φαίνεται στο Παράρτημα Β στις 24/3/2015 έγινε λήψη τεσσάρων δειγμάτων του 24/3/2015(1) με συγκέντρωση 392 ppmw, του 24/3/2015(2) με συγκέντρωση 402 ppmw, του 24/3/2015(3) με συγκέντρωση 398 ppmw, και του 24/3/2015(4) με συγκέντρωση 408 ppmw. Από αυτά η δειγματοληψία των δύο πρώτων διήρκεσε 1 ώρα ενώ των δύο τελευταίων μισή ώρα. Έτσι, η τελική συγκέντρωση για τις 24/3/2015 προκύπτει ως :

$$C_s = \frac{392 \text{ ppmw} \cdot 1 \text{ hr} + 402 \text{ ppmw} \cdot 1 \text{ hr} + 398 \text{ ppmw} \cdot 0.5 \text{ hr} + 408 \text{ ppmw} \cdot 0.5 \text{ hr}}{(1 + 1 + 0.5 + 0.5) \cdot \text{hr}} = 399 \text{ ppmw}$$

Παρ' όλα αυτά ο αναλυτής Antek 9000S είναι βαθμονομημένος έτσι ώστε να μετρά συγκέντρωση θείου πετρελαϊκών κλασμάτων με πυκνότητα 0.849 kg/L. Σε περίπτωση που είναι επιθυμητή η μέτρηση ενός κλάσματος με διαφορετική πυκνότητα τότε πρέπει να γίνει διόρθωση με ένα συντελεστή ο οποίος είναι ο λόγος των πυκνοτήτων των δύο κλασμάτων. Δηλαδή, όπως φαίνεται στο Παράρτημα Β το προϊόν εξόδου έχει πυκνότητα ίση με 0.806 kg/L. Άρα η πραγματική συγκέντρωση εξόδου είναι ίση με:

$$C_s = 399 \cdot \frac{0.806 \frac{\text{kg}}{\text{L}}}{0.849 \frac{\text{kg}}{\text{L}}} = 379 \text{ ppmw}$$

Περίπου ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για την τροφοδοσία. Η διαφορά είναι ότι οι τροφοδοσίες επειδή είχαν συγκέντρωση θείου μεγαλύτερη από αυτή που μπορούσε να μετρηθεί από τον Antek 9000S, χρειάστηκε να αραιωθούν με κάποια ποσότητα Diesel Auto το οποίο έχει συγκέντρωση θείου 2.21 ppmw. Παρακάτω παρουσιάζεται η διαδικασία υπολογισμού της συγκέντρωσης θείου από το δείγμα HCGOVGOFD2.20%DA του Παραρτήματος Β. Όπως φαίνεται και στο Παράρτημα Β, για τις τροφοδοσίες εισόδου σημειώνεται η ποσότητα τροφοδοσίας και η ποσότητα Diesel Auto, οι οποίες αναμίχθηκαν για να προκύψει το δείγμα. Στην συγκεκριμένη περίπτωση αναμίχθηκαν 27.2 g τροφοδοσίας και 108.7 g diesel auto. Έτσι, ισχύει:

$$m_s \cdot C_s = m_{fd} \cdot C_{fd} + m_{da} \cdot C_{da} \Leftrightarrow$$

$$C_{fd} = \frac{m_s \cdot C_s - m_{da} \cdot C_{da}}{m_{fd}}$$

Στην συγκεκριμένη περίπτωση σύμφωνα με το Παράρτημα Β, ισχύει:

$$m_{da} = 108.7 \text{ g} , m_{fd} = 27.2 \text{ g} , m_{\delta} = m_{da} + m_{fd} = (108.7 + 27.2) \text{ g} = 135.9 \text{ g}$$

$$C_{\delta} = 2430 \text{ ppmw} , C_{da} = 2.21 \text{ ppmw}$$

Άρα η παραπάνω σχέση γίνεται:

$$C_{fd} = \frac{m_{\delta} \cdot C_{\delta} - m_{da} \cdot C_{da}}{m_{fd}} = \frac{135.9 \text{ g} \cdot 2430 \text{ ppmw} - 108.7 \cdot 2.21 \text{ ppmw}}{27.2 \text{ g}} = 12134 \text{ ppmw}$$

Και αυτή την φορά θα χρειαστεί διόρθωση της συγκέντρωσης λόγω βαθμονόμησης του οργάνου. Από το Παράρτημα Β, η πυκνότητα της τροφοδοσίας είναι ίση με 0.844 kg/L. Άρα η τελική συγκέντρωση είναι ίση με:

$$C_s = 12134 \cdot \frac{0.844 \frac{\text{kg}}{\text{L}}}{0.849 \frac{\text{kg}}{\text{L}}} = 12063 \text{ ppmw}$$

## E.2. Καταναλώσεις Υδρογόνου

Παρακάτω παρουσιάζεται ο υπολογισμός των καταναλώσεων υδρογόνου. Ο υπολογισμός τους βασίζεται στην παρακάτω σχέση:

$$HCON = \frac{F_{H_2,IN} - F_{H_2,OUT}}{Q}$$

όπου  $HCON$  η κατανάλωση υδρογόνου,  $F_{H_2,IN}$  η παροχή υδρογόνου στην είσοδο,  $F_{H_2,OUT}$  η παροχή υδρογόνου στην έξοδο και  $Q$  η μαζική παροχή της πετρελαϊκής φάσης. Η σχέση αυτή εφαρμόζεται θεωρώντας ότι στα αέρια που εξέρχονται από την μονάδα υπάρχει μόνο υδρογόνο. Το υδρόθειο έχει απομακρυνθεί στις πλυντρίδες καυστικού νατρίου και η αμμωνία και οι ελαφριοί υδρογονάνθρακες που παράγονται από το μικρό ποσοστό πυρόλυσης που πραγματοποιείται θεωρούνται αμελητέα.

Παρουσιάζεται η διαδικασία υπολογισμού για τις 28/4/2015 αλλά παρόμοια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τις υπόλοιπες ημέρες.

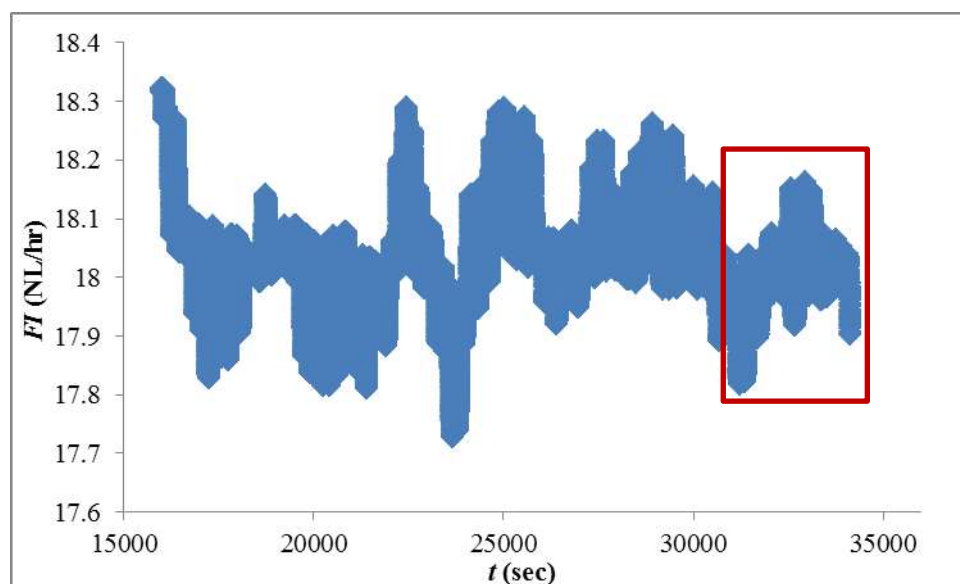
Η παροχή εισόδου  $F_{H_2,IN}$  βρίσκεται από την ένδειξη του FIC-1. Το υδρογόνο που χρησιμοποιείται είναι βιομηχανικής καθαρότητας (99.9%) και έτσι θεωρείται ότι η ένδειξη του οργάνου είναι και η πραγματική τιμή της παροχής υδρογόνου. Για τις 28/4/2015 από την Ενότητα Πειραματικές Μετρήσεις και τον Πίνακα 9 η παροχή εισόδου του υδρογόνου είναι ίση με  $F_{H_2,IN} = 19.9 \frac{\text{NL}}{\text{hr}}$ .

Ομοίως η παροχή εξόδου του υδρογόνου είναι ίση με  $F_{H_2,OUT} = 18 \frac{NL}{hr}$ . Ο υπολογισμός της παροχής εξόδου υπολογίζεται ως ο μέσος όρος των ενδείξεων του FI-1. Όμως, δεν χρησιμοποιούνται οι τιμές όλης της ημέρας αλλά μόνο αυτές της περιόδου που έχει έρθει σε μόνιμες συνθήκες.

Οι ενδείξεις του FI-1 είναι ιδιαίτερα ασταθείς για τον εξής λόγο. Όταν ανοίγει η ηλεκτροβάννα απόληξης υγρού, μειώνεται η στάθμη στον διαχωριστή. Λόγω της μείωσης της στάθμης δημιουργείται για λίγο μία υποπίεση στον χώρο. Τότε μέρος του αερίου καταλαμβάνει τον νέο χώρο και έτσι μειώνεται και η ένδειξη του FI-1, η οποία όμως επανέρχεται στα αρχικά της επίπεδα. Επίσης, κατά το άνοιγμα της βάννας μικρή ποσότητα υδρογόνου διαφεύγει στην μαζί με την υγρή φάση είτε διαλυμένο σε αυτή είτε αδιάλυτο. Έτσι, το άνοιγμα της βάννας προκαλεί διαταραχές στις ενδείξεις του FI-1.

Διαταραχές μπορούν να προκαλέσουν και φαινόμενα όπως η απόθεση στερεών στην βάννα, φαινόμενο που συνέβη 5 φορές κατά την διάρκεια των πειραμάτων, καθώς και διαταραχές του DPT-1. Οι διαταραχές αυτές μπορεί να οφείλονται στο ότι αέριο διέρρευσε στον αισθητήρα της υγρής φάσης ή και υγρό να διέρρευσε στον αισθητήρα της αερίας φάσης.

Για τους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω η μέση τιμή της παροχής του υδρογόνου στην έξοδο της μονάδας υπολογίστηκε σε μία συγκεκριμένη περίοδο κάθε ημέρας. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η περίοδος που επιλέχθηκε για τον υπολογισμό της παροχής εξόδου για τις 28/4/2015 και τα αντίστοιχα διάγραμμα για κάθε ημέρα υπάρχουν στο Παράρτημα Δ.



Εικόνα 31. Παροχή αερίου εξόδου συναρτήσει με τον χρόνο στις 28/4/2015.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 9 η παροχή στις 28/4/2015 ήταν ίση με 39.8 g/hr. Άρα, η κατανάλωση υδρογόνου για την συγκεκριμένα πειραματική ημέρα είναι ίση με:

$$HCON = \frac{F_{H_2,IN} - F_{H_2,OUT}}{Q} = \frac{(19.9 - 18) \frac{NL}{hr}}{39.8 \frac{g}{hr}} = 48 \frac{NL}{kg}$$

### Ε.3 Επιλογή μοντέλου επίλυσης ισοζυγίων μάζας και ενέργειας

Για την επίλυση των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας έγιναν οι παρακάτω παραδοχές:

- Εμβολική Ροή
- Ψευδομογενής διφασική ροή
- Ισοθερμοκρασιακός αντιδραστήρας
- Μόνιμη κατάσταση
- Αμελητέα πτητικότητα υγρής φάσης και διαλυτότητα αέριας φάσης
- Αμελητέα πτώση πίεσης
- Σταθερή μάζα υγρής φάσης

Η έκφραση του ρυθμού αποθείωσης δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$(-r_{HDS}) = \frac{a \cdot k_{0,HDS} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,HDS}}{R \cdot T}\right) \cdot p_{H_2} \cdot C_s^n}{1 + K_{H_2S} \cdot p_{H_2S} + K_{H_2} \cdot p_{H_2}}$$

όπου  $r_{HDS}$  ο ρυθμός κατανάλωσης θείου ανά μονάδα μάζας καταλύτη,  $E_{a,HDS}$  η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης,  $k_{0,HDS}$  ο φαινόμενος προεκθετικός παράγοντας,  $p_{H_2}$  η μερική πίεση του υδρογόνου,  $C_s$  η συγκέντρωση του θείου στην υγρή φάση,  $K_{H_2S}$  η σταθερά ανάσχεση λόγω της παρουσίας υδρόθειου,  $K_{H_2}$  η σταθερά ανάσχεσης λόγω της παρουσίας του υδρογόνου,  $p_{H_2S}$  η μερική πίεση του υδρόθειου και  $a$  ο παράγοντας αποδραστικοποίησης του καταλύτη.

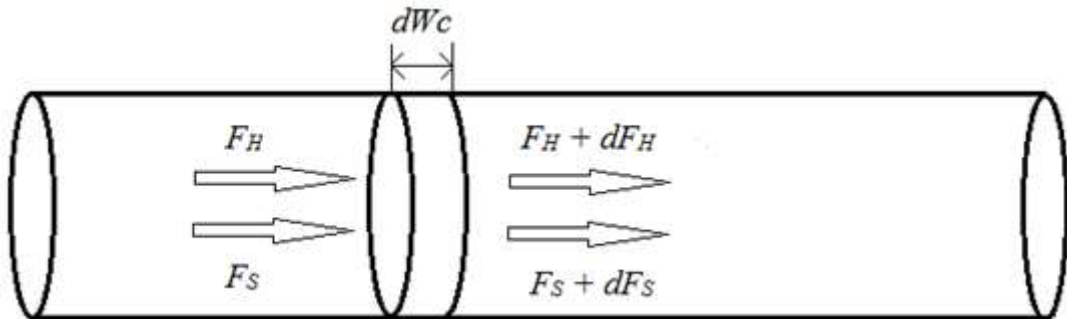
Η έκφραση του ρυθμού κατανάλωσης υδρογόνου δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$(-r_{HCON}) = k_{HCON} \cdot p_{H_2} \cdot (CHT - HCON)^2$$

όπου  $r_{HCON}$  ο ρυθμός κατανάλωσης υδρογόνου ανά μονάδα μάζας καταλύτη,  $k_{HCON}$  η φαινόμενη σταθερά υδρογόνωσης,  $p_{H_2}$  η μερική πίεση του υδρογόνου,  $CHT$  η κατανάλωση υδρογόνου ανά μονάδα μάζας πετρελαϊκής φάσης στην ισορροπία,  $HCON$  η μέγιστη κατανάλωση υδρογόνου ανά μονάδα μάζας πετρελαϊκής φάσης μέχρι αυτό το σημείο του αντιδραστήρα.

#### E.4 Επίλυση Ισοζυγίων Μάζας και Ενέργειας

Η επίλυση του ισοζυγίου ενέργειας δεν είναι απαραίτητη καθώς η θερμοκρασία δεν μεταβάλλεται κατά μήκος του αντιδραστήρα. Παρακάτω παρουσιάζεται μία διαφορική μάζα καταλύτη και οι ροές από και προς αυτήν για την επίλυση των ισοζυγίων μάζας, όπου  $F_S$  είναι η μαζική παροχή του θείου ενώ  $F_H$  η γραμμομοριακή παροχή του υδρογόνου.



Εικόνα 32. Διαφορικό τμήμα καταλύτη αντιδραστήρα και ροές αντιδρώντων από και προς αυτό.

Το ισοζύγιο μάζας για το θείο διαμορφώνεται ως εξής:

$$[\text{Είσοδος}] - [\text{Εξοδος}] - [\text{Κατανάλωση}] = [\text{Συσσώρευση}]$$

Ο όρος της συσσώρευσης είναι μηδενικός καθώς το ισοζύγιο γίνεται για μόνιμες συνθήκες. Άρα:

$$[\text{Είσοδος}] - [\text{Εξοδος}] - [\text{Κατανάλωση}] = 0 \leftrightarrow$$

$$F_S - F_S - dF_S + r_{HDS} \cdot dWc = 0 \leftrightarrow$$

$$\frac{dF_S}{dWc} = r_{HDS} \leftrightarrow$$

$$\frac{dF_S}{dWc} = \frac{a \cdot k_{0,HDS} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,HDS}}{R \cdot T}\right) \cdot p_{H_2} \cdot C_s^n}{1 + K_{H_2S} \cdot p_{H_2S} + K_{H_2} \cdot p_{H_2}}$$

Σε αυτό το σημείο θα εκφραστούν όλοι οι όροι της παραπάνω σχέσης συναρτήσει των ροών του υδρογόνου και του θείου. Ο παράγοντας αποδραστικοποίησης  $a$  είναι μία παράμετρος που εξαρτάται από τον χρόνο και τις συνθήκες έκθεσης του καταλύτη στην τροφοδοσία και για ένα ισοζύγιο μάζας θεωρείται σταθερή και

υπολογίζεται από τα πειράματα αναφοράς όπως θα δειχθεί παρακάτω. Ο αντιδραστήρας είναι ισοθερμοκρασιακός και έτσι η θερμοκρασία του είναι σταθερή κατά μήκος της κλίνης. Η μερική πίεση υδρογόνου σε κάθε σημείο του αντιδραστήρα είναι ίση με:

$$P_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{tot}} \cdot P_{tot}$$

όπου  $P_{tot}$ , η ολική πίεση η οποία είναι σταθερή και  $F_{tot}$  η συνολική γραμμομοριακή παροχή της αέριας φάσης η οποία είναι ίση με την παροχή του υδρογόνου σε κάθε σημείο του αντιδραστήρα συν την γραμμομοριακή παροχή του υδρόθειου σε αυτό το σημείο του αντιδραστήρα η οποία είναι ίση με  $F_{S,0}^* - F_S^*$ , όπου  $F_{S,0}^*$  και  $F_S^*$  η αρχική γραμμομοριακή παροχή θείου της υγρής φάσης στην είσοδο και στο εξεταζόμενο σημείο του αντιδραστήρα αντίστοιχα. Τελικά:

$$P_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{H_2} + F_{S,0}^* - F_S^*} \cdot P_{tot}$$

Η συγκέντρωση του θείου σε κάθε διαφορικό κομμάτι καταλύτη είναι ίση με  $C_S = \frac{F_S}{Q}$ . Η μερική πίεση του υδρόθειου σε κάθε σημείο της κλίνης είναι ίση με:

$$P_{H_2S} = \frac{F_{H_2S}}{F_{tot}} \cdot P_{tot}$$

όπου  $F_{H_2S}$  η συνολική γραμμομοριακή παροχή του υδροθείου στην αέρια φάση. Όπως αποδείχθηκε και στην περίπτωση της μερικής του υδρογόνου η παραπάνω σχέση γίνεται:

$$P_{H_2S} = \frac{F_{S,0}^* - F_S^*}{F_{H_2} + F_{S,0}^* - F_S^*} \cdot P_{tot}$$

Άρα όλοι οι όροι της διαφορικής εξίσωσης που περιγράφει την μαζική παροχή του θείου στην υγρή φάση, μπορούν να περιγραφούν συναρτήσει της μαζικής παροχής  $F_S$  (ή ισοδύναμα της γραμμομοριακής παροχής  $F_S^*$ ) και της γραμμομοριακής παροχής του υδρογόνου  $F_{H_2}$ .

Το ισοζύγιο μάζας για το υδρογόνο διαμορφώνεται σε μόνιμες συνθήκες ως εξής:

$$[\text{Είσοδος}] - [\text{Εξοδος}] - [\text{Κατανάλωση}] = 0 \leftrightarrow$$

$$F_{H_2} - F_{H_2} - dF_{H_2} + r_{HCON} \cdot dWc = 0 \leftrightarrow$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dWc} = r_{HCON} \leftrightarrow$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dWc} = -k_{HCON} (CHT - HCON)^2$$

Οι εκφράσεις των μερικών πιέσεων στην παραπάνω σχέση έχουν ήδη αποδειχθεί παραπάνω. Το μόνο που μένει να εκφραστεί είναι ο όρος  $HCON$  ο οποίος είναι ίσος με  $HCON = \frac{F_{H_2,0} - F_{H_2}}{Q}$ .

Τελικά το μαθηματικό μοντέλο επίλυσης των ισοζυγίων μάζας διαμορφώνεται ως εξής:

$$\frac{dF_S}{dWc} = - \frac{a \cdot k_{0,HDS} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,HDS}}{R \cdot T}\right) \cdot p_{H_2} \cdot C_s^n}{1 + K_{H_2S} \cdot p_{H_2S} + K_{H_2} \cdot p_{H_2}}$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dWc} = - - k_{HCON} (CHT - HCON)^2$$

με

$$p_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{H_2} + F_{S,0}^* - F_S^*} \cdot p_{tot}$$

$$p_{H_2S} = \frac{F_{S,0}^* - F_S^*}{F_{H_2} + F_{S,0}^* - F_S^*} \cdot p_{tot}$$

$$C_s = \frac{F_S}{Q}$$

$$HCON = \frac{F_{H_2,0} - F_{H_2}}{Q}$$

ή πιο συνεπτυγμένα

$$\frac{dF_S}{dWc} = f(F_S, F_{H_2}) \quad \text{και} \quad \frac{dF_{H_2}}{dWc} = g(F_S, F_{H_2})$$

όπου  $f$  και  $g$  οι συναρτήσεις που προκύπτουν από την αντικατάσταση των όρων των μερικών πιέσεων, της συγκέντρωσης του θείου και του  $HCON$ , στις διαφορικές εξισώσεις. Έτσι, το πρόβλημα επίλυσης των ισοζυγίων μάζας ανάγεται στην επίλυση ενός συστήματος δύο μη γραμμικών διαφορικών εξισώσεων πρώτης τάξης και λύνεται αριθμητικά με την χρήση της μεθόδου Runge-Kutta τέταρτης τάξης.

Σημειώνεται ότι στην περίπτωση της εύρεσης των κινητικών παραμέτρων αποθείωσης αγνοήθηκε τελείως η επίδραση της κατανάλωσης υδρογόνου. Η κατανάλωση υδρογόνου μειώνει την ροή υδρογόνου και έτσι μειώνει και την μερική του πίεση επηρεάζοντας τον ρυθμό της αποθείωσης. Όμως, εκτός από την ροή του υδρογόνου μειώνεται και η συνολική ροή του αερίου. Έτσι, το γραμμομοριακό

κλάσμα του υδρογόνου παρ' όλο που αυτό καταναλώνεται, μπορεί να θεωρηθεί με καλή προσέγγιση ότι σταθερό. Άρα από το σύστημα των δύο διαφορικών μπορεί να επιλυθεί μόνο η πρώτη και πάλι όμως λόγω της μη γραμμικότητας θα χρειαστεί να λυθεί αριθμητικά με την μέθοδο Runge-Kutta.

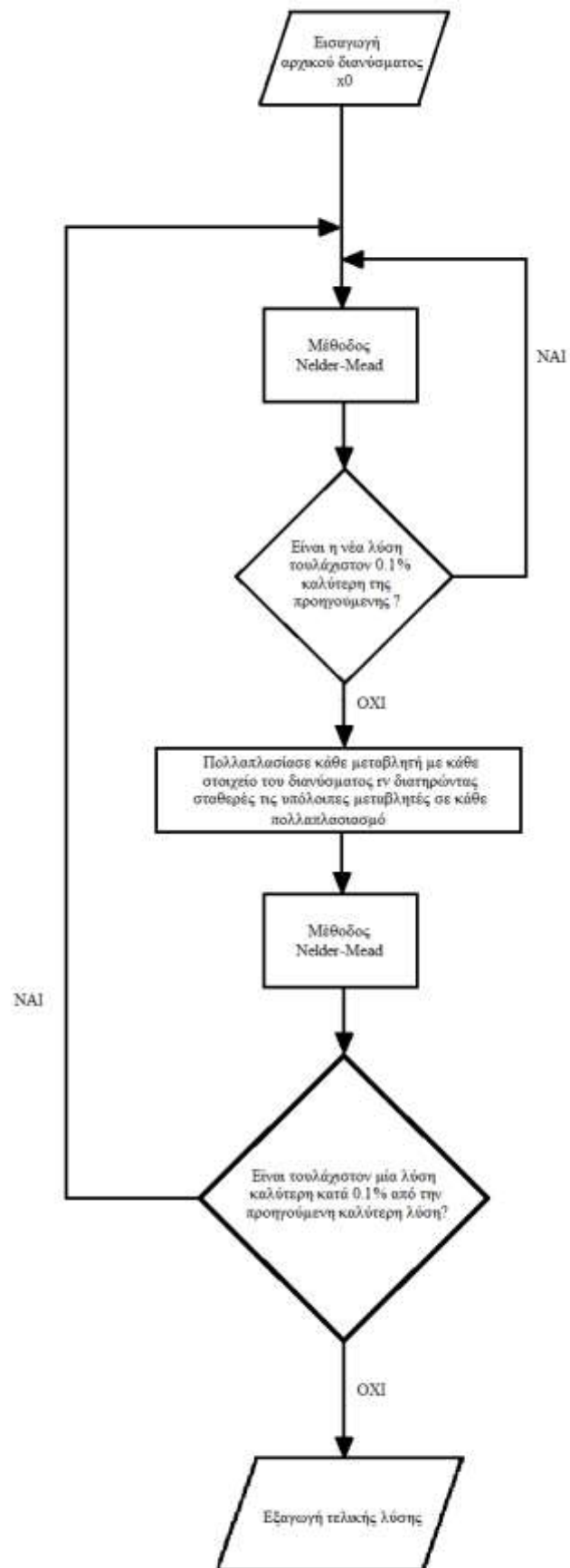
Όσον αφορά την εύρεση των κινητικών παραμέτρων υδρογόνωσης δεν αγνοούνται οι αντιδράσεις αποθείωσης και οι δύο διαφορικές εξισώσεις λύνονται ταυτόχρονα.

## **E.5 Εύρεση Κινητικών Παραμέτρων**

### *E.5.1 Διατύπωση προβλήματος*

Η εύρεση των κινητικών παραμέτρων ανάγεται στο πρόβλημα εύρεσης εκείνης της ομάδας κινητικών παραμέτρων που ελαχιστοποιεί την απόκλιση του μοντέλου από τα πειραματικά αποτελέσματα. Η ελαχιστοποίηση αυτή έγινε με την χρήση της μεθόδου Nelder-Mead μετά από την τροποποίησή της και έχει γραφτεί σε Microsoft Excel VBA. Η μέθοδος αυτή έχει ως είσοδο ένα αρχικό διάνυσμα  $x_0$  που περιέχει τις κινητικές παραμέτρους και τα πειραματικά δεδομένα και ως έξοδο ένα νέο διάνυσμα, το οποίο εάν είναι επιτυχημένη η μέθοδος, αντιστοιχεί στις κινητικές παραμέτρους με την ελάχιστη απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα. Ένας γενικός αλγόριθμος της τροποποιημένης μεθόδου παρουσιάζεται παρακάτω και χρησιμοποιήθηκε για την βελτιστοποίηση τόσο των παραμέτρων της κινητικής αποθείωσης αλλά και της κινητικής υδρογόνωσης, οι οποίες βελτιστοποιήθηκαν ανεξάρτητα. Το διάνυσμα  $rv$  που αναφέρεται είναι το  $rv = [0.97, 0.99, 0.999, 1.03, 1.01, 1.001]$  και μπορεί να αλλάξει ανάλογα με την κινητικό παράμετρο με την οποία πολλαπλασιάζεται.





Εικόνα 33. Γενικός αλγόριθμος τροποποιημένης μεθόδου Nelder-Mead.

Οι κώδικες εύρεσης των κινητικών παραμέτρων αποθείωσης και υδρογόνωσης παρουσιάζονται στο Παράρτημα Ε.

### *Ε.5.2 Εύρεση ρυθμού αποδραστικοποίησης και δραστικότητας κάθε ημέρας*

Οι κώδικες που χρησιμοποιήθηκαν για την εύρεση των κινητικών παραμέτρων αποθείωσης και υδρογόνωσης εκτός από μία αρχική τιμή για το διάλυμα των κινητικών παραμέτρων χρειάζεται ως είσοδο και την θερμοκρασία του αντιδραστήρα, την πίεση λειτουργίας, την παροχή της υγρής φάσης, την παροχή και την σύσταση της αέριας φάσης στην είσοδο, την συγκέντρωση της τροφοδοσίας, την συγκέντρωση του προϊόντος και την δραστικότητα για κάθε πείραμα. Όλες οι παραπάνω μεταβλητές είναι γνωστές, με εξαίρεση την δραστικότητα του καταλύτη η οποία υπολογίζεται από τα πειράματα με την τροφοδοσία αναφοράς. Θεωρήθηκε αυθαίρετα ότι η δραστικότητα του καταλύτη ήταν στο 100% την ημέρα πριν την έναρξη των πειραμάτων του πρώτου κύκλου καθώς από αυτό το σημείο και μετά μας ενδιαφέρει η αποδραστικοποίηση του καταλύτη. Η επιλογή είναι αυθαίρετη και η δραστικότητα μπορεί να πάρει κάλλιστα τιμές μεγαλύτερες της μονάδας.

Επειδή τα πειράματα με την τροφοδοσία αναφοράς γίνονται πάντα στην ίδια θερμοκρασία (370 °C) αγνοήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και το μοντέλο αποθείωσης που χρησιμοποιήθηκε δεν περιλάμβανε την ενέργεια ενεργοποίησης και ήταν το εξής:

$$(-r_{HDS}) = \frac{k \cdot p_{H_2} \cdot c_S^n}{1 + K_{H_2S} \cdot p_{H_2S} + K_{H_2} \cdot p_{H_2}}$$

Η τάξη και οι ανασχέςεις θεωρήθηκε ότι δεν επηρεάζονται από την αποδραστικοποίηση του καταλύτη, η οποία επηρεάζει μόνο την σταθερά  $k$ . Άρα εάν είναι γνωστή η τάξη και οι ανασχέςεις, από την σύγκριση των σταθερών  $k$  σε κάθε πείραμα αναφοράς μπορεί να βρεθεί η δραστικότητα του καταλύτη. Ακριβώς επειδή η τάξη και οι ανασχέςεις θεωρούνται ανεξάρτητες της αποδραστικοποίησης, μπορούν να βρεθούν από πειράματα που είχαν γίνει στην ίδια μονάδα, με τον ίδιο καταλύτη, με την ίδια τροφοδοσία σε προηγούμενη διπλωματική εργασία [33]. Παρακάτω παρουσιάζεται ο πίνακας με τις πειραματικές συνθήκες των πειραμάτων που χρησιμοποιήθηκαν και τις συγκεντρώσεις θείου στην τροφοδοσία και στα προϊόντα. Η δραστικότητα θεωρήθηκε ίση με την μονάδα για κάθε πείραμα καθώς δεν υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα.

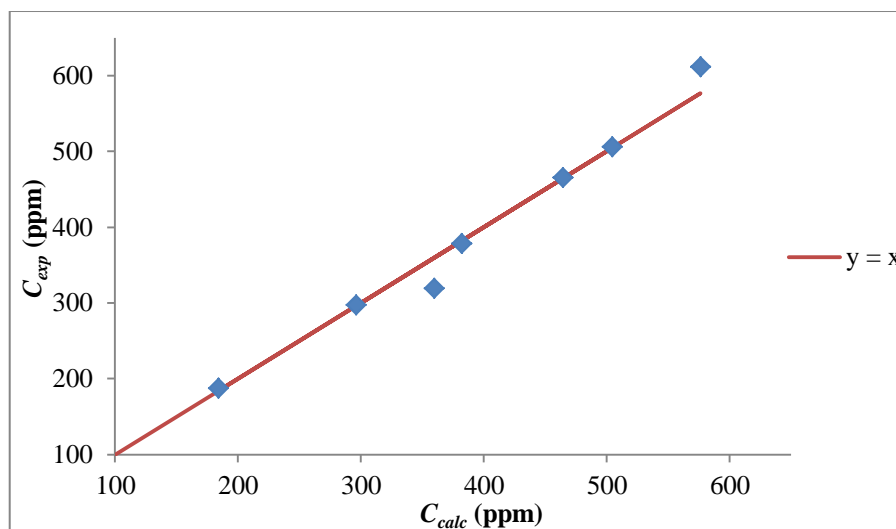
**Πίνακας 14. Πειραματικές συνθήκες και συγκεντρώσεις τροφοδοσίας και προϊόντων πειραμάτων προσδιορισμού κινητικής τροφοδοσίας αναφοράς.**

$T$ (K)	$p$ (bar)	$Q$ (g/hr)	$FIC$ (NL/hr)	$C_{S0}$ (ppm)	$C_S$ (ppm)
643	41	40.0	30	7475	360
643	41	40.3	20	7475	382
643	41	40.3	13	7475	464
643	41	28.5	20	7475	184
643	41	52.2	20	7475	577
643	51	40.0	20	7475	297
643	31	40.0	20	7475	505

Να σημειωθεί ότι η πίεση που παρουσιάζεται στον παραπάνω πίνακα είναι η μέση τιμή της απόλυτης πίεσης εισόδου και εξόδου και αυτή θα θεωρείται η πίεση λειτουργίας για όλα τα πειράματα από εδώ και πέρα. Παρακάτω παρουσιάζονται οι κινητικές παράμετροι που βρέθηκαν από την προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα της προηγούμενης διπλωματικής με την χρήση της τροποποιημένης μεθόδου Nelder-Mead η οποία παρουσιάστηκε παραπάνω, η μέση απόκλιση του μοντέλου από τα πειραματικά δεδομένα καθώς και το διάγραμμα ισοτιμίας.

**Πίνακας 15. Κινητικές παράμετροι αποθείωσης τροφοδοσίας αναφοράς.**

$k$ (ppm <sup>1-n</sup> ·g <sub>oil</sub> ·bar <sup>-1</sup> ·g <sub>c</sub> <sup>-1</sup> ·hr <sup>-1</sup> )	3.51E-03
$n$	1.47
$K_{H2}$ (bar <sup>-1</sup> )	5.59E-04
$K_{H2S}$ (bar <sup>-1</sup> )	1.18
<b>Μέση απόκλιση (%)</b>	<b>2.9</b>



**Διάγραμμα 1. Διάγραμμα ισοτιμίας συγκεντρώσεων προϊόντων πειράματος αναφοράς προηγούμενης διπλωματικής.**

Όπως αναφέρθηκε και πριν η τάξη και οι ανασχέσεις θεωρούνται σταθερές και ανεξάρτητες της αποδραστηκοποίησης του καταλύτη. Άρα η τάξη και η ανασχέση που βρέθηκαν για τα πειράματα της προηγούμενης διπλωματικής μπορούν να θεωρηθούν ίσες με αυτές της τροφοδοσίας αναφοράς στην αρχή του πρώτου κύκλου. Αυτό που δεν είναι ίδιο όμως είναι η σταθερά  $k$ . Η σταθερά  $k$  για αρχή του πρώτου κύκλου βρέθηκε από προσαρμογή του μοντέλου αποθείωσης στα πειραματικά δεδομένα εκείνης της ημέρας όπου στην θέση της τάξης και των ανασχέσεων μπήκαν οι τιμές που βρέθηκαν από την προηγούμενη διπλωματική. Ουσιαστικά το πρόβλημα ήταν η εύρεση του  $k$  για το οποίο η συγκεντρώση εξόδου του μοντέλου είναι ίση με την πειραματική. Παρακάτω παρουσιάζονται οι συνθήκες του πειράματος αναφοράς στην αρχή του πρώτου κύκλου, οι συγκεντρώσεις τροφοδοσίας και προϊόντος και οι κινητικές παράμετροι που προέκυψαν από την προσαρμογή.

**Πίνακας 16. Πειραματικές συνθήκες, συγκεντρώσεις τροφοδοσίας και προϊόντος για το πείραμα αναφοράς στην αρχή του πρώτου κύκλου.**

$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	370	$Q$ (g/hr)	40.0
$p$ (bar)	41.2	$C_{S0}$ (ppm)	7475
$FIC$ (NL/hr)	19.9	$C_S$ (ppm)	381

**Πίνακας 17. Κινητικές παράμετροι τροφοδοσίας αναφοράς στην αρχή του πρώτου κύκλου.**

$k$ ( $\text{ppm}^{1-n} \cdot \text{g}_{\text{oil}} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{g}_c^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ )	3.46E-03
$n$	1.47
$K_{H2}$ ( $\text{bar}^{-1}$ )	5.59E-04
$K_{H2S}$ ( $\text{bar}^{-1}$ )	1.18

Πλέον με δεδομένες τις κινητικές παραμέτρους του Πίνακα 17 σε κάθε πείραμα αναφοράς συγκρίνεται η σταθερά  $k$  στην αρχή του πρώτου κύκλου με την σταθερά  $k$  του συγκεκριμένου πειράματος αναφοράς και από τον λόγο τους βρίσκεται η δραστηκότητα  $a$  του καταλύτη. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι πειραματικές συνθήκες που απαιτούνται ως δεδομένα για τον κώδικα, οι συγκεντρώσεις τροφοδοσίας και προϊόντος καθώς και η δραστηκότητα του καταλύτη κάθε πειραματικής ημέρας αναφοράς. Η δραστηκότητα του καταλύτη βρέθηκε με την μέθοδο που περιγράφηκε παραπάνω.

**Πίνακας 18. Δεδομένα εισαγωγής κώδικα υπολογισμού δραστηκότητας και δραστηκότητα καταλύτη για την κάθε πειραματική ημέρα αναφοράς.**

<i>Ημερομηνία</i>	<i>Χρονική στιγμή</i>	<i>Τροφοδοσία</i>	<i>T(°C)</i>	<i>FIC (NL/hr)</i>	<i>p (bar)</i>	<i>Q (g/hr)</i>	<i>a</i>
16/3/2015	Δοκιμαστική περίοδος	HCGO 25% - DA 75%	370	19.9	41.2	39.5	0.939
26/3/2015	Αρχή 1ου κύκλου	HCGO 25% - DA 75%	370	19.9	41.2	40.0	1.000
27/4/2015	Αρχή 2ου κύκλου	HCGO 25% - DA 75%	370	19.9	41.2	39.9	0.945
12/5/2015	Αρχή 3ου κύκλου	HCGO 25% - DA 75%	370	19.9	41.2	40.1	0.887
2/6/2015	Αρχή 4ου κύκλου	HCGO 25% - DA 75%	370	19.9	41.2	40.0	0.994
12/6/2015	Τέλος 4ου κύκλου	HCGO 25% - DA 75%	370	19.9	41.2	40.1	1.570
15/6/2015	Τέλος 4ου κύκλου	HCGO 25% - DA 75%	370	19.9	41.3	40.0	1.061
16/6/2015	Τέλος 4ου κύκλου	HCGO 25% - DA 75%	370	19.9	41.2	40.1	1.047

Τώρα που είναι γνωστή η αποδραστηκικοποίηση του καταλύτη χάρη στην ανάλυση των πειραμάτων αναφοράς μπορεί να βρεθεί προσεγγιστικά και η δραστηκότητά του σε κάθε πειραματική μέρα. Σε αυτό το σημείο θα παρουσιαστεί ο υπολογισμός της αποδραστηκικοποίησης ανά ημέρα για τον πρώτο κύκλο και ομοίως υπολογίζεται και για όλους τους άλλους κύκλους με εξαίρεση την αποδραστηκικοποίηση του τρίτου κύκλου της οποία ο υπολογισμός θα αναλυθεί αργότερα. Γίνεται η παραδοχή ότι η δραστηκότητα μεταβάλλεται γραμμικά συναρτήσει του χρόνου και ότι η τροφοδοσία αναφοράς δεν συμβάλει στην αποδραστηκικοποίηση του καταλύτη. Στην αρχή του πρώτου κύκλου η δραστηκότητα ήταν ίση με 100% σύμφωνα με τον Πίνακα 18 ενώ στο τέλος του, σύμφωνα με τον ίδιο πίνακα, ήταν ίση με 94.5 %. Ο κύκλος διήρκεσε 12 πειραματικές μέρες και η αποδραστηκικοποίησή του ανά ημέρα είναι ίση με:

$$\frac{100\% - 94.5\%}{12d} = 0.458\% / d$$

Έτσι για να βρεθεί η αποδραστηκικοποίηση κάθε πειραματικής ημέρας αρκεί να αφαιρεθεί από την προηγούμενή της η παραπάνω τιμή με εξαίρεση την πρώτη πειραματική ημέρα του κύκλου. Η δραστηκότητα της πρώτης πειραματικής ημέρας βρίσκεται ως ο μέσος όρος της ημέρας. Στην αρχή της πρώτης πειραματικής ημέρας του πρώτου κύκλου η δραστηκότητα ήταν ίση με 100 % (σύμφωνα με την αντίστοιχη αναφορά) ενώ στο τέλος της ήταν 100% - 0.458% = 99.542% (σύμφωνα με την υπολογισμένη πτώση δραστηκότητας ανά ημέρα). Άρα η δραστηκότητα ήταν ίση με τον μέσο όρο αυτών των δύο τιμών ο οποίος είναι ίσος με 99.771%.

### *E.5.3 Εύρεση κινητικών παραμέτρων αποθείωσης*

Για την εύρεση των κινητικών αποθείωσης κάθε τροφοδοσίας χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος που περιγράφηκε στην παράγραφο E.5.1. και το μοντέλο που περιγράφηκε στην παράγραφο E.4. Ως είσοδος του κώδικα είναι απαραίτητες οι πειραματικές συνθήκες, οι συγκεντρώσεις θείου της τροφοδοσίας και του προϊόντος καθώς και η δραστηκότητα του καταλύτη στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται αυτά τα δεδομένα. Από τις πειραματικές μέρες που παρουσιάζονται οι τέσσερις πρώτες δεν χρησιμοποιήθηκαν ως είσοδος του κώδικα. Ο λόγος της απόρριψής τους

ήταν ότι λόγω διαχωρισμού του καθαρού HCGO σε δύο ρευστά διαφορετικής πυκνότητας και διαφορετικών ιδιοτήτων παρασκευάστηκε μία τροφοδοσία με πολύ χαμηλότερη συγκέντρωση θείου από την αναμενόμενη. Έτσι, τα πειράματα αυτά επαναλήφθηκαν με εξαίρεση το πείραμα με παροχή αερίου στην είσοδο 13 NL/hr το οποίο δεν επαναλήφθηκε για οικονομία χρόνου. Παρακάτω παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες, οι συγκεντρώσεις τροφοδοσίας και προϊόντος καθώς και η δραστηκότητα κάθε πειραματικής ημέρας του πρώτου κύκλου.

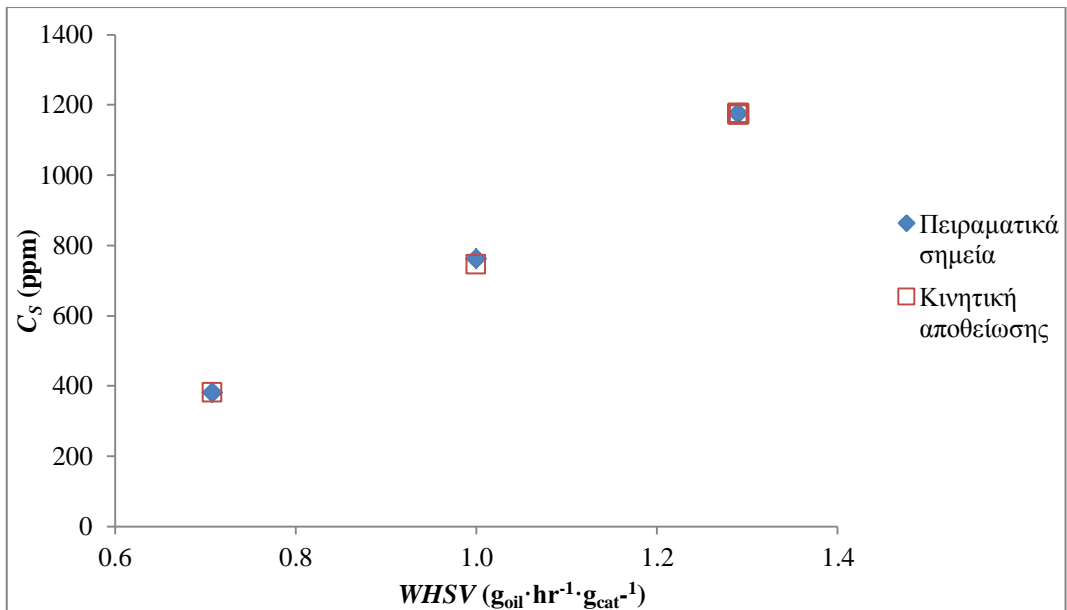
**Πίνακας 19.** Δεδομένα εισαγωγής κώδικα εύρεσης κινητικών παραμέτρων τροφοδοσίας πρώτου κύκλου.

<i>Ημερομηνία</i>	<i>Τροφοδοσία</i>	<i>T</i> (°C)	<i>FIC</i> (NL/hr)	<i>p</i> (bar)	<i>Q</i> (g/hr)	<i>C<sub>so</sub></i> (ppm)	<i>C<sub>s</sub></i> (ppm)	<i>a</i>
3/4/2015	25% HCGO - 75% VGO	370	27.9	41.2	39.8	12063	582	0.979
6/4/2015	25% HCGO - 75% VGO	370	19.9	51.3	39.3	12063	606	0.975
7/4/2015	25% HCGO - 75% VGO	370	19.9	31.2	39.5	12063	896	0.970
17/4/2015	25% HCGO - 75% VGO	360	19.9	41.2	39.7	12025	1146	0.966
20/4/2015	25% HCGO - 75% VGO	370	19.9	41.2	40.0	12025	761	0.961
21/4/2015	25% HCGO - 75% VGO	380	19.9	41.2	39.7	11813	455	0.956
22/4/2015	25% HCGO - 75% VGO	370	19.9	41.2	51.6	11813	1068	0.952
23/4/2015	25% HCGO - 75% VGO	370	19.9	41.2	28.3	11860	380	0.947

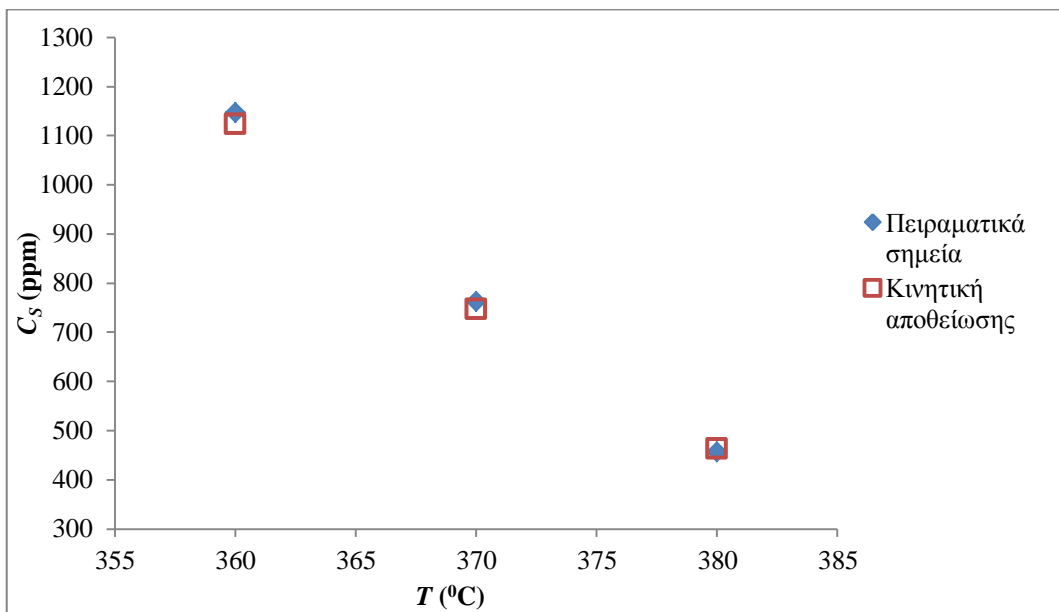
Με την εισαγωγή των παραπάνω δεδομένων και μίας αρχικής τιμής για κάθε κινητική παράμετρο, χρησιμοποιώντας την τροποποιημένη μέθοδο Nelder-Mead που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο Ε.5.1 βρέθηκαν οι κινητικές παράμετροι της τροφοδοσίας του πρώτου κύκλου και παρουσιάζονται παρακάτω μαζί με την μέση απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα και τα διαγράμματα που δείχνουν την απόκλιση του μοντέλου από τα πειραματικά δεδομένα.

**Πίνακας 20.** Κινητικές παράμετροι τροφοδοσίας πρώτου κύκλου.

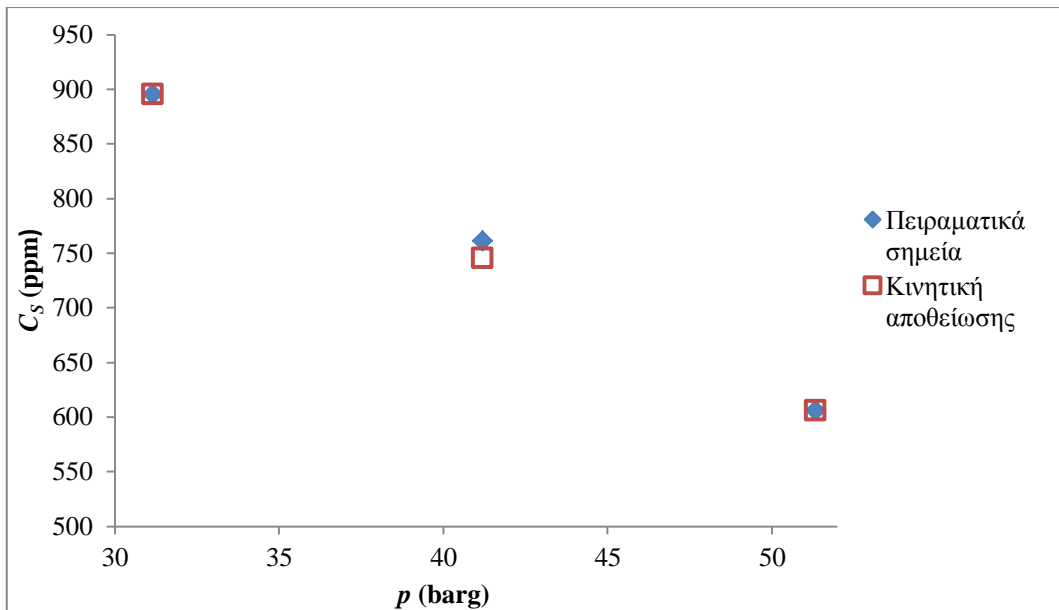
<b><i>k</i></b> (ppm <sup>1-n</sup> ·g <sub>oil</sub> ·bar <sup>-1</sup> ·g <sub>c</sub> <sup>-1</sup> ·hr <sup>-1</sup> )	4.61E+06
<b><i>n</i></b>	1.53
<b><i>K<sub>H2</sub></i></b> (bar <sup>-1</sup> )	4.97E-04
<b><i>K<sub>H2S</sub></i></b> (bar <sup>-1</sup> )	1.46
<b><i>E<sub>a</sub></i></b> (kJ/mol)	115
<b><i>Μέση Απόκλιση</i></b> (%)	2.37



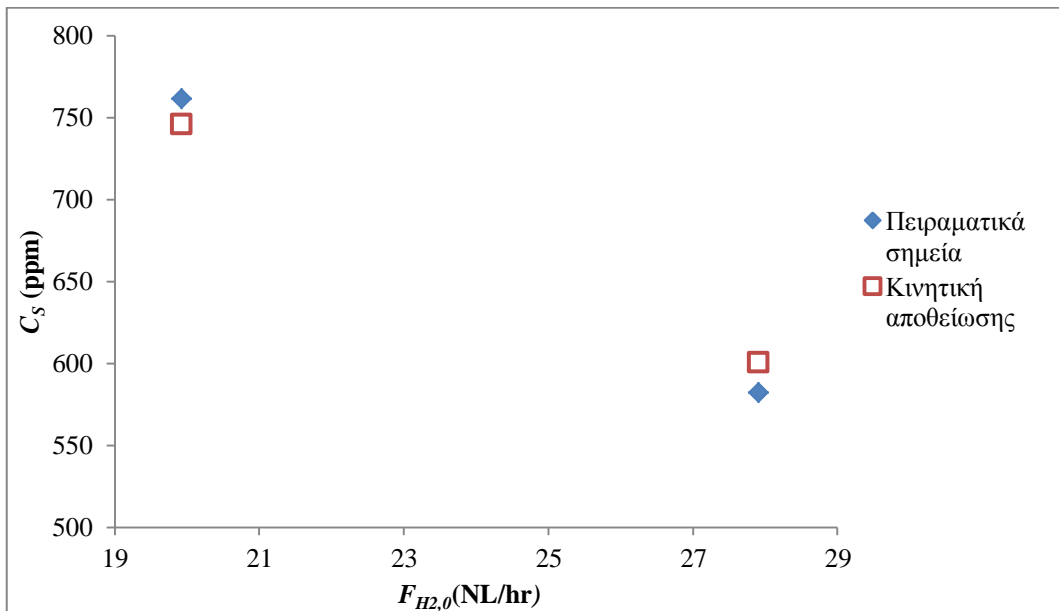
**Διάγραμμα 2. Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της ωριαίας κατά βάρος καταλύτη ταχύτητας χώρου.**



**Διάγραμμα 3. Μεταβολή της συγκέντρωσης εξόδου θείου συναρτήσει της θερμοκρασίας.**



**Διάγραμμα 4. Μεταβολή της συγκέντρωσης εξόδου θείου συναρτήσει της ολική πίεσης.**



**Διάγραμμα 5. Μεταβολή συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της παροχής υδρογόνου στην είσοδο.**

Παρακάτω παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες, οι συγκεντρώσεις τροφοδοσίας και προϊόντος καθώς και η δραστηκότητα κάθε πειραματικής ημέρας του δεύτερου κύκλου.



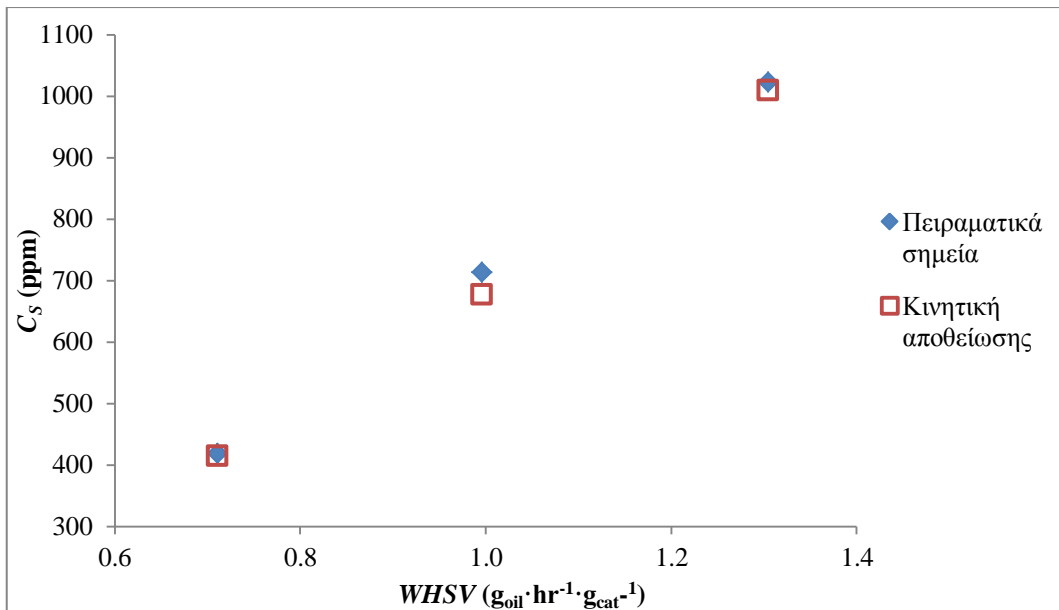
Πίνακας 21. Δεδομένα εισαγωγής κώδικα εύρεσης κινητικών παραμέτρων τροφοδοσίας δευτέρου κύκλου.

Ημερομηνία	Τροφοδοσία	T(°C)	FIC (NL/hr)	p (bar)	Q (g/hr)	C <sub>S0</sub> (ppm)	C <sub>S</sub> (ppm)	a
28/4/2015	25% HCGO - 65% VGO - 10% UCO	370	19.9	41.2	39.8	11322	714	0.942
29/4/2015	25% HCGO - 65% VGO - 10% UCO	370	19.9	41.2	28.4	11322	419	0.935
30/4/2015	25% HCGO - 65% VGO - 10% UCO	370	19.9	41.2	52.2	11322	1023	0.929
4/5/2015	25% HCGO - 65% VGO - 10% UCO	370	19.9	51.3	39.8	11322	595	0.922
5/5/2015	25% HCGO - 65% VGO - 10% UCO	380	19.9	41.2	40.0	11461	438	0.916
6/5/2015	25% HCGO - 65% VGO - 10% UCO	360	19.9	41.2	40.1	11461	1042	0.910
7/5/2015	25% HCGO - 65% VGO - 10% UCO	370	12.9	41.3	40.6	11461	883	0.903
8/5/2015	25% HCGO - 65% VGO - 10% UCO	370	19.9	31.2	40.7	11411	913	0.897
11/5/2015	25% HCGO - 65% VGO - 10% UCO	370	27.9	41.2	40.1	11411	616	0.890

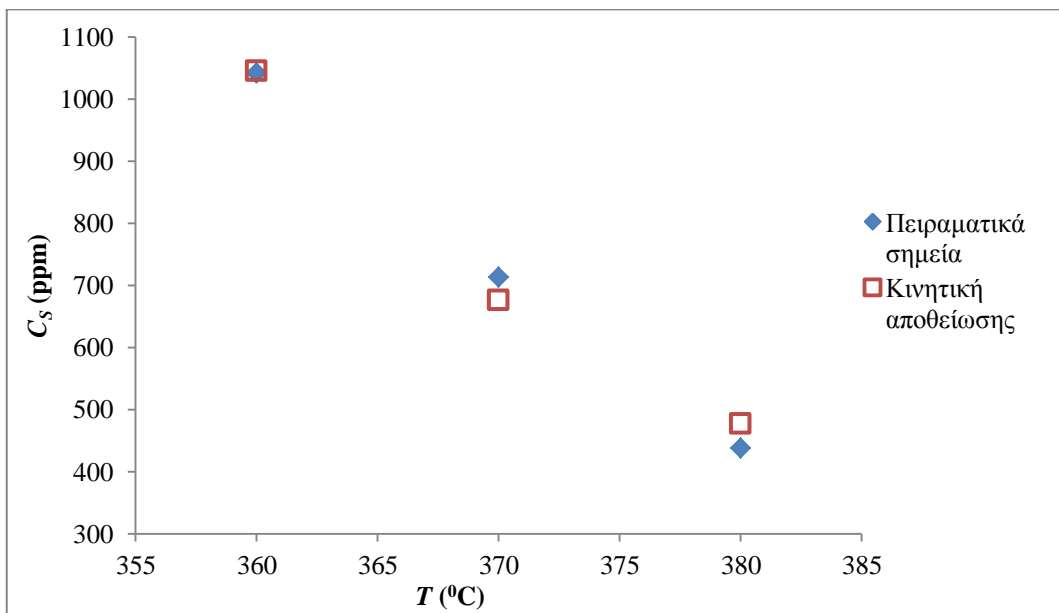
Με την εισαγωγή των παραπάνω δεδομένων και μίας αρχικής τιμής για κάθε κινητική παράμετρο, χρησιμοποιώντας την τροποποιημένη μέθοδο Nelder-Mead που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο Ε.5.1 βρέθηκαν οι κινητικές παράμετροι της τροφοδοσίας του δευτέρου κύκλου και παρουσιάζονται παρακάτω μαζί με την μέση απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα και τα διαγράμματα που δείχνουν την απόκλιση του μοντέλου από τα πειραματικά δεδομένα.

Πίνακας 22. Κινητικές παράμετροι τροφοδοσίας δευτέρου κύκλου.

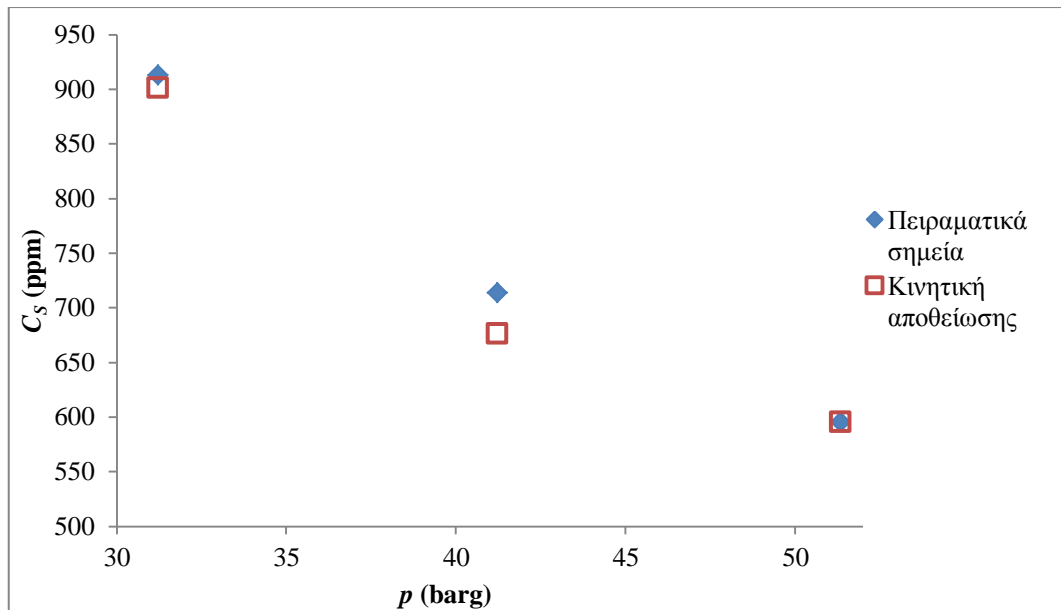
$k$ (ppm <sup>1-n</sup> ·g <sub>oil</sub> ·bar <sup>-1</sup> ·g <sub>c</sub> <sup>-1</sup> ·hr <sup>-1</sup> )	3.51E+06
$n$	1.77
$K_{H2}$ (bar <sup>-1</sup> )	2.80E-05
$K_{H2S}$ (bar <sup>-1</sup> )	1.01
$E_a$ (kJ/mol)	124
Μέση Απόκλιση (%)	2.57



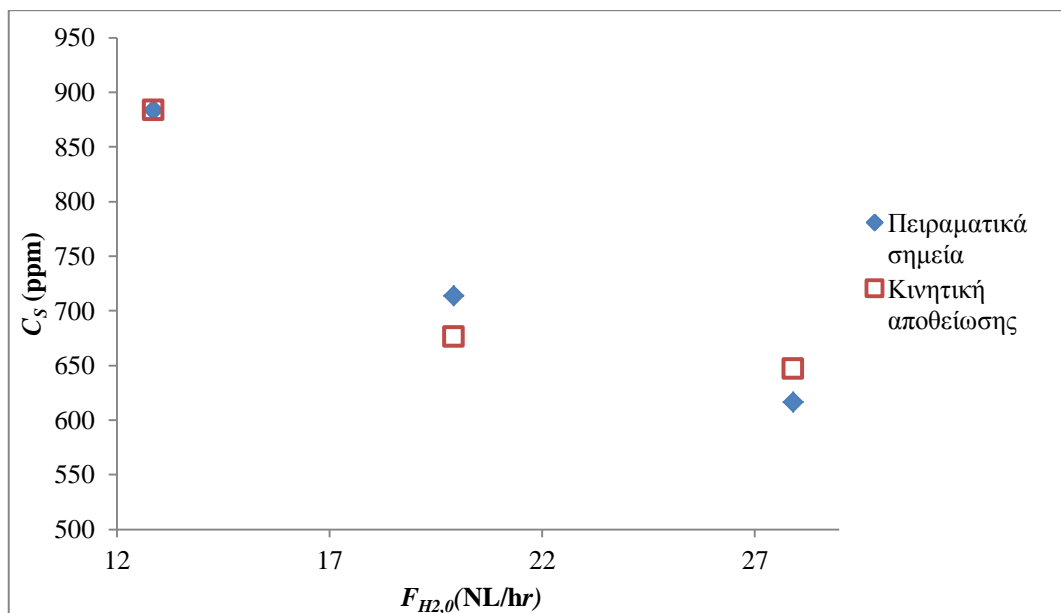
**Διάγραμμα 6.** Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της ωριαίας κατά βάρος καταλύτη ταχύτητας χώρου.



**Διάγραμμα 7.** Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της θερμοκρασίας.



**Διάγραμμα 8.** Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της ολικής πίεσης.

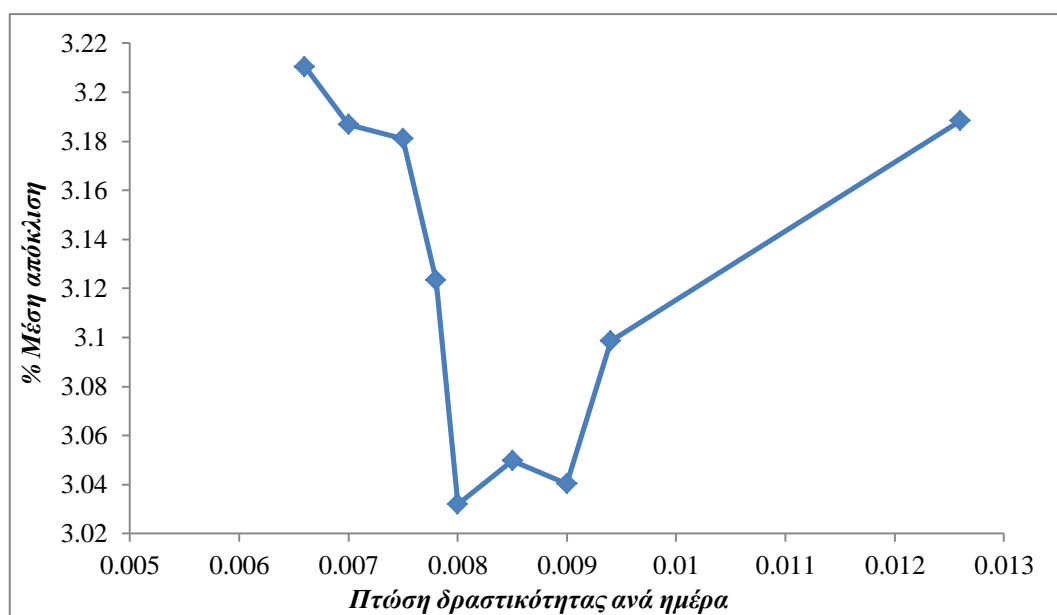


**Διάγραμμα 9.** Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει παροχής υδρογόνου στην είσοδο.

Ο τρίτος κύκλος είχε μία ιδιαιτερότητα όσον αφορά τον υπολογισμό της αποδραστικοποίησης του καταλύτη. Όπως, φαίνεται στον Πίνακα 18 η δραστηριότητα στην αρχή του κύκλου είναι ίση με 0.887 ενώ στο τέλος του κύκλου 0.994 κάτι αφύσικο καθώς η τροφοδοσία πρέπει να αποδραστικοποιεί τον καταλύτη. Ο λόγος για τον οποίο παρατηρήθηκε αυτό είναι ο εξής: στις 23/5/2015 παρουσιάστηκε βλάβη στον μετρητή διαφοράς πίεσης του διαχωριστή. Στην συνέχεια, έγινε διακοπή των πειραμάτων και αντικατάσταση του οργάνου με ένα νέο. Μετά την αντικατάσταση

χρειάστηκε να ξαναγεμίσει ο διαχωριστής με υγρό. Το υγρό με το οποίο πληρώθηκε ήταν η τροφοδοσία του τρίτου κύκλου. Όμως, η θερμοκρασία του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια της πλήρωσης του διαχωριστή με υγρό ήταν ίση με 150 °C πολύ πιο χαμηλή από τους 370 °C που λειτουργεί συνήθως. Πιθανολογείται ότι το διαλυτό κομμάτι του κοκ που υπάρχει στον καταλύτη διαλύθηκε στην τροφοδοσία. Θα μπορούσε κανείς να ισχυριστεί ότι αυτό συμβαίνει και όταν ο αντιδραστήρας λειτουργεί στους 370°C και θα είχε δίκιο. Όμως, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας σχηματίζεται πολύ περισσότερο κοκ σε σχέση με αυτό που ξεπλένεται και έτσι παρατηρείται αποδραστικοποίηση του καταλύτη.

Λόγω αυτού του συμβάντος δεν μπορεί να υπολογιστεί η δραστηριότητα του καταλύτη σε κάθε πειραματική ημέρα. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, η πτώση δραστηριότητας ανά ημέρα θεωρήθηκε και αυτή ως μία παράμετρος βελτιστοποίησης όπως και οι υπόλοιπες κινητικές παράμετροι. Δηλαδή, με αρχική τιμή την πτώση δραστηριότητας του προηγούμενου κύκλου, δοκιμάστηκαν διάφορες πτώσης δραστηριότητας ανά ημέρα, για τις οποίες βρέθηκαν οι αντίστοιχες κινητικές παράμετροι. Παρατηρήθηκε ότι για μία από αυτές παρουσιάστηκε ελάχιστο στην απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.



**Διάγραμμα 10. Μεταβολή της μέσης απόκλισης από τα πειραματικά δεδομένα συναρτήσει της ημερήσιας πτώσης δραστηριότητας.**

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι για ημερήσια πτώση δραστηριότητας 0.008, εμφανίζεται ελάχιστο στην προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα. Έτσι, επιλέχθηκε αυτή η τιμή για να υπολογιστεί η δραστηριότητα του καταλύτη για κάθε πειραματική ημέρα του τρίτου κύκλου. Παρακάτω παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες, οι συγκεντρώσεις τροφοδοσίας και προϊόντος καθώς και η δραστηριότητα κάθε πειραματικής ημέρας του τρίτου κύκλου.

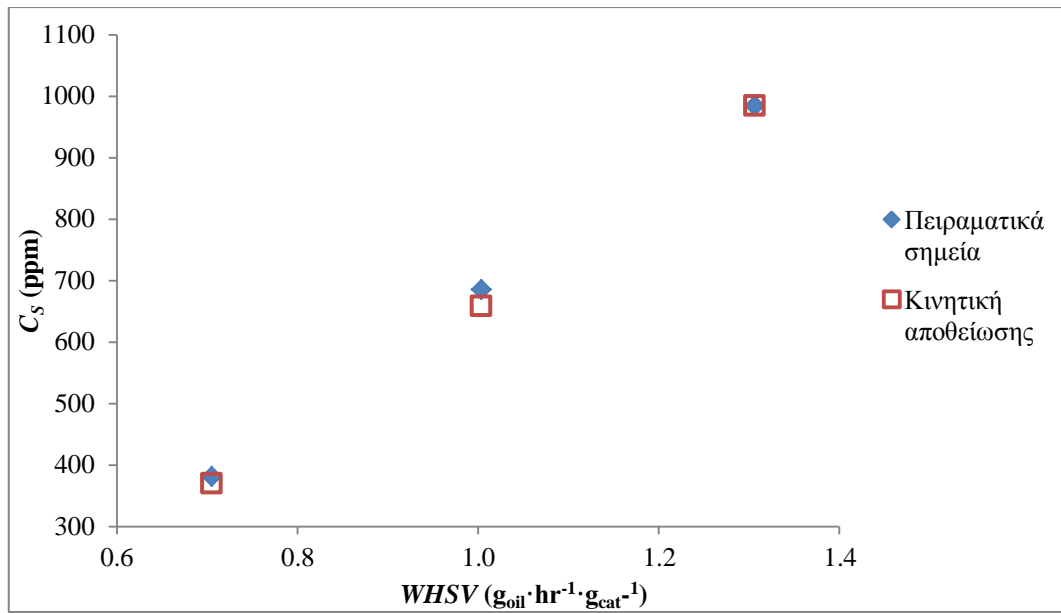
Πίνακας 23. Δεδομένα εισαγωγής κώδικα εύρεσης κινητικών παραμέτρων τροφοδοσίας τρίτου κύκλου.

Ημερομηνία	Τροφοδοσία	T(°C)	FIC (NL/hr)	Q (g/hr)	p (bar)	C <sub>SO</sub> (ppm)	C <sub>S</sub> (ppm)	a
13/5/2015	25% HCGO - 55% VGO - 20% UCO	370	19.9	52.2	41.2	10917	984	0.883
14/5/2015	25% HCGO - 55% VGO - 20% UCO	370	19.9	40.2	41.2	10917	685	0.875
15/5/2015	25% HCGO - 55% VGO - 20% UCO	370	19.9	28.2	41.2	10917	381	0.867
18/5/2015	25% HCGO - 55% VGO - 20% UCO	360	19.9	40.1	41.3	10917	1045	0.859
19/5/2015	25% HCGO - 55% VGO - 20% UCO	380	19.9	40.0	41.3	10970	417	0.851
20/5/2015	25% HCGO - 55% VGO - 20% UCO	370	27.9	40.0	41.2	10970	615	0.843
21/5/2015	25% HCGO - 55% VGO - 20% UCO	370	12.8	39.9	41.3	10970	878	0.835
22/5/2015	25% HCGO - 55% VGO - 20% UCO	370	19.9	39.7	51.4	11255	560	0.827
28/5/2015	25% HCGO - 55% VGO - 20% UCO	370	19.9	40.5	31.1	11230	1051	0.819

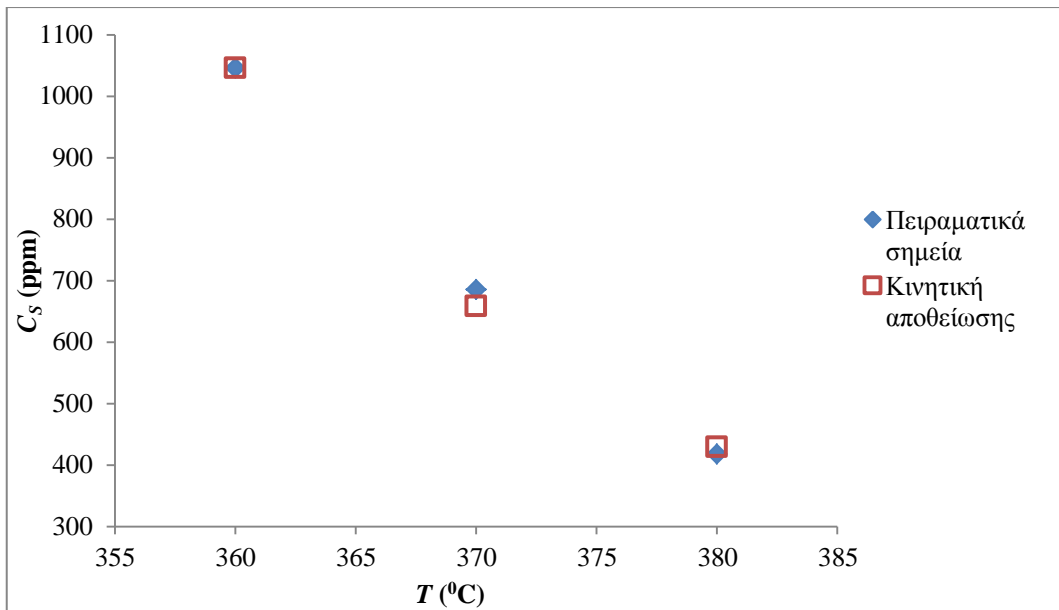
Με την εισαγωγή των παραπάνω δεδομένων και μία αρχικής τιμής για κάθε κινητική παράμετρο, χρησιμοποιώντας την τροποποιημένη μέθοδο Nelder-Mead που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο Ε.5.1 βρέθηκαν οι κινητικές παράμετροι της τροφοδοσίας του τρίτου κύκλου και παρουσιάζονται παρακάτω μαζί με την μέση απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα και τα διαγράμματα που δείχνουν την απόκλιση του μοντέλου από τα πειραματικά δεδομένα.

Πίνακας 24. Κινητικές παράμετροι τροφοδοσίας τρίτου κύκλου.

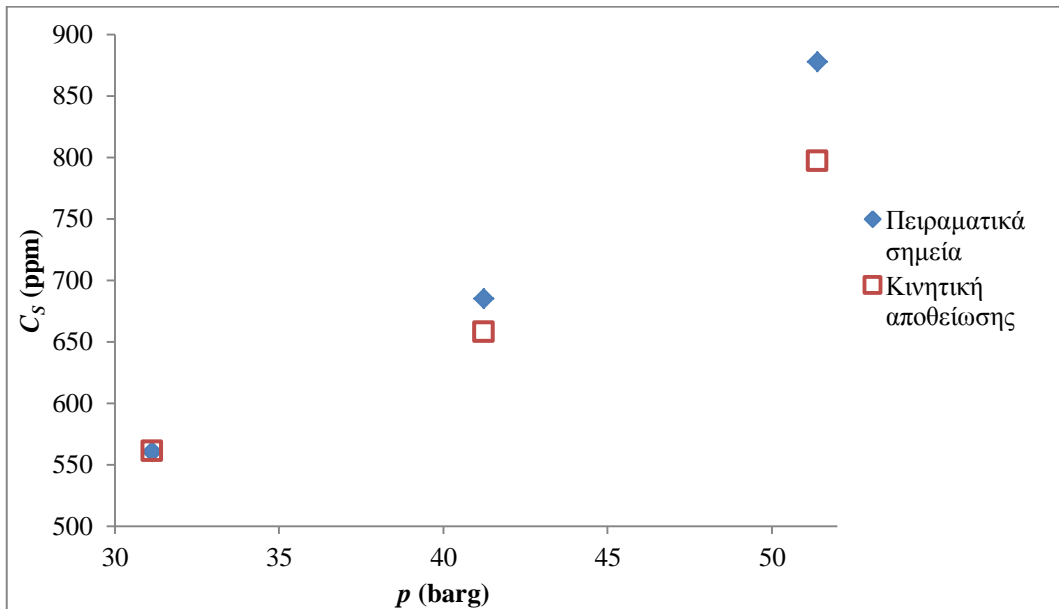
$k$ (ppm <sup>1-n</sup> ·g <sub>oil</sub> ·bar <sup>-1</sup> ·g <sub>c</sub> <sup>-1</sup> ·hr <sup>-1</sup> )	3.51E+06
$n$	1.56
$K_{H2}$ (bar <sup>-1</sup> )	1.25E-06
$K_{H2S}$ (bar <sup>-1</sup> )	0.50
$E_a$ (kJ/mol)	116
Μέση Απόκλιση (%)	3.03



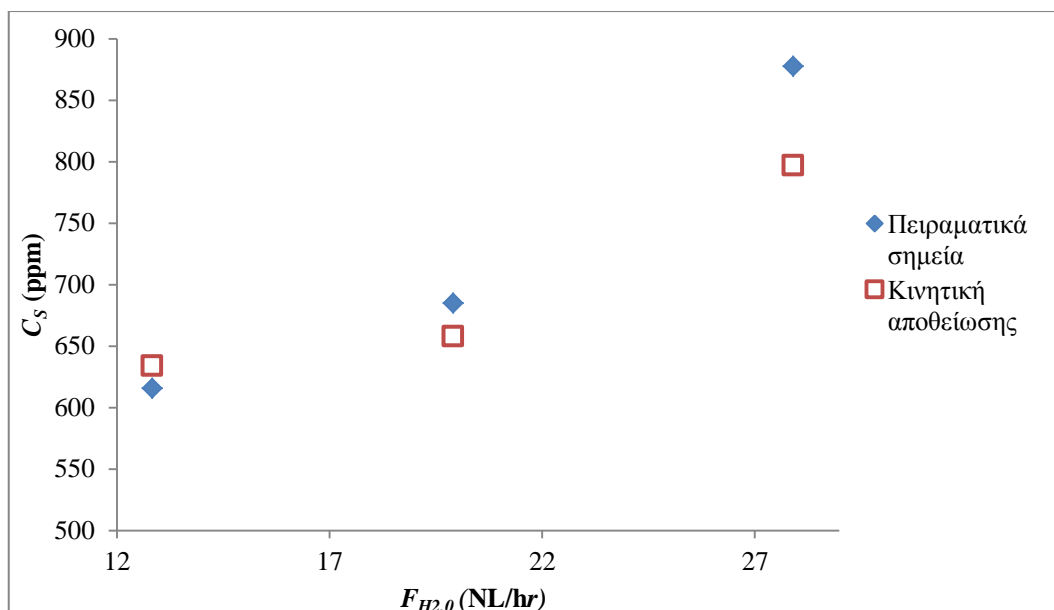
**Διάγραμμα 11. Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της ωριαίας κατά βάρος καταλύτη ταχύτητας χώρου.**



Διάγραμμα 12. Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της θερμοκρασίας του καταλύτη.



Διάγραμμα 13. Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της ολικής πίεσης.



**Διάγραμμα 14. Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της παροχής υδρογόνου στην είσοδο.**

Ο τέταρτος κύκλος είχε και αυτός μία ιδιαιτερότητα. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 18 η δραστηριότητα του καταλύτη στην αρχή του τέταρτου κύκλου ήταν ίση με 0.994 ενώ στο τέλος του κύκλου 1.57. Ο τέταρτος κύκλος είχε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις θείου προϊόντων και υπήρξε υποψία ότι την ημέρα του πειράματος αναφοράς στο τέλος του κύκλου ο αντιδραστήρας είχε πιάσει μόνιμη κατάσταση αλλά το υπόλοιπο μέρος της μονάδας (και κυρίως από τον διαχωριστή και μετά) δεν είχε ακόμα σταθερή συγκέντρωση με τον χρόνο. Έτσι, έγινε το ίδιο πείραμα της αναφοράς και παρατηρήθηκε ότι η δραστηριότητα εξακολουθούσε να είναι υψηλότερη από αυτήν στην αρχή του κύκλου αν και μειώθηκε και σταθεροποιήθηκε περίπου στο 1.04. Άρα δεν υπήρχε πρόβλημα ‘ξεπλύματος’ και αυτός που δεν ήταν σε μόνιμη κατάσταση ήταν ο αντιδραστήρας.

Πιθανολογείται ότι η αιτία που ο αντιδραστήρας ήταν σε μη μόνιμη κατάσταση, σχετιζόταν και πάλι με την κατάσταση του κοκ στην κλίνη. Η τροφοδοσία του τέταρτου κύκλου δεν περιείχε καθόλου HCGO, το οποίο όπως αναφέρθηκε στα Στοιχεία Θεωρίας, περιέχει ολεφίνες και αρκετά αρωματικά τα οποία είναι πρόδρομες ενώσεις κοκ. Έτσι, όταν σταμάτησε να τροφοδοτείται στην μονάδα η νέα τροφοδοσία, μπορεί να απομάκρυνε από τον αντιδραστήρα μέρος του κοκ κάτι που δικαιολογεί και την χαμηλή πτώση πίεσης του τέταρτου κύκλου και επειδή η νέα τροφοδοσία είχε πολύ χαμηλότερο βαθμό αποδραστικοποίησης σε σχέση με την προηγούμενη τροφοδοσία, να υπήρξε δραστηριοποίηση του καταλύτη. Όταν τροφοδοτήθηκε ξανά η τροφοδοσία αναφοράς η οποία περιείχε HCGO τότε η ποσότητα του κοκ στον καταλύτη πιθανόν να χρειάστηκε κάποιον χρόνο για να ξαναέρθει σε μόνιμη κατάσταση. Για αυτό αρχικά παρατηρήθηκε υψηλή δραστηριότητα (αφού από το ξέπλυμα της τροφοδοσίας του τέταρτου κύκλου είχε απομακρυνθεί κοκ) και στην συνέχεια η δραστηριότητα μειώθηκε και πάλι (αφού το HCGO της τροφοδοσίας αναφοράς οδήγησε στην εναπόθεση νέας ποσότητας κοκ)



Με τις παραδοχές της προηγούμενης παραγράφου πρέπει να γίνει αποδεκτή η υψηλή δραστικότητα του καταλύτη καθώς αυτή ήταν και η πραγματική δραστικότητά του. Άρα η δραστικότητα του καταλύτη στο τέλος του τέταρτου κύκλου ήταν ίση με 1.57. Παρακάτω παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες, οι συγκεντρώσεις τροφοδοσίας και προϊόντος καθώς και η δραστικότητα κάθε πειραματικής ημέρας του τέταρτου κύκλου. Από τις πειραματικές μετρήσεις απουσιάζουν τα πειράματα με πίεση 50 barg και 30 barg αντίστοιχα. Αυτά τα πειράματα δεν έγιναν καθώς όπως αναφέρθηκε και πριν έγινε αλλαγή του μετρητή διαφοράς πίεσης του διαχωριστή και το νέο όργανο ήταν αρκετά ευαίσθητο στις μεταβολές της πίεσης.

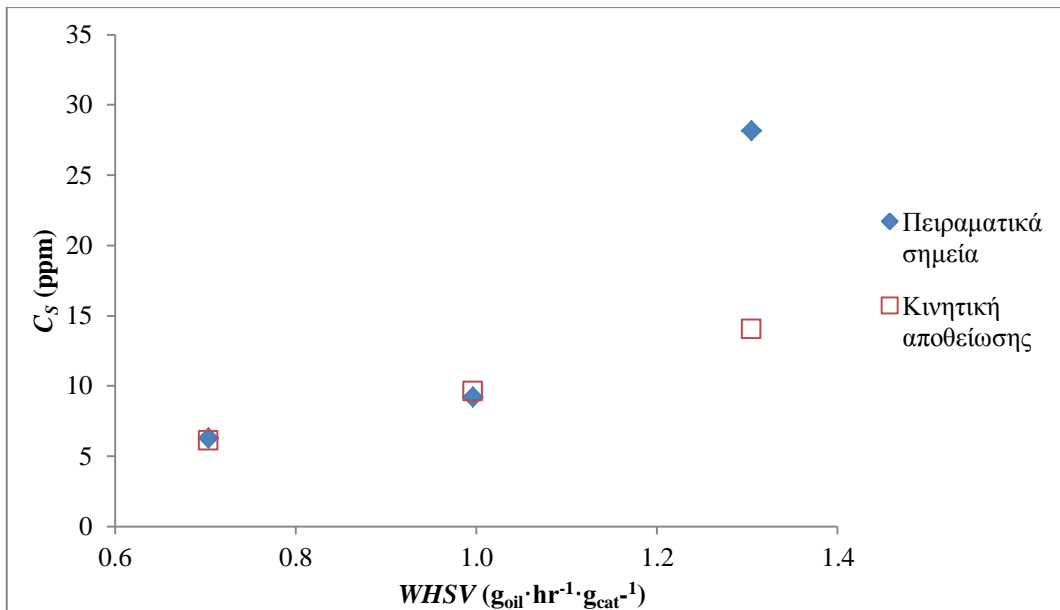
**Πίνακας 25.** Δεδομένα εισαγωγής κώδικα εύρεσης κινητικών παραμέτρων τροφοδοσίας τέταρτου κύκλου.

<i>Hμερομηνία</i>	<i>Τροφοδοσία</i>	<i>T</i> (°C)	<i>FIC</i> (NL/hr)	<i>Q</i> (g/hr)	<i>p</i> (bar)	<i>C<sub>SO</sub></i> (ppm)	<i>C<sub>S</sub></i> (ppm)	<i>a</i>
3/6/2015	90% VGO - 10 % UCO	370	19.9	52.2	41.2	5096	28	1.035
4/6/2015	90% VGO - 10 % UCO	370	19.9	39.9	41.2	5096	9	1.117
5/6/2015	90% VGO - 10 % UCO	370	19.9	28.2	41.2	5096	6	1.200
8/6/2015	90% VGO - 10 % UCO	360	19.9	40.8	41.2	5096	11	1.282
9/6/2015	90% VGO - 10 % UCO	380	19.9	40.3	41.2	5009	6	1.364
10/6/2015	90% VGO - 10 % UCO	370	12.8	40.5	41.2	5009	8	1.447
11/6/2015	90% VGO - 10 % UCO	370	27.9	40.0	41.2	5009	6	1.529

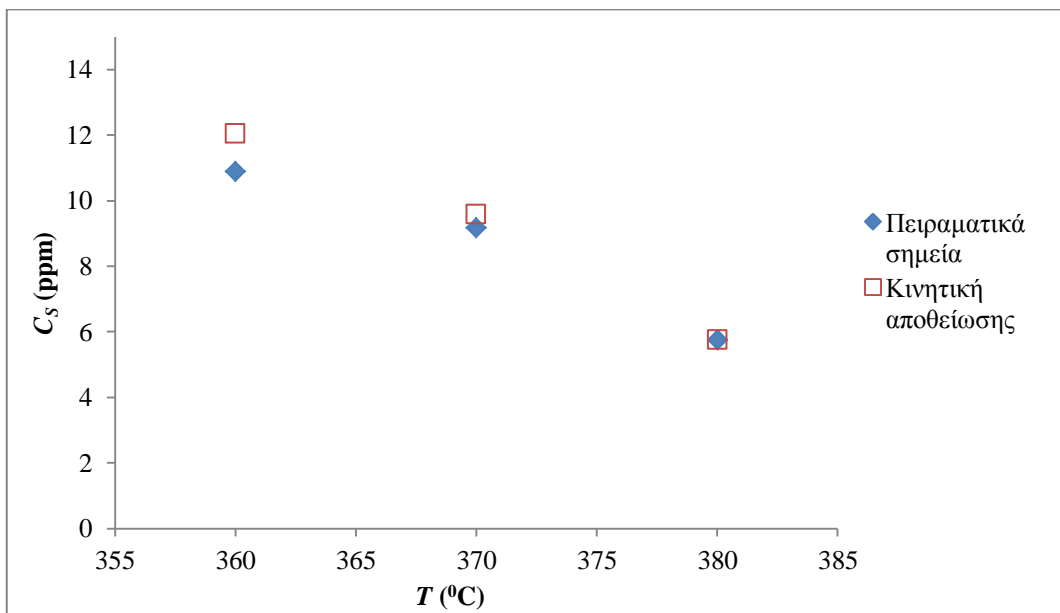
Με την εισαγωγή των παραπάνω δεδομένων και μία αρχικής τιμής για κάθε κινητική παράμετρο, χρησιμοποιώντας την τροποποιημένη μέθοδο Nelder-Mead που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο Ε.5.1 βρέθηκαν οι κινητικές παράμετροι της τροφοδοσίας του τέταρτου κύκλου και παρουσιάζονται παρακάτω μαζί με την μέση απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα και τα διαγράμματα τα οποία δείχνουν την απόκλιση του μοντέλου από τα πειραματικά δεδομένα.

**Πίνακας 26.** Κινητικές παράμετροι τροφοδοσίας τέταρτου κύκλου.

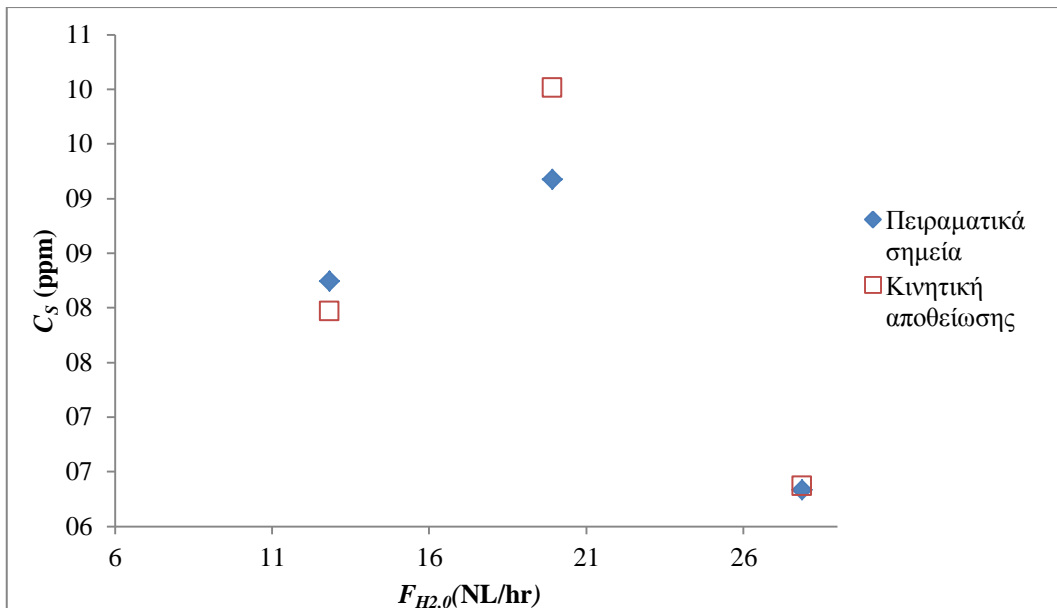
<i>k</i> (ppm <sup>1-n</sup> ·g <sub>oil</sub> ·bar <sup>-1</sup> ·g <sub>c</sub> <sup>-1</sup> ·hr <sup>-1</sup> )	8.43E+06
<i>n</i>	2.03
<i>K<sub>H2</sub></i> (bar <sup>-1</sup> )	5.85E-04
<i>K<sub>H2S</sub></i> (bar <sup>-1</sup> )	0.62
<i>E<sub>a</sub></i> (kJ/mol)	117
<i>Μέση Απόκλιση</i> (%)	10.8



Διάγραμμα 15. Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της ωριαίας κατά βάρος καταλύτη ταχύτητας χώρου.



Διάγραμμα 16. Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της θερμοκρασίας.



**Διάγραμμα 17. Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της παροχής υδρογόνου στην είσοδο.**

Παρακάτω παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες, οι συγκεντρώσεις τροφοδοσίας και προϊόντος καθώς και η δραστηκότητα κάθε πειραματικής ημέρας του δοκιμαστικού κύκλου με το VGO. Τα πειράματα είναι λιγότερα σε σχέση με τους υπόλοιπους κύκλους καθώς ο κύκλος ήταν δοκιμαστικός και δεν περιλαμβάνει πειράματα με διαφορετική ολική πίεση και διαφορετική παροχή αερίου στην είσοδο. Έτσι, δεν μπορούν να βρεθούν ανασχέσεις από υδρογόνο και από υδρόθειο και θα χρησιμοποιηθεί μία σχέση της μορφής:

$$(-r_{HDS}) = k \cdot p_{H_2} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \cdot c_S^n$$

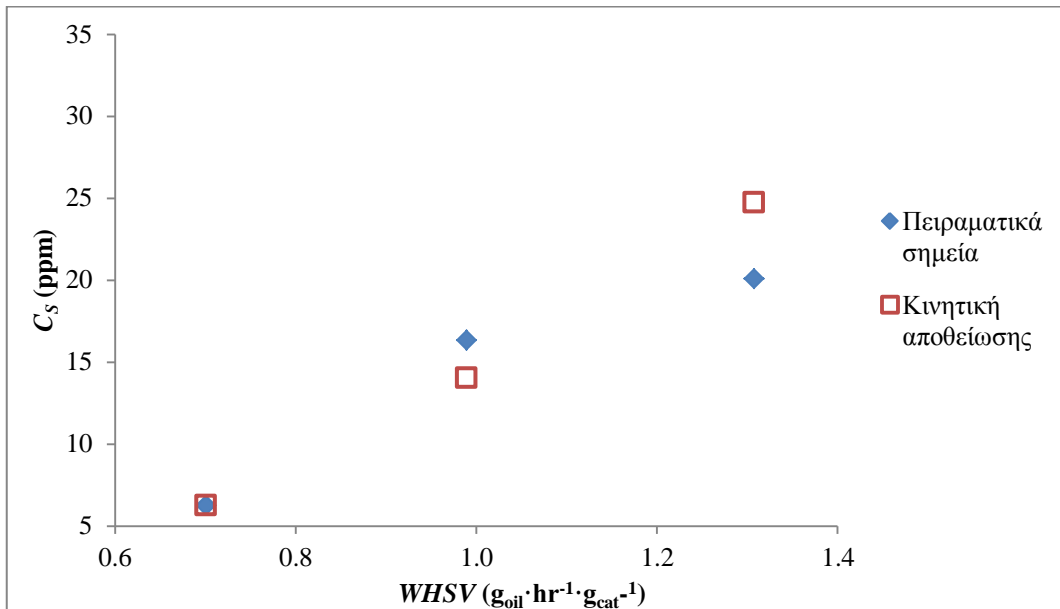
**Πίνακας 27. Δεδομένα εισαγωγής κώδικα εύρεσης κινητικών παραμέτρων τροφοδοσίας δοκιμαστικού κύκλου VGO.**

Ημερομηνία	Τροφοδοσία	$T(^{\circ}C)$	$FIC$ (NL/hr)	$Q$ (g/hr)	$p$ (bar)	$C_{S0}$ (ppm)	$C_S$ (ppm)	$a$
10/3/2015	VGO	315	19.9	39.8	41.1	5477	499	0.921
13/3/2015	VGO	340	19.9	38.8	41.1	5477	99	0.933
17/3/2015	VGO	370	19.9	39.6	41.1	5477	16	0.945
19/3/2015	VGO	370	19.9	52.3	41.1	5477	20	0.957
20/3/2015	VGO	370	19.9	28.0	41.1	5477	6	0.970

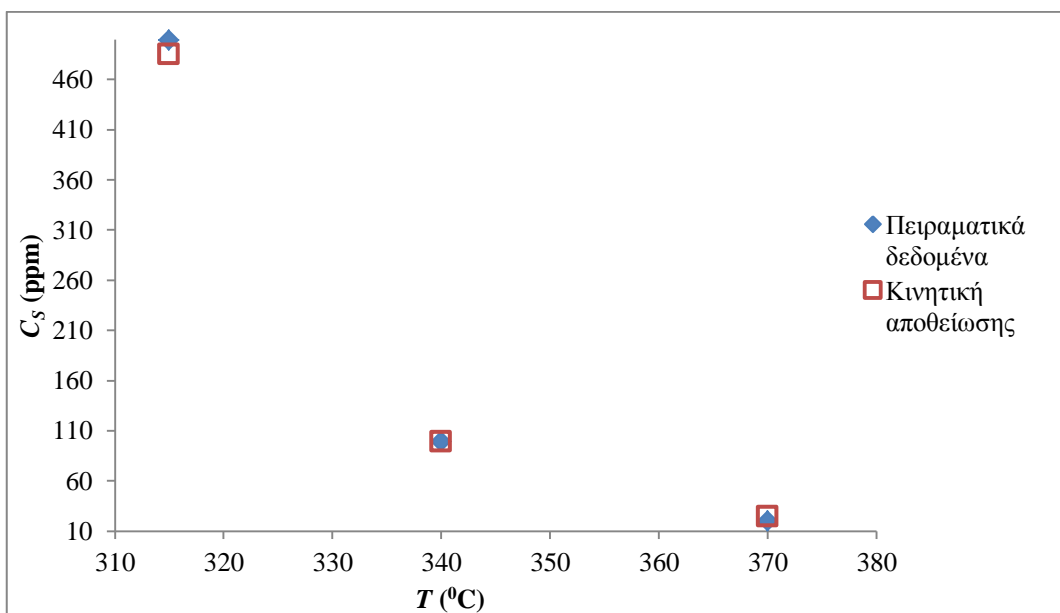
Με την εισαγωγή των παραπάνω δεδομένων και μίας αρχικής τιμής για κάθε κινητική παράμετρο, χρησιμοποιώντας την τροποποιημένη μέθοδο Nelder-Mead που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο Ε.5.1 βρέθηκαν οι κινητικές παράμετροι της τροφοδοσίας του δοκιμαστικού κύκλου και παρουσιάζονται παρακάτω μαζί με την μέση απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα και τα διαγράμματα τα οποία δείχνουν την απόκλιση του μοντέλου από τα πειραματικά δεδομένα.

Πίνακας 28. Κινητικές παράμετροι τροφοδοσίας δοκιμαστικού κύκλου.

$k$ ( $\text{ppm}^{1-n} \cdot \text{g}_{\text{oil}} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{g}_c^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ )	6.98E+06
$n$	1.43
$E_a$ (kJ/mol)	106
Μέση Απόκλιση (%)	8.1



Διάγραμμα 18. Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της ωριαίας κατά βάρος καταλύτη ταχύτητας χώρου.



Διάγραμμα 19. Μεταβολή της συγκέντρωσης θείου προϊόντος συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Εκτός από τα παραπάνω, για λόγους που θα αναλυθούν στο κομμάτι της συζήτησης, έγινε και προσαρμογή των πειραμάτων των τριών πρώτων κύκλων σε ένα κινητικό μοντέλο με σταθερή τάξη ίση με 1.6 όπως φαίνεται παρακάτω:

$$(-r_{HDS}) = \frac{k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot P_{H_2} \cdot C_S^{1.6}}{1 + K_{H_2} \cdot P_{H_2} + K_{H_2S} \cdot P_{H_2S}}$$

Η προσαρμογή έγινε χρησιμοποιώντας τα ίδια δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν και στις προηγούμενες προσαρμογές ως είσοδο του κώδικα, δηλαδή τους Πίνακες 19,21,23. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσαρμογής καθώς και η μέση απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα.

**Πίνακας 29. Αποτελέσματα προσαρμογής κινητικής αποθείωσης για σταθερή τάξη 1.6 για κάθε κύκλο.**

<i>Τροφοδοσία</i>	25% HCGO - 75% VGO	25% HCGO - 65% VGO - 10% UCO	25% HCGO - 55% VGO - 20% UCO
<i>k (ppm<sup>1-n</sup>·g<sub>oil</sub>·bar<sup>-1</sup>·g<sub>c</sub><sup>-1</sup>·hr<sup>-1</sup>)</i>	1.19E+07	1.13E+07	1.11E+07
<i>n</i>	1.60	1.60	1.60
<i>K<sub>H2</sub> (bar<sup>-1</sup>)</i>	5.29E-06	2.65E-03	2.65E-07
<i>K<sub>H2S</sub> (bar<sup>-1</sup>)</i>	1.68	0.99	0.99
<i>E<sub>a</sub> (kJ/mol)</i>	123	123	123
<i>Μέση Απόκλιση (%)</i>	2.5	3.6	3.7

Επίσης, για λόγους που θα φανούν και αυτοί στο κομμάτι της συζήτησης, με την χρήση του κώδικα εύρεσης των κινητικών παραμέτρων αποθείωσης, βρέθηκε ο μέσος ρυθμός αποθείωσης ενός VGO και ενός μίγματος VGO 90% - UCO 10% για ένα πείραμα με ολική πίεση 40 barg, θερμοκρασία 370 °C, παροχή υδρογόνου στην είσοδο 20 NL/hr και παροχή υδρογόνου 40 g/hr. Ο μέσος ρυθμός αποθείωσης υπολογίστηκε ως:

$$(-r_{HDS,average}) = \frac{\int_0^{w_c} (-r_{HDS}) \cdot dW_c}{W_c}$$

Ο μέσος ρυθμός για το VGO βρέθηκε ίσος  $5.35 \cdot 10^{-3} \frac{g_s}{g_c \cdot hr}$  με ενώ για το μίγμα

90% w/w VGO - 10% w/w UCO  $4.73 \cdot 10^{-3} \frac{g_s}{g_c \cdot hr}$

### *E.5.3 Εύρεση κινητικών παραμέτρων υδρογόνωσης*

Η εύρεση των κινητικών παραμέτρων υδρογόνωσης έγινε με παρόμοιο τρόπο με εκείνον της εύρεσης κινητικών αποθείωσης. Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε αναλύθηκε ήδη στην παράγραφο E.4 και ο αλγόριθμος στην παράγραφο E.5.1. Ο κώδικας που χρησιμοποιήθηκε βρίσκεται στο Παράρτημα Δ. Η είσοδος του κώδικα

είναι οι πειραματικές συνθήκες κάθε ημέρας, η συγκέντρωση θείου εισόδου της τροφοδοσίας, η δραστικότητα αποθείωσης του καταλύτη και η κατανάλωση υδρογόνου.

Στον ρυθμό της αντίδρασης δεν μπήκε ο όρος της δραστικότητας του καταλύτη καθώς υπήρχε μεγάλο σφάλμα στην κατανάλωση υδρογόνου των πειραμάτων αναφοράς όσο και των κανονικών πειραμάτων. Ο λόγος είναι ο εξής: Η κατανάλωση υδρογόνου εξαρτάται από την διαφορά της ροής του αερίου στην είσοδο και στην έξοδο της μονάδας. Στην είσοδο της μονάδας η παροχή του αερίου πιάνει πολύ γρήγορα μόνιμες συνθήκες και έχει υψηλή σταθερότητα. Αντίθετα η παροχή εξόδου σε ιδανική λειτουργία της μονάδας εκτελεί ταλαντώσεις πολύ μικρού πλάτους των οποίων η μέση τιμή είναι μία καλή εκτίμηση της παροχής αερίου στην έξοδο. Ο λόγος της εκτέλεσης περιοδικών ταλαντώσεων είναι το περιοδικό άνοιγμα της ηλεκτροβάνας στην γραμμή του υγρού. Όταν υγρό εκτονώνεται σε ατμοσφαιρική πίεση, ο όγκος του υγρού που έφυγε από τον διαχωριστή καταλαμβάνεται γρήγορα από αέριο λόγω της υποπίεσης που δημιουργείται με αποτέλεσμα να μειώνεται η παροχή του αερίου στην έξοδο για λίγο μέχρι να επανέλθει στα αρχικά της επίπεδα. Επίσης, λίγο υδρογόνο διαφεύγει από την γραμμή του υγρού μειώνοντας και για αυτό τον λόγο την παροχή του αερίου στην έξοδο μετά από κάθε άνοιγμα της βάνας.

Έτσι, κάθε διαταραχή στην λειτουργία της ηλεκτροβάνας ή στον μετρητή διαφοράς πίεσης διαχωριστή ο οποίος ελέγχει το άνοιγμα της ηλεκτροβάνας, προκαλεί διαταραχή στην μέτρηση της παροχής του αερίου εξόδου. Συνολικά συνέβησαν 20 διαταραχές σε πειραματικές ημέρες οι οποίες περιλάμβαναν έμφραξη ηλεκτροβάνας απόληξης υγρού ή βελονοειδούς βάνας, ξαφνική διακοπή λειτουργίας αντλίας, απότομη μεταβολή της στάθμης που δεν μπορεί να οφείλεται σε πραγματική μεταβολή της και λανθασμένους χειρισμούς.

Για τους λόγους που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο χρησιμοποιήθηκε ένα πολύ απλό μοντέλο για την κινητική υδρογόνωσης απλώς για να εκτιμηθεί μία τάση στην κατανάλωση υδρογόνου κάθε τροφοδοσίας. Παρακάτω παρουσιάζονται τα δεδομένα που χρειάζεται να εισαχθούν στον κώδικα εύρεσης των παραμέτρων κινητικής υδρογόνωσης για τον πρώτο κύκλο.

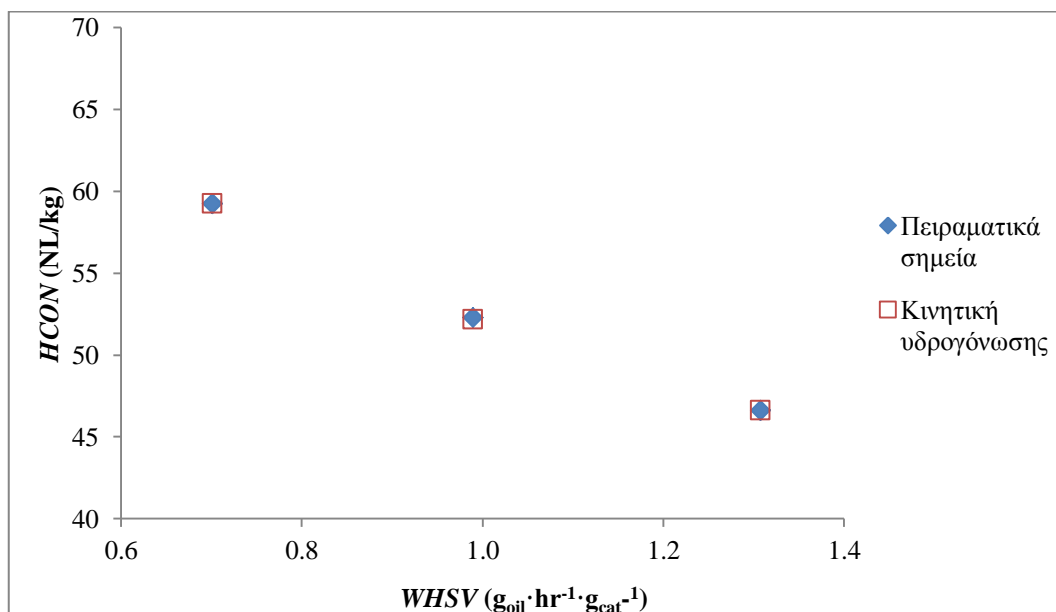
**Πίνακας 30. Δεδομένα εισαγωγής κώδικα εύρεσης κινητικών παραμέτρων υδρογόνωσης για τον πρώτο κύκλο.**

<i>Ημερομηνία</i>	<i>Τροφοδοσία</i>	<i>T(°C)</i>	<i>FIC (NL/hr)</i>	<i>p (bar)</i>	<i>Q (g/hr)</i>	<i>C<sub>SO</sub> (ppm)</i>	<i>HCON (NL/kg)</i>	<i>a</i>
20/4/2015	25% HCGO - 75% VGO	370	19.9	41.2	40.0	12025	52	0.961
22/4/2015	25% HCGO - 75% VGO	370	19.9	41.2	51.6	11813	47	0.952
23/4/2015	25% HCGO - 75% VGO	370	19.9	41.2	28.3	11860	59	0.947

Από την επεξεργασία των δεδομένων του παραπάνω πίνακα προέκυψαν οι παράμετροι της κινητικής υδρογόνωσης της τροφοδοσίας του πρώτου κύκλου, οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω μαζί με το διάγραμμα απόκλισης από τα πειραματικά δεδομένα.

Πίνακας 31. Κινητικές παράμετροι υδρογόνωσης τροφοδοσίας πρώτου κύκλου.

$k$ ( $\text{g}_{\text{oil}}^2 \cdot \text{NL}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{gc}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ )	0.409
$CHT$ (NL/kg)	88
Μέση απόκλιση(%)	0.1



Διάγραμμα 20. Μεταβολή της κατανάλωσης υδρογόνου συναρτήσει της κατά βάρος καταλύτη ωριαία ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα δεδομένα που χρειάζεται να εισαχθούν στον κώδικα εύρεσης των παραμέτρων κινητικής υδρογόνωσης για τον δεύτερο κύκλο.

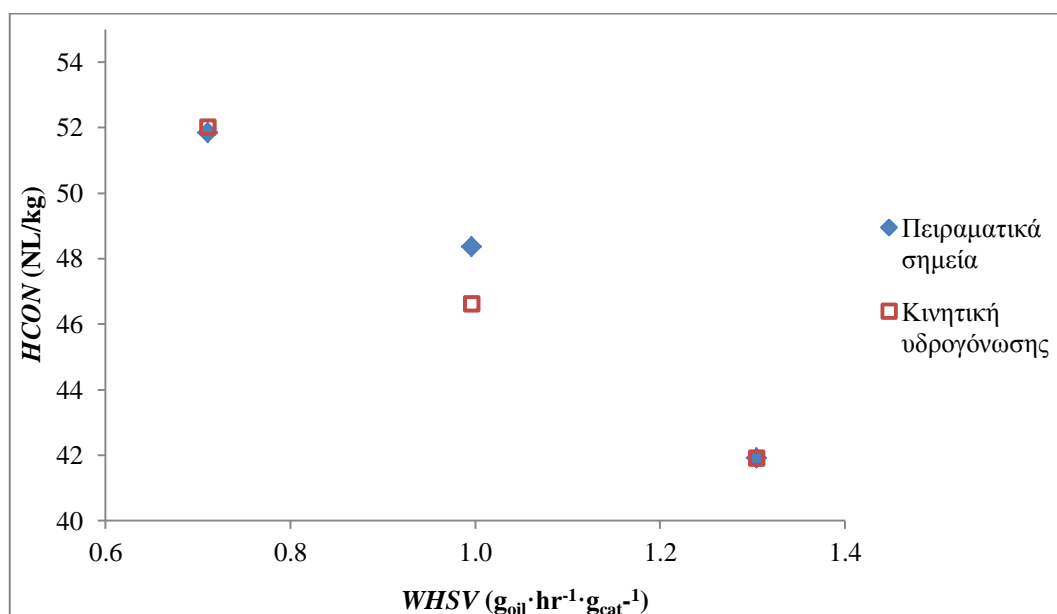
Πίνακας 32. Δεδομένα εισαγωγής κώδικα εύρεσης κινητικών παραμέτρων υδρογόνωσης για τον δεύτερο κύκλο.

Ημερομηνία	Τροφοδοσία	$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$FIC$ (NL/hr)	$p$ (bar)	$Q$ (g/hr)	$C_{S0}$ (ppm)	$HCON$ (NL/kg)	$a$
28/4/2015	25% HCGO - 65% VGO - 10% UCO	370	19.9	41.2	39.8	11322	48	0.942
29/4/2015	25% HCGO - 65% VGO - 10% UCO	370	19.9	41.2	28.4	11322	52	0.935
30/4/2015	25% HCGO - 65% VGO - 10% UCO	370	19.9	41.2	52.2	11322	42	0.929

Από την επεξεργασία των δεδομένων του παραπάνω πίνακα προέκυψαν οι παράμετροι της κινητικής υδρογόνωσης της τροφοδοσίας του δεύτερου κύκλου, οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω μαζί με το διάγραμμα απόκλισης από τα πειραματικά δεδομένα.

Πίνακας 33. Κινητικές παράμετροι υδρογόνωσης τροφοδοσίας δεύτερου κύκλου.

$k$ ( $\text{g}_{\text{oil}}^2 \cdot \text{NL}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{gc}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ )	0.601
$CHT$ (NL/kg)	73
Μέση απόκλιση(%)	1.3



Διάγραμμα 21. Μεταβολή της κατανάλωσης υδρογόνου συναρτήσει της κατά βάρος καταλύτη ωριαία ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα δεδομένα που χρειάζεται να εισαχθούν στον κώδικα εύρεσης των παραμέτρων κινητικής υδρογόνωσης για τον τρίτο κύκλο.

Πίνακας 34. Δεδομένα εισαγωγής κώδικα εύρεσης κινητικών παραμέτρων υδρογόνωσης για τον τρίτο κύκλο.

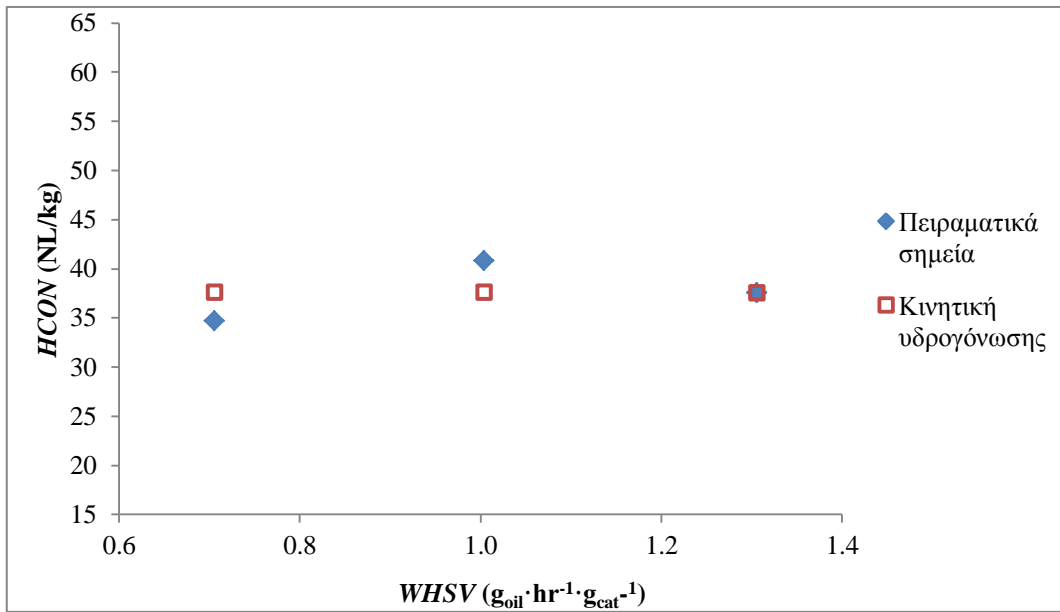
Ημερομηνία	Τροφοδοσία	$T(^{\circ}\text{C})$	$FIC$ (NL/hr)	$p$ (bar)	$Q$ (g/hr)	$C_{so}$ (ppm)	$HCON$ (NL/kg)	$a$
13/5/2015	25% HCGO - 55% VGO - 20% UCO	370	19.9	41.2	52.2	10917	38	0.883
14/5/2015	25% HCGO - 55% VGO - 20% UCO	370	19.9	41.2	40.2	10917	41	0.875
15/5/2015	25% HCGO - 55% VGO - 20% UCO	370	19.9	41.2	28.2	10917	35	0.867

Από την επεξεργασία των δεδομένων του παραπάνω πίνακα προέκυψαν οι παράμετροι της κινητικής υδρογόνωσης της τροφοδοσίας του τρίτου κύκλου, οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω μαζί με το διάγραμμα απόκλισης από τα πειραματικά δεδομένα.

Πίνακας 35. Κινητικές παράμετροι υδρογόνωσης τροφοδοσίας τρίτου κύκλου.

$k$ ( $\text{g}_{\text{oil}}^2 \cdot \text{NL}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{gc}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ )	187
$CHT$ (NL/kg)	38
Μέση απόκλιση(%)	5.5



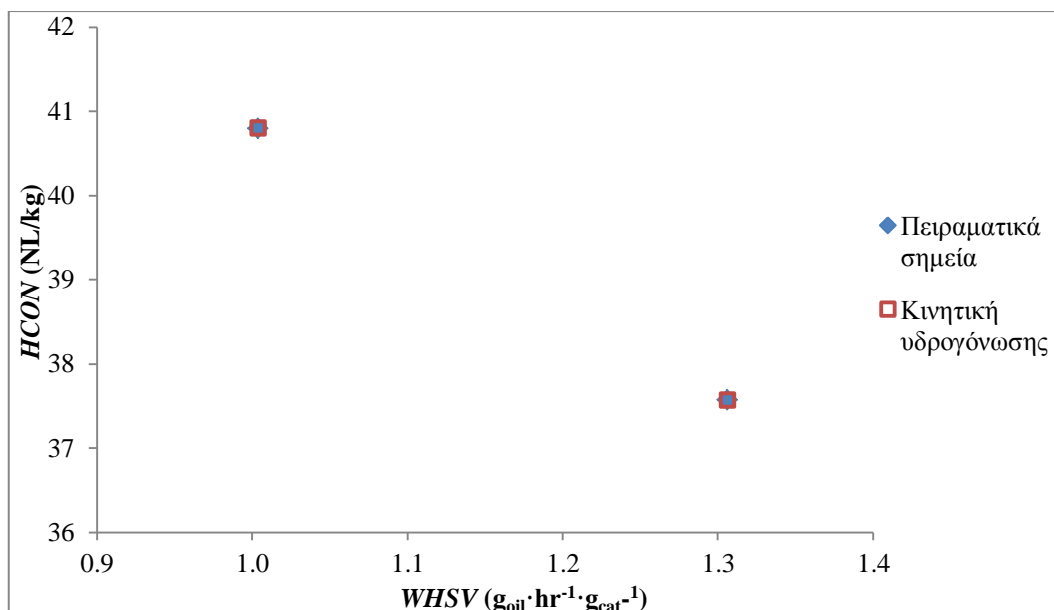


**Διάγραμμα 22. Μεταβολή της κατανάλωσης υδρογόνου συναρτήσει της κατά βάρος καταλύτη ωριαία ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα.**

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι λόγω της κακής τάσης του σημείου που αντιστοιχεί σε  $WHSV = 0.7 \text{ g}_{oil} \cdot \text{hr}^{-1} \cdot \text{g}_{cat}^{-1}$  η μέθοδος συγκλίνει στην μέση τιμή των πειραματικών τιμών ώστε να ελαχιστοποιήσει την απόκλιση από αυτά. Για αυτό το λόγο επιλέχθηκε να γίνει η προσαρμογή στις δύο άλλες πειραματικές ημέρες απορρίπτοντάς την. Παρακάτω παρουσιάζονται οι παράμετροι της κινητικής υδρογόνωσης που προέκυψαν από αυτή την προσαρμογή καθώς και το διάγραμμα με την απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα.

**Πίνακας 36. Κινητικές παράμετροι υδρογόνωσης τροφοδοσίας τρίτου κύκλου με απόρριψη ενός πειράματος.**

$k \text{ (g}_{oil}^2 \cdot \text{NL}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{g}_{cat}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1})$	1.10
$CHT \text{ (NL/kg)}$	57
<b>Μέση απόκλιση(%)</b>	6.E-03



**Διάγραμμα 23.** Μεταβολή της κατανάλωσης υδρογόνου συναρτήσει της κατά βάρος καταλύτη ωριαία ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα μετά την απόρριψη ενός πειράματος.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα δεδομένα που χρειάζεται να εισαχθούν στον κώδικα εύρεσης των παραμέτρων κινητικής υδρογόνωσης για τον τέταρτο κύκλο.

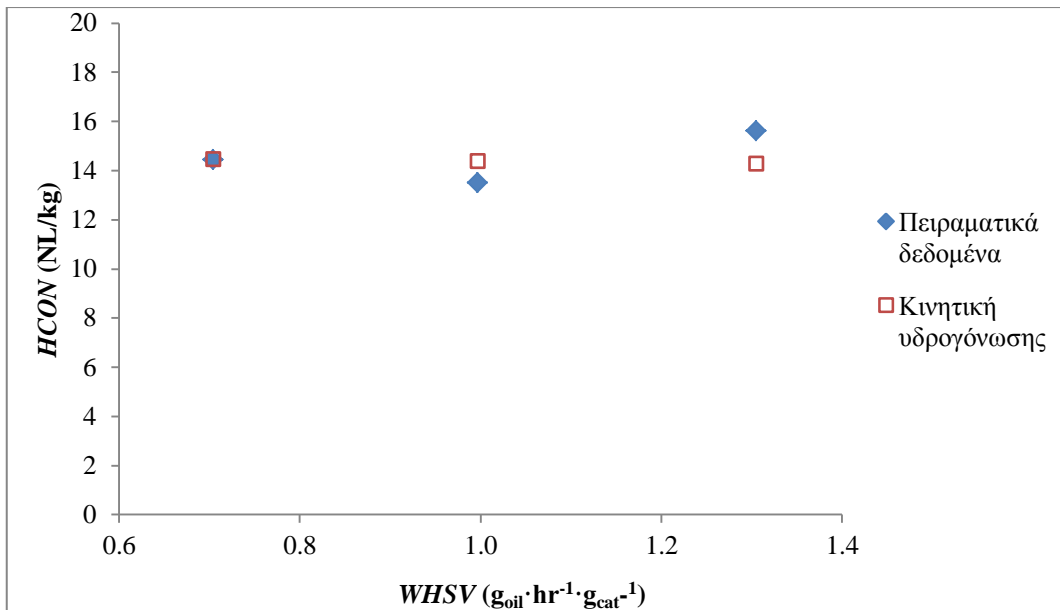
**Πίνακας 37.** Δεδομένα εισαγωγής κώδικα εύρεσης κινητικών παραμέτρων υδρογόνωσης για τον τέταρτο κύκλο.

Ημερομηνία	Τροφοδοσία	T(°C)	FIC (NL/hr)	Q (g/hr)	p (bar)	C <sub>So</sub> (ppm)	HCON (NL/kg)	a
3/6/2015	90% VGO - 10 % UCO	370	19.9	52.2	41.2	5096	16	1.035
4/6/2015	90% VGO - 10 % UCO	370	19.9	39.9	41.2	5096	13	1.117
5/6/2015	90% VGO - 10 % UCO	370	19.9	28.2	41.2	5096	14	1.200

Από την επεξεργασία των δεδομένων του παραπάνω πίνακα προέκυψαν οι παράμετροι της κινητικής υδρογόνωσης της τροφοδοσίας του τέταρτου κύκλου, οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω μαζί με το διάγραμμα απόκλισης από τα πειραματικά δεδομένα.

**Πίνακας 38.** Κινητικές παράμετροι υδρογόνωσης τροφοδοσίας τέταρτου κύκλου.

$k$ (g <sub>oil</sub> <sup>2</sup> ·NL <sup>-1</sup> ·bar <sup>-1</sup> ·gc <sup>-1</sup> ·hr <sup>-1</sup> )	87
CHT (NL/kg)	15
Μέση απόκλιση(%)	5.0

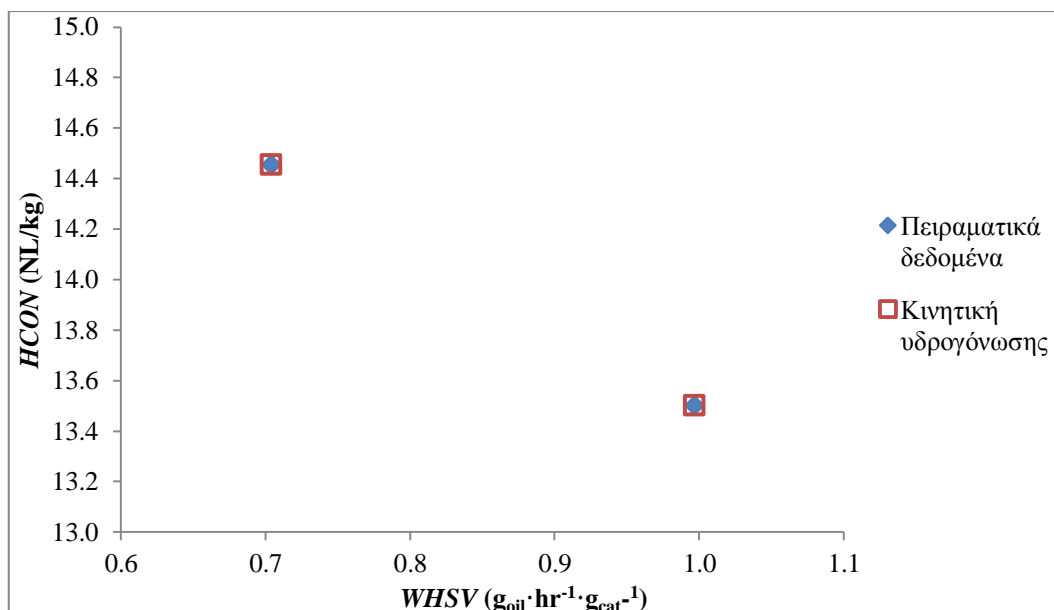


**Διάγραμμα 24.** Μεταβολή της κατανάλωσης υδρογόνου συναρτήσει της κατά βάρος καταλύτη ωριαία ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα.

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι λόγω της κακής τάσης του σημείου που αντιστοιχεί σε  $WHSV = 1.3 \text{ g}_{oil} \cdot \text{hr}^{-1} \cdot \text{g}_{cat}^{-1}$  η μέθοδος συγκλίνει στην μέση τιμή των πειραματικών τιμών ώστε να ελαχιστοποιήσει την απόκλιση από αυτά. Παρακάτω παρουσιάζονται οι παράμετροι της κινητικής υδρογόνωσης που προέκυψαν από αυτή την προσαρμογή καθώς και το διάγραμμα με την απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα.

**Πίνακας 39.** Κινητικές παράμετροι υδρογόνωσης τροφοδοσίας τέταρτου κύκλου με απόρριψη ενός πειράματος.

$k \text{ (g}_{oil}^2 \cdot \text{NL}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{g}_{c}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1})$	4.86
$CHT \text{ (NL/kg)}$	17
$\text{Μέση απόκλιση}(\%)$	5.E-03



**Διάγραμμα 25.** Μεταβολή της κατανάλωσης υδρογόνου συναρτήσει της κατά βάρος καταλύτη ωριαία ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα μετά την απόρριψη ενός πειράματος.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα δεδομένα που χρειάζεται να εισαχθούν στον κώδικα εύρεσης των παραμέτρων κινητικής υδρογόνωσης για τον δοκιμαστικό κύκλο.

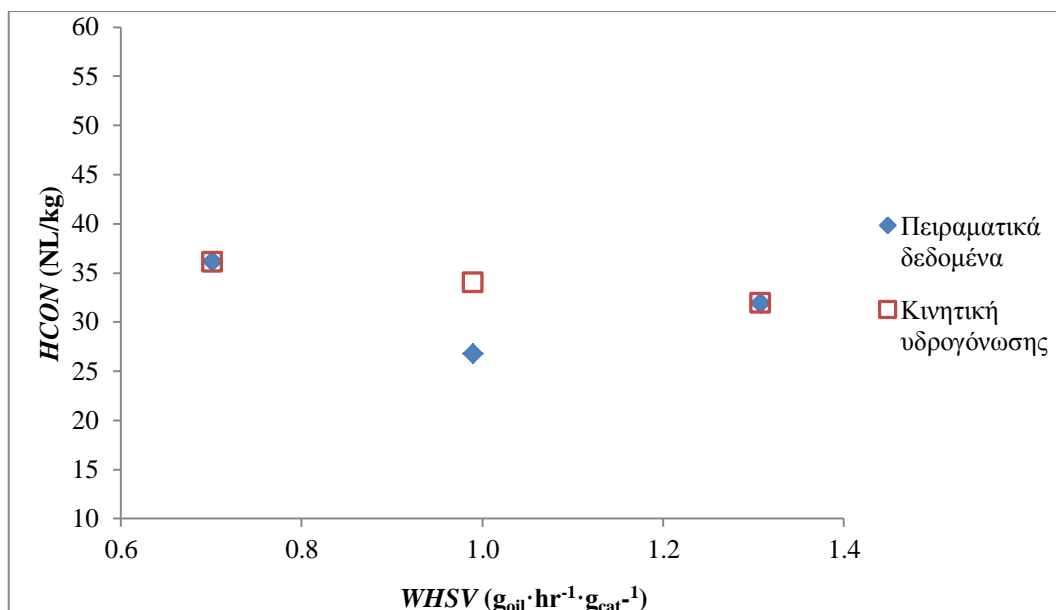
**Πίνακας 40.** Δεδομένα εισαγωγής κώδικα εύρεσης κινητικών παραμέτρων υδρογόνωσης για τον τέταρτο κύκλο.

Ημερομηνία	Τροφοδοσία	T (°C)	FIC (NL/hr)	Q (g/hr)	p (bar)	C <sub>S0</sub> (ppm)	HCON (NL/kg)	a
17/3/2015	VGO	370	19.9	39.6	41.1	5477	27	0.945
19/3/2015	VGO	370	19.9	52.3	41.1	5477	32	0.957
20/3/2015	VGO	370	19.9	28.0	41.1	5477	36	0.970

Από την επεξεργασία των δεδομένων του παραπάνω πίνακα προέκυψαν οι παράμετροι της κινητικής υδρογόνωσης της τροφοδοσίας του δοκιμαστικού κύκλου, οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω μαζί με το διάγραμμα απόκλισης από τα πειραματικά δεδομένα.

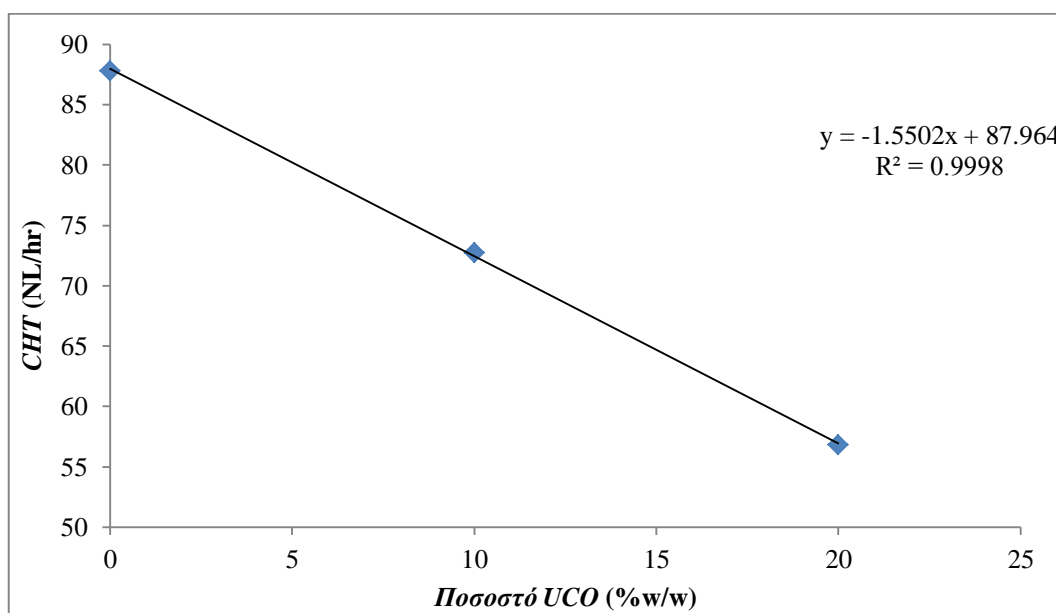
**Πίνακας 41.** Κινητικές παράμετροι υδρογόνωσης τροφοδοσίας δοκιμαστικού κύκλου.

$k$ (g <sub>oil</sub> <sup>2</sup> · NL <sup>-1</sup> · bar <sup>-1</sup> · g <sub>c</sub> <sup>-1</sup> · hr <sup>-1</sup> )	2.28
CHT (NL/kg)	42
Μέση απόκλιση (%)	9.0



**Διάγραμμα 26.** Μεταβολή της κατανάλωσης υδρογόνου συναρτήσει της κατά βάρος καταλύτη ωριαία ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα.

Παρακάτω φαίνεται η μέγιστη κατανάλωση υδρογόνου σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα του UCO σε μία τροφοδοσία HCGO – VGO.

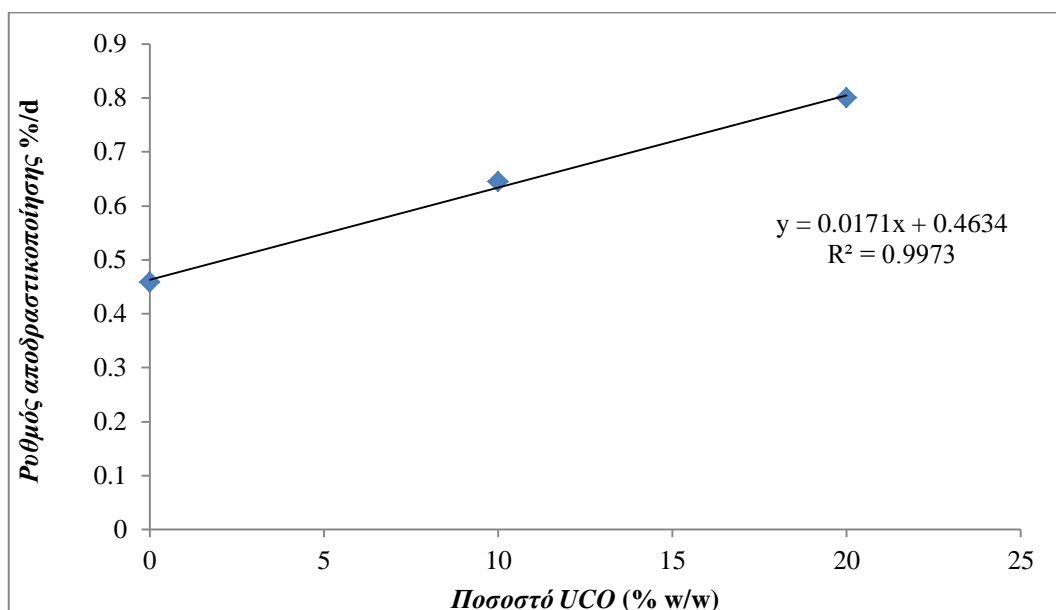


**Διάγραμμα 27.** Μέγιστη κατανάλωση υδρογόνου σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα μιας τροφοδοσίας HCGO - VGO σε UCO.

## **Ε.6 Υπολογισμός εξάρτησης αποδραστικοποίησης από συγκέντρωση UCO**

Παρακάτω φαίνεται η σχέση του ποσοστού αποδραστικοποίησης του καταλύτη με την περιεκτικότητα του UCO στην τροφοδοσία. Οι τιμές της αποδραστικοποίησης

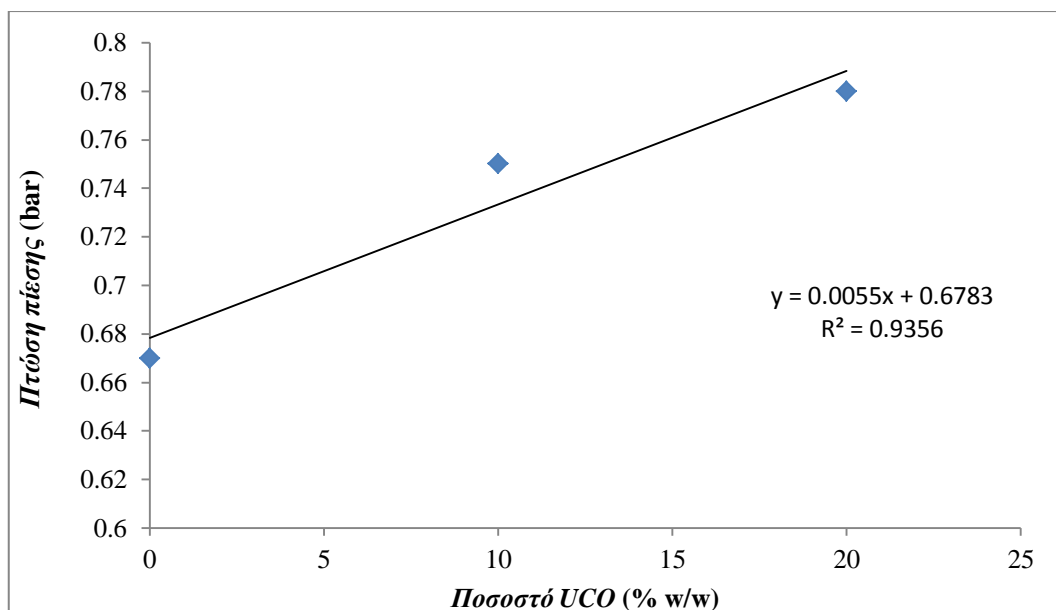
είναι αυτές που βρέθηκαν στην ενότητα E.5.2 για τους πρώτους δύο κύκλους και στην E.5.3 για τον τρίτο κύκλο.



Διάγραμμα 28. Ρυθμός αποδραστικοποίησης καταλύτη συναρτῆσει του %w/w ποσοστού του UCO στην τροφοδοσία.

## E.7 Υπολογισμός μέσης πτώσης πίεσης κύκλου

Επίσης υπολογίστηκε και η μέση πτώση πίεσης σε κάθε κύκλο ως ο αριθμητικός μέσος των πειραματικών ημερών ενός κύκλου αλλά όχι όλες από αυτές όπως φαίνονται στην ενότητα Γ.6. Δεν συμπεριλήφθηκε στον μέσο όρο των κύκλων η πειραματική ημέρα με παροχή υδρογόνου στην είσοδο 13 NL/hr, καθώς αυτό το πείραμα δεν υπάρχει στον πρώτο κύκλο και το πείραμα των 30 bar καθώς αυτό το πείραμα του τρίτου κύκλου ήταν πείραμα στο οποίο 'ξεπλύθηκε' κοκ του αντιδραστήρα όπως περιγράφεται στην ενότητα E.5.3. Η μέση πτώση πίεσης συναρτῆσει της περιεκτικότητας UCO στην τροφοδοσία φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 29. Πτώση πίεσης στην καταλυτική κλίνη συναρτήσει του % w/w ποσοστού UCO στην τροφοδοσία.

## ΣΤ. Συζήτηση

### ΣΤ.1 Επίδραση UCO στην αποθείωση των τροφοδοσιών

Παρακάτω παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της προσαρμογής του επιλεγμένου μοντέλου αποθείωσης για τους τρεις πρώτους κύκλους.

Πίνακας 42. Κινητικές παράμετροι αποθείωσης τριών πρώτων πειραματικών κύκλων.

Τροφοδοσία	25% HCGO - 75% VGO	25% HCGO - 65% VGO - 10% UCO	25% HCGO - 55% VGO - 20% UCO
$k$ ( $\text{ppm}^{1-n} \cdot \text{g}_{\text{oil}} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{g}_c^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ )	4.61E+06	3.51E+06	3.51E+06
$n$	1.53	1.77	1.56
$K_{H_2}$ ( $\text{bar}^{-1}$ )	4.97E-04	2.80E-05	1.25E-06
$K_{H_2S}$ ( $\text{bar}^{-1}$ )	1.46	1.01	0.50
$E_a$ (kJ/mol)	115	124	116
Μέση Απόκλιση (%)	2.4	2.6	3.0

Η προσθήκη του UCO σε μία τροφοδοσία HCGO – VGO δεν φαίνεται να έχει κάποια συγκεκριμένη επίδραση στην τάξη της αποθείωσης καθώς για σύσταση 10% w/w UCO η τάξη αυξάνεται αρχικά αλλά μειώνεται και πάλι για σύσταση 20% w/w UCO. Λόγω μεταβολής της τάξης δεν είναι δυνατή η σύγκριση της ενέργειας ενεργοποίησης των τριών τροφοδοσιών. Για αυτό το λόγο έγινε και μία προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα θεωρώντας σταθερή τάξη ίση με τον μέσο όρο των τάξεων των τριών κύκλων, η οποία είναι ίση με 1.6. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 29 η ενέργεια ενεργοποίησης είναι περίπου ίδια (122.8 kJ/mol για την τροφοδοσία του πρώτου κύκλου και 123.0 kJ/mol για την τροφοδοσία του δεύτερου κύκλου και του

τρίτου κύκλου). Έτσι, η προσθήκη UCO φαίνεται να μην έχει επίδραση ούτε στην ενέργεια ενεργοποίησης. Εκεί που φαίνεται να έχει επίδραση είναι στην μείωση της ανάσχεσης τόσο του υδρογόνου όσο και του υδρόθειου όπως φαίνεται στον Πίνακα 42 η οποία όμως όπως φαίνεται στον Πίνακα 29 δεν ισχύει και για την περίπτωση της προσαρμογής με σταθερή τάξη.

Η προσθήκη UCO στο VGO σε ποσοστό 10% προκάλεσε μία αύξηση στην τάξη της αντίδρασης από 1.43 στο 2.03 και στην ενέργεια ενεργοποίησης από 106 kJ/mol στα 117 kJ/mol. Βέβαια, οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης και της τάξης της αντίδρασης είναι οι φαινόμενες τιμές τους και εάν η προσθήκη UCO μείωνε για κάποιο λόγο τον ρυθμό αποθείωσης τότε θα μπορούσε η διάχυση στους πόρους του καταλύτη να έχει όλο και μικρότερη επίδραση στον ρυθμό που θα σήμαινε αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης και της τάξης της αντίδρασης. Όπως φαίνεται στο τελευταίο κομμάτι της ενότητας E.5.2, ο μέσος ρυθμός στην περίπτωση του μίγματος 90% w/w VGO -10% w/w UCO είναι όντως 12% μικρότερος σε σχέση με αυτόν του καθαρού VGO για τις ίδιες συνθήκες. Άρα αυτή η μικρή μεταβολή στον ρυθμό της αποθείωσης ίσως να εξηγεί τις μεταβολές στην φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης και στην τάξη της αντίδρασης.

Εάν η μεταβολή αυτή δεν αποδοθεί σε εσωτερικά φαινόμενα μεταφοράς τότε η αύξηση της τάξης και της ενέργειας ενεργοποίησης μπορεί να αποδοθεί στην επίδραση των βαρέων πολυαρωματικών του UCO. Η αποθείωση μίας καθαρής θειούχου ένωσης, όπως αναφέρθηκε και στο κομμάτι της θεωρίας, περιγράφεται ικανοποιητικά από μία κινητική πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση της ένωσης. Όμως, όταν αποθειώνονται πολλές ενώσεις ταυτόχρονα τότε η αποθείωση περιγράφεται ικανοποιητικά από μία κινητική  $n$  τάξης ως προς την συγκέντρωση του θείου. Κάποιες θειούχες ενώσεις έχουν υψηλή δραστικότητα ενώ άλλες έχουν χαμηλή δραστικότητα. Η τιμή της τάξης εξαρτάται από την κατανομή των δραστικότητων των θειούχων ενώσεων. Όταν η κατανομή των δραστικότητων έχει μικρή διασπορά, δηλαδή οι ενώσεις έχουν περίπου την ίδια δραστικότητα, τότε η τάξη είναι κοντά στην μονάδα. Όταν η κατανομή των δραστικότητων έχει μεγάλη διασπορά, δηλαδή οι ενώσεις έχουν μεγάλη διαφορά δραστικότητας, τότε η τάξη παίρνει μεγαλύτερες τιμές. Έτσι, η αύξηση της τάξης μπορεί να οφείλεται στην αύξηση της διασποράς της δραστικότητας. Η αύξηση αυτή μπορεί να προκληθεί από την ρόφηση των βαρέων πολυαρωματικών στα ενεργά κέντρα του καταλύτη τα οποία ευνοούσαν την ρόφηση των ενώσεων με χαμηλή δραστικότητα, με αποτέλεσμα την εκλεκτική μείωση της δραστικότητας τους. Με αυτό τον τρόπο αυξάνεται ακόμη περισσότερο η διασπορά των δραστικότητων και κατά συνέπεια και η τάξη της αντίδρασης. Η αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης μπορεί να εξηγηθεί και αυτή για τον ίδιο λόγο. Τα ενεργά κέντρα του καταλύτη διαφέρουν και κάποια ευνοούν περισσότερο την αποθείωση των θειούχων ενώσεων χαμηλής δραστικότητας, άρα η αποθείωση αυτών των ενώσεων σε αυτά τα κέντρα παρουσιάζει χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης. Εάν αυτά τα κέντρα έχουν κορεστεί από τα βαριά πολυαρωματικά,



τότε απομένουν τα λιγότερο ευνοϊκά ενεργά κέντρα στα οποία είναι μεγαλύτερη και η ενέργεια ενεργοποίησης.

Τέλος, σε τόσο χαμηλά επίπεδα, ο θόρυβος του οργάνου ήταν συγκρίσιμος με το ύψος της καμπύλης από της οποίας την ολοκλήρωση προέκυπτε η συγκέντρωση θείου και μάλιστα σε αυτό τον κύκλο, φαίνεται από το Παράρτημα Β ότι η διασπορά των μετρήσεων ήταν πολύ μεγαλύτερη από όλους τους υπόλοιπους κύκλους τόσο για το VGO όσο και για το μίγμα 90% w/w VGO - 10% w/w UCO. Άρα η διαφορά στην τάξη της αντίδρασης καθώς και στην ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί να οφείλεται και στην υψηλή αβεβαιότητα των μετρήσεων.

## ΣΤ.2 Επίδραση UCO στην υδρογόνωση των τροφοδοσιών

Παρακάτω φαίνεται η προβλεπόμενη μέγιστη κατανάλωση υδρογόνου για κάθε είδος τροφοδοσίας.

Πίνακας 43. Μέγιστη κατανάλωση υδρογόνου για κάθε τροφοδοσία.

<i>Τροφοδοσία</i>	<i>CHT (NL/kg)</i>
25% w/w HCGO - 75% w/w VGO	88
25% w/w HCGO - 65% w/w VGO - 10% w/w UCO	73
25% w/w HCGO - 55% w/w VGO - 200% w/w UCO	57
VGO	42
90% w/w VGO - 10% w/w UCO	17

Παρατηρείται ότι όσο περισσότερο UCO προστίθεται σε μία τροφοδοσία, είτε αυτή είναι καθαρό VGO είτε αυτή είναι μίγμα VGO – HCGO, τόσο μειώνεται η μέγιστη κατανάλωση υδρογόνου. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο καθώς το UCO είναι ένα κορεσμένο πετρελαϊκό κλάσμα, καθώς περιέχει 90.9 % w/w κορεσμένους υδρογονάνθρακες, σύμφωνα με το Παράρτημα Β, οι οποίοι έχουν κορεστεί μάλιστα σε πίεση υπερδιπλάσια της πίεσης των πειραμάτων. Έτσι, δεν είναι απίθανο κάποιοι από αυτούς, όχι απλώς να μην υδρογονωθούν και να μειώσουν έτσι την κατανάλωση υδρογόνου αλλά ακόμα και να αφυδρογονωθούν παρουσία καταλύτη σε τόσο χαμηλή μερική πίεση υδρογόνου καθώς οι υδρογονώσεις είναι αντιδράσεις εξαρτώμενες ισχυρά από την χημική τους ισορροπία.

## ΣΤ.3 Επίδραση UCO στην αποδραστικοποίηση του καταλύτη

Από το Διάγραμμα 28 φαίνεται ότι ο ρυθμός αποδραστικοποίησης του καταλύτη αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με το κατά βάρος ποσοστό του UCO σε μία τροφοδοσία HCGO – VGO. Το UCO δεν περιέχει ολεφίνες και περιέχει ελάχιστες αρωματικές ενώσεις (9.1% w/w) , δύο ομάδες ενώσεων οι οποίες θα μπορούσαν να κατηγορηθούν για τον σχηματισμό κοκ και κατά συνέπεια την αποδραστικοποίηση του καταλύτη. Παρ' όλα αυτά όπως αναφέρθηκε και στα Στοιχεία Θεωρίας περιέχει βαριά πολυαρωματικά τα οποία έχουν ήδη υψηλό λόγο άνθρακα προς υδρογόνο και μπορούν να πολυμεριστούν εύκολα προς κοκ. Την δημιουργία στερεών επικαθίσεων

στον καταλύτη επιβεβαιώνει και η αύξηση της πτώσης πίεσης η οποία φαίνεται στο Διάγραμμα 29 καθώς και οι συχνές εμφράξεις της ηλεκτροβάνας και της βελονοειδούς βάνας στην γραμμή του υγρού.

Η επίδραση της ανάμιξης UCO με καθαρό VGO όσον αφορά την αποδραστικοποίηση του καταλύτη δεν μπόρεσε να εκτιμηθεί καθώς και στις δύο περιπτώσεις είχε προηγηθεί επεξεργασία με μία τροφοδοσία η οποία αποδραστικοποιούσε πολύ πιο γρήγορα τον καταλύτη σε σχέση με το VGO ή το μίγμα του με UCO. Το αποτέλεσμα ήταν να ξεπλένεται το διαλυτό κομμάτι του κοκ και να παρατηρείται δραστηριοποίηση του καταλύτη χωρίς να δίνεται αρκετός χρόνος ώστε να επέλθει σταθεροποίηση της ποσότητας του κοκ του καταλύτη. Εάν είχε δοθεί αρκετός χρόνος θα μπορούσε να παρακολουθηθεί ο ρυθμός αποδραστικοποίησης με την νέα τροφοδοσία και να εξαχθούν κάποια συμπεράσματα.

## **Z. Συμπεράσματα-Προτάσεις**

Από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων της παρούσας διπλωματικής εργασίας συμπεραίνεται ότι το UCO δεν επηρεάζει την κινητική ενός μίγματός του σε VGO και HCGO. Όταν τα πειραματικά δεδομένα αφέθηκαν ελεύθερα προσαρμογής τότε οι τιμές της τάξης της αντίδρασης για τα μίγματα 25% w/w HCGO – 75% w/w VGO, 25% w/w HCGO – 65% w/w VGO – 10% w/w UCO και 25% w/w HCGO – 55% w/w VGO – 20% w/w UCO ήταν αντίστοιχα 1.53, 1.77 και 1.56. Οι αντίστοιχες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης ήταν 115,124 και 116 kJ/mol και των ανασχέσεων  $4.79 \cdot 10^{-4}$ ,  $2.80 \cdot 10^{-5}$  και  $1.25 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$  για το υδρογόνο και 1.46, 1.01 και  $0.50 \text{ bar}^{-1}$  για το υδρόθειο.

Όταν έγινε προσαρμογή των δεδομένων για σταθερή τάξη ίση με 1.6 για όλους τους κύκλους τότε η ενέργεια ενεργοποίησης ήταν περίπου σταθερή και ίση με 122.8 kJ/mol για τον πρώτο κύκλο και 123.0 kJ/mol για τον δεύτερο κύκλο και τον τρίτο κύκλο. Οι αντίστοιχες τιμές για τις ανασχέσεις ήταν  $5.29 \cdot 10^{-6}$ ,  $2.65 \cdot 10^{-3}$  και  $2.65 \cdot 10^{-7} \text{ bar}^{-1}$  για το υδρογόνο και 1.68, 0.99 και  $0.99 \text{ bar}^{-1}$  για το υδρόθειο.

Από την ελεύθερη προσαρμογή φαίνεται ότι η προσθήκη του UCO δεν είχε μία συγκεκριμένη επίδραση στην ενέργεια ενεργοποίησης ή στην τάξη της αντίδρασης. Ακόμα και οι ανασχέσεις οι οποίες στην ελεύθερη προσαρμογή φαίνονται να μειώνονται όσο προστίθεται UCO, στην προσαρμογή με σταθερή τάξη 1.6 δεν έχουν κάποια σταθερή τάση μεταβολής. Επίσης, στην περίπτωση της προσαρμογής με σταθερή τάξη παρέμεινε και η ενέργεια ενεργοποίησης σταθερή, άρα εάν αγνοηθεί η μικρή επίδραση των ανασχέσεων, η κινητική της αποθείωσης δεν επηρεάζεται από την προσθήκη του UCO.

Ο ρυθμός αποδραστικοποίησης του καταλύτη αυξάνεται όσο αυξάνεται η προσθήκη του UCO και είναι ίσος με 0.458 % / πειραματική ημέρα για το μίγμα 25% w/w HCGO – 75% w/w VGO, 0.644 % / πειραματική ημέρα για το μίγμα 25%

w/w HCGO – 65% w/w VGO – 10% w/w UCO και 0.8 % / πειραματική ημέρα για το μίγμα 25% w/w HCGO – 55% w/w VGO – 20% w/w UCO.

Οι μέγιστες καταναλώσεις υδρογόνου μειώνονται όσο προστίθεται UCO με τις τιμές τους να είναι 88 NL/kg για την τροφοδοσία του πρώτου κύκλου (0% w/w UCO), 73 NL/kg για την τροφοδοσία του δεύτερου κύκλου (10% w/w UCO) και 57 NL/kg για την τροφοδοσία του τρίτου κύκλου (20% w/w UCO).

Η προσθήκη 10% w/w UCO σε VGO είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της τάξης της αντίδρασης από 1.43 σε 2.03 και της ενέργειας ενεργοποίησης από 106 kJ/mol σε 117 kJ/mol. Οι μεταβολές αυτές, όπως εξηγήθηκε και στο κομμάτι της συζήτησης, μπορούν να αποδοθούν στην επίδραση των βαρέων πολυαρωματικών ενώσεων του UCO. Οι ανασχές για το μίγμα 90% w/w UCO και 10% w/w UCO βρέθηκαν  $0.48 \text{ bar}^{-1}$  για το υδρόθειο και  $5.28 \cdot 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$  για το υδρογόνο. Ανασχές για το καθαρό VGO δεν βρέθηκαν γιατί στον κύκλο του δεν περιλήφθηκαν πειράματα μεταβολής της παροχής του υδρογόνου.

Η μέγιστη κατανάλωση υδρογόνου μειώθηκε και σε αυτήν την τροφοδοσία με την προσθήκη UCO καθώς το καθαρό VGO είχε μέγιστη κατανάλωση υδρογόνου 42 NL/kg και με την προσθήκη 10% w/w UCO μειώθηκε στα 17 NL/kg.

Τέλος δεν υπήρξε εμφανής επίπτωση της προσθήκης του VGO στο UCO, στον ρυθμό αποδραστικοποίησης του καταλύτη αφού λόγω έκπλυσης του κοκ από τις τροφοδοσίες η δραστηριότητα του καταλύτη αυξανόταν με ρυθμό 1.22% / πειραματική ημέρα στην περίπτωση του καθαρού VGO ενώ στην περίπτωση του μίγματος 90% w/w VGO – 10% w/w UCO με ρυθμό 8.2 % / πειραματική ημέρα.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία δεν μελετήθηκε καθόλου η επίδραση των αζωτούχων ενώσεων οι οποίες ιδιαίτερα όταν είναι βασικές ροφώνται ισχυρά στα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Επίσης, μπορούν να γίνουν πειράματα με κάποια εύκολα διασπώμενη αμίνη έτσι ώστε να μελετηθεί η επίδραση της αμμωνίας στην αποθείωση καθώς με το συγκεκριμένο μοντέλο μπορεί να φαίνεται ότι το υδρόθειο φταίει για μεγάλο μέρος της ανασχεσης χωρίς να οφείλεται όλη αποκλειστικά σε αυτό.

Τέλος, η πρακτική της χρήσης, ως τροφοδοσίας αναφοράς, μίας τροφοδοσίας διαφορετικής από αυτή του κύκλου μπορεί να μην έχει πάντα καλά αποτελέσματα όπως και έγινε στην περίπτωση της αναφοράς στο τέλος του τέταρτου κύκλου. Άρα θα ήταν ωφέλιμο ως αναφορά να χρησιμοποιείται το πρώτο πείραμα του ίδιου κύκλου.

## Η. Βιβλιογραφία

- [1] Καρόνης Δ., *Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου*, Αθήνα, 2011, σελ. 124, 130, 132-135, 168-176, 183-184, 197-198
- [2] <http://www.chemeng.ntua.gr/courses/pngtech/files/Hydroprocessing-1.pdf>  
(πρόσβαση: 19/4/2015)
- [3] David S.J. Jones, Peter R. Pujado, *Handbook of Petroleum Processing*, 2006, Εκδόσεις Springer, σελ. 169-170, 287-290, 300, 307, 321, 323-325, 328-336, 342-343
- [4] [http://www.tnw.tudelft.nl/fileadmin/Faculteit/TNW/Over\\_de\\_faculteit/Afdelingen/Chemical\\_Engineering/Research/Catalysis\\_Engineering/Education/Miscellaneous/doc/exxonmobil\\_2003.pdf](http://www.tnw.tudelft.nl/fileadmin/Faculteit/TNW/Over_de_faculteit/Afdelingen/Chemical_Engineering/Research/Catalysis_Engineering/Education/Miscellaneous/doc/exxonmobil_2003.pdf) (πρόσβαση: 19/4/2015)
- [5] [http://www.exxonmobil.com/Apps/RefiningTechnologies/files/Conference\\_RT120\\_11.1424.FLEXICOKING\\_MEDW.2011.Final.pdf](http://www.exxonmobil.com/Apps/RefiningTechnologies/files/Conference_RT120_11.1424.FLEXICOKING_MEDW.2011.Final.pdf) (πρόσβαση 21/4/2015)
- [6] Alain Yves Huc., *Heavy Crude Oils From Geology to Upgrading: An Overview*, Εκδόσεις Technip, Νοέμβριος 2010, σελ. 279, 288-290, 292.
- [7] Irwin A. Wiehe, *Process Chemistry of Petroleum Macromolecules*, New Jersey U.S.A. CRC Press, 20/06/2008, σελ. 51-54
- [8] [http://www.chevrontechnologymarketing.com/Documents/2010\\_AM-10-154\\_Virdi.pdf](http://www.chevrontechnologymarketing.com/Documents/2010_AM-10-154_Virdi.pdf) (πρόσβαση 21/4/2015)
- [9] Jorge Ancheyta, James G. Speight, *Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua*, 2007, Εκδόσεις CRC, σελ. 292
- [10] Julius Scherzer, A.J. Gruia, *Hydrocracking Science and Technology*, 1996, Εκδόσεις CRC, σελ. 174-177, 180-181, 208-211
- [11] [http://inside.mines.edu/~jjechura/Refining/03\\_Crude\\_Units.pdf](http://inside.mines.edu/~jjechura/Refining/03_Crude_Units.pdf)  
(πρόσβαση: 3/5/2015)
- [12] Dicho S. Stratiev, Ivaylo M. Marinov, Ivelina K. Shishkova, Rosen K. Dinkov, Danail D. Stratiev, *Investigation on feasibility to predict the content of saturate plus mono-nuclear aromatic hydrocarbons in vacuum gas oils from bulk properties and empirical correlations*, Fuel, 2014, Τόμος 129, σελ. 156-162
- [13] P.P. Dik, O.V. Klimov, G.I. Koryakina, K.A. Leonova, V.Yu. Pereyma, S.V. Budukva, E.Yu. Gerasimov, A.S. Noskov, *Composition of stacked bed for VGO hydrocracking with maximum diesel yield*, Catalysis Today, 2014, Τόμος 220-222, σελ. 124-132
- [14] Desavath V. Naib, Vimal Kumar, Basheshwar Prasad, Babita Behera, Neeraj Atheya, Krishna K. Singh, Dilip K. Adhikari, Madhukar O. Garg, *Catalytic cracking*

*of pyrolysis oil oxygenates (aliphatic and aromatic) with vacuum gas oil and their characterization*, Chemical Engineering Research and Design, 2014. Τόμος 92, σελ. 1579-1590

[15] Vagif Abbasov, Tarana Mammadova, Natalya Andrushenko, Nadira Hasankhanova, Yuri Lvov, Elshad Abdullayev, *Halloysite–Y-zeolite blends as novel mesoporous catalysts for the cracking of waste vegetable oils with vacuum gasoil*, Fuel, 2014, Τόμος 117, σελ. 552-555

[16] Anton Alvarez, Jorge Ancheyta, *Simulation and analysis of different quenching alternatives for an industrial vacuum gasoil hydrotreater*, Chemical Engineering Science, 2008, Τόμος 63, σελ. 662-673

[17] James G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Εκδόσεις CRC, 4<sup>η</sup> έκδοση, Laramie, Wyoming, 2006, σελ.604,606,608,611,613,616,617,625-626

[18] Mohamed Fahim, Taher Al Sahaf, Amal Elkilani, *Fundamentals of Petroleum Refining*, Εκδόσεις Elsevier, 1<sup>η</sup> έκδοση, 2010, σελ. 153,154,157-160

[19] Narinobu Kagami, Bas M. Vogelaar, A. Dick van Langeveld, Jacob A. Moulijn, *Reaction pathways on NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrodesulfurization of diesel fuel*, Applied Catalysis A: General, 2005, Τόμος 293, σελ. 11-23

[20] Jinwen Chen, Hong Yang, Zbigniew Ring, *HDS kinetics study of dibenzothiophenic compounds in LCO*, Catalysis Today, 2004, Τόμος 98, σελ. 227-233

[21] Takashi Fujikawa, Hiroshi Kimura, Kazuyuki Kiriya, Kazuhiko Hagiwara, *Development of ultra-deep HDS catalyst for production of clean diesel fuels*, Catalysis Today, 2006, Τόμος 111, σελ. 188–193

[22] Edward Furimsky, Franklin E. Massoth, *Deactivation of hydroprocessing catalysts*, Catalysis Today, 1999, Τόμος 52, σελ. 381-495

[23] Jeffrey C. Lagarias, James A. Reeds, Margaret H. Wright, Paul E. Wright, *Convergence Properties of the Nelder–Mead Simplex Method in Low Dimensions*, SIAM J. OPTIM., Τόμος 9, σελ. 112-147.

[24] Bas M. Vogelaar, Petr Steiner, A. Dick van Langeveld, Sonja Eijsbouts, Jacob A. Moulijn, *Deactivation of Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during hydrodesulfurization of thiophene*, Applied Catalysis A: General, 2003, Τόμος 251, σελ. 85-92

[25] Bas M. Vogelaar, Petr Steiner, Thomas F. van der Zijden, A. Dick van Langeveld, Sonja Eijsbouts, Jacob A. Moulijn, *Catalyst deactivation during thiophene HDS: The role of structural sulfur*, Applied Catalysis A: General, 2007, Τόμος 318, σελ. 28-36

- [26] Leonidas E. Kallinikos, Andreas Jess, Nikos G. Papayannakos, *Kinetic study and H<sub>2</sub>S effect on refractory DBTs desulfurization in a heavy gasoil*, Journal of Catalysis, 2009, Τόμος 269, 169-178
- [27] Hans Schulz, Walter BoÈhringer, Peter Waller, Farid Ousmanov, *Gas oil deep hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics*, Catalysis Today, 1999, Τόμος 49, σελ. 87-97
- [28] S. Ramirez, C. Cabrera, C. Aguilar, H. Vaca, P. Vega, R. Agueda, A. Garcia, R. Santiago, P. Schacht, *Two stages light gasoil hydrotreating for low sulfur diesel production*, Catalysis Today, 2004, Τόμος 98, σελ. 323-332
- [29] K. Sertic-Bionda, Z. Gomzi, T. Saric, *Testing of hydrodesulfurization process in small trickle-bed reactor*, Chemical Engineering Journal, 2005, Τόμος 106, σελ. 105-110
- [30] Yosuke Sano, Ki-Hyouk Choi, Yozo Korai, Isao Mochida, *Effects of nitrogen and refractory sulfur species removal on the deep HDS of gas oil*, Applied Catalysis B: Environmental, 2004, Τόμος 53, σελ. 169-174
- [31] D. Tsamatsoulis, N. Papayannakos, *Investigation of intrinsic hydrodesulphurization kinetics of a VGO in a trickle bed reactor with backmixing effects*, Chemical Engineering Science, 1998, Τόμος 53, σελ. 3449-3458
- [32] <https://www.calvin.edu/~scofield/courses/m231/materials/rungeKuttaFormulas.pdf> (πρόσβαση:14/5/2015)
- [33] Βάρσος Αθανάσιος, *Καταλυτική υδρογονοκατεργασία βαρέων κλασμάτων σε έντονες συνθήκες*, Διπλωματική Εργασία, Αθήνα 2014-2015

## Παράρτημα Α

### Πρωτόκολλο έναρξης λειτουργίας μονάδας

Για την ασφαλή έναρξη της λειτουργίας της μονάδας ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα:

1. Ρύθμιση της θερμοκρασίας στους 50 °C. Όταν η θερμοκρασία κάθε θερμοστοιχείου είναι ίση ή μεγαλύτερη από 50 °C, τότε δίνεται setpoint 20 βαθμούς μεγαλύτερο (70 °C). Όταν επιτευχθεί αυτό το setpoint, δίνεται νέο setpoint 20 βαθμούς μεγαλύτερο και ου το καθεξής. Όταν επιτευχθεί θερμοκρασία 40 βαθμούς χαμηλότερη από την θερμοκρασία του πειράματος δεν δίνεται setpoint 20 βαθμούς μεγαλύτερο αλλά αναμένεται η μείωση του ρυθμού ανόδου της θερμοκρασίας και γίνεται αύξηση του setpoint 10 °C κάθε δύο λεπτά περίπου

αν και ο χρόνος εξαρτάται από την κρίση του χειριστή. Το βήμα αυτό προχωράει παράλληλα με τα επόμενα βήματα.

2. Ρύθμιση setpoint πίεσης και παροχής υδρογόνου εισόδου.
3. Άνοιγμα on/off σφαιροειδούς βάνας πριν τον FI-1.
4. Όταν η πίεση εισόδου είναι 0.3 bar μεγαλύτερη της πίεσης εξόδου ανοίγεται και η on/off σφαιροειδής βάνα στην γραμμή της αέριας φάσης του διαχωριστή.
5. Όταν η θερμοκρασία των θερμοστοιχείων είναι 20 βαθμούς χαμηλότερη από την θερμοκρασία του πειράματος τότε ανοίγεται η on/off σφαιροειδής βάνα μετά την αντλία και ξεκινά και η λειτουργία της αντλίας.
6. Ρύθμιση της στάθμης του διαχωριστή στο επιθυμητό επίπεδο με ρυθμό αλλαγής setpoint 1mm/ 2.5 min με τον ρυθμό αυτό να εξαρτάται από την κρίση του χειριστή παρ' όλα αυτά.

### Πρωτόκολλο διακοπής λειτουργίας μονάδας

1. Ρύθμιση του setpoint της θερμοκρασίας στους 20 °C.
2. Διακοπή λειτουργίας της αντλίας.
3. Μετά από 5 sec κλείσιμο της on/off σφαιροειδούς βάνας μετά την αντλία.
4. Ρύθμιση του setpoint της στάθμης του διαχωριστή στα 500 mm.
5. Αναμονή μέχρι η θερμοκρασία της κλίνης να φτάσει 200 °C.
6. Διακοπή της παροχής υδρογόνου.
7. Κλείσιμο on/off σφαιροειδούς βάνας πάνω από τον διαχωριστή.
8. Κλείσιμο on/off σφαιροειδούς βάνας μετά τον FI-1.

## Παράρτημα Β

### Πρωτογενείς μετρήσεις Antek

Παρακάτω παρουσιάζονται οι πρωτογενείς μετρήσεις συγκέντρωσης θείου. Επίσης, δίνεται και η πυκνότητα για τον υπολογισμό του συντελεστή διόρθωσης όπως αυτός παρουσιάζεται στο κομμάτι της επεξεργασίας των μετρήσεων. Η πυκνότητα των προϊόντων θεωρείται ίση με αυτή της τροφοδοσίας.

**Πίνακας 44. Πρωτογενείς μετρήσεις συγκέντρωσης θείου κύκλου VGO.**

	Συγκέντρωση θείου (ppm)										Μέση τιμή (ppm)	SD %	d(kg/L)
	M.1	M.2	M.3	M.4	M.5	M.6	M.7	M.8	M.9	M.10			
10/3/2015(4)	534.92	526.25	525.89	-	-	-	-	-	-	-	529.02	0.97	0.806
10/3/2015(3)	519.99	548.7	537.1	522.55	521.3	528.77	-	-	-	-	529.74	2.12	0.806

13/3/2015(4)	107.1	106.68	103.02	103.79	102.11	-	-	-	-	-	104.54	2.13	0.806
13/3/2015(3)	99.36	107.78	106.14	104.64	107.55	105.82	-	-	-	-	105.22	2.94	0.806
16/3/2015(4)	436.03	421.83	425.26	441.75	407.71	436.44	427.32	428.33	422.05	420.96	426.77	2.28	0.806
16/3/2015(3)	382.95	378.65	388.57	-	-	-	-	-	-	-	383.39	1.3	0.806
17/3/2015(4)	16.09	16.61	17.2	16.56	-	-	-	-	-	-	16.62	2.74	0.806
17/3/2015(3)	17.26	18.04	17.97	-	-	-	-	-	-	-	17.76	2.42	0.806
19/3/2015(4)	20.9	20.82	20.38	20.81	-	-	-	-	-	-	20.73	0.39	0.806
19/3/2015(3)	21.55	21.92	21.21	-	-	-	-	-	-	-	21.56	1.63	0.806
20/3/2015(1)	10.19	11.19	9.77	10.5	10.09	9.4	9.76	9.49	9.16	9.92	9.95	5.93	0.806
20/3/2015(2)	9.18	9.08	8.98	9.08	-	-	-	-	-	-	9.08	1.11	0.806
20/3/2015(3)	6.73	6.67	6.75	-	-	-	-	-	-	-	6.72	0.6	0.806
20/3/2015(4)	5.68	6.73	6.27	6.84	6.65	-	-	-	-	-	6.43	7.33	0.806
23/3/2015(1)	258.85	256.24	261.08	-	-	-	-	-	-	-	258.72	0.94	0.806
23/3/2015(2)	313.87	309.48	309.82	-	-	-	-	-	-	-	311.06	0.78	0.806
23/3/2015(3)	315.36	307.23	306.35	-	-	-	-	-	-	-	309.65	1.6	0.806
23/3/2015(4)	296.32	295.01	296.43	-	-	-	-	-	-	-	295.92	0.27	0.806
24/3/2015(1)	385.26	392.93	396.62	-	-	-	-	-	-	-	391.61	1.48	0.806
24/3/2015(2)	395.05	412.91	400.71	400.33	-	-	-	-	-	-	402.25	1.88	0.806
24/3/2015(3)	402.93	401.84	385.29	384.47	413.87	-	-	-	-	-	397.68	3.17	0.806
24/3/2015(4)	408.45	407.31	409.7	-	-	-	-	-	-	-	408.49	0.29	0.806

**Πίνακας 45. Πρωτογενείς μετρήσεις συγκέντρωσης θείου κύκλου 25% w/w HCGO - 75% w/w VGO.**

	Συγκέντρωση θείου (ppm)										Μέση τιμή (ppm)	SD %	d(kg/L)
	M.1	M.2	M.3	M.4	M.5	M.6	M.7	M.8	M.9	M.10			
27/3/2015(1)	667.6	669.65	669.09	-	-	-	-	-	-	-	668.78	0.16	0.844
27/3/2015(2)	713.97	700.72	708.37	-	-	-	-	-	-	-	707.69	0.94	0.844
27/3/2015(3)	728.43	733.79	730.73	-	-	-	-	-	-	-	730.98	0.37	0.844
27/3/2015(4)	740.72	719.78	749.58	743.94	-	-	-	-	-	-	738.51	1.76	0.844
31/5/2015(1)	538.5	539.44	523.47	-	-	-	-	-	-	-	533.80	1.68	0.844
31/5/2015(2)	536.44	536.21	530.46	-	-	-	-	-	-	-	534.37	0.63	0.844
31/5/2015(3)	521.48	522.61	519.18	-	-	-	-	-	-	-	521.09	0.34	0.844
31/5/2015(4)	497.85	494.98	491	-	-	-	-	-	-	-	494.61	0.70	0.844
1/4/2015(1)	243.71	244.09	249.74	-	-	-	-	-	-	-	245.85	1.37	0.844
1/4/2015(2)	235.24	230.4	234.96	-	-	-	-	-	-	-	233.53	1.16	0.844
1/4/2015(3)	235.81	225.07	234.77	-	-	-	-	-	-	-	231.88	2.55	0.844
1/4/2015(4)	213.16	218.74	218.89	-	-	-	-	-	-	-	216.93	1.51	0.844
2/4/2015(1)	632.58	655.41	638.66	-	-	-	-	-	-	-	642.22	1.84	0.844
2/4/2015(2)	626.81	637.44	637.6	-	-	-	-	-	-	-	633.95	0.95	0.844
2/4/2015(3)	643.66	637.47	637.73	-	-	-	-	-	-	-	639.62	0.55	0.844
2/4/2015(4)	661.75	669.95	652.4	-	-	-	-	-	-	-	661.35	1.32	0.844
3/4/2015(1)	544.23	557.56	557.4	-	-	-	-	-	-	-	553.06	1.38	0.844
3/4/2015(2)	569.61	559.81	570.9	-	-	-	-	-	-	-	566.77	1.07	0.844
3/4/2015(3)	584.2	587.15	583.01	-	-	-	-	-	-	-	584.79	0.36	0.844



3/4/2015(4)	590.41	579.08	589.33	-	-	-	-	-	-	-	586.28	1.07	0.844
6/4/2015(1)	607.52	606.72	609.47	-	-	-	-	-	-	-	607.90	0.23	0.844
6/4/2015(2)	610.06	611.92	616.65	-	-	-	-	-	-	-	612.88	0.55	0.844
6/4/2015(3)	608.06	613.3	612.03	-	-	-	-	-	-	-	611.13	0.45	0.844
6/4/2015(4)	611.89	603.25	597.32	-	-	-	-	-	-	-	604.16	1.21	0.844
7/4/2015(1)	911.29	912.23	917	-	-	-	-	-	-	-	913.51	0.34	0.844
7/4/2015(2)	894.25	884.42	879.42	-	-	-	-	-	-	-	886.03	0.85	0.844
7/4/2015(3)	902.22	887.31	899.88	-	-	-	-	-	-	-	896.47	0.89	0.844
7/4/2015(4)	894.89	913.65	921.26	910.16	-	-	-	-	-	-	909.99	1.22	0.844
17/4/2015(1)	1165.67	1154.11	1158.01	-	-	-	-	-	-	-	1159.26	0.51	0.844
17/4/2015(2)	1160.7	1154.52	1151.92	-	-	-	-	-	-	-	1155.71	0.39	0.844
17/4/2015(3)	1147.16	1149.62	1140.02	-	-	-	-	-	-	-	1145.60	0.44	0.844
17/4/2015(4)	1141.22	1143.42	1140.38	-	-	-	-	-	-	-	1141.67	0.14	0.844
20/4/2015(1)	772.11	758.75	767.73	-	-	-	-	-	-	-	766.20	0.89	0.844
20/4/2015(2)	759.84	768.81	784.57	782.15	-	-	-	-	-	-	773.84	1.5	0.844
20/4/2015(3)	768.07	765.89	761.17	-	-	-	-	-	-	-	765.04	0.46	0.844
20/4/2015(4)	741.86	752.26	754.91	-	-	-	-	-	-	-	749.68	0.92	0.844
21/4/2015(1)	462.74	448.52	461.63	459.36	-	-	-	-	-	-	458.06	1.42	0.844
21/4/2015(2)	442.76	460.75	462.06	458.58	457.16	-	-	-	-	-	456.26	1.71	0.844
21/4/2015(3)	479.77	462.23	480.26	456.25	477.22	465.87	460.54	455.72	459.01	452.42	464.93	2.25	0.844
21/4/2015(4)	454.13	455.24	453.11	-	-	-	-	-	-	-	454.16	0.23	0.844
22/4/2015(1)	1081.34	1084.33	1071.06	-	-	-	-	-	-	-	1078.91	0.65	0.844
22/4/2015(2)	1080.04	1077.26	1066.77	-	-	-	-	-	-	-	1074.69	0.65	0.844
22/4/2015(3)	1052.19	1071.08	1075.41	1077.87	-	-	-	-	-	-	1069.14	1.09	0.844
23/4/2015(1)	328.66	326.02	326.47	-	-	-	-	-	-	-	327.05	0.43	0.844
23/4/2015(2)	382.83	382.06	383.84	-	-	-	-	-	-	-	382.91	0.17	0.844
23/4/2015(3)	364.37	386.72	362.71	381.9	375.11	385.61	388.62	386.4	388.5	387.42	380.74	2.6	0.844
23/4/2015(4)	371.18	389.68	382.76	384.49	383.3	-	-	-	-	-	382.28	1.77	0.844

**Πίνακας 46. Προτογενείς μετρήσεις συγκέντρωσης θείου κύκλου 25% w/w HCGO - 65% w/w VGO - 10% w/w UCO.**

	Συγκέντρωση θείου (ppm)						Μέση τιμή (ppm)	SD %	d(kg/L)
	M.1	M.2	M.3	M.4	M.5	M.6			
28/4/2015(1)	715.53	717.2	714.45	-	-	-	715.73	0.19	0.848
28/4/2015(2)	688.19	723.42	715.23	714.9	720.39	713.03	712.53	1.76	0.848
28/4/2015(3)	715.88	716.57	708.73	-	-	-	713.73	0.61	0.848
28/4/2015(4)	697.69	700.32	702.77	-	-	-	700.26	0.36	0.848
29/4/2015(1)	422.27	421.82	423.03	-	-	-	422.37	0.15	0.848
29/4/2015(2)	412.21	420.39	415.15	-	-	-	415.92	1	0.848
29/4/2015(3)	420.91	419.91	421.83	-	-	-	420.88	0.23	0.848
29/4/2015(4)	420.7	416.82	413.47	-	-	-	417.00	0.87	0.848
30/4/2015(1)	1035.07	1017.07	1012.14	1019.56	1012.11	-	1019.19	0.93	0.848
30/4/2015(2)	1026.42	1025.78	1019.56	-	-	-	1023.92	0.37	0.848

30/4/2015(3)	1037.15	1029.16	1025.44	-	-	-	1030.58	0.58	0.848
4/5/2015(1)	592.55	594.54	599.32	-	-	-	595.47	0.58	0.848
4/5/2015(2)	591.17	597.8	598.6	-	-	-	595.86	0.68	0.848
5/5/2015(1)	437.93	436.86	439.3	-	-	-	438.03	0.68	0.848
5/5/2015(2)	436.84	439.05	441.33	-	-	-	439.07	0.51	0.848
5/5/2015(3)	442.53	443.21	440.42	-	-	-	442.05	0.33	0.848
5/5/2015(4)	437.72	432.32	427.85	-	-	-	432.63	1.14	0.848
6/5/2015(1)	1043.28	1039.19	1044.09	-	-	-	1042.19	0.25	0.848
6/5/2015(2)	1041.77	1040.92	1052.24	-	-	-	1044.98	0.6	0.848
6/5/2015(3)	1033.36	1032.94	1034.19	-	-	-	1033.50	0.06	0.848
6/5/2015(4)	1044.21	1054.28	1052.96	1039.19	-	-	1047.66	0.69	0.848
7/5/2015(1)	890.4	886.56	884.26	-	-	-	887.08	0.35	0.848
7/5/2015(2)	884.05	881.73	877.67	-	-	-	881.15	0.37	0.848
7/5/2015(3)	888.02	874.96	886.61	-	-	-	883.20	0.81	0.848
7/5/2015(4)	881.69	878.79	890.98	-	-	-	883.82	0.72	0.848
8/5/2015(1)	935.37	929.57	925.72	-	-	-	930.22	0.52	0.848
8/5/2015(2)	920.11	918.68	916.39	-	-	-	918.39	0.2	0.848
8/5/2015(3)	881.62	898.22	881.65	-	-	-	887.16	1.08	0.848
8/5/2015(4)	896.68	901.6	895.1	-	-	-	897.79	0.38	0.848
11/5/2015(1)	587.44	573.01	575.02	567.68	-	-	575.79	1.45	0.848
11/5/2015(2)	622.08	614.01	607.46	616.97	-	-	615.13	0.99	0.848
11/5/2015(3)	632.87	614.31	609.33	-	-	-	618.84	2	0.848
11/5/2015(4)	619.67	612.05	619.75	-	-	-	617.16	0.72	0.848

**Πίνακας 47. Πρωτογενείς μετρήσεις συγκέντρωσης θείου κόκκου 25% w/w HCGO - 55 % w/w VGO - 20% w/w UCO.**

	Συγκέντρωση θείου (ppm)						Μέση τιμή (ppm)	SD %	d(kg/L)
	M.1	M.2	M.3	M.4	M.5	M.6			
13/5/2015(1)	995.41	971.85	965.34	978.24	-	-	977.71	1.32	0.853
13/5/2015(2)	969.34	993.7	988.03	-	-	-	983.69	1.3	0.853
13/5/2015(3)	986.1	962.73	966.22	-	-	-	971.68	1.3	0.853
13/5/2015(4)	981.91	982.62	982.47	-	-	-	982.33	0.04	0.853
14/5/2015(1)	697.31	671.6	681.3	-	-	-	683.40	1.9	0.853
14/5/2015(2)	669.51	691.93	680.04	-	-	-	680.49	1.65	0.853
14/5/2015(3)	698.58	667.03	689.67	666.37	-	-	680.41	2.39	0.853
14/5/2015(4)	697.12	678.88	694.1	-	-	-	690.03	1.42	0.853
15/5/2015(1)	393.44	374.04	371.33	367.36	371.48	-	375.53	2.74	0.853

15/5/2015(2)	382.91	378.15	385.59	-	-	-	382.22	0.98	0.853
15/5/2015(3)	382.47	372.11	377.62	-	-	-	377.40	1.37	0.853
15/5/2015(4)	379.77	379.8	380.92	-	-	-	380.16	0.17	0.853
18/5/2015(1)	1036.29	1053.61	1044.65	-	-	-	1044.85	0.85	0.853
18/5/2015(2)	1043.64	1041.79	1027.05	-	-	-	1037.49	0.88	0.853
18/5/2015(3)	1040.15	1049.21	1041.02	-	-	-	1043.46	0.48	0.853
18/5/2015(4)	1034.8	1032.82	1031.52	-	-	-	1033.05	0.16	0.853
19/5/2015(1)	426.38	417.45	429.73	-	-	-	424.52	1.5	0.853
19/5/2015(2)	409.38	421.1	411.52	422.82	416.6	-	416.28	1.4	0.853
19/5/2015(3)	409.33	392.09	412.43	391.42	-	-	401.32	2.77	0.853
19/5/2015(4)	413.3	395.9	414.86	401.36	420.37	401.1	407.82	2.37	0.853
20/5/2015(1)	617.12	615.68	600.23	-	-	-	611.01	1.53	0.853
20/5/2015(2)	615.92	595.54	617.95	608.2	615.38	612.15	610.86	1.35	0.853
20/5/2015(3)	612.82	614.43	618.77	-	-	-	615.34	0.5	0.853
20/5/2015(4)	617.35	616.08	613.96	-	-	-	615.80	0.28	0.853
21/5/2015(1)	875.33	866.67	882.29	-	-	-	874.76	0.89	0.853
21/5/2015(2)	872.63	877.92	865.35	-	-	-	871.97	0.72	0.853
22/5/2015(1)	556.99	562.4	545.17	-	-	-	554.85	1.59	0.853
22/5/2015(2)	558.52	557.74	561.03	-	-	-	559.10	0.31	0.853
22/5/2015(3)	547.48	566.71	566.24	-	-	-	560.14	1.9	0.853
22/5/2015(4)	638.72	620.22	637.95	-	-	-	632.30	1.66	0.853
28/5/2015(1)	1081.57	1084.37	1074.14	-	-	-	1080.03	0.49	0.853
28/5/2015(2)	1057.43	1065.89	1040.67	-	-	-	1054.66	1.22	0.853
28/5/2015(3)	1046.92	1031.93	1036.26	-	-	-	1038.37	0.32	0.853

**Πίνακας 48. Πρωτογενείς μετρήσεις συγκέντρωσης θείου κόκλου 90% w/w VGO - 10% w/w UCO.**

	Συγκέντρωση θείου (ppm)				Μέση τιμή (ppm)	SD %	d(kg/L)
	M.1	M.2	M.3	M.4			
3/6/2015(1)	37.83	37.68	38.01	-	37.84	0.45	0.810
3/6/2015(2)	43.31	43.24	43.45	-	43.33	0.25	0.810
3/6/2015(3)	31.3	31.75	31.06	-	31.37	1.11	0.810
3/6/2015(4)	27.82	27.65	27.53	-	27.67	0.51	0.810
4/6/2015(1)	10.08	9.83	9.92	-	9.94	1.27	0.810
4/6/2015(2)	9.04	8.73	8.69	-	8.82	2.18	0.810
4/6/2015(3)	10.1	10.55	10.88	10.71	10.56	3.19	0.810
4/6/2015(4)	13.01	13.44	13.11	-	13.19	1.7	0.810
5/6/2015(1)	11.38	11.57	12.2	-	11.72	3.66	0.810
5/6/2015(2)	9.72	9.41	9.16	-	9.43	2.96	0.810
5/6/2015(3)	10.16	10.65	8.87	-	9.89	9.28	0.810
5/6/2015(4)	7.18	5.96	6.56	-	6.57	9.27	0.810

8/6/2015(1)	13.4	13.87	13.69	-		13.65	1.72	0.810
8/6/2015(2)	14.78	14.02	14.24	-		14.35	2.71	0.810
8/6/2015(3)	11.54	11.49	12.01	-		11.68	2.69	0.810
8/6/2015(4)	10.56	11.82	11.06	-		11.15	5.69	0.810
9/6/2015(1)	8.98	7.82	9.77	-		8.86	11.06	0.810
9/6/2015(2)	7	7.02	7.02	-		7.01	0.17	0.810
9/6/2015(3)	5.77	5.1	6.35	5.38		5.65	9.58	0.810
9/6/2015(4)	6.16	5.96	7.33	6.13		6.40	9.83	0.810
10/6/2015(1)	9.06	8.95	8.05	-		8.69	6.39	0.810
10/6/2015(2)	7.71	8.7	7.57	-		7.99	7.71	0.810
10/6/2015(3)	9.45	9.04	9.05	-		9.18	2.52	0.810
11/6/2015(1)	6.43	7.63	6.27	-		6.78	10.94	0.810
11/6/2015(2)	8.16	5.99	6.21	-		6.79	17.61	0.810
11/6/2015(3)	6.8	7.11	6.11	-		6.67	7.65	0.810
11/6/2015(4)	5.45	6.08	6.49	-		6.01	8.75	0.810

**Πίνακας 49. Πρωτογενείς μετρήσεις συγκέντρωσης θείου αναφορών 25% w/w HCGO - w/w 75% DIESEL AUTO.**

	Συγκέντρωση θείου (ppm)										Μέση τιμή (ppm)	SD %	d (kg/L)
	M.1	M.2	M.3	M.4	M.5	M.6	M.7	M.8	M.9	M.10			
16/3/2015(4)	436.03	421.83	425.26	441.75	407.71	436.44	427.32	428.33	422.05	420.96	426.77	2.28	0.812
16/3/2015(3)	382.95	378.65	388.57	-	-	-	-	-	-	-	383.39	1.3	0.812
26/3/2015(1)	368.64	359.99	365.43	-	-	-	-	-	-	-	364.69	1.2	0.812
26/3/2015(2)	396.64	387.78	395.49	-	-	-	-	-	-	-	393.30	1.22	0.812
26/3/2015(3)	399.52	410.93	406.44	-	-	-	-	-	-	-	405.63	1.42	0.812
26/3/2015(4)	403.28	397.05	400.07	-	-	-	-	-	-	-	400.14	0.78	0.812
27/4/2015(1)	434.01	428.62	438.43	-	-	-	-	-	-	-	433.69	1.13	0.812
27/4/2015(2)	426.13	429.82	432.34	-	-	-	-	-	-	-	429.43	0.73	0.812
27/4/2015(3)	401.29	407.27	400.63	-	-	-	-	-	-	-	403.06	0.91	0.812
27/4/2015(4)	423.42	414.42	406.37	423.64	-	-	-	-	-	-	416.96	1.98	0.812
12/5/2015(1)	455.63	468.52	459.56	-	-	-	-	-	-	-	461.24	1.43	0.812
12/5/2015(2)	476.23	469.6	479.44	-	-	-	-	-	-	-	475.09	1.06	0.812
12/5/2015(3)	464.93	471.52	453.7	-	-	-	-	-	-	-	463.38	1.95	0.812
12/5/2015(4)	424.02	425.03	441.18	433.93	441.98	428.2	448.94	436.63	-	-	434.99	2.04	0.812
2/6/2015(1)	406.19	405.72	405.86	-	-	-	-	-	-	-	405.92	0.06	0.812
2/6/2015(2)	401.26	408.28	406.21	-	-	-	-	-	-	-	405.25	0.89	0.812
2/6/2015(3)	406.55	397.89	402.38	-	-	-	-	-	-	-	402.27	1.08	0.812
2/6/2015(4)	398.23	402.35	403.28	-	-	-	-	-	-	-	401.29	0.67	0.812
12/6/2015(1)	194.58	195.95	195.02	-	-	-	-	-	-	-	195.18	0.16	0.812
12/6/2015(4)	265.89	261.54	260.71	-	-	-	-	-	-	-	262.71	1.06	0.812
15/6/2015(4)	360.57	360.93	365.58	-	-	-	-	-	-	-	362.36	0.77	0.812
16/6/2015(4)	374.33	370.21	375.71	-	-	-	-	-	-	-	373.42	0.77	0.812

Παρακάτω παρουσιάζονται οι πρωτογενείς μετρήσει συγκέντρωσης θείου για τις αραιωμένες με diesel auto τροφοδοσίες. Η πυκνότητα που αναφέρεται δεν είναι η πυκνότητα του δείγματος αλλά της τροφοδοσίας από την οποία φτιάχτηκε. Άρα ο συντελεστής διόρθωσης δεν εφαρμόζεται στην συγκέντρωση του δείγματος, αλλά στην συγκέντρωση της τροφοδοσίας η οποία υπολογίζεται έμμεσα από την συγκέντρωση του δείγματος όπως φαίνεται στο κομμάτι της επεξεργασίας των μετρήσεων. Το Diesel Auto το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την αρραίωση των τροφοδοσιών είχε συγκέντρωση θείου ίση με 2.21 ppmw.

**Πίνακας 50. Πρωτογενείς μετρήσεις συγκέντρωσης θείου δειγμάτων τροφοδοσιών.**

	<i>Συγκέντρωση θείου (ppm)</i>			<i>Μέση τιμή (ppm)</i>	<i>SD %</i>	<i>d (kg/L)</i>
	<b>M.1</b>	<b>M.2</b>	<b>M.3</b>			
VGOFD10%DA	580.71	579.4	576.73	578.95	0.9	0.806
HCGOVGOFD25%DA	2652.29	2649.01	2642.98	2648.09	0.18	0.844
HCGOVGOFD2.20%DA	2436.24	2422.55	2432.44	2430.41	0.29	0.844
HCGOVGOFD3.25%DA	3056.26	3026.19	2998.94	3027.13	0.95	0.844
HCGOVGOFD4.25%DA	2968.55	2953.71	2994.97	2972.41	0.7	0.844
HCGOVGOFD5.25%DA	3012.57	2979.71	2975.32	2989.20	0.68	0.844
TFD33%DA	3799.51	3812.02	3778.08	3796.54	0.45	0.848
TFD2.25%DA	2897.05	2870.63	2868.87	2878.85	0.55	0.848
TFD3.33%DA	3789.81	3766.85	3793.99	3783.55	0.39	0.848
TFD20%1.33%DA	3604.47	3607.37	3609.17	3607.00	0.07	0.853
TFD20%2.33%DA	3784.56	3735.91	3781.98	3767.48	0.73	0.853
TFD20%3.33%DA	3699.77	3694.91	3697.88	3697.52	0.07	0.853
TFD20%4.33%DA	3635.98	3662.79	3637.83	3645.53	0.41	0.853
VGOUCOFD1.50%DA	2588.54	2568.96	2588.99	2582.16	0.44	0.810
VGOUCOFD2.66%DA	3477.21	3434.47	3455.98	3455.89	0.62	0.810
HCGODAFD50%DA	3910.76	3926.73	3895.9	3911.13	0.39	0.812
HCGODAFD2.33%DA	2545.37	2557.37	2551.06	2551.27	0.24	0.812
HCGODAFD3.33%DA	2561.53	2552.54	2562.11	2558.73	0.21	0.812
HCGODAFD4.50%DA	3798.52	3770.98	3763.89	3777.80	0.48	0.812
HCGODAFD5.50%DA	3842.64	3828.52	3839.94	3837.03	0.2	0.812
HCGODAFD6.50%DA	3951.41	3933.03	3932.15	3938.86	0.28	0.812
HCGODAFD7.50%DA	3867.87	3835.92	3892.3	3865.36	0.73	0.812
HCGODAFD8.50%DA	3901.35	3932.71	3925.32	3919.79	0.42	0.812

## **Πρωτογενείς μετρήσεις ΕΛ.ΠΕ.**

Παρακάτω παρουσιάζονται οι πρωτογενείς μετρήσεις του Χημείου των ΕΛ.ΠΕ. για κάποια από τα προϊόντα των πειραματικών κύκλων μία από τις τροφοδοσίες.

**Πίνακας 51. Ιδιότητες Unconverted Oil.**

<b><i>d</i> 15 °C (kg/L)</b>	0.849
<b><i>C</i><sub>S</sub> (ppmw)</b>	2.8
<b><i>C</i><sub>N</sub> (ppmw)</b>	48
<b><i>HPNAs</i> (mg/L)</b>	100
<b><i>Μονοαρωματικά</i> (% wt)</b>	7.6
<b><i>Διαρωματικά</i> (% wt)</b>	0.6
<b><i>Τριαρωματικά</i> (% wt)</b>	0.9
<b><i>Ολικά αρωματικά</i> (% wt)</b>	9.1

**Πίνακας 52. Αναλύσεις προϊόντων για κάθε πειραματική ημέρα.**

<b><i>Πειραματική ημέρα</i></b>	1-Απρ	2-Απρ	3-Απρ	6-Απρ	7-Απρ	17-Απρ	20-Απρ	21-Απρ	22-Απρ	23-Απρ	27-Απρ
<b><i>Ιξώδες</i> (cst)</b>	3.2	3.3	3.4	3.4	3.5	2.5	3.5	3.3	3.5	3.3	3.3
<b><i>Ποκνότητα</i> (kg/lt)</b>	0.848	0.850	0.852	0.852	0.855	0.856	0.854	0.853	0.855	0.851	0.845
<b><i>Άζωτο</i> (mg/kg)</b>	407	561	647	604	874	814	750	616	811	517	650
<b><i>Αρ. Βρωμίου</i></b>	1.2	1.3	1.5	1.3	1.3	1.6	1.5	1.6	1.7	1.5	1.4
<b><i>Μονοαρωματικά</i> (% wt)</b>	22.6	21.6	23.0	23.1	21.0	23.1	22.4	22.2	22.1	22.7	14.9
<b><i>Διαρωματικά</i> (% wt)</b>	3.6	3.8	5.9	3.0	5.1	5.8	5.1	5.6	4.7	4.3	3.6
<b><i>Τριαρωματικά</i> (% wt)</b>	0.09	0.00	0.63	0.01	0.04	0.72	0.16	0.27	0.00	0.04	0.24

**Πίνακας 53. Αναλύσεις προϊόντων για κάθε πειραματική ημέρα.**

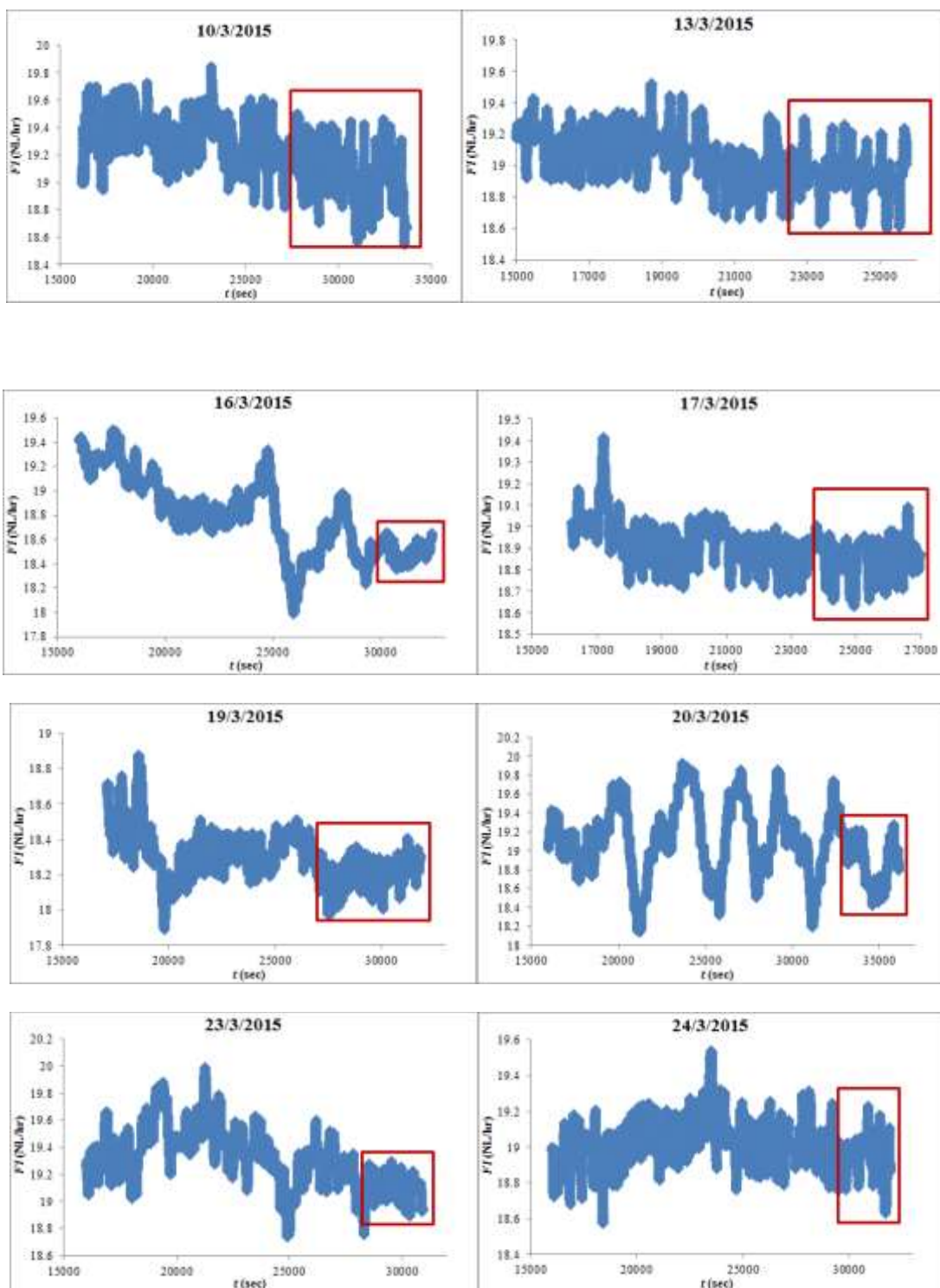
<b><i>Πειραματική ημέρα</i></b>	13-Μαρ	16-Μαρ	17-Μαρ	19-Μαρ	20-Μαρ	24-Μαρ	26-Μαρ	27-Μαρ	31-Μαρ	28-Απρ	29-Απρ
<b><i>Ιξώδες</i> (cst)</b>	2.6	3.3	2.5	2.5	2.4	2.7	3.3	3.3	3.2	5.2	5.1
<b><i>Ποκνότητα</i> (kg/lt)</b>	0.832	0.845	0.831	0.831	0.828	0.833	0.845	0.850	0.850	0.855	0.855
<b><i>Άζωτο</i> (mg/kg)</b>	37	670	23	96	13	26	640	660	565	733	586
<b><i>Αρ. Βρωμίου</i></b>	0.1	1.3	0.2	0.2	0.2	0.1	1.4	1.3	1.3	1.8	1.3
<b><i>Μονοαρωματικά</i> (% wt)</b>	20.9	15.2	19.6	19.5	19.4	21.6	15.1	21.2	22.2	20.7	21.6
<b><i>Διαρωματικά</i> (% wt)</b>	1.8	3.4	2.7	2.5	2.4	1.6	3.3	4.5	4.5	5.0	5.1
<b><i>Τριαρωματικά</i> (% wt)</b>	0.02	0.01	0.15	0.02	0.11	0.05	0.09	0.10	0.10	0.26	0.31

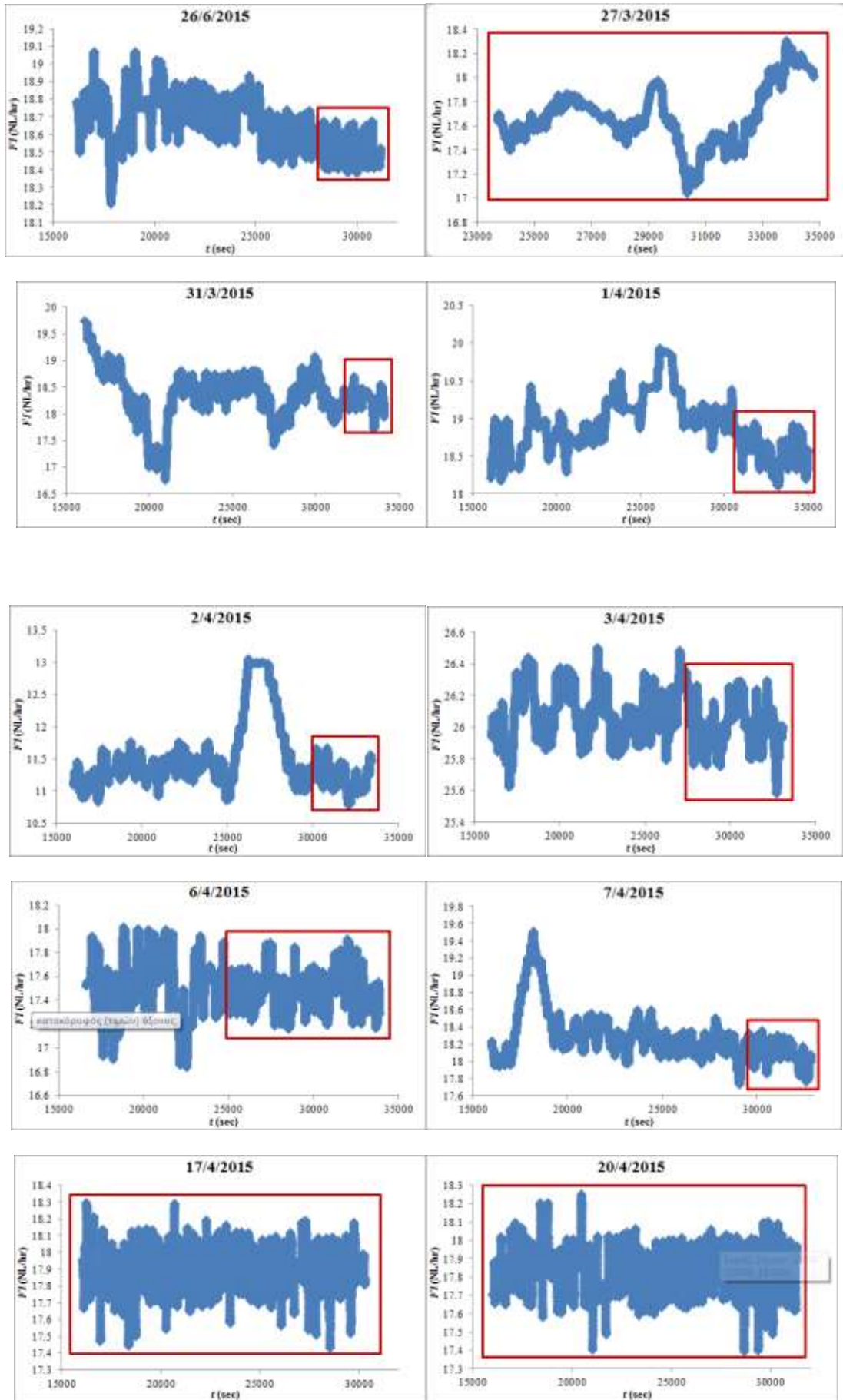
**Πίνακας 54. Αναλύσεις προϊόντων για κάθε πειραματική ημέρα.**

<b><i>Πειραματική ημέρα</i></b>	30-Απρ	4-Μαϊ	5-Μαϊ	6-Μαϊ	7-Μαϊ	8-Μαϊ	11-Μαϊ	12-Μαϊ
<b><i>Ιξώδες</i> (cst)</b>	5.4	5.2	5.0	5.4	5.3	5.3	5.2	4.2
<b><i>Ποκνότητα</i> (kg/lt)</b>	0.858	0.854	0.854	0.857	0.855	0.857	0.855	0.845
<b><i>Άζωτο</i> (mg/kg)</b>	805	590	582	810	765	856	670	649
<b><i>Αρ. Βρωμίου</i></b>	1.7	1.5	1.8	1.7	1.7	2.0	2.0	1.7
<b><i>Μονοαρωματικά</i> (% wt)</b>	20.9	22.3	21.2	21.2	21.0	20.3	21.4	15.1
<b><i>Διαρωματικά</i> (% wt)</b>	5.4	4.4	5.3	5.1	5.0	5.6	5.0	3.8
<b><i>Τριαρωματικά</i> (% wt)</b>	0.33	0.17	0.36	0.32	0.14	0.32	0.28	0.21

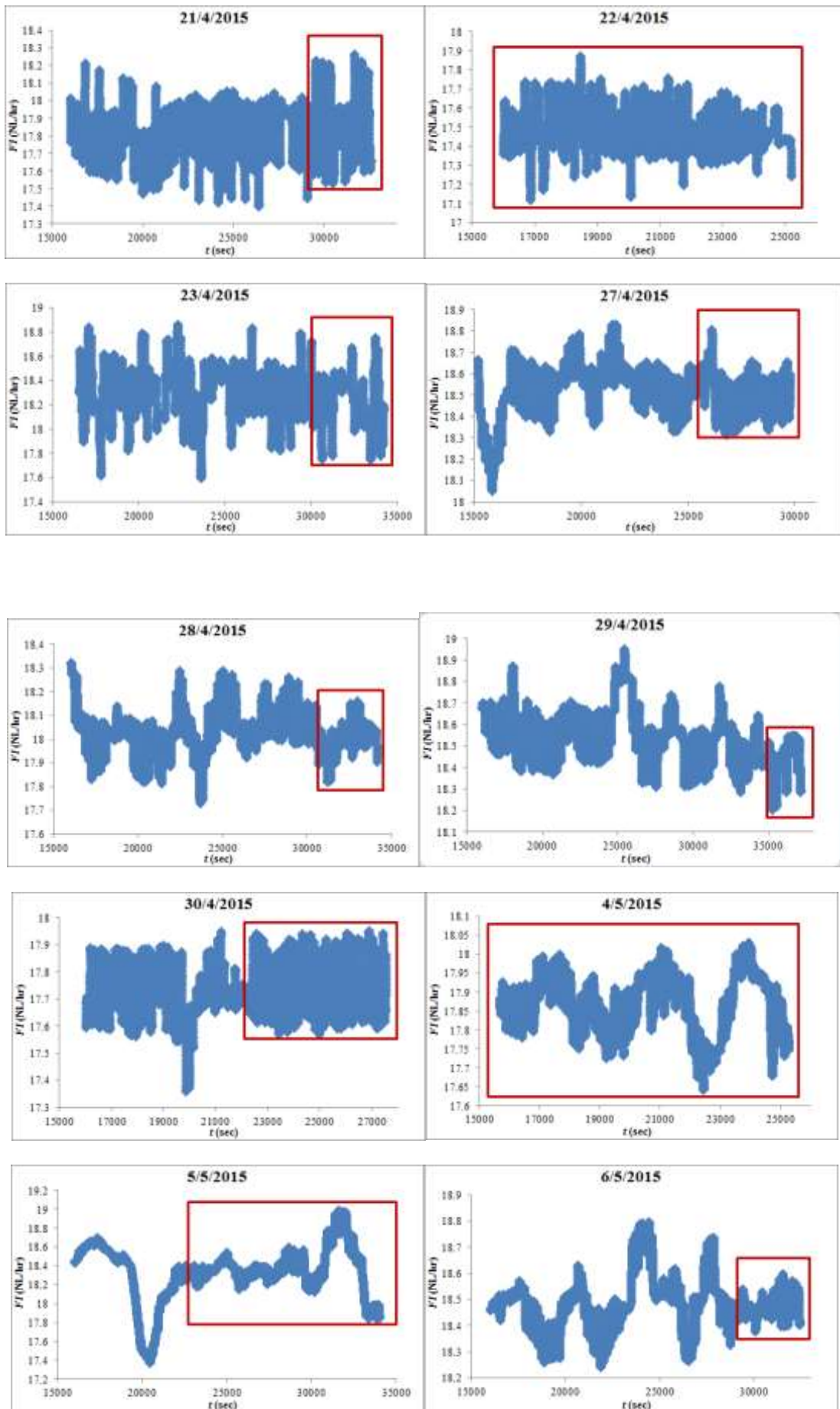
## Παράρτημα Γ

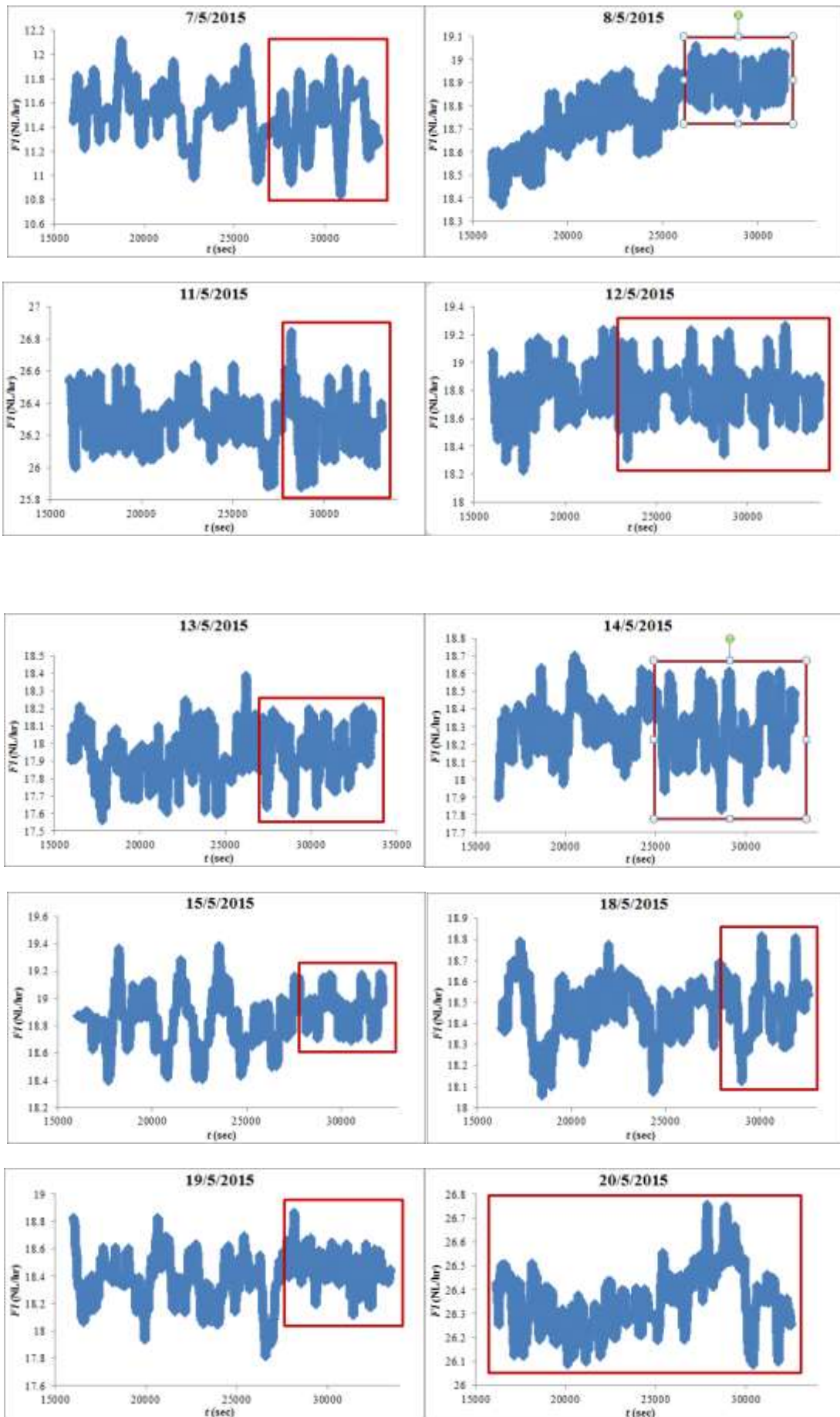
Παρακάτω παρουσιάζεται η ένδειξη του οργάνου FI-1, δηλαδή η παροχή του αερίου στην έξοδο της μονάδας, συναρτήσει με τον χρόνο. Το κόκκινο πλαίσιο υποδηλώνει την περιοχή στην οποία θεωρείται ότι επετεύχθη μόνιμη κατάσταση και από την οποία υπολογίζεται ο μέσος όρος της αέριας παροχής εξόδου για κάθε πειραματική ημέρα.

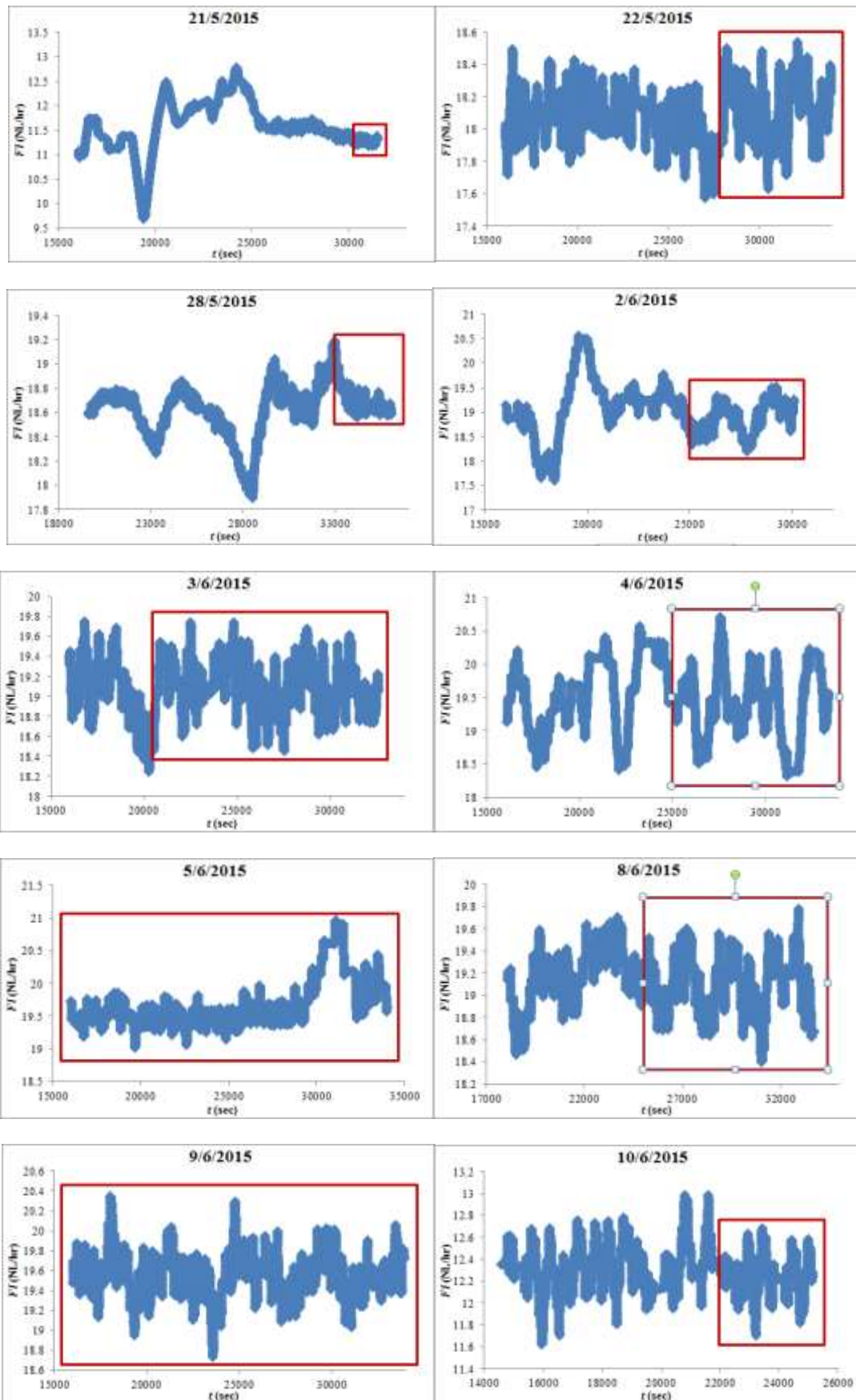


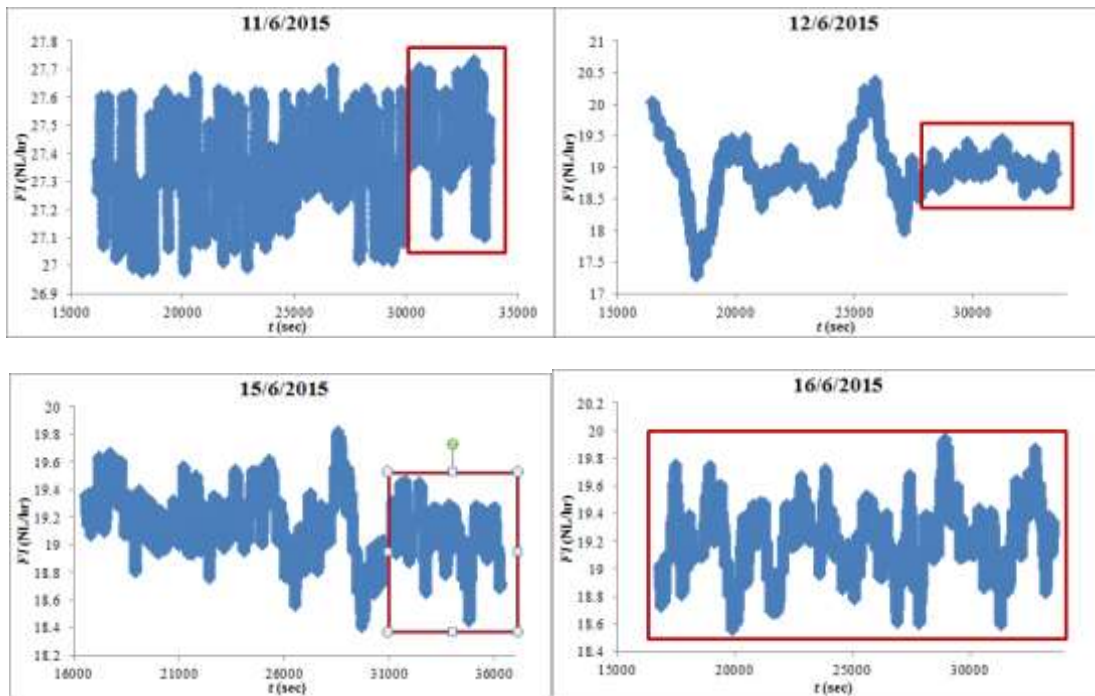












## Παράρτημα Δ

### Κώδικας εύρεσης παραμέτρων κινητικής αποθείωσης

Sub nhcon()

Application.ScreenUpdating = False

Dim pn As Integer

Dim i, j, k, l, hi, tc As Integer

pn = Worksheets(1).Cells(5, 11)

ReDim x0(pn) As Single

ReDim best(pn) As Single

ReDim rv(6, pn) As Single

Dim be, re As Single

For i = 1 To 6

For j = 1 To pn

rv(i, j) = Worksheets(1).Cells(i + 26, j)

Next j

Next i

Εισαγωγή διανύσματος rv. Με βάση το διάνυσμα αυτό θα αλλάξει η αρχική τιμή που θα εισάγεται στην μέθοδο Restarted-Nelder-Mead όπως θα φανεί παρακάτω

For i = 1 To pn

x0(i) = Worksheets(1).Cells(7 + i, 11)

Next i

Εισαγωγή αρχικής εκτίμησης βέλτιστων κινητικών παραμέτρων αποθείωσης

Call RNM(pn, x0)

Κλήση υπορουτίνας Restarted Nelder Mead η οποία έχει ως είσοδο την αρχική εκτίμηση και εάν η μέθοδος είναι επιτυχημένη επιστρέφει ένα διάνυσμα κινητικών παραμέτρων βελτιστοποιημένες ως προς την απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα

For i = 1 To pn

best(i) = x0(i)

Next i

Αρχικά θεωρείται καλύτερη λύση το πρώτο αποτέλεσμα της Restarted Nelder Mead

be = ff(best)

Βέλτιστη τιμή της συνάρτησης ελαχιστοποίησης η οποία είναι η απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα

tc = 0

rjump:

hi = 0

For j = 1 To pn

tc = tc + 1

rjump:

tc = tc + 1

If (tc = 2) Then

MsgBox "p"

MsgBox j

End If

For i = 1 To 6

If (tc = 2) Then

MsgBox "i"

MsgBox i

End If

For k = 1 To pn

If k = j Then

$x0(k) = rv(i, j) * best(k)$

Else

$x0(k) = best(k)$

End If

Αλλαγή της αρχικής τιμής της μεθόδου. Η νέα αρχική τιμή είναι ίση με την προηγούμενη καλύτερη τιμή μόνο που μία από τις παραμέτρους της είναι πολλαπλασιασμένη με κάποιο από τα στοιχεία του διανύσματος rv. Αυτό γίνεται για όλες τις παραμέτρους και για κάθε στοιχείο του διανύσματος rv.

Next k

Call RNM(pn, x0)

re = f(x0)

If (tc = 2) Then

MsgBox be

MsgBox re

End If

If  $re < 0.999 * be$  Then

Εάν η νέα βέλτιστη λύση είναι καλύτερη από την προηγούμενη τουλάχιστον κατά 0.1% τότε θεωρείται αυτή η καλύτερη λύση και οι επαναλήψεις συνεχίζονται

For  $l = 1$  To  $pn$

best( $l$ ) =  $x0(l)$

Next  $l$

$be = ff(best)$

$hi = 1$

GoTo  $rjump$

End If

Next  $i$

If  $hi = 1$  And  $j > 1$  Then

GoTo  $pjump$

End If

Next  $j$

Εάν όλες οι βέλτιστες λύσεις που προέκυψαν από την εφαρμογή της μεθόδου Restarted-Nelder-Mead με αρχική τιμή τα διανύσματα που προέκυψαν από τον πολλαπλασιασμό των στοιχείων του διανύσματος  $rn$  με την προηγούμενη καλύτερη λύση, δεν είναι καλύτερες τουλάχιστον κατά 0.1% τότε θεωρείται αυτή η λύση η καλύτερη και σταματούν οι επαναλήψεις

For  $i = 1$  To  $pn$

Worksheets(3).Cells( $i$ , 1) = best( $i$ )

Next  $i$

Worksheets(3).Cells(1, 2) =  $ff(best)$

End Sub

Function  $f(x)$

Η συνάρτηση  $f$  έχει σαν όρισμα το διάνυσμα των κινητικών παραμέτρων και η τιμή της είναι ίση με την απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα.

Dim en As Integer

en = Worksheets(1).Cells(2, 2)

Dim i, j As Integer

Dim d(7) As Single

ReDim dev(en) As Single

Dim oc1, sum As Single

For i = 1 To en

For j = 1 To 7

d(j) = Worksheets(1).Cells(i + 5, j + 1)

Next j

Εισαγωγή πειραματικών δεδομένων

Call rk(d, x, oc1)

dev(i) = Abs(oc1 - d(6)) / d(6) \* 100

Εφαρμογή της μεθόδου Runge-Kutta για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης θείου προϊόντος σύμφωνα με το μοντέλο και υπολογισμός της απόκλισης του από την αντίστοιχη πειραματική τιμή

Next i

sum = 0

For i = 1 To en

sum = sum + dev(i)

Next i

Υπολογισμός μέσης απόκλισης από τα πειραματικά δεδομένα για όλες τις πειραματικές ημέρες.



f = sum / en

End Function

Sub rk(d, x, oc1)

Dim i As Integer

Dim k(4) As Single

Dim wc As Single

Dim h As Single

Dim hmm As Boolean

Dim cs, ph, phs, fs, fs0, fh0, ftot0, ftot As Single

Dim rhds As Single

Dim gin As Integer

gin = Worksheets(1).Cells(4, 14)

ReDim gc(gin) As Single

For i = 1 To gin

gc(i) = Worksheets(1).Cells(5 + i, 14)

Next i

wc = 40

n = 1000

h = wc / n

fs0 = d(4) / 1000000 \* d(3)

fs = fs0

ftot0 = d(5)

fh0 = gc(1) \* ftot0

Εφαρμογή μεθόδου Runge-Kutta. Η μέθοδος έχει ως είσοδο το διάνυσμα των κινητικών παραμέτρων και τις πειραματικές συνθήκες και ως έξοδο την υπολογισμένη συγκέντρωση θείου προϊόντος

T = d(1)

For i = 1 To n

cs = fs / d(3) \* 1000000

If cs < 0 Then

hmm = True

GoTo jmp

End If

ftot = ftot0

ph = (fh0 - (fs0 - fs) / 32.06 \* 22.42) / ftot \* d(2)

phs = ((fs0 - fs) / 32.06 \* 22.42 + gc(2) \* ftot0) / ftot \* d(2)

Call hds(T, cs, ph, phs, x, rhds)

k(1) = h \* d(7) \* (-rhds)

cs = (fs + k(1) / 2) / d(3) \* 1000000

If cs < 0 Then

hmm = True

GoTo jmp

End If

ftot = ftot0

ph = (fh0 - (fs0 - fs - k(1) / 2) / 32.06 \* 22.42) / ftot \* d(2)

phs = ((fs0 - fs - k(1) / 2) / 32.06 \* 22.42 + gc(2) \* ftot0) / ftot \* d(2)

Call hds(T, cs, ph, phs, x, rhds)

k(2) = h \* d(7) \* (-rhds)

cs = (fs + k(2) / 2) / d(3) \* 1000000

If cs < 0 Then

hmm = True

GoTo jmp

End If

ftot = ftot0

ph = (fh0 - (fs0 - fs - k(2) / 2) / 32.06 \* 22.42) / ftot \* d(2)

phs = ((fs0 - fs - k(2) / 2) / 32.06 \* 22.42 + gc(2) \* ftot0) / ftot \* d(2)

Call hds(T, cs, ph, phs, x, rhds)

k(3) = h \* d(7) \* (-rhds)

cs = (fs + k(3)) / d(3) \* 1000000

If cs < 0 Then

hmm = True

GoTo jmp

End If

ftot = ftot0

ph = (fh0 - (fs0 - fs - k(3)) / 32.06 \* 22.42) / ftot \* d(2)

phs = ((fs0 - fs - k(3)) / 32.06 \* 22.42 + gc(2) \* ftot0) / ftot \* d(2)

Call hds(T, cs, ph, phs, x, rhds)

k(4) = h \* d(7) \* (-rhds)

fs = fs + (k(1) + 2 \* k(2) + 2 \* k(3) + k(4)) / 6

Next i

jmp:

oc1 = fs / d(3) \* 1000000

If hmm = True Then

oc1 = 100 \* d(4)

End If

hmm = False

End Sub

Sub hds(T, cs, ph, phs, x, rhds)

Υπορουτίνα ρυθμού αποθείωσης

rhds = x(1) \* Exp(-x(5) / 8.314 / T) \* ph \* cs ^ x(2) / (1 + x(3) \* ph + x(4) \* phs) \* 0.000001

End Sub

Sub NM(x0, x1, pn, fer)

Μέθοδος Nelder-Mead

ReDim s(pn, pn + 1)

ReDim hlp(pn) As Single

ReDim err(pn + 1) As Single

ReDim c(pn) As Single

ReDim ls(pn) As Single

ReDim ss(pn) As Single

ReDim hs(pn) As Single

ReDim ref(pn), Exp(pn), con(pn), ccon(pn) As Single

Dim fr, fe, fc, fl, fs, fh, fcc, ah, bh As Single

Dim i, j, k As Integer

For i = 1 To pn

For j = 1 To pn + 1

$s(i, j) = x0(i) * Worksheets(1).Cells(17 + i, j)$

Next j

Next i

For i = 1 To pn + 1

For j = 1 To pn

hlp(j) = s(j, i)

Next j

err(i) = f(hlp)

Next i

bh = 100

While bh > 1

Call Sort(err, s, pn)

Call cent(s, pn, c)

fl = err(1)

fs = err(pn)

fh = err(pn + 1)

For i = 1 To pn

ls(i) = s(i, 1)

ss(i) = s(i, pn)

hs(i) = s(i, pn + 1)

Next i

For i = 1 To pn

ref(i) = 2 \* c(i) - hs(i)

Next i

fr = f(ref)

If fl <= fr And fr < fh Then

For i = 1 To pn

s(i, pn + 1) = ref(i)

Next i

err(pn + 1) = fr

GoTo sjmp

End If

If fr < fl Then

For i = 1 To pn

Exp(i) = 2 \* ref(i) - c(i)

Next i

fe = f(Exp)

If fe < fr Then

For i = 1 To pn

$s(i, pn + 1) = \text{Exp}(i)$

Next i

$\text{err}(pn + 1) = fe$

GoTo sjmp

Else

For i = 1 To pn

$s(i, pn + 1) = \text{ref}(i)$

Next i

$\text{err}(pn + 1) = fr$

GoTo sjmp

End If

End If

If  $fr \geq fs$  Then

If  $fs \leq fr$  And  $fr < fh$  Then

For i = 1 To pn

$\text{con}(i) = 0.5 * (c(i) + \text{ref}(i))$

Next i

$fc = f(\text{con})$

If  $fc \leq fr$  Then

For i = 1 To pn

$s(i, pn + 1) = \text{con}(i)$

Next i

err(pn + 1) = fc

GoTo sjmp

End If

Else

For i = 1 To pn

ccon(i) = 0.5 \* (c(i) + hs(i))

Next i

fcc = f(ccon)

If fcc < fh Then

For i = 1 To pn

s(i, pn + 1) = ccon(i)

Next i

err(pn + 1) = fcc

GoTo sjmp

End If

End If

End If

For i = 2 To pn + 1



```
For j = 1 To pn
s(j, i) = 0.5 * (s(j, 1) + s(j, i))
Next j
```

```
Next i
```

```
For i = 2 To pn + 1
```

```
For j = 1 To pn
hlp(j) = s(j, i)
Next j
```

```
err(i) = f(hlp)
```

```
Next i
```

```
sjmp:
```

```
ah = 0
```

```
For i = 1 To pn + 1
```

```
ah = ah + err(i)
```

```
Next i
```

```
ah = ah / (pn + 1)
```

```
bh = 0
```

```
For i = 1 To pn + 1
```

bh = bh + (err(i) - ah) ^ 2

Next i

bh = 100 \* ((bh / (pn + 1)) ^ 0.5) / ah

Wend

For i = 1 To pn

x1(i) = s(i, 1)

Next i

fer = err(1)

End Sub

Sub Sort(err, s, pn)

Βοηθητική υπορουτίνα Nelder-Mead

Dim i, j As Integer

Dim a, b As Single

For i = 1 To pn + 1

For j = i To pn + 1

If err(j) < err(i) Then

a = err(j)

err(j) = err(i)

err(i) = a

For k = 1 To pn

b = s(k, j)

s(k, j) = s(k, i)

$s(k, i) = b$

Next k

End If

Next j

Next i

End Sub

Sub cent(s, pn, c)

Βοηθητική υπορουτίνα Nelder-Mead

Dim i As Integer

For i = 1 To pn

$c(i) = 0$

Next i

For i = 1 To pn

For j = 1 To pn

$c(i) = c(i) + s(i, j)$

Next j

$c(i) = c(i) / pn$

Next i

End Sub

Function ff(x)

Η συνάρτηση ff είναι ίδια με την συνάρτηση f με την  
διαφορά ότι κάνει και εξαγωγή των υπολογισμένων  
συγκεντρώσεων εξόδου

```

Dim en As Integer
en = Worksheets(1).Cells(2, 2)
Dim i, j As Integer
Dim d(7) As Single
ReDim dev(en) As Single
Dim oc1, sum As Single

For i = 1 To en

For j = 1 To 7
d(j) = Worksheets(1).Cells(i + 5, j + 1)
Next j

Call rk(d, x, oc1)

dev(i) = Abs(oc1 - d(6)) / d(6) * 100
Worksheets(1).Cells(i + 5, 9) = oc1

Next i

sum = 0
For i = 1 To en
sum = sum + dev(i)

```

Next i

ff = sum / en

End Function

Sub RNM(pn, x0)

Μέθοδος Restartd-Nelder-Mead

ReDim x1(pn) As Single

Dim fer, ch, dh As Single

dh = 100000

ch = 100000

While ch > 0.001

Call NM(x0, x1, pn, fer)

Επανάληψη της μεθόδου Nelder-Mead μέχρι η νέα λύση να μην διαφέρει περισσότερο από 0.1% σε σχέση με την προηγούμενη

If fer < dh Then

For i = 1 To pn

x0(i) = x1(i)

Next i

End If

ch = (dh - fer) / dh

Υπολογισμός απόκλισης από την αρχική τιμή

dh = fer

Ορισμός νέας τιμής ως αρχική τιμή

Wend

```

'For i = 1 To pn
'Worksheets(3).Cells(i, 1) = x0(i)
'Next i
'Worksheets(3).Cells(1, 2) = ff(x0)

```

Εξαγωγή τελικού διανύσματος παραμέτρων κινητικής αποθείωσης και αντίστοιχων συγκεντρώσεων προϊόντων για κάθε πειραματική ημέρα

```
End Sub
```

## Κώδικας εύρεσης παραμέτρων κινητικής υδρογόνωσης

```
Sub hcon()
```

```
Application.ScreenUpdating = False
```

```
Dim pn As Integer
```

```
Dim hdsbn As Integer
```

```
Dim i, j, k, l, hi, tc As Integer
```

```
pn = Worksheets(5).Cells(5, 12)
```

```
ReDim x0(pn) As Single
```

```
ReDim best(pn) As Single
```

```
ReDim rv(6, pn) As Single
```

```
Dim be, re As Single
```

```
For i = 1 To 6
```

```
For j = 1 To pn
```

```
rv(i, j) = Worksheets(5).Cells(i + 26, j)
```

```
Next j
```

```
Next i
```

Εισαγωγή διανύσματος rv. Με βάση το διάνυσμα αυτό θα αλλάξει η αρχική τιμή που θα εισάγεται στην μέθοδο Restarted-Nelder-Mead όπως θα φανεί παρακάτω

```
For i = 1 To pn
```

```
x0(i) = Worksheets(5).Cells(13 + i, 12)
```

```
Next i
```

Εισαγωγή αρχικής εκτίμησης βέλτιστων κινητικών παραμέτρων υδρογόνωσης

Call RNM(pn, x0)

For i = 1 To pn

best(i) = x0(i)

Next i

Αρχικά θεωρείται καλύτερη λύση το πρώτο αποτέλεσμα της Restarted  
Nelder Mead

be = ff(best)

Βέλτιστη τιμή της συνάρτησης ελαχιστοποίησης η οποία είναι η  
απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα

tc = 0

rjump:

hi = 0

For j = 1 To pn

tc = tc + 1

rjump:

tc = tc + 1

If (tc = 2) Then

MsgBox "p"

MsgBox j

End If

For i = 1 To 6

If (tc = 2) Then

MsgBox "i"

MsgBox i

End If

For k = 1 To pn

If k = j Then

x0(k) = rv(i, j) \* best(k)

Else

x0(k) = best(k)

End If

Αλλαγή της αρχικής τιμής της μεθόδου. Η νέα αρχική τιμή είναι ίση με την προηγούμενη καλύτερη τιμή μόνο που μία από τις παραμέτρους της είναι πολλαπλασιασμένη με κάποιο από τα στοιχεία του διανύσματος rv. Αυτό γίνεται για όλες τις παραμέτρους και για κάθε στοιχείο του διανύσματος rv.

Next k

Call RNM(pn, x0)

re = f(x0)

If (tc = 2) Then

MsgBox be

MsgBox re

End If

If re < 0.999 \* be Then

Εάν η νέα βέλτιστη λύση είναι καλύτερη από την προηγούμενη τουλάχιστον κατά 0.1% τότε θεωρείται αυτή η καλύτερη λύση και οι επαναλήψεις συνεχίζονται

For l = 1 To pn

best(l) = x0(l)

Next l

be = ff(best)

hi = 1

GoTo rjmp

End If



Next i

If  $h_i = 1$  And  $j > 1$  Then

GoTo pjmp

End If

Next j

For i = 1 To pn

Worksheets(6).Cells(i, 1) = best(i)

Next i

Worksheets(6).Cells(1, 2) = ff(best)

Εάν όλες οι βέλτιστες λύσεις που προέκυψαν από την εφαρμογή της μεθόδου Restarted-Nelder-Mead με αρχική τιμή τα διανύσματα που προέκυψαν από τον πολλαπλασιασμό των στοιχείων του διανύσματος  $rv$  με την προηγούμενη καλύτερη λύση, δεν είναι καλύτερες τουλάχιστον κατά 0.1% τότε θεωρείται αυτή η λύση η καλύτερη και σταματούν οι επαναλήψεις

End Sub

Function f(x)

Η συνάρτηση  $f$  έχει σαν όρισμα το διάνυσμα των κινητικών παραμέτρων και η τιμή της είναι ίση με την απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα.

Dim en As Integer

en = Worksheets(5).Cells(2, 2)

Dim i, j As Integer

Dim d(9) As Single

ReDim dev(en) As Single

Dim oc1, sum As Single

For i = 1 To en

For j = 1 To 8

d(j) = Worksheets(5).Cells(i + 5, j + 1)

Next j

Εισαγωγή πειραματικών δεδομένων

Call rk(d, x, oc1)

dev(i) = Abs(oc1 - d(8)) / d(8) \* 100

Εφαρμογή της μεθόδου Runge-Kutta για τον υπολογισμό της κατανάλωσης υδρογόνου σύμφωνα με το μοντέλο και υπολογισμός της απόκλισής του από την αντίστοιχη πειραματική τιμή

Next i

sum = 0

For i = 1 To en

sum = sum + dev(i)

Next i

f = sum / en

Υπολογισμός μέσης απόκλισης από τα πειραματικά δεδομένα για όλες τις πειραματικές ημέρες.

End Function

Sub rk(d, x, oc1)

Dim i As Integer

Dim k(4, 2) As Single

Dim wc As Single

Dim h As Single

Εφαρμογή μεθόδου Runge-Kutta. Η μέθοδος έχει ως είσοδο το διάνυσμα των κινητικών παραμέτρων και τις πειραματικές συνθήκες και ως έξοδο την υπολογισμένη κατανάλωση υδρογόνου

```

Dim hmm As Boolean
Dim cs, ph, phs, fs, fs0, fh0, ftot0, ftot, fh, hcon As Single
Dim rhds, rhcon As Single
Dim gin As Integer
gin = Worksheets(5).Cells(4, 15)
ReDim gc(gin) As Single
hdspn = Worksheets(5).Cells(4, 12)
ReDim hdsx(hdspn) As Single

For i = 1 To hdspn
hdsx(i) = Worksheets(5).Cells(7 + i, 12)
Next i

For i = 1 To gin
gc(i) = Worksheets(5).Cells(5 + i, 15)
Next i

wc = 40
n = 1000
h = wc / n
fs0 = d(4) / 1000000 * d(3)
fs = fs0
ftot0 = d(5)
fh0 = gc(1) * ftot0
fh = fh0
T = d(1)

For i = 1 To n

cs = fs / d(3) * 1000000
ftot = fh + (fs0 - fs) / 32.06 * 22.42

```

$$ph = fh / ftot * d(2)$$

$$phs = ((fs0 - fs) / 32.06 * 22.42 + gc(2) * ftot0) / ftot * d(2)$$

$$hcon = (fh0 - fh) / d(3) * 1000$$

If hcon < 0 Then

hmm = True

GoTo jmp

End If

Call hds(T, cs, ph, phs, hdsx, rhds)

Call hcn(T, ph, phs, hcon, rhcon, x)

$$k(1, 1) = h * d(7) * (-rhds)$$

$$k(1, 2) = h * (-rhcon)$$

$$cs = (fs + k(1, 1) / 2) / d(3) * 1000000$$

$$ftot = fh + k(1, 2) / 2 + (fs0 - fs - k(1, 1) / 2) / 32.06 * 22.42$$

$$ph = (fh + k(1, 2) / 2) / ftot * d(2)$$

$$phs = ((fs0 - fs - k(1, 1) / 2) / 32.06 * 22.42 + gc(2) * ftot0) / ftot * d(2)$$

If hcon < 0 Then

hmm = True

GoTo jmp

End If

Call hds(T, cs, ph, phs, hdsx, rhds)

Call hcn(T, ph, phs, hcon, rhcon, x)

$$k(2, 1) = h * d(7) * (-rhds)$$

$$k(2, 2) = h * (-rhcon)$$

$$cs = (fs + k(2, 1) / 2) / d(3) * 1000000$$

```

ftot = fh + k(2, 2) / 2 + (fs0 - fs - k(2, 1) / 2) / 32.06 * 22.42
ph = (fh + k(2, 2) / 2) / ftot * d(2)
phs = ((fs0 - fs - k(2, 1) / 2) / 32.06 * 22.42 + gc(2) * ftot0) / ftot * d(2)

```

```

If hcon < 0 Then

```

```

hmm = True

```

```

GoTo jmp

```

```

End If

```

```

Call hds(T, cs, ph, phs, hdsx, rhds)

```

```

Call hcn(T, ph, phs, hcon, rhcon, x)

```

```

k(3, 1) = h * d(7) * (-rhds)

```

```

k(3, 2) = h * (-rhcon)

```

```

cs = (fs + k(3, 1)) / d(3) * 1000000

```

```

ftot = fh + k(3, 2) + (fs0 - fs - k(3, 1)) / 32.06 * 22.42

```

```

ph = (fh + k(3, 2)) / ftot * d(2)

```

```

phs = ((fs0 - fs - k(3, 1)) / 32.06 * 22.42 + gc(2) * ftot0) / ftot * d(2)

```

```

If hcon < 0 Then

```

```

hmm = True

```

```

GoTo jmp

```

```

End If

```

```

Call hds(T, cs, ph, phs, hdsx, rhds)

```

```

Call hcn(T, ph, phs, hcon, rhcon, x)

```

```

k(4, 1) = h * d(7) * (-rhds)

```

```

k(4, 2) = h * (-rhcon)

```

```

fs = fs + (k(1, 1) + 2 * k(2, 1) + 2 * k(3, 1) + k(4, 1)) / 6

```

```

fh = fh + (k(1, 2) + 2 * k(2, 2) + 2 * k(3, 2) + k(4, 2)) / 6

```

Next i

jmp:

oc1 = (fh0 - fh) / d(3) \* 1000

If hmm = True Then

oc1 = 100 \* d(8)

End If

hmm = False

End Sub

Sub hds(T, cs, ph, phs, hdsx, rhds)

Υπορουτίνα ρυθμού αποθείωσης

rhds = hdsx(1) \* Exp(-hdsx(5) / 8.314 / T) \* ph \* cs ^ hdsx(2) / (1 + hdsx(3) \* ph + hdsx(4) \* phs) \* 0.000001

End Sub

Sub hcn(T, ph, phs, hcon, rhcon, x)

Υπορουτίνα ρυθμού κατανάλωσης υδρογόνου

rhcon = x(1) \* Exp(-0 / 8.314 / T) \* ph \* (x(2) - hcon) ^ 2 / (1 + 0 \* phs) \* 0.001

End Sub

Sub NM(x0, x1, pn, fer)

Μέθοδος Nelder-Mead

ReDim s(pn, pn + 1)

ReDim hlp(pn) As Single

ReDim err(pn + 1) As Single

```
ReDim c(pn) As Single
ReDim ls(pn) As Single
ReDim ss(pn) As Single
ReDim hs(pn) As Single
ReDim ref(pn), Exp(pn), con(pn), ccon(pn) As Single
Dim fr, fe, fc, fl, fs, fh, fcc, ah, bh As Single
Dim i, j, k As Integer
```

```
For i = 1 To pn
```

```
For j = 1 To pn + 1
```

```
s(i, j) = x0(i) * Worksheets(5).Cells(17 + i, j)
```

```
Next j
```

```
Next i
```

```
For i = 1 To pn + 1
```

```
For j = 1 To pn
```

```
hlp(j) = s(j, i)
```

```
Next j
```

```
err(i) = f(hlp)
```

```
Next i
```

```
bh = 100
```

```
While bh > 1
```

Call Sort(err, s, pn)

Call cent(s, pn, c)

fl = err(1)

fs = err(pn)

fh = err(pn + 1)

For i = 1 To pn

ls(i) = s(i, 1)

ss(i) = s(i, pn)

hs(i) = s(i, pn + 1)

Next i

For i = 1 To pn

ref(i) = 2 \* c(i) - hs(i)

Next i

fr = f(ref)

If fl <= fr And fr < fh Then

For i = 1 To pn

s(i, pn + 1) = ref(i)

Next i

err(pn + 1) = fr

GoTo sjmp

End If



If  $fr < fl$  Then

For  $i = 1$  To  $pn$

$Exp(i) = 2 * ref(i) - c(i)$

Next  $i$

$fe = f(Exp)$

If  $fe < fr$  Then

For  $i = 1$  To  $pn$

$s(i, pn + 1) = Exp(i)$

Next  $i$

$err(pn + 1) = fe$

GoTo  $sjmp$

Else

For  $i = 1$  To  $pn$

$s(i, pn + 1) = ref(i)$

Next  $i$

$err(pn + 1) = fr$

GoTo  $sjmp$

End If

End If

If  $fr \geq fs$  Then

If  $fs \leq fr$  And  $fr < fh$  Then

```
For i = 1 To pn  
con(i) = 0.5 * (c(i) + ref(i))  
Next i
```

```
fc = f(con)
```

```
If fc <= fr Then
```

```
For i = 1 To pn  
s(i, pn + 1) = con(i)  
Next i  
err(pn + 1) = fc  
GoTo sjmp
```

```
End If
```

```
Else
```

```
For i = 1 To pn  
ccon(i) = 0.5 * (c(i) + hs(i))  
Next i
```

```
fcc = f(ccon)
```

```
If fcc < fh Then
```

```
For i = 1 To pn  
s(i, pn + 1) = ccon(i)  
Next i
```

err(pn + 1) = fcc

GoTo sjmp

End If

End If

End If

For i = 2 To pn + 1

For j = 1 To pn

s(j, i) = 0.5 \* (s(j, 1) + s(j, i))

Next j

Next i

For i = 2 To pn + 1

For j = 1 To pn

hlp(j) = s(j, i)

Next j

err(i) = f(hlp)

Next i

sjmp:

ah = 0

For i = 1 To pn + 1

ah = ah + err(i)

Next i

ah = ah / (pn + 1)

bh = 0

For i = 1 To pn + 1

bh = bh + (err(i) - ah) ^ 2

Next i

bh = 100 \* ((bh / (pn + 1)) ^ 0.5) / ah

Wend

For i = 1 To pn

x1(i) = s(i, 1)

Next i

fer = err(1)

End Sub

Sub Sort(err, s, pn)

Dim i, j As Integer

Dim a, b As Single

For i = 1 To pn + 1

Βοηθητική υπορουτίνα Nelder-Mead
----------------------------------

For j = i To pn + 1

If err(j) < err(i) Then

a = err(j)

err(j) = err(i)

err(i) = a

For k = 1 To pn

b = s(k, j)

s(k, j) = s(k, i)

s(k, i) = b

Next k

End If

Next j

Next i

End Sub

Sub cent(s, pn, c)

Dim i As Integer

Βοηθητική υπορουτίνα Nelder-Mead
----------------------------------

For i = 1 To pn

c(i) = 0

Next i

For i = 1 To pn

For j = 1 To pn

$c(i) = c(i) + s(i, j)$

Next j

$c(i) = c(i) / pn$

Next i

End Sub

Function ff(x)

Η συνάρτηση ff είναι ίδια με την συνάρτηση f με την  
διαφορά ότι κάνει και εξαγωγή των υπολογισμένων  
καταναλώσεων υδρογόνου

Dim en As Integer

en = Worksheets(5).Cells(2, 2)

Dim i, j As Integer

Dim d(8) As Single

ReDim dev(en) As Single

Dim oc1, sum As Single

For i = 1 To en

For j = 1 To 8

d(j) = Worksheets(5).Cells(i + 5, j + 1)

Next j

Call rk(d, x, oc1)

```
dev(i) = Abs(oc1 - d(8)) / d(8) * 100
```

```
Worksheets(5).Cells(i + 5, 10) = oc1
```

```
Next i
```

```
sum = 0
```

```
For i = 1 To en
```

```
sum = sum + dev(i)
```

```
Next i
```

```
ff = sum / en
```

```
End Function
```

```
Sub RNM(pn, x0)
```

```
ReDim x1(pn) As Single
```

```
Dim fer, ch, dh As Single
```

```
dh = 100000
```

```
ch = 100000
```

```
While ch > 0.001
```

```
Call NM(x0, x1, pn, fer)
```

```
If fer < dh Then
```

```
For i = 1 To pn
```

```
x0(i) = x1(i)
```

```
Next i
```

End If

ch = (dh - fer) / dh

Υπολογισμός απόκλισης από την αρχική τιμή

dh = fer

Ορισμός νέας τιμής ως αρχική τιμή

Wend

'For i = 1 To pn

'Worksheets(3).Cells(i, 1) = x0(i)

'Next i

'Worksheets(3).Cells(1, 2) = ff(x0)

Εξαγωγή τελικού διανύσματος παραμέτρων κινητικής υδρογόνωσης και αντίστοιχων καταναλώσεων υδρογόνου για κάθε πειραματική ημέρα

End Sub