



Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας
Κατάλυση και Προστασία του Περιβάλλοντος

Πτυχιακή / Διπλωματική Εργασία

Υδρογονοεπεξεργασία: Μια ομάδα σημαντικών καταλυτικών
διεργασιών για την παραγωγή καυσίμων

Ειρήνη Τσερανίδου

Επιβλέπων καθηγητής: Βάκρος Ιωάννης

Συν-Επιβλέπων Καθηγητής: Κονσολάκης Μιχαήλ

Πάτρα, Σεπτέμβριος 2024

Η παρούσα εργασία αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία του/της φοιτητή/φοιτήτριας («συγγραφέας/δημιουργός») που την εκπόνησε. Στο πλαίσιο της πολιτικής ανοικτής πρόσβασης ο συγγραφέας/δημιουργός εκχωρεί στο ΕΑΠ, μη αποκλειστική άδεια χρήσης του δικαιώματος αναπαραγωγής, προσαρμογής, δημόσιου δανεισμού, παρουσίασης στο κοινό και ψηφιακής διάχυσής τους διεθνώς, σε ηλεκτρονική μορφή και σε οποιοδήποτε μέσο, για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, άνευ ανταλλάγματος και για όλο το χρόνο διάρκειας των δικαιωμάτων πνευματικής ιδιοκτησίας. Η ανοικτή πρόσβαση στο πλήρες κείμενο για μελέτη και ανάγνωση δεν σημαίνει καθ' οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων διανοητικής ιδιοκτησίας του συγγραφέα/δημιουργού ούτε επιτρέπει την αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, αντιγραφή, αποθήκευση, πώληση, εμπορική χρήση, μετάδοση, διανομή, έκδοση, εκτέλεση, «μεταφόρτωση» (downloading), «ανάρτηση» (uploading), μετάφραση, τροποποίηση με οποιονδήποτε τρόπο, τμηματικά ή περιληπτικά της εργασίας, χωρίς τη ρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση του συγγραφέα/δημιουργού. Ο συγγραφέας/δημιουργός διατηρεί το σύνολο των ηθικών και περιουσιακών του δικαιωμάτων.



Ειρήνη Τσερανίδου

Επιτροπή Επίβλεψης Πτυχιακής / Διπλωματικής Εργασίας

Επιβλέπων Καθηγητής:

Συν-Επιβλέπων Καθηγητής:

Βάκρος Ιωάννης

Κονσολάκης Μιχαήλ

Πάτρα, Σεπτέμβριος 2024

Περίληψη

Στη διπλωματική εργασία εξετάζεται η σημασία της υδρογονοεπεξεργασίας στη βιομηχανία πετρελαίου. Η εργασία εστιάζει στη χρήση καταλυτών για τη βελτίωση της ποιότητας των καυσίμων μειώνοντας το περιεχόμενο των ανεπιθύμητων συστατικών, όπως του θείου και του αζώτου.

Μελετώντας την απενεργοποίηση καταλυτών λόγω δηλητηρίων, εναπόθεσης κωκ και μετάλλων, η εργασία αναδεικνύει τη σημασία της ανίχνευσης και αντιμετώπισης των δηλητηρίων που επηρεάζουν την απόδοση των καταλυτών.

Τα βιοκαύσιμα αναδεικνύονται ως μια υποσχόμενη εναλλακτική λύση στη μείωση της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα και στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου.

Τα αποτελέσματα της έρευνας αποκαλύπτουν τη σημασία της σωστής διαχείρισης των δηλητηρίων με την επιλογή του κατάλληλου καταλύτη και των κατάλληλων αντιδραστήρων στην υδρογονοεπεξεργασία για τη διατήρηση της αποτελεσματικότητας των καταλυτών. Τα ευρήματα αυτά ανοίγουν νέους ορίζοντες για τη βελτίωση της υδρογονοεπεξεργασίας στη βιομηχανία.

Λέξεις – Κλειδιά

Υδρογονοεπεξεργασία, Υδρογονοπυρόλυση, Καταλύτες, Αντιδραστήρες, Βιοκαύσιμα.

Abstract

The thesis examines the importance of hydroprocessing in the petroleum industry. The work focuses on the use of catalysts to improve fuel quality by reducing the content of undesirable components such as sulfur and nitrogen.

By studying catalyst deactivation due to poisons, coke deposition and metals, the work highlights the importance of detecting and addressing poisons that affect catalyst performance.

Biofuels are emerging as a promising alternative to reducing dependence on fossil fuels and reducing greenhouse gas emissions.

The research results reveal the importance of properly managing poisons by choosing the right catalyst and reactors in hydroprocessing to maintain catalyst effectiveness. These findings open new horizons for the improvement of hydroprocessing in industry.

Keywords

Hydroprocessing, Hydrocracking, Catalysts, Reactors, Biofuels.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	i
Abstract	ii
Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων	v
Κατάλογος Πινάκων	vi
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1. ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ	4
1.1 Σύντομη Ιστορική Αναδρομή	6
1.2 Λειτουργία Διυλιστηρίου.....	9
2. ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	11
3. ΥΔΡΟΓΟΝΟΑΠΟΘΕΙΩΣΗ (HDS)	17
4. ΥΔΡΟΓΟΝΟΑΠΟΝΙΤΡΟΠΟΙΗΣΗ (HDN).....	20
5. ΥΔΡΟΓΟΝΟΑΠΟΞΥΓΟΝΩΣΗ (HDO).....	21
6. ΚΟΡΕΣΜΟΣ ΟΛΕΦΙΝΩΝ.....	22
7. ΥΔΡΟΓΟΝΟΑΠΑΡΩΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ (HDA).....	23
8. ΥΔΡΟΓΟΝΟΑΠΟΜΕΤΑΛΛΩΣΗ (HDM)	24
9. ΥΔΡΟΓΟΝΟΑΠΟΑΛΟΓΟΝΟΠΟΙΗΣΗ	25
10. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΠΥΡΟΛΥΣΗΣ (HC)	26
10.1 Διαδικασία	26
10.2 Συνθήκες.....	27
10.2.1 Θερμοκρασία καταλυτικής κλίνης.....	27
10.2.2 Συνολική πίεση και Μερική πίεση υδρογόνου (καθαρότητα υδρογόνου)	28
10.2.3 Ρυθμός ανακύκλωσης αερίου	29
10.2.4 LHSV (Ρυθμός φρέσκιας τροφοδοσίας)	29
10.2.5 Ποιότητα τροφοδοσίας	29
10.3 Καταλύτες.....	30
10.3.1 Ενεργοποίηση καταλύτη	33
11. ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	35

11.1 Μεταλλικοί καταλύτες χωρίς υπόστρωμα.....	36
11.2 Καταλύτες με υπόστρωμα ευγενών μετάλλων	37
11.3 Καταλύτες με υπόστρωμα μετάλλων μετάπτωσης	37
11.3.1 Καταλύτης CoMo.....	38
11.3.2 Καταλύτης NiW	39
11.3.3 Καταλύτης NiMo.....	40
11.4 Υλικά ως καταλυτικοί φορείς	41
11.5 Σύνθεση Καταλυτών Υδρογονοεπεξεργασίας	43
11.6 Ιδιότητες των Καταλυτών Υδρογονοεπεξεργασίας	43
11.7 Μορφές Καταλυτών Υδρογονοεπεξεργασίας	44
12. ΑΠΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ	45
12.1 Απενεργοποίηση λόγω δηλητηρίων	45
12.2 Απενεργοποίηση λόγω κωκ	47
12.3 Απενεργοποίηση λόγω εναπόθεσης μετάλλων.....	50
12.4 Απενεργοποίηση λόγω αλλαγής στην δομή του καταλύτη	52
13. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	54
13.1 FBR	54
13.2 MBR.....	62
13.3 EBR.....	64
13.4 SPR.....	66
14. ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ	68
14.1 Διεργασίες για την μετατροπή της βιομάζας σε βιοκαύσιμα.....	69
14.2 Χρήσεις των Βιοκαυσίμων	72
14.3 Ιδιότητες των Βιοκαυσίμων	72
14.4 Υδρογονοεπεξεργασία στα Βιοκαύσιμα.....	77
14.5 Φοινικέλαιο ως τροφοδοσία για παραγωγή βιοκαυσίμων.....	78
ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ.....	82
Βιβλιογραφία	85

Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων

Εικόνα 1: Δύλιση ακατέργαστου πετρελαίου.	4
Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση της διάχυσης των μορίων μέσα στους μακροπόρους (αριστερά), μεσοπόρους (κεντρικά), μικροπόρους (δεξιά) ενός ζεόλιθου.	32
Εικόνα 3: Εικόνα που δείχνει τη μείωση του μήκους της διαδρομής διάχυσης σε ιεραρχικούς ζεόλιθους.	33
Εικόνα 4: Μορφές καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας.	44
Εικόνα 5: Οδός αντίδρασης για την υδροθερμική υγροποίηση της κυτταρίνης.	71
Εικόνα 6: Οδός αντίδρασης για την διαδικασία αστραπιαίας πυρόλυσης (flash) της βιομάζας.	71
Σχήμα 1: Διάγραμμα ροής ενός τυπικού διυλιστηρίου. Δίνεται έμφαση στις μονάδες υδρογονοεπεξεργασίας.	11
Σχήμα 2: Τα βασικά στοιχεία της διαδικασίας υδρογονοεπεξεργασίας.	13
Σχήμα 3: Διαδικασία υδρογονοεπεξεργασίας νάφθας.	14
Σχήμα 4: Αντιδράσεις υδρογονόλυσης κατά τη διαδικασία υδρογονοεπεξεργασίας.	15
Σχήμα 5: Οδοί αντίδρασης του διβενζοθειφαίνιου HDS.	19
Σχήμα 6: Υδρογονοαποξυγόνωση ή Αφαίρεση Οξυγόνου.	21
Σχήμα 7: Αντιδράσεις Κορεσμού Ολεφινών.	22
Σχήμα 8: Κορεσμός Αρωματικών.	23
Σχήμα 9: Αφαίρεση αλογονιδίων ή Υδρογονοαλογονοποίηση.	25
Σχήμα 10: Δραστικότητα–Χρόνος (α) αναστρέψιμη, (b) ημιαναστρέψιμη, (c) μη αναστρέψιμη δηλητηρίαση.	45
Σχήμα 11: Η επίδραση της εναπόθεσης μετάλλων και κωκ στην ηλικία του καταλύτη.	52
Σχήμα 12: Αναπαράσταση του καθεστώτος τριπλής ροής σε έναν αντιδραστήρα υδρογονοεπεξεργασίας.	55
Σχήμα 13: Προφίλ συγκεντρώσεων σε αντιδραστήρα TBR.	56
Σχήμα 14: Αναπαράσταση των διαδικασιών υγρής καταστολής. (a) Πολλαπλή τροφοδοσία. (b) Ανακύκλωση προϊόντος.	59
Σχήμα 15: Το εσωτερικό του αντιδραστήρα υδρογονοεπεξεργασίας.	60
Σχήμα 16: Παράμετροι σχεδίασης δίσκου διανομέα. (a) Επίδραση της απόστασης των δίσκων στην κατανομή του υγρού. (b) Σύγκριση της απόστασης των δίσκων. (c) Μοτίβο εκκένωσης πολλών σχεδίων δίσκων.	62
Σχήμα 17: Αντιδραστήρας αντικατάστασης καταλύτη.	63
Σχήμα 18: Αντιδραστήρας τριπλής φάσης (αέριο/υγρό/στερεό).	65
Σχήμα 19: Αντιδραστήρας υδρογονοεπεξεργασίας φάσης ιλύος.	67
Σχήμα 20: Απόδοση παραγωγής φοινικέλαιου σε σύγκριση με άλλα έλαια λαχανικών.	79

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Ιστορική Αναδρομή.....	6
Πίνακας 2: Αντιδράσεις Υδρογονοαποθείωσης των κυριότερων τύπων θειούχων ενώσεων..	18
Πίνακας 3: Σύνθεση του διλειτουργικού καταλύτη για την διαδικασία υδρογονοπυρόλυσης.....	31
Πίνακας 4: Συνήθεις χρησιμοποιούμενοι καταλύτες και η εκλεκτικότητά τους.....	36
Πίνακας 5: Σύνοψη ορισμένων μελετών που χρησιμοποίησαν καταλύτες στηρογμένους σε αλουμίνα για υδρογονοεπεξεργασία.....	42
Πίνακας 6: Σύνθεση καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας.....	43
Πίνακας 7: Ιδιότητες καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας.....	44
Πίνακας 8: Σύγκριση των δύο τυπικών θερμοχημικών διαδικασιών για παραγωγή βιοκαυσίμων.....	70
Πίνακας 9: Σύγκριση επιλεγμένων ιδιοτήτων βιοκαυσίμων που παράγονται από υδροθερμική υγροποίηση κοπριάς χοίρων και πυρόλυση ξύλου και βαρέως καυσίμου.....	74
Πίνακας 10: Το περιεχόμενο των χημικών συστατικών από την διύλιση φοινικελαίου σύμφωνα με ανάλυση GC–MS.....	80

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Διύλιση (Refining) είναι η επεξεργασία του πετρελαίου πρώτης ύλης σε μια σειρά χρήσιμων υδρογονοανθρακικών προϊόντων. Η επεξεργασία χρησιμοποιεί χημικά, καταλύτες, θερμότητα και πίεση για να διαχωρίσει και να συνδυάσει τα βασικά είδη μορίων υδρογονανθράκων που βρίσκονται φυσικά στο πετρέλαιο σε ομάδες παρόμοιων μορίων. Η διαδικασία διύλισης επανακαθορίζει επίσης τις δομές και τα μοτίβα ενώσεων τους σε διαφορετικά μόρια υδρογονανθράκων και ενώσεων. Επομένως, είναι ο τύπος του υδρογονάνθρακα (παραφινικός, ναφθενικός ή αρωματικός) και η ζήτησή του που διαμορφώνουν τη βιομηχανία διύλισης. Η διύλιση του πετρελαίου εξελίσσεται συνεχώς ώστε να καλύψει τις μεταβαλλόμενες απαιτήσεις για καλύτερα και διαφορετικά προϊόντα. Η τάση στη ζήτηση έχει συνοδευτεί επίσης από διαρκή βελτίωση της ποιότητας των προϊόντων, όπως τον αριθμό οκτανίου για τη βενζίνη και τον αριθμό κετανίου για το ντίζελ.

Η υδρογονοεπεξεργασία, δηλαδή η μετατροπή των υδρογονανθράκων παρουσία υδρογόνου είναι ένας γενικός όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει όλες τις διαφορετικές διαδικασίες στις οποίες ο υδρογονάνθρακας αντιδρά με υδρογόνο. Περιλαμβάνει την υδρογονοεπεξεργασία μέσω της υδρογενόλυσης δεσμών, την υδρογονοπυρόλυση, την ισομερείωση και την υδρογόνωση. Ο όρος υδρογονοεπεξεργασία χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διαδικασία αφαίρεσης του θείου, του αζώτου και των μετάλλων από την πρώτη ύλη με υδρογόνο παρουσία καταλύτη. Η υδρογονοπυρόλυση είναι η διαδικασία καταλυτικής πυρόλυσης της πρώτης ύλης σε προϊόντα με χαμηλότερα σημεία βρασμού με την αντίδρασή τους με υδρογόνο. Η υδρογόνωση χρησιμοποιείται ως όρος στις διεργασίες κατά τις οποίες οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες κορένονται από υδρογόνο προς τα αντίστοιχα ναφθένια.

Η υδρογονοεπεξεργασία εμπορικών προϊόντων έχει εφαρμοστεί εκτενώς στη βιομηχανία πετρελαίου και στην πρωταρχική αναβάθμιση βαρέων πετρελαϊκών και συνθετικών καυσίμων. Επίσης, η υδρογονοεπεξεργασία είναι αναπόσπαστο μέρος της παραγωγής υγρών καυσίμων από άνθρακα και βιομάζα. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την υδρογονοεπεξεργασία εμφανίζουν δραστικότητα σε αρκετές αντιδράσεις, όπως υδρογονοαποθείωση (HDS), υδρογονοαπονιτροποίηση (HDN), υδρογονοαποξυγόνωση (HDO) και υδρογονοαπομετάλλωση (HDM). Αυτές οι αντιδράσεις περιλαμβάνουν την υδρογενόλυση ενός δεσμού C–ετεροάτομου, δηλαδή το σπάσιμο του δεσμού παρουσία υδρογόνου.

Η κύρια λειτουργία των καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας είναι η αφαίρεση θείου, αζώτου και άλλων ετεροατόμων από τις πρώτες ύλες των πετρελαϊκών εργοστασίων. Επιπλέον, βελτιώνουν τις ιδιότητες των προϊόντων προσθέτοντας υδρογόνο και, σε ορισμένες περιπτώσεις, βελτιώνουν την απόδοση των καταλυτών και των διεργασιών. Οι καταλύτες υδρογονοεπεξεργασίας είναι υλικά μεγάλης επιφάνειας που αποτελούνται από ένα ενεργό μεταλλικό στοιχείο και έναν ενισχυτή, ομοιόμορφα διεσπαρμένα πάνω σε ένα υλικό υποστήριξης. Ο τύπος του καταλύτη που απαιτείται για την υδρογονοεπεξεργασία εξαρτάται από τις ιδιότητες των πρώτων υλών και τις απαιτήσεις ποιότητας των προϊόντων.

Η απενεργοποίηση του καταλύτη έχει σημαντικές συνέπειες για τον σχεδιασμό μιας διεργασίας και τον τρόπο λειτουργίας της. Η φύση της απενεργοποίησης, και ειδικότερα το ερώτημα εάν μπορεί να αντιστραφεί υπό συνθήκες που είναι συμβατές με την κανονική λειτουργία ή εάν απαιτείται ξεχωριστή αναγέννηση του καταλύτη για την αποκατάσταση της δραστηριότητάς του, καθώς και η κλίμακα χρόνου της απενεργοποίησης, καθορίζουν τον τύπο της τεχνολογίας που είναι εφικτή και τις επιλογές διεργασίας, όπως ο τύπος αντιδραστήρα και η διάταξη της διεργασίας.

Διάφοροι τύποι καταλυτικών αντιδραστήρων είναι διαθέσιμοι εμπορικά. Αυτό επιτρέπει την υδρογονοεπεξεργασία των προϊόντων που ποικίλλουν ευρέως σε χημικές και φυσικές ιδιότητες. Οι συμβατικές τεχνολογίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την υδρογονοεπεξεργασία των διαλυμάτων, ενώ για τα προϊόντα που περιέχουν μέταλλα και μεγάλα μόρια απαιτούνται προηγμένα συστήματα. Η μορφή και το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη είναι σημαντικά για να εξασφαλιστεί η ομαλή λειτουργία στην καταλυτική κλίνη. Η λειτουργία μπορεί να βελτιωθεί με τον κατάλληλο σχεδιασμό πολλαπλών κλινών.

Η ανάπτυξη καταλυτών έχει επικεντρωθεί στην υδρογονοεπεξεργασία δύσκολων διαλυμάτων. Επιπλέον, οι αυστηροί περιβαλλοντικοί κανονισμοί περιορίζουν την ποσότητα θείου, αζώτου και αρωματικών ενώσεων στα καύσιμα μεταφορών. Αυτό απαιτεί ορισμένες τροποποιήσεις και βελτιώσεις στην απόδοση των συμβατικών καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας. Επίσης, νέοι τύποι καταλυτών αναπτύσσονται για αυτόν τον σκοπό. Νέοι καταλύτες, βασισμένοι σε ευγενή μέταλλα, είναι διαθέσιμοι εμπορικά κυρίως για την υδρογόνωση αρωματικών.

Η γρήγορη αύξηση του πληθυσμού, η έντονη ανάπτυξη της βιομηχανίας και η οικονομική ανάπτυξη αποτελούν τους κύριους λόγους για την κατανάλωση ενέργειας παγκοσμίως. Για να διατηρηθεί ένα υψηλό επίπεδο διαβίωσης και συνολική οικονομική ανάπτυξη, η ενέργεια αποδείχθηκε κρίσιμη ανάγκη της κοινωνίας λόγω της βιομηχανικής επανάστασης από τα τέλη

του 18ου έως τις αρχές του 19ου αιώνα. Η παγκόσμια ενέργεια εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από ορυκτά καύσιμα όπως βενζίνη, πετρέλαιο ή άνθρακα. Ωστόσο, η περιβαλλοντική ρύπανση, η κλιματική αλλαγή, η παγκόσμια θέρμανση και η εξάντληση του στρώματος του όζοντος λόγω της καύσης ορυκτών καυσίμων είναι οι κύριοι λόγοι για την υποβάθμιση της ποιότητας του αέρα. Αυτά τα γεγονότα έχουν έντονη αρνητική σύνδεση με την οικονομική κρίση και την ανθρώπινη υγεία.

Η αυστηρή περιβαλλοντική ανησυχία, η εξάντληση και η αύξηση των τιμών των ορυκτών καυσίμων έχουν οδηγήσει τις επιστημονικές μελέτες για την αναζήτηση εναλλακτικών καυσίμων. Για να αντιμετωπιστούν οι δυσκολίες των ορυκτών καυσίμων, τα εναλλακτικά καύσιμα θα μπορούσαν να αποτελέσουν μια εποικοδομητική αντικατάσταση για τη μείωση των παγκόσμιων εκπομπών.

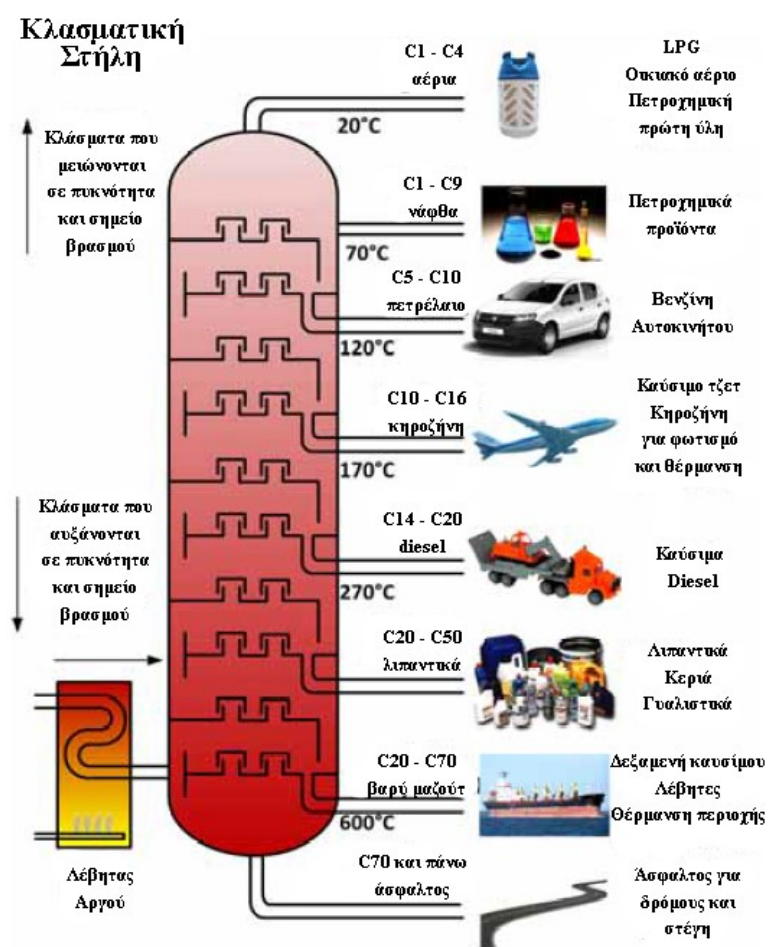
Οι ανανεώσιμοι πηγές βιομάζας μπορούν να μετατραπούν σε καύσιμα και αποτελούν λογική επιλογή για αντικατάσταση του καυσίμου. Σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα, η βιομάζα αφαιρεί τον άνθρακα από την ατμόσφαιρα ενώ μεγαλώνει, και τον επιστρέφει καθώς καίγεται. Αυτό διατηρεί έναν κλειστό κύκλο άνθρακα χωρίς καθαρή αύξηση των επιπέδων CO₂ της ατμόσφαιρας.

Το βιοντίζελ καθιστά τον εαυτό του ως ένα από τους καλύτερους διαθέσιμους πόρους λόγω της ευρείας εφαρμογής του στους πετρελαιοκινητήρες. Ανάμεσα σε άλλα βιοντίζελ, το βιοντίζελ φοινικέλαιου έχει αποδειχθεί ως το πιο επικρατές βιοκαύσιμο λόγω της υψηλότερης συνεισφοράς του παγκοσμίως (35%), της ελάχιστης τιμής (660 δολάρια ανά τόνο), του μέγιστου περιεχομένου ελαίου (5000 κιλά ελαίου/στρέμμα), και της απόδοσης παραγωγής (4,2 τόνοι/στρέμμα).

Τα βιοκαύσιμα θεωρούνται ως ένας από τους πιο ελπιδοφόρους αντικαταστάτες για την αντικατάσταση της χρήσης ορυκτών καυσίμων στη μείωση των προβλημάτων της κλιματικής αλλαγής. Ενώ τα βιοκαύσιμα που προέρχονται από τρόφιμα είναι εμπορικά εφαρμόσιμα, η εστίαση της μελλοντικής ανάπτυξης των βιοκαυσίμων είναι στην χρήση μη-καταναλώσιμων και κυτταρικών πόρων.

1. ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

Ένα διυλιστήριο πετρελαίου είναι μια μονάδα βιομηχανικής διεργασίας όπου το ακατέργαστο πετρέλαιο (crude oil) μετατρέπεται και διυλίζεται σε χρήσιμα προϊόντα όπως βενζίνη, ντίζελ, άσφαλτος, μαζούτ, πετρέλαιο θέρμανσης, κηροζίνη, υγραέριο και νάφθα πετρελαίου (Εικόνα 1). Η πετροχημική πρώτη ύλη όπως το αιθυλένιο και το προπυλένιο μπορούν επίσης να παραχθούν απευθείας με πυρόλυση αργού πετρελαίου χωρίς την ανάγκη χρήσης εξευγενισμένων προϊόντων αργού πετρελαίου όπως η νάφθα. Η πρώτη ύλη ακατέργαστου πετρελαίου συνήθως υποβάλλεται σε επεξεργασία από μια ή περισσότερες μονάδες παραγωγής καυσίμων. Υπάρχουν συνήθως αποθήκες για το πετρέλαιο και για τα προϊόντα σε ένα διυλιστήριο ή κοντά σε αυτό για την αποθήκευση της εισερχόμενης πρώτης ύλης αργού πετρελαίου καθώς και άλλων υγρών προϊόντων. Το 2020, η συνολική δυναμικότητα των παγκόσμιων διυλιστηρίων για αργό πετρέλαιο ήταν περίπου 101,2 εκατομμύρια βαρέλια την ημέρα.



Εικόνα 1: Διύλιση ακατέργαστου πετρελαίου.

Τα διυλιστήρια πετρελαίου είναι συνήθως μεγάλα, εκτεταμένα βιομηχανικά συγκροτήματα με εκτεταμένες σωληνώσεις που διατρέχουν, μεταφέροντας ρεύματα υγρών μεταξύ μεγάλων μονάδων χημικής επεξεργασίας, όπως οι στήλες απόσταξης. Με πολλούς τρόπους, τα διυλιστήρια πετρελαίου χρησιμοποιούν μεγάλο μέρος της τεχνολογίας και μπορούν να θεωρηθούν ως τύποι χημικών εγκαταστάσεων. Από τον Δεκέμβριο του 2008, το μεγαλύτερο διυλιστήριο πετρελαίου στον κόσμο είναι το διυλιστήριο Τζαμναγκάρ που ανήκει στην Reliance Industries, που βρίσκεται στο Γκουτζαράτ της Ινδίας, με ικανότητα επεξεργασίας 1,24 εκατομμύρια βαρέλια (197.000 m³) την ημέρα.

Τα διυλιστήρια πετρελαίου αποτελούν ουσιαστικό μέρος του τομέα της βιομηχανίας πετρελαίου.

Το πετρέλαιο είναι ίσως η πιο σημαντική ουσία που καταναλώνεται στη σύγχρονη κοινωνία. Παρέχει όχι μόνο πρώτες ύλες για τα πανταχού παρόντα πλαστικά και άλλα προϊόντα, αλλά και καύσιμα για ενέργεια, βιομηχανία, θέρμανση και μεταφορές. Η λέξη πετρέλαιο, που προέρχεται από το την αρχαιοελληνική «πέτρα» και το λατινικό «oleum» και αναφέρεται σε υδρογονάνθρακες που απαντώνται ευρέως στα ιζηματογενή πετρώματα με τη μορφή αερίων, υγρών, ημιστερεών ή στερεών.

Από χημική άποψη, το πετρέλαιο είναι ένα εξαιρετικά πολύπλοκο μείγμα οργανικών ενώσεων, κυρίως υδρογονανθράκων, συνήθως με μικρές ποσότητες ενώσεων που περιέχουν άζωτο, οξυγόνο και θείο καθώς και ίχνη ενώσεων που περιέχουν μέταλλα.

Τα καύσιμα που προέρχονται από πετρέλαιο παρέχουν περισσότερο από το ήμισυ της συνολικής παγκόσμιας προσφοράς της ενέργειας. Η βενζίνη, η κηροζίνη και το πετρέλαιο ντίζελ παρέχουν καύσιμα για αυτοκίνητα, τρακτέρ, φορτηγά, αεροσκάφη και πλοία. Το μαζούτ και το φυσικό αέριο χρησιμοποιούνται για τη θέρμανση κατοικιών και εμπορικών κτιρίων, καθώς και για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τα προϊόντα πετρελαίου είναι τα βασικά υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή συνθετικών ινών για ρούχα και πλαστικά, χρώματα, λιπάσματα, εντομοκτόνα, σαπούνια και συνθετικό καουτσούκ. Οι χρήσεις του πετρελαίου ως πηγής πρώτης ύλης στη μεταποίηση είναι βασικές για τη λειτουργία της σύγχρονης βιομηχανίας.

Το πετρέλαιο είναι ένας πόρος που βασίζεται στον άνθρακα. Επομένως, ο γεωχημικός κύκλος του άνθρακα είναι επίσης σημαντικός για τη δημιουργία και χρήση ορυκτών καυσίμων όσον αφορά το σχηματισμό, τη χρήση του πετρελαίου και τη συσσώρευση ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα. Επομένως, η αποτελεσματικότερη χρήση του πετρελαίου είναι

υψίστης σημασίας. Η τεχνολογία πετρελαίου, με τη μία ή την άλλη μορφή, θα είναι μαζί μας μέχρι να αντικατασταθεί ή να προσαρμοστεί σε εναλλακτικές μορφές ενέργειας (Boyle, 1996 – Ramage, 1997). Επομένως, η ενδεδειγμένη κατανόηση των πλεονεκτημάτων και των περιορισμών της ανάκτησης και επεξεργασίας πετρελαίου είναι απαραίτητη.

Στο σημερινό πλαίσιο, η εμφάνιση και η χρήση του πετρελαίου, τα παράγωγα πετρελαίου (νάφθα), το βαρύ πετρέλαιο και η άσφαλτος δεν είναι καινούργια. Η χρήση του πετρελαίου και των παραγώγων του ασκούσαν στους προχριστιανικούς χρόνους και είναι ευρέως γνωστά μέσω της ιστορικής χρήσης σε πολλούς από τους παλαιότερους πολιτισμούς (Henry, 1873 – Abraham, 1945 – Forbes, 1958a, 1958b – James και Thorpe, 1994). Έτσι, η χρήση του πετρελαίου και η ανάπτυξη της σχετικής τεχνολογίας δεν είναι ένα τόσο σύγχρονο θέμα όπως έχουμε την τάση να πιστεύουμε. Ωστόσο, η βιομηχανία πετρελαίου είναι ουσιαστικά μια βιομηχανία του εικοστού αιώνα, αλλά για να κατανοήσουμε την εξέλιξη του κλάδου, είναι απαραίτητο να έχουμε μια σύντομη κατανόηση των πρώτων χρήσεων του πετρελαίου.

1.1 Σύντομη Ιστορική Αναδρομή

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται τα πλέον σημαντικά χρονικά ορόσημα για την τεχνολογία του πετρελαίου μέχρι περίπου τα μέσα του 19 αιώνα.

Πίνακας 1: Ιστορική Αναδρομή.

1^{ος} αιώνας	Κίνα, από τους πρώτους πολιτισμούς που διύλισαν το πετρέλαιο ως πηγή ενέργειας.
9^{ος} αιώνας	Αζερμπαϊτζάν, κοιτάσματα πετρελαίου έγιναν αντικείμενο εκμετάλλευσης.
12^{ος} αιώνας	Δυτική Ευρώπη, η απόσταξη έγινε διαθέσιμη μέσω της Ισλαμικής Ισπανίας.
1846	Abraham Gessner, παραγωγή κηροζίνης από άνθρακα.
1851	Σκωτία, πρώτο βιομηχανικό διυλιστήριο πετρελαίου (σχιστολιθικό πετρέλαιο).
1853	Αμερική, πρώτο διυλιστήριο πετρελαίου.
1854	Πολωνία, κηροζίνη από πετρελαιοπηγές σκαμμένες με το χέρι.
1856	Ρουμανία, πρώτο μεγάλο διυλιστήριο.
1858	Βόρεια Αμερική, πρώτο πηγάδι πετρελαίου.
1859	Ηνωμένες Πολιτείες, ξεκίνησε η βιομηχανία πετρελαίου.
1860	Γερμανία, διυλιστήριο.

Οι Κινέζοι ήταν από τους πρώτους πολιτισμούς που διύλισαν το πετρέλαιο. Ήδη από τον πρώτο αιώνα, οι Κινέζοι διύλιζαν το αργό πετρέλαιο για χρήση ως πηγή ενέργειας. Μεταξύ 512 και 518, στα τέλη της δυναστείας των Βόρειων Γουέι, ο Κινέζος γεωγράφος, συγγραφέας και πολιτικός Li Daoyuan εισήγαγε τη διαδικασία διύλισης πετρελαίου σε διάφορα λιπαντικά στο διάσημο έργο του Commentary on the Water Classic.

Συχνά γινόταν απόσταξη αργού πετρελαίου από Πέρσες χημικούς. Οι δρόμοι της Βαγδάτης ήταν στρωμένοι με πίσσα, προερχόμενη από πετρέλαιο που έγινε προσβάσιμο από τα φυσικά πεδία της περιοχής. Τον 9ο αιώνα, τα κοιτάσματα πετρελαίου έγιναν αντικείμενο εκμετάλλευσης στην περιοχή γύρω από το σύγχρονο Μπακού του Αζερμπαϊτζάν. Άραβες και Πέρσες χημικοί απόσταξαν επίσης αργό πετρέλαιο για να παράγουν εύφλεκτα προϊόντα για στρατιωτικούς σκοπούς. Μέσω της Ισλαμικής Ισπανίας, η απόσταξη έγινε διαθέσιμη στη Δυτική Ευρώπη από τον 12ο αιώνα.

Πριν από τον δέκατο ένατο αιώνα, το πετρέλαιο ήταν γνωστό και χρησιμοποιήθηκε με διάφορους τρόπους στη Βαβυλώνα, την Αίγυπτο, την Κίνα, τις Φιλιππίνες, τη Ρώμη και το Αζερμπαϊτζάν. Ωστόσο, η σύγχρονη ιστορία της βιομηχανίας πετρελαίου λέγεται ότι ξεκίνησε το 1846 όταν ο Abraham Gessner από τη Νέα Σκωτία του Καναδά επινόησε μια διαδικασία παραγωγής κηροζίνης από άνθρακα. Λίγο αργότερα, το 1854, ο Ignacy Łukasiewicz άρχισε να παράγει κηροζίνη από πετρελαιοπηγές που έσκαψαν με το χέρι κοντά στην πόλη Κρόσνο της Πολωνίας.

Το πρώτο βιομηχανικό διυλιστήριο πετρελαίου στον κόσμο κατασκευάστηκε στο Μπάθγκεϊτ της Σκωτίας το 1851 χρησιμοποιώντας σχιστολιθικό πετρέλαιο. Το 1856 χρησιμοποιήθηκε άφθονο πετρέλαιο στη Ρουμανία.

Στη Βόρεια Αμερική, το πρώτο πηγάδι πετρελαίου ανοίχτηκε το 1858 από τον James Miller Williams στο Oil Springs, Οντάριο, Καναδάς. Στις Ηνωμένες Πολιτείες, η βιομηχανία πετρελαίου ξεκίνησε το 1859 όταν ο Edwin Drake βρήκε πετρέλαιο κοντά στο Τίτουςβιλ της Πενσυλβάνια. Η βιομηχανία αναπτύχθηκε αργά το 1800, παράγοντας κυρίως κηροζίνη για λαμπτήρες πετρελαίου. Στις αρχές του εικοστού αιώνα, η εισαγωγή του κινητήρα εσωτερικής καύσης και η χρήση του στα αυτοκίνητα δημιούργησαν μια αγορά βενζίνης που ήταν η ώθηση για αρκετά γρήγορη ανάπτυξη της βιομηχανίας πετρελαίου. Τα πρώτα κοιτάσματα πετρελαίου, όπως αυτά στο Οντάριο και την Πενσυλβάνια, ξεπεράστηκαν σύντομα από τα σημαντικά μεγαλύτερα κοιτάσματα πετρελαίου στην Οκλαχόμα, το Τέξας και την Καλιφόρνια.

Ο Samuel Kier ίδρυσε το πρώτο διυλιστήριο πετρελαίου της Αμερικής στο Πίτσμπουργκ στην Έβδομη Λεωφόρο κοντά στην Grant Street, το 1853. Ο Πολωνός φαρμακοποιός και εφευρέτης Ignacy Łukasiewicz ίδρυσε ένα διυλιστήριο πετρελαίου στο Jasło, τότε μέρος της Αυστροουγγρικής Αυτοκρατορίας (τώρα στην Πολωνία) το 1854. Το πρώτο μεγάλο διυλιστήριο άνοιξε στο Ploiesti της Ρουμανίας, το 1856–1857. Αφού καταλήφθηκαν από τη Ναζιστική Γερμανία, τα διυλιστήρια του Ploiesti βομβαρδίστηκαν στην Επιχείρηση Tidal Wave από τους Συμμάχους κατά τη διάρκεια της πετρελαϊκής εκστρατείας του Β' Παγκοσμίου Πολέμου. Ένας άλλος στενός υποψήφιος για τον τίτλο της φιλοξενίας του παλαιότερου διυλιστηρίου πετρελαίου στον κόσμο είναι το Σάλτσμπέργκεν στην Κάτω Σαξονία της Γερμανίας. Το διυλιστήριο του Σάλτσμπέργκεν άνοιξε το 1860.

Κάποια στιγμή, το διυλιστήριο στο Ras Tanura της Σαουδικής Αραβίας, που ανήκει στη Saudi Aramco, ισχυρίστηκε ότι ήταν το μεγαλύτερο διυλιστήριο πετρελαίου στον κόσμο. Για το μεγαλύτερο μέρος του 20ου αιώνα, το μεγαλύτερο διυλιστήριο ήταν το Διυλιστήριο Abadan στο Ιράν. Αυτό το διυλιστήριο υπέστη εκτεταμένες ζημιές κατά τη διάρκεια του πολέμου Ιράν–Ιράκ. Από τις 25 Δεκεμβρίου 2008, το μεγαλύτερο συγκρότημα διυλιστηρίων στον κόσμο είναι το Jamnagar Refinery Complex, που αποτελείται από δύο διυλιστήρια δίπλα–δίπλα που λειτουργούν από την Reliance Industries Limited στο Τζαμναγκάρ της Ινδίας με συνδυασμένη παραγωγική ικανότητα 1.240.000 βαρελιών την ημέρα ($197.000 \text{ m}^3/\text{ημέρα}$). Το συγκρότημα Paraguana Refinery Complex της PDVSA στη χερσόνησο Paraguana της Βενεζουέλας, με δυναμικότητα 940.000 bbl/d ($149.000 \text{ m}^3/\text{d}$) και το Ulsan της SK Energy στη Νότια Κορέα με 840.000 bbl/d ($134.000 \text{ m}^3/\text{ημέρα}$ αντίστοιχα) είναι το δεύτερο μεγαλύτερο και το τρίτο μεγαλύτερο αντίστοιχα.

Πριν από τον Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο στις αρχές της δεκαετίας του 1940, τα περισσότερα διυλιστήρια πετρελαίου στις Ηνωμένες Πολιτείες αποτελούνταν απλώς από μονάδες απόσταξης αργού πετρελαίου (συχνά αναφέρονται ως μονάδες απόσταξης ατμοσφαιρικού αργού πετρελαίου). Ορισμένα διυλιστήρια διέθεταν επίσης μονάδες απόσταξης κενού καθώς και μονάδες θερμικής πυρόλυσης όπως ιξωδοθραύστες (μονάδες μείωσης του ιξώδους του πετρελαίου). Όλες οι πολλές άλλες διαδικασίες εξευγενισμού που συζητούνται παρακάτω αναπτύχθηκαν κατά τη διάρκεια του πολέμου ή μέσα σε λίγα χρόνια μετά τον πόλεμο. Έγιναν εμπορικά διαθέσιμα μέσα σε 5 έως 10 χρόνια μετά το τέλος του πολέμου και η παγκόσμια βιομηχανία πετρελαίου γνώρισε πολύ γρήγορη ανάπτυξη. Η κινητήρια δύναμη για αυτή την ανάπτυξη στην τεχνολογία και στον αριθμό και το μέγεθος των διυλιστηρίων παγκοσμίως ήταν η αυξανόμενη ζήτηση για βενζίνη αυτοκινήτων και καύσιμα αεροσκαφών.

Στις Ηνωμένες Πολιτείες, για διάφορους περίπλοκους οικονομικούς και πολιτικούς λόγους, η κατασκευή νέων διυλιστηρίων σταμάτησε σχεδόν τη δεκαετία του 1980. Ωστόσο, πολλά από τα υπάρχοντα διυλιστήρια στις Ηνωμένες Πολιτείες έχουν ανακαινίσει πολλές από τις μονάδες τους ή/και έχουν κατασκευάσει πρόσθετες μονάδες προκειμένου: να αυξήσουν την ικανότητα επεξεργασίας αργού πετρελαίου, να αυξήσουν τον βαθμό οκτανίων της βενζίνης του προϊόντος τους, να μειώσουν την περιεκτικότητα σε θείο του καυσίμου ντίζελ και τα καύσιμα οικιακής θέρμανσης τους να συμμορφώνονται με τους περιβαλλοντικούς κανονισμούς και να συμμορφώνονται με τις απαιτήσεις περιβαλλοντικής ατμοσφαιρικής ρύπανσης και ρύπανσης των υδάτων.

1.2 Λειτουργία Διυλιστηρίου

Το ακατέργαστο ή μη επεξεργασμένο αργό πετρέλαιο δεν είναι γενικά χρήσιμο σε βιομηχανικές εφαρμογές, αν και το "ελαφρύ" (χαμηλού ιξώδους, χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο) αργό πετρέλαιο έχει χρησιμοποιηθεί απευθείας ως καύσιμο καυστήρα για την παραγωγή ατμού για την πρόωση ποντοπόρων πλοίων. Τα ελαφρύτερα στοιχεία, ωστόσο, σχηματίζουν εκρηκτικούς ατμούς στις δεξαμενές καυσίμων και ως εκ τούτου είναι επικίνδυνα, ειδικά στα πολεμικά πλοία. Αντίθετα, τα εκατοντάδες διαφορετικά μόρια υδρογονάνθρακα στο αργό πετρέλαιο διαχωρίζονται σε ένα διυλιστήριο σε συστατικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα, λιπαντικά και πρώτες ύλες σε πετροχημικές διεργασίες που κατασκευάζουν προϊόντα όπως πλαστικά, απορρυπαντικά, διαλύτες, ελαστομερή και ίνες όπως το νάilon και πολυεστέρες.

Τα ορυκτά καύσιμα πετρελαίου καίγονται σε κινητήρες εσωτερικής καύσης για να παρέχουν ισχύ σε πλοία, αυτοκίνητα, κινητήρες αεροσκαφών και άλλες μηχανές. Τα διαφορετικά σημεία βρασμού επιτρέπουν στους υδρογονάνθρακες να διαχωριστούν με απόσταξη. Δεδομένου ότι τα ελαφρύτερα υγρά προϊόντα έχουν μεγάλη ζήτηση για χρήση σε κινητήρες εσωτερικής καύσης, ένα σύγχρονο διυλιστήριο θα μετατρέψει βαρείς υδρογονάνθρακες και ελαφρύτερα αέρια στοιχεία σε αυτά τα προϊόντα υψηλότερης αξίας.

Τα μόρια του αργού πετρελαίου περιέχουν ενώσεις με ετεροάτομα όπως θείο και άζωτο σε μικρή αναλογία, οι υδρογονάνθρακες είναι η πιο κοινή μορφή μορίων. Οι υδρογονάνθρακες είναι μόρια που αποτελούνται από C και H ποικίλου μήκους και πολυπλοκότητας. Οι διαφορές

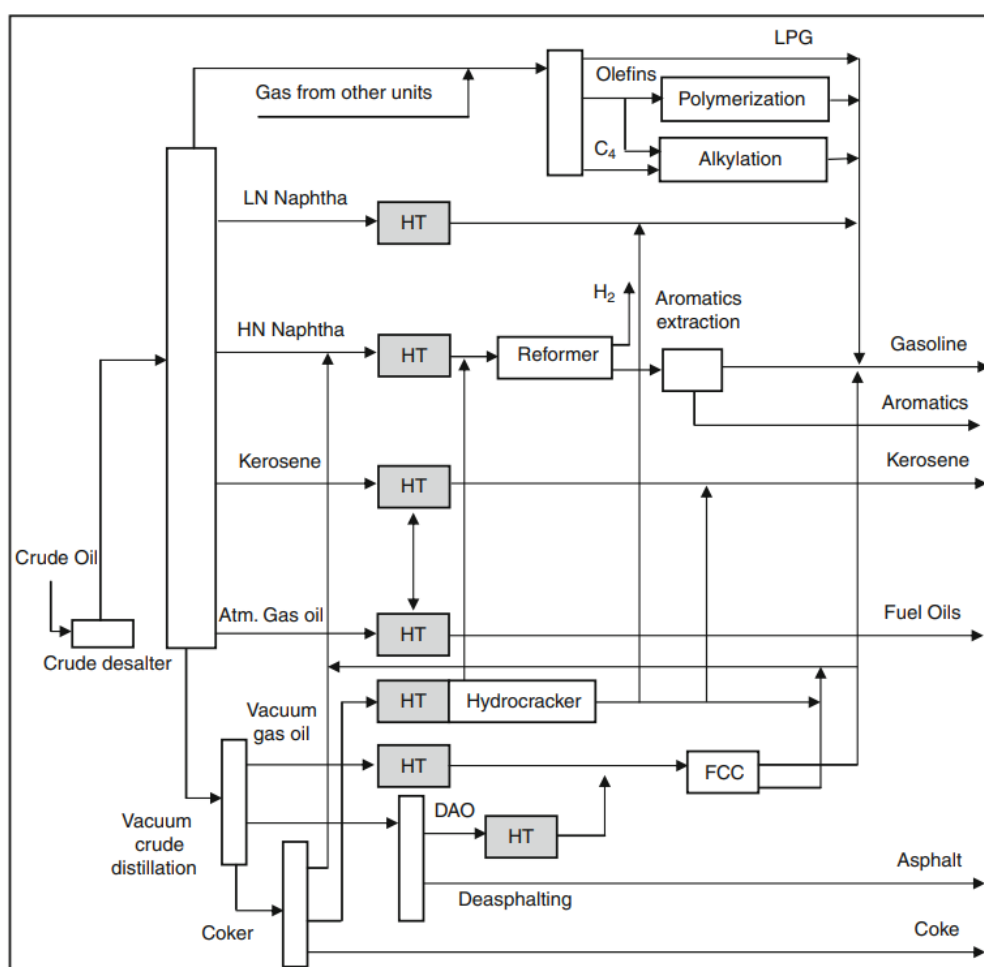
στη δομή αυτών των μορίων ευθύνονται για τις ποικίλες φυσικές και χημικές τους ιδιότητες, και αυτή η ποικιλία είναι που κάνει το αργό πετρέλαιο χρήσιμο σε ένα ευρύ φάσμα πολλών εφαρμογών.

Μόλις διαχωριστεί και καθαριστεί από τυχόν ρύπους και ακαθαρσίες, το καύσιμο ή το λιπαντικό μπορεί να πωληθεί χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Μικρότερα μόρια όπως το ισοβουτάνιο και το προπυλένιο ή τα βουτυλένια μπορούν να ανασυνδυαστούν για να ικανοποιήσουν συγκεκριμένες απαιτήσεις οκτανίων με διεργασίες όπως η αλκυλίωση, ή πιο συχνά, ο διμερισμός. Ο βαθμός οκτανίων της βενζίνης μπορεί επίσης να βελτιωθεί με καταλυτική αναμόρφωση, η οποία περιλαμβάνει την αφαίρεση υδρογόνου από υδρογονάνθρακες που παράγουν ενώσεις με υψηλότερα ποσοστά οκτανίων, όπως τα αρωματικά. Τα ενδιάμεσα προϊόντα όπως τα πετρελαιο μπορούν ακόμη και να υποβληθούν σε επανεπεξεργασία για να σπάσουν ένα βαρύ, μακράς αλυσίδας πετρέλαιο σε ένα ελαφρύτερο με βραχεία αλυσίδα, με διάφορες μορφές πυρόλυσης όπως καταλυτική πυρόλυση ρευστού, θερμική πυρόλυση και υδρογονοπυρόλυση. Το τελευταίο βήμα στην παραγωγή βενζίνης είναι η ανάμειξη καυσίμων με διαφορετικές ονομασίες οκτανίων, πιέσεις ατμών και άλλες ιδιότητες για να πληρούνται οι προδιαγραφές του προϊόντος. Μια άλλη μέθοδος για την επανεπεξεργασία και την αναβάθμιση αυτών των ενδιάμεσων προϊόντων (υπολείμματα πετρελαίου) χρησιμοποιεί μια διαδικασία αφαίρεσης πτητικών για τον διαχωρισμό του χρησιμοποιήσιμου πετρελαίου από το απόβλητο ασφαλτικό υλικό.

Τα διυλιστήρια πετρελαίου είναι εργοστάσια μεγάλης κλίμακας, που επεξεργάζονται περίπου εκατό χιλιάδες έως αρκετές εκατοντάδες χιλιάδες βαρέλια αργού πετρελαίου την ημέρα. Λόγω της υψηλής χωρητικότητας, πολλές από τις μονάδες λειτουργούν συνεχώς, σε αντίθεση με την επεξεργασία σε παρτίδες, σε σταθερή κατάσταση ή σχεδόν σταθερή κατάσταση για μήνες έως χρόνια. Η υψηλή χωρητικότητα καθιστά επίσης τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας και τον προηγμένο έλεγχο διαδικασίας πολύ επιθυμητούς.

2. ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Επειδή η απομάκρυνση των ετεροατόμων, κυρίως S, από τα καύσιμα είναι επιτακτική ανάγκη για διάφορους λόγους, όπως π.χ. προστασίας του περιβάλλοντος, απαιτούνται μονάδες υδρογονοεπεξεργασίας στο διυλιστήριο για τον καθαρισμό των τελικών καυσίμων από θείο, άζωτο ή μέταλλα επιβλαβή για τους καταλύτες. Γι' αυτό βρίσκονται πριν από τον αναμορφωτή, την υδρογονοπυρόλυση και το σύστημα FCC ως φαίνεται στο Σχήμα 1. Απαιτούνται επίσης για την προσαρμογή των προδιαγραφών του τελικού προϊόντος για διάφορα προϊόντα, όπως ελαφριά νάφθα, κηροζίνη και χαμηλό σε θειούχα μαζούτ (LSFOs).

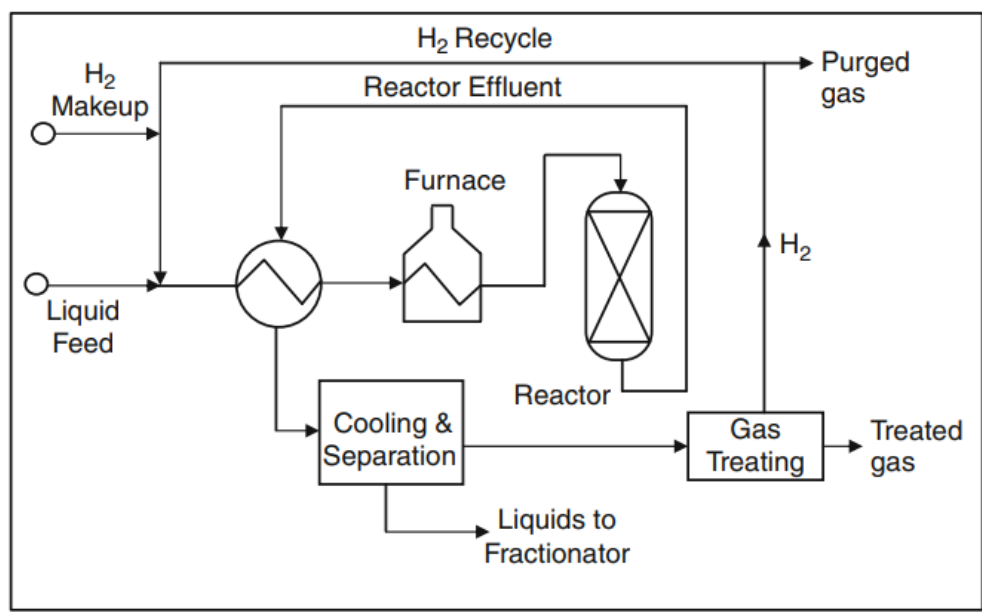


Σχήμα 1: Διάγραμμα ροής ενός τυπικού διυλιστηρίου. Δίνεται έμφαση στις μονάδες υδρογονοεπεξεργασίας.

Ως εκ τούτου, ο κύριος ρόλος της υδρογονοεπεξεργασίας μπορεί να συνοψιστεί ως εξής:

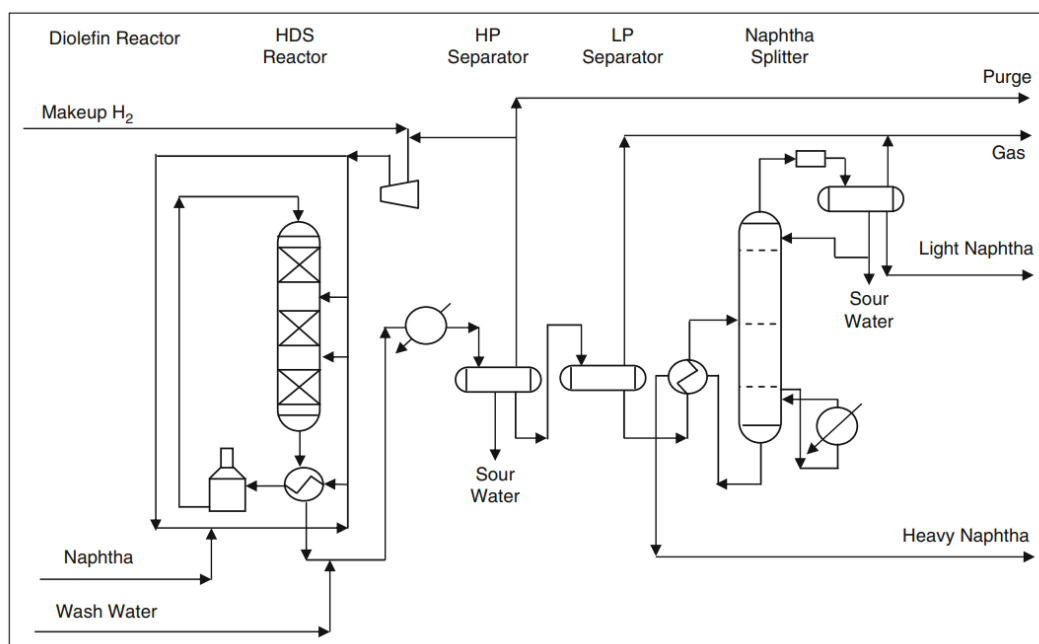
1. Εφαρμογή προδιαγραφών τελικού προϊόντος.
 - Αποθείωση κηροζίνης, πετρελαίου εσωτερικής καύσης και λιπαντικού.
 - Κορεσμός ολεφίνης για βελτίωση της σταθερότητας.
 - Αφαίρεση αζώτου.
 - Αποαρωματισμός κηροζίνης για βελτίωση του αριθμού κετανίου, που είναι το ποσοστό καθαρού κετανίου σε ένα μείγμα κετανίου και άλφα–μεθυλ–ναφθαλίνιο. Το τελευταίο ταιριάζει με την ποιότητα ανάφλεξης του δείγματος κηροζίνης.
2. Προετοιμασία τροφοδοσίας για κατάντη μονάδες:
 - Η νάφθα υποβάλλεται σε υδρογονοεπεξεργασία για την απομάκρυνση μετάλλου και θείου.
 - Αφαίρεση θείου, μετάλλου, πολυαρωματικών και άνθρακα Conradson από πετρέλαιο εσωτερικής καύσης κενού (VGO) που θα χρησιμοποιηθεί ως τροφοδοσία FCC.
 - Προεπεξεργασία τροφοδοσίας υδρογονοπυρόλυσης για μείωση θείου, αζώτου και αρωματικών.

Οι διαδικασίες υδρογονοεπεξεργασίας είναι παρόμοιες με κοινά στοιχεία, ενώ ένα τυπικό διάγραμμα ροής παρουσιάζεται στο Σχήμα 2. Η υγρή τροφοδοσία αναμιγνύεται με υδρογόνο και τροφοδοτείται σε θερμαντήρα και το μίγμα φέρεται στην θερμοκρασία αντίδρασης σε έναν κλίβανο και στη συνέχεια τροφοδοτείται σε έναν καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Τα λύματα ψύχονται και το πλούσιο σε υδρογόνο αέριο διαχωρίζεται χρησιμοποιώντας διαχωριστή υψηλής πίεσης. Πριν ανακυκλωθεί το υδρογόνο, μπορεί το υδρόθειο να αφαιρεθεί με χρήση πλυντηρίου αμίνης. Ένα μέρος του αερίου ανακύκλωσης καθαρίζεται επίσης για την πρόληψη της συσσώρευσης ελαφρών υδρογονανθράκων (C_1-C_4) και τον έλεγχο μερικής πίεσης υδρογόνου. Εισάγεται το υγρό απόβλητο για τον αντιδραστήρα σε κλασματοποιητή για διαχωρισμό προϊόντων.



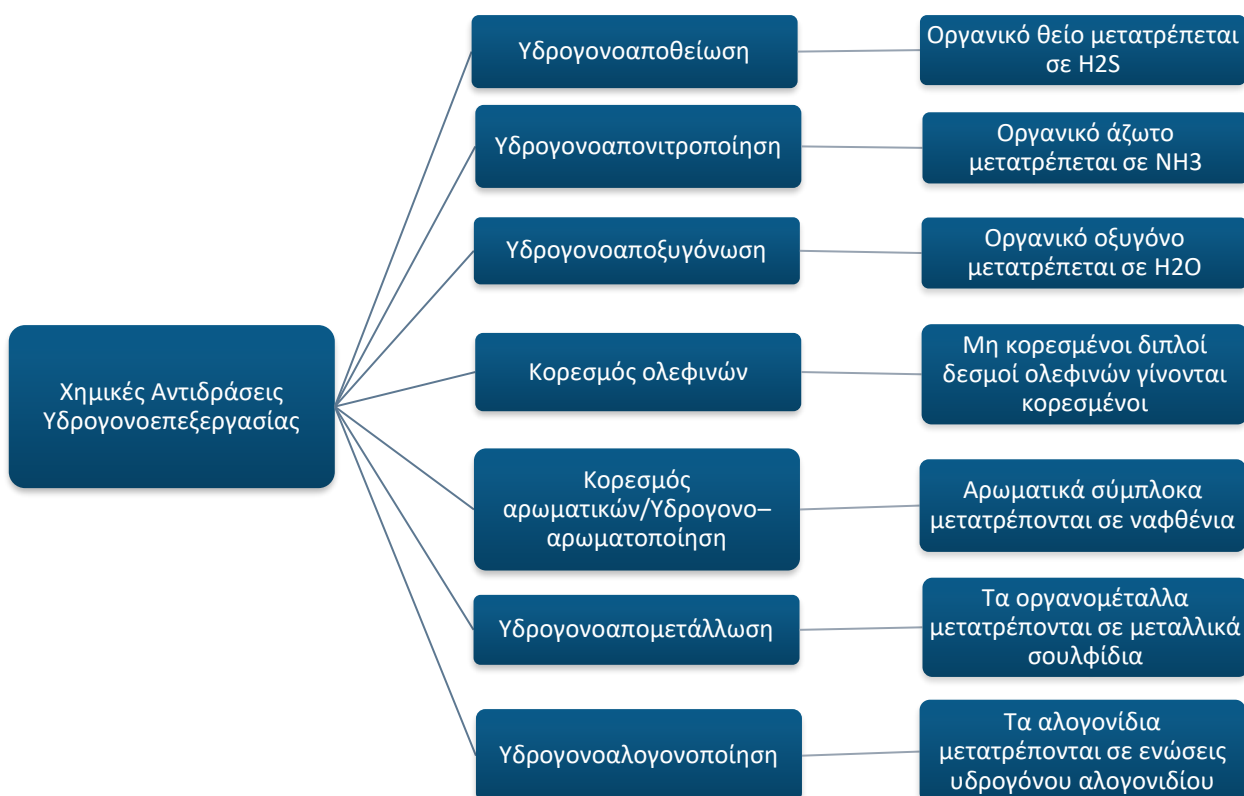
Σχήμα 2: Τα βασικά στοιχεία της διαδικασίας υδρογονοεπεξεργασίας.

Η υδρογονοεπεξεργασία βαριάς νάφθας χρησιμοποιείται συνήθως για την απομάκρυνση των ακαθαρσιών ώστε η υδρογονοεπεξεργασμένη νάφθα να μπορεί να εισαχθεί στον καταλυτικό αναμορφωτή. Ο ακριβός καταλύτης με βάση την πλατίνα που χρησιμοποιείται στον αναμορφωτή είναι ευαίσθητος στη δηλητηρίαση από τέτοιες ακαθαρσίες. Σχηματικό διάγραμμα της διαδικασίας υδρογονοεπεξεργασίας για τη νάφθα φαίνεται στο Σχήμα 3. Ο αναμορφωτής της νάφθας αποτελείται από έναν θερμαντήρα τροφοδοσίας, αντιδραστήρα, διαχωριστή υψηλής και χαμηλής πίεσης, συμπιεστή ανακύκλωσης και κλασματοποιητή επεξεργασμένης νάφθας. Ένας καθαριστής υδρόθειου τοποθετείται μεταξύ των διαχωριστών υψηλής και χαμηλής πίεσης. Κάποια από τα ανακυκλωμένα αέρια καθαρίζονται για να μειωθεί η συγκέντρωση του ελαφρού υδρογονάνθρακα (C_1-C_4). Χρησιμοποιείται καταλύτης Co–Mo σε αλουμίνα.



Σχήμα 3: Διαδικασία υδρογονοεπεξεργασίας νάφθας.

Η υδρογονοεπεξεργασία είναι η αντίδραση οργανικών ενώσεων παρουσία υδρογόνου για την απομάκρυνση θείου, αζώτου, μετάλλων, αλογονιδίων και οξυγόνου από τα κλάσματα πετρελαίου που κυμαίνονται από το LPG έως το υπόλειμμα κενού. Η διαδικασία υδρογονοεπεξεργασίας μετατρέπει επίσης ακόρεστες ολεφίνες και αρωματικές ουσίες σε αντίστοιχους κορεσμένους υδρογονάνθρακες. Οι αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας πραγματοποιούνται σε έναν αντιδραστήρα παρουσία καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας με Mo (μολυβδαίνιο) ως δραστική φάση και με Ni (νικέλιο) ή Co (κοβάλτιο) ως ενισχυτές ή καταλυτών W (βολφράμιο) σε υψηλές θερμοκρασίες (300–400 °C) και μέτρια – υψηλή πίεση 10–100 bar. Ο τύπος και η ποσότητα των ακαθαρσιών σε ένα προϊόν πετρελαίου μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο του μείγματος υδρογονανθράκων στην πρώτη ύλη. Γενικά, οι ελαφριές τροφοδοσίες (π.χ. νάφθα) περιέχουν λιγότερους τύπους ακαθαρσιών και απαιτούν λιγότερες αντιδράσεις. Από την άλλη πλευρά, οι βαριές τροφοδοσίες (π.χ. υπολείμματα κενού) περιέχουν πιο πολύπλοκους ρύπους, επομένως απαιτούν περισσότερες αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας.



Σχήμα 4: Αντιδράσεις υδρογονόλυσης κατά τη διαδικασία υδρογονοεπεξεργασίας.

Οι κύριες χημικές αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας είναι η Υδρογονοαποθείωση (HDS) και η Υδρογονοαπονιτροποίηση (HDN) που αποσκοπούν στην απομάκρυνση S και N αντίστοιχα. Όλες οι αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας είναι εξώθερμες, προκαλώντας αύξηση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα καθώς η τροφοδοσία περνά μέσα από την καταλυτική κλίνη υδρογονοεπεξεργασίας. Η τιμή της διαφορικής θερμοκρασίας του αντιδραστήρα (ΔT) εξαρτάται από τη συγκέντρωση κάθε ετεροατόμου και την έκταση κάθε αντίδρασης κατά την υδρογονοεπεξεργασία. Η θερμότητα της αντίδρασης ποικίλλει σημαντικά μεταξύ των διαφορετικών αντιδράσεων και από τη μια ένωση στην άλλη. Καθώς η κατανάλωση υδρογόνου αυξάνεται για την απομάκρυνση του καθενός με την αύξηση της οργανικής ένωσης, η ποσότητα θερμότητας που απελευθερώνεται επίσης αυξάνεται. Μία συνοπτική περιγραφή των αντιδράσεων υδρογονόλυσης που πραγματοποιούνται κατά τη διαδικασία υδρογονοεπεξεργασίας φαίνεται στο Σχήμα 4.

Η εκτόξευση θερμοκρασίας ή η διαφυγή θερμοκρασίας είναι η μη φυσιολογική συνθήκη διεργασίας στην οποία οι θερμοκρασίες της κλίνης του καταλύτη υπερβαίνουν το κανονικό όριο λειτουργίας λόγω μη ελεγχόμενων αντιδράσεων υδρογονοπυρόλυσης. Κατά τη διάρκεια

μιας κατάστασης αστάθειας της θερμοκρασίας, μπορεί να λάβουν χώρα αντιδράσεις υψηλής εξώθερμης πυρόλυσης. Η διαφυγή θερμοκρασίας είναι μια πολύ σοβαρή, επικίνδυνη κατάσταση στις μονάδες υδρογονοεπεξεργασίας, καθώς εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να δημιουργηθούν σε σύντομο χρονικό διάστημα. Κατά συνέπεια, ο εξοπλισμός μπορεί να υπερβεί τη θερμοκρασία σχεδιασμού και μπορεί να προκαλέσει καταστροφική βλάβη στον καταλύτη και στον αντιδραστήρα.

Οι συνέπειες μιας εκκένωσης της θερμοκρασίας του καταλύτη υδρογονοπυρόλυσης μπορεί να είναι καταστροφικές, ξεκινώντας από το κωκ μέχρι την έκρηξη του αντιδραστήρα. Τα αποτελέσματα περιλαμβάνουν εναπόθεση κωκ, ζημιά καταλύτη από πυροσυσσωμάτωση, φαινόμενα μεταλλουργίας αντιδραστήρα, εσωτερική αστοχία αντιδραστήρα, ξαφνική αύξηση της πίεσης του συστήματος, διαρροή από τις φλάντζες κ.λπ. Οι υψηλές εντοπισμένες θερμοκρασίες μπορεί να οδηγήσουν σε αυξημένη δημιουργία κωκ και πιθανώς ακόμη και σύντηξη του καταλύτη.

Η συμπεριφορά των ρυθμών αντιδράσεων υδρογονοεπεξεργασίας, θερμότητας αντίδρασης και κατανάλωσης υδρογόνου είναι:

- Η υδρογονοαποθείωση και η υδρογόνωση ολεφινών είναι οι πιο γρήγορες αντιδράσεις.
- Ο κορεσμός ολεφινών απελευθερώνει την περισσότερη θερμότητα ανά μονάδα υδρογόνου που καταναλώνεται.
- Η υδρογονοαπονιτροποίηση και η υδρογονοαρωματοποίηση είναι οι πιο δύσκολες αντιδράσεις.
- Η υψηλή κατανάλωση υδρογόνου απελευθερώνει την υψηλή θερμότητα της αντίδρασης.


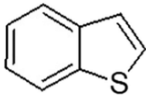
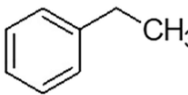
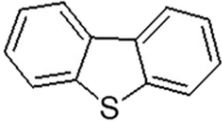
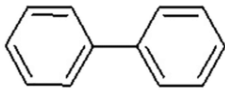
Λεπτομέρειες της χημείας της αντίδρασης υδρογονοεπεξεργασίας περιγράφονται παρακάτω.

3. ΥΔΡΟΓΟΝΟΑΠΟΘΕΙΩΣΗ (HDS)

Η αφαίρεση θείου αναφέρεται επίσης ως αποθείωση ή υδρογονοαποθείωση (HDS) στην οποία οι οργανικές ενώσεις θείου μετατρέπονται σε υδρογονάνθρακες και υδρόθειο (H_2S). Το θείο αφαιρείται λόγω των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και της δηλητηριώδους φύσης του για τις διεργασίες.

Κατά τη διαδικασία της υδρογονοαποθείωσης, το υδρογόνο σπάει τους δεσμούς άνθρακα-θείου και μπορεί να προκαλέσει συμπληρωματικά και κορεσμό στις υπόλοιπες αλυσίδες υδρογονανθράκων. Υπάρχουν έξι βασικοί τύποι θείου που υπάρχουν στις τροφοδοσίες, δηλαδή μερκαπτάνες, σουλφίδια, δισουλφίδια, θειοφαίνια, βενζοθειοφαίνια και διβενζοθειοφαίνια. Η απομάκρυνση του θείου από μερκαπτάνες, σουλφίδια, δισουλφίδια είναι μια εύκολη διαδικασία, ενώ η απομάκρυνση από τις ετεροατομικές αρωματικές ενώσεις είναι πιο δύσκολη γιατί προχωρά με άνοιγμα δακτυλίου ακολουθούμενη από αφαίρεση θείου και κορεσμό της ομάδας ολεφινών (Πίνακας 2).

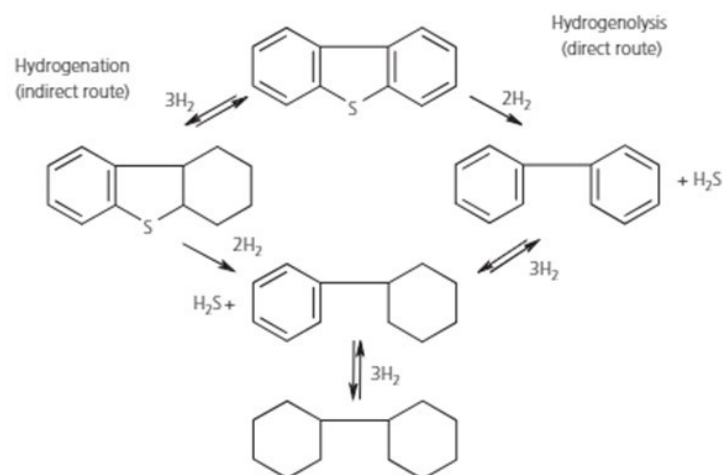
Η σχετικά εύκολη απομάκρυνση του θείου από μια συγκεκριμένη τροφοδοσία υδρογονάνθρακα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο της ένωσης θείου. Γενικά, τα βαρέα κλάσματα υδρογονανθράκων περιέχουν πιο δύσκολα είδη σε σύγκριση με ελαφρύτερες τροφοδοσίες υδρογονανθράκων.

Θειούχα ένωση	Χημική Αντίδραση
Μερκαπτάνες	$R-SH + H_2 \longrightarrow RH + H_2S$
Σουλφίδια	$R_1-S-R_2 + 2H_2 \longrightarrow R_1H + R_2H + H_2S$
Δισουλφίδια	$R_1-SS-R_2 + 3H_2 \longrightarrow R_1H + R_2H + 2H_2S$
Θειοφαίνια	 $+ 4H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3 + H_2S$
Βενζοθειοφαίνια	 $+ 3H_2 \longrightarrow$  $+ H_2S$
Διβενζοθειοφαίνια	 $+ 2H_2 \longrightarrow$ 

Ρυθμός Υδρογονοαποθείωσης (μείωση)

Πίνακας 2: Αντιδράσεις Υδρογονοαποθείωσης των κυριότερων τύπων θειούχων ενώσεων.

Η απομάκρυνση του θείου επιτυγχάνεται άμεσα με μηχανισμό υδρογονόλυσης ή έμμεσα με προηγούμενη υδρογόνωση. Το Σχήμα 5 δείχνει τις δύο πιθανές οδούς για το διβενζοθειοφαίνιο HDS. Στην άμεση οδό, το άτομο S εξαλείφεται και αντικαθίσταται από υδρογόνο. Ο άλλος μηχανισμός απαιτεί κορεσμό του ενός αρωματικού δακτυλίου πριν την αφαίρεση του θείου. Τα προϊόντα χωρίς θείο ενδέχεται να υποστούν περαιτέρω υδρογόνωση έως ότου το μόριο κορεστεί πλήρως.



Σχήμα 5: Οδοί αντίδρασης του διβενζοθειοφαίνιου HDS.

Είναι προφανές ότι η άμεση οδός θα ήταν η προτιμώμενη οδός επειδή είναι πιο αποτελεσματική από την άποψη της κατανάλωσης υδρογόνου. Ωστόσο, επηρεάζεται έντονα από τη δομή του μορίου. Η συμπύκνωση αρωματικού δακτυλίου ή η υποκατάσταση της ομάδας αλκυλίου κοντά στο άτομο S καθιστά το μόριο στεreoχημικά παρεμποδισμένο και κατά συνέπεια πιο δύσκολο να αντιδράσει. Η έμμεση οδός είναι προφανώς λιγότερο επηρεασμένη από δομικά χαρακτηριστικά. Η υδρογόνωση του αρωματικού δακτυλίου μειώνει την ενέργεια των δεσμών S—C, επιτρέποντας την εύκολη σχάση του δεσμού. Θεωρείται ότι η κορεσμένη δομή μειώνει τα εμπόδια για την πρόσβαση του ατόμου S στην ενεργό θέση του καταλύτη. Ωστόσο, αυτή η οδός έχει θερμοδυναμικούς περιορισμούς επειδή η υδρογόνωση περιορίζεται σε ισορροπία σε χαμηλές πιέσεις και υψηλές θερμοκρασίες. Μια άλλη πτυχή που επηρεάζει την HDS είναι η ισχυρή αναστολή από την προσρόφηση προϊόντων αντίδρασης όπως το H₂S και το NH₃ και οι οργανικές ενώσεις αζώτου. Επομένως, ο κυρίαρχος μηχανισμός αντίδρασης θα εξαρτηθεί από τη φύση της πρώτης ύλης και τις συνθήκες της διεργασίας

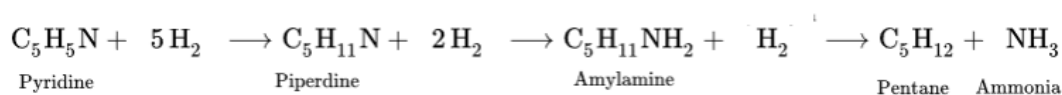
4. ΥΔΡΟΓΟΝΟΑΠΟΝΙΤΡΟΠΟΙΗΣΗ (HDN)

Η απομάκρυνση του αζώτου αναφέρεται επίσης ως απονιτροποίηση ή υδρογονοαπονιτροποίηση (HDN) στην οποία οι οργανικές ενώσεις αζώτου μετατρέπονται σε αμμωνία (NH₃). Η αμμωνία αντιδρά με τα χλωρίδια και το H₂S για να σχηματίσει θειούχο αμμώνιο και χλωριούχα άλατα τα οποία απομακρύνονται με διάλυση στο νερό με τη μορφή ξινού νερού από έναν διαχωριστή υψηλής πίεσης. Το άζωτο είναι περιβαλλοντικός ρύπος και δηλητηριώδης για τους καταλύτες των μονάδων πλατφόρμας και ισομερισμού.

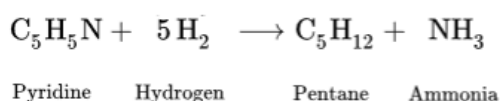
Το άζωτο βρίσκεται κυρίως στα βαρύτερα κλάσματα πετρελαίου με τη μορφή δομών αρωματικών δακτυλίων με πέντε και έξι μέλη. Η μοριακή πολυπλοκότητα και η ποσότητα των μορίων που περιέχουν άζωτο αυξάνονται με την αύξηση του εύρους βρασμού και καθιστούν δυσκολότερη τη μετατροπή τους. Οι αντιδράσεις απονιτροποίησης είναι πιο δύσκολες από τις αντιδράσεις αποθείωσης και επομένως απαιτούν πιο έντονες συνθήκες αντίδρασης.

Οι αντιδράσεις υδρογονοαπονιτροποίησης ακολουθούν διαφορετική πορεία σε σύγκριση με την αντίδραση αποθείωσης. Στην αποθείωση, πρώτα αφαιρείται το θείο δημιουργώντας την ολεφίνη ως ενδιάμεσο προϊόν η οποία στη συνέχεια γίνεται κορεσμένη ενώ στην απονιτροποίηση, αρχικά γίνεται κορεσμένος ο αρωματικός δακτύλιος και στη συνέχεια αφαιρείται το άζωτο.

- Η αντίδραση υδρογονοαπονιτροποίησης (HDN) της πυριδίνης (C₅H₅N), μιας ένωσης αζώτου λαμβάνει χώρα σε τρία στάδια (Εξίσωση 1 και Εξίσωση 2).



Εξίσωση 1: Η συνολική αντίδραση της απονιτροποίησης της Πυριδίνης.

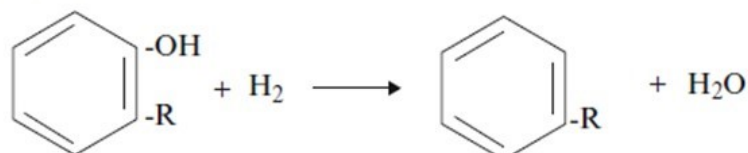


Εξίσωση 2: Η αντίδραση υδρογονοαπονιτροποίησης (HDN) της Πυριδίνης.

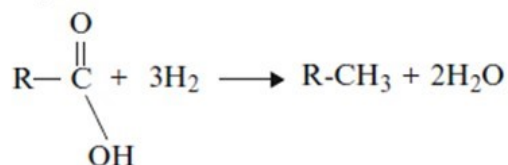
5. ΥΔΡΟΓΟΝΟΑΠΟΞΥΓΟΝΩΣΗ (HDO)

Η απομάκρυνση οξυγόνου, που αναφέρεται και ως υδρογονοαποξυγόνωση, κατά την οποία οι οργανικές ενώσεις οξυγόνου μετατρέπονται σε νερό (H_2O) και αντίστοιχο υδρογονάνθρακα με την αντίδραση της ομάδας υδροξυλίου ($-\text{OH}$) με το Υδρογόνο. Τα περισσότερα πετρελαϊκά αργά περιέχουν χαμηλά επίπεδα οξυγόνου. Οι ενώσεις οξυγόνου χαμηλότερου μοριακού βάρους μπορούν εύκολα να αφαιρεθούν ενώ οι ενώσεις υψηλότερου μοριακού βάρους, π.χ. τα φουράνια, είναι πιο δύσκολο να μετατραπούν. Μερικά παραδείγματα αφαίρεσης οξυγόνου είναι τα ακόλουθα (Σχήμα 6).

Reaction of Phenols



Reaction of Naphthenic Acid



Σχήμα 6: Υδρογονοαποξυγόνωση ή Αφαίρεση Οξυγόνου.

6. ΚΟΡΕΣΜΟΣ ΟΛΕΦΙΝΩΝ

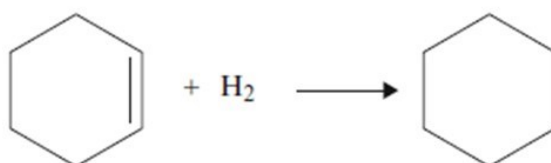
Στον κορεσμό ολεφινών, οι οργανικές ενώσεις που περιέχουν διπλούς δεσμούς μετατρέπονται στα κορεσμένα ομόλογά τους. Οι αντιδράσεις κορεσμού ολεφινών είναι πολύ γρήγορες και εξαιρετικά εξώθερμες. Οι υψηλές συγκεντρώσεις ολεφινών μπορούν να προκαλέσουν υπερβολικό σχηματισμό κωκ που μπορεί να οδηγήσει σε υψηλή πτώση πίεσης και κακή κατανομή ροής υγρού πάνω από την καταλυτική κλίνη.

Οι διολεφίνες υδρογονώνονται εύκολα σε ολεφίνες σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι αντιδράσεις κορεσμού ολεφινών μπορούν να ελεγχθούν με μέτρια αντιδραστικούς καταλύτες και να εξοικονομηθεί ο όγκος του καταλύτη.

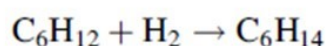
Οι ολεφίνες δεν βρίσκονται στο αργό πετρέλαιο αλλά σχηματίζονται σε θερμικές ή καταλυτικές μονάδες. Τα κλάσματα που περιέχουν ολεφίνες είναι ασταθή και πρέπει να προστατεύονται από την επαφή με το οξυγόνο για να αποφευχθεί ο σχηματισμός πολυμερούς.

Στο Σχήμα 7 φαίνονται κάποιες αντιδράσεις κορεσμού ολεφινών.

Saturation of Cyclohexene



Saturation of Hexene



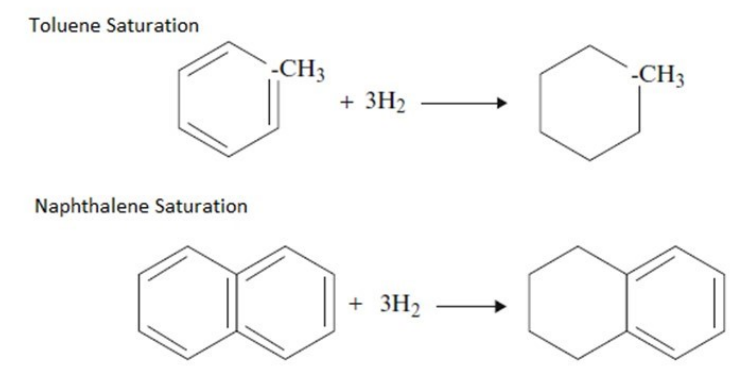
Σχήμα 7: Αντιδράσεις Κορεσμού Ολεφινών.

7. ΥΔΡΟΓΟΝΟΑΠΑΡΩΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ (HDA)

Στον αρωματικό κορεσμό, που αναφέρεται επίσης ως υδρογονοαπαρωματοποίηση, ορισμένες από τις αρωματικές ενώσεις μετατρέπονται σε ναφθένια. Ο κορεσμός των αρωματικών ουσιών απαιτείται για τη βελτίωση της ποιότητας των προϊόντων πετρελαίου, π.χ. σημείο καπνού, δείκτης ντίζελ κ.λπ. Ο κορεσμός των αρωματικών είναι η πιο δύσκολη αντίδραση.

Τα αρωματικά είναι παρόντα ως αρωματικά ενός, δύο και τριών δακτυλίων που ονομάζονται μονο-, δι- και τρι- αρωματικά. Τα τελικά προϊόντα του κορεσμού των αρωματικών είναι ναφθενικά επειδή το άνοιγμα του δακτυλίου δεν συμβαίνει στην υδρογονοεπεξεργασία. Η αντίδραση αρωματικού κορεσμού απαιτεί υψηλή μερική πίεση υδρογόνου.

Στο Σχήμα 8 παρουσιάζονται αντιδράσεις κορεσμού αρωματικών.



Σχήμα 8: Κορεσμός Αρωματικών.

8. ΥΔΡΟΓΟΝΟΑΠΟΜΕΤΑΛΛΩΣΗ (HDM)

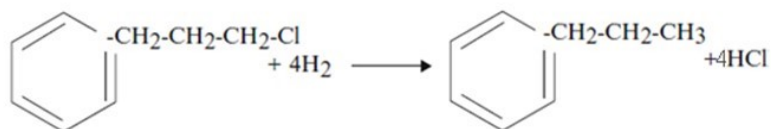
Αφαίρεση μετάλλων (οργανομεταλλικών), που αναφέρεται επίσης ως απομετάλλωση ή υδρογονοαπομετάλλωση (HDM), στην οποία τα οργανομεταλλικά μετατρέπονται στα αντίστοιχα θειούχα μετάλλων. Οι περισσότερες από τις μεταλλικές ακαθαρσίες υπάρχουν στα αποστάγματα ως οργανομεταλλικές ενώσεις και εμφανίζονται σε επίπεδο ppm ή ppb αλλά οι συνέπειες που προκαλούν είναι σημαντικές. Αυτά τα μέταλλα συμβάλλουν στην απενεργοποίηση του καταλύτη, από τη στιγμή που εναποτίθενται στους πόρους του καταλύτη δεν μπορούν να αφαιρεθούν με αναγέννηση.

Τα περισσότερα μέταλλα είναι αρσενικό, υδράργυρος, νικέλιο, βανάδιο, πυρίτιο, σίδηρος, Ca, Mg, Na, Pb, φώσφορος κ.λπ. Το Na, το Ca και το Mg υπάρχουν με τη μορφή ανόργανων ενώσεων.

9. ΥΔΡΟΓΟΝΟΑΠΟΑΛΟΓΟΝΟΠΟΙΗΣΗ

Αφαίρεση αλογονιδίων, που αναφέρεται επίσης και ως υδρογονοαποαλογονοποίηση, στην οποία τα οργανικά αλογονίδια μετατρέπονται σε υδραλογονίδια. Τα οργανικά αλογονίδια, όπως τα χλωρίδια ή τα βρωμίδια, βρίσκονται σε ίχνη στα κλάσματα πετρελαίου. Στο περιβάλλον Υδρογονοεπεξεργασίας, τα οργανικά αλογονίδια απομακρύνονται αντιδρώντας με υδρογόνο και μετατρέπονται σε υδραλογονίδια. Στη συνέχεια αντιδρούν με την αμμωνία για να εξουδετερωθούν και παράγουν άλατα χλωριούχου αμμωνίου. Αυτά, στη συνέχεια, αφαιρούνται με προσθήκη νερού πλύσης στα κατάντη τμήματα.

Στο Σχήμα 9 φαίνεται η αντίδραση της Υδρογονοαποαλογονοποίησης.



Σχήμα 9: Αφαίρεση αλογονιδίων ή Υδρογονοαποαλογονοποίηση.

10. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΠΥΡΟΛΥΣΗΣ (HC)

Η καταλυτική υδρογονοπυρόλυση των βαρέων πετρελαιοειδών είναι μια σημαντική διαδικασία για την παραγωγή βενζίνης, καύσιμων αεροσκαφών και ελαφρών πετρελαίων εσωτερικής καύσης. Κάποιες διεργασίες υδρογονοπυρόλυσης επιτρέπουν επίσης την παραγωγή ενός υψηλού καθαρού υπολείμματος, το οποίο μπορεί να είναι μια εξαιρετική βάση για καύσιμα. Η διαδικασία χρησιμοποιεί υψηλή πίεση, υψηλή θερμοκρασία, καταλύτη και υδρογόνο. Το πλεονέκτημα της υδρογονοπυρόλυσης είναι ότι παρέχει μεσαία αποστάγματα, καύσιμα αεροσκαφών και πετρέλαια εσωτερικής καύσης πολύ καλής ποιότητας. Γενικά η υδρογονοπυρόλυση είναι πιο αποτελεσματική στη μετατροπή του πετρελαίου εσωτερικής καύσης σε ελαφρύτερα προϊόντα, αλλά είναι πιο δαπανηρή η εκτέλεση.

Η υδρογονοπυρόλυση χρησιμοποιείται για πρώτες ύλες που είναι δύσκολο να επεξεργαστούν είτε με καταλυτική πυρόλυση είτε με αναμόρφωση, καθώς αυτές οι πρώτες ύλες χαρακτηρίζονται συνήθως από υψηλή περιεκτικότητα σε πολυκυκλικά αρωματικά και/ή υψηλές συγκεντρώσεις των δύο κύριων δηλητηρίων καταλυτών, ενώσεις θείου και αζώτου. Αυτές οι πρώτες ύλες περιλαμβάνουν βαρέα καύσιμα εσωτερικής καύσης, λάδια κύκλου FCC, πετρέλαιο αφαλάτωσης και πετρέλαιο ιξωθραυστικού ή κωκ. Η διαδικασία εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση της πρώτης ύλης και τα σχετικά ποσοστά των δύο ανταγωνιστών αντιδράσεων, υδρογόνωση και πυρόλυση. Η βαριά αρωματική πρώτη ύλη μετατρέπεται σε ελαφρύτερα προϊόντα κάτω από ένα ευρύ φάσμα πολύ υψηλών πιέσεων (70– 140 atm) και αρκετά υψηλές θερμοκρασίες (400–820 °C), παρουσία υδρογόνου και ειδικών καταλυτών.

10.1 Διαδικασία

Η υδρογονοπυρόλυση είναι μια διαδικασία δύο σταδίων που συνδυάζει καταλυτική πυρόλυση και υδρογόνωση, όπου οι βαρύτερες πρώτες ύλες πυρολύονται παρουσία υδρογόνου. Η αντίδραση τυπικά περιλαμβάνει ένα τμήμα αντιδραστήρα, διαχωριστή αερίου, πλυντρίδα για αφαίρεση θείου και κλασματοποιητή προϊόντος. Το τμήμα του αντιδραστήρα περιέχει μια καταλυτική κλίνη που μπορεί να είναι τύπου σταθερής ή ρευστοποιημένης κλίνης και μερικοί χρησιμοποιούν προσθήκη καταλύτη σε ροή και απόσυρση για τη διατήρηση της καταλυτικής δραστηρότητας.

10.2 Συνθήκες

Η κατανόηση των βασικών μεταβλητών της διεργασίας είναι κρίσιμη για την ασφαλή λειτουργία της μονάδας υδρογονοπυρόλυσης, καθώς η διαδικασία είναι εξώθερμη, παράγει θερμότητα και η μη ελεγχόμενη αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια ελέγχου και ακόμα σε επικίνδυνες καταστάσεις, όπως πυρκαγιά. Η σωστή λειτουργία της μονάδας εξαρτάται από την κατανόηση της αλληλεπίδρασης των μεταβλητών της διαδικασίας και της ελεγχόμενης διακύμανσης των συνθηκών επεξεργασίας. Με την προσεκτική παρακολούθηση αυτών των μεταβλητών της διαδικασίας, η μονάδα μπορεί να λειτουργήσει με ασφάλεια στο μέγιστο των δυνατοτήτων της.

Τυπικές συνθήκες λειτουργίας για το εύρος μονάδων υδρογονοπυρόλυσης σε LHSV 0,5–2, η μετατροπή μπορεί να είναι μεταξύ 30% και 100%, η πίεση μονάδας μπορεί να κυμαίνεται από 1400 έως 3000 psig, ο ρυθμός ανακύκλωσης αερίου μπορεί να είναι 8000–15.000 scfb. Η αναλογία συνδυασμένης τροφοδοσίας (CFR) για μονάδα ανακύκλωσης μπορεί να κυμαίνεται από 1,2 έως 2,0 CFR. Η μονάδα είναι γενικά σχεδιασμένη για μια δεδομένη τροφοδοσία με συνθήκες λειτουργίας σχεδιασμού με κάποια ευελιξία λειτουργίας. Βασικές μεταβλητές διεργασίας που επηρεάζουν την απόδοση του καταλύτη σε σχέση με την καταλυτική δραστηριότητα, σταθερότητα, εκλεκτικότητα του προϊόντος και ποιότητα του προϊόντος συζητούνται από αρκετούς συγγραφείς. Αυτές οι μεταβλητές είναι οι εξής:

- Θερμοκρασία καταλύτη
- Συνολική πίεση και μερική πίεση υδρογόνου (καθαρότητα υδρογόνου)
- Ρυθμός ανακύκλωσης αερίου
- LHSV
- Ποιότητα τροφοδοσίας

10.2.1 Θερμοκρασία καταλυτικής κλίνης

Το επίπεδο μετατροπής στους αντιδραστήρες καθορίζεται από διάφορες μεταβλητές: τον τύπο της πρώτης ύλης, χρόνος χώρου ή LHSV, μερική πίεση υδρογόνου στην καταλυτική κλίνη και, το πιο σημαντικό, η θερμοκρασία του καταλύτη. Μια υψηλή θερμοκρασία στον αντιδραστήρα αυξάνει τον ρυθμό αντίδρασης και, ως εκ τούτου, αυξάνει τη μετατροπή. Εφόσον η θερμοκρασία αυξάνεται καθώς η τροφοδοσία του αντιδραστήρα διέρχεται από την καταλυτική κλίνη, η διατήρηση ενός καλού ελέγχου θερμοκρασίας μέσω της καταλυτικής κλίνης είναι

πολύ σημαντική για τη σταθερή λειτουργία. Η ελεγχόμενη μετατροπή είναι κρίσιμη για τη διατήρηση της θερμοκρασίας σε ασφαλές επίπεδο κατά τη διαδικασία υδρογονοπυρόλυσης. Καθώς η μετατροπή αυξάνεται, παράγεται περισσότερη θερμότητα, η οποία πρέπει να απομακρύνεται για να αποφευχθεί η απώλεια ελέγχου. Μια διαρροή θερμότητας αποτελεί σοβαρό κίνδυνο στη μονάδα υδρογονοπυρόλυσης λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που μπορούν να εμφανιστούν ξαφνικά. Αυτές οι υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να προκαλέσουν σοβαρή και δυνητικά καταστροφική βλάβη στον καταλύτη ή/και στους αντιδραστήρες. Καλές συσκευές διανομής ροής έχουν σχεδιαστεί για να επιτυγχάνουν ομοιόμορφη ροή υγρού και αερίου μέσω της κλίνης για την προώθηση της ανάμειξης και της θερμικής ισορροπίας μεταξύ των δύο υγρών. Για να αποφευχθεί η υπερβολική αύξηση της θερμοκρασίας, πρέπει να τηρούνται οι οδηγίες θερμοκρασίας. Αυτές οι οδηγίες εξαρτώνται από τον τύπο της πρώτης ύλης και τον τύπο του καταλύτη και διαφέρουν από προμηθευτή καταλύτη σε προμηθευτή καταλύτη. Αλλά σε γενικές γραμμές, η αύξηση θερμοκρασίας για τους καταλύτες ευγενών μετάλλων περιορίζεται σε περίπου 17 °C. Η αύξηση θερμοκρασίας για τους καταλύτες βασικών μετάλλων υψηλής δραστηριότητας (για την παραγωγή νάφθας) περιορίζεται σε περίπου 14 °C και για όσους έχουν καταλύτη χαμηλής περιεκτικότητας σε ζεόλιθο (όπως παραγωγή μεσαίου αποστάγματος) η αύξηση της θερμοκρασίας περιορίζεται στους 22 °C. Τέλος, η μέγιστη θερμοκρασία κλίνης για άμορφους καταλύτες συνιστάται περίπου 28 °C. Η μέγιστη αύξηση της θερμοκρασίας της κλίνης κατά 28 °C συνιστάται για τις περισσότερες κλίνες προεπεξεργασίας καταλύτη. Για τη βέλτιστη χρήση του καταλύτη, θα πρέπει να λειτουργούν οι καταλυτικές κλίνες με ίσες μέγιστες θερμοκρασίες κλίνης καταλύτη.

10.2.2 Συνολική πίεση και Μερική πίεση υδρογόνου (καθαρότητα υδρογόνου)

Η συνολική πίεση είναι σχετική με το σχεδιασμό της μονάδας, αλλά για την απόδοση της διεργασίας η μερική πίεση υδρογόνου είναι βασική παράμετρος. Η μερική πίεση υδρογόνου βασίζεται στην καθαρότητα ανακύκλωσης αερίου υδρογόνου (μερική πίεση H_2 = αέριο ανακύκλωσης $\%H_2 / 100 \cdot$ ολική πίεση). Η καθαρότητα της ανακύκλωσης αερίου εξαρτάται από την πρώτη ύλη, την ένταση της διαδικασίας (ελαφριά παραγωγή τελών), το βαθμό καθαρότητας H_2 , τον ρυθμό εκκένωσης αερίου και εάν χρησιμοποιείται καθαρισμός αερίου ανακύκλωσης. Η ποιότητα τροφοδοσίας και η ένταση της μετατροπής καθορίζει πόσο φρέσκο αέριο θα εισέλθει στη μονάδα. Το υδρογόνο για υδρογονοπυρόλυση μπορεί συνήθως να είναι υψηλής καθαρότητας (δηλαδή > 99%) H_2 που προέρχεται από PSA (προσρόφηση αιώρησης

πίεσης), αλλά μπορεί να προέρχεται και από ατμό αναμορφωτή μεθανίου ή μονάδα καταλυτικής αναμόρφωσης.

Η μερική πίεση υδρογόνου επηρεάζει την ποιότητα του προϊόντος (κορεσμός) και την σταθερότητα του καταλύτη (ρυθμός απενεργοποίησης). Είναι πάντα καλό να διατηρείται η μέγιστη μερική πίεση υδρογόνου για μέγιστη ποιότητα προϊόντος και σταθερότητα καταλύτη.

10.2.3 Ρυθμός ανακύκλωσης αερίου

Ο ρυθμός ανακύκλωσης αερίου εκφράζεται ως ογκομετρική ροή αερίου ανά όγκο τροφοδοσίας. Οπότε, ο ρυθμός ανακύκλωσης αερίου μπορεί να εκφραστεί ως τυπικά κυβικά πόδια ανά βαρέλι φρέσκιας τροφοδοσίας (SCFBFF) ή κανονικό κυβικό μέτρο ανά κυβικό μέτρο τροφοδοσίας (nm^3/m^3). Ο υψηλότερος ρυθμός ανακύκλωσης αερίου βελτιώνει τη δραστηριότητα και σταθερότητα του καταλύτη, με αποτέλεσμα αυξημένη διάρκεια ζωής του καταλύτη με αυξημένη ταχύτητα αερίου.

10.2.4 LHSV (Ρυθμός φρέσκιας τροφοδοσίας)

Η ποσότητα του καταλύτη που φορτώνεται στον αντιδραστήρα βασίζεται στην ποσότητα και την ποιότητα της πρώτης ύλης σχεδιασμού και το επιθυμητό επίπεδο μετατροπής. Ο LHSV ορίζεται ως ογκομετρικός ρυθμός τροφοδοσίας ανά μονάδα όγκου καταλύτη. Ο χρόνος χώρου ή ο χρόνος παραμονής είναι αντίστροφος του LHSV. Η αύξηση του ρυθμού φρέσκιας τροφοδοσίας αυξάνει την ένταση του καταλύτη από την άποψη του αυξημένου LHSV και εάν η χωρητικότητα του συμπιεστή αερίου ανακύκλωσης είναι περιορισμένη, μπορεί να υπάρξει χαμηλότερο ποσοστό αερίου ανακύκλωσης.

10.2.5 Ποιότητα τροφοδοσίας

Η ποιότητα της τροφοδοσίας έχει επίδραση στη δραστηριότητα του καταλύτη (δηλ. την απαιτούμενη θερμοκρασία για να επιτευχθεί η επιθυμητή μετατροπή). Γενικά, η αύξηση της περιεκτικότητας της τροφοδοσίας σε άζωτο και θείο έχει ως αποτέλεσμα η διεργασία να πραγματοποιείται πιο δύσκολα, επομένως απαιτείται αύξηση της θερμοκρασίας. Οι οργανικές ενώσεις αζώτου, που μετατρέπονται σε αμμωνία, έχουν ανασταλτική επίδραση στη δραστηριότητα του καταλύτη υδρογονοπυρόλυσης καταλήγοντας έτσι σε υψηλότερες απαιτήσεις θερμοκρασίας. Η ποσότητα των ακόρεστων συστατικών (όπως ολεφίνες και

αρωματικά) που υπάρχουν στην τροφοδοσία έχει επίδραση στην αύξηση κατανάλωσης υδρογόνου, άρα αυξημένη απελευθέρωση θερμότητας. Παρουσία πρώτης ύλης που προέρχεται από καταλυτική πυρόλυση ή θερμική πυρόλυση μπορεί να έχει υψηλότερη συγκέντρωση σε ετεροάτομα, όπως θείο, άζωτο, αρωματικά και σωματίδια. Η επεξεργασία είναι πιο δύσκολη και μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την ποιότητα του προϊόντος.

10.3 Καταλύτες

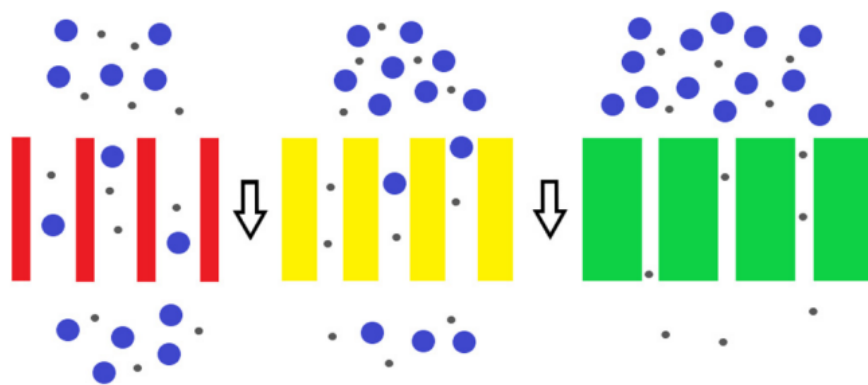
Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην υδρογονοπυρόλυση είναι όλοι διλειτουργικού τύπου, όπου η λειτουργία πυρόλυσης παρέχεται από τις όξινες θέσεις του φορέα και η λειτουργία υδρογόνωσης–αφυδρογόνωσης από τα εναποτιθέμενα μέταλλα, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3. Η λειτουργία των όξινων θέσεων πραγματοποιείται από υποστρώματα με μεγάλη επιφάνεια που έχουν επιφανειακή οξύτητα και επιτρέπουν την ομοιόμορφη διασπορά των ενεργών σωματιδίων μετάλλου, όπως αλογονωμένες αλουμίνες, ζεόλιθοι, άμορφες πυριτικές αλουμίνες και άργιλοι. Γενικά, τα υποστρώματα είναι πορώδη υλικά με υψηλή θερμική σταθερότητα. Η λειτουργία υδρογόνωσης πραγματοποιείται είτε από ένα είτε από περισσότερα μέταλλα μετάπτωσης, όπως σίδηρος, κοβάλτιο, νικέλιο, ρουθίνιο, ρόδιο, παλλάδιο, όσμιο, ιρίδιο και πλατίνα ή με συνδυασμό μολυβδαινίου και βολφραμίου. Οι συμβατικοί καταλύτες της καταλυτικής υδρογονοπυρόλυσης αποτελούνται από υποστρώματα ασθενούς οξέος. Αυτά τα συστήματα χρησιμοποιούνται πιο συγκεκριμένα για την παραγωγή μεσαίων αποσταγμάτων πολύ καλής ποιότητας και επίσης, αν η οξύτητά τους είναι πολύ αδύναμη, βάσεις λαδιού. Οι άμορφες πυριτικές αλουμίνες χρησιμεύουν ως υποστρώματα με χαμηλή οξύτητα. Αυτά τα συστήματα έχουν πολύ καλή εκλεκτικότητα στα μεσαία αποστάγματα και τα προϊόντα που σχηματίζονται είναι καλής ποιότητας. Οι καταλύτες χαμηλού οξέος μεταξύ αυτών μπορούν επίσης να παράγουν λιπαντικές βάσεις.

Πίνακας 3: Σύνθεση του διλειτουργικού καταλύτη για την διαδικασία υδρογονοπυρόλυσης.

Καταλύτες Υδρογονοπυρόλυσης					
Όξινο υπόστρωμα (λειτουργία πυρόλυσης)			Μεταλλικά νανοσωματίδια (λειτουργία υδρογόνωσης)		
Άμορφα υποστρώματα	Συμβατικοί Ζεόλιθοι	Ιεραρχικοί Ζεόλιθοι	Ευγενή μέταλλα	Μη ευγενή μέταλλα	Οξείδια μετάλλων /Νιτρίδια/Καρβίδια

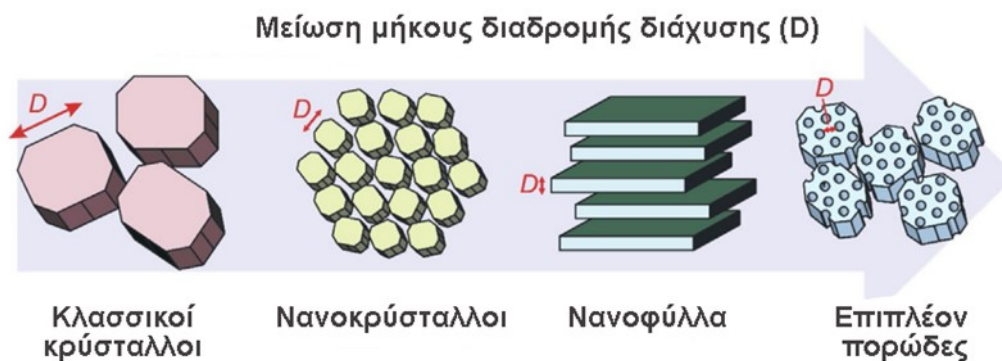
Οι άμορφες σιλικοαλούμινες καθώς και οι συμβατικοί και ιεραρχικοί ζεόλιθοι ή συνδυασμοί τους είναι όλα δυνητικά όξινα υποστρώματα ενεργών ευγενών (π.χ. Pt, Pd, κ.λπ.) και μη ευγενών (π.χ. Co, Ni, Mo, W κ.λπ.) μετάλλων. Ωστόσο, οι ζεόλιθοι προτιμώνται ευρέως από άλλα υποστρώματα λόγω της ισχυρότερης οξύτητάς τους, της υψηλότερης θερμότητας και υδροθερμικής σταθερότητας, της υψηλότερης αντοχής στις θειούχες και αζωτούχες ενώσεις, της μειωμένης τάσης παραγωγής κωκ και της υψηλότερης ικανότητας αναγέννησης.

Το πορώδες των ζεολίθων οδηγεί στο μοναδικό χαρακτηριστικό εκλεκτικότητας σχήματος, καθώς ορισμένες αντιδράσεις διευκολύνονται ενώ άλλες καταστέλλονται λόγω της υψηλής ή χαμηλής προσβασιμότητας του αντιδρώντος στις θέσεις αντίδρασης και της αργής μεταφοράς των προϊόντων από αυτές τις θέσεις. Οι μικροί πόροι επιτρέπουν τη διάχυση μόνο μικρών μορίων μέσω των πόρων (Εικόνα 2), ενώ τα μεγαλύτερα μόρια μπορεί ενδεχομένως να σπάσουν από τη μήτρα πυριτίου – αλουμίνιας. Οι διακυμάνσεις στην καταλυτική δραστηριότητα και την εκλεκτικότητα μπορεί ενδεχομένως να αντικατοπτρίζουν διαφορές σε μεγέθη κοιλότητας και επιδράσεις περιορισμού, καθώς και διαφορές οξύτητας. Η οξύτητα μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την εκλεκτικότητα του καταλύτη. Για παράδειγμα, η κατανομή της μικροπορώδους οξύτητας Brønsted επηρεάζει την εκλεκτικότητα σχήματος σε έναν καταλύτη, και έτσι, μια ισορροπία μεταξύ της λειτουργίας οξέος και της λειτουργίας μετάλλου μπορεί να οδηγήσει σε βέλτιστη καταλυτική απόδοση. Τα αποτελέσματα του περιορισμού μπορεί να είναι ευνοϊκά, όπως στην περίπτωση χρήσης μεσοπορώδων ζεολίθων για εύκολο σχηματισμό αρωματικών από πρώτες ύλες όπως, ελαφριές παραφίνες και ολεφίνες, με ελάχιστο ρυθμό σχηματισμού κωκ. Η Εικόνα 2 απεικονίζει σχηματικά την μοριακή διάχυση μέσα στους μακροπόρους, τους μεσοπόρους και τους μικροπόρους, έγχρωμα σε κόκκινο, κίτρινο και πράσινο, αντίστοιχα.



Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση της διάχυσης των μορίων μέσα στους μακροπόρους (αριστερά), μεσοπόρους (κεντρικά), μικροπόρους (δεξιά) ενός ζεόλιθου.

Αν και το μικροπορώδες του ζεόλιθου είναι ευεργετικό από την άποψη της εκλεκτικότητας σχήματος, έχει εγγενείς περιορισμούς διάχυσης, με αποτέλεσμα αργή μεταφορά μάζας και μειωμένοι ρυθμοί αντίδρασης. Η δυσκολία στη διάχυση επιτρέπει τη μετατροπή των αντιδραστηρίων σε ανεπιθύμητα παραπροϊόντα (π.χ. πρόδρομες ουσίες κωκ), με αποτέλεσμα τον αποκλεισμό των μικροπόρων και την απενεργοποίηση του καταλύτη. Στη συνέχεια, το εξωτερικό μέρος του ζεόλιθου συμμετέχει στην αντίδραση με το εσωτερικό μέρος να είναι καταλυτικά ανενεργό (μη προσβάσιμο). Για να αποφευχθεί αυτό το ζήτημα, έχουν γίνει προσπάθειες σύνθεσης ζεόλιθων με ιεραρχική δομή πόρων που περιλαμβάνει δευτερεύον πορώδες (συντά μεσοπόρους) που βελτιώνει την πρόσβαση μεγαλύτερων μορίων σε ενεργές θέσεις, διατηρώντας παράλληλα την οξύτητα και την κρυσταλλικότητα του ζεόλιθου. Ιεραρχικά συστήματα πόρων σε ζεόλιθους μπορούν να ληφθούν είτε μέσω της δημιουργίας ενδοκρυσταλλικών μεσοπόρων στον μικροπορώδη ζεόλιθο ή μέσω ενός συστήματος προσεκτικά προσαρμοσμένων κρυστάλλων ζεόλιθου σε μέγεθος νανοπόρων που οδηγούν σε διακρυσταλλική μεσοπορότητα. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3, μειώνοντας τις κρυσταλλικές διαστάσεις, και επομένως το μήκος της διαδρομής διάχυσης, όπως π.χ. η σύνθεση νανοκρυσταλλικών ζεόλιθων, βελτιώθηκε η διάρκεια ζωής καταλύτη. Επιπλέον, εισάγοντας περαιτέρω πορώδες, σε μικρότερη κλίμακα, συντομεύει τις διαδρομές διάχυσης και ως εκ τούτου, ενισχύει τη διάρκεια ζωής του καταλύτη και αναστέλλει την απενεργοποίηση του καταλύτη.



Εικόνα 3: Εικόνα που δείχνει τη μείωση του μήκους της διαδρομής διάχυσης σε ιεραρχικούς ζεόλιθους.

10.3.1 Ενεργοποίηση καταλύτη

Τα μέταλλα στους καταλύτες όπως παρασκευάζονται είναι σε μορφή οξειδίου. Η δραστηκή μορφή των βασικών μετάλλων που χρησιμοποιούνται στον καταλύτη υδρογονοπυρόλυσης είναι η σουλφιδική μορφή. Οι καταλύτες υδρογονοπυρόλυσης βασικών μετάλλων ενεργοποιούνται μετατρέποντας τη μορφή οξειδίου του μετάλλου σε σουλφιδική μορφή (θείωση). Η προθείωση του καταλύτη πραγματοποιείται κυρίως *in situ*, αν και ορισμένα διυλιστήρια έχουν αρχίσει να κάνουν την ενεργοποίηση εκτός της μονάδας (*ex situ*). Η επιτόπια θείωση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε ατμιστική είτε σε υγρή φάση. Στη θείωση φάσης ατμού, η ενεργοποίηση του καταλύτη πραγματοποιείται με έγχυση μιας χημικής ουσίας, η οποία αποσυντίθεται εύκολα σε H_2S . Αυτές οι χημικές ουσίες μπορεί να είναι διμεθυλοδισουλφίδιο (DMDS) ή διμεθυλοσουλφίδιο (DMS). Η θείωση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μεταξύ 230–315°C. Ορισμένοι κατασκευαστές καταλυτών συνιστούν η θείωση να γίνεται σε πλήρη πίεση λειτουργίας, ενώ άλλοι προτιμούν να γίνεται σε πιέσεις χαμηλότερες από την κανονική πίεση λειτουργίας. Η έγχυση αμμωνίας εφαρμόζεται κατά τη διάρκεια της θείωσης καταλυτών υψηλής δραστηκότητας (υψηλή περιεκτικότητα ζεόλιθου) για την πρόληψη της πρόωρης απενεργοποίησης του καταλύτη. Πρέπει να ληφθεί μέριμνα ώστε να αποφευχθεί η έκθεση του οξειδίου του βασικού μετάλλου σε υδρογόνο σε υψηλές θερμοκρασίες, απουσία αναγωγής H_2S για να αποφευχθεί η αναγωγή του βασικού μετάλλου, το οποίο έχει ελάχιστη δραστηκότητα.

Στην περίπτωση της *ex situ* προθείωσης του καταλύτη, οι ενώσεις θείου εναποτίθενται στον καταλύτη. Η ενεργοποίηση συμβαίνει στην πραγματικότητα στη μονάδα όταν ο καταλύτης φορτώνεται στον αντιδραστήρα και θερμαίνεται παρουσία υδρογόνου. Η ενεργοποίηση μπορεί να διεξαχθεί είτε σε φάση ατμού είτε σε υγρή φάση.

Τα ευγενή μέταλλα, τα οποία βρίσκονται σε μορφή οξειδίου στον καταλύτη, απαιτούν ενεργοποίηση με αναγωγή του μετάλλου σε υδρογόνο. Η ενεργοποίηση των καταλυτών ευγενών μετάλλων με αναγωγή υδρογόνου συμβαίνει στους 300–400°C.

11. ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κύρια λειτουργία των καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας είναι η αφαίρεση θείου, αζώτου και άλλων ρύπων από τις πρώτες ύλες του διωλιστηρίου. Επιπλέον, βελτιώνουν τις ιδιότητες του προϊόντος με την προσθήκη υδρογόνου και σε ορισμένες περιπτώσεις βελτιώνουν την απόδοση των καταλυτών και διεργασιών. Οι καταλύτες υδρογονοεπεξεργασίας είναι υλικά μεγάλης επιφάνειας που αποτελούνται από ένα ενεργό μεταλλικό συστατικό (ενεργή φάση) και έναν ενισχυτή και είναι ομοιόμορφα διασκορπισμένοι πάνω σε ένα υλικό στήριξης, που ονομάζεται φορέας ή υπόστρωμα. Ο τύπος του καταλύτη που απαιτείται για την υδρογονοεπεξεργασία εξαρτάται από τις ιδιότητες της πρώτης ύλης και τις απαιτήσεις ποιότητας του προϊόντος.

Τα πιο συχνά μέταλλα του καταλύτη που χρησιμοποιούνται στην υδρογονοεπεξεργασία είναι το Μολυβδαίνιο (Mo) και το Βολφράμιο (W) που προωθούνται από Νικέλιο (Ni) και Κοβάλτιο (Co) λόγω της υψηλής δραστηριότητας, εκλεκτικότητας και σταθερότητάς τους. Το βολφράμιο (W), παρόλο που εμφανίζει καλύτερες ιδιότητες υδρογόνωσης, προτιμάται λιγότερο λόγω της υψηλής τιμής του και εφαρμόζεται στην διεργασία υδρογονοπυρόλυσης επειδή είναι πιο όξινο.

Τα μέταλλα του καταλύτη εμποτίζονται ως ένα λεπτό στρώμα στο υπόστρωμα. Το υπόστρωμα πρέπει να έχει υψηλή μηχανική αντοχή και θερμική σταθερότητα στο περιβάλλον αντίδρασης. Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό στήριξης είναι η αλουμίνα (Al_2O_3) λόγω της υψηλής μηχανικής αντοχής και του χαμηλού κόστους της. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται πυρίτια (SiO_2), μαγνησία (MgO), ζirkονία (ZrO_2) και ζεόλιθοι.

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται παρασκευάζονται στην οξειδική τους μορφή και θειώνονται πριν τη χρήση τους, για να μετατραπούν σε ενεργή μορφή.

Η εκλεκτικότητα των αντιδράσεων των καταλυτών στο περιβάλλον υδρογόνου και στην πρώτη ύλη πετρελαίου φαίνεται στον Πίνακα 4. Ο καταλύτης Co–Mo έχει ως αποτέλεσμα λιγότερη κατανάλωση υδρογόνου και παρουσιάζει εξαιρετική δραστηριότητα αποθείωσης και χαμηλή δραστηριότητα απονιτροποίησης. Αντίθετα, ο καταλύτης Ni–Mo οδηγεί σε υψηλή κατανάλωση υδρογόνου και χρησιμοποιείται για βαρύτερα κλάσματα για την απομάκρυνση του αζώτου, του οξυγόνου, των μετάλλων και του κορεσμού των αρωματικών.

Πίνακας 4: Συνήθεις χρησιμοποιούμενοι καταλύτες και η εκλεκτικότητά τους.

Καταλύτης	Εκλεκτικότητα αντιδράσεων
Co–Mo	Εξαιρετικός για απομάκρυνση Θείου
	Καλός για απομάκρυνση Αζώτου
	Ικανοποιητικός για κορεσμό Αρωματικών
Ni–Mo	Εξαιρετικός για απομάκρυνση Αζώτου
	Πολύ καλός για κορεσμό Αρωματικών και απομάκρυνση Θείου
Ni–W	Εξαιρετικός για Αρωματικά
	Καλός για απομάκρυνση Αζώτου και Θείου

Η επιλογή καταλύτη είναι ένας από τους βασικούς παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση υδρογονοεπεξεργασίας. Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται κατά την υδρογονοεπεξεργασία αυξάνει τον ρυθμό των αντιδράσεων και συνεπώς παίζει σημαντικό ρόλο στην εξασφάλιση ότι το θείο, το άζωτο και άλλες ανεπιθύμητες ενώσεις μειώνονται όσο το δυνατόν χαμηλότερα. Δεδομένου ότι η διαδικασία συμβαίνει σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, είναι επίσης σημαντικό ο επιλεγμένος καταλύτης να μπορεί να αντέξει και να λειτουργεί αποτελεσματικά υπό τέτοιες συνθήκες. Αυτός είναι ο λόγος που μερικοί καταλύτες έχουν υλικά στήριξης ή φορείς ως μέρος της διαμόρφωσής τους. Αρκετοί καταλύτες με διαφορετικά μέταλλα και υποστρώματα έχουν συντεθεί με τα χρόνια για υδρογονοεπεξεργασία. Η διαμόρφωση του καταλύτη μπορεί είτε να μην υποστηρίζεται είτε να υποστηρίζεται.

11.1 Μεταλλικοί καταλύτες χωρίς υπόστρωμα

Αυτοί είναι καταλύτες μαζικής μορφής που αποτελούνται μόνο από τα μέταλλα χωρίς οποιονδήποτε φορέα ή υπόστρωμα. Η σύνθεση του καταλύτη μπορεί είτε να είναι απλή (π.χ. μη υποστηριζόμενο Mo), διμεταλλική (π.χ. μη υποστηριζόμενο NiMo) ή ακόμη και τριμεταλλική (π.χ. μη υποστηριζόμενο NiMoW). Μπορούν να εκθέσουν καλή απόδοση υδρογονοεπεξεργασίας επειδή τα μέταλλα σουλφώνονται εύκολα. Ωστόσο, οι μη υποστηριζόμενοι μεταλλικοί καταλύτες έχουν μικρή επιφάνεια (συνήθως μεταξύ 1–50 m²/g), κακή μηχανική αντοχή, κακή θερμική σταθερότητα και είναι ευαίσθητοι στην δηλητηρίαση.

Αυτοί οι παράγοντες προκαλούν εύκολη απενεργοποίηση όταν χρησιμοποιούνται για αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας και έτσι, έχουν σύντομους κύκλους ζωής.

11.2 Καταλύτες με υπόστρωμα ευγενών μετάλλων

Ευγενή στοιχεία όπως ο λευκόχρυσος (Pt), το ρουθίνιο (Ru), το παλλάδιο (Pd), το ρήνιο (Re) και το ρόδιο (Rh) υποστηριζόμενα σε διαφορετικούς φορείς, έχουν χρησιμοποιηθεί ως ενεργά μέταλλα για σκοπούς υδρογονοεπεξεργασίας. Αυτά τα μέταλλα έχουν αποδειχθεί ότι έχουν πολύ υψηλή δραστηριότητα υδρογόνωσης, ειδικά όταν συνδυάζονται ως διμεταλλικά μείγματα, λόγω συνεργιστικών φαινομένων. Η συνέργεια ενισχύει την καταλυτική τους δραστηριότητα και εκλεκτικότητα, με αποτέλεσμα βελτιωμένη απόδοση σε σύγκριση με τη χρήση τους μόνο στον καταλύτη. Ωστόσο, αυτά τα ευγενή μέταλλα είναι πολύ ακριβά. Ως εκ τούτου, οι καταλύτες με υπόστρωμα ευγενών μετάλλων δεν χρησιμοποιούνται ευρέως.

11.3 Καταλύτες με υπόστρωμα μετάλλων μετάπτωσης

Υποστηριζόμενα μέταλλα μετάπτωσης όπως το μολυβδαίνιο (Mo), το νικέλιο (Ni), το βολφράμιο (W) και το κοβάλτιο (Co) χρησιμοποιούνται ως ενεργά μέταλλα στους καταλύτες υδρογονοεπεξεργασίας. Αυτοί οι τύποι μετάλλων χρησιμοποιούνται σήμερα ευρέως επειδή είναι λιγότερο ακριβοί από τα ευγενή μέταλλα. Τα μέταλλα μεταπτώσεως διαθέτουν επίσης υψηλή δραστηριότητα και εκλεκτικότητα, γεγονός που οδηγεί σε εξαιρετικές μετατροπές υδρογονοεπεξεργασίας. Οι καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης είναι συνήθως διμεταλλικοί ώστε να προκαλούν συνεργικά αποτελέσματα και βελτιωμένη εκλεκτικότητα. Οι δημοφιλείς συνδυασμοί περιλαμβάνουν κοβάλτιο και μολυβδαίνιο (CoMo), νικέλιο και βολφράμιο (NiW) και νικέλιο και μολυβδαίνιο (NiMo). Οι περισσότεροι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην υδρογονοεπεξεργασία υποστηρίζονται με τα μέταλλα φορτωμένα πάνω από το υλικό στήριξης.

11.3.1 Καταλύτης CoMo

Σε μια συγκριτική μελέτη (Ji, J., Duan, X., Qian, G., Zhou, X., Tong, G., & Wang, Y., 2014) παρασκευάστηκαν δύο καταλύτες CoMo. Ο καταλύτης CoMo-I/ γ -Al₂O₃ παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας μονοσυστατικό μέταλλο μεταλλική αμίνη Co(en)₃MoO₄ (en = αιθυλενοδιαμίνη) ως πρόδρομη ουσία ενεργής φάσης, ενώ ο καταλύτης CoMo-II/ γ -Al₂O₃ παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας Co(NO₃)₂ και (NH₄)₆Mo₇O₂₄ ως δύο διαφορετικές πρόδρομες ουσίες ενεργής φάσης.

Ένα μείγμα από (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, H₂O και αιθυλενοδιαμίνη με μοριακή αναλογία 0,007:2,06:0,15 αναδεύτηκε για 30 λεπτά σε ατμόσφαιρα N₂ σε ένα λουτρό πάγου. Στη συνέχεια, CoCl₂·6H₂O αναμειγμένο με μεθανόλη με μοριακή αναλογία 0,05:2,85 προστέθηκε σταδιακά στο παραπάνω μείγμα σε ρυθμό 10 mL/min χρησιμοποιώντας αντλία. Μετά την καθίζηση, το μίγμα διηθήθηκε σε ατμόσφαιρα N₂. Το φίλτρο πλύθηκε πλήρως με μεθανόλη και στη συνέχεια ξηράνθηκε σε φούρνο κενού για μια νύχτα στους 50–70 °C.

Χρησιμοποιήθηκε η παραχθείσα μεικτή ένωση Co(en)₃MoO₄ ως πρόδρομη ουσία ενεργής φάσης, γ -Al₂O₃ ως υπόστρωμα και νερό ως διαλύτης για την παρασκευή διμεταλλικού καταλύτη CoMo με υγρό εμποτισμό. Το δείγμα ξηράνθηκε σε στάσιμο αέρα σε θερμοκρασία δωματίου για 12 ώρες, ξηράνθηκε περαιτέρω στους 120 °C για 12 ώρες σε φούρνο και στη συνέχεια πυρώθηκε στους 600 °C στον αέρα για 3 ώρες σε φούρνο. Το πυρωμένο δείγμα ανάγεται σε καθαρό H₂ (50 mL/min) στους 600 °C για 3 ώρες πριν από την τροφοδοσία με NH₃ και το ληφθέν δείγμα με φόρτιση μετάλλου 5,0% κ.β. σημειώθηκε ως CoMo-I/ γ -Al₂O₃. Ομοίως, παρασκευάστηκε CoMo-II/ γ -Al₂O₃ χρησιμοποιώντας δύο συστατικά Co(NO₃)₂·6H₂O και (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O ως πρόδρομος ενεργής φάσης, παρασκευάστηκε Mo/ γ -Al₂O₃ χρησιμοποιώντας (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O ως πρόδρομος ενεργού φάσης και παρασκευάστηκε Co/ γ -Al₂O₃ χρησιμοποιώντας Co(NO₃)₂·6H₂O ως πρόδρομο ενεργού φάσης, στα οποία είχαν οι δύο διμεταλλικοί καταλύτες την ίδια ατομική αναλογία Co/Mo (δηλαδή, n_{Co}:n_{Mo} = 1:1).

Σύμπλοκο του Co με αιθυλενοδιαμίνη (en) στο μολυβδενικό κοβάλτιο, Co(en)₃MoO₄, όταν χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομη ουσία ενεργής φάσης για την προετοιμασία του διμεταλλικού καταλύτη Co-Mo, ο καταλύτης CoMo-I/ γ -Al₂O₃ που προέκυψε έδειξε υψηλότερη δραστηριότητα και σταθερότητα για την αποσύνθεση της αμμωνίας από τον καταλύτη CoMo-II/ γ -Al₂O₃ που προετοιμάστηκε χρησιμοποιώντας Co(NO₃)₂ και (NH₄)₆Mo₇O₂₄ ως πρόδρομη ουσία ενεργής φάσης. Αυτή η εξαιρετική απόδοση είναι αποτέλεσμα της μονοσυστατικής

$\text{Co(en)}_3\text{MoO}_4$ ως πρόδρομη ουσία ενεργής φάσης (π.χ. η ισχυρότερη αλληλεπίδραση μεταξύ Co και Mo και το υψηλότερο περιεχόμενο ενεργών $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ ειδών).

Επιπλέον, ο καταλύτης $\text{CoMo-I}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ εμφανίζει υψηλότερη δραστηριότητα σε σύγκριση με τους μονομεταλλικούς καταλύτες Co και Mo και τους αναφερθέντες διμεταλλικούς καταλύτες αποσύνθεσης αμμωνίας, τα οποία θα μπορούσαν να σχετίζονται με το συνεργιστικό αποτέλεσμα μεταξύ Co και Mo και την υψηλή διάχυση νανοσωματιδίων. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η μονοσυστατική $\text{Co(en)}_3\text{MoO}_4$ ως πρόδρομη ουσία ενεργής φάσης θα μπορούσε να είναι ένας καλός τρόπος για την παρασκευή των εξαιρετικά αποδοτικών και σταθερών διμεταλλικών καταλυτών Co–Mo για την αποσύνθεση της αμμωνίας.

11.3.2 Καταλύτης NiW

Οι υποστηριζόμενοι καταλύτες NiW συντέθηκαν μέσω υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας εξα-ένυδρο νιτρικό νικέλιο $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και παραβολφραμικό αμμώνιο $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ διαλυμένα σε απιονισμένο νερό ως το διάλυμα εμποτισμού (Huang, W., Zhou, Y., Wei, Q., Liu, X., Zhang, P., Xu, Z., Yu, Z., Wang, X., Liu, H., Dai, X., & Yang, H., 2022). Στη συνέχεια, τα δύο διαλύματα που ελήφθησαν αναμίχθηκαν ομοιόμορφα για να ληφθεί ένα διάλυμα συν-εμποτισμού NiW, το οποίο στη συνέχεια προστέθηκε στάγδην στην επιφάνεια των σωματιδίων. Τα υγρά δείγματα εξατμίστηκαν αρχικά σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες, ξηράνθηκαν στους 120°C για 4 ώρες και στη συνέχεια πυρώθηκαν στους 500°C για 4 ώρες. Η συνολική περιεκτικότητα σε NiO και WO_3 στους καταλύτες ήταν 6 και 18 % κ.β.

Τα σύνθετα οξείδια $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ (Huang, W., Zhou, Y., Wei, Q., Liu, X., Zhang, P., Xu, Z., Yu, Z., Wang, X., Liu, H., Dai, X., & Yang, H., 2022) με διαφορετικούς ατομικούς λόγους Ti/Al παρασκευάστηκαν επιτυχώς μέσω μιας μεθόδου προ-υδρόλυσης – συγκαθίζισης και οι αντίστοιχοι καταλύτες HDT με υπόστρωμα NiW παρασκευάστηκαν μέσω υγρού εμποτισμού, όπως αναφέρεται παραπάνω. Ερευνήθηκαν οι επιδράσεις της τροποποίησης Ti στις φυσικοχημικές ιδιότητες των υποστρωμάτων και των καταλυτών και οι καταλυτικές αποδόσεις των αντίστοιχων καταλυτών. Τα κύρια συμπεράσματα μπορούν να περιληφθούν ως εξής:

- Τα υποστρώματα $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ σε επίπεδο μοριακού συνθέτου όπου το Ti υπάρχει κυρίως ως σύνδεσμος Ti–O–Al στο σκελετό μπορούν να επιτευχθούν αποτελεσματικά μέσω της μεθόδου προ-υδρόλυσης – συγκαθίζισης

- Ένας κατάλληλος ατομικός λόγος Ti/Al συμβάλλει στη βελτίωση των επιφανειακών θέσεων και των όγκων των υποστρωμάτων, ενώ οι διάμετροι των πόρων θα συνεχίσουν να μειώνονται καθώς αυξάνεται ο ατομικός λόγος Ti/Al.
- Η τροποποίηση με Ti μπορεί να μειώσει αποτελεσματικά την οξύτητα της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και η αντικατάσταση των ατόμων Al από τα άτομα Ti στην επιφάνεια των υποστρωμάτων $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ περιορίσει τις ποσότητες των ισχυρών συνδέσεων W-O-Al, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό περισσότερων από τις λεγόμενες "τύπου II" ενεργές φάσεις NiWS
- Η ύπαρξη ειδών Ti^{3+} στους καταλύτες NiW/TA1 και NiW/TA2 μπορεί να λειτουργήσει ως δότης ηλεκτρονίων και στη συνέχεια να ενισχύσει τους βαθμούς σουλφιδίωσης των ενεργών μετάλλων και να αποδυναμώσει την ενέργεια δεσμού μεταξύ των ενεργών μετάλλων και των ατόμων του θείου και να προωθήσει περαιτέρω τον σχηματισμό περισσότερων CUS.
- Οι δραστηριότητες των τροποποιημένων καταλυτών βελτιώθηκαν επίσης μετά την ενσωμάτωση του TiO_2 και η βελτίωση οφειλόταν κυρίως στην προώθηση της διάσπασης του δεσμού $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-N}$ των βασικών νιτριδίων και του δεσμού $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-N}$ των μη βασικών νιτριδίων.

Ο καταλύτης NiW/TA1 επέδειξε την υψηλότερη απόδοση στη διαδικασία υδρογονοεπεξεργασίας του βαρέος κλάσματος πετρελαίου, με μια βελτίωση 15,8% και 12,4% στον ρυθμό υδρογονοαπονιτροποίησης και τον ρυθμό υδρογονοαποθείωσης σε σύγκριση με τον μη τροποποιημένο καταλυτή, αντίστοιχα, που οφείλεται κυρίως στις κατάλληλες ιδιότητες των πόρων, τη μέτρια MSI, τον μεγάλο αριθμό CUS, την μέτρια επιστοίβαση και τον υψηλότερο βαθμό σουλφιδίωσης των ενεργών φάσεων.

11.3.3 Καταλύτης NiMo

Μεσοπορώδη οξειδία LaAlO_x με περιεκτικότητα σε μάζα 1,0% κ.β La παρασκευάστηκαν μέσω μιας μεθόδου αυτοσυναρμολόγησης που προκαλείται από βελτιωμένη εξάτμιση διαλύτη (Liu, J., Liu, X., Yan, R., Jia, L., Cheng, H., Liu, H., Huang, Y., Hua, M., Li, H., & Zhu, W., 2023). Κατά την προετοιμασία, χρησιμοποιήθηκαν P123 (μέσος όρος Mn-5800) που χρησιμεύει ως παράγοντας κατεύθυνσης δομής, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%) ως πηγή λανθανίου, $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ (99,99%) ως πηγή αλουμινίου. Απόλυτη αιθανόλη (EtOH , 98%) ως διαλύτης.

Η τυπική διαδικασία περιγράφεται ως εξής:

- 8,2 g $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ διασκορπίζονται σε φιάλη με 20 mL EtOH και το μίγμα αναδεύεται για 4 ώρες.
- Στη συνέχεια εισάγονται 3,2 mL HNO_3 (> 68,0%) εντός 10 λεπτών και αναδεύεται για άλλη 0,5 ώρα.
- Έπειτα, 4,0 g P123 διαλύονται πλήρως σε 20 mL απόλυτης αιθανόλης, αργά στάζει στο προαναφερθέν διάλυμα και συνεχίζει η ανάδευση για άλλες 2 ώρες.
- Τέλος, μια ορισμένη ποιότητα $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ διαλύεται σε 10 mL απόλυτης αιθανόλης και στη συνέχεια εισάγεται στο παραπάνω διάλυμα για να ληφθεί το πρόδρομο διάλυμα μετά από 12 ώρες.
- Έπειτα, το δυαδικό οξείδιο LaAlO_x λαμβάνεται με ξήρανση του παραπάνω προδρόμου διαλύματος στους 120 °C για δύο ημέρες και πύρωση στους 550 °C στον αέρα για 4 h.

Το διμεταλλικό NiMo/LaAlO_x παρασκευάστηκε με υγρό εμποτισμό. Ο καταλύτης NiMo/LaAlO_x με 12,0% κ.β. MoO_3 και 4,0% κ.β. NiO λαμβάνεται με πύρωση των παραπάνω πρόδρομων ουσιών στους 550 °C στον αέρα για 4 ώρες.

Ερευνήθηκε η καταλυτική δραστηριότητα του NiMo/LaAlO_x για την υδρογονοαποθείωση της ένωσης 4,6-DMDBT. Διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη του La επηρεάζει σημαντικά τη μορφολογία και την ηλεκτρονική δομή της ενεργού φάσης NiMoS . Η χαμηλή ποσότητα προσθήκης La ευνοεί σημαντικά τη δημιουργία της "Τύπου II" φάσης NiMoS , μειώνοντας την αλληλεπίδραση και το σχηματισμό $\text{Mo}-\text{O}-\text{Al}$ και προωθώντας τη βουλκανοποίηση των ειδών Ni και Mo, καθώς και τη μεταβολή της μορφολογίας των φύλλων MoS_2 που προωθείται από το Ni, ενισχύοντας έτσι σημαντικά την απόδοση υδρογονοαποθείωσης μέσω της ενεργής φάσης NiMoS και της διαδρομής υδρογόνωσης.

11.4 Υλικά ως καταλυτικοί φορείς

Απαιτούνται τα υποστρώματα ή φορείς που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση των καταλυτών να έχουν μεγάλη επιφάνεια, χαμηλό κόστος και καλή δομή πόρων. Μεγάλη επιφάνεια και άλλες ιδιότητες υφής, όπως όγκος πόρων και διάμετρος, ενισχύουν ειδικά τη δραστηριότητα των καταλυτών για να εξασφαλιστεί η καλή απόδοση υδρογονοεπεξεργασίας. Επιπλέον, τα υποστρώματα θα πρέπει να έχουν εξαιρετική μηχανική αντοχή για αποφυγή τριβής και υψηλή

θερμική σταθερότητα για την πρόληψη της πυροσυσσωμάτωσης που προκαλείται από τις υψηλές θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται κατά την υδρογονοεπεξεργασία. Έτσι, η παρουσία υποστρωμάτων στους καταλύτες επιτρέπει τη χρήση τους για μεγάλα χρονικά διαστήματα διατηρώντας τη δραστηρότητά τους. Η αλουμίνα (γ - Al_2O_3) είναι ένα από τα υλικά που έχει όλες τις απαραίτητες ιδιότητες που απαιτούνται στα υποστρώματα και επομένως είναι ο πιο δημοφιλής φορέας που χρησιμοποιείται στη σύνθεση εμπορικών καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας. Μερικοί από τους πιο χρησιμοποιούμενους καταλύτες που έχουν ως υπόστρωμα την αλουμίνα και οι μετατροπές που ελήφθησαν όταν χρησιμοποιήθηκαν για υδρογονοεπεξεργασία συνοψίζονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5: Σύνοψη ορισμένων μελετών που χρησιμοποίησαν καταλύτες στηριγμένους σε αλουμίνα για υδρογονοεπεξεργασία.

Καταλύτης	Συνθήκες επεξεργασίας	Τροφοδοσία	Μετατροπή θείου (%)	Μετατροπή Αζώτου (%)
NiMo/Al_2O_3	T=305 °C, P=9 MPa, H ₂ /feed ration=600 v/v, LHSV=2 h ⁻¹	Ελαφρύ πετρέλαιο εσωτερικής καύσης σε αντιδραστήρα τριπλής κλίνης	82	57
CoMo/Al_2O_3	T=370 °C, P=3.8 MPa, H ₂ /feed ration=544 v/v, LHSV=2.5 h ⁻¹	Diesel απευθείας απόσταξης σε τριφασικό αντιδραστήρα καθοδικής ροής	99	90
NiMo/Al_2O_3	T=375 °C, P=8.6 MPa, H ₂ /feed ration=600 v/v, LHSV=1 h ⁻¹	Βαρύ πετρέλαιο εσωτερικής καύσης σε αντιδραστήρα τριπλής κλίνης	80	39
NiMoP/Al_2O_3	T=340 °C, P=6.5 MPa, H ₂ /feed ration=250 v/v, LHSV=0.8 h ⁻¹	Καύσιμο diesel σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης	99	97
NiW/Al_2O_3	T=360 °C, P=8 MPa, H ₂ /feed ration=1000 v/v, LHSV=1 h ⁻¹	Πετρέλαιο εσωτερικής καύσης μονάδας κωκ σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης	71	61
CoW/Al_2O_3	T=350 °C, P=8.9 MPa, H ₂ /feed ration=600 v/v, LHSV=2 h ⁻¹	Ελαφρύ πετρέλαιο εσωτερικής καύσης σε αντιδραστήρα τριπλής κλίνης	81	29
NiMoB/Al_2O_3	T=340 °C, P=6.5 MPa, H ₂ /feed ration=250 v/v, LHSV=0.8 h ⁻¹	Καύσιμο diesel σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης	99	96
NiMo/Al_2O_3	T=350 °C, P=9 MPa, H ₂ /feed ration=600 v/v, LHSV=2 h ⁻¹	Ελαφρύ πετρέλαιο εσωτερικής καύσης σε αντιδραστήρα τριπλής κλίνης	90	65

Πηγή: Kwao, S., Vedachalam, S., Dalai, A. K., & Adjaye, J., 2024, σελ.4

11.5 Σύνθεση Καταλυτών Υδρογονοεπεξεργασίας

Η σύνθεση καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας έχει ποικίλες ποσότητες ενεργών μετάλλων και ενισχυτών ανάλογα με την εφαρμογή. Γενικά, περιέχουν έως και 26% ενεργό μέταλλο και 25% συστατικά ενισχυτή (Πίνακας 6) σε οξειδική φάση. Οι ιδιότητες του φορέα (υποστρώματος) καθορίζουν και τα ακριβή ποσοστά των καταλυτικών συστατικών στον τελικό καταλύτη.

Πίνακας 6: Σύνθεση καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας.

Σύνθεση των Καταλυτών Υδρογονοεπεξεργασίας			
Ni	Νικέλιο	1–25%	Μεταλλικός προωθητής
Co	Κοβάλτιο	1–25%	Μεταλλικός προωθητής
Mo, W	Μολυβδαίνιο, Βολφράμιο	6–25%	Ενεργό μέταλλο
Al ₂ O ₃	Αλουμίνα	Υπόλοιπο	Υπόστρωμα καταλύτη

11.6 Ιδιότητες των Καταλυτών Υδρογονοεπεξεργασίας

Οι φυσικές ιδιότητες των σωματιδίων παίζουν σημαντικό ρόλο στη δραστηριότητα του καταλύτη. Ο καταλύτης παρέχει μεγάλη επιφάνεια και μέγεθος πόρων που έχουν την ικανότητα:

- να αντέχουν το σχηματισμό κωκ
- να αντέχουν σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας
- να έχουν υψηλή μηχανική αντοχή
- να υποστηρίζουν τις απαιτούμενες αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας, για τον αναμενόμενο κύκλο λειτουργίας

Μια σύνοψη των ιδιοτήτων των καταλυτών που χρησιμοποιούνται παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7: Ιδιότητες καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας.

Ιδιότητες των Καταλυτών		
Ειδική Επιφάνεια	100–300	m ² /g
Όγκος Πόρων	0,5–1,0	cc/g
Μέση Διάμετρος Πόρων	65–150	Å
Συμπιεσμένη Φαινόμενη Πυκνότητα	65–150	(lbm/ft ³)
Δύναμη Σύνθλιψης	4–20	lbf/in ²

11.7 Μορφές Καταλυτών Υδρογονοεπεξεργασίας

Οι καταλύτες υδρογονοεπεξεργασίας διατίθενται σε διάφορα σχήματα και μεγέθη, ανάλογα με την εφαρμογή τους και τον κατασκευαστή. Τα κοινά σχήματα περιλαμβάνουν κύλινδρο, σφαίρα, κοίλο δακτύλιο, τρίλοβο, τετραλόβιο και σφαιρίδια (Εικόνα 4).



Εικόνα 4: Μορφές καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας.

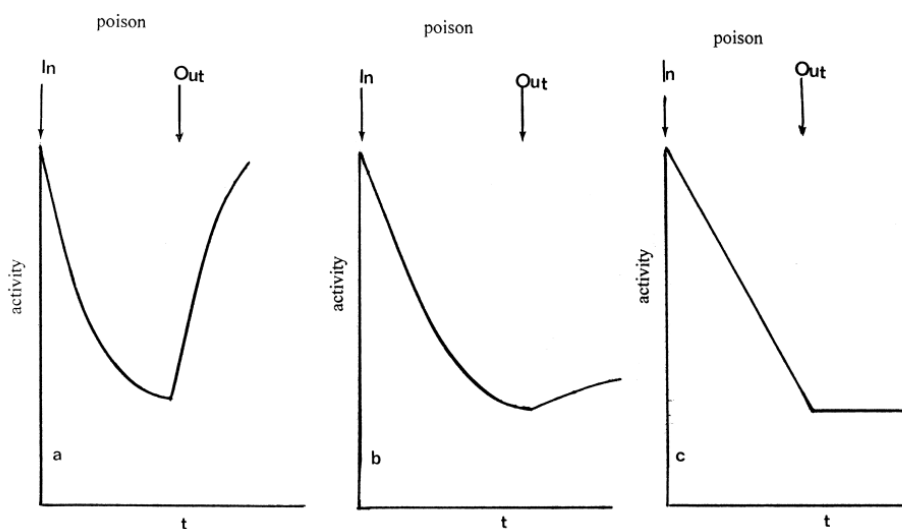
Γενικά, μπορεί να υποστηριχθεί ότι η χρήση καταλυτών με τρίλοβο ή τετραλόβο προτιμάται καθώς αποτρέπει φαινόμενα αύξησης της πίεσης και επιτρέπει πιο ομαλή ροή.

12. ΑΠΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

12.1 Απενεργοποίηση λόγω δηλητηρίων

Ένα δηλητήριο είναι μια ουσία που ενώνεται με τα ενεργά κέντρα των καταλυτών συνήθως μη αντιστρεπτά, με αποτέλεσμα είτε να αναστέλλει τη λειτουργία τους είτε να ανταγωνίζεται με τις αντιδρώσες ουσίες μιας συγκεκριμένης αντίδρασης. Το δηλητήριο μπορεί να οφείλεται στην αντιδρώσα ουσία, στα ενδιάμεσα προϊόντα ή στα προϊόντα της αντίδρασης, καθώς και σε εξωτερικές ενώσεις που παρεμβαίνουν στην τροφοδοσία. Το αποτέλεσμα είναι η μείωση της δραστηριότητας του καταλύτη. Κατά τη δηλητηρίαση, η βασική δομή των ενεργών σημείων δεν αλλάζει.

Ένα δηλητήριο μπορεί να προσροφηθεί αναστρέψιμα, μη αναστρέψιμα ή ημιαναστρέψιμα. Τα αποτελέσματα σε αυτές τις περιπτώσεις στο ρυθμό ή τη μετατροπή μιας συγκεκριμένης αντίδρασης εμφανίζονται στο Σχήμα 10.



Σχήμα 10: Δραστηριότητα–Χρόνος (a) αναστρέψιμη, (b) ημιαναστρέψιμη, (c) μη αναστρέψιμη δηλητηρίαση.

Στην περίπτωση ενός αναστρέψιμου δηλητηρίου, η δραστηριότητα του καταλύτη αποκαθίσταται όταν το δηλητήριο αφαιρεθεί από την τροφοδοσία. Έτσι, η επίδρασή του είναι προσωρινή και εκδηλώνεται σε έναν όρο αναστολής (παρονομαστή) στην συνήθη έκφραση ταχύτητας Langmuir–Hinshelwood για το αντιδρών A, r_A ,

$$r_A = \frac{k_A f(C_A)}{(1 + K_P C_P + \sum K_i C_i)^n} \quad \text{Εξίσωση (3)}$$

όπου k_A είναι η σταθερά ταχύτητας, C_A η συγκέντρωση του A και $f(C_A)$ η ειδική μορφή της ταχύτητας, K_P η σταθερά προσρόφησης του δηλητηρίου και C_P η συγκέντρωσή του, K_i η σταθερά προσρόφησης όλων των άλλων προσροφημένων ειδών που σχετίζονται με την κύρια αντίδραση και C_i οι συγκεντρώσεις τους, και n η δύναμη στον όρο αναστολής. Επομένως, η ταχύτητα της κύριας αντίδρασης στον επικαλυμμένο καταλύτη θα επηρεαστεί από τη δύναμη της προσρόφησης όλων των ειδών υπό τις δεδομένες συνθήκες. Η παρουσία ενός εξωτερικού αναστρέψιμου δηλητηρίου θα μειώσει περαιτέρω την ταχύτητα της κύριας αντίδρασης λόγω της εμφάνισής της στον όρο αναστολής. Η επίδρασή του θα εξαρτηθεί από τη συγκέντρωσή του και τη δύναμη της προσρόφησης του. Καθώς ο καταλύτης ανακτά την αρχική του δραστηριότητα όταν το δηλητήριο αφαιρεθεί, αφού το αναστρέψιμο δηλητήριο ανταγωνίζεται προσωρινά για ενεργά σημεία, είναι καλύτερα να περιγραφεί ως μια "αναστολή" της κύριας αντίδρασης αντί για δηλητήριο.

Ένα μη αναστρέψιμο δηλητήριο είναι αυτό που δεν αποσυνδέεται, δηλαδή η σύνδεσή του στο ενεργό σημείο είναι τόσο ισχυρή ώστε ο ρυθμός αποσύνδεσης του είναι αμελητέος υπό συνθήκες αντίδρασης. Η απενεργοποίηση από μη αναστρέψιμο δηλητήριο δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση του δηλητηρίου (αν και ο ρυθμός απενεργοποίησης εξαρτάται). Με την αφαίρεσή του από την τροφοδοσία, η δραστηριότητα του καταλύτη παραμένει μόνιμα χαμηλή στην τιμή της πριν από την αφαίρεση. Ένα σχεδόν μη αναστρέψιμο δηλητήριο σε μια θερμοκρασία μπορεί να γίνει ένα αναστρέψιμο δηλητήριο σε μια υψηλότερη θερμοκρασία, αν και η αύξηση της θερμοκρασίας μερικές φορές οδηγεί σε αποσύνθεση αντί για απλή αποσύνδεση. Ο σταθερός ρυθμός στην εξίσωση (3) περιλαμβάνει τον συνολικό αριθμό ενεργών κέντρων στον καταλύτη για την αντίδραση του A. Το μη αναστρέψιμο δηλητήριο θα απενεργοποιήσει μόνιμα μερικά ενεργά σημεία, με αποτέλεσμα τη μείωση του αριθμού των διαθέσιμων ενεργών σημείων. Συνεπώς, το μη αναστρέψιμο δηλητήριο θα μειώσει αποτελεσματικά τον σταθερό ρυθμό αντί να εμφανιστεί στον όρο αναστολής. Ωστόσο, όλα τα ενεργά σημεία δεν μπορεί να καλυφθούν από ένα συγκεκριμένο δηλητήριο, μόνο κάποια πολύ ενεργά σημεία. Ως αποτέλεσμα, η κύρια αντίδραση ενδέχεται να μην απενεργοποιηθεί πλήρως από αυτό το δηλητήριο, παρά τη συνεχή του παρουσία στη τροφοδοσία. Όταν τα προσροφημένα είδη πολυμερίζονται ή συμπυκνώνονται σε μεγαλύτερες μονάδες στην επιφάνεια του καταλύτη, η δηλητηρίαση χάνει τη σημασία της. Αυτές οι διαδικασίες περιγράφονται καλύτερα, για παράδειγμα, ως απενεργοποίηση από κωκ ή απόθεση μετάλλων.

Ένα ημιαναστρέψιμο δηλητήριο έχει τα χαρακτηριστικά και των αναστρέψιμων και των μη αντιστρέψιμων δηλητηρίων. Συνεπώς, θα μειώσει την καταλυτική δραστηριότητα λόγω της προσρόφησής του σε ενεργά σημεία, αλλά θα εμφανιστεί ως μόνιμο λόγω του πολύ αργού ρυθμού προσρόφησης σε σχέση με τον ρυθμό της αντίδρασης που διεξάγεται. Ως αποτέλεσμα, η ισορροπία της προσρόφησης θα καθοριστεί μόνο αργά και το στοιχείο του αναστρέψιμου δηλητηρίου θα εμφανιστεί στον όρο αναστολής, ενώ το μη αναστρέψιμο στοιχείο θα συμπεριληφθεί στη σταθερά ρυθμού. Όταν το δηλητήριο αφαιρεθεί, η δραστηριότητα του καταλύτη θα αποκατασταθεί μόνο εν μέρει, με την απώλεια δραστηριότητας να οφείλεται στο μόνιμο δηλητήριο που παραμένει σε πιο ενεργά σημεία.

12.2 Απενεργοποίηση λόγω κωκ

Ο σχηματισμός κωκ είναι η εναπόθεση ανθρακούχου υλικού με έλλειψη υδρογόνου πάνω από την επιφάνεια του καταλύτη. Γενικά, σχηματίζεται από θερμική συμπίκνωση, αφυδρογόνωση και αντιδράσεις πολυμερισμού υδρογονανθράκων. Το κωκ καλύπτει ενεργές θέσεις με φυσική απόφραξη της εισόδου στους πόρους του καταλύτη και μειώνει τη δραστηριότητα του καταλύτη υδρογονοεπεξεργασίας. Η εναπόθεση κωκ είναι συνάρτηση του χρόνου και της θερμοκρασίας. Όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος λειτουργίας του καταλύτη ή υψηλότερη η θερμοκρασία λειτουργίας, το φαινόμενο δημιουργίας κωκ θα είναι πιο σοβαρό.

Κατά τη διάρκεια των κανονικών λειτουργιών, παρατηρείται σταδιακή μείωση της δραστηριότητας του καταλύτη λόγω του σχηματισμού κωκ με την αύξηση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα. Ωστόσο, οι διαταραχές της διαδικασίας και οι μη φυσιολογικές καταστάσεις μπορεί να οδηγήσουν σε ταχεία απενεργοποίηση των καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας.

Γενικές μέθοδοι μέτρησης του ρυθμού απενεργοποίησης είναι η μείωση του ρυθμού αντίδρασης υδρογονοεπεξεργασίας και η υψηλή διαφορική πίεση στην καταλυτική κλίνη. Η έκταση του σχηματισμού κωκ εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως η μερική πίεση του υδρογόνου, οι συνθήκες λειτουργίας, οι ιδιότητες του αποθέματος τροφοδοσίας, οι απαιτήσεις προδιαγραφών προϊόντος, οι ρύποι τροφοδοσίας, η δομή του καταλύτη και οι ανωμαλίες διεργασίας κ.λπ.

Η απενεργοποίηση του καταλύτη που προκαλείται από τον σχηματισμό κωκ είναι ένα προσωρινό δηλητήριο και μπορεί να ανακτηθεί εφαρμόζοντας αναγέννηση in-situ ή ex-situ. Παρόλα αυτά, οι καταλύτες δεν μπορούν να αναγεννηθούν με 100% δραστικότητα.

Ακολουθούν βήματα για τη μείωση του ρυθμού δημιουργίας κωκ έναντι του καταλύτη υδρογονοεπεξεργασίας. Το κλειδί για τη μείωση του σχηματισμού κωκ είναι η εφαρμογή των βέλτιστων λειτουργικών δεξιοτήτων για την ελάχιστη επίδραση στον καταλύτη σε κανονικές και έκτακτες συνθήκες.

- Μερική πίεση υδρογόνου

Η μερική πίεση υδρογόνου είναι μια πολύ κρίσιμη μεταβλητή λειτουργίας για τη μείωση του σχηματισμού κωκ. Η υψηλή μερική πίεση μπορεί να διατηρηθεί με τη βελτίωση της καθαρότητας του υδρογόνου, του ρυθμού ροής αερίου ανακύκλωσης, της αναλογίας υδρογόνου προς υδρογονάνθρακα, του ρυθμού ροής αερίου συμπλήρωσης, του ρυθμού ροής αερίου απόσβεσης και της πίεσης του συστήματος.

- Παράμετροι λειτουργίας

Η θερμοκρασία του αντιδραστήρα θα πρέπει να αποκλίνει όσο το δυνατόν λιγότερο (δηλαδή κοντά στο SOR) διατηρώντας παράλληλα την απαιτούμενη ποιότητα του προϊόντος.

Για διακύμανση του φορτίου της εγκατάστασης, αρχικά, μειώνεται η θερμοκρασία του αντιδραστήρα πριν να μειωθεί το φορτίο της εγκατάστασης και αυξάνεται η θερμοκρασία μετά την αύξηση του φορτίου.

Περιττοί στόχοι προϊόντων προκαλούν επίσης υψηλές θερμοκρασίες στον αντιδραστήρα. Το προϊόν της συγκέντρωσης θείου ή άζωτο θα πρέπει να είναι ο στόχος, π.χ. εάν ο στόχος είναι 350 ppm θείο τότε το υδρογονοεπεξεργασμένο θείο θα πρέπει να ελέγχεται μέχρι τα 300, αντί για τα 200 ή 250 ppm

Ο ρυθμός τροφοδοσίας μονάδας θα πρέπει πάντα να είναι μεγαλύτερος από τον περιορισμό. Χαμηλοί ρυθμοί τροφοδοσίας, έχουν ως αποτέλεσμα κακή κατανομή ή διοχέτευση ροής κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης. Έτσι, ορισμένα μέρη θα έχουν χαμηλούς ρυθμούς ροής, υψηλή θερμοκρασία, επομένως μεγαλύτερους ρυθμούς σχηματισμού κωκ. Είναι καλύτερα να διατηρείται η υψηλή αναλογία H_2/HC δηλαδή (Υδρογόνο)/(Υδρογονάνθρακας) σε χαμηλές δόσεις.

Το αέριο ανακύκλωσης παρέχει υδρογόνο για την αντίδραση και αφαιρεί τη θερμότητα της αντίδρασης. Υψηλοί ρυθμοί ροής αερίου ελαχιστοποιούν τον σχηματισμό κωκ. Πρέπει να

διατηρείται πάντα, περισσότερο από την ελάχιστη σχεδίαση αναλογία Υδρογόνου προς Υδρογονάνθρακα στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα.

LHSV, η ωριαία ταχύτητα χώρου υγρού είναι ο λόγος του ρυθμού ροής του υγρού προς τον όγκο του καταλύτη. Θα πρέπει πάντα να είναι περισσότερο από ένα ελάχιστο συνιστώμενο νούμερο. Το χαμηλό LHSV θα προκαλέσει υψηλό χρόνο παραμονής σε έναν αντιδραστήρα και υψηλό ρυθμό κωκ. Το υψηλό LHSV θα απαιτήσει υψηλή θερμοκρασία για την επεξεργασία του υγρού, με αποτέλεσμα υψηλό ρυθμό σχηματισμού κωκ. Θα πρέπει, λοιπόν, να είναι μεταξύ του σχεδίου λειτουργίας.

Η καθαρότητα του υδρογόνου πρέπει πάντα να διατηρείται όσο το δυνατόν υψηλότερη. Το ακάθαρτο αέριο, έχει χαμηλότερη μερική πίεση H_2 και άρα χαμηλότερη συγκέντρωση οπότε δεν θα παρέχει υδρογόνο για την αντίδραση σε ορισμένους χώρους του καταλύτη, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό κωκ και τις δυσμενείς επιπτώσεις της δραστηρότητας του καταλύτη.

Το νερό πλύσης εγχέεται στο ψυχρό απόβλητο του αντιδραστήρα για την απομάκρυνση του χλωρίου, της αμμωνίας και του H_2S με τη μορφή αλάτων. Εάν δεν μπορεί να διατηρηθεί επαρκές νερό πλύσης ή ακόμη και να σταματήσει, τότε η αμμωνία θα συσσωρευτεί στο αέριο ανακύκλωσης και θα καταστείλει τη δραστηρότητα του καταλύτη. Η μονάδα πρέπει να είναι απενεργοποιημένη εάν δεν είναι δυνατή η συνέχιση της έγχυσης νερού πλύσης.

Η ενεργοποίηση του καθαριστή αμίνης προκαλεί συσσώρευση H_2S στο αέριο ανακύκλωσης, επομένως η χαμηλή καθαρότητα του αερίου ανακύκλωσης έχει δυσμενείς επιπτώσεις στη δραστηρότητα του καταλύτη.

Πρέπει να γίνει εφαρμογή όλων των μεθόδων για τον περιορισμό του H_2S στο σύστημα. Η υψηλή συγκέντρωση H_2S στον αντιδραστήρα ωθεί την ισορροπία προς τα αντιδρώντα. Επιπλέον, το H_2S μπλοκάρει τις ενεργές θέσεις του καταλύτη, οι οποίες θεωρούνται τα κενά θείου, μειώνοντας έτσι τη δραστηρότητα της υδρογονοαποθείωσης.

- Ιδιότητες τροφοδοσίας

Η πρώτη ύλη που περιέχει περισσότερους ρύπους προκαλεί γρήγορο ρυθμό σχηματισμού κωκ λόγω των έντονων αντιδράσεων που απαιτούνται για την επίτευξη των επιθυμητών προδιαγραφών του προϊόντος. Για παράδειγμα, η υψηλή περιεκτικότητα σε θείο στην τροφοδοσία απαιτεί υψηλή θερμοκρασία για να ολοκληρωθούν οι αντιδράσεις αποθείωσης, άρα υψηλός ρυθμός κωκ.

Ένας φρέσκος θειούχος καταλύτης είναι εξαιρετικά ενεργός και η χρήση πυρολυμένου αποθέματος μπορεί να δουλεύει σε μη μόνιμη κατάσταση και να δημιουργεί υψηλές εναποθέσεις κωκ στον καταλύτη. Δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται πυρολυμένοι θύλακες μετά τη θείωση, για τουλάχιστον τρεις ημέρες, κατά προτίμηση για 7 ημέρες.

Λειτουργία της μονάδας εντός του σχεδιασμένου εύρους ζέσεως τροφοδοσίας. Οι βαρύτερες τροφές περιέχουν περισσότερες ακαθαρσίες όπως άζωτο, θείο και περιεχόμενο μετάλλων. Η επεξεργασία του θα απαιτήσει έντονες συνθήκες αντίδρασης για την παραγωγή της απαιτούμενης ποιότητας προϊόντος που θα αυξήσει την απόθεση κωκ πάνω από τους καταλύτες. Τακτικός έλεγχος της προσαρμογής της ποιότητας τροφοδοσίας από τη μονάδα ανάντη ώστε να έχει μειωμένη επίδραση στον καταλύτη υδρογονοεπεξεργασίας.

- Έκθεση καταλύτη σε υψηλή θερμοκρασία

Η ξαφνική έκθεση του καταλύτη σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να προκαλέσει απόθεση υψηλής συγκέντρωσης άνθρακα πάνω από την επιφάνεια του καταλύτη. Σε σοβαρές περιπτώσεις, μπορεί να συσσωρευτεί ή να συσσωματωθεί ο καταλύτης και μπορεί να οδηγήσει σε μόνιμη απώλεια δραστηριότητας.

Για την αποφυγή της διαφυγής της θερμοκρασίας, πρέπει να ακολουθείται αυστηρά η διαδικασία λειτουργίας της διαφυγής θερμοκρασίας. Εάν ο χειριστής παρατηρήσει οποιαδήποτε αύξηση της θερμοκρασίας, πρέπει να διακοπεί η πηγή θερμότητας και η τροφοδοσία υγρού στον αντιδραστήρα. Επιπλέον, μπορεί να γίνει έκτακτη αποσυμπίεση και καθαρισμός του συστήματος με άζωτο.

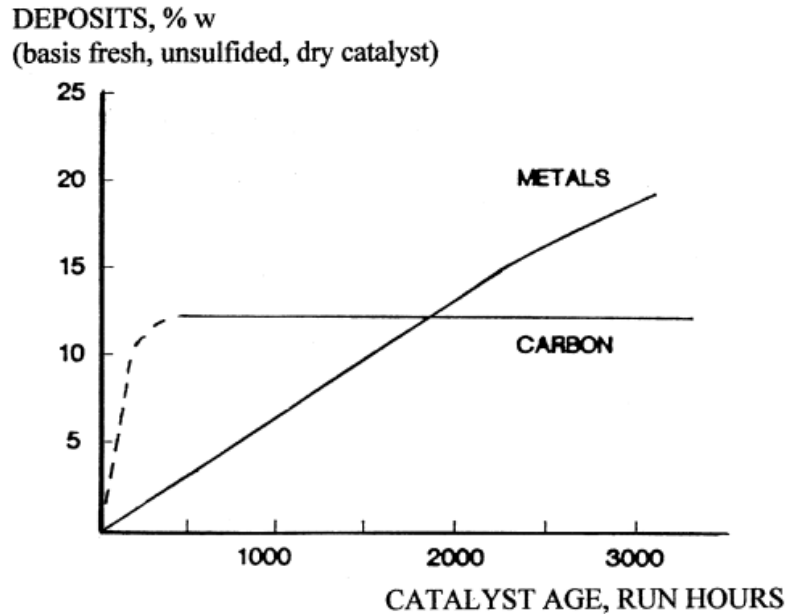
Οι φρεσκοθειωμένοι καταλύτες είναι εξαιρετικά ενεργοί και η μικρή απροσεξία μπορεί να προκαλέσει πτώση της θερμοκρασίας.

12.3 Απενεργοποίηση λόγω εναπόθεσης μετάλλων

Κατά τη διαδικασία της υδρογονοεπεξεργασίας, μέρος των μετάλλων που περιέχονται στη τροφοδοσία εναποτίθενται στην επιφάνεια του καταλύτη και προκαλούν απενεργοποίηση. Η φύση των μετάλλων που εναποτίθενται εξαρτάται από την προέλευση της τροφοδοσίας. Το βανάδιο (V) και το νικέλιο (Ni) είναι τα κυρίαρχα μέταλλα στην πρώτη ύλη πετρελαιοειδών,

τα βαρέα καύσιμα και τα υγρά προϊόντα που προέρχονται από ασβεστολιθουργικά ορυχεία, ενώ ο σίδηρος (Fe) και το τιτάνιο (Ti) είναι τα κύρια μέταλλα στα υγρά προϊόντα που προέρχονται από άνθρακα. Τα βαρέα καύσιμα που προέρχονται από άμμο πίσσας μπορεί να περιέχουν επιπλέον βανάδιο, νικέλιο, τιτάνιο, σίδηρο και μικρές ποσότητες άλλων μετάλλων, εκτός από την ορυκτή ύλη που μοιάζει με πηλό. Τα αλκάλια μπορεί επίσης να είναι παρούσα εάν η τροφοδοσία δεν έχει αφαιρεθεί πλήρως από το νερό. Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα αλκάλια εισάγονται κατά τη διάρκεια του διαχωρισμού του βαρέος πετρελαίου από τις άμμους. Οι βιοτροφοδοσίες, συνήθως παρασκευασμένες με θερμική επεξεργασία της βιομάζας, είναι οι λιγότερο μολυσμένες από μέταλλα.

Η απενεργοποίηση από μέταλλα συμβαίνει πάντα ταυτόχρονα με αυτήν από κωκ. Η απενεργοποίηση από μέταλλα είναι μη αναστρέψιμη. Κινητικά δεδομένα έχουν δείξει ότι ο ρυθμός εναπόθεσης των μετάλλων διαφέρει από μέταλλο σε μέταλλο. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του βαναδίου και του νικελίου, η αρχική εναπόθεση συμβαίνει με πολύ μεγαλύτερο ρυθμό για το βανάδιο από ό,τι για το νικέλιο και αυξάνεται με την αύξηση της διαμέτρου του πόρου. Αυτό υποδηλώνει ότι η δημιουργία εναποθέσεων βαναδίου μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τον ρυθμό της δημιουργίας εναποθέσεων νικελίου. Ενώ η αρχική εναπόθεση κωκ είναι γρήγορη πριν φτάσει το ψευδο-ισορροπικό επίπεδο, οι εναποθέσεις μετάλλων αυξάνονται συνεχώς με τον χρόνο. Οι γενικές τάσεις στη δημιουργία κωκ και εναποθέσεων μετάλλων φαίνονται στο Σχήμα 11. Στη συνέχεια, κατά τη διάρκεια ολόκληρης της περιόδου, συμβαίνει η εναπόθεση των μετάλλων στον καταλύτη, ο οποίος έχει ήδη χάσει ένα σημαντικό μέρος των αρχικών του πόρων και ειδικής επιφάνειας. Αυτό ισχύει γενικά για τα τροφοδοτούμενα προϊόντα που προέρχονται από πετρελαϊκές πηγές και από άνθρακα, καθώς και από άλλες πηγές. Προκειμένου να διατηρηθεί η σχεδιαστική δραστηριότητα, η θερμοκρασία αυξάνεται για να αντισταθμιστεί η απενεργοποίηση. Επομένως, η εναπόθεση των μετάλλων επηρεάζει τη διάρκεια ζωής του καταλύτη.



Σχήμα 11: Η επίδραση της εναποθέσεως μετάλλων και κωκ στην ηλικία του καταλύτη.

Τα προφίλ διατομής δείχνουν ότι ορισμένα μέταλλα τείνουν να εναποτίθενται στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων του καταλύτη, ενώ άλλα εναποτίθενται πιο ομοιόμορφα. Αυτό οδηγεί σε περιορισμούς διάχυσης που επηρεάζουν την πρόσβαση στα ενεργά σημεία στο εσωτερικό του σωματιδίου. Είναι προφανές ότι το κωκ και τα μέταλλα φράζουν τους πόρους και εν τέλει μπορεί να οδηγήσουν σε πλήρη απώλεια της δραστηριότητας. Στο τέλος της λειτουργίας, ο καταλύτης ενδέχεται να διατηρεί ακόμα κάποια δραστηριότητα. Δεν παρατηρείται γενικά πλήρης απώλεια δραστηριότητας. Η λήξη της λειτουργίας συμβαίνει όταν είτε η θερμοκρασία που απαιτείται για τη διατήρηση της δραστηριότητας είναι υπερβολικά υψηλή για τον σχεδιασμό του αντιδραστήρα, είτε η απώλεια ενεργών σημείων λόγω φράξιμου των πόρων είναι τόσο μεγάλη ώστε να μην είναι δυνατή η διατήρηση της δραστηριότητας ανεβάζοντας τη θερμοκρασία.

12.4 Απενεργοποίηση λόγω αλλαγής στην δομή του καταλύτη

Η σταθερότητα της ενεργής φάσης είναι ουσιώδης για τη διατήρηση της επιθυμητής διάρκειας ζωής του καταλύτη. Προς αυτή την κατεύθυνση, η θερμοκρασία φαίνεται να είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας. Οι αλλαγές στη δομή του καταλύτη είναι πολύ αργές στις

θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται κατά τις λειτουργίες υδρογονοεπεξεργασίας. Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις, ο καταλύτης παραμένει σε λειτουργία για μεγάλο χρονικό διάστημα, μερικές φορές ακόμη και για αρκετά χρόνια. Παρόλο που οι θερμοκρασίες μπορεί να είναι σχετικά χαμηλές, η παρατεταμένη έκθεση μπορεί να οδηγήσει σε δομικές αλλαγές, οι οποίες έχουν αρνητική επίδραση στη δραστηριότητα του καταλύτη. Αυτές οι αλλαγές είναι, για το μεγαλύτερο μέρος, μη αναστρέψιμες, προκαλώντας μόνιμη απώλεια της δραστηριότητας. Αυτό μπορεί να περιλαμβάνει το διαχωρισμό της ενεργής φάσης, ακολουθούμενο από τη διάχυση των ενεργών μετάλλων στο υπόστρωμα και/ή την ανακρυσταλλοποίηση.

13. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Οι επί του παρόντος διαθέσιμες τεχνολογίες αντιδραστήρα υδρογονοεπεξεργασίας διαφέρουν κυρίως στον τύπο της καταλυτικής κλίνης. Σύμφωνα με αυτή την αντίληψη, οι τύποι αντιδραστήρων εμπίπτουν στις ακόλουθες κατηγορίες:

- Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης / FBR
- Αντιδραστήρας κινούμενης κλίνης / MBR
- Αντιδραστήρας φυσαλιδωτής κλίνης / EBR
- Αντιδραστήρας φάσης ιλύος / SPR

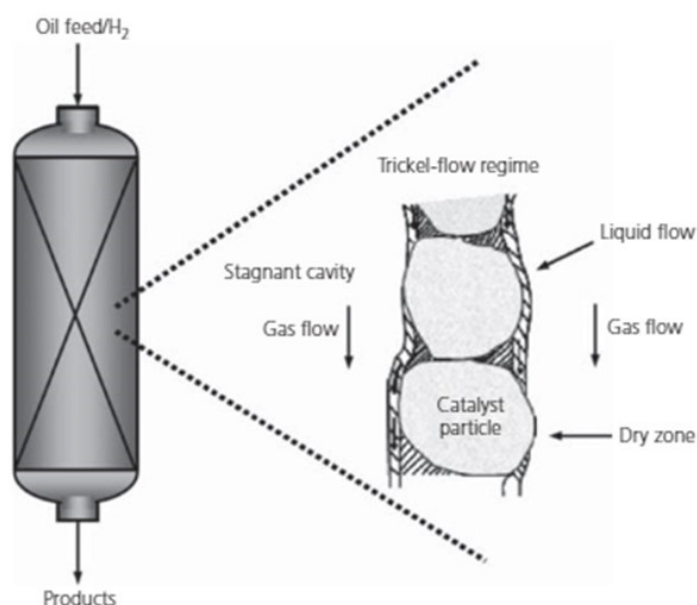
Οι FBR μπορούν να θεωρηθούν ως η πιο καθιερωμένη τεχνολογία αντιδραστήρων για υδρογονοεπεξεργασία, ενώ οι άλλες τρεις είναι πιο περίπλοκες και ειδικές για ορισμένες εφαρμογές. Το κύριο κριτήριο επιλογής μεταξύ κάθε τύπου τεχνολογίας είναι ο ρυθμός απενεργοποίησης του καταλύτη, ο οποίος ουσιαστικά εξαρτάται από την ποσότητα μετάλλων και ασφαλτενίων στην τροφοδοσία. Οι MBR, EBR και SPR είναι κατάλληλα για τις βαρύτερες πρώτες ύλες, επειδή επιτρέπουν την αντικατάσταση του καταλύτη χωρίς διακοπή της συνεχούς λειτουργίας. Οι FBR μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για βαριά επεξεργασία τροφοδοσίας, αλλά μόνο όταν η αναμενόμενη διάρκεια λειτουργίας είναι εντός οικονομικά αποδεκτών ορίων (συνήθως άνω των 6 μηνών). Τα κύρια χαρακτηριστικά κάθε τεχνολογίας παρουσιάζονται παρακάτω.

13.1 FBR

Οι περισσότερες εμπορικές μονάδες HT και HC χρησιμοποιούν FBR. Ιστορικά, τα FBR προορίζονταν για την επεξεργασία της νάφθας, της κηροζίνης και του πετρελαίου εσωτερικής καύσης, αλλά σταδιακά τροποποιήθηκαν για να χειρίζονται πιο βαριές τροφοδοσίες όπως το αερίελλαιο απόσταξης υπό κενό (VGO) και το ατμοσφαιρικό υπόλειμμα και υπόλειμμα κενού (AR/VR). Αποτελούν την προτιμώμενη επιλογή βελτιωτικών λόγω της σχετικής απλότητας, ευελιξίας και ευκολίας λειτουργίας τους.

Οι αντιδραστήρες υδρογονοεπεξεργασίας είναι γενικά συστήματα αντίδρασης τριών φάσεων (αέριο–υγρό–στερεό). Η αέρια φάση αποτελείται κυρίως από υδρογόνο, αέρια προϊόντα αντίδρασης και μερικώς εξατμισμένους υδρογονάνθρακες. η τροφοδοσία υδρογονάνθρακα

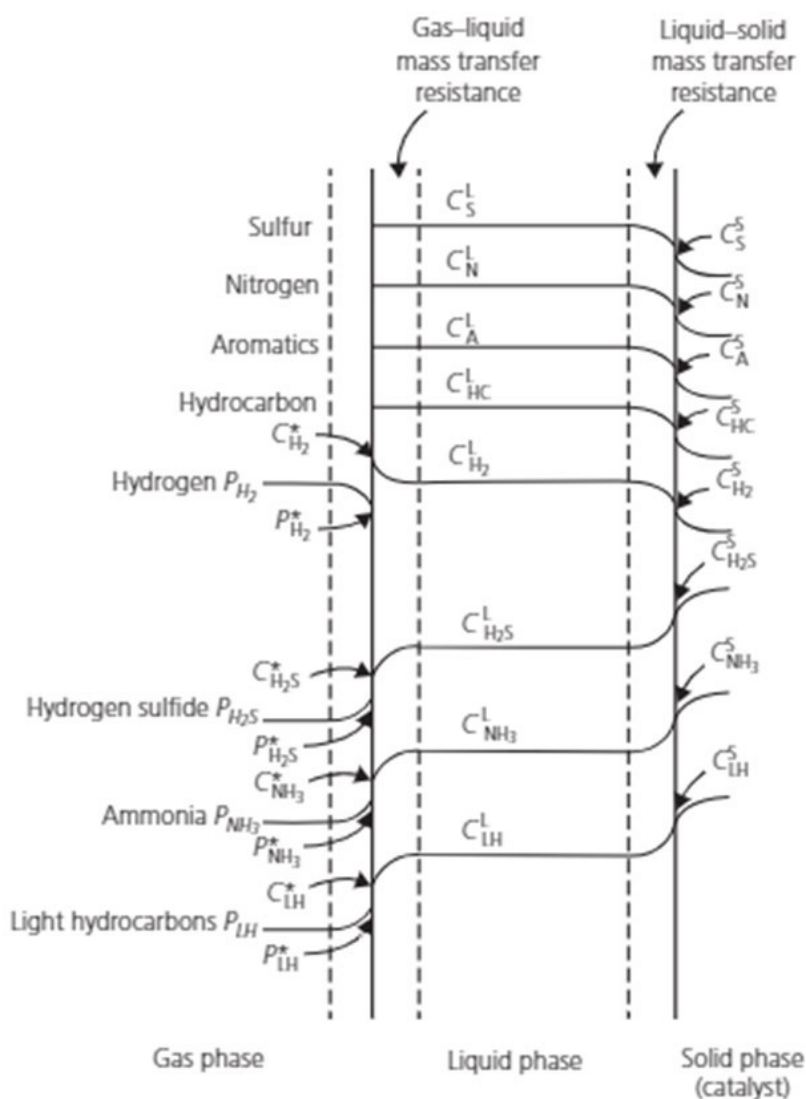
είναι η υγρή φάση, ενώ η καταλυτική κλίνη είναι η στερεά φάση. Η μόνη εξαίρεση είναι η HT της νάφθας που εμφανίζει δύο φάσεις (αέριο–στερεό) ως αποτέλεσμα της πλήρους εξάτμισης των υδρογονανθράκων. Η συνύπαρξη αυτών των τριών φάσεων τοποθετεί την υδρογονοεπεξεργασία FBRs σε μια ειδική κατηγορία που συχνά αναφέρεται ως αντιδραστήρες τριπλής κλίνης / trickle-bed reactors (TBRs). Ένα TBR είναι ένα σύστημα όπου μια ταυτόχρονη ροή αερίου–υγρού που φέρει τόσο αντιδρώντα όσο και προϊόντα κινείται προς τα κάτω μέσω μιας σταθερής κλίνης σωματιδίων καταλύτη. Το Σχήμα 12 δείχνει μια αναπαράσταση του καθεστώτος τριπλής ροής. Θεωρείται ότι σε αυτό το καθεστώς το υγρό είναι η φάση διασποράς και το αέριο είναι η συνεχής φάση. Η ροή του υγρού τείνει να σχηματίζει ένα λεπτό φιλμ πάνω από το σωματίδιο του καταλύτη και το αέριο ρέει χωριστά, γεμίζοντας τον κενό χώρο της καταλυτικής κλίνης. Γενικά, η τριπλή ροή επιτυγχάνεται σε σχετικά χαμηλές ταχύτητες αερίου και υγρού λόγω χαμηλής αλληλεπίδρασης μεταξύ αυτών των δύο φάσεων



Σχήμα 12: Αναπαράσταση του καθεστώτος τριπλής ροής σε έναν αντιδραστήρα υδρογονοεπεξεργασίας.

Στο καθεστώς τριπλής ροής, τα αντιδρώντα και τα προϊόντα πρέπει να μεταφέρονται μεταξύ των τριών φάσεων. Το Σχήμα 13 παρέχει μια σχηματική απεικόνιση των φαινομένων μεταφοράς μάζας που συμβαίνουν σε TBR, σύμφωνα με τη θεωρία των δύο ταινιών. Το υδρογόνο, που είναι το κύριο αντιδρών στην αέρια φάση, πρέπει να διαχέεται από το χύμα αέριο στη διεπιφάνεια αερίου–υγρού και στη συνέχεια να το διασχίσει στη κύρια φάση του

υγρού. Είναι σύνηθες να υποθέτουμε ότι η αντίσταση στη φάση αερίου μπορεί να παραμεληθεί και ότι η συγκέντρωση των αέριων ειδών στη διεπιφάνεια αερίου–υγρού βρίσκεται σε ισορροπία με τη μερική τους πίεση στην αέρια φάση. Τα αέρια αντιδρώντα, οι οργανικές ενώσεις και οι υδρογονάνθρακες στην υγρή φάση ταξιδεύουν στο σωματίδιο του καταλύτη κατά μήκος της διεπιφάνειας υγρού–στερεού προκειμένου να αντιδράσουν μεταξύ τους. Τα προϊόντα υδρογονάνθρακα επιστρέφουν στην υγρή φάση, ενώ τα αέρια που παράγονται από τη χημική αντίδραση, όπως H_2S , NH_3 και ελαφροί υδρογονάνθρακες, μεταφέρονται πίσω στην αέρια φάση με τον ίδιο τρόπο.



Σχήμα 13: Προφίλ συγκεντρώσεων σε αντιδραστήρα TBR.

Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα των TBR είναι ότι η ροή υγρού πλησιάζει σχεδόν τη ροή απόφραξης, και επομένως, τα TBR υπερβαίνουν σε απόδοση άλλους τριφασικούς αντιδραστήρες όπως οι EBR ή οι SPR. Επιδεικνύουν επίσης υψηλότερη αναλογία ικανότητας φόρτωσης καταλύτη ανά όγκο υγρού. Πρακτικά, τα TBR είναι πολύ απλά στην κατασκευή, απαιτούν χαμηλή επένδυση και είναι τα πιο ευέλικτα σε σχέση με την απαιτούμενη απόδοση και τη σοβαρότητα αντίδρασης για διαφορετικά επίπεδα μετατροπής.

Τα μειονεκτήματα των TBR περιλαμβάνουν την παρουσία περιορισμών διάχυσης μέσα στον καταλύτη λόγω του μεγέθους των σωματιδίων. Αυτό συμβαίνει επειδή στην εμπορική πρακτική, ο αντιδραστήρας πρέπει να φορτώνεται με σχετικά μεγάλα σωματίδια καταλύτη για να αποφευχθεί η υπερβολική πτώση πίεσης. Ωστόσο, το κύριο μειονέκτημα αυτού του τύπου αντιδραστήρα είναι σίγουρα η απώλεια της καταλυτικής δραστηριότητας με την πάροδο του χρόνου. Επιπλέον, τα TBR εκτίθενται σε προβλήματα που σχετίζονται με τη δηλητηρίαση λόγω της παρουσίας στερεών στην πρώτη ύλη (σίδηρος, άλατα, κωκ, κ.λπ.) και προϊόντων αντίδρασης (κωκ και αποθέσεις μετάλλων). Αυτό σημαίνει ότι η λειτουργία πρέπει να διακοπεί μετά από ένα ορισμένο χρονικό διάστημα για την αντικατάσταση του καταλύτη, η οποία διαδικασία διαρκεί περίπου 1 μήνα και απαιτεί πλήρη αποσυναρμολόγηση του αντιδραστήρα. Η διάρκεια κάθε κύκλου λειτουργίας καθορίζεται από τη συσσώρευση πτώσης πίεσης ή την απενεργοποίηση του καταλύτη, ανάλογα με τον τύπο της διαδικασίας. Οι περισσότερες μονάδες λειτουργούν συνήθως για 2 χρόνια. Ωστόσο, η διάρκεια του κύκλου μπορεί να είναι μικρότερη από 6–12 μήνες όπως στην υπολειμματική HT ή έως και 5 χρόνια. Είναι επίσης σύνηθες οι TBR να υποφέρουν από κακή κατανομή ροής των αντιδρώντων μέσω της καταλυτικής κλίνης λόγω της κακής απόδοσης του εσωτερικού υλικού του αντιδραστήρα. Αυτό προκαλεί υπερβολική χρήση ορισμένων τμημάτων της καταλυτικής κλίνης που μπορεί να προκαλέσει σχηματισμό θερμών σημείων, ενώ η υπόλοιπη κλίνη υποχρησιμοποιείται οδηγώντας σε συνολική υποαπόδοση του αντιδραστήρα και μικρότερη διάρκεια κύκλου.

Καταστολή σε FBRs. Οι βιομηχανικοί αντιδραστήρες υδρογονοεπεξεργασίας σταθερής κλίνης λειτουργούν σε αδιαβατικό τρόπο και επομένως ενδέχεται να απαιτούν καταστολή ανάλογα με την έκταση της απελευθέρωσης θερμότητας. Η θερμική σταθερότητα είναι απαραίτητη για την ασφαλή λειτουργία, την τήρηση των προδιαγραφών του προϊόντος και την επίτευξη αποδεκτών μηκών κύκλου καταλύτη. Η παραδοσιακή μέθοδος για τη διατήρηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης υπό έλεγχο στην υδρογονοεπεξεργασία σταθερής κλίνης είναι η ανάμιξη των θερμών ρευστών διεργασίας από την προηγούμενη κλίνη με αέριο καταστολής. Αν και ιστορικά το υδρογόνο ήταν το υγρό καταστολής της επιλογής, η χρήση υγρών έχει επίσης

αναφερθεί. Η καταστολή λαμβάνει χώρα στα ενδιάμεσα τμήματα του δοχείου του αντιδραστήρα, που ονομάζονται επίσης ζώνες καταστολής, οι οποίες είναι βασικά θάλαμοι ανάμιξης όπου το θερμαινόμενο ρεύμα διεργασίας αναμιγνύεται με το ψυκτικό μέσο.

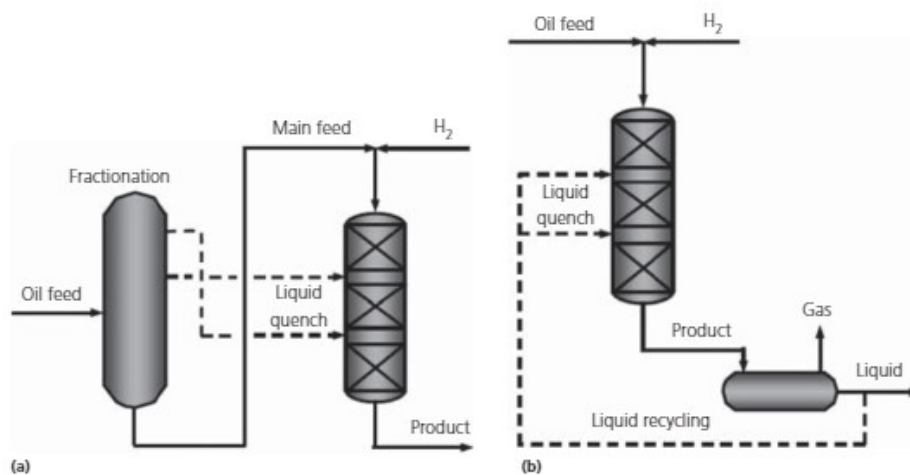
Η καταστολή υδρογόνου είναι τυπική για τις περισσότερες διεργασίες HT και HC με πολλαπλές καταλυτικές κλίνες. Τα ρεύματα καταστολής αποσύρονται από το ρεύμα ανακύκλωσης αερίου και εγχέονται στα ενδοκλινικά τμήματα του αντιδραστήρα. Η καταστολή με υδρογόνο έχει το πλεονέκτημα ότι αναπληρώνει μέρος του χημικά καταναλωμένου υδρογόνου στις προηγούμενες κλίνες, εμπλουτίζοντας την αέρια φάση με υδρογόνο, που βοηθά στον καθαρισμό του καταλύτη από το σχηματισμό κωκ και ταυτόχρονα στην αραίωση της συγκέντρωσης των αναστολέων αντίδρασης, όπως το H_2S και NH_3 . Η διαθεσιμότητα αερίου καταστολής εξαρτάται κυρίως από τον ρυθμό ανακύκλωσης αερίου, ο οποίος, φυσικά, διέπεται από οικονομικούς λόγους. Συνήθως, οι μονάδες HC μπορούν να έχουν πέντε ή περισσότερα σημεία έγχυσης αερίου, καθώς είναι σχεδιασμένες να λειτουργούν σε υψηλές αναλογίες H_2 /οργανικού φορτίου (περίπου $2000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$). Σε χαμηλότερους όγκους ανακύκλωσης, ο μέγιστος ρυθμός αερίου καταστολής που μπορεί να αποσυρθεί από το ρεύμα ανακύκλωσης περιορίζεται επίσης από την αναλογία σχεδιασμού H_2 /οργανικού φορτίου στον αντιδραστήρα, επειδή κάθε ρεύμα καταστολής μειώνει την ποσότητα αερίου ανακύκλωσης που τροφοδοτείται από την κορυφή του αντιδραστήρα.

Σε αντίθεση με την καταστολή με υδρογόνο, οι διαδικασίες που βασίζονται σε υγρή καταστολή δεν είναι τόσο συνηθισμένες. Η χρήση υγρών μπορεί να γίνει ελκυστική λόγω της υψηλότερης θερμικής τους ικανότητας και του χαμηλότερου κόστους συμπίεσης. Οι διαδικασίες με υγρή καταστολή μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο γενικές κατηγορίες:

- πολλαπλή τροφοδοσία
- ανακύκλωση προϊόντων

Η πολλαπλή τροφοδοσία, επίσης γνωστή υδρογονοεπεξεργασία με διαχωρισμό τροφοδοσίας, περιλαμβάνει τον διαχωρισμό της τροφοδοσίας σε έναν αριθμό κλασμάτων και την επιλεκτική εισαγωγή τους σε διαφορετικές θέσεις του μήκους του αντιδραστήρα (Σχήμα 14 a). Γενικά, το βαρύτερο κλάσμα τροφοδοτείται στην κορυφή του αντιδραστήρα για πλήρη επαφή με τον συνολικό όγκο καταλύτη, ενώ τα ελαφρύτερα κλάσματα εισάγονται ως ρεύματα καταστολής σε κατάντη κλίνες όπου τους παρέχεται επεξεργασία σε ανάμιξη με το βαρύ κλάσμα. Το πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι ότι η διάταξη τροφοδοσίας και κλίνης καταλύτη βελτιώνει την εκλεκτικότητα της διαδικασίας. Ο άλλος τύπος διεργασίας βασίζεται στην

ανακύκλωση τμημάτων των υγρών εκροών για καταστολή και παρέχει επίσης μια ευκαιρία δεύτερης διέλευσης σε είδη που δεν έχουν αντιδράσει (Σχήμα 14 b).



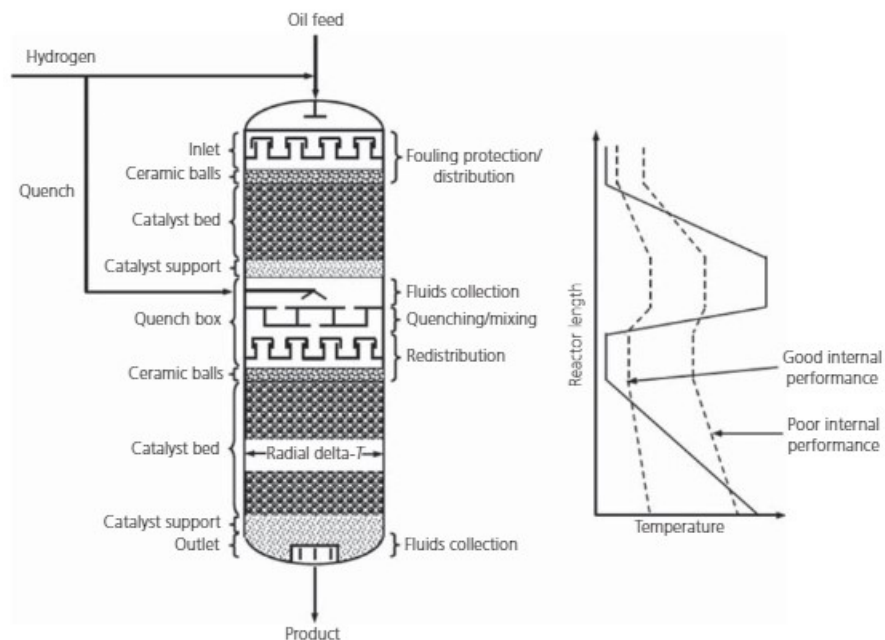
Σχήμα 14: Αναπαράσταση των διαδικασιών υγρής καταστολής. (a) Πολλαπλή τροφοδοσία. (b) Ανακύκλωση προϊόντος.

Η καταστολή υγρού έχει το μειονέκτημα ότι επηρεάζει την απόδοση του αντιδραστήρα αυξάνοντας το LHSV (μειώνοντας την ένταση της αντίδρασης), μειώνοντας τη μερική πίεση H₂ εάν πραγματοποιείται εξάτμιση, αραιώνοντας τη συγκέντρωση των αντιδραστηρίων και προσθέτοντας νέα και πιο δραστικά είδη στο μείγμα. Ένα τέτοιο αποτέλεσμα πρέπει να αντισταθμιστεί με το σχεδιασμό μεγαλύτερων δοχείων αντιδραστήρα για την προσθήκη επιπλέον όγκου καταλύτη ή με την αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Η πρώτη επιλογή προφανώς θα αυξήσει την επένδυση, ενώ η δεύτερη μπορεί να μειώσει τη διάρκεια λειτουργίας και να αλλάξει τις προδιαγραφές του υλικού κατασκευής του αντιδραστήρα

Εσωτερικά του αντιδραστήρα. Μια ζωτική πτυχή για την απόδοση του FBR είναι ο εσωτερικός σχεδιασμός υλικού. Τα εσωτερικά του αντιδραστήρα είναι υπεύθυνα για την αποτελεσματική χρήση του καταλύτη και τη λειτουργία της διεργασίας μέσω της ομοιόμορφης ογκομετρικής και θερμικής κατανομής των αντιδραστηρίων σε όλη την κλίνη του καταλύτη και για την απόδοση καταστολής και την προστασία από ρύπους. Οι ακατάλληλοι εσωτερικοί σχεδιασμοί του αντιδραστήρα προκαλούν κακή χρήση καταλύτη λόγω κακής κατανομής των αντιδρώντων και ανεπαρκούς απόδοσης καταστολής.

Ένας γενικός σχεδιασμός εσωτερικών αντιδραστήρων υδρογονοεπεξεργασίας φαίνεται στο Σχήμα 15. Τα εσωτερικά του αντιδραστήρα μπορούν να βρίσκονται στην είσοδο, μεταξύ των

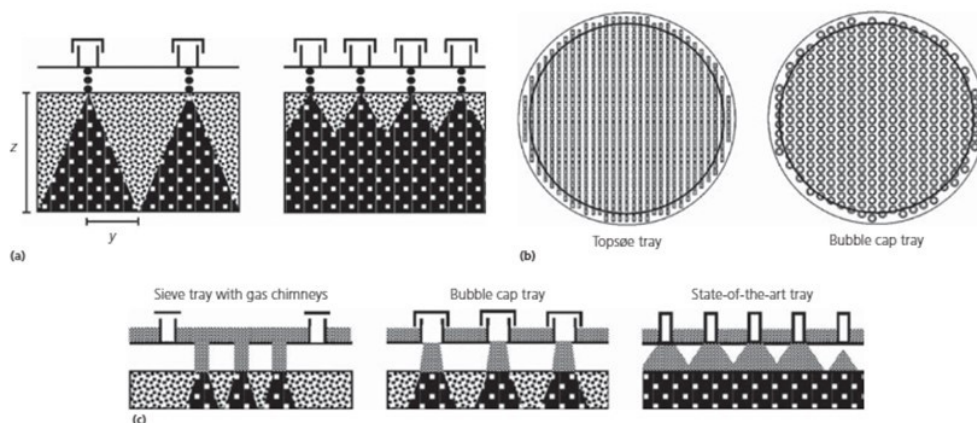
κλινών καταλύτη και στην έξοδο. Το εσωτερικό υλικό αποτελείται από ένα δίσκο διανομής μαζί με δίσκους αφαίρεσης ρύπων και/ή υλικά βαθμολόγησης στην επάνω κλίνη. Για εξαιρετικά εξώθερμες διεργασίες, χρησιμοποιούνται αντιδραστήρες πολλαπλών κλινών με κουτιά καταστολής ενδιάμεσων σταδίων για τον περιορισμό της απελευθέρωσης θερμότητας. Τα κουτιά καταστολής περιλαμβάνουν ένα δίσκο συλλογής υγρών, μια συσκευή έγχυσης υγρού καταστολής, έναν θάλαμο για την ανάμειξη του ψυκτικού μέσου με τα θερμά αντιδραστήρια και έναν δίσκο ανακατανομής. Τέλος, το υλικό στην έξοδο παρέχει συλλογή ρευστού και συγκράτηση καταλύτη. Το Σχήμα 15 δείχνει επίσης τα αξονικά και ακτινικά προφίλ δέλτα-T. Το αξονικό δέλτα-T αντιπροσωπεύει την τυπική αύξηση θερμοκρασίας που παρατηρείται στις μονάδες υδρογονοεπεξεργασίας. Η πτώση της αξονικής θερμοκρασίας προκαλείται από το χαρακτηριστικό καταστολής/ανάμιξης της διατομής. Το ακτινωτό δέλτα-T αντανakλά την απόδοση των εσωτερικών αντιδραστήρων. Μια καλή απόδοση χαρακτηρίζεται από στενές ακτινικές διαφορές θερμοκρασίας μετά την κατανομή και την καταστολή, ενώ μια σταδιακή διεύρυνση στο ακτινωτό δέλτα-T είναι απόδειξη κακής κατανομής ροής. Ένα τέτοιο αρνητικό αποτέλεσμα έχει αθροιστικό χαρακτήρα όταν οι δίσκοι διανομής και τα κουτιά καταστολής δεν λειτουργούν επαρκώς.



Σχήμα 15: Το εσωτερικό του αντιδραστήρα υδρογονοεπεξεργασίας.

Όσον αφορά τη χρήση του καταλύτη, το πιο σχετικό υλικό του αντιδραστήρα είναι ο δίσκος διανομής καθώς είναι υπεύθυνος για την κατανομή του υγρού σε όλη την καταλυτική κλίνη. Γενικά, τα παραδοσιακά σχέδια διανομέων, όπως οι δίσκοι με κόσκινο, οι δίσκοι καμινάδας και οι δίσκοι με καπάκι με φυσαλίδες είναι γνωστοί για την κακή τους απόδοση, ενώ οι διανομείς τελευταίας τεχνολογίας διευκολύνουν την πλήρη διαβροχή της κλίνης του καταλύτη.

Το σχήμα 16 παρουσιάζει μια σύγκριση πολλών σχεδιαστικών χαρακτηριστικών δίσκων διανομής. Η απόσταση δίσκων αναφέρεται στην απόσταση μεταξύ των κέντρων δύο σημείων στάλαξης (Εικόνα 16a). Με στενές αποστάσεις, ομοιόμορφη κατανομή υγρού επιτυγχάνεται πιο κοντά στην κορυφή της καταλυτικής κλίνης επειδή υπάρχουν περισσότερα σημεία πηγής υγρού. Αντίθετα, η ευρεία απόσταση των δίσκων μειώνει την καταλυτική ενυδάτωση, απαιτώντας μεγαλύτερο βάθος κλίνης για τη διόρθωση της κατανομής του υγρού με ακτινική διασπορά. Το Σχήμα 16b συγκρίνει το δίσκο με καπάκι με φυσαλίδες με έναν δίσκο ανύψωσης ατμού Topsøe, ως προς την απόσταση των δίσκων. Προφανώς, ο δίσκος Topsøe έχει υψηλότερη πυκνότητα σημείων διανομής και επομένως παρέχει πολύ καλύτερη κατανομή υγρών. Ο συμβατικός δίσκος πάσχει από μεγάλο διάκενο δίσκου λόγω του μεγέθους των καλυμμάτων των φυσαλίδων. Αυτό το ελάττωμα προάγει επίσης την παρουσία νεκρών ζωνών (χωρίς πηγή υγρού) κοντά στο τοίχωμα του αντιδραστήρα αφήνοντας μεγάλη ποσότητα αχρησιμοποίητου καταλύτη ευάλωτη στο σχηματισμό θερμών σημείων. Ίσως το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό σχεδιασμού είναι το σχέδιο εκκένωσης υγρού, καθώς καθορίζει το ποσοστό του βρεγμένου καταλύτη στην κορυφή της κλίνης. Οι συμβατικοί δίσκοι παράγουν μοτίβο εκκένωσης τύπου δίσκου, βρέχοντας μόνο την επιφάνεια ακριβώς κάτω από το σημείο εκκένωσης (10–30% της επιφάνειας της κλίνης), όπως φαίνεται στο Σχήμα 16c. Οι σύγχρονοι δίσκοι, από την άλλη πλευρά, σχηματίζουν ένα φαρδύ μοτίβο εκκένωσης τύπου ψεκασμού που καλύπτει ολόκληρη την επιφάνεια της κλίνης του καταλύτη. Ένα τέτοιο σχέδιο εκκένωσης λειτουργεί σύμφωνα με την αρχή της υποβοηθούμενης από αέριο, η οποία εκμεταλλεύεται την υψηλή ταχύτητα αερίου για να σύρει το υγρό που συγκρατείται στον δίσκο σχηματίζοντας εξαιρετικά διασπαρμένη υγρή φάση.



Σχήμα 16: Παράμετροι σχεδίασης δίσκου διανομέα. (a) Επίδραση της απόστασης των δίσκων στην κατανομή του υγρού. (b) Σύγκριση της απόστασης των δίσκων. (c) Μοτίβο εκκένωσης πολλών σχεδίων δίσκων.

Το κουτί καταστολής είναι ο θάλαμος όπου τα θερμά αντιδραστήρια αναμιγνύονται με το υγρό καταστολής. Αυτά τα εσωτερικά πρέπει να παρέχουν τις ακόλουθες λειτουργίες:

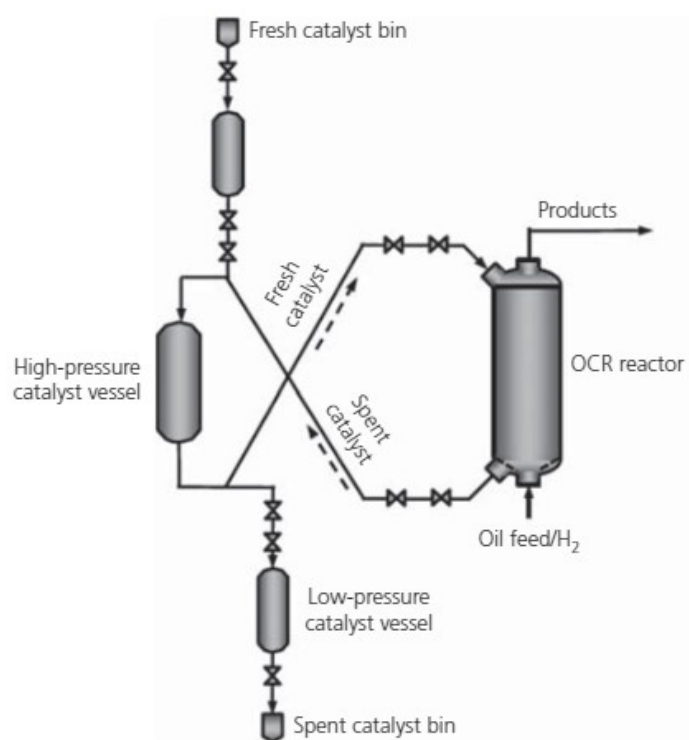
- έγχυση του ψυκτικού μέσου
- ανάμειξη με τα θερμά αντιδρώντα από την προηγούμενη κλίνη
- ανακατανομή των υγρών και αέριων αντιδραστηρίων στην ακόλουθη καταλυτική κλίνη

Γενικά, τα κουτιά καταστολής πρέπει να διαθέτουν συσκευή έγχυσης υγρού υδάτωσης και συγκεκριμένη εσωτερική διάταξη για να παρέχουν αποτελεσματική ανάμειξη αερίου–υγρού. Τυπικά, το κουτί καταστολής διαθέτει μια διάταξη πτερυγίων και διαφραγμάτων που δημιουργεί δίοδους και συστολές για να παράγει μια τυρβώδη στροβιλιστική κίνηση των ρευστών που ενισχύει την επαφή αερίου–υγρού.

13.2 MBR

Οι τεχνολογίες MBR ξεπερνούν το πρόβλημα του τερματισμού της λειτουργίας κάθε φορά που ο καταλύτης απενεργοποιείται πλήρως. Το κύριο χαρακτηριστικό των MBRs είναι ότι συνδυάζουν τη λειτουργία συνεχούς ροής των FBR με τη δυνατότητα αντικατάστασης μερών του εξαντλημένου καταλύτη κατά τη διάρκεια του χρόνου ροής. Ως εκ τούτου, είναι κατάλληλα για το χειρισμό βαρέων τροφοδοσιών πλούσιων σε μέταλλα και ασφαλένια.

Ο όρος κινούμενη κλίνη προκύπτει από τον τρόπο με τον οποίο αντικαθίσταται ο αναλωμένος καταλύτης. Η κλίνη του καταλύτη μετατοπίζεται περιοδικά προς τα κάτω λόγω βαρυτικών δυνάμεων. Ο φρέσκος καταλύτης εισέρχεται στην κορυφή του αντιδραστήρα και ο απενεργοποιημένος καταλύτης φεύγει από τον αντιδραστήρα μέσω του πυθμένα. Η ροή υγρού μπορεί να τροφοδοτηθεί είτε ταυτόχρονα είτε αντίθετα σε σχέση με την κίνηση της κλίνης. Ο ρυθμός απενεργοποίησης καθορίζει πόσο συχνά αντικαθίσταται ο καταλύτης. Συνήθως, η αντικατάσταση καταλύτη είναι μια λειτουργία κατά παρτίδες και γίνεται μία ή δύο φορές την εβδομάδα. Ένα σχηματικό διάγραμμα ενός αντιδραστήρα αντικατάστασης καταλύτη παρουσιάζεται στο Σχήμα 17.



Σχήμα 17: Αντιδραστήρας αντικατάστασης καταλύτη.

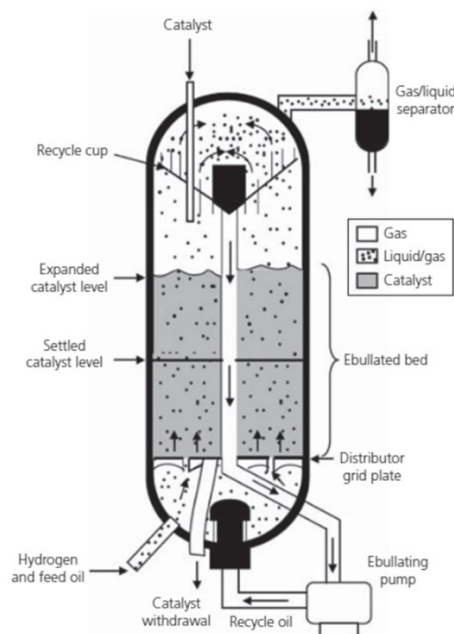
Σε σύγκριση με τα FBR, τα MBR προσφέρουν μια πολύ πιο ευνοϊκή κατανομή καταλυτικής δραστηρότητας κατά μήκος του αντιδραστήρα. Η περιοδική προσθήκη φρέσκου καταλύτη σε MBR αυξάνει τη συνολική απόδοση των HDM και HDA. Σε αντίθεση με τα FBR, η σημαντική ποσότητα μετάλλων και εναποθέσεων κωκ στα σωματίδια του καταλύτη απομακρύνεται μέσω του πυθμένα του αντιδραστήρα κατά τη λειτουργία. Αυτό το χαρακτηριστικό των MBR επιτρέπει τη λειτουργία σε υψηλότερες πιέσεις (200 MPa) και θερμοκρασίες (400–430 °C) από εκείνες στις τυπικές μονάδες FBR. Έτσι, τα MBR είναι πιο ανεκτικά σε μέταλλα και άλλους ρύπους από το FBR, ακόμη και με τον ίδιο τύπο καταλύτη υπό πιο έντονες συνθήκες. Ωστόσο,

οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται σε MBR θα πρέπει να έχουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες προκειμένου να αντιστέκονται σε σοβαρές επιδράσεις λείανσης και τριβής κατά την αντικατάσταση.

13.3 EBR

Τα EBR είναι ίσως οι πιο εξελιγμένες τεχνολογίες υδρογονοεπεξεργασίας. Είναι ειδικά κατάλληλα για την αναβάθμιση βαρέων και εξαιρετικά βαρέων τροφοδοσιών, απευθείας χωρίς καμία προεπεξεργασία. Ο αναλωμένος καταλύτης αντικαθίσταται συνεχώς σε EBR και αυτή η επιλογή της τροφοδοσίας ή του επιπέδου μετατροπής δεν περιορίζεται από την απενεργοποίηση του καταλύτη. Αυτή η δυνατότητα επιτρέπει τη χρήση συμβατικών καταλυτών HDS και HC υψηλής δραστηριότητας αντί για καταλύτες HDM μπροστινού άκρου που χρησιμοποιούνται στο FBR HT. Το υπόλειμμα HC και το HDM/HDS είναι οι δύο κύριες εφαρμογές των διεργασιών EBR.

Η υδρογονοεπεξεργασία EBR είναι ένα σύστημα τριών φάσεων στο οποίο ανακυκλώνεται αέριο μέσα από το μείγμα υδρογονανθράκων και τα σωματίδια του καταλύτη, δημιουργώντας ένα τυρβώδες εναίωρημα. Η τροφοδοσία καυσίμου και το υδρογόνο παραδίδονται στο EBR σε λειτουργία ανόδου περνώντας μέσα από μια διευρυμένη κλίνη σωματιδίων καταλύτη. Στην κορυφή του αντιδραστήρα, τα ρευστά διεργασίας διαχωρίζονται από τον καταλύτη και αποστέλλονται σε έναν διαχωριστή αερίου-υγρού. Τα περισσότερα από τα σωματίδια του καταλύτη επιστρέφουν στον αντιδραστήρα. Το καύσιμο ανακυκλώνεται στο κάτω μέρος του EBR και αναμιγνύεται με τη φρέσκια τροφοδοσία. Η εκτονωτική εκπυρσοκρότησης είναι υπεύθυνη για τη διατήρηση του υγρού σε κυκλοφορία μέσα στον αντιδραστήρα. Τα EBRs μπορεί να θεωρηθεί ότι συμπεριφέρονται σχεδόν ως αντιδραστήρες συνεχούς ανάδευσης-δεξαμενής (CSTR) λόγω των μεγάλων ρυθμών ανακύκλωσής τους. Ως εκ τούτου, οι συνθήκες αντίδρασης είναι σχεδόν ισοθερμικές. Η αντικατάσταση του καταλύτη στα EBR γίνεται κατά διαστήματα, όπου ο φρέσκος καταλύτης παρέχεται μέσω της κορυφής του αντιδραστήρα και ο αναλωμένος καταλύτης αφαιρείται από το κάτω μέρος του αντιδραστήρα. Στο Σχήμα 18 παρουσιάζεται ένας αντιδραστήρας τριπλής φάσης (αέριο/υγρό/στερεό).



Σχήμα 18: Αντιδραστήρας τριπλής φάσης (αέριο/υγρό/στερεό).

Τα EBR παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα για την επεξεργασία βαρέων κλασμάτων πετρελαίου. Τα EBR είναι πολύ ευέλικτα στη λειτουργία, η μετατροπή μπορεί να είναι έως και 90% και τα τελικά προϊόντα έχουν χαμηλά επίπεδα θείου, μετάλλων και αζώτου. Η φυσαλιδωτή κλίση επιτρέπει την ελεύθερη κίνηση των στερεών, η οποία ελαχιστοποιεί τη δηλητηρίαση και, κατά συνέπεια, την πτώση της πίεσης. Το μέγεθος των σωματιδίων δεν περιορίζεται από την πτώση πίεσης, και ως εκ τούτου μπορούν να χρησιμοποιηθούν μικρότερα σωματίδια, μειώνοντας σημαντικά τους περιορισμούς διάχυσης και καθιστώντας τον καταλύτη λιγότερο επιρρεπή στην απόφραξη του στόματος των πόρων από μεταλλικές εναποθέσεις. Η λειτουργία στα EBR είναι σχεδόν ισοθερμική, γεγονός που αυξάνει την εκλεκτικότητα του προϊόντος, βελτιώνει τη μεταφορά θερμότητας, ελαχιστοποιεί τον κίνδυνο τοπικής υπερθέρμανσης και μειώνει την απόδοση του κωκ. Σε αντίθεση με τα FBR, η συνολική δραστηριότητα του καταλύτη παραμένει σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου και το ίδιο και η ποιότητα του προϊόντος.

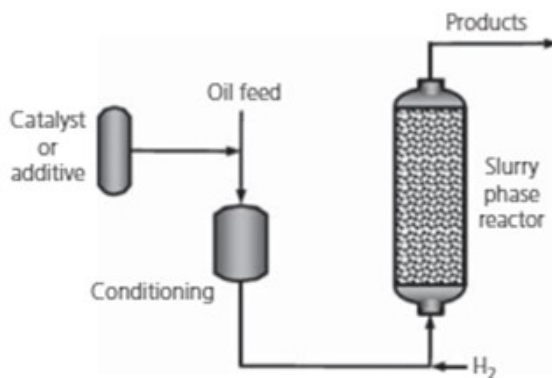
Ένα από τα προβλήματα των EBR είναι ότι απαιτούν υπερβολική κατανάλωση καταλυτών. Ο αναμειγμένος χαρακτήρας των EBRs είναι κινητικά λιγότερο ευνοϊκός σε σύγκριση με το καθεστώς συνεχούς ροής. Ο καταλύτης πρέπει να έχει βελτιωμένη μηχανική αντοχή, επειδή οι συνθήκες αντικατάστασης σε ένα EBR προάγουν τη σοβαρή τριβή και τη διάβρωση των σωματιδίων του καταλύτη. Τα EBR απαιτούν μεγαλύτερο όγκο σε σχέση με τα FBR λόγω της μικρής αναλογίας καταλύτη ανά όγκο υγρού. Ο σχηματισμός ιζήματος είναι μια σημαντική

ανησυχία ως αποτέλεσμα των υψηλών επιπέδων μετατροπής (>50%). Η κλίμακα και ο σχεδιασμός των EBR είναι ιδιαίτερα πιο δύσκολοι λόγω της πολύπλοκης υδροδυναμικής.

13.4 SPR

Τα SPR κατατάσσονται ως αντισυμβατική τεχνολογία για υδρογονοεπεξεργασία. Σε αντίθεση με την τυπική υδρογονοεπεξεργασία, το κύριο χαρακτηριστικό των τεχνολογιών SPR είναι η χρήση χαμηλού κόστους καταλυτών μιας χρήσης με στόχο τη μείωση του κόστους του αποθέματος των καταλυτών. Η κύρια εφαρμογή των διεργασιών SPR είναι στην πρωτογενή αναβάθμιση βαρέος πετρελαίου και πίσσας. Η διαδικασία πραγματοποιείται συνήθως σε υψηλή θερμοκρασία αντίδρασης (>450 °C) και πίεση (14–21 MPa) προκειμένου να λειτουργήσει στο καθεστώς θερμικής πυρόλυσης. Η τροφοδοσία καυσίμου προστίθεται με πρόσθετα σε λεπτή σκόνη σε χαμηλές συγκεντρώσεις, τυπικά άλατα άνθρακα ή σιδήρου, για τον έλεγχο του σχηματισμού κωκ.

Ένα απλοποιημένο διάγραμμα ενός SPR φαίνεται στο Σχήμα 19. Αρχικά, η σκόνη καταλύτη προστίθεται στην τροφοδοσία και στη συνέχεια φέρεται στη θερμοκρασία του αντιδραστήρα. Η θερμαινόμενη ιλύς στη συνέχεια αναμιγνύεται με υδρογόνο, και τα δύο τροφοδοτούνται μέσω του πυθμένα του αντιδραστήρα που είναι ένα άδειο δοχείο. Το εναιώρημα υγρού–στερεού συμπεριφέρεται ως ομοιογενής φάση λόγω του μικρού μεγέθους σωματιδίων του καταλύτη, ενώ η αέρια φάση αναβλύζει μέσω αυτού του εναιωρήματος. Το SPR συμπεριφέρεται σαν ένας αντιδραστήρας συνεχούς ροής επειδή τα σωματίδια του υγρού και του καταλύτη ρέουν ταυτόχρονα. Ο αναλωμένος καταλύτης αφήνει το SPR σε ανάμιξη με το ρεύμα υγρού προϊόντος και τελικά συμπυκνώνεται στο μη μετατρεπόμενο κλάσμα σε μη επικίνδυνη μορφή.



Σχήμα 19: Αντιδραστήρας υδρογονοεπεξεργασίας φάσης ιλύος.

Γενικά, η υδρογονοεπεξεργασία σε φάση ιλύος μπορεί να είναι πλεονεκτική για την αναβάθμιση των βαρύτερων πρώτων υλών λόγω των εξαιρετικά υψηλών επιπέδων μετατροπής (>90%) που επιτυγχάνονται καθώς και του χαμηλού κόστους που σχετίζεται με το απόθεμα καταλύτη και τον απλό σχεδιασμό του δοχείου του αντιδραστήρα. Η φάση της ιλύος χαρακτηρίζεται από βελτιωμένη μεταφορά μάζας και είναι θερμικά πιο σταθερή. Το κύριο μειονέκτημα, ωστόσο, είναι η εξαιρετικά κακή ποιότητα του μη μετατρεπόμενου κλάσματος με πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε θειούχα μέταλλα.

14. ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ

Όλη η φυτική βιομάζα παράγεται από πράσινα φυτά που μετατρέπουν το ηλιακό φως σε φυτικό υλικό μέσω της φωτοσύνθεσης. Το δυναμικό καυσίμων βιομάζας περιλαμβάνει το ξύλο, τις ξυλώδεις καλλιέργειες βραχείας περιστροφής, τα γεωργικά απόβλητα, ποώδεις καλλιέργειες βραχείας περιστροφής, ζωικά απόβλητα και πλήθος άλλων υλικών. Η βιομάζα μπορεί να μετατραπεί σε διάφορες μορφές ενέργειας από πολυάριθμες τεχνικές διαδικασίες, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης και το είδος της επιθυμητής ενέργειας. Ως αποτέλεσμα, έχει υπάρξει μια μεγάλη ποικιλία αναπτυγμένων σχημάτων μετατροπής. Μεταξύ των διαφόρων τεχνολογιών μετατροπής, η θερμοχημική μετατροπή (π.χ. πυρόλυση, υδροθερμική υγροποίηση) της βιομάζας προσφέρει έναν βολικό τρόπο παραγωγής υγρών καυσίμων. Τα υγρά προϊόντα, γνωστά ως βιοέλαια, έχουν θεωρηθεί ως υποσχόμενοι υποψήφιοι για να αντικαταστήσουν τα καύσιμα πετρελαίου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, θερμότητας ή για την εξαγωγή πολύτιμων χημικών ουσιών.

Η βιομάζα μπορεί να μετατραπεί σε βιοέλαιο με δύο κύριες οδούς: αστραπιαία πυρόλυση (flash) και υδροθερμική υγροποίηση (HTL). Η αστραπιαία πυρόλυση περιλαμβάνει την ταχεία θερμική αποσύνθεση οργανικών ενώσεων απουσία οξυγόνου για την παραγωγή υγρών, αερίων και κωκ. Η HTL περιλαμβάνει την αντίδραση βιομάζας σε νερό σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση με ή χωρίς την παρουσία καταλύτη. Η πρώτη διεργασία απαιτεί μια σχετικά ξηρή βιομάζα αλλά η δεύτερη είναι ανεκτική σε υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία και έτσι είναι ιδανική για βιομάζα από υδρόβια προέλευση. Κατά την τελευταία δεκαετία καταβλήθηκαν σημαντικές προσπάθειες στην ανάπτυξη τεχνικών πυρόλυσης για την παραγωγή βιοελαίου. Σε αντίθεση με την αστραπιαία πυρόλυση, οι τεχνολογικές εξελίξεις στον τομέα της HTL βρίσκονται σε πρώιμο στάδιο ανάπτυξης. Μόνο περιορισμένες πληροφορίες είναι διαθέσιμες μέχρι στιγμής σχετικά με τη συστηματική μελέτη του HTL, συμπεριλαμβανομένης της ανάπτυξης διεργασιών, της μελέτης μηχανισμού και εφαρμογή βιοελαίου κ.λπ.

Το βιοέλαιο έχει πολλά περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα έναντι των ορυκτών καυσίμων ως καθαρό καύσιμο. Τα βιοέλαια είναι ουδέτερα ως CO₂/GHG. Επομένως, μπορούν να δημιουργήσουν μηδενικό αποτύπωμα διοξειδίου του άνθρακα. Δεν δημιουργούνται εκπομπές SO_x, επειδή η φυτική βιομάζα περιέχει ασήμαντες ποσότητες θείου. Επομένως, το βιοέλαιο δεν θα υποβληθεί στους φόρους SO_x. Τα καύσιμα βιοπετρελαίου παράγουν περισσότερο από 50% χαμηλότερες εκπομπές NO_x από το πετρέλαιο ντίζελ σε έναν αεριοστρόβιλο. Το ανανεώσιμο και το τοπικά παραγόμενο βιοέλαιο μπορεί να παραχθεί σε χώρες με μεγάλους

όγκους οργανικών αποβλήτων. Έτσι, τα βιοέλαια είναι πιο καθαρά και προκαλούν λιγότερη ρύπανση. Ωστόσο, η δυνατότητα για άμεση υποκατάσταση του βιοελαίου για τα καύσιμα πετρελαίου και τις χημικές πρώτες ύλες είναι περιορισμένη λόγω του υψηλού ιξώδους, του υψηλού ποσοστού νερού και του περιεχομένου τέφρας, της χαμηλής θερμαντικής αξίας, της αστάθειας και της υψηλής διαβρωτικότητας. Κατά συνέπεια, η αναβάθμιση του βιοελαίου είναι απαραίτητη για να δώσει ένα υγρό προϊόν που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υγρό καύσιμο ή χημική πρώτη ύλη σε διάφορες εφαρμογές.

14.1 Διεργασίες για την μετατροπή της βιομάζας σε βιοκαύσιμα

Οι δύο κύριοι τύποι διεργασιών για την παραγωγή βιοελαίων από βιομάζα είναι, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η πυρόλυση λάμψης και η υδροθερμική υγροποίηση (HTL). Η πυρόλυση λάμψης περιλαμβάνει την ταχεία θερμική αποσύνθεση οργανικών ενώσεων με θερμότητα απουσία οξυγόνου, που έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ξυλάνθρακα, βιοελαίου και προϊόντων αερίου. Η HTL ονομάζεται επίσης άμεση υγροποίηση, υδροθερμική αναβάθμιση/πυρόλυση, αποπολυμερισμός και σολβόλυση, που διεξάγεται υπό υψηλή πίεση και θερμοκρασία για να διατηρηθεί το νερό είτε σε υγρή είτε σε υπερκρίσιμη κατάσταση. Η χρήση του νερού ως διαλύτη αποτρέπει την ανάγκη ξήρανσης της βιομάζας και επιτρέπει οι αντιδράσεις να εκτελούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με την πυρόλυση λάμψης. Το κύριο προϊόν της HTL είναι το βιοέλαιο ή το βιοαργό και τα κύρια υποπροϊόντα είναι το στερεό υπόλειμμα, η βιοαπανθρακοποίηση και το νερό που περιέχει διαλυτές οργανικές ενώσεις. Και οι δύο διαδικασίες ανήκουν στις θερμοχημικές τεχνολογίες στις οποίες η πρώτη ύλη, οι οργανικές ενώσεις, μετατρέπονται σε προϊόντα βιοελαίου. Ένα πλεονέκτημα της θερμοχημικής διαδικασίας είναι ότι είναι σχετικά απλή, που συνήθως απαιτεί μόνο έναν αντιδραστήρα, οπότε έχει χαμηλό κόστος κεφαλαίου. Ωστόσο, αυτή η διαδικασία είναι μη επιλεκτική, παράγοντας μεγάλη γκάμα προϊόντων, συμπεριλαμβανομένης μεγάλης ποσότητας ξυλάνθρακα.

Στον Πίνακα 8 συγκρίνονται τα χαρακτηριστικά και η τεχνική σκοπιμότητα των δύο θερμοχημικών διεργασιών για την παραγωγή βιοελαίου. Η αστραπιαία πυρόλυση χαρακτηρίζεται από έναν μικρό χρόνο παραμονής αερίου (1 s), ατμοσφαιρική πίεση και σχετικά υψηλή θερμοκρασία (450–500 °C). Επιπλέον, η ξήρανση της πρώτης ύλης είναι απαραίτητη. Η υδροθερμική ρευστοποίηση πραγματοποιείται συνήθως σε χαμηλότερες

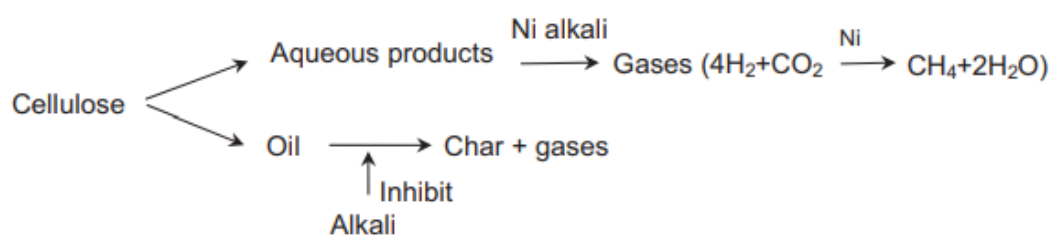
θερμοκρασίες (300–400 °C), μεγαλύτερους χρόνους παραμονής (0,2–1,0 ώρες) και σχετικά υψηλή πίεση λειτουργίας (5–20 Mpa). Σε αντίθεση με την πυρόλυση λάμψης και την διαδικασία αεριοποίησης, η ξήρανση της πρώτης ύλης δεν χρειάζεται στη διαδικασία HTL, γεγονός που την καθιστά ιδιαίτερα κατάλληλη για φυσικά υγρή βιομάζα. Ωστόσο, ένα αναγωγικό αέριο και/ή ένας καταλύτης περιλαμβάνονται συχνά στη διαδικασία προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση και η ποιότητα πετρελαίου.

Πίνακας 8: Σύγκριση των δύο τυπικών θερμοχημικών διαδικασιών για παραγωγή βιοκαυσίμων.

Μέθοδοι	Συνθήκες επεξεργασίας / Απαιτήσεις	Μηχανισμός Αντίδρασης / Περιγραφή Διαδικασίας	Σκοπός τεχνικής	
			Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Αστραπιαία Πυρόλυση (flash)	Σχετικά υψηλή θερμοκρασία (450–500 °C), μικρός χρόνος παραμονής (\sim 1 s), ατμοσφαιρική πίεση, απαραίτητη ξήρανση.	Τα ελαφριά μικρά μόρια μετατρέπονται σε προϊόντα καυσίμου μέσω ομογενών αντιδράσεων στην φάση αερίου.	Υψηλή απόδοση καυσίμου έως και 80% σε ξηρή τροφοδοσία, χαμηλότερο κόστος κεφαλαίου.	Λήψη κακής ποιότητας καυσίμου.
Υδροθερμική Υγροποίηση (HTL) / Υγροποίηση / Υδροθερμική Πυρόλυση	Χαμηλότερη θερμοκρασία (300–400 °C), μεγαλύτερος χρόνος παραμονής (0.2 – 1.0 h), υψηλή πίεση (5–20 Mpa), μη απαραίτητη ξήρανση.	Συμβαίνει σε υδατικό μέσο που περιλαμβάνει πολύπλοκες αλληλουχίες αντιδράσεων.	Εμποριοποίηση ήδη, λήψη καλύτερης ποιότητας βιοκαυσίμου (υψηλή θερμοαντική αξία, χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία).	Σχετικά χαμηλή απόδοση καυσίμου (20–60%), χρειάζεται εξοπλισμό υψηλής πίεσης, υψηλότερο κόστος κεφαλαίου.

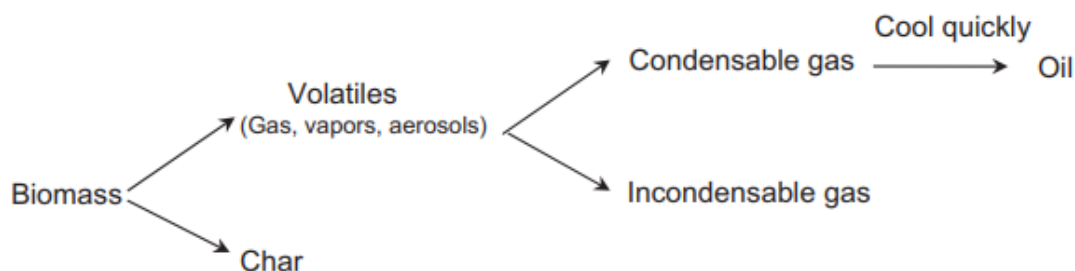
Οι μηχανισμοί αντίδρασης των δύο διεργασιών είναι διαφορετικοί, που έχουν μελετηθεί από πολλούς ερευνητές. Η υδροθερμική διεργασία έλαβε χώρα σε υδατικό μέσο το οποίο περιλαμβάνει σύνθετες αλληλουχίες αντιδράσεων συμπεριλαμβανομένης της σολβόλυσης, της αφυδάτωσης, αποκαρβοξυλίωσης και υδρογόνωσης λειτουργικών ομάδων κ.λπ. Η αποσύνθεση της κυτταρίνης μελετήθηκε από τον Minowa (1995). Διερευνήθηκαν τα αποτελέσματα της προσθήκης ενός καταλύτη ανθρακικού νατρίου, ενός αναγόμενου καταλύτη νικελίου, και χωρίς προσθήκη καταλύτη στην αποσύνθεση της κυτταρίνης σε ζεστό συμπιεσμένο νερό. Βρήκαν ότι η υδρόλυση μπορεί να παίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό γλυκόζης/ολιγομερών, το οποίο μπορεί γρήγορα να αποσυντεθεί σε υδατικά προϊόντα χωρίς γλυκόζη, έλαιο, άνθρακα και αέρια (Εικόνα 5). Χωρίς καταλύτη, ο ξυλάνθρακας και τα αέρια

παράγονταν μέσω του πετρελαίου ως ενδιάμεσα. Ωστόσο, παρουσία αλκαλικού καταλύτη, η παραγωγή άνθρακα αναστέλλεται επειδή τα ενδιάμεσα ελαίου σταθεροποιήθηκαν, με αποτέλεσμα την παραγωγή λαδιού. Βρέθηκε ότι το αναγόμενο νικέλιο καταλύει την αντίδραση αναμόρφωσης ατμού των υδατικών προϊόντων ως ενδιάμεσων και την αντίδραση μεθανοποίησης. Οι τυπικές αποδόσεις υγρών προϊόντων για διεργασίες υδροθερμικής μετατροπής ήταν της τάξης του 7–70%, ανάλογα με πολλούς παράγοντες όπως ο τύπος του υποστρώματος, η θερμοκρασία, η πίεση, ο χρόνος παραμονής, ο τύπος των διαλυτών και οι καταλύτες.



Εικόνα 5: Οδός αντίδρασης για την υδροθερμική υγροποίηση της κυτταρίνης.

Με αστραπιαία πυρόλυση, τα ελαφριά μικρά μόρια μετατρέπονται σε ελαιώδη προϊόντα μέσω ομοιογενών αντιδράσεων στην φάση αερίου. Ένας αριθμός μηχανισμών πυρόλυσης έχει προταθεί, όπως το ευρέως χρησιμοποιούμενο μοντέλο Broido–Shafizadeh. Το σχετικά απλό μοντέλο πυρόλυσης ενός σωματιδίου φαίνεται στην Εικόνα 6. Η βιομάζα θερμαίνεται γρήγορα απουσία αέρα, εξατμίζεται και γρήγορα συμπυκνώνεται σε βιοέλαιο. Το κύριο προϊόν, το βιοέλαιο, λαμβάνεται σε αποδόσεις έως και 80% κατά βάρος σε ξηρή τροφή, μαζί με το υποπροϊόν κάρβουνο και αέριο.



Εικόνα 6: Οδός αντίδρασης για την διαδικασία αστραπιαίας πυρόλυσης (flash) της βιομάζας.

14.2 Χρήσεις των Βιοκαυσίμων

Ως ανανεώσιμο υγρό καύσιμο, το βιοέλαιο μπορεί να αποθηκευτεί εύκολα και να μεταφερθεί. Μπορεί να χρησιμεύσει ως υποκατάστατο του μαζούτ ή του ντίζελ σε πολλές στατικές εφαρμογές συμπεριλαμβανομένων λεβήτων, κλιβάνων, κινητήρων και τουρμπίνων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Εναλλακτικά, το αργό πετρέλαιο θα μπορούσε να χρησιμεύσει ως πρώτη ύλη για την παραγωγή συγκολλητικών, ρητινών τύπου φαινόλης-φορμαλδεϋδης, αρωμάτων ξύλου κ.λπ. Διαφορετικά ειδικά χημικά από τα βιοέλαια είναι επίσης δυνατά μετά από περαιτέρω επεξεργασία και διαχωρισμό. Ακολουθούν ορισμένες βιομηχανικές χρήσεις του βιοελαίου:

- Καύσιμο καύσης σε συστήματα λέβητα/καυστήρα/φούρνων για θερμότητα
- Καύση σε κινητήρες/στρόβιλους ντίζελ για παραγωγή ενέργειας
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο μεταφοράς μετά την αναβάθμιση
- Παραγωγή άνυδρων σακχάρων όπως η λεβογλυκοσάνη, η οποία έχει δυνατότητα για την παρασκευή φαρμακευτικών προϊόντων, επιφανειοδραστικών ουσιών, βιοαποδομήσιμων πολυμερών
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υγρός καπνός και αρώματα ξύλου
- Παραγωγή χημικών ουσιών και ρητινών (π.χ. αγροχημικά, λιπάσματα, οξέα και παράγοντες ελέγχου εκπομπών)
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή συγκολλητικών, π.χ. βιοσυνδετικού ασφάλτου

14.3 Ιδιότητες των Βιοκαυσίμων

Τα βιοέλαια είναι συνήθως σκούρα καφέ, υγρά που ρέουν ελεύθερα με χαρακτηριστική μυρωδιά καπνού. Οι διαφορετικές φυσικές ιδιότητες των βιοελαίων προκύπτουν από τη χημική σύνθεση των πετρελαιοειδών, η οποία διαφέρει σημαντικά από αυτή των ελαίων που προέρχονται από πετρέλαιο. Τα βιοκαύσιμα είναι ένα σύνθετο μείγμα πολλών εκατοντάδων οργανικών ενώσεων, που περιλαμβάνουν κυρίως οξέα, αλκοόλες, αλδεΐδες, εστέρες, κετόνες, φαινόλες και ολιγομερή που προέρχονται από λιγνίνη. Μερικές από αυτές τις ενώσεις σχετίζονται άμεσα με τις ανεπιθύμητες ιδιότητες του βιοελαίου. Οι διάφορες ενώσεις στο

βιοέλαιο που περιέχουν ετεροάτομα θα επηρεάσουν την ποιότητα και την απελευθέρωσή ρύπων κατά την καύση, επηρεάζοντας τη χρήση του ως καύσιμο. Αρκετές προβλήματα είναι τα εξής. Αλκάλια και μέταλλα αλκαλικών γαιών (AAEM) σε τέφρα βιομάζας, όπως K, Ca, Na ή Mg, μπορεί να συνδεθούν με την οργανική ύλη στη βιομάζα και να επηρεάσουν τη διαδικασία της πυρόλυσης. Επιπλέον, το βιοέλαιο λιγνίνης περιέχει υψηλά οξυγονούχα, τα οποία μειώνουν τη θερμογόνο δύναμη του. Βασικά δεδομένα για τα υδροποιημένα βιοέλαια από κοπριά χοίρων, πυρόλυση βιοελαίου από ξύλο και τα συμβατικά καύσιμα πετρελαίου φαίνονται σε σύγκριση στον Πίνακα 9. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 9, τα υδροποιημένα έλαια έχουν πολύ χαμηλότερο οξυγόνο και περιεκτικότητα σε υγρασία, και κατά συνέπεια πολύ υψηλότερη τιμή ενέργειας, σε σύγκριση με λάδια από γρήγορη πυρόλυση. Το αντίστοιχο HHV υδροποιημένου ελαίου από χοιρινή κοπριά είναι 36,05 MJ/kg, που είναι περίπου το 90% του βαρέος πετρελαίου (40 MJ/kg). Οι ιδιότητες του βιοελαίου και από τις δύο διαδικασίες διαφέρουν σημαντικά από το βαρύ πετρελαίο. Σε σύγκριση με το βαρύ πετρέλαιο, τα βιοέλαια έχουν τις ακόλουθες ανεπιθύμητες ιδιότητες για εφαρμογές στα καύσιμα:

- υψηλή περιεκτικότητα σε νερό
- υψηλό ιξώδες
- υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα
- υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο (χαμηλή θερμοαντική αξία)
- υψηλή διαβρωτική ικανότητα (οξύτητα)

Αυτές οι ανεπιθύμητες ιδιότητες έχουν περιορίσει μέχρι στιγμής το εύρος των εφαρμογών βιοελαίου. Οι διαφορές στις συνθήκες επεξεργασίας και η πρώτη ύλη έχει ως αποτέλεσμα σημαντικές διαφορές στην απόδοση του προϊόντος και στην σύνθεση προϊόντος από βιοέλαια. Πρόσφατα, ο Lu (2009) επανεξέτασε εντατικά τις ιδιότητες καυσίμου των λαδιών ταχείας πυρόλυσης και ανέφερε πώς αυτές οι ιδιότητες επηρεάζουν τη χρήση των βιοελαίων. Συνολικά, τα βιοέλαια δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα ως καύσιμα μεταφοράς λόγω του υψηλού ιξώδους τους, της υψηλής περιεκτικότητας σε νερό και τέφρα, χαμηλή θερμοαντική αξία, αστάθεια και υψηλή διαβρωτικότητα. Επομένως, απαιτείται αναβάθμιση του βιοελαίου για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του για υγρό καύσιμο.

Πίνακας 9: Σύγκριση επιλεγμένων ιδιοτήτων βιοκαυσίμων που παράγονται από υδροθερμική υγροποίηση κοπριάς χοίρων και πυρόλυση ξύλου και βαρέως καυσίμου.

Ιδιότητες		Υγροποιημένο βιοκαύσιμο από κοπριά χοίρων	Πυρόλυση βοκαυσίμων από ξύλο	Καύσιμο βαρέως πετρελαίου
Περιεκτικότητα σε υγρασία (κβ%)		2.37	15–30	0.1
pH		–	2.5	–
Ειδική βαρύτητα		1	1.2	0.94
Στοιχειακή σύνθεση (κβ%)	C	72.58	54–58	85
	H	9.76	5.5–7.0	11
	O	13.19	35–40	1.0
	N	4.47	0–0.2	0.3
Τέφρα		0.78	0–0.2	0.1
Υψηλή Θερμαντική Αξία (MJ/kg)		36.05	16–19	40
Ιξώδες (50 °C) (cP)		843	40–100	180
Στερεά (κβ%)		–	0.2–1	1
Υπολείμματα απόσταξης (κβ%)		63	Έως 50	1

Υπάρχει ακόμη πολλή δουλειά που πρέπει να γίνει σε εργαστηριακή κλίμακα για τη βελτίωση της ποιότητας του βιοελαίου, τη μείωση των κινδύνων από τα υποπροϊόντα της καύσης του και τελικά την επιτυχία στην βιομηχανική παραγωγή ή εφαρμογή του. Είναι απαραίτητη η απομάκρυνση των ετεροατομικών ενώσεων από το βιοέλαιο, το οποίο είναι επίσης το τεχνικό σημείο συμφόρησης που επηρεάζει την περαιτέρω εφαρμογή του. Υπάρχουν δύο κύριες τεχνικές για την αφαίρεση ετεροατόμων από βιοέλαιο: πρώτον, η πλύση βιομάζας αφαιρεί τα ΑΑΕΜ από την τέφρα και το O, N, S, Cl και άλλα στοιχεία από τη βιομάζα. Οι κύριες μέθοδοι είναι το νερό, η έκπλυση όξινου, αλκαλικού και υδατικής φάσης βιοελαίου. Δεύτερον, η προσθήκη καταλυτών μπορεί να μειώσει την περιεκτικότητα σε ετεροατομικές ενώσεις στο βιοέλαιο, αυξάνοντας το HHV, μειώνοντας την οξυγόνο και την περιεκτικότητα σε υγρασία κ.λπ. Οι κύριες μέθοδοι είναι η καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία και η καταλυτική πυρόλυση.

Επεξεργασίες πλύσης βιομάζας

Η βιομάζα αποτελείται κυρίως από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνη, υδατάνθρακες, λιπίδια, πρωτεΐνες κ.λπ. Η βιομάζα που χρησιμοποιείται συνήθως για να παρασκευαστεί βιοέλαιο αποτελείται κυρίως από καλλιέργειες τροφίμων, λιγνοκυτταρίνη, φύκια, κοπριά, λάσπη, υπολείμματα τροφίμων και υπολείμματα ζύμωσης αντιβιοτικών. Κατά τη διάρκεια της

πυρόλυσης, τα AAEM συνήθως προκαλούν φθορές και καταλήγουν σε διάβρωση της επιφάνειας του κλιβάνου. Επηρεάζουν επίσης την πιλοτική λειτουργία όλης της διαδικασίας. Στοιχεία όπως το S και το Cl προάγουν την πτητική αύξηση των AAEM και την επιδείνωση της κλιμάκωσης. Επιπλέον, τα AEEM προάγουν το σχηματισμό κετονών και οξέων στο βιοέλαιο. Επομένως, είναι απαραίτητη η προεπεξεργασία της βιομάζας πριν από την παρασκευή βιοελαίου.

Η μέθοδος πλύσης είναι επί του παρόντος η κύρια τεχνική προεπεξεργασίας, με την οποία μπορούν να αφαιρεθούν τα AAEM και κάποιο O, N, S ή Cl από τη βιομάζα. Μπορεί να μειώσει επίσης την περιεκτικότητα σε τέφρα και αυξάνει τη θερμογόνο δύναμη της βιομάζας, που επηρεάζει την ποιότητα του βιοελαίου. Υπάρχουν κυρίως μέθοδοι πλύσης με όξινη, αλκαλική και υδατική φάση βιοελαίου.

Πλύση με νερό

Το πλύσιμο με νερό είναι η λιγότερο δαπανηρή και ηπιότερη τεχνική, η οποία γενικά περιλαμβάνει το πλύσιμο της βιομάζας σε συνθήκες λουτρού νερού. Ο Singhal έδειξε ότι περίπου 40–90 % του K, 25–100 % του Cl και 15–95 % του S είναι υδατοδιαλυτά. Τα περισσότερα βρίσκονται σε ιοντική κατάσταση και μπορούν να εύκολα να αφαιρεθούν με πλύσιμο με νερό. Το αποτέλεσμα της πλύσης σχετίζεται κυρίως με τον τύπο βιομάζας και το μέγεθος σωματιδίων, την αναλογία στερεού προς υγρό, τον χρόνο πλύσης και την θερμοκρασία.

Το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει τον ρυθμό πλύσης του στοιχείου, ενώ η θερμοκρασία επηρεάζει την ικανότητα πλύσης του στοιχείου. Ο Bandare έδειξε ότι όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων της βιομάζας, τόσο υψηλότερος είναι ο ρυθμός αφαίρεσης στοιχείων, ενώ όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία πλύσης, τόσο περισσότερα στοιχεία αφαιρούνται.

Η επίδραση του χρόνου στο αποτέλεσμα πλύσης είναι πολύ σημαντική. Το γρήγορο πλύσιμο προκαλεί απότομη μείωση της μάζας και του HHV της βιομάζας. Όταν αυξάνεται ο χρόνος πλύσης, η αφαίρεση στοιχείων όπως η τέφρα, το N ή το S βελτιώνεται.

Εκτός από τη βελτίωση των ιδιοτήτων καυσίμου της βιομάζας, το πλύσιμο με νερό έχει επίσης ευεργετική επίδραση στην ποιότητα του βιοελαίου. Ο Zhang (Zhao, C., Hong, C., Hu, J., Xing, Y., Wei, L., Zhang, B., Wang, Y., & Li, F., 2023) ανέλυσε το έλαιο πυρόλυσης του πλυμένου φλοιού ρυζιού. Βρήκε ότι η απόδοση του λαδιού πυρόλυσης αυξήθηκε από 35,9 % σε 41,25

%, με σχετική μείωση της περιεκτικότητας σε νερό, οξύ και φουράνιο και σχετική μείωση της περιεκτικότητας σε φαινολικά και σάκχαρα.

Όξινη πλύση

Το πλύσιμο με οξύ περιλαμβάνει γενικά το πλύσιμο της βιομάζας με αραιά διαλύματα οξέων, συνήθως HCl , H_3PO_4 , και H_2SO_4 . Η επεξεργασία της βιομάζας με αραιό οξύ μπορεί να αφαιρέσει αποτελεσματικά τις ανόργανες ουσίες, να διαλύσει την ημικυτταρίνη ή να αυξήσει την περιεκτικότητα σε άνθρακα και την ικανότητα ενεργειακής μετατροπής.

Μετά το πλύσιμο με HCl ή H_3PO_4 , τα περισσότερα από τα ΑΑΕΜ στην τέφρα φλοιού ρυζιού αφαιρέθηκαν και τα περιεχόμενα των C και H αυξήθηκαν σημαντικά. Το H_2SO_4 θα μπορούσε να αφαιρέσει την ημικυτταρίνη και μερικώς την κυτταρίνη του Napier Grass για βελτίωση της δομής. Άλλωστε, το πλύσιμο με οξύ επηρεάζει την κατανομή του προϊόντος στο λάδι πυρόλυσης, βελτιώνοντας την απόδοση του λαδιού πυρόλυσης και την αναστολή της παραγωγής αερίου. Το πλύσιμο με οξύ θα μπορούσε να σπάσει τις ομάδες υδροξυλίου και καρβονυλίου στο λάδι πυρόλυσης, μειώνοντας έτσι την περιεκτικότητα σε οξυγονωμένες ενώσεις, ενώ η περιεκτικότητα σε αζωτούχες ενώσεις μπορεί να αυξηθεί.

Συνολικά, το πλύσιμο με οξύ θα μπορούσε να αναβαθμίσει τη δομή της βιομάζας και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοελαίου. Ωστόσο, η ρευστότητα του βιοελαίου επιδεινώνεται μετά το πλύσιμο με οξύ και η εξαιρετικά όξινη απόσταξη πρέπει να υποβληθεί σε επεξεργασία πριν από την έξοδο. Ως εκ τούτου, είναι δαπανηρό σε σύγκριση με την πλύση με νερό.

Αλκαλική πλύση

Η αλκαλική πλύση μπορεί επίσης να βελτιώσει τη δομή της βιομάζας και να διαλύσει τη λιγνίνη. Οι συνήθως χρησιμοποιούμενες βάσεις είναι κυρίως NaOH , Ca(OH)_2 , NH_4OH , κ.λπ.

Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αλκαλικής πλύσης, μια μερίδα της βάσης εισέρχεται στη βιομάζα ως άλας, το οποίο μειώνει την απόδοση βιοελαίου και αυξάνει την παραγωγή ημι-κωκ. Μετά την αλκαλική πλύση, το βιοέλαιο αποκτά χαμηλότερη οξύτητα, καλύτερη ροή και λιγότερες οξυγονούχες ενώσεις. Ορισμένοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι η αλκαλική πλύση ενδέχεται να μην είναι κατάλληλη για την προεπεξεργασία ξυλώδους βιομάζας.

Σε σύγκριση με την πλύση με οξύ, η αλκαλική πλύση μειώνει την απόδοση βιοελαίου και επηρεάζει αρνητικά την πυρόλυση της ξυλώδους βιομάζας. Επιπλέον, οδηγεί σε υψηλά κόστη επεξεργασίας λόγω της κατανάλωσης και ανάκτησης αλκαλικών διαλυτικών.

Εξαγωγή βιοελαίου σε υδατική φάση

Αφού το βιοέλαιο αφηθεί για λίγο, θα διαιρεθεί σε δύο στρώματα, με το ανώτερο μέρος να αποτελείται από το βιοέλαιο σε υδατική φάση (APBO). Βρέθηκε ότι συστατικά όπως το οξικό οξύ και οι φαινόλες στο APBO μπορούν να αφαιρέσουν ουσίες AAEMs. Επιπλέον, η περιεκτικότητα σε νερό του APBO είναι υψηλή, έτσι η εξαγωγή του APBO έχει το αποτέλεσμα τόσο της πλύσης με νερό όσο και της οξύτητας. Η εξαγωγή του APBO αφαιρεί όχι μόνο το >90% των ουσιών AAEMs μέσα στη βιομάζα, αλλά αυξάνει επίσης τη θερμική αξία και την απόδοση του προϊόντος βιοελαίου και μειώνει σημαντικά την περιεκτικότητα σε νερό. Επιπλέον, η περιεκτικότητα των οξυγονούχων ενώσεων όπως τα οξέα, οι φαινόλες και οι κετόνες στο βιοέλαιο μειώνονται. Συνδυάζοντας την εξαγωγή του APBO με θερμική επεξεργασία για την επεξεργασία της βιομάζας, μπορεί σημαντικά να βελτιωθεί η απόδοση του βιοελαίου πυρόλυσης.

Συνολικά, η πλύση με νερό είναι μια κατάλληλη μέθοδος για την προεπεξεργασία της βιομάζας και μπορεί να απομακρύνει αποτελεσματικά υδατικές ανόργανες ουσίες από τη βιομάζα. Η επεξεργασία με πλύση μπορεί να βελτιώσει την καύση της βιομάζας, να αφαιρέσει μια ποικιλία ακαθαρσιών και να βελτιώσει την ποιότητα των προϊόντων βιοελαίου. Ωστόσο, απαιτείται περαιτέρω οικονομική ανάλυση για να εφαρμοστούν οι συνθήκες καθαρισμού από εργαστηριακή σε βιομηχανική κλίμακα. Για παράδειγμα, απαιτείται υψηλή αναλογία στερεών προς υγρών για να επιτευχθεί αποτελεσματικός καθαρισμός σε σύντομο χρονικό διάστημα, ενώ σε βιομηχανική ή ακόμα και πιλοτική κλίμακα, αυτή η κατανάλωση είναι προφανώς τεράστια και ο απαιτούμενος όγκος αντιδραστήρα θα πρέπει να είναι μεγάλος.

14.4 Υδρογονοεπεξεργασία στα Βιοκαύσιμα

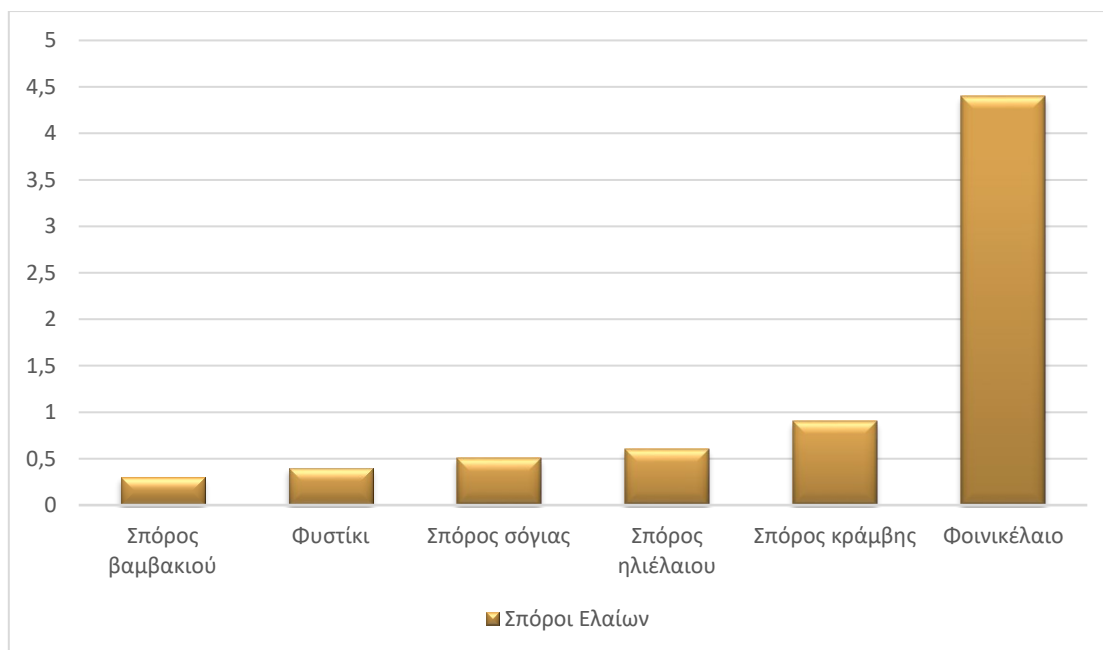
Είναι γενικά αποδεκτό ότι όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα σε υδρογόνο σε ένα προϊόν πετρελαίου, ειδικά στα προϊόντα καυσίμου, τόσο καλύτερη είναι η ποιότητα. Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη διεργασία υδρογόνωσης για την μετατροπή πετρελαίου και προϊόντων

πετρελαίου είναι η υδρογονοεπεξεργασία. Η υδρογονοεπεξεργασία (HT) είναι μια διαδικασία μη καταστροφική ή απλή υδρογόνωση που χρησιμοποιείται με σκοπό τη βελτίωση της ποιότητας του προϊόντος χωρίς αισθητή μεταβολή του εύρους βρασμού. Υδρογόνωση χωρίς ταυτόχρονη πυρόλυση χρησιμοποιείται για κορεσμό ολεφινών ή για την μετατροπή των αρωματικών σε ναφθένια. Έχει γίνει η πιο κοινή διαδικασία στα σύγχρονα διυλιστήρια πετρελαίου. Τα βιο-ακατέργαστα μπορούν επίσης να υποβάλλονται σε επεξεργασία από ένα συμβατικό διυλιστήριο και ενδεχομένως επαυξημένο με αργό πετρέλαιο. Το οξυγόνο στα βιοέλαια μπορεί να αφαιρείται μέσω υδρογονοεπεξεργασίας. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως για υδρογονοεπεξεργασία είναι τα θειούχα συστήματα CoMo/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃.

Η υδρογονοεπεξεργασία απαιτεί ήπιες συνθήκες, ενώ η απόδοση του βιοελαίου είναι σχετικά χαμηλή. Η διαδικασία παράγει επίσης μεγάλη ποσότητα ξυλάνθρακα, κωκ και πίσσας, τα οποία έχουν ως αποτέλεσμα την απενεργοποίηση του καταλύτη και την απόφραξη του αντιδραστήρα.

14.5 Φοινικέλαιο ως τροφοδοσία για παραγωγή βιοκαυσίμων

Το φοινικέλαιο ως πρώτη ύλη για τα βιοκαύσιμα έχει πολλά πλεονεκτήματα. Μπορεί να παραχθεί όλο το χρόνο, όχι μόνο κατά τη διάρκεια ορισμένων εποχών, όπως η σόγια ή η ελαιοκράμβη. Επιπλέον, η διαδικασία παραγωγής του φοινικελαίου δεν απαιτεί πολύ νερό, λιπάσματα ή φυτοφάρμακα και το ποσοστό παραγωγής είναι από τα υψηλότερα σε σύγκριση με άλλα φυτικά έλαια. Επίσης, σε σύγκριση με άλλα ακατέργαστα υλικά, το φοινικέλαιο είναι το καταλληλότερο φυτικό έλαιο για παραγωγή βιοκαυσίμου επειδή η περιεκτικότητα σε υδρογονάνθρακες μεγάλης αλυσίδας σε αυτό είναι σχετικά υψηλή. Εκτός αυτού, μια ισορροπημένη αναλογία μεταξύ κορεσμένων και ακόρεστων ελαίων μπορούν να συμβάλλουν σημαντικά στις αρωματικές ενώσεις στο προϊόν. Το φοινικέλαιο έχει επίσης την υψηλότερη απόδοση σε παραγωγή λαδιού ανά εκτάριο φύτευσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 20. Ο καρπός του φοινικελαίου είναι γνωστός ως *Elaeis Guineensis*. Το εσωτερικό τοίχωμα του καρπού ονομάζεται μεσοκάρπιο, αυτό το μέρος είναι σαρκώδες και χρειάζεται για την πρώτη ύλη στη διαδικασία παραγωγής φοινικελαίου.



Σχήμα 20: Απόδοση παραγωγής φοινικέλαιου σε σύγκριση με άλλα έλαια λαχανικών.

Η ευκολία παραγωγής φοινικέλαιου οδηγεί επίσης την αγοραία τιμή του να είναι χαμηλότερη από τα άλλα φυτικά έλαια. Άρα τα βιοκαύσιμα από φοινικέλαιο είναι κατάλληλα ως εναλλακτική πηγή ενέργειας με χαρακτηριστικά που μπορεί να είναι συγκρίσιμα με τα ορυκτά καύσιμα. Το φοινικέλαιο ως πηγή ενέργειας μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο από εδώδιμες όσο και από χρησιμοποιημένες πηγές. Αν και το φοινικέλαιο συνήθως χρησιμοποιείται ως συστατικό τροφίμων ή μαγειρικό λάδι, όταν υπερπαραγεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί για επεξεργασία σε βιοκαύσιμα. Το φοινικέλαιο ως πρώτη ύλη για βιοκαύσιμα μπορεί να συγκεντρωθεί σε χώρες με την υψηλότερη παραγωγή φοινικέλαιου στον κόσμο, όπως η Ινδονησία, η Μαλαισία και η Ταϊλάνδη. Το φοινικέλαιο ως πηγή καυσίμου θα ήταν μια καλή επιλογή, ειδικά λαμβάνοντας υπόψη τον σύγχρονο εξοπλισμό. Ωστόσο, εξακολουθεί να είναι απαραίτητη η παραγωγή του να ακολουθεί τους κανόνες βιωσιμότητας για να επιταχύνει την μετάβαση στην πράσινη ενέργεια. Η ανάλυση με GC–MS του περιεχομένου των παραγόμενων χημικών ενώσεων από τη διύλιση φοινικέλαιου ως πρώτης ύλης για βιοκαύσιμα παρουσιάζεται στον Πίνακα 10.

Πίνακας 10: Το περιεχόμενο των χημικών συστατικών από την διύλιση φοινικέλαιου σύμφωνα με ανάλυση GC–MS.

Συστατικό	Μοριακός Τύπος	Σύσταση %
Παλμιτικό οξύ (C16:0)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	46,30
Ολεϊκό οξύ (C16:1)	C ₁₀ H ₃₄ O ₂	18,51
1–Νοναδεκένιο	C ₁₉ H ₃₈	16,27
11–Εξακοσίνη	C ₂₆ H ₅₀	5,80
9–Τρικοσένιο	C ₂₃ H ₄₆	5,68
2–Μονοπαλμιτίνη	C ₁₉ H ₃₈ O ₄	3,25
Z–13–Οκταδεκενυλικό οξύ	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	2,03
Ολεϊκό οξύ, 3–(οκταδεκυλικό) εστέρας προπυλενίου	C ₃₉ H ₇₆ O ₃	1,47
2–Πενταδεκανόνη	C ₁₅ H ₃₀ O	1,34
(Z,Z)–3,9–cis–6,7–έποξυ–νοναδεκαδιένιο	C ₁₉ H ₃₄ O	1,18
1–Επταδεκενόνη	C ₁₇ H ₃₆ O	1,17

Πρέπει να σημειωθεί ότι μπορεί να παραχθεί φοινικέλαιο που συλλέγεται απευθείας από το φοίνικα χωρίς διαδικασία διυλιστηρίου που ονομάζεται ακατέργαστο φοινικέλαιο (CPO). Το CPO επεξεργάζεται σε διυλιστήριο για την παραγωγή εξευγενισμένου φοινικέλαιου. Μια διαδικασία μετεστεροποίησης μπορεί να μετατρέψει το εξευγενισμένο φοινικέλαιο σε μεθυλεστέρες που χρησιμοποιούνται ως βιοκαύσιμα, π.χ. βιοντίζελ. Το φοινικέλαιο που υποβάλλεται σε διαδικασία διύλισης μπορεί επίσης να αναμιχθεί με πετρέλαιο ντίζελ για την παραγωγή καυσίμου ντίζελ. Ένα μείγμα πετρελαίου ντίζελ με βιοντίζελ σε ένα ορισμένο ποσοστό ονομάζεται Envo Diesel. Το φοινικέλαιο μπορεί επίσης να μεταποιηθεί σε βενζίνη, κηροζίνη και ντίζελ μέσω διαδικασίας πυρόλυσης. Ο μεθυλεστέρας στο φοινικέλαιο έχει χαμηλές εκπομπές ρύπων κινητήρα και υψηλή σταθερότητα στην οξείδωση, δυστυχώς όμως το βιοντίζελ έχει υψηλότερες εκπομπές οξειδίων του αζώτου. Ωστόσο, οι τρέχουσες μελέτες έχουν ήδη βρει κάποια πρόσθετα για να ξεπεράσουν αυτούς τους περιορισμούς έτσι οι εκπομπές NO_x που προκαλούνται από τον μεθυλεστέρα στο φοινικέλαιο μπορούν να μειωθούν. Εκτός από αυτό έχει επίσης αποδειχθεί ότι η ανάμειξη βιοντίζελ σε πετρελαϊκό ντίζελ είναι ένας καλός τρόπος για τη μείωση αυτών των εκπομπών. Η απόδοση του CPO που λαμβάνεται από φοίνικες μπορεί να διαφέρει ανάλογα με την ποικιλία των φοινίκων και την ηλικία του δέντρου. Από ένα τσαμπί φοίνικα, η τυπική απόδοση του CPO που μπορεί να ληφθεί είναι 25–28 %.

Η χρήση βιοκαυσίμων από φοινικέλαιο μπορεί να είναι μια εναλλακτική λύση στα ορυκτά καύσιμα που θα εξαντληθούν με την πάροδο του χρόνου και θα προκαλέσουν ατμοσφαιρική ρύπανση. Τα βιοκαύσιμα παράγουν λιγότερο επιβλαβείς εκπομπές από τα ορυκτά καύσιμα. Το φοινικέλαιο είναι μια περιβαλλοντικά βιώσιμη πρώτη ύλη και ένας ανανεώσιμος πόρος. Όλα

τα μέρη του φοίνικα μπορούν να μετατραπούν σε φοινικέλαιο και να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη στην παραγωγή. Έτσι, πρώτον, η χρήση φοινικέλαιου ως πρώτης ύλης στην παραγωγή βιοκαυσίμων είναι η μεγαλύτερη σε σύγκριση με άλλες πηγές. Η άφθονη διαθεσιμότητα του, η εύκολη επεξεργασία και η σχετικά χαμηλή τιμή είναι εύλογες αξίες για την χρήση φοινικέλαιου στην παραγωγή βιοκαυσίμων. Ακόμη και η παραγωγή βιοκαυσίμων μπορεί να είναι από χρησιμοποιημένο φοινικέλαιο, το οποίο θα επηρεάσει θετικά το περιβάλλον μειώνοντας τα απόβλητα, μετατρέποντάς τα σε χημικό προϊόν και θα μειώσει το κόστος παραγωγής.

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ

Τα διυλιστήρια αντιμετωπίζουν πολλά περιβαλλοντικά, οικονομικά και λειτουργικά θέματα. Η περιβαλλοντική νομοθεσία είναι ένας ανησυχητικός παράγοντας, ο οποίος οδηγεί σε αλλαγές στις προδιαγραφές προϊόντων, τις αγορές προϊόντων και τις λειτουργικές πρακτικές των διυλιστηρίων. Αυστηρές προδιαγραφές ποιότητας προϊόντων και αυστηροί περιορισμοί εκπομπών και εκροών έχουν οικονομικές επιπτώσεις στα διυλιστήρια. Η διαμόρφωση πολλών διυλιστηρίων έχει αλλάξει σημαντικά, κυρίως λόγω της μείωσης της ποιότητας του προσφερόμενου πετρελαίου και των περιβαλλοντικών κανονισμών.

Τα διυλιστήρια πρέπει να συμμορφώνονται με διάφορους περιβαλλοντικούς κανονισμούς για τη μείωση όλων των ειδών ρύπων στα απόβλητά τους, καθώς και στα συστήματα αποβλήτων. Οι περισσότερες ανησυχίες αφορούν τις εκπομπές των SO_x , NO_x , CO , υδρογονανθράκων και σωματιδίων. Τα οξείδια βρίσκονται στις καπνοδόχους απορροές από καυστήρες, λέβητες και αναγεννητές FCC. Μονάδες επεξεργασίας απαερίων και εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής προστίθενται για τον περιορισμό των εκπομπών SO_2 και NO_x . Οι ρυπογόνοι όγκοι νερού περιλαμβάνουν πετρέλαιο, φαινόλη, θείο, αμμωνία, χλωρίδια και βαρέα μέταλλα. Νέες βιολογικές διαδικασίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μετατροπή του H_2S ή των SO_x από αέρια και υδατικά ρεύματα. Οι καταναλωμένοι καταλύτες και τα απόβλητα επίσης αποτελούν ανησυχία για το εργοστάσιο πετρελαίου στη μείωση της ρύπανσης. Κάποιοι καταναλωμένοι καταλύτες FCC μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην τσιμεντοβιομηχανία, αλλά άλλοι καταναλωμένοι καταλύτες που περιέχουν βαρέα μέταλλα χρειάζονται ειδική μεταχείριση πριν από τη σωστή διάθεσή τους.

Η παγκόσμια παραγωγή διυλιστηρίων προσαρμόζεται σε συνεχείς αλλαγές προϊόντων και περιβαλλοντικών προκλήσεων. Καύσιμα μεταφοράς με περίπου μηδενική περιεκτικότητα σε θείο θα χρειαστούν για να ικανοποιήσουν τη ζήτηση της αυτοκινητοβιομηχανίας για τη μείωση των εκπομπών από τους εσωτερικούς κινητήρες. Θα υπάρξει αυξημένη ζήτηση για αλκυλιωμένη και ισομερή βενζίνη καθώς και για βαθιά αποθειωμένο ντίζελ. Αυτό θα αυξήσει το περιεχόμενο υδρογόνου στη βενζίνη, θα βελτιώσει την καύση και θα μειώσει τα επίπεδα εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα.

Η εξάντληση των ορυκτών καυσίμων, η τιμή του πετρελαίου, και η περιβαλλοντική ευαισθητοποίηση έχουν αυξήσει τις επιστημονικές έρευνες και άλλες αναπτυξιακές προσπάθειες για την δημιουργία ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Ως αποτέλεσμα, παγκοσμίως,

οι τρέχουσες κρίσεις στο πετρέλαιο και η υψηλή ζήτηση για ανανεώσιμες ενέργειες είναι ο κύριος λόγος για την παραγωγή βιοντίζελ.

Η υδρογονοεπεξεργασία αναμένεται να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στο μέλλον της βιομηχανίας ενέργειας και χημικών. Με τη σταδιακή μείωση της χρήσης καυσίμων από φυσικές πηγές και την αύξηση της προσοχής στην προστασία του περιβάλλοντος, η υδρογονοεπεξεργασία προσφέρει μια αποδοτική και καθαρή εναλλακτική λύση. Μερικές από τις προοπτικές για το μέλλον της υδρογονοεπεξεργασίας περιλαμβάνουν:

- Υδρογόνο ως καθαρή πηγή ενέργειας: Η χρήση υδρογόνου ως καθαρής πηγής ενέργειας για τα οχήματα και τις εφαρμογές που απαιτούν μεγάλη ενέργεια μπορεί να αποτελέσει μια βιώσιμη εναλλακτική στις παραδοσιακές πηγές καυσίμων.
- Υδρογόνο ως καύσιμο για καυστήρες και κεντρική θέρμανση: Η χρήση υδρογόνου ως καυσίμου για καυστήρες και κεντρική θέρμανση μπορεί να μειώσει την εκπομπή αέριων ρύπων και να βελτιώσει την ποιότητα του αέρα.
- Υδρογόνο για την παραγωγή υψηλής ποιότητας προϊόντων: Η υδρογονοεπεξεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υψηλής ποιότητας προϊόντων όπως καύσιμα για οχήματα, πετροχημικά προϊόντα και βιομηχανικά χημικά.
- Υδρογόνο ως αποθηκευτικό και μεταφορικό μέσο ενέργειας: Η χρήση υδρογόνου ως αποθηκευτικού και μεταφορικού μέσου ενέργειας μπορεί να διευκολύνει την αποθήκευση και μεταφορά μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές όπως η αιολική και η ηλιακή ενέργεια.

Η εξέλιξη των καταλυτών και των αντιδραστήρων στον τομέα της υδρογονοεπεξεργασίας είναι ζωτικής σημασίας για τη βελτίωση της απόδοσης, τη μείωση του κόστους και τη βελτίωση της περιβαλλοντικής επίδοσης των διεργασιών υδρογονοεπεξεργασίας. Μερικές από τις τάσεις που αναμένονται για τους μελλοντικούς καταλύτες και αντιδραστήρες υδρογονοεπεξεργασίας περιλαμβάνουν:

- Βελτιωμένες ιδιότητες καταλυτών: Οι μελλοντικοί καταλύτες αναμένεται να έχουν βελτιωμένες ιδιότητες, όπως υψηλή επιφάνεια, ομοιογενή διασπορά των μετάλλων και ενισχυμένη σταθερότητα στις υψηλές θερμοκρασίες και τις συνθήκες αντίδρασης.
- Μεγαλύτερη εκλεκτικότητα και απόδοση: Οι καταλύτες αναμένεται να είναι πιο εκλεκτικοί στις αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας, επιτρέποντας την παραγωγή επιθυμητών προϊόντων με υψηλότερη απόδοση και ελάχιστα παράγωγα.

- Καταλύτες με βάση ανανεώσιμες πηγές: Οι καταλύτες που προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές, όπως βιομηχανικά απόβλητα ή βιομηχανικά προϊόντα, αναμένεται να κατασκευάζονται περισσότερο, προωθώντας τη βιωσιμότητα και μειώνοντας τον αντίκτυπο στο περιβάλλον.
- Εφαρμογή προηγμένων τεχνολογιών: Η χρήση προηγμένων τεχνολογιών, όπως η νανοτεχνολογία και η μοριακή σχεδίαση καταλυτών, αναμένεται να επιτρέψει την ανάπτυξη πιο αποτελεσματικών καταλυτών με βελτιωμένες ιδιότητες.
- Ανάπτυξη ευέλικτων αντιδραστήρων: Οι μελλοντικοί αντιδραστήρες αναμένεται να είναι ευέλικτοι και προσαρμόσιμοι σε διάφορα είδη τροφοδοσίας και αντιδράσεων, επιτρέποντας την αποδοτική υδρογονοεπεξεργασία ποικίλων προϊόντων.

Τα βιοκαύσιμα αναμένεται να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στο μέλλον της υδρογονοεπεξεργασίας, καθώς η ανάπτυξη βιοκαυσίμων προσφέρει μια βιώσιμη και περιβαλλοντικά φιλική εναλλακτική λύση στα παραδοσιακά ορυκτά καύσιμα. Ορισμένες τάσεις που αναμένονται για τα βιοκαύσιμα στο πλαίσιο της υδρογονοεπεξεργασίας περιλαμβάνουν:

- Ανάπτυξη βιοκαυσίμων από μη edώδιμες πηγές: Η έρευνα επικεντρώνεται στην ανάπτυξη τεχνολογιών που επιτρέπουν την παραγωγή βιοκαυσίμων από μη edώδιμες πηγές, όπως απόβλητα γεωργίας, ξύλο και άλλα βιομηχανικά απόβλητα.
- Εξέλιξη τεχνολογιών παραγωγής βιοκαυσίμων: Αναμένεται η ανάπτυξη νέων τεχνολογιών παραγωγής βιοκαυσίμων που θα επιτρέπουν την αποδοτική παραγωγή υδρογόνου από βιολογικές πηγές, όπως βιομάζα και απόβλητα.
- Ανάπτυξη βελτιωμένων καταλυτών: Είναι αναγκαία η ανάπτυξη καταλυτών που θα είναι ειδικά σχεδιασμένοι για την υδρογονοεπεξεργασία βιοκαυσίμων, προκειμένου να επιτευχθεί υψηλή απόδοση και σταθερότητα στις διεργασίες υδρογονοεπεξεργασίας.
- Ενσωμάτωση στην υδρογονοεπεξεργασία: Τα βιοκαύσιμα αναμένεται να ενσωματωθούν στις διεργασίες υδρογονοεπεξεργασίας με στόχο τη μείωση των εκπομπών αερίων και τη βελτίωση της περιβαλλοντικής απόδοσης των ενεργειακών επιχειρήσεων.

Βιβλιογραφία

1. Aitani, A. M. (2004). Oil refining and products. In Elsevier eBooks (pp. 715–729). <https://doi.org/10.1016/b0-12-176480-x/00259-x>
2. Akhtar, J. & A. N. a. S. (2011). A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. [ideas.repec.org. https://ideas.repec.org/a/eee/rensus/v15y2011i3p1615-1624.html](https://ideas.repec.org/a/eee/rensus/v15y2011i3p1615-1624.html)
3. Al-Dahhan, M. H., Larachi, F., Duduković, M. P., & Laurent, A. (1997). High-Pressure Trickle-Bed Reactors: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(8), 3292–3314. <https://doi.org/10.1021/ie9700829>
4. Aryee, E., Essilfie-Dughan, J., Dalai, A. K., & Adjaye, J. (2021). Comparative studies of carbon nanomaterial and γ -Alumina as supports for the Ni-MO catalyst in hydrotreating of gas oils. *Energy & Fuels*, 35(7), 6153–6166. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02394>
5. Badoga, S., Sharma, R., Dalai, A. K., & Adjaye, J. (2014). Hydrotreating of heavy gas oil on mesoporous mixed metal oxides (M-AL₂O₃, M = TiO₂, ZrO₂, SnO₂) supported NIMO catalysts: influence of surface acidity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(49), 18729–18739. <https://doi.org/10.1021/ie500840d>
6. Bandara, Y. W., Gamage, P., & Gunarathne, D. S. (2020). Hot water washing of rice husk for ash removal: The effect of washing temperature, washing time and particle size. *Renewable Energy*, 153, 646–652. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.02.038>
7. Bradbury, A., Sakai, Y., & Shafizadeh, F. (1979). A kinetic model for pyrolysis of cellulose. <https://www.semanticscholar.org/paper/A-kinetic-model-for-pyrolysis-of-cellulose.-Bradbury-Sakai/4f439b9f49c191a912aad2f6535ac4400a90ad4a>

8. Bridgwater, A. V., & Peacocke, G. (2000). Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 4(1), 1–73. [https://doi.org/10.1016/s1364-0321\(99\)00007-6](https://doi.org/10.1016/s1364-0321(99)00007-6)
9. Busca, G. (2017). Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach. *Microporous and Mesoporous Materials*, 254, 3–16. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.007>
10. Cao, B., Wang, S., Hu, Y., Abomohra, A. E., Qian, L., He, Z., Wang, Q., Uzoejinwa, B. B., & Esakkimuthu, S. (2019). Effect of washing with diluted acids on Enteromorpha clathrata pyrolysis products: Towards enhanced bio-oil from seaweeds. *Renewable Energy*, 138, 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.084>
11. Chen, D., Cen, K., Jing, X., Gao, J., Li, C., & Ma, Z. (2017). An approach for upgrading biomass and pyrolysis product quality using a combination of aqueous phase bio-oil washing and torrefaction pretreatment. *Bioresource Technology*, 233, 150–158. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.120>
12. Chen, D., Cen, K., Cao, X., Zhang, J., Chen, F., & Zhou, J. (2020). Upgrading of bio-oil via solar pyrolysis of the biomass pretreated with aqueous phase bio-oil washing, solar drying, and solar torrefaction. *Bioresource Technology*, 305, 123130. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123130>
13. Chen, D., Gao, D., Huang, S., Capareda, S. C., Liu, X., Wang, Y., Zhang, T., Liu, Y., & Niu, W. (2021). Influence of acid-washed pretreatment on the pyrolysis of corn straw: A study on characteristics, kinetics and bio-oil composition. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 155, 105027. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105027>

14. Chin, H. C., Choong, W. W., Alwi, S. R. W., & Mohammed, A. H. (2019). A PLS–MGA analysis of farming characteristics on the intentions of smallholder oil palm planters to collect palm residues for biofuel production. *Biomass & Bioenergy*, 120, 404–416. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.11.012>
15. Czernik, S., French, R. J., Feik, C., & Chornet, E. (2002). Hydrogen by Catalytic Steam Reforming of Liquid Byproducts from Biomass Thermoconversion Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(17), 4209–4215. <https://doi.org/10.1021/ie020107q>
16. De Sousa, F. P., Silva, L. N., De Rezende, D. B., Oliveira, L. C., & Pasa, V. M. D. (2018). Simultaneous deoxygenation, cracking and isomerization of palm kernel oil and palm olein over beta zeolite to produce biogasoline, green diesel and biojet–fuel. *Fuel*, 223, 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.020>
17. Demirbaş, A. (2000). Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Conversion and Management*, 41(6), 633–646. [https://doi.org/10.1016/s0196-8904\(99\)00130-2](https://doi.org/10.1016/s0196-8904(99)00130-2)
18. Demirbas, M. F. (2006). Current Technologies for Biomass Conversion into Chemicals and Fuels. *Energy Sources. Part a, Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 28(13), 1181–1188. <https://doi.org/10.1080/00908310500434556>
19. Deng, L., Zhang, T., & Che, D. (2013). Effect of water washing on fuel properties, pyrolysis and combustion characteristics, and ash fusibility of biomass. *Fuel Processing Technology*, 106, 712–720. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.10.006>
20. Dey, S., Reang, N. M., Das, P. K., & Deb, M. (2021). A comprehensive study on prospects of economy, environment, and efficiency of palm oil biodiesel as a renewable fuel. *Journal of Cleaner Production*, 286, 124981. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124981>

21. Elbarbary, M. (2009). Evidence-based critical ultrasound: a mission possible. *Critical Ultrasound Journal*, 1(1), 3–4. <https://doi.org/10.1007/s13089-009-0006-7>
22. Fahim, M. A., Al-Sahhaf, T. A., & Elkilani, A. (2010). Hydroconversion. In Elsevier eBooks (pp. 153–198). <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-52785-1.00007-3>
23. Feliczak-Guzik, A. (2018). Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 259, 33–45. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.09.030>
24. Feng, L., Hu, Y., Hall, C. a. S., & Wang, J. (2013). The Chinese oil industry. In *SpringerBriefs in energy*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9410-3>
25. Fini, E. H., Kalberer, E. W., Shahbazi, A., Basti, M. M., You, Z., Özer, H., & Aurangzeb, Q. (2011). Chemical Characterization of Biobinder from Swine Manure: Sustainable Modifier for Asphalt Binder. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 23(11), 1506–1513. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0000237](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0000237)
26. Fundamentals of thermochemical biomass conversion / edited by R.P. Overend, T.A. Milne, and L.K. Mudge – Catalogue | National Library of Australia. (n.d.). <https://catalogue.nla.gov.au/catalog/1334791>
27. Furimsky, E. (1999). Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today*, 52(4), 381–495. [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(99\)00096-6](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(99)00096-6)
28. Furimsky, E. (1998). Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing. *Applied Catalysis. A, General*, 171(2), 177–206. [https://doi.org/10.1016/s0926-860x\(98\)00086-6](https://doi.org/10.1016/s0926-860x(98)00086-6)
29. Gary, James H & Handwerk, Glenn E (1984). *Petroleum Refining Technology and Economics* (2nd ed.). Marcel Dekker. ISBN 978-0-8247-7150-8. <https://ia802803.us.archive.org/11/items/handassa-petroulia0000004/handassa-petroulia0000004.pdf>

30. Global oil refinery capacity by country 2022 | Statista. (2023, August 25). Statista.
<https://www.statista.com/statistics/273579/countries-with-the-largest-oil-refinery-capacity/>
31. Gollakota, A. R., Kishore, N., & Gu, S. (2018). A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 81, 1378–1392.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.178>
32. Greater Pittsburgh and Allegheny County, past, present, future. (n.d.). Google Books.
https://books.google.gr/books/about/Greater_Pittsburgh_and_Allegheny_County.html?id=lkcVAAAAYAAJ&redir_esc=y
33. Gunawan, M. L., Novita, T. H., Aprialdi, F., Aulia, D., Nanda, A. S., Rasrendra, C. B., Addarajah, Z., Mujahidin, D., & Kadja, G. T. (2023). Palm–oil transformation into green and clean biofuels: Recent advances in the zeolite–based catalytic technologies. *Bioresource Technology Reports*, 23, 101546.
<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101546>
34. Надеина, К., Будуква, С. В., Vatutina, Y. V., Mukhacheva, P. P., Gerasimov, E. Y., Pakharukova, V. P., Климов, О. В., & Носков, А. С. (2022). Unsupported Ni—Mo—W hydrotreating catalyst: Influence of the atomic ratio of active metals on the HDS and HDN activity. *Catalysts*, 12(12), 1671. <https://doi.org/10.3390/catal12121671>
35. Hayes, J. R., Bowker, R. H., Gaudette, A. F., Smith, M. C., Moak, C. E., Nam, C. Y., Pratum, T. K., & Bussell, M. E. (2010). Hydrodesulfurization properties of rhodium phosphide: Comparison with rhodium metal and sulfide catalysts. *Journal of Catalysis*, 276(2), 249–258. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.09.013>
36. Hsu, C. S. (2021). Practical advances in petroleum processing. [www.academia.edu](https://www.academia.edu/62481324/Practical_advances_in_petroleum_processing).
https://www.academia.edu/62481324/Practical_advances_in_petroleum_processing

37. Hu, Y., Feng, S., Xu, C., & Bassi, A. (2017). Production of low-nitrogen bio-crude oils from microalgae pre-treated with pre-cooled NaOH/urea solution. *Fuel*, 206, 300–306. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.021>
38. Huang, W., Zhou, Y., Wei, Q., Liu, X., Zhang, P., Xu, Z., Yu, Z., Wang, X., Liu, H., Dai, X., & Yang, H. (2022b). Synthesis of mesoporous TiO₂–Al₂O₃ composites supported NiW hydrotreating catalysts and their superior catalytic performance for heavy oil hydrodenitrogenation. *Fuel*, 319, 123802. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123802>
39. Human verification. (n.d.). <https://www.semanticscholar.org/paper/Comparison-of-semi-global-mechanisms-for-primary-of-Blasi/0611dd7596dc84701bc5e87914643192013929fc>
40. Hussain, N. (2021, September 14). Hydrotreating Chemical Reactions – www.thepetrosolutions.com. www.thepetrosolutions.com.
<https://thepetrosolutions.com/hydrotreating-chemical-reactions/>
41. Hussain, N. (2021, October 24). Avoiding temperature runaway in hydroprocessing reactors – www.thepetrosolutions.com. www.thepetrosolutions.com.
<https://thepetrosolutions.com/avoiding-temperature-runaway-in-hydroprocessing-reactors/>
42. Hussain, N. (2021a, October 17). Hydrotreating Catalysts – www.thepetrosolutions.com. www.thepetrosolutions.com.
<https://thepetrosolutions.com/hydrotreating-catalysts/>
43. Hydroprocessing of heavy oils and residua. (2007). In CRC Press eBooks. <https://doi.org/10.1201/9781420007435>
44. Ichikawa, M. (2008). Organic liquid carriers for hydrogen storage. In Elsevier eBooks (pp. 500–532). <https://doi.org/10.1533/9781845694944.4.500>

45. Ikura, M., Mirmiran, S., Stanciulescu, M., Sawatzky, H., & Resources, C. M. O. N. (1997, July 9). US5820640A – Pyrolysis liquid-in-diesel oil microemulsions – Google Patents. <https://patents.google.com/patent/US5820640A/en>
46. Istadi, I., Riyanto, T., Khofiyanida, E., Buchori, L., Anggoro, D. D., Sumantri, I., Putro, B. H., & Firnanda, A. S. (2021). Low-oxygenated biofuels production from palm oil through hydrocracking process using the enhanced Spent RFCC catalysts. *Bioresource Technology Reports*, 14, 100677. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100677>
47. Ji, J., Duan, X., Qian, G., Zhou, X., Tong, G., & Wang, Y. (2014). Towards an efficient CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst using metal amine metallate as an active phase precursor: Enhanced hydrogen production by ammonia decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(24), 12490–12498. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.081>
48. Kadja, F. I. P. W. W. L. R. P. a. N. L. a. I. S. C. G. T. M. (n.d.). Heterogeneous Catalyst based on Nickel Modified into Indonesian Natural Zeolite in Green Diesel Production from Crude Palm Oil. *IJTech – International Journal of Technology*. <https://ijtech.eng.ui.ac.id/article/view/4695>
49. Korsten, H., & Hoffmann, U. (1996). Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors. *AIChE Journal*, 42(5), 1350–1360. <https://doi.org/10.1002/aic.690420515>
50. Kumar, R., Strezov, V., Weldekidan, H., He, J., Singh, S., Kan, T., & Dastjerdi, B. (2020). Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: A review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 123, 109763. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109763>

51. Kwao, S., Vedachalam, S., Dalai, A. K., & Adjaye, J. (2024). Review of current advances in hydrotreating Catalyst support. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry/Journal of Industrial and Engineering Chemistry – Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.01.027>
52. Leng, L., Zhang, W., Peng, H., Li, H., Jiang, S., & Huang, H. (2020). Nitrogen in bio-oil produced from hydrothermal liquefaction of biomass: A review. *Chemical Engineering Journal*, 401, 126030. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126030>
53. Li, F., Srivatsa, S. C., & Bhattacharya, S. (2019). A review on catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality bio-oil with low oxygenous and nitrogenous compounds. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 108, 481–497. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.026>
54. Li, J., Chen, Y., Yang, H., Zhu, D., Chen, X., Wang, X., & Chen, H. (2017). Correlation of feedstock and bio-oil compound distribution. *Energy & Fuels*, 31(7), 7093–7100. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00545>
55. Liu, J., Liu, X., Yan, R., Jia, L., Cheng, H., Liu, H., Huang, Y., Hua, M., Li, H., & Zhu, W. (2023). Active phase morphology engineering of NiMo/Al₂O₃ through La introduction for boosting hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT. *Petroleum Science/Petroleum Science*, 20(2), 1231–1237. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2022.09.023>
56. Liu, H., Wang, F., & Liu, Y. (2014). Alkaline pretreatment and hydrothermal liquefaction of cypress for high yield bio-oil production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 108, 136–142. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.05.007>
57. Lü, Q., Li, W., & Zhu, X. (2009). Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Conversion and Management*, 50(5), 1376–1383. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.01.001>

58. Ma, Q., Han, L., & Huang, G. (2017). Evaluation of different water–washing treatments effects on wheat straw combustion properties. *Bioresource Technology*, 245, 1075–1083. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.052>
59. Ma, Y., Zhang, H., Yang, H., & Zhang, Y. (2019). The effect of acid washing pretreatment on bio–oil production in fast pyrolysis of rice husk. *Cellulose*, 26(15), 8465–8474. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02589-5>
60. Mahdi, H. I., Bazargan, A., McKay, G., Azelee, N. I. W., & Meili, L. (2021). Catalytic deoxygenation of palm oil and its residue in green diesel production: A current technological review. *Process Safety and Environmental Protection/Transactions of the Institution of Chemical Engineers. Part B, Process Safety and Environmental Protection/Chemical Engineering Research and Design/Chemical Engineering Research & Design*, 174, 158–187. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.07.009>
61. Mekhilef, S., Siga, S., & Saidur, R. (2011). A review on palm oil biodiesel as a source of renewable fuel. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 15(4), 1937–1949. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.12.012>
62. Mendes, P., Silva, J. M., Ribeiro, M., Duchêne, P., Daudin, A., & Bouchy, C. (2017). Quantification of metal-acid balance in hydroisomerization catalysts: A step further toward catalyst design. *AIChE Journal*, 63(7), 2864–2875. <https://doi.org/10.1002/aic.15613>
63. Minowa, T., Kondo, T., & Sudirjo, S. T. (1998). Thermochemical liquefaction of indonesian biomass residues. *Biomass & Bioenergy*, 14(5–6), 517–524. [https://doi.org/10.1016/s0961-9534\(98\)00006-3](https://doi.org/10.1016/s0961-9534(98)00006-3)
64. Minowa, T., Murakami, M., Dote, Y., Ogi, T., & Yokoyama, S. (1995). Oil production from garbage by thermochemical liquefaction. *Biomass & Bioenergy*, 8(2), 117–120. [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(95\)00017-2](https://doi.org/10.1016/0961-9534(95)00017-2)

65. Mochida, I., & Choi, K. (2007). Current progress in catalysts and catalysis for hydrotreating. In Springer eBooks (pp. 257–296). https://doi.org/10.1007/978-0-387-25789-1_9
66. Mohammed, I. Y., Abakr, Y. A., Kazi, F. K., & Yusuf, S. (2016). Effects of Pretreatments of Napier Grass with Deionized Water, Sulfuric Acid and Sodium Hydroxide on Pyrolysis Oil Characteristics. *Waste and Biomass Valorization*, 8(3), 755–773. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9594-1>
67. Oehr, K. H., Zhou, J., Simons, G. A., & Wójtowicz, M. (1997). Simultaneous SO_x/NO_x Emission Control with Bioline™ derived from Biomass Pyrolysis Oil. In Springer eBooks (pp. 1477–1481). https://doi.org/10.1007/978-94-009-1559-6_115
68. Park, J. Y., Kim, J., Oh, C., Park, J., & Kwon, E. E. (2019). Production of bio-oil from fast pyrolysis of biomass using a pilot-scale circulating fluidized bed reactor and its characterization. *Journal of Environmental Management*, 234, 138–144. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.104>
69. Pelegry, E. Á., López, M. B., Jiménez, B., Mourao, A., & Schultes, R. (2018). The oil and gas value chain: a focus on oil refining. Dialnet. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/libro?codigo=741807>
70. Pérez-Ramírez, J., Christensen, C. H., Egeblad, K., Christensen, C. H., & Groen, J. C. (2008). Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. *Chemical Society Reviews*, 37(11), 2530. <https://doi.org/10.1039/b809030k>
71. *Petroleum*. (2022, October 21). <https://encyclopedia.pub/entry/30674>
72. Petroleum refining for the Non-Technical person: Leffler, William L.: 9780878142804: Amazon.com: Books. (n.d.). <https://www.amazon.com/Petroleum-Refining-Non-Technical-PennWell-Nontechnical/dp/0878142800>

73. Piniés, M. R. (2014). A shared legacy: Islamic science East and West: homage to professor JM Millàs Vallicrosa. Barcelona.
https://www.academia.edu/1003222/A_shared_legacy_Islamic_science_East_and_West_homage_to_professor_JM_Mill%C3%A0s_Vallicrosa
74. Production course for hiring on offshore oil and gas rigs. (n.d.). Google Books.
https://books.google.gr/books/about/Production_Course_for_Hiring_on_Offshore.html?id=ZS7JDwAAQBAJ&redir_esc=y
75. Rakoff on Black, “Petrolia: The landscape of America’s first oil boom” | H–Net. (n.d.).
<https://networks.h-net.org/node/19397/reviews/20416/rakoff-black-petrolia-landscape-americas-first-oil-boom>
76. Rambabu, K., Bharath, G., Sivarajasekar, N., Velu, S., Sudha, P. N., Wongsakulphasatch, S., & Banat, F. (2023). Sustainable production of bio–jet fuel and green gasoline from date palm seed oil via hydroprocessing over tantalum phosphate. Fuel, 331, 125688. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125688>
77. Rana, M. S., Sámano, V., Ancheyta, J., & Diaz, J. (2007). A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. Fuel, 86(9), 1216–1231. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.08.004>
78. *Refining*. (n.d.).
<https://oilandgasproductionhandbook.blogspot.com/2014/01/refining.html>
79. Reuters. (2021, August 25). INTERVIEW–Exxon starts world’s 1st crude–cracking petrochemical unit. Chicago Tribune.
<https://www.chicagotribune.com/2014/01/07/interview-exxon-starts-worlds-1st-crude-cracking-petrochemical-unit/>

80. Robinson, P. R., & Dolbear, G. E. (2016). HYDROTREATING AND HYDROCRACKING: FUNDAMENTALS. www.academia.edu.
https://www.academia.edu/26159487/HYDROTREATING_AND_HYDROCRACKING_FUNDAMENTALS
81. Ross, A. B., Biller, P., Kubacki, M., Li, H., Lea-Langton, A., & Jones, J. C. P. (2010). Hydrothermal processing of microalgae using alkali and organic acids. *Fuel*, 89(9), 2234–2243. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.01.025>
82. Saab, R., Polychronopoulou, K., Zheng, L., Kumar, S., & Schiffer, A. (2020). Synthesis and performance evaluation of hydrocracking catalysts: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry/Journal of Industrial and Engineering Chemistry – Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry*, 89, 83–103.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.06.022>
83. Saddawi, A., Jones, J. C. P., Williams, A., & Coeur, C. L. (2012). Commodity Fuels from Biomass through Pretreatment and Torrefaction: Effects of Mineral Content on Torrefied Fuel Characteristics and Quality. *Energy & Fuels*, 26(11), 6466–6474.
<https://doi.org/10.1021/ef2016649>
84. Sahu, R. K., Song, B. J., Im, J. S., Jeon, Y. P., & Lee, C. W. (2015). A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry/Journal of Industrial and Engineering Chemistry – Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry*, 27, 12–24.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.01.011>
85. Scopus preview – Scopus – Welcome to Scopus. (n.d.).
<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84974730991&origin=inward>

86. SEOadmin. (2024, March 7). Converting crude to ethylene Technology breakthrough. Aresco LP Partners. <https://www.arescotx.com/converting-crude-to-ethylene/>
87. Shaddix, C. R., & Hardesty. (1999). Combustion Properties of Biomass Flash Pyrolysis Oils: Final Project Report. <https://doi.org/10.2172/5983>
88. Sie, S. (2001). Consequences of catalyst deactivation for process design and operation. *Applied Catalysis. A, General*, 212(1–2), 129–151. [https://doi.org/10.1016/s0926-860x\(00\)00851-6](https://doi.org/10.1016/s0926-860x(00)00851-6)
89. Solantausta, Y., Nylund, N., Westerholm, M., Koljonen, T., & Oasmaa, A. (1993). Wood-pyrolysis oil as fuel in a diesel-power plant. *Bioresource Technology*, 46(1–2), 177–188. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(93\)90071-i](https://doi.org/10.1016/0960-8524(93)90071-i)
90. Soltanali, S., Mashayekhi, M., & Mohaddecy, S. R. S. (2020). Comprehensive investigation of the effect of adding phosphorus and/or boron to NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst in diesel fuel hydrotreating. *Process Safety and Environmental Protection/Transactions of the Institution of Chemical Engineers. Part B, Process Safety and Environmental Protection/Chemical Engineering Research and Design/Chemical Engineering Research & Design*, 137, 273–281. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.02.033>
91. Spataru, C. (2017). Whole energy system dynamics. In Routledge eBooks. <https://doi.org/10.4324/9781315755809>
92. Spectroscopy in catalysis. (n.d.). Google Books. https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=PKaOR8mVbPIC&oi=fnd&pg=PR7&ots=a4S0S59mTP&sig=B4gHdwHY1f5dlUpWT62xWu34gAo&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
93. Speight, J. G. (2006). The chemistry and technology of petroleum. In CRC Press eBooks. <https://doi.org/10.1201/9781420008388>

94. Speight, J. G. (1999). The desulfurization of heavy oils and residua. In CRC Press eBooks. <https://doi.org/10.1201/9780203909928>
95. Stradal, J. A., Underwood, G. L., & Llc, R. a. P. C. (1990, March 26). US5393542A – Process for producing hydroxyacetaldehyde – Google Patents. <https://patents.google.com/patent/US5393542A/en>
96. Studies in early petroleum history. (n.d.). Google Books. <https://books.google.com.ag/books?id=eckUAAAAIAAJ&printsec=frontcover#v=onepage&q&f=false>
97. Taufiqurrahmi, N., Mohamed, A. R., & Bhatia, S. (2010). Deactivation and coke combustion studies of nanocrystalline zeolite beta in catalytic cracking of used palm oil. Chemical Engineering Journal, 163(3), 413–421. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.049>
98. Varakin, A., Можяев, А. В., Пимерзин, А. А., & Nikulshin, P. (2018). Comparable investigation of unsupported MoS₂ hydrodesulfurization catalysts prepared by different techniques: Advantages of support leaching method. Applied Catalysis. B, Environmental, 238, 498–508. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.003>
99. Verma, R., Verma, S. K., Verma, S., Wang, J., Li, J., Jing, B., & Rakesh, K. (2021). Value-addition of wheat straw through acid treatment and pyrolysis of acid treated residues. Journal of Cleaner Production, 282, 124488. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124488>
100. Vrinat, M. (1983). The kinetics of the hydrodesulfurization process – a review. Applied Catalysis, 6(2), 137–158. [https://doi.org/10.1016/0166-9834\(83\)80260-7](https://doi.org/10.1016/0166-9834(83)80260-7)
101. Wang, X., Zhang, X., & Wang, Q. (2020). N-dodecane hydroisomerization over Pt/ZSM-22: Controllable microporous Brönsted acidity distribution and shape–

- selectivity. *Applied Catalysis. A, General*, 590, 117335.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117335>
102. Wang, W., Liu, C., & Wu, W. (2019). Bifunctional catalysts for the hydroisomerization of n-alkanes: the effects of metal–acid balance and textural structure. *Catalysis Science & Technology*, 9(16), 4162–4187.
<https://doi.org/10.1039/c9cy00499h>
 103. Wang, H., Yang, W., Tian, P., Zhou, J., Tang, R., & Wu, S. (2017). A highly active and anti-coking Pd–Pt/SiO₂ catalyst for catalytic combustion of toluene at low temperature. *Applied Catalysis. A, General*, 529, 60–67.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.10.016>
 104. Wei, Y., Lei, H., Liu, Y., Wang, L., Zhu, L., Zhang, X., Yadavalli, G., Ahring, B. K., & Chen, S. (2014). Renewable Hydrogen Produced from Different Renewable Feedstock by Aqueous–Phase Reforming Process. *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, 04(02), 113–127. <https://doi.org/10.4236/jsbs.2014.42011>
 105. White, J. E., Catallo, W. J., & Legendre, B. L. (2011). Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91(1), 1–33.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.01.004>
 106. Wikipedia contributors. (2024, April 12). *Oil refinery*. Wikipedia.
https://en.wikipedia.org/wiki/Oil_refinery
 107. Wu, S., Chen, J., Peng, D., Zheng, W., Li, Q., & Huang, T. (2019). Effects of water leaching on the ash sintering problems of wheat straw. *Energies*, 12(3), 387.
<https://doi.org/10.3390/en12030387>
 108. Xia, B., Cao, L., Luo, K., Zhao, L., Wang, X., Gao, J., & Chen, X. (2019). Effects of the active phase of COMO/Γ–AL₂O₃ catalysts modified using cerium and

- phosphorus on the HDS performance for FCC gasoline. *Energy & Fuels*, 33(5), 4462–4473. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b04332>
109. Xiu, S., & Shahbazi, A. (2012). Bio–oil production and upgrading research: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 16(7), 4406–4414. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.028>
 110. Xu, C., & Etcheverry, T. (2008). Hydro–liquefaction of woody biomass in sub– and super–critical ethanol with iron–based catalysts. *Fuel*, 87(3), 335–345. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.013>
 111. Yahaya, T., & Ufuoma, S. B. (2020). Genetics and Pathophysiology of Maturity–onset Diabetes of the Young (MODY): A Review of Current trends. *Oman Medical Journal*, 35(3), e126. <https://doi.org/10.5001/omj.2020.44>
 112. Yang, J., Hong, C., Li, Z., Xing, Y., & Zhao, X. (2021). Study on hydrothermal liquefaction of antibiotic residues for bio–oil in ethanol–water system. *Waste Management*, 120, 164–174. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.11.026>
 113. Yasin, M. H. M., Mamat, R., Najafi, G., Ali, O. M., Yusop, A. F., & Ali, M. H. (2017). Potentials of palm oil as new feedstock oil for a global alternative fuel: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 79, 1034–1049. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.186>
 114. Yunus, R., Omar, R., Abidin, Z. Z., & Biak, D. R. A. (2012). Oil palm as bioenergy feedstock. In Elsevier eBooks (pp. 653–692). <https://doi.org/10.1016/b978-0-9818936-9-3.50025-3>
 115. Zhang, S., Dong, Q., Zhang, L., Xiong, Y., Liu, X., & Zhu, S. (2015). Effects of water washing and torrefaction pretreatments on rice husk pyrolysis by microwave heating. *Bioresource Technology*, 193, 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.142>

116. Zhu, F., Hoehn, R., Thakkar, V., & Yuh, E. (2016). *Hydroprocessing for clean energy*. <https://doi.org/10.1002/9781119328261>
117. Zhao, C., Hong, C., Hu, J., Xing, Y., Wei, L., Zhang, B., Wang, Y., & Li, F. (2023). Upgrading technologies and catalytic mechanisms for heteroatomic compounds from bio-oil – A review. *Fuel*, 333, 126388. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126388>
118. Venderbosch, R. H., & Prins, W. (2010). Fast pyrolysis technology development. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 4(2), 178–208. <https://doi.org/10.1002/bbb.205>
119. Vishwakarma, S. K., Sundaramurthy, V., Dalai, A. K., & Adjaye, J. (2007). Performances of Co–W/ γ -Al₂O₃ Catalysts on Hydrotreatment of Light Gas Oil Derived from Athabasca Bitumen. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(14), 4778–4786. <https://doi.org/10.1021/ie070169m>
120. (14) (PDF) *Hydrotreating of oil fractions*. (2022, January 1). ResearchGate. https://www.researchgate.net/publication/304479774_Hydrotreating_of_oil_fractions#fullTextFileContent
121. Λάντζος, Δ. (2019). *Συστήματα και μέθοδοι αποθείωσης του πετρελαίου*. <https://ir.lib.uth.gr/xmlui/bitstream/handle/11615/50090/18691.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
122. *Πετρέλαιο: Μύθοι και πραγματικότητες*. (2022, September 20). <https://energypress.gr/news/petrelaio-mythoi-kai-pragmatikotites>