



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΘΕΙΩΣΗΣ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

υπό

ΛΑΝΤΖΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ



Διπλωματική εργασία

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των
απαιτήσεων για την απόκτηση του
Διπλώματος Μηχανολόγου Μηχανικού

Βόλος, 2019

© 2019 Δημήτριος Λάντζος

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής :

Πρώτος Εξεταστής (Επιβλέπων)	Δρ. Νικόλαος Ανδρίτσος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Δεύτερος Εξεταστής	Δρ. Βασίλειος Μποντόζογλου Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Τρίτος Εξεταστής	Δρ. Αλέξης Κερμανίδης Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας Καθηγητή κ. Νικόλαο Ανδρίτσο για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα καθώς και για τις εύστοχες παρατηρήσεις του και την καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια υλοποίησης της εργασίας μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής εργασίας, Καθηγητές κκ. Βασίλειο Μποντόζογλου και Αλέξη Κερμανίδη για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους.

Ευχαριστώ βαθύτατα όλους τους φίλους μου και συναδέλφους που προσέφεραν άμεση ή έμμεση βοήθεια για τη διεκπεραίωση της εργασίας αλλά και για τη συνολικότερη διαμόρφωσή μου κατά τη διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων με τις αξέχαστες στιγμές που ζήσαμε.

Τέλος, το πιο μεγάλο ευχαριστώ το οφείλω στους γονείς μου Θωμά και Μαρία για τη συνεχή υλική και ηθική υποστήριξή τους όλα τα χρόνια των σπουδών μου καθώς και στον αδερφό μου Στέργιο για την υπομονή που επέδειξε τους τελευταίους μήνες της συγγραφής της εργασίας. Η διπλωματική εργασία είναι αφιερωμένη στην οικογένειά μου ως ελάχιστη ανταπόδοση για τα όσα μου έχει προσφέρει.

Λάντζος Δημήτριος

ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΘΕΙΩΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΛΑΝΤΖΟΣ

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, 2019

Επιβλέπων Καθηγητής : Δρ. Νικόλαος Ανδρίτσος, Καθηγητής

Πειραματικά Φαινόμενα Μεταφοράς

Περίληψη

Στις μέρες μας το κύριο καύσιμο που χρησιμοποιείται είναι το πετρέλαιο. Το πετρέλαιο αποτελείται από ενώσεις κυρίως του άνθρακα και του υδρογόνου αλλά μπορεί να περιέχει και άλλα στοιχεία. Ένα από αυτά είναι το θείο το οποίο εμφανίζεται με διάφορες μορφές. Σε οποιαδήποτε μορφή και αν βρίσκεται το θείο πρέπει να αφαιρείται από τα πετρέλαια με κατάλληλες διεργασίες στις μονάδες επεξεργασίας αργού πετρελαίου. Ο λόγος είναι ότι προκαλεί προβλήματα διάβρωσης στον εξοπλισμό και τους καταλύτες των διυλιστηρίων οδηγώντας σε αστοχίες εξαρτημάτων που συνεπάγονται υψηλά κόστη συντήρησης και επισκευής. Επίσης, κατά την καύση του πετρελαίου στις μηχανές παράγονται οξείδια του θείου, τα οποία όταν απελευθερώνονται στον ατμοσφαιρικό αέρα μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά επεισόδια ρύπανσης με δυσμενείς επιπτώσεις για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο: <<Συστήματα και μέθοδοι αποθείωσης του πετρελαίου>> μελετώνται οι κύριες μέθοδοι που εφαρμόζονται σήμερα για την απομάκρυνση του θείου από το πετρέλαιο. Μετά από κάποιες γενικές πληροφορίες για το πετρέλαιο γίνεται αναφορά στην παρουσία του θείου σε αυτό. Πιο συγκεκριμένα, αναφέρονται οι κυριότερες ενώσεις του θείου που συναντώνται στο πετρέλαιο, τα ποσοστά θείου των πετρελαίων παγκοσμίως καθώς και οι επιπτώσεις του θείου στο περιβάλλον και τον εξοπλισμό των διυλιστηρίων.

Στη συνέχεια προχωράμε στο κυρίως σώμα της εργασίας που χωρίζεται σε δύο μέρη. Στο πρώτο μέρος παρουσιάζεται αναλυτικά η κύρια μέθοδος που εφαρμόζεται σήμερα για την αφαίρεση του θείου στα διυλιστήρια και είναι η υδρογονοαποθείωση. Περιγράφονται αναλυτικά τα βήματα της διεργασίας και ο μηχανολογικός σχεδιασμός των αντίστοιχων μονάδων προκειμένου να επιτευχθεί ο μέγιστος βαθμός αποθείωσης και η βέλτιστη αντοχή στη διάβρωση.

Στο δεύτερο μέρος περιγράφονται νέες εναλλακτικές μέθοδοι αποθείωσης. Οι μέθοδοι αυτές μελετώνται και δοκιμάζονται στα εργαστήρια είτε ξεκίνησαν να εφαρμόζονται σε κάποια διυλιστήρια για την επίτευξη ακόμα μεγαλύτερης απόδοσης αποθείωσης.

Στο τέλος της εργασίας διατυπώνονται συνοπτικά κάποια συμπεράσματα σχετικά με τις μεθόδους αποθείωσης του πετρελαίου που μελετήθηκαν αλλά και κάποιες προτάσεις για την παραγωγή ακόμα καθαρότερων καυσίμων στο μέλλον.

OIL DESULFURIZATION SYSTEMS AND METHODS

DIMITRIOS LANTZOS

Department of Mechanical Engineering, University of Thessaly, 2019

Supervisor : Dr Nikolaos Andritsos, Professor

Experimental Transport Phenomena

Abstract

Nowadays, the main fuel used is oil. Oil mainly consists of carbon and hydrogen compounds but it may contain other elements. One of these elements is sulfur which appears in various forms. Sulfur must be removed from oil by appropriate processes in crude oil processing plants. The reason is that it causes corrosion problems and catalyst poisoning in refinery equipment, often leading to hardware components faults that entail to high maintenance and repairment costs. In addition, when oil is burned in internal combustion engines, sulfur is converted into sulfur oxides which can cause serious pollution phenomena when they are released in the air leading to adverse effects on human health and the environment.

In this diploma thesis which is titled: "**Oil Desulfurization Systems and Methods**", the main methods currently applied for the removal of sulfur are analyzed. After some general information on petroleum a reference to the presence of sulfur in oil is made. More specifically the main sulfur compounds found in petroleum, the sulfur levels of different oils and the impact of sulfur on the environment and refinery equipment are presented.

Afterwards, we proceed to the main body of this paper which is divided into two parts. In the first part the main method for removing sulfur currently applied in refineries is presented. This method is Hydrodesulfurization. The process steps and the mechanical design of the respective units are described in order to achieve the highest degree of desulfurization and the optimum corrosion resistance.

In the second part, new alternative desulfurization methods are described. These methods are studied and tested experimentally or started to be applied in some refineries to achieve even greater desulfurization performance.

In the end of the paper we summarize some conclusions about the desulfurization methods of oil and we make some suggestions in order to produce even more ultra-low sulfur fuels in the future.

Πίνακας Περιεχομένων

Κεφάλαιο 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
Κεφάλαιο 2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	4
Κεφάλαιο 3. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ.....	7
3.1 Σύσταση και ιδιότητες αργού πετρελαίου.....	7
3.2 Είδη υδρογονανθράκων.....	8
3.3 Κατηγοριοποίηση αργών πετρελαίων.....	9
3.4 Ενώσεις άλλων στοιχείων στο πετρέλαιο.....	10
3.4.1 Ενώσεις αζώτου.....	11
3.4.2 Ενώσεις οξυγόνου.....	11
3.4.3 Ανόργανα άλατα.....	12
Κεφάλαιο 4. ΤΟ ΘΕΙΟ ΣΤΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ.....	13
4.1 Είδη Θειούχων ενώσεων στο πετρέλαιο.....	13
4.1.1 Θειόλες ή Μερκαπτάνες.....	14
4.1.2 Σουλφίδια.....	15
4.1.3 Δισουλφίδια.....	15
4.1.4 Ενώσεις Θειοφαινικού τύπου.....	16
4.2 Προέλευση Ενώσεων θείου στο πετρέλαιο.....	17
4.3 Κατηγοριοποίηση πετρελαίων ανάλογα με το περιεχόμενό τους σε θείο....	18
Κεφάλαιο 5. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ.....	20
5.1 Επιπτώσεις του θείου στο περιβάλλον.....	20
5.2 Επιπτώσεις του θείου στην υγεία του ανθρώπου.....	23
5.3 Προδιαγραφές και ισχύουσα νομοθεσία για την περιεκτικότητα καυσίμων σε θείο.....	24
5.4 Επιπτώσεις του θείου στα μηχανολογικά στοιχεία των διυλιστηρίων.....	26

5.4.1	Μηχανισμός διάβρωσης.....	26
5.4.2	Παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό διάβρωσης.....	27
5.5	Επιπτώσεις του θείου στους καταλύτες.....	35
5.6	Μέθοδοι ελέγχου της διάβρωσης από το θείο.....	37
Κεφάλαιο 6. ΥΔΡΟΓΟΝΟΑΠΟΘΕΙΩΣΗ.....		39
6.1	Γενικά για την υδρογονοαποθείωση.....	41
6.2	Κύριες αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης.....	42
6.3	Μονάδα υδρογονοαποθείωσης.....	43
6.4	Μηχανολογικός σχεδιασμός μονάδων υδρογονοαποθείωσης.....	45
6.4.1	Σχεδιασμός αντιδραστήρα.....	46
6.4.2	Καταλύτες.....	51
6.4.3	Δίκτυο Σωληνώσεων (Piping).....	55
6.4.4	Εναλλάκτες θερμότητας (Heat exchangers).....	56
6.4.5	Αντλίες (Pumps).....	60
6.4.6	Διαχωριστές αερίου - υγρού (Gas - liquid separators).....	63
6.4.7	Θερμαντήρες ή κλίβανοι (Fired - Heaters).....	64
6.4.8	Πύργος Αμίνης (Amine - contactor tower).....	66
6.5	Εναλλακτικές επιλογές σχεδιασμού και νέα συστήματα υδρογονο- αποθείωσης.....	68
6.6	Δυσκολίες στην υδρογονοαποθείωση και μειονεκτήματα.....	69
Κεφάλαιο 7. ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΘΕΙΩΣΗΣ.....		71
7.1	Εκχυλιστική αποθείωση (Extractive desulfurization [EDS]).....	71
7.2	Οξειδωτική αποθείωση (Oxidative desulfurization [ODS]).....	73
7.2.1	Διεργασία MerOx.....	73
7.2.2	Γενική μέθοδος Οξείδωσης.....	77
7.2.3	Οξείδωση με υπέρηχο (Ultrasound - assisted oxidation).....	79
7.2.3.1	Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	80

7.3	Αποθείωση με χρήση ιοντικών υγρών.....	82
7.3.1	Παράμετροι λειτουργίας.....	84
7.4	Αποθείωση με προσρόφηση (Adsorptive desulfurization).....	87
7.5	Βιοαποθείωση (Biodesulfurization).....	89
7.5.1	Αερόβια Βιοαποθείωση (Aerobic Biodesulfurization).....	89
7.5.2	Αναερόβια Βιοαποθείωση (Anaerobic Biodesulfurization).....	90
7.5.3	Μονάδα Βιοαποθείωσης.....	91
Κεφάλαιο 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....		93
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....		94

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 3-1: Αργό πετρέλαιο.....	7
Εικόνα 5-1: Βιομηχανική Αιθαλομίχλη.....	21
Εικόνα 5-2: Αποψίλωση δέντρων λόγω όξινης βροχής.....	22
Εικόνα 5-3: Γυψοποίηση αγαλμάτων λόγω όξινης βροχής.....	23
Εικόνα 5-4: Σουλφίδια του σιδήρου στην επιφάνεια σωλήνα από χάλυβα 9Cr-1Mo όπως απεικονίζονται με σάρωση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.....	27
Εικόνα 5-5: Χάλυβας τύπου 316SS.....	35
Εικόνα 5-6: Διάβρωση εναλλάκτη θερμότητας στο διυλιστήριο.....	37
Εικόνα 6-1: Τυπικοί καταλύτες υδρογνοαποθείωσης.....	53
Εικόνα 6-2: Αγωγοί που χρησιμοποιούνται σε διυλιστήριο.....	56
Εικόνα 6-3: Εναλλάκτες θερμότητας σε διυλιστήριο.....	60
Εικόνα 6-4: Τυπικές φυγόκεντρες αντλίες διυλιστηρίων.....	62
Εικόνα 6-5: Δοχείο διαχωρισμού αερίου - υγρού.....	63
Εικόνα 6-6: Θερμαντήρας σε διυλιστήριο.....	65
Εικόνα 6-7: Μονάδα επεξεργασίας αμίνης σε διυλιστήριο.....	68

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 3-1: Σύσταση % κατά βάρος του αργού πετρελαίου.....	8
Πίνακας 4-1: Χαρακτηριστικά παραδείγματα της κατηγορίας των θειολών.....	14
Πίνακας 4-2: Χαρακτηριστικές ενώσεις σουλφιδίων.....	15
Πίνακας 4-3: Χαρακτηριστικά παραδείγματα ενώσεων θειοφαινικού τύπου.....	16
Πίνακας 4-4: Περιεχόμενο σε θείο των πετρελαίων ανά χώρα προέλευσης.....	19
Πίνακας 5-1: Συνήθη υλικά κατασκευής εξοπλισμού στα διυλιστήρια και χημική σύσταση.....	34
Πίνακας 6-1: Στοιχεία διεργασίας αποθείωσης δύο σταδίων κατά Topsøe.....	69
Πίνακας 7-1: Απόδοση αποθείωσης για τα τρία οξέα που χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες.....	82
Πίνακας 7-2: Απόδοση αποθείωσης διάφορων μικροοργανισμών.....	91

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 4 – 1: Σχηματική αναπαράσταση θειούχων ενώσεων.....	13
Σχήμα 5 – 1: Συγκέντρωση θείου στα καύσιμα την περίοδο 1998 - 2010.....	24
Σχήμα 5 – 2: Μέγιστα όρια θείου σε βενζίνη και πετρέλαιο ντίζελ παγκοσμίως.....	25
Σχήμα 5 – 3: Ρυθμοί διάβρωσης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και το περιεχόμενο της τροφοδοσίας σε.....	29
Σχήμα 6 – 1: Ροή διεργασιών σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο.....	39
Σχήμα 6 – 2: Προϊόντα κλασματικής απόσταξης και θερμοκρασίες ζέσεώς τους.....	40
Σχήμα 6 – 3: Σχέση μεταξύ μεγέθους θειούχας ένωσης και ευκολίας στην αποθείωση...	42
Σχήμα 6 – 4: Χαρακτηριστικά παραδείγματα αντιδράσεων υδρογονοαποθείωσης.....	43
Σχήμα 6 – 5: Διάγραμμα ροής διεργασιών στη μονάδα υδρογονοαποθείωσης.....	44
Σχήμα 6 – 6: Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης με ροή προς τα κάτω.....	48
Σχήμα 6 – 7: Αντιδραστήρας ακτινικής ροής.....	49
Σχήμα 6 – 8: Αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης με ροή προς τα πάνω.....	50
Σχήμα 6 – 9: Χαρακτηριστικά σχήματα καταλυτών υδρογονοαποθείωσης.....	52
Σχήμα 6-10: Αναπαράσταση των κυριότερων χημικών φάσεων του Κοβαλτίου και του Μολυβδαινίου.....	54
Σχήμα 6-11: Εναλλάκτης κελύφους - αυλών τύπου U.....	57
Σχήμα 6-12: Μονοκόμματος εναλλάκτης κελύφους - αυλών.....	58
Σχήμα 6-13: Εναλλάκτης κελύφους - αυλών πλωτής κεφαλής.....	59
Σχήμα 6-14: Εναλλάκτης κελύφους - αυλών τύπου Kettle.....	59
Σχήμα 6-15: Οριζόντια αντλία μιας βαθμίδας.....	61
Σχήμα 6-16: Κάθετη αντλία πολλών βαθμίδων.....	62
Σχήμα 6-17: Οριζόντιος κυλινδρικός διαχωριστής τριών φάσεων.....	64

Σχήμα 6-18: Σχηματική απεικόνιση θερμαντήρα.....	66
Σχήμα 6-19: Σχηματική απεικόνιση μονάδας επεξεργασίας με αμίνη.....	67
Σχήμα 7 – 1: Διάγραμμα διεργασιών εκχυλιστικής αποθείωσης.....	71
Σχήμα 7 – 2: Σχηματική αναπαράσταση μονάδας MerOx για την απομάκρυνση μερκαπτανών από αέρια.....	74
Σχήμα 7 – 3: Σχηματική αναπαράσταση μονάδας γλύκανσης της κηροζίνης.....	76
Σχήμα 7 – 4: Οξείδωση διβενζοθειοφαινίου.....	77
Σχήμα 7 – 5: Αναπαράσταση διεργασίας αποθείωσης με οξείδωση.....	78
Σχήμα 7 – 6: Διάγραμμα ροής οξειδωτικής αποθείωσης με χρήση υπερήχου.....	81
Σχήμα 7 – 7: Παραδείγματα ιόντων από τα οποία σχηματίζονται ιοντικά υγρά.....	83
Σχήμα 7 – 8: Ποσοστό αποθείωσης σε συνάρτηση με την αναλογία οξειδωτικού / θείου.....	85
Σχήμα 7 – 9: Ποσοστό αποθείωσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης.....	86
Σχήμα 7- 10: Ποσοστό αποθείωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης.....	87
Σχήμα 7- 11: Τυπική μονάδα αποθείωσης με προσρόφηση.....	88
Σχήμα 7- 12: Απεικόνιση μονάδας βιοαποθείωσης πετρελαίου.....	92

Κεφάλαιο 1 . ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αποθείωση του πετρελαίου και των προϊόντων επεξεργασίας του αποτελεί πρωταρχική μέριμνα για τις πετρελαϊκές εταιρείες εδώ και πολλά χρόνια. Ήδη από τη δεκαετία του '50 είχαν ξεκινήσει οι πρώτες προσπάθειες για την αφαίρεση του θείου από το πετρέλαιο, κυρίως με την ανάπτυξη διεργασιών υδρογόνωσης του άνθρακα και την αναζήτηση κατάλληλων καταλυτών. Με το πέρασμα των χρόνων και την εξέλιξη της τεχνολογίας διύλισης βρέθηκε ότι η κατάλληλη μέθοδος για τη μείωση των επιπέδων του θείου στο πετρέλαιο και τα προϊόντα του είναι η αντίδραση με αέριο υδρογόνο προς σχηματισμό υδρόθειου κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας παρουσία καταλύτη. Η μέθοδος αυτή ονομάστηκε υδρογονοαποθείωση και αποτελεί την κύρια τεχνολογία που εφαρμόζεται σήμερα για την αποθείωση του πετρελαίου στα διυλιστήρια.

Οι λόγοι για τους οποίους το θείο θεωρείται ανεπιθύμητο στοιχείο στο πετρέλαιο και πρέπει να αφαιρείται είναι πολλοί. Αρχικά διαπιστώθηκε ότι οι διάφορες ενώσεις του θείου είναι εξαιρετικά διαβρωτικές για τα μεταλλικά εξαρτήματα των εγκαταστάσεων του διυλιστηρίου. Επειδή οι περισσότερες διεργασίες πραγματοποιούνται σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες, τα φαινόμενα διάβρωσης επιδεινώνονται οδηγώντας σε αστοχίες εξαρτημάτων και καταστροφές εξοπλισμού που συνεπάγονται υψηλά κόστη και θέτουν σε κίνδυνο τη ζωή των εργαζομένων. Ακόμη, παρατηρήθηκε ότι το θείο προκαλεί απενεργοποίηση των καταλυτών που χρησιμοποιούνται σε διεργασίες όπως αυτή της καταλυτικής πυρόλυσης. Κρίθηκε επομένως αναγκαίο να βρεθεί μια λύση προκειμένου να ελεγχθούν τα φαινόμενα αυτά και να περιορισθούν στο ελάχιστο. Έτσι ξεκίνησε να εφαρμόζεται η υδρογονοαποθείωση σε ειδικές μονάδες αμέσως μετά την κλασματική απόσταξη του αργού πετρελαίου και πριν αυτό οδηγηθεί για περαιτέρω επεξεργασία.

Ένας άλλος λόγος για τον οποίο καθίσταται επιτακτική η απομάκρυνση του θείου από το πετρέλαιο αφορά τη ρύπανση της ατμόσφαιρας. Η καύση πετρελαίου ντίζελ που περιέχει σημαντικές ποσότητες θείου στις μηχανές εσωτερικής καύσης των αυτοκινήτων και άλλων οχημάτων προκαλεί το σχηματισμό οξειδίων του θείου. Τα οξείδια του θείου προκαλούν σοβαρά προβλήματα ρύπανσης όταν απελευθερώνονται στον ατμοσφαιρικό αέρα. Σε πολλές ευρωπαϊκές πόλεις υπήρξαν φαινόμενα εμφάνισης αιθαλομίχλης που οφείλονταν στην καύση του θείου. Ενδεικτικά, αναφέρεται το επεισόδιο του Λονδίνου (Great Smog of London) το 1952 και το επεισόδιο στο Seraign του Βελγίου το 1932 όπου η συγκέντρωση των οξειδίων του θείου στον αέρα ήταν δεκάδες φορές μεγαλύτερη από τα κανονικά επίπεδα και οδήγησε σε πολλούς θανάτους. Ένα ακόμη φαινόμενο που οφείλεται στην παρουσία του θείου στα καύσιμα είναι η όξινη βροχή. Λόγω αντίδρασης των οξειδίων του θείου με τα σταγονίδια νερού της ατμόσφαιρας παράγεται θειικό οξύ το οποίο όταν πέφτει στο έδαφος με τη βροχή προκαλεί προβλήματα στα φυσικά οικοσυστήματα αλλά και σε κτίρια και μνημεία.

Τα οξειδία του θείου δηλητηριάζουν και τους καταλυτικούς μετατροπείς στις εξατμίσεις των αυτοκινήτων, οπότε ο μοναδικός τρόπος ελέγχου των εκπομπών τους είναι η παραγωγή καυσίμων με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε θείο.

Προς αυτήν την κατεύθυνση κινούνται οι πετρελαϊκές βιομηχανίες καταφέροντας να μειώσουν το θείο στα καύσιμα σε εξαιρετικά χαμηλά επίπεδα. Η παραγωγή καυσίμων με περιεχόμενο σε θείο κάτω από τα 10 ppm αποτελεί τη νέα πρόκληση σήμερα.

Σκοπός αυτής της εργασίας είναι να εξετάσουμε με ποιούς τρόπους μπορούμε να παράγουμε καθαρά καύσιμα με μηδενικό περιεχόμενο σε θείο, αλλά και με το ελάχιστο κόστος. Επίσης, πώς μπορούμε να διαχειριστούμε τα στοιχεία του θείου ώστε να προλάβουμε τυχόν φαινόμενα διάβρωσης στα διυλιστήρια.

Για το σκοπό αυτό περιγράφουμε αναλυτικά τα συστήματα αποθείωσης που χρησιμοποιούνται στα σύγχρονα διυλιστήρια και εξετάζουμε ποιές εναλλακτικές μέθοδοι μπορούν να εφαρμοστούν ώστε να πετύχουμε το βέλτιστο βαθμό αποθείωσης. Το υπόλοιπο της εργασίας αποτελείται από επτά ενότητες (κεφάλαια 2 - 8). Πιο συγκεκριμένα:

Στο **κεφάλαιο 2** γίνεται μια σύντομη ανασκόπηση της βιβλιογραφίας που μελετήσαμε για την διεκπεραίωση της εργασίας.

Στο **κεφάλαιο 3** δίνονται κάποιες γενικές πληροφορίες για το πετρέλαιο όπως η σύστασή του, κάποιες ιδιότητές του καθώς και το είδος των ενώσεων από τις οποίες αποτελείται.

Στο **κεφάλαιο 4** δίνονται πληροφορίες που αφορούν την παρουσία του θείου στο πετρέλαιο. Πιο συγκεκριμένα, αναφέρουμε τις κυριότερες ενώσεις του θείου που συναντώνται στο πετρέλαιο και παραθέτουμε κάποιες θεωρίες για το πως σχηματίστηκε το θείο μέσα σε αυτό. Στη συνέχεια, προχωράμε σε μια κατηγοριοποίηση των πετρελαίων ανάλογα με το περιεχόμενό τους σε θείο και παραθέτουμε έναν πίνακα με το περιεχόμενο σε θείο των πετρελαίων παγκοσμίως.

Στο **κεφάλαιο 5** μελετούμε τις επιπτώσεις του θείου στο περιβάλλον και την υγεία του ανθρώπου και δίνουμε πληροφορίες για τα όρια του θείου στα καύσιμα που καθορίζονται με ειδικές νομοθεσίες. Παράλληλα, γίνεται εκτεταμένη αναφορά στα φαινόμενα διάβρωσης που προκαλούνται από τα στοιχεία του θείου στον εξοπλισμό των διυλιστηρίων. Συγκεκριμένα, αναλύονται οι μηχανισμοί διάβρωσης και οι παράγοντες που την ευνοούν ενώ εξετάζονται και κάποιοι τρόποι με τους οποίους μπορεί να ελεγχθεί και να περιοριστεί το φαινόμενο αυτό, όπως η κατάλληλη επιλογή των υλικών κατασκευής του εξοπλισμού ανά περίπτωση και διεργασία.

Στο **κεφάλαιο 6** παρουσιάζουμε την κύρια μέθοδο αποθείωσης που είναι η υδρογονοαποθείωση. Μετά από μια σύντομη αναφορά στις πιο σημαντικές διεργασίες διύλισης, περιγράφουμε αναλυτικά τη χημεία και τη διεργασία της καταλυτικής υδρογονοαποθείωσης. Αναλύουμε το μηχανολογικό εξοπλισμό της μονάδας και εξετάζουμε τις προδιαγραφές που πρέπει να έχει ώστε να πετύχουμε βέλτιστη απόδοση και ελάχιστη διάβρωση. Στο τέλος του κεφαλαίου παραθέτουμε κάποιες σύγχρονες παραλλαγές μονάδων υδρογονοαποθείωσης που χρησιμοποιούνται εδώ και λίγα χρόνια προκειμένου να παραχθούν καύσιμα με ελάχιστο περιεχόμενο σε θείο.

Στο **κεφάλαιο 7** εξετάζουμε εναλλακτικές μεθόδους αποθείωσης που βρίσκονται στο επίκεντρο των σύγχρονων ερευνών της επιστημονικής κοινότητας. Πιο συγκεκριμένα περιγράφονται οι μέθοδοι της εκχυλιστικής αποθείωσης με τη χρήση διαλυτών, της οξειδωτικής αποθείωσης με οξείδωση των θειούχων ενώσεων, της αποθείωσης με χρήση ιοντικών υγρών, της αποθείωσης με προσρόφιση και της βιοαποθείωσης με τη χρήση μικροοργανισμών.

Τέλος, στο **κεφάλαιο 8** παρουσιάζουμε τα τελικά συμπεράσματα της εργασίας καθώς και κάποιες προτάσεις για περεταίρω έρευνα στο μέλλον.

Κεφάλαιο 2 . ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Όπως ειπώθηκε και στην Εισαγωγή, βασικός σκοπός της εργασίας αυτής είναι η μελέτη συστημάτων και μεθόδων αποθείωσης για την παραγωγή καυσίμων με μηδενικό περιεχόμενο σε θείο αλλά και με το ελάχιστο κόστος. Πολλές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί πάνω στον τομέα της αποθείωσης του πετρελαίου και υπάρχουν στη διεθνή βιβλιογραφία.

Η κύρια μέθοδος αποθείωσης πετρελαίου που εφαρμόζεται σήμερα είναι η υδρογονοαποθείωση η οποία παρουσιάζει πολύ καλή απόδοση σύμφωνα με τους Spreight G. James και Nour Shafik El - Gendy [42], [43], καθώς και τους Καρόνη Δ., Λόη Ε. και Ζαννίκο Φ. [6], [10] οι οποίοι μελέτησαν αναλυτικά τους μηχανισμούς της υδρογονοαποθείωσης. Παρόμοιες μελέτες σχετικά με την χημεία της υδρογονοαποθείωσης έχουν πραγματοποιήσει και οι Duton A. John [38] και Haiyan Zhao [39] και κατέληξαν σε ενδιαφέροντα συμπεράσματα σχετικά με το ποιές ενώσεις του θείου απομακρύνονται πιο εύκολα από το πετρέλαιο με υδρογονοαποθείωση καθώς και τη σχέση που υπάρχει ανάμεσα στο μέγεθος της θειούχας ένωσης και στην ευκολία απομάκρυνσής της.

Όσον αφορά τα μηχανολογικά στοιχεία μιας βιομηχανικής μονάδας υδρογονοαποθείωσης, οι Spreight G. James και Nour Shafik El - Gendy [42], [43] προτείνουν κάποια χαρακτηριστικά κατασκευής των αντιδραστήρων όπως το βάρος, τις διαστάσεις, το είδος ροής της τροφοδοσίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, τους καταλύτες που πρέπει να χρησιμοποιούνται καθώς και το υλικό κατασκευής του αντιδραστήρα προκειμένου να εξασφαλίζεται η βέλτιστη αντοχή του ιδίως στη διάβρωση. Οι White R.A. και Ehmke E.F. στο βιβλίο που έγραψαν το 1991 [30] μελέτησαν αναλυτικά τους μηχανισμούς διάβρωσης στα διυλιστήρια και κατέληξαν στα υλικά κατασκευής κάθε μονάδας ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας και το είδος των χημικών ουσιών της τροφοδοσίας. Προτείνουν λοιπόν ελαφρά κραματωμένους και ανοξειδωτους χάλυβες με Χρώμιο και Νικέλιο ως υλικά κατασκευής των στοιχείων στις μονάδες υδρογονοαποθείωσης. Η έρευνα σχετικά με τη διάβρωση που προκαλούν οι ενώσεις του θείου στα διυλιστήρια επεκτάθηκε και τα επόμενα χρόνια, ενώ παράλληλα κατασκευάστηκαν περισσότερα κράματα χάλυβα εμπλουτισμένα και με άλλα στοιχεία, τα οποία παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση. Αντιπροσωπευτικές δημοσιεύσεις πάνω στο θέμα αυτό έχουν πραγματοποιήσει οι Raul B. Rebak [23], η Joanna Hucinska [24], ο Groysman A. [25], [28], οι R.D. Kane και M.S. Cayard [27] και οι Palash Kumar Bhowmik, M.D. Emam Hossain, Jubair Ahmed Shamim [32]. Αυτοί, αφού μελέτησαν εκτεταμένα τους μηχανισμούς διάβρωσης στα διυλιστήρια και τους παράγοντες που την επηρεάζουν, πρότειναν τρόπους ελέγχου του φαινομένου με επιλογή κατάλληλων κραμάτων του χάλυβα. Ειδικά για τη διάβρωση στις μονάδες επεξεργασίας με αμίνες, δημοσιεύσεις έχουν κάνει οι R.B. Nielsen, K.R. Lewis, McCullough John G., Hansen D.A. [29] και Rennie S. [31] οι οποίοι επίσης προτείνουν κατάλληλα υλικά κατασκευής.

Μεγάλη έρευνα έχει πραγματοποιηθεί και για τους καταλύτες που πρέπει να χρησιμοποιούνται στις μονάδες υδρογονοαποθείωσης. Οι James G. Speight και Nour Shafik El - Gendy [42], Topsoe H., Clausen S. Bjerne, Massoth E. Franklin [48] και Rashad Javadli, Arno de Clark [49] προτείνουν τους καταλύτες Κοβαλτίου - Μολυβδαινίου (CoMo) και Νικελίου - Μολυβδαινίου (NiMo) για μέγιστη αποθείωση και περιγράφουν αναλυτικά τις ιδιότητες και τα πλεονεκτήματά τους. Ειδικά για το μοριακό μηχανισμό της κατάλυσης, αξιοσημείωτη έρευνα έχουν κάνει οι Delmon B., D.L. Trimm, Akashah S. Bishara S., Absi - Halabi M. [47] οι οποίοι δεν κατέληξαν στον ακριβή τρόπο με τον οποίο πραγματοποιείται η κατάλυση αλλά αναφέρουν κάποιες εκδοχές. Όσον αφορά τις τελευταίες εξελίξεις στην τεχνολογία της κατάλυσης, ενδιαφέρον παρουσιάζει η αναφορά των Olivas Amelia, Alonso Gabriel, Galvan Donald H., Fuentes Sergio [51] οι οποίοι προτείνουν τριμεταλλικούς καταλύτες για την υδρογονοαποθείωση, όπως ο καταλύτης NEBULA. Οι καταλύτες αυτοί παρουσιάζουν τέσσερις φορές καλύτερη απόδοση σε σχέση με τους συμβατικούς καταλύτες.

Με την εξέλιξη της τεχνολογίας έχουν αναπτυχθεί προηγμένα συστήματα υδρογονοαποθείωσης και διαφορετικές παραλλαγές της μεθόδου. Οι James G. Speight και Nour Shafik El - Gendy [42] προτείνουν κάποιες εναλλακτικές επιλογές σχεδιασμού του αντιδραστήρα προκειμένου να βελτιωθεί η απόδοση αποθείωσης, ενώ οι Fayruzov D. Kh, Fayruzov R. Kh, Sitdikova A. V., Baulin O. A. και Rahimov M. N. [73] αναφέρουν τις διεργασίες υδρογονοαποθείωσης πολλαπλών βαθμίδων με χρήση πολλών καταλυτικών κλινών σε δύο ή περισσότερους αντιδραστήρες για βέλτιστη αποθείωση.

Λόγω κάποιων μειονεκτημάτων της υδρογονοαποθείωσης που έχουν να κάνουν με αυξημένα κόστη παραγωγής και ακραίες συνθήκες λειτουργίας οι σύγχρονες έρευνες επικεντρώνονται στην ανάπτυξη νέων μεθόδων αποθείωσης που θα πραγματοποιούνται σε σχετικά ήπιες συνθήκες και θα έχουν χαμηλότερο κόστος. Μια από αυτές αποτελεί η αποθείωση με τη χρήση διαλυτών, η λεγόμενη και ως εκχυλιστική αποθείωση σύμφωνα με τους James G. Speigh, Nour Shafik El - Gendy [42] και Rashad Javadli, Arno de Klerk [49] οι οποίοι περιγράφουν αναλυτικά τη μέθοδο αυτή και αναφέρουν κάποια χαρακτηριστικά της. Οι Babich I. V. και Moulijn J. A. [74] επέκτειναν την έρευνα και προτείνουν συγκεκριμένες χημικές ουσίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διαλύτες.

Ο βαθμός ευκολίας της αποθείωσης με εκχύλιση διαλυτών μπορεί να βελτιωθεί αισθητά αν πρώτα οξειδωθούν οι θειούχες ενώσεις σύμφωνα με τους James G. Speight και Nour Shafik El - Gendy [42] και Rashad Javadli, Arno de Klerk [49] οι οποίοι περιγράφουν τη μέθοδο της οξειδωτικής αποθείωσης. Οι Sandeep Badoga, Prachee Misra, Girish Kamath, Ying Zheng, Ajay K. Dalai [76] μάλιστα προτείνουν και τρόπους με τους οποίους μπορεί να πραγματοποιηθεί η οξειδωτική αποθείωση με την εφαρμογή κατάλληλων θερμοκρασιών και πιέσεων και τη χρήση ειδικού εξοπλισμού.

Άλλες μελέτες σχετικά με την οξειδωτική αποθείωση έχουν πραγματοποιηθεί από τους J.M. Campos - Martin, M.C. Capel - Sanchez, P. Perez - Presas και J.L.G. Fierro [77], Rizky Tetrisyanda, Annas Wiguno, Rizqy Romadhona Ginting, M. Chadiq Dzikrillah και Gede Wibawa [78], Amir Farshi και Payam Shiralizadeh [79], καθώς και Ron Gatan, Paul Barger, Visnja Gembicki, Agustino Cavanna και Danielle Molinari [80].

Μια παραλλαγή της οξειδωτικής αποθείωσης αποτελεί η οξείδωση με τη χρήση υπερήχου. Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές πειραματικές δοκιμές αποθείωσης με υπερήχο οι σημαντικότερες από τις οποίες περιγράφονται αναλυτικά από τους Teh - Fu Yen, Meng - Wei Wan [81] και τους Hossein Hosseini, Abdolghader Hamidi [83].

Η αποθείωση του πετρελαίου με τη χρήση ιοντικών υγρών ως διαλύτες αποτελεί επίσης μια καινοτόμο τεχνολογία ([42], [49]). Μελέτες πάνω στα ιοντικά υγρά έχουν πραγματοποιήσει ο Rodriguez Hector [85] και οι Zhao Hua, Baker Gary A. [86] οι οποίοι περιγράφουν αναλυτικά τις ιδιότητές τους και αναφέρουν τα κυριότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα από τη χρήση τους σε σχέση με άλλες μεθόδους αποθείωσης. Όσον αφορά τις κύριες παραμέτρους λειτουργίας της διεργασίας, οι Xuemei C., Yufeng H., Jiguang L., Qianqing L., Yansheng L., Xianming Z., Xiaoming P., Wenjia Y. [87] με πειράματα που έκαναν κατέληξαν στις σωστές αναλογίες ανάμεσα στην ποσότητα του ιοντικού υγρού και στην ποσότητα του καυσίμου προκειμένου να επιτευχθεί ο βέλτιστος βαθμός αποθείωσης, ενώ οι Chen X., Song D., Asumana C., Yu G. [88] μελέτησαν τις αναλογίες μεταξύ της οξειδωτικής ουσίας και του περιεχόμενου στα καύσιμα θείου και κατέληξαν σε χρήσιμα συμπεράσματα. Τέλος, οι Dharaskar Swapnil A., Wasewar Kailas L., Varma Mahesh N. και Shende Diwakar Z. [89], [90] μελέτησαν την επίδραση που έχει ο χρόνος αντίδρασης και η θερμοκρασία εκχύλισης στην αποθείωση με ιοντικά υγρά και κατέληξαν στους βέλτιστους χρόνους και θερμοκρασίες.

Άλλες μέθοδοι αποθείωσης πετρελαίου αποτελούν η αποθείωση με προσρόφιση ([42], [49], [74], [91]) και η βιοαποθείωση με τη χρήση κατάλληλων μικροοργανισμών. Ο Song Chunshan [92] στην εργασία του προτείνει ένα τυπικό σχεδιάγραμμα μιας μονάδας αποθείωσης με προσρόφιση. Για τη βιοαποθείωση αναφορές έχουν γίνει από τους James G. Speight, Nour Shafik El - Gendy [42] και Rashad Javadli, Arno de Klerk [49]. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο έχουν ασχοληθεί εκτεταμένα και οι Soleimani M., Bassi A., Margaritis A. [93], οι οποίοι πραγματοποίησαν πειράματα με διάφορους μικροοργανισμούς πάνω σε πρότυπες οργανικές θειούχες ενώσεις και κατέληξαν σε κάποια συμπεράσματα σχετικά με την απόδοση αποθείωσης που επιτεύχθηκε σε κάθε περίπτωση. Τέλος, οι Boniek D., Figueiredo D., Batista A.F. και Aparecida M. [94] επέκτειναν την έρευνά τους πάνω σε συστήματα βιοαποθείωσης και προτείνουν ένα σχεδιάγραμμα μιας βιομηχανικής μονάδας βιοαποθείωσης.

Κεφάλαιο 3. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ

Στο κεφάλαιο αυτό δίνονται κάποιες γενικές πληροφορίες για το πετρέλαιο που αφορούν τις ιδιότητές του και τη χημική του σύσταση.

3.1. Σύσταση και ιδιότητες του αργού πετρελαίου

Το φυσικό πετρέλαιο είναι ένα ελαιώδες παχύρρευστο υγρό το οποίο είναι αδιάλυτο στο νερό και ελαφρύτερο από αυτό, ενώ έχει και χαρακτηριστική βαριά οσμή. Η πυκνότητά του είναι περίπου $0.8 - 0.9 \text{ kg/m}^3$ και είναι ιδιαίτερα εύφλεκτο. Ανάλογα με τη σύνθεση, ποικίλλει ως προς την εμφάνιση. Το χρώμα του είναι συνήθως μαύρο ή σκούρο καφέ [1].



Εικόνα 3-1: Αργό πετρέλαιο [5].

Το φυσικό πετρέλαιο χαρακτηρίζεται και ως αργό πετρέλαιο. Είναι ένα πολύπλοκο μίγμα κυρίως υδρογονανθράκων, δηλαδή ενώσεων από άνθρακα και υδρογόνο σε αέρια, υγρή και στερεά μορφή. Ο αριθμός των ενώσεων που περιέχονται στο αργό πετρέλαιο φτάνει πάνω από τρεις χιλιάδες εκ των οποίων πολλές δεν έχουν προσδιοριστεί. Οι ενώσεις αυτές ξεκινούν από ένα άτομο άνθρακα (μεθάνιο) και μπορούν να φτάσουν μέχρι τα 80 άτομα άνθρακα [4].

Οι υδρογονάνθρακες που έχουν ένα ως τέσσερα άτομα άνθρακα είναι αέριοι σε θερμοκρασία δωματίου. Οι υδρογονάνθρακες με πέντε ως δεκαεπτά άτομα άνθρακα είναι υγροί σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ οι υδρογονάνθρακες με περισσότερα από δεκαεπτά άτομα άνθρακα ανά μόριο είναι στερεοί σε θερμοκρασία δωματίου [5].

Εκτός από υδρογόνο και άνθρακα, το αργό πετρέλαιο περιέχει και μικρές ποσότητες οξυγόνου, αζώτου και θείου, το οποίο βρίσκεται είτε σε ελεύθερη μορφή είτε ως συστατικό των οργανικών ενώσεων. Περιέχει επίσης και διάφορα μέταλλα όπως σίδηρο, νικέλιο, χρώμιο και βανάδιο. Στα περισσότερα πετρέλαια υπάρχει ακόμη και χλωριούχο νάτριο [4]. Ο Πίνακας 3-1 δείχνει τα ποσοστά των διαφόρων στοιχείων σε κατά βάρος σύσταση που περιέχονται στο αργό πετρέλαιο.

Πίνακας 3-1 : Σύσταση % κατά βάρος του αργού πετρελαίου.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ (%) κ.β.
Άνθρακας	83.9 - 86.8
Υδρογόνο	11.4 - 14.0
Οξυγόνο	0.5
Άζωτο	0.11 - 1.70
Θείο	0.06 - 8.00
Μέταλλα(Fe,Ni,Cr,V)	0.03

Τα περισσότερα από τα συστατικά αυτά είναι ανεπιθύμητα, είτε επειδή προκαλούν προβλήματα φθορών και διάβρωσης στο μηχανολογικό εξοπλισμό των διυλιστηρίων είτε επειδή υποβαθμίζουν την ποιότητα των προϊόντων του. Για παράδειγμα, τα μέταλλα ενεργούν ως δηλητήρια καταλυτών. Γίνεται λοιπόν σαφές ότι πρέπει να αφαιρεθούν με κατάλληλη επεξεργασία.

3.2. Είδη υδρογονανθράκων

Τρεις τύποι μοριακών δομών είναι δυνατοί για τους υδρογονάνθρακες: α) ευθείας αλυσίδας, β) διακλαδισμένης αλυσίδας και γ) δομή δακτυλίου [6]. Τα κυριότερα είδη υδρογονανθράκων που περιέχονται στο πετρέλαιο είναι: **1) Παραφινικοί υδρογονάνθρακες ή Παραφίνες**, δηλαδή κορεσμένοι υδρογονάνθρακες στους οποίους όλα τα άτομα άνθρακα συνδέονται μεταξύ τους με έναν απλό δεσμό και έχουν δομή απλής αλυσίδας ευθείας ή διακλαδισμένης. Οι υδρογονάνθρακες αυτού του τύπου είναι γνωστοί και ως <<Αλκάνια>>.

2) Ναφθενικοί υδρογονάνθρακες ή Ναφθένια, οι οποίοι έχουν δομή κορεσμένου κλειστού δακτυλίου και είναι γνωστοί ως <<κυκλοαλκάνια>>. **3) Αρωματικοί ακόρεστοι υδρογονάνθρακες** με δομή κλειστού δακτυλίου στους οποίους δύο τουλάχιστον άτομα άνθρακα συνδέονται μεταξύ τους με διπλό ή τριπλό δεσμό. Καλούνται και σειρές Βενζολίου καθώς αποτελούν κυκλικούς υδρογονάνθρακες που περιέχουν τουλάχιστον ένα δάκτυλο Βενζολίου. **4) Ολεφινικοί υδρογονάνθρακες ή Ολεφίνες** οι οποίοι είναι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με τουλάχιστον ένα διπλό δεσμό μεταξύ ατόμων του άνθρακα. Αυτού του τύπου οι υδρογονάνθρακες είναι γνωστοί ως <<Αλκένια>>. Στο αργό πετρέλαιο δεν υπάρχουν ακόρεστοι υδρογονάνθρακες. Η παρουσία τους οφείλεται στις διεργασίες για την παραγωγή των τελικών προϊόντων που λαμβάνουν χώρα στο διωλιστήριο, ιδιαίτερα της πυρόλυσης και της αφυδρογόνωσης. **5) Σειρές Διολεφινών ή Διολεφίνες**. Πρόκειται για υδρογονάνθρακες εξαιρετικά δραστικούς λόγω της ύπαρξης δύο διπλών δεσμών σε κάθε μόριο. Συναντώνται στη βενζίνη πυρόλυσης και όχι στο αργό πετρέλαιο. **6) Βαριές ασφαλτικές ουσίες** που δεν αποστάζουν [4], [6].

Οι παραφίνες συναντώνται κυρίως στα χαμηλού σημείου ζέσεως κλάσματα πετρελαίου, οι ναφθενικοί και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες βρίσκονται στα μέσου σημείου ζέσεως κλάσματα, ενώ οι βαριές ασφαλτικές ουσίες συγκεντρώνονται στα υψηλού σημείου ζέσεως κλάσματα πετρελαίου [4].

3.3. Κατηγοριοποίηση αργών πετρελαίων

Ανάλογα με το είδος υδρογονανθράκων που βρίσκονται σε μεγαλύτερη ποσότητα, τα φυσικά πετρέλαια διακρίνονται σε πετρέλαια <<παραφινικής βάσης>>, πετρέλαια <<ναφθενικής βάσης>> και πετρέλαια <<ασφαλτούχου βάσης>>. Εάν σε κάποιο πετρέλαιο εμπεριέχονται δύο τουλάχιστον τύποι υδρογονανθράκων σε υπολογίσιμες και ίσες περίπου αναλογίες τότε αυτό χαρακτηρίζεται ως αργό πετρέλαιο <<μικτής βάσης>> [7].

Τα παραφινικής βάσης πετρέλαια αποτελούνται κυρίως από παραφινικούς υδρογονάνθρακες. Οι παραφίνες χαμηλού και μέσου μοριακού βάρους είναι κατάλληλες για καταλυτική μετατροπή σε βενζίνη και αποστάγματα μέσου σημείου ζέσεως, ενώ αντίθετα οι παραφίνες υψηλού μοριακού βάρους χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για την παρασκευή λιπαντικών ελαίων και κηρών.

Τα ναφθενικής βάσης φυσικά πετρέλαια αποτελούνται κυρίως από ναφθενικούς υδρογονάνθρακες, ενώ περιέχουν και σημαντικές ποσότητες ασφαλτικών και αρωματικών υδρογονανθράκων. Τα ναφθένια χαμηλού και μέσου μοριακού βάρους μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή κάποιων συστατικών βενζίνης, διαλυτών και αρωματικών ουσιών. Αντίθετα, τα υψηλού μοριακού βάρους ναφθένια βρίσκουν εφαρμογή στην παραγωγή ασφάλτου.

Τα μικτής βάσης ακατέργαστα πετρέλαια περιέχουν μια σχετικά ομοιόμορφη κατανομή παραφινικών, ναφθενικών και αρωματικών υδρογονανθράκων. Αποτελούν τη μεγαλύτερη κατηγορία ακατέργαστων πετρελαίων.

Σε παγκόσμια κλίμακα η αναλογία των υδρογονανθράκων στα φυσικά πετρέλαια είναι: παραφίνες σε ποσοστό πάνω από 30 % (περίπου 15 – 60 %), ναφθένια σε ποσοστό τουλάχιστον 40 % (περίπου 30– 60 %), αρωματικοί υδρογονάνθρακες σε ποσοστό περίπου 15 % (περίπου 3 – 30 %) και ασφαλικές ενώσεις σε ποσοστό περίπου 6 % [8]. Τα ναφθενικής βάσης πετρέλαια συναντώνται κυρίως στα ανώτερα στρώματα του φλοιού της Γης και είναι πιο εύκολο να ανακτηθούν με εξόρυξη, τα μικτής βάσης στα μεσαία στρώματα, ενώ τα παραφινικής βάσης πετρέλαια στα βαθύτερα στρώματα με αποτέλεσμα να είναι δυσκολότερη η διαδικασία εξόρυξής τους [7].

Εκτός από την παραπάνω ταξινόμηση, τα πετρέλαια διαχωρίζονται και ως προς το είδος των προϊόντων που είναι πιο εύκολο να παραχθεί κατά την επεξεργασία τους. Έτσι, σύμφωνα με αυτήν την κατηγοριοποίηση, τα πετρέλαια διακρίνονται σε «ελαφρά», «μέσα» και «βαριά». Η ταξινόμηση αυτή βασίζεται στα ποσοστά των αποσταγμάτων και του υπολείμματος. Τα ελαφρά ακατέργαστα πετρέλαια όπως αυτά της Νορβηγίας και της Νιγηρίας μετά την επεξεργασία τους στη στήλη κλασματικής απόσταξης παράγουν κυρίως προϊόντα πλούσια σε βενζίνη, μέσα αποστάγματα και αέριο, ενώ το υπόλειμμα στον πυθμένα της στήλης βρίσκεται σε χαμηλή περιεκτικότητα.

Αντίθετα, τα βαριά ακατέργαστα πετρέλαια όπως για παράδειγμα αυτά της Βενεζουέλας ή της Αλάσκας μετά την επεξεργασία τους δίνουν σχετικά μικρά ποσά ελαφρών και μεσαίων κλασμάτων, αλλά υψηλά ποσοστά υπολείμματος. Επομένως, απαιτούν υψηλότερες δυναμικότητες μετατροπής σε σχέση με τα ελαφρύτερα πετρέλαια. Υπάρχει και μια μέση ομάδα αργών πετρελαίων όπως αυτά της Σαουδικής Αραβίας και της Βρετανίας τα οποία έχουν μια ισορροπημένη κατανομή κλασμάτων. Οι ελαφρύτεροι τύποι ακατέργαστου πετρελαίου είναι οικονομικά ακριβότεροι από εκείνους με υψηλότερα ποσοστά υπολείμματος.

3.4. Ενώσεις άλλων στοιχείων στο πετρέλαιο

Στα φυσικά πετρέλαια, εκτός από ενώσεις άνθρακα και υδρογόνου υπάρχουν και ενώσεις άλλων στοιχείων οι οποίες χαρακτηρίζονται ως <<ετεροκυκλικές ενώσεις>>. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ενώσεις που περιέχουν θείο, άζωτο, οξυγόνο αλλά και διάφορα μέταλλα όπως νικέλιο και βανάδιο. Επίσης, συναντώνται και ενώσεις που περιέχουν διάφορα ανόργανα άλατα [4].

3.4.1. Ενώσεις αζώτου

Οι ενώσεις αζώτου χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες: τις «**βασικές**» και τις «**μη – βασικές**». Πολλοί επιστήμονες υποστηρίζουν ότι οι οργανικές ενώσεις του αζώτου αποτελούν παραπροϊόν της αποσύνθεσης των ζωικών και φυτικών οργανισμών από τις οποίες προήλθε το πετρέλαιο. Έτσι εξηγούν το γεγονός ότι η σύστασή τους είναι παρόμοια με τις αρχικές πρώτες ύλες (π.χ. Πρωτεΐνες). Τα στοιχεία αζώτου πρέπει να αφαιρούνται από τα πετρέλαια, ώστε αφενός να αποφευχθεί η υποβάθμιση καταλυτών και αφετέρου να μειωθούν οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου από την καύση καυσίμων. Τα αργά πετρέλαια που περιέχουν άζωτο σε ποσοστό μεγαλύτερο από 0.25 % κατά βάρος χρειάζονται ειδική επεξεργασία για την απομάκρυνσή του.

Υπάρχουν δύο κύριες τάξεις ενώσεων: αυτές που έχουν ως βάση την πυριδίνη και αυτές που έχουν ως βάση την κινολίνη. Συνήθως, οι ενώσεις της πυριδίνης συναντώνται σε κλάσματα πετρελαίου με σημεία ζέσεως που κυμαίνονται από 100 °C έως 200 °C. Αντίθετα, οι ενώσεις της κινολίνης βρίσκονται σε κλάσματα με σημεία ζέσεως από 200 °C μέχρι 400 °C και μπορεί και σε ακόμη μεγαλύτερες θερμοκρασίες.

Οι πιο γνωστές βασικές ενώσεις αζώτου είναι η ένωση 3 - μεθυλοπυριδίνη που αποτελεί συστατικό της βενζίνης και η κινολίνη που συναντάται στην κηροζίνη. Στις μη - βασικές ενώσεις ανήκουν το πυρόλιο, το ινδόλιο και το καρβαζόλιο [4].

3.4.2. Ενώσεις οξυγόνου

Οι κύριες ενώσεις οξυγόνου που εμπεριέχονται στο πετρέλαιο είναι τα «**λιπαρά οξέα**» και τα «**ναφθενικά οξέα**». Οξυγονούχες ενώσεις μπορεί να είναι παρούσες και ως «**φαινόλες**». Χαρακτηριστικά παραδείγματα ενώσεων της κατηγορίας αυτής είναι το βαλεριανικό οξύ το οποίο αποτελεί συστατικό της βενζίνης, το στεατικό οξύ που περιέχεται στο gasoil και το 2,3 - διμεθυλο - κυκλοπεντανικό οξύ το οποίο συναντάται στην κηροζίνη.

Τα ναφθενικά οξέα είναι συνήθως μονοκυκλικά ή δικυκλικά καρβοξυλικά οξέα κυκλοαλκανίων και αποτελούν συστατικά των ναφθενικών αργών πετρελαίων. Επειδή είναι ιδιαίτερα διαβρωτικά πρέπει να αφαιρούνται από τα ακατέργαστα πετρέλαια.

Οι φαινόλες, οι οποίες προκαλούν σοβαρά προβλήματα οσμής διαμορφώνονται και ανακτώνται κατά τη διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης [4].

3.4.3. Ανόργανα άλατα

Τα ανόργανα άλατα που συναντώνται στο πετρέλαιο είναι συνήθως χλωρικά άλατα του Νατρίου, του Καλίου, του Ασβεστίου και του Μαγνησίου τα οποία είναι διαλυμένα στο νερό που συνοδεύει το αργό πετρέλαιο. Τα άλατα αυτά αποτίθενται στους σωλήνες, τους εναλλάκτες θερμότητας και σε άλλα στοιχεία εξοπλισμού στα διυλιστήρια και συντελούν στη δημιουργία οξέων που προκαλούν διάβρωση. Εάν η περιεκτικότητα του αργού πετρελαίου σε άλατα με τη μορφή κυρίως του NaCl είναι μεγαλύτερη από 1 kg / 32 lt, είναι απαραίτητη η αφαλάτωση του αργού πετρελαίου σε ειδικές μονάδες στα διυλιστήρια πριν την περαιτέρω επεξεργασία [4].

Κεφάλαιο 4. ΤΟ ΘΕΙΟ ΣΤΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ

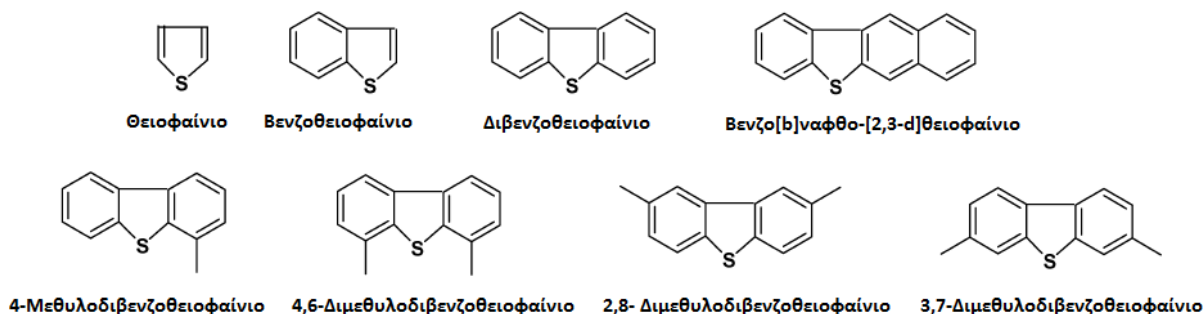
Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στην παρουσία του θείου στο πετρέλαιο. Θα παρουσιαστούν οι κυριότερες ενώσεις του θείου που συναντώνται στα πετρέλαια, καθώς και η διάκριση των πετρελαίων ανάλογα με το περιεχόμενό τους σε θείο.

4.1. Είδη Θειούχων ενώσεων στο πετρέλαιο

Όπως ήδη έχει αναφερθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο, το αργό πετρέλαιο εκτός από υδρογονάνθρακες περιέχει και ενώσεις άλλων στοιχείων όπως το οξυγόνο, το άζωτο αλλά και διάφορα μέταλλα. Το πιο σημαντικό όμως στοιχείο που περιέχει είναι το θείο καθώς αυτό εμφανίζεται σε μεγαλύτερα ποσοστά από ότι τα υπόλοιπα μέταλλα. Πιο συγκεκριμένα, τα πετρέλαια περιέχουν θείο σε ποσοστό που κυμαίνεται από 0.06 % έως 8 % [6], [9].

Το μεγαλύτερο μέρος του θείου βρίσκεται στο αργό πετρέλαιο με τη μορφή υδρόθειου (H_2S) ή στοιχειακού θείου (S). Εκτός από τη μορφή αυτή το θείο υπάρχει και με τη μορφή ενώσεων, όπως οι «αλειφατικές» και διάφορες κυκλικές ενώσεις [10]. Συγκεκριμένα:

- **Αλειφατικές ενώσεις:** α) Θειόλες ή Μερκαπτάνες, β) Σουλφίδια, γ) Δισουλφίδια, δ) Πολυσουλφίδια .
- **Κυκλικές ενώσεις:** α) Κορεσμένα κυκλικά Σουλφίδια, β) Θειοφαινικού τύπου ενώσεις: 1) Θειοφαίνια, 2) Βενζοθειοφαίνια, 3) Διβενζοθειοφαίνια, 4) Θείο – Θειοφαίνια, 5) Βενζοδιβενζοθειοφαίνια.



Σχήμα 4-1: Σχηματική αναπαράσταση θειούχων ενώσεων [9].

4.1.1. Θειόλες ή Μερκαπτάνες

Οι ενώσεις της κατηγορίας αυτής είναι ανάλογες των αλκοολών μόνο που αντί για την ομάδα του υδροξυλίου (-OH) που χαρακτηρίζει τις αλκοόλες, αυτές έχουν ως χαρακτηριστική ομάδα τη σουλφιδουδρομάδα (-SH). Ο γενικός μοριακός τους τύπος είναι R-SH όπου το R συμβολίζει μια ομάδα αλκυλίου. Αποτελούν περίπου το 0.1 - 15% κατά βάρος του συνολικού θείου στα πετρέλαια [11]. Κάποιες από τις κυριότερες ενώσεις της κατηγορίας αυτής είναι η ένωση 2-βουτανοθειόλη και η κυκλοεξανοθειόλη.

Στον Πίνακα 4-1 παρουσιάζονται κάποια παραδείγματα ενώσεων της ομάδας των θειολών.

Πίνακας 4-1: Χαρακτηριστικά παραδείγματα της κατηγορίας των θειολών.

Όνομα Ένωσης	Συντακτικός χημικός τύπος
<ul style="list-style-type: none">• 2 – βουτανοθειόλη	$\begin{array}{cccc} & \text{H} & \text{SH} & \text{H} & \text{H} \\ & & & & \\ \text{HC} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{CH} \\ & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$
<ul style="list-style-type: none">• κυκλοεξανοθειόλη	$\begin{array}{c} \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} - \text{SH} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{C} \end{array}$

4.1.2. Σουλφίδια

Τα σουλφίδια είναι ενώσεις με γενικό μοριακό τύπο $R' - S - R$. Το άτομο του θείου ενώνεται με δύο αλκύλια ή ενώνει τα άκρα μιας κορεσμένης αλυσίδας σχηματίζοντας κυκλική ένωση. Τα σουλφίδια είναι ισομερή προς τις θειόλες [4]. Αποτελούν το 50 - 80 % κατά βάρος της συνολικής ποσότητας θείου στα πετρέλαια [11]. Στον Πίνακα 4-2 παρουσιάζονται κάποια παραδείγματα ενώσεων της ομάδας των σουλφιδίων.

Πίνακας 4-2: Χαρακτηριστικές ενώσεις σουλφιδίων.

Όνομα Ένωσης	Συντακτικός χημικός τύπος
• 3 - θειοπεντάνιο	$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{S} & - & \text{C} & - \text{C} & - \text{H} \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} & \end{array}$
• θειοκυκλοεξάνιο	$\begin{array}{c} \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{S} \end{array}$

4.1.3. Δισουλφίδια

Τα δισουλφίδια αποτελούν ένα πολύ μικρό μέρος των συστατικών του πετρελαίου. Για πολλά χρόνια οι επιστήμονες πίστευαν ότι η παρουσία τους στα μέσα κλάσματα πετρελαίου είναι αποτέλεσμα της οξείδωσης των μερκαπτανών που συμβαίνει κατά την κατεργασία του αργού πετρελαίου. Όμως τα τελευταία χρόνια διαπιστώθηκε ότι τα δισουλφίδια βρίσκονται στο αργό πετρέλαιο εξαρχής ως πρωτογενή συστατικά. Ο γενικός μοριακός τους τύπος είναι $R' - S - S - R$. Οι ενώσεις αυτές αποτελούν το 7 - 15 % κατά βάρος του συνολικού θείου στο πετρέλαιο [11]. Παράδειγμα χημικής ένωσης της κατηγορίας αυτής είναι η ένωση 3,4 - διθειοεξάνιο που υπάρχει στη βενζίνη [4].

4.1.4. Ενώσεις Θειοφαινικού τύπου

Μια άλλη σημαντική κατηγορία ενώσεων του θείου στο πετρέλαιο είναι οι ενώσεις θειοφαινικού τύπου. Μερικά παραδείγματα ενώσεων της κατηγορίας αυτής δίνονται στον Πίνακα 4-3.

Πίνακας 4-3: Χαρακτηριστικά παραδείγματα ενώσεων θειοφαινικού τύπου.

Όνομα Ένωσης	Συντακτικός χημικός τύπος
<ul style="list-style-type: none">θειοφαίνιο	$\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{S} \end{array}$
<ul style="list-style-type: none">2-αιθυλο-3,4,5-τριμεθυλοθειοφαίνιο	$\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \text{C} - \text{C} \quad \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{S} \end{array}$
<ul style="list-style-type: none">βενζοθειοφαίνιο	$\begin{array}{c} \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} - \text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ // \quad \backslash \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{S} \end{array}$

Στα προϊόντα που παράγονται από τη διύλιση του αργού πετρελαίου δε συναντώνται όλες οι παραπάνω ενώσεις λόγω της επεξεργασίας που υφίστανται [12]. Τα ελαφρύτερα κλάσματα πετρελαίου περιέχουν λιγότερο θείο όμως καθώς αυξάνει η πυκνότητα, το μέσο μοριακό βάρος και η θερμοκρασία απόσταξης, αυξάνεται και η περιεκτικότητα σε θείο. Στα πιο ελαφριά κλάσματα με περιοχή βρασμού από 50 °C μέχρι 150 °C υπάρχουν σε μεγαλύτερη αναλογία οι μερκαπτάνες. Στα βαρύτερα κλάσματα με περιοχή βρασμού από 150 °C μέχρι 250 °C συναντώνται κυρίως ενώσεις θειοφαινικού τύπου καθώς και σουλφίδια ενώ στο μαζούτ βρίσκονται πολυκυκλικές ενώσεις του θείου.

Τέλος, στα πολύ βαριά κλάσματα με περιοχή βρασμού πάνω από 250 °C συναντώνται κυρίως ενώσεις του βενζοθειοφαινίου και του διβενζοθειοφαινίου καθώς και πολύπλοκες κυκλικές ενώσεις του θείου οι οποίες παρουσιάζουν μεγάλη δυσκολία στην απομάκρυνσή τους [10].

4.2. Προέλευση ενώσεων θείου στο πετρέλαιο

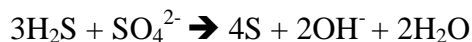
Η προέλευση των ενώσεων του θείου στο φυσικό πετρέλαιο δεν έχει ακόμη εξακριβωθεί. Πολλές θεωρίες έχουν αναπτυχθεί στους κύκλους της επιστημονικής κοινότητας που προσπαθούν να εξηγήσουν την ύπαρξη στοιχείων θείου στο πετρέλαιο.

Μια από αυτές υποστηρίζει ότι η ύπαρξη θείου στο αργό πετρέλαιο προέρχεται γενικά από την αποσύνθεση οργανικής ύλης. Με το πέρασμα του χρόνου και τη σταδιακή καθίζηση σε στρώματα το θείο διαχωρίζεται από το αργό πετρέλαιο με τη μορφή υδρόθειου το οποίο εμφανίζεται ως αέριο ενώ μερική ποσότητα θείου παραμένει και στο υγρό.

Μια άλλη θεωρία σχετικά με την προέλευση των θειούχων ενώσεων υποστηρίζει ότι καθώς το πετρέλαιο είναι εγκλωβισμένο σε υπόγεια κοιτάσματα στο εσωτερικό του φλοιού της γης, το υδρογόνο που περιέχεται σε αυτό αντιδρά με θειούχα ιόντα που βρίσκονται στο στρώμα υπεδάφους που περιβάλλει το κοίτασμα. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται με τη βοήθεια βακτηρίων που βρίσκονται στο υπέδαφος και έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή υδρόθειου σύμφωνα με τη χημική αντίδραση:



Το υδρόθειο που παράγεται αντιδρά στη συνέχεια εκ νέου με τα θειούχα άλατα και σχηματίζεται στοιχειακό θείο το οποίο παραμένει στη σύνθεση του αργού πετρελαίου, όπως συνέβη στην περίπτωση του πετρελαίου του Goldsmith στο Τέξας των Η.Π.Α.:



Επιπλέον, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και μετά από κάποιο χρονικό διάστημα το υδρόθειο μπορεί να αντιδράσει με τους υδρογονάνθρακες που περιέχονται στο αργό πετρέλαιο και να σχηματιστούν άλλες θειούχες ενώσεις [11].

4.3. Κατηγοριοποίηση πετρελαίων ανάλογα με το περιεχόμενό τους σε θείο

Τα φυσικά πετρέλαια που προέρχονται από τα κοιτάσματα διαφόρων περιοχών ανά τον κόσμο διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τη σύσταση και δεν έχουν την ίδια περιεκτικότητα σε θείο. Η διαφορετική περιεκτικότητα του κάθε πετρελαίου σε θείο καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την πολυπλοκότητα επεξεργασίας του στο διυλιστήριο. Όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του θείου στο ακατέργαστο πετρέλαιο τόσο μεγαλύτερη είναι και η ανάγκη για την ύπαρξη εγκαταστάσεων αποθείωσης και ανάκτησης θείου επαρκούς δυναμικότητας. Παράλληλα, το κόστος κατασκευής και λειτουργίας των μονάδων αυτών θα είναι και υψηλότερο.

Μια πρώτη κατηγοριοποίηση των πετρελαίων είναι αυτή που τα διαχωρίζει σε <<όξινα>> (**sour**) και <<γλυκά>> (**sweet**). Παλαιότερα ο διαχωρισμός αυτός γινόταν με βάση την οσμή τους, δηλαδή με βάση την περιεκτικότητά τους σε υδρόθειο. Πιο συγκεκριμένα ως όξινα χαρακτηρίζονταν τα πετρέλαια που περιείχαν υδρόθειο σε ποσότητες μεγαλύτερες από $1 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{S} / 270 \text{ m}^3$ αργού πετρελαίου ανεξάρτητα από την περιεκτικότητά τους σε θείο. Πλέον, ο διαχωρισμός σε όξινα και γλυκά πετρέλαια γίνεται λαμβάνοντας υπόψη μόνο την περιεκτικότητα σε θείο [4]. Αν και δεν υπάρχει σαφής διαχωριστική γραμμή, ως όξινα χαρακτηρίζονται συνήθως εκείνα τα πετρέλαια που περιέχουν θείο σε ποσοστό μεγαλύτερο ή ίσο του 0.5 %, ενώ ως γλυκά εκείνα των οποίων η περιεκτικότητα σε θείο είναι χαμηλότερη από 0.5 % [13].

Τα γλυκά πετρέλαια είναι πιο εύκολο να υποστούν επεξεργασία και να μεταφερθούν από ότι τα όξινα πετρέλαια. Επειδή το θείο είναι ιδιαίτερα διαβρωτικό, τα γλυκά πετρέλαια προκαλούν λιγότερες φθορές στον εξοπλισμό των διυλιστηρίων με αποτέλεσμα μικρότερα κόστη συντήρησης και αποκατάστασης μακροχρόνια. Αντίθετα, τα όξινα πετρέλαια απαιτούν γενικά εντονότερη επεξεργασία και αναβαθμισμένες εγκαταστάσεις. Για όλους αυτούς τους λόγους γίνεται σαφές ότι τα πετρέλαια με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο είναι γενικά πιο επιθυμητά αλλά και πιο ακριβά αφού κοστίζουν 15 δολάρια περισσότερο ανά βαρέλι σε σχέση με τα όξινα [13].

Τα γλυκά πετρέλαια υπάρχουν σε κοιτάσματα περιοχών όπως το δυτικό Τέξας και η Βόρεια Ντακότα στις Η.Π.Α, η Βόρεια Θάλασσα στην Ευρώπη, η Βόρεια Αφρική, η Αυστραλία και η Ινδονησία. Τα όξινα πετρέλαια συναντώνται σε περιοχές όπως ο Κόλπος του Μεξικού, η Νότια Αμερική και ο Καναδάς [13].

Υπάρχει και μια δεύτερη κατηγοριοποίηση των ακατέργαστων πετρελαίων ως προς το περιεχόμενο σε θείο η οποία δε χρησιμοποιείται συχνά. Πιο συγκεκριμένα, πετρέλαια με περιεχόμενο 1.0–1.5 % κατά βάρος σε θείο χαρακτηρίζονται ως «μέσου θείου», ενώ εκείνα που περιέχουν πάνω από 1.5 % κατά βάρος θείο ως πετρέλαια «υψηλού θείου».

Στον Πίνακα 4-4 παρατίθεται το περιεχόμενο σε θείο των αργών πετρελαίων των πιο σπουδαίων πετρελαιοπαραγωγικών χωρών σήμερα.

Πίνακας 4-4: Περιεχόμενο σε θείο των πετρελαίων ανά χώρα προέλευσης.

ΧΩΡΑ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ	ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΣΕ ΘΕΙΟ (% w / w)
Ηνωμένα Αραβικά Εμιράτα	0.51 - 1.00
<i>Αλγερία</i>	0.08 - 0.50
<i>Αυστραλία</i>	0.07 - 0.50
Καναδάς	0.09 - 3.00
Κολομβία	0.06 - 2.00
<i>Αίγυπτος</i>	0.51 - 2.00
<i>Γαλλία</i>	2.00 - 3.00
<i>Γκαμπόν</i>	0.08 - 1.00
<i>Γερμανία</i>	0.50 - 1.00
Ινδονησία	0.10 - 0.50
Ιράν	1.01 - 4.00
Ιράκ	1.01 - 2.00
Ισραήλ	1.01 - 2.00
Ιαπωνία	0.08 - 1.00
Λιβύη	0.07 - 2.00
Μεξικό	0.08 - 6.00
Ολλανδία	0.50 - 1.00
Νιγηρία	0.06 - 0.50
Περού	0.06 - 0.50
Κατάρ	1.01 - 3.00
Τρινιντάντ και Τομπάγκο	0.50 - 3.00
Βενεζουέλα	0.06 - 6.00
Η.Π.Α	0.07 - 6.00

Κεφάλαιο 5. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ

Η αποθείωση του αργού πετρελαίου είναι απαραίτητη και αναγκαία διαδικασία για πολλούς λόγους. Οι θειούχες ενώσεις είναι εξαιρετικά διαβρωτικές και μπορούν να προκαλέσουν φθορά στον εξοπλισμό του διυλιστηρίου (μονάδες επεξεργασίας, σωληνώσεις, εναλλάκτες θερμότητας, εγκαταστάσεις αποθήκευσης) αλλά και απενεργοποίηση καταλυτών, η λεγόμενη και ως <<δηλητηρίαση καταλύτη>> [9], [10].

Έχει παρατηρηθεί ότι κατά τη θέρμανση προϊόντων που παρουσιάζουν υψηλή περιεκτικότητα σε θείο σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 150 °C εμφανίζονται σοβαρά προβλήματα διάβρωσης σε κράματα Χαλκού. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 210 °C διαβρώνεται ακόμη και ο χάλυβας. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται εξαιρετικά υψηλό κόστος συντήρησης και λειτουργίας μονάδων στο διυλιστήριο πράγμα ανεπιθύμητο για τις μεγάλες πετρελαϊκές εταιρείες. Επιπλέον, οι θειούχες ενώσεις προκαλούν δυσάρεστη οσμή τόσο στο πετρέλαιο όσο και στα προϊόντα του υποβαθμίζοντας με αυτόν τον τρόπο την ποιότητά τους. Επειδή ένα μεγάλο μέρος των ενώσεων αυτών καταλήγει στα τελικά προϊόντα (βενζίνη, πετρέλαιο ντίζελ) προκαλείται διάβρωση των κινητήριων μηχανών οχημάτων [12].

Τέλος, εξαιτίας της καύσης που υφίσταται το θείο σε μηχανές εσωτερικής καύσης σχηματίζονται οξείδια όπως το διοξείδιο (SO_2) και το τριοξείδιο του θείου (SO_3), τα οποία συμβάλλουν στη ρύπανση της ατμόσφαιρας προκαλώντας σοβαρές επιπτώσεις στο φυσικό περιβάλλον και την υγεία του ανθρώπου.

5.1. Επιπτώσεις του θείου στο περιβάλλον

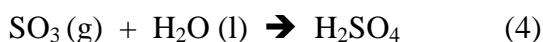
Το διοξείδιο του θείου μαζί με τα αιωρούμενα σωματίδια προκαλούν το φαινόμενο της αιθαλομίχλης (*SMOG*). Η αιθαλομίχλη εμφανίζεται όταν συνυπάρχουν στην ατμόσφαιρα οξείδια του θείου, αιωρούμενα σωματίδια και σχετικά υψηλή υγρασία.

Κύριο χαρακτηριστικό της αιθαλομίχλης αποτελεί η μέτρια ως κακή ορατότητα [9], [14].



Εικόνα 5-1: Βιομηχανική Αιθαλομίχλη [15].

Το διοξείδιο του θείου απορροφάται από τα στόματα των φύλλων των δέντρων με αποτέλεσμα την πρόκληση ζημιών σε δάση και καλλιέργειες. Η μεγαλύτερη όμως επίπτωση είναι η δημιουργία της «**όξινης βροχής**». Η όξινη βροχή προκαλείται ως εξής: Αρχικά το στοιχειακό θείο οξειδώνεται (αντίδραση με το οξυγόνο) κατά την καύση του πετρελαίου στις μηχανές εσωτερικής καύσης και παράγεται διοξείδιο του θείου. Στη συνέχεια, το εκπεμπόμενο διοξείδιο του θείου μετασχηματίζεται σε θειικό οξύ. Ο μηχανισμός των αντιδράσεων είναι ο ακόλουθος:



Η οξείδωση του SO_2 προς SO_3 μπορεί να πραγματοποιηθεί άμεσα ακόμη και με το ίδιο το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα με την παρουσία Σιδήρου και Μαγγανίου στα σταγονίδια που συνθέτουν τα νέφη [9]. Ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι:



Η όξινη βροχή έχει σοβαρές επιπτώσεις στα φυσικά οικοσυστήματα σκοτώνοντας άμεσα ή έμμεσα διάφορες μορφές ζωής, αλλά και στα οικιστικά οικοσυστήματα προκαλώντας φθορές σε κτίρια και ιστορικά μνημεία.

Συγκεκριμένα, η όξινη βροχή προκαλεί την ελάττωση του pH στο νερό των ποταμών και των λιμνών με αποτέλεσμα την καταστροφή του πλαγκτόν και της υδάτινης χλωρίδας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της βιοποικιλότητας των οικοσυστημάτων. Όταν το pH πέσει σε τιμές μικρότερες του τρία υπάρχει πιθανότητα να απελευθερωθούν διάφορα τοξικά μέταλλα, όπως αλουμίνιο και υδράργυρος από ιζήματα και εδάφη γειτονικά στο νερό [9], [14].

Η όξινη βροχή προκαλεί ακόμη την αποψίλωση των δασών εμποδίζοντας την ανάπτυξη φυτών και δένδρων. Οι λεπτές ρίζες των δέντρων καταστρέφονται από το χαμηλό pH και επομένως η μεταφορά των θρεπτικών στοιχείων από τις ρίζες στο υπόλοιπο φυτό πραγματοποιείται με δυσκολία.

Το έδαφος επίσης βλάπτεται σοβαρά. Πολλοί οργανισμοί, κυρίως βακτήρια του εδάφους δεν μπορούν να αντέξουν σε τόσο χαμηλό pH και εξοντώνονται [16].



Εικόνα 5-2: Αποψίλωση δέντρων λόγω όξινης βροχής [17].

Πέρα από τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, η όξινη βροχή προκαλεί διάβρωση των μεταλλικών επιφανειών αυτοκινήτων και φθορά μαρμάρινων κτιρίων. Ιστορικά μνημεία μεγάλης πολιτιστικής αξίας τα οποία είναι κατασκευασμένα από μάρμαρο μπορούν να υποστούν βαρύτερες φθορές όταν βρίσκονται εκτεθειμένα στο εξωτερικό περιβάλλον [14]. Το μάρμαρο μετατρέπεται σε γύψο σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:





Εικόνα 5-3: Γυψοποίηση αγαλμάτων λόγω όξινης βροχής [14].

5.2. Επιπτώσεις του θείου στην υγεία του ανθρώπου

Η βραχυχρόνια έκθεση του ανθρώπου στο διοξείδιο του θείου μπορεί να προκαλέσει συστολή των αναπνευστικών αγγείων και μειωμένη λειτουργία των πνευμόνων η οποία συνοδεύεται από δύσπνοια, έντονο βήχα, πόνο στο στήθος, ερεθισμό στα μάτια και τη μύτη και λαχάνιασμα. Τα συμπτώματα αυτά επιδεινώνονται σε περίπτωση που το άτομο παρουσιάζει ευαισθησία στο αναπνευστικό σύστημα, όπως για παράδειγμα συμβαίνει με τους ανθρώπους που έχουν άσθμα. Σύμφωνα με μελέτες μια έκθεση διάρκειας πέντε με δέκα λεπτά σε περιοχές με υψηλή συγκέντρωση διοξειδίου του θείου μπορούν να προκαλέσουν ασθματικά επεισόδια [9], [16].

Η μακροχρόνια έκθεση μπορεί να προκαλέσει στένωση τραχείας, βρογχίτιδα και διάφορες λοιμώξεις του αναπνευστικού. Επίσης, σχετίζεται με επιδείνωση υπαρχόντων καρδιαγγειακών παθήσεων ακόμη και με διάφορες μορφές καρκίνου. Το διοξείδιο του θείου αντιδρά με τα μικροσωματίδια που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα, όπως αυτά που εκπέμπονται από τους κινητήρες ντίζελ και σχηματίζονται όξινα θειούχα σωματίδια. Τα σωματίδια αυτά εισέρχονται βαθύτερα στους πνεύμονες με ακόμα πιο δυσμενείς επιπτώσεις για την υγεία. Άτομα που ανήκουν σε ευπαθείς ομάδες όπως οι ηλικιωμένοι και τα μικρά παιδιά είναι ιδιαίτερα ευπαθή στην έκθεση σε αυξημένα επίπεδα διοξειδίου του θείου [18].

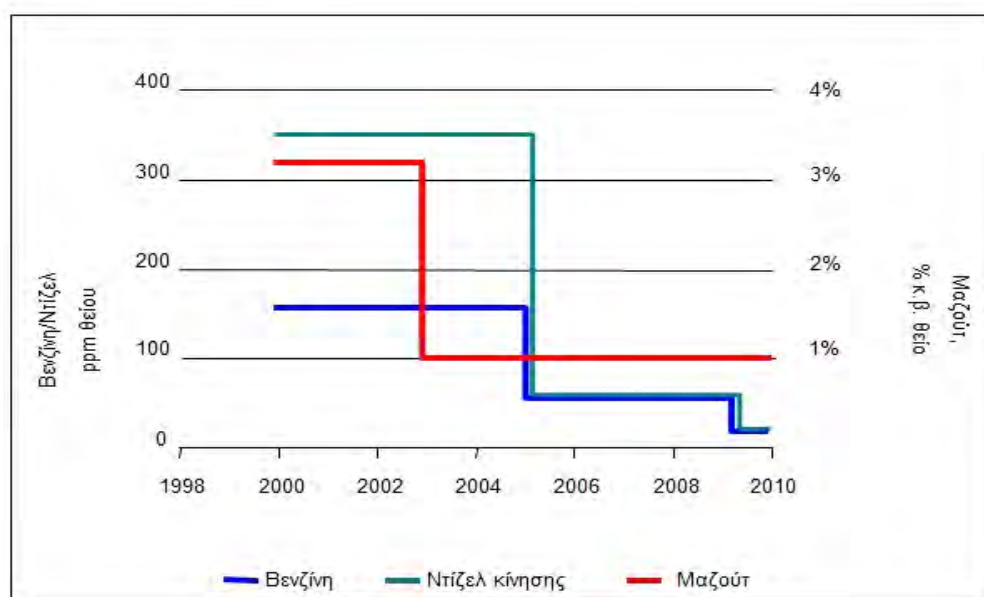
5.3. Προδιαγραφές και ισχύουσα νομοθεσία για την περιεκτικότητα καυσίμων σε θείο

Λαμβάνοντας υπόψη τις σοβαρές επιπτώσεις που προκαλεί το θείο και τα παράγωγά του στο περιβάλλον και τον άνθρωπο γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η περιεκτικότητά του στα καύσιμα πρέπει να είναι η ελάχιστη δυνατή ακόμη και μηδενική αν αυτό είναι εφικτό. Με αυτόν τον τρόπο θα περιοριστούν σε μεγάλο βαθμό οι εκπομπές των οξειδίων του θείου (SO_x) και οι συνέπειες από αυτά. Η Ευρωπαϊκή Ένωση θέτει πολύ αυστηρούς περιορισμούς που εφαρμόζονται μέσω νόμων από όλα τα κράτη μέλη της. Με το πέρασμα των χρόνων και την εξέλιξη της υπάρχουσας τεχνολογίας αποθείωσης τα όρια αυτά γίνονται όλο και πιο αυστηρά.

Όσον αφορά το πετρέλαιο κίνησης, η ανώτατη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα σε θείο είναι 10 ppm σήμερα (πρακτικά μηδέν) [9], [19]. Η μείωση ωστόσο αυτή επήλθε σταδιακά. Ενδεικτικά, το όριο ήταν 2000 ppm το 1993 (Euro 1), 500 ppm το 1996 (Euro 2), 350 ppm το 2000 (Euro 3) και 50 ppm το 2005 (Euro 4). Το ίδιο όριο για το πετρέλαιο θέρμανσης ανέρχεται στα 1000 ppm [20].

Για τη βενζίνη το ανώτατο όριο σήμερα είναι 10 ppm. Το 1996 ήταν 1000 ppm, το 2000 ήταν 150 ppm, ενώ το 2005 ήταν 50 ppm [9].

Για την κηροζίνη το ανώτατο όριο είναι 500 ppm [6]. Τέλος, όσον αφορά το μαζούτ (καύσιμο για πλοία), σύμφωνα με ειδική διάταξη που είχε θεσπιστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση, όλα τα κράτη – μέλη είναι υποχρεωμένα να εξασφαλίσουν ότι στα χωρικά τους ύδατα δε χρησιμοποιούνται καύσιμα πλοίων με κατά μάζα περιεκτικότητα σε θείο άνω του 3.5 %. Από την 1^η Ιανουαρίου 2020 το ποσοστό αυτό θα πρέπει να μειωθεί στο 0.5 % [21]. Στο Σχήμα 5-1 παριστάνεται το όριο σε θείο τριών καυσίμων (βενζίνη, πετρέλαιο ντίζελ και μαζούτ) την περίοδο 1998 - 2010.



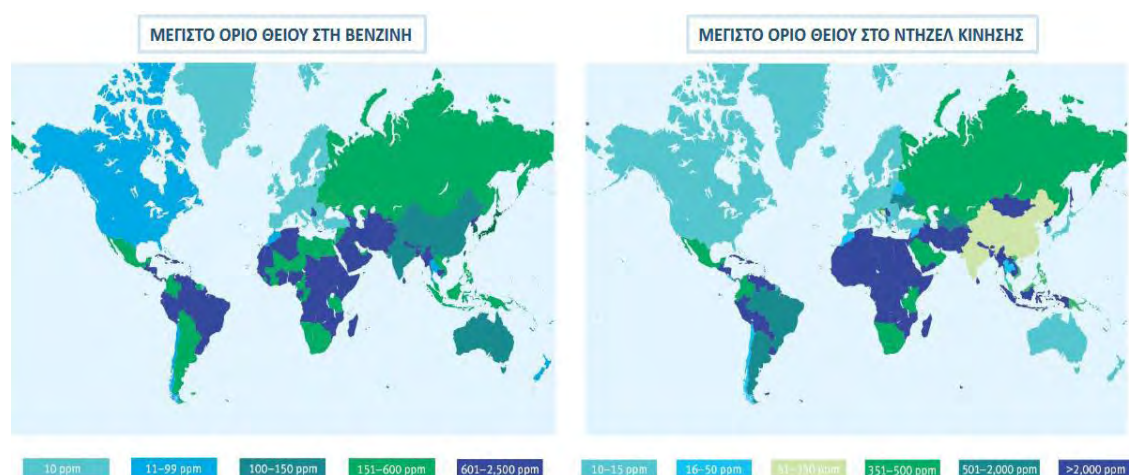
Σχήμα 5-1: Συγκέντρωση θείου στα καύσιμα την περίοδο 1998 - 2010 [9].

Εκτός από τους περιορισμούς που θέτει η Ευρωπαϊκή Ένωση και άλλες χώρες έχουν θεσπίσει νόμους για τον περιορισμό του θείου στα καύσιμα. Στην Αφρική διάφορες χώρες όπως η Κένυα και το Μαρόκο έχουν θεσπίσει νόμους σύμφωνα με τους οποίους το όριο του θείου στα καύσιμα δεν επιτρέπεται να ξεπερνάει τα 50 ppm, ενώ μέχρι το 2020 αναμένεται να περιοριστεί στα 10 ppm.

Στην Κίνα, όπου η αέρια ρύπανση αποτελεί σοβαρό πρόβλημα η περιεκτικότητα των καυσίμων σε θείο έχει περιοριστεί σήμερα στα 10 ppm. Την περίοδο 2014 – 2017 το όριο ήταν 50 ppm ενώ πιο πριν ήταν 150 ppm. Στην Ινδία το όριο του θείου περιορίστηκε στα 50 ppm (1 Απριλίου 2010) από τα 350 ppm που ήταν προηγουμένως.

Ο Καναδάς με νόμο μείωσε το περιεχόμενο σε θείο στα 15 ppm (31 Μαΐου 2006) από 500 ppm που ήταν πρωτότερα. Στις Η.Π.Α επίσης το ανώτατο όριο του θείου στα καύσιμα είναι 15 ppm ενώ σύντομα αναμένεται να μειωθεί ακόμη περισσότερο.

Τέλος, όσον αφορά τις χώρες της Νότιας Αμερικής υπάρχει και εκεί αυστηρή νομοθεσία για τα όρια του θείου στα καύσιμα. Πιο συγκεκριμένα, στην Αργεντινή υπάρχουν τρία είδη πετρελαίου (Grade 1, Grade 2, Grade 3) τα οποία έχουν διαφορετική χρήση. Αρχικά τα όρια ήταν 3000 ppm για το Grade 1, 1500 – 2500 ppm για το Grade 2 και 500 ppm για το Grade 3. Μετά την τελευταία μείωση τον Ιούνιο του 2016 τα όρια αυτά έγιναν 1000 ppm, 30 ppm και 10 ppm αντίστοιχα. Στη Χιλή, ήδη από το 2011 το όριο έπεσε στα 50 ppm, ενώ ειδικά για την πρωτεύουσα το Σαντιάγο η περιεκτικότητα των καυσίμων σε θείο πρέπει να είναι μικρότερη των 15 ppm. Στην Κολομβία από την 1^η Ιανουαρίου 2013 μέχρι και σήμερα η ανώτερη περιεκτικότητα σε θείο για τα καύσιμα μεταφοράς είναι τα 50 ppm [20]. Στο Σχήμα 5-2 παριστάνονται τα όρια του θείου στα καύσιμα παγκοσμίως (βενζίνη και πετρέλαιο ντίζελ).



Σχήμα 5-2: Μέγιστα όρια θείου σε βενζίνη και πετρέλαιο ντίζελ παγκοσμίως [9].

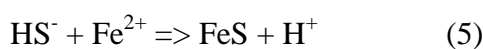
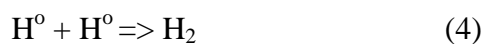
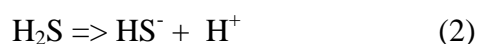
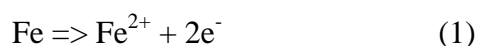
5.4. Επιπτώσεις του θείου στα μηχανολογικά στοιχεία των διυλιστηρίων

Εκτός από τις καταστροφικές συνέπειες στο περιβάλλον και τον άνθρωπο το θείο μπορεί να έχει δυσμενείς επιπτώσεις και για τα μεταλλικά στοιχεία του διυλιστηρίου με τα οποία έρχεται σε επαφή. Σε ένα διυλιστήριο, λόγω της φύσης των διεργασιών που πραγματοποιούνται στις διάφορες μονάδες και του είδους των χημικών ουσιών που επεξεργάζονται σε αυτές παρατηρούνται πολύ συχνά φαινόμενα διάβρωσης του μηχανολογικού εξοπλισμού. Υπάρχουν πολλά είδη διάβρωσης, ωστόσο η πιο συχνή και σοβαρή μορφή είναι η διάβρωση που προκαλείται από την παρουσία ενώσεων θείου και ειδικά του ιδιαίτερου όξινου υδρόθειου H_2S στα ρεύματα τροφοδοσίας.

Η διάβρωση που οφείλεται στις ενώσεις του θείου χαρακτηρίζεται ως <<Σουλφιδίωση>> [22]. Συνήθως, το φαινόμενο αυτό αναπτύσσεται σε θερμοκρασίες μεταξύ $230\text{ }^{\circ}C$ και $540\text{ }^{\circ}C$ και αφορά την αλληλεπίδραση ενώσεων του θείου με στοιχεία που είναι κατασκευασμένα από χάλυβα, όπως για παράδειγμα οι σωληνώσεις [23].

5.4.1. Μηχανισμός διάβρωσης

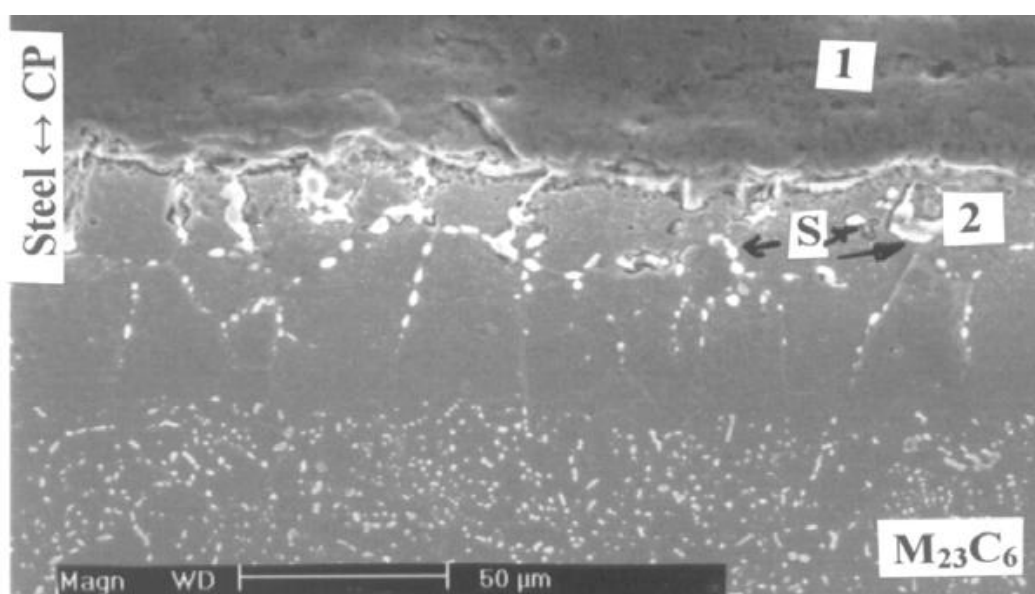
Αν και το φαινόμενο της διάβρωσης από το θείο αποτελεί αντικείμενο συνεχούς έρευνας τα τελευταία χρόνια, εντούτοις ο ακριβής μηχανισμός με τον οποίο πραγματοποιείται δεν έχει προσδιοριστεί ακόμη [23]. Γενικά είναι αποδεκτό ότι ο σίδηρος (Fe) του χάλυβα αντιδρά εύκολα με το θείο ή το υδρόθειο και σχηματίζονται σουλφίδια του σιδήρου (FeS ή Fe_xS_y). Ο πλήρης και αναλυτικός μηχανισμός των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται είναι ο εξής:



Ο σίδηρος σχηματίζει ηλεκτροχημικά κατιόν (1) και το υδρόθειο σχηματίζει ανιόν το οποίο αποτελείται από ένα άτομο υδρογόνο και ένα άτομο θείου. Επίσης, σχηματίζεται και κατιόν υδρογόνου (2). Το κατιόν υδρογόνου αντιδρά με τα παραγόμενα ηλεκτρόνια και παράγονται επιπλέον άτομα υδρογόνου (3), ενώ το κατιόν σιδήρου αντιδρά με το ανιόν υδρόθειου και σχηματίζονται σουλφίδια του σιδήρου (5).

Τα σουλφίδια αυτά εναποτίθενται στην επιφάνεια του μετάλλου σχηματίζοντας ένα λεπτό στρώμα - φιλμ το οποίο αναπτύσσεται όλο και πιο βαθιά καθώς το μέταλλο εκτίθεται σε θείο. Αυτό το στρώμα λειτουργεί ως προστατευτικό και επιβραδύνει το ρυθμό διάβρωσης του μετάλλου [23].

Οι πιο συχνές περιπτώσεις διάβρωσης στο διυλιστήριο αφορούν στοιχεία εξοπλισμού φούρνων και θερμοαντήρων, σωληνώσεις και εξαρτήματα, αλλά και εναλλάκτες θερμότητας, συμπιεστές, αντλίες, δοχεία και αντιδραστήρες [23]. Ειδικά στη μονάδα υδρογονοαποθείωσης όπου έχουμε παραγωγή και μεταφορά υδρόθειου και υδρογόνου, τα φαινόμενα διάβρωσης είναι συχνά και πολλές φορές μπορούν να οδηγήσουν σε αστοχίες και καταστροφές μεταλλικών στοιχείων.



Εικόνα 5-4: Σουλφίδια του σιδήρου στην επιφάνεια σωλήνα από χάλυβα 9Cr - 1Mo όπως απεικονίζονται με σάρωση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου [24].

5.4.2. Παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό διάβρωσης

Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό διάβρωσης σε ένα διυλιστήριο. Σε αυτούς περιλαμβάνονται η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιούνται οι διάφορες διεργασίες, ο τύπος και η ποσότητα των θειούχων ενώσεων στα ρεύματα διεργασίας, η παρουσία επιπλέον χημικών ενώσεων ή ουσιών που συμβάλλουν στη διάβρωση καθώς και το υλικό κατασκευής των στοιχείων εξοπλισμού [23].

α) Θερμοκρασία

Ο πιο σημαντικός παράγοντας που καθορίζει το ρυθμό διάβρωσης στο διυλιστήριο είναι η θερμοκρασία. Σε θερμοκρασίες μέχρι και 260 °C ακόμα και για τους απλούς ανθρακούχους χάλυβες παρατηρούνται σχετικά χαμηλοί ρυθμοί διάβρωσης. Εξαιρέση αποτελεί η περίπτωση κατά την οποία στοιχεία του θείου συνυπάρχουν με άλλες διαβρωτικές ουσίες στο πετρέλαιο όπως τα ναφθενικά οξέα [22].

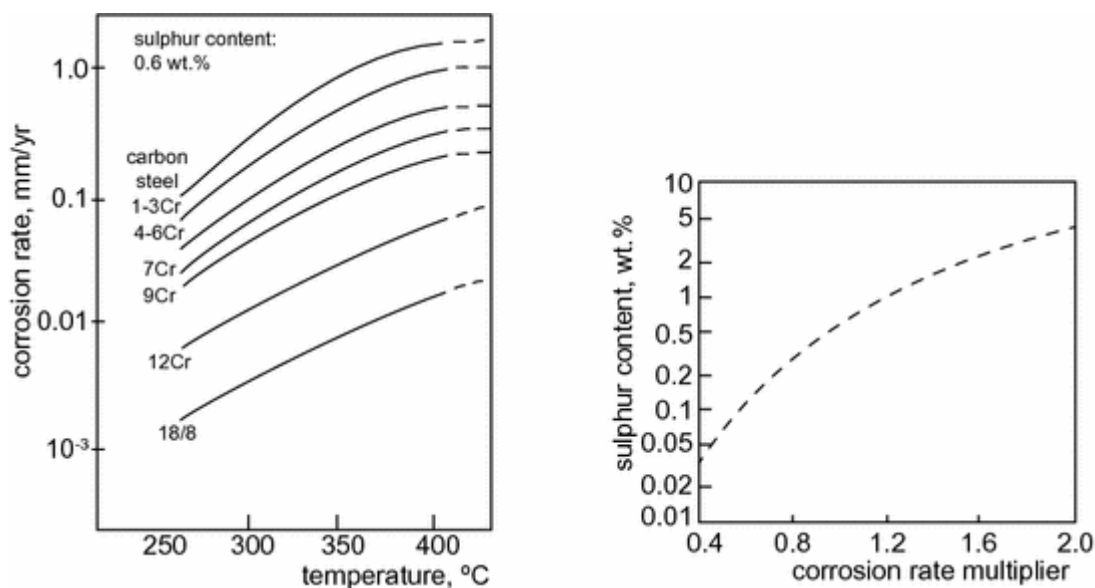
Με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και ο ρυθμός διάβρωσης, ο οποίος μπορεί να γίνει ορατός σε διάφορα εξαρτήματα. Οι μεγαλύτεροι ρυθμοί διάβρωσης προκαλούνται συνήθως από αέρια ρεύματα. Αν η θερμοκρασία γίνει αρκετά υψηλή κοντά στους 500 °C όπως συμβαίνει στην περίπτωση της καταλυτικής πυρόλυσης, τότε εκτός από το σχηματισμό σουλφιδίων μετάλλου στην επιφάνεια, το θείο μπορεί να εισχωρήσει και στο εσωτερικό του μετάλλου σχηματίζοντας εσωτερικά σουλφίδια. Το φαινόμενο αυτό πραγματοποιείται κυρίως μέσα από τα όρια κόκκων του μετάλλου και έχει ως αποτέλεσμα να καταστρέφεται η μικροδομή του [23].

Η θερμοκρασία καθορίζει το είδος υλικού που θα χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή του εξοπλισμού. Γενικά με την αύξηση της θερμοκρασίας οι ρυθμοί διάβρωσης αυξάνονται για όλα σχεδόν τα υλικά κατασκευής. Παρόλα αυτά, όταν η θερμοκρασία ξεπεράσει κάποιο όριο συνήθως τους 430 °C παρατηρείται μείωση του ρυθμού διάβρωσης. Αυτό οφείλεται κυρίως στο σχηματισμό κοκ το οποίο λειτουργεί ως προστατευτικό στρώμα ενάντια στη σουλφιδίωση [23].

β) Φύση και ποσότητα θειούχων ενώσεων στο πετρέλαιο

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει το ρυθμό διάβρωσης είναι το είδος και η ποσότητα των θειούχων ενώσεων που εμπεριέχονται στην τροφοδοσία. Το θείο γίνεται δυσμενές για το χάλυβα όταν περιέχεται σε ποσοστά μεγαλύτερα του 0.4 %. Για τη διάβρωση στα διυλιστήρια ευθύνονται κυρίως τα όξινα πετρέλαια, δηλαδή αυτά που περιέχουν θείο σε ποσοστά μεγαλύτερα του 0.5% [23].

Όλες οι ενώσεις του θείου δεν προκαλούν διάβρωση στον ίδιο βαθμό. Θειούχες ενώσεις με μικρότερα μόρια τείνουν γενικά να είναι περισσότερο διαβρωτικές. Για παράδειγμα, οι ενώσεις θειοφαινικού τύπου και οι σουλφόνες προκαλούν ελάχιστη διάβρωση. Αντίθετα, οι μερκαπτάνες, το υδρόθειο, το στοιχειακό θείο και τα οξειδία του θείου είναι ιδιαίτερα διαβρωτικά και μπορούν να προκαλέσουν καταστροφές του εξοπλισμού [23], [25].



Σχήμα 5-3: Ρυθμοί διάβρωσης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και το περιεχόμενο της τροφοδοσίας σε θείο [24].

γ) Παρουσία επιπλέον χημικών ουσιών

Η διαβρωτική δράση των ενώσεων του θείου ενισχύεται πολλές φορές από την παρουσία επιπλέον ενώσεων που είναι επίσης διαβρωτικές. Σε ένα διυλιστήριο τα ρεύματα διεργασίας συνήθως περιέχουν και άλλα στοιχεία εκτός από θειούχες ενώσεις. Τα στοιχεία αυτά είτε προκαλούν προβλήματα διάβρωσης από μόνα τους είτε σε συνεργατική δράση με το θείο κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Οι κυριότερες ουσίες της κατηγορίας αυτής είναι τα ναφθενικά οξέα, το υδρογόνο, το οξυγόνο, οι αλκυλαμίνες και το υδροσουλφίδιο του αμμωνίου.

- **Ναφθενικά οξέα**

Τα ναφθενικά οξέα είναι μια κατηγορία οξέων που περιλαμβάνει καρβοξυλικά οξέα κυκλοπεντανίου και κυκλοεξανίου τα οποία βρίσκονται στα περισσότερα είδη αργών πετρελαίων σε ποικίλες ποσότητες [26]. Ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε ναφθενικά οξέα τα πετρέλαια χαρακτηρίζονται από τον αριθμό **TAN (Total Acid Number)** ως χαμηλού ή ψηλού αριθμού TAN. Ο αριθμός αυτός αναφέρεται στην ποσότητα σε mg της βασικής ουσίας υδροξειδίου του Καλίου (KOH) που απαιτείται για να εξουδετερώσει το ναφθενικό οξύ που περιέχεται σε ένα gr πετρελαίου [27].

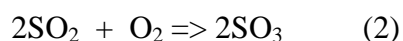
Η διάβρωση που προκαλείται από τα ναφθενικά οξέα αναφέρεται ως <<*Napthenic Acid Corrosion*>> ή πιο απλά ως **NAC**. Η διάβρωση αυτή παρατηρείται σε θερμοκρασίες 200 °C με 400 °C, μεγιστοποιείται περίπου στους 370 °C και είναι σημαντική για αριθμούς TAN μεγαλύτερους από 0.5 [23]. Η ταυτόχρονη παρουσία στοιχείων του θείου και ναφθενικών οξέων στο πετρέλαιο επιταχύνει τους ρυθμούς διάβρωσης στις κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας. Το ναφθενικό οξύ αντιδρά με το σίδηρο του χάλυβα σχηματίζοντας ναφθένια του σιδήρου τα οποία αντιδρούν στη συνέχεια με το θείο και παράγονται επιπλέον σουλφίδια του σιδήρου. Τα σουλφίδια αυτά προσκολλώνται στην επιφάνεια του μετάλλου με τη μορφή λεπτού στρώματος. Με αυτόν τον τρόπο ενισχύεται η διάβρωση. Ο μηχανισμός αντιδράσεων για ένα τυχαίο οξύ, έστω (RCOOH) είναι ο εξής: [23]



Η διάβρωση εξαιτίας των ναφθενικών οξέων στα στοιχεία εξοπλισμού γίνεται ορατή από την ύπαρξη λεπτού επιφανειακού στρώματος στην επιφάνεια του μετάλλου [25]. Εκτός από τη διάβρωση, τα ναφθενικά οξέα προκαλούν και άλλα προβλήματα στο διυλιστήριο όπως το σχηματισμό σταθερών γαλακτωμάτων που προκαλούν ρύπανση καθώς και την εμφάνιση χλωριδίων που δεν αποσπώνται εύκολα [25].

- **Οξυγόνο**

Σε πολλές περιπτώσεις η διάβρωση μπορεί να προέλθει από την ταυτόχρονη ύπαρξη στοιχείων θείου και οξυγόνου. Το είδος της διάβρωσης αυτής αναφέρεται συχνά ως <<*Hot corrosion*>> [23]. Το θείο αντιδρά με το οξυγόνο σχηματίζοντας οξειδία του θείου, τα οποία είναι ιδιαίτερα διαβρωτικά για τους χάλυβες και άλλα κράματα. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται συνήθως σε στοιχεία εξοπλισμού όπου πραγματοποιείται καύση σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο μηχανισμός οξειδωσης του θείου είναι ο εξής:



Σε περίπτωση που υπάρχει και μικροποσότητα υδρατμών είναι πιθανή η αντίδραση των οξειδίων του θείου προς σχηματισμό θειικού οξέος το οποίο είναι επίσης ιδιαίτερα καυστικό:



Η ύπαρξη οξειδίων του θείου στα ρεύματα τροφοδοσίας σε συνδυασμό με την πιθανή παρουσία βαναδίου στο πετρέλαιο μπορεί ακόμη να καταστρέψει το προστατευτικό στρώμα οξειδίων στην επιφάνεια του μετάλλου επιταχύνοντας την τοπική διάβρωση. Το φαινόμενο της διάβρωσης λόγω οξυγόνου παρατηρείται στα διυλιστήρια συνήθως στις σωληνώσεις των φούρνων όπου πραγματοποιείται θέρμανση με απευθείας καύση [23].

- **Υδρογόνο**

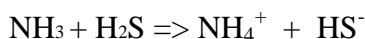
Η παρουσία υδρογόνου στα ρεύματα διεργασίας επιδεινώνει τη διάβρωση λόγω θείου. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με δύο τρόπους. Η μια εξήγηση είναι ότι η παρουσία υδρογόνου αποτρέπει το σχηματισμό του προστατευτικού ως προς τη διάβρωση κοκ στις υψηλές θερμοκρασίες. Ο άλλος λόγος είναι ότι η επιπλέον ποσότητα υδρογόνου αντιδρά με το θείο και σχηματίζεται υδρόθειο σε μεγαλύτερες ποσότητες ενισχύοντας την ήδη υπάρχουσα διάβρωση [23]. Επίσης, άτομα υδρογόνου μπορούν να αντιδράσουν με τυχόν καρβίδια του μετάλλου όπως το σεμεντίτη (Fe_3C) του χάλυβα, ακόμη και με τον ίδιο τον άνθρακα (εξανθράκωση). Με αυτόν τον τρόπο ο χάλυβας χάνει τις καλές μηχανικές ιδιότητες όπως αντοχή και σκληρότητα.

Αυτή η επίθεση από υδρογόνο (<<**Hydrogen Attack**>>) στον εξοπλισμό πραγματοποιείται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και εντοπίζεται κυρίως στις μονάδες υδρογονοαποθείωσης και καταλυτικής αναμόρφωσης [25].

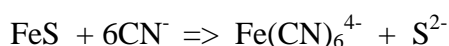
- **Αλκυλαμίνες, δισουλφίδιο του αμμωνίου και ιόντα κυανίου**

Ένα άλλο είδος διάβρωσης που έχει παρατηρηθεί από την παρουσία θείου κυρίως στις μονάδες επεξεργασίας με αμίνες είναι η διάβρωση από θερμικώς σταθερά άλατα αμμωνίας όπως το δισουλφίδιο του αμμωνίου (NH₄)HS [22]. Οι αμίνες είναι ενώσεις που χρησιμοποιούνται σε υδατικά διαλύματα για την απορρόφηση υδρόθειου και διοξειδίου του άνθρακα από αέρια ρεύματα στη μονάδα υδρογνοαποθείωσης αλλά και σε άλλες μονάδες. Οι αμίνες από τη φύση τους δεν είναι διαβρωτικές προς το χάλυβα, ωστόσο μετά από μεγάλους χρόνους χρήσης σε υψηλές θερμοκρασίες (> 150 °C) υποβαθμίζονται και μαζί με το υδρόθειο μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα διάβρωσης στη στήλη αμίνης [25], [28].

Τα κυριότερα προβλήματα διάβρωσης εμφανίζονται σε σημεία όπου το υδρόθειο συνυπάρχει με το διάλυμα αμίνης, όπως ο πυθμένας της στήλης απορρόφησης, οι αναβραστήρες και οι σωληνώσεις των εναλλακτών θερμότητας. Αν μάλιστα στα αέρια ρεύματα υπάρχουν και ποσότητες αμμωνίας (NH₃) μαζί με υδροκυάνιο (HCN) τότε ο βαθμός διάβρωσης αυξάνεται. Η αμμωνία και το υδροκυάνιο ανιχνεύονται σε ρεύματα διεργασίας όπως αυτό που προέρχεται από τη μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης ή παράγονται στις διεργασίες υδρογόνωσης. Τα αέρια αυτά απορροφώνται από τα υδατικά διαλύματα αλκυλαμινών μαζί με το υδρόθειο και καταλήγουν στον πυθμένα της στήλης αμίνης και ακολούθως στη στήλη αναγέννησης αμίνης. Η αμμωνία αντιδρά με το υδρόθειο προς σχηματισμό αλάτων (NH₄)HS σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση [29]:



Τα άλατα αυτά επικάθονται στις μεταλλικές επιφάνειες προκαλώντας προβλήματα διάβρωσης. Παράλληλα, αυξάνονται οι συγκεντρώσεις των HCN και H₂S στη στήλη αναγέννησης αμίνης επιταχύνοντας το ρυθμό διάβρωσης. Ακόμη λόγω της παρουσίας υδροκυανίου παράγονται ιόντα κυανίου (CN⁻) τα οποία καταστρέφουν το προστατευτικό στρώμα FeS στην επιφάνεια του μετάλλου συμβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο στην επιπλέον διάβρωση του εξοπλισμού σύμφωνα με την αντίδραση [29]:



δ) Επίδραση ταχύτητας και είδους ροής ρευμάτων καθώς και παρουσίας ατμού

Οι ταχύτητες ροής των ρευμάτων διεργασίας και η τυρβώδης ροή αποτελούν επίσης σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν τη διάβρωση. Ταχύτητες ροής μεγαλύτερες από 60 m/s επιταχύνουν τη διάβρωση. Επίσης, έχει διαπιστωθεί πως και οι πολύ μικρές ταχύτητες ροής προκαλούν προβλήματα, καθώς περισσότερο υδρόθειο μπορεί να συγκεντρωθεί σε συγκεκριμένες περιοχές σωλήνων προκαλώντας προβλήματα διάβρωσης.

Η παρουσία ατμού επίσης επιδεινώνει τη διάβρωση. Έχει αναφερθεί ότι οι ρυθμοί διάβρωσης από το θείο είναι 6 φορές μεγαλύτεροι όταν η μεταλλική επιφάνεια εκτίθεται σε αέριο από ότι υγρό ρεύμα τροφοδοσίας [23].

ε)Είδος υλικού κατασκευής μηχανολογικού εξοπλισμού - Επιλογή του κατάλληλου υλικού ανά περίπτωση και διεργασία

Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει το ρυθμό διάβρωσης είναι το υλικό κατασκευής του εξοπλισμού. Προκειμένου να γίνει η επιλογή του κατάλληλου υλικού για την κάθε μονάδα πρέπει να ληφθούν υπόψη στο μηχανολογικό σχεδιασμό πολλοί παράγοντες, όπως η θερμοκρασία και η πίεση κάτω από την οποία πραγματοποιείται η εκάστοτε διεργασία, το είδος της τροφοδοσίας των ρευμάτων, η ύπαρξη ενώσεων που μπορούν να προκαλέσουν διάβρωση κάτω από αυτές τις συνθήκες καθώς και το κόστος των υλικών.

Παλαιότερα, τα στοιχεία του εξοπλισμού των διυλιστηρίων κατασκευάζονταν αποκλειστικά από ανθρακούχο χάλυβα (carbon steel). Πρόκειται για κράμα σιδήρου - άνθρακα το οποίο παρουσιάζει καλή μηχανική αντοχή και αποτελούσε την καλύτερη δυνατή επιλογή λόγω κόστους και μηχανικών ιδιοτήτων. Με τον καιρό διαπιστώθηκε πως ο απλός χάλυβας δεν παρουσίαζε υψηλή αντίσταση στη διάβρωση από χημικές ενώσεις και ιδιαίτερα ενώσεις του θείου καθώς εμφανίστηκαν πολλές αστοχίες σε εξαρτήματα μονάδων ακόμη και καταστροφές. Το γεγονός αυτό οδήγησε στην αναζήτηση και δοκιμή νέων κραμάτων τα οποία θα εμφάνιζαν μεγαλύτερη αντίσταση στη διάβρωση.

Τα κύρια υλικά από τα οποία κατασκευάζονται σήμερα οι μονάδες στα διυλιστήρια είναι χάλυβες ενισχυμένοι με στοιχεία όπως Χρώμιο (Cr), Μολυβδαίνιο (Mo), Νικέλιο (Ni), Πυρίτιο (Si), Φώσφορος (P), Μαγγάνιο (Mn), Χαλκός (Cu) και Βανάδιο (V).

Στον Πίνακα 5-1 παρατίθενται τα πιο συνηθισμένα υλικά κατασκευής εξοπλισμού σε διεργασίες στις οποίες εμπλέκεται το θείο:

Πίνακας 5-1: Συνήθη υλικά κατασκευής εξοπλισμού στα διυλιστήρια και χημική σύσταση.

ΥΛΙΚΟ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ	ΤΥΠΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ (% w/w)
405SS	Fe, 13Cr, 1Mn, 1Si, 0.2Al, 0.08C, 0.04 P, 0.03S
304SS	Fe, 18Cr, 8Ni, 1Si, 2Mn, 0.08C, 0.045P, 0.03S
5Cr0.5Mo (σωληνώσεις)	Fe, 0.15C, 4-6Cr, 0.45-0.65Mo, 0.3-0.6Mn, 0.5Si, 0.025S, 0.025P
9Cr1Mo (σωληνώσεις)	Fe, 0.08-0.12C, 8-9.5Cr, 0.85-1.05Mo, 0.3-0.6Mn, 0.2 - 0.5Si, 0.18-0.25V, 0.01S, 0.02P
12Cr410SS	Fe, 0.15C, 11.5-13Cr, 1.00Mn, 0.04P, 0.03S, 1.00Si
316LSS (σωληνώσεις)	Fe, 0.03C, 16 - 18Cr, 10 - 14Ni, 2-3Mo, 2Mn, 1Si, 0.03S, 0.045P
317SS (σωληνώσεις)	Fe, 0.08C, 18-20Cr, 11-15Ni, 3-4Mo, 2Mn, 1Si, 0.03S, 0.045P

Υπάρχουν πολλά είδη κραμάτων του χάλυβα με διαφορετική περιεκτικότητα σε Χρώμιο (2.25Cr, 5Cr, 9Cr, 12Cr, 18Cr, 20Cr), σε Μολυβδαίνιο (0.1Mo, 0.5Mo, 1Mo, 2.5Mo, 3.5Mo) και σε Νικέλιο (0.4Ni, 15Ni, 18Ni). Τα στοιχεία αυτά ενισχύουν την αντίσταση του χάλυβα ενάντια στη σουλφιδίωση με το σχηματισμό ενός επιπλέον προστατευτικού φιλμ σουλφιδίων στην επιφάνεια του μετάλλου. Ενδεικτικά, το Χρώμιο δημιουργεί ένα εσωτερικό στρώμα σουλφιδίων στην επιφάνεια του μετάλλου όταν αντιδρά με το θείο (FeCr_2S_4), το οποίο είναι πιο ανθεκτικό στη διάβρωση από το εξωτερικό στρώμα σουλφιδίων του σιδήρου (FeS). Το πυρίτιο μπορεί να ενισχύσει επίσης την αντίσταση του χάλυβα στη διάβρωση συμβάλλοντας στη δημιουργία ενός πιο σταθερού στρώματος σουλφιδίων αρκεί να περιέχεται σε ποσοστό μεγαλύτερο από 0.1 % [23].

Γενικά, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα των χαλύβων σε Χρώμιο, Μολυβδαίνιο και Νικέλιο τόσο αυξάνεται και η αντίστασή τους στη διάβρωση. Οι απλοί ανθρακούχοι χάλυβες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διεργασίες σε χαμηλές θερμοκρασίες μέχρι τους 260 °C και για τροφοδοσίες με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο. Για θερμοκρασίες από 329 °C μέχρι 343 °C μπορούν να χρησιμοποιηθούν χάλυβες με 5% Cr, ενώ μέχρι τους 400 °C μπορούν να χρησιμοποιηθούν χάλυβες με 9% Cr. Για υψηλότερες θερμοκρασίες προτιμώνται κράματα χάλυβα με 12 % και 18 % Cr ενισχυμένα με άλλα στοιχεία όπως το Νικέλιο. Ένα παράδειγμα είναι ο ωστενιτικός ανοξείδωτος χάλυβας 304SS, ο οποίος παρουσιάζει εξαιρετική αντίσταση σε υψηλές θερμοκρασίες ακόμη και σε μακροχρόνια χρήση [58]. Αξίζει να σημειωθεί πως για θέματα ασφάλειας δεν χρησιμοποιούνται συνήθως χάλυβες με περιεκτικότητα σε Χρώμιο μικρότερη από 5% ως υλικά κατασκευής εξοπλισμού [23], [24], [25], [28], [30].

Σε διεργασίες όπου υπάρχουν και ποσότητες υδρογόνου εκτός από στοιχεία θείου ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες κοντά στους 260 °C πρέπει να χρησιμοποιείται ο ανοξείδωτος χάλυβας 304SS (π.χ. μονάδα υδρογονοαποθείωσης), όπως και στις διεργασίες όπου παρευρίσκονται υδατικά διαλύματα αμινών (π.χ. στήλη αμίνης) [31].

Τέλος, αν υπάρχει αξιόλογη ποσότητα ναφθениκών οξέων στο πετρέλαιο είναι απαραίτητη η χρήση ανοξείδωτου χάλυβα τύπου 316LSS και 317SS ενισχυμένου με Μολυβδαίνιο [32].



Εικόνα 5-5: Χάλυβας τύπου 316SS [33].

5.5. Επιπτώσεις του θείου στους καταλύτες

Οι καταλύτες έχουν κομβικό ρόλο στις διεργασίες διύλισης καθώς πολλές από αυτές πραγματοποιούνται μόνο καταλυτικά. Ενδεικτικά, διεργασίες αναμόρφωσης, πολυμερισμού, καταλυτικής πυρόλυσης και υδρογονοαποθείωσης πραγματοποιούνται σε μονάδες στις οποίες είναι απαραίτητη η χρήση καταλυτών [34].

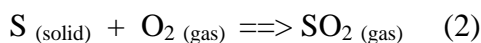
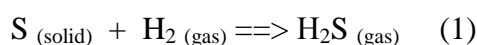
Ο καταλύτης είναι ένα υλικό το οποίο προωθεί την πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων επιταχύνοντας το ρυθμό με τον οποίο οι αντιδράσεις φτάνουν σε ισορροπία. Παρέχει μια επιφάνεια (ενεργή επιφάνεια) στην οποία προσκολλώνται τα αντιδρώντα και στη συνέχεια πραγματοποιείται η χημική αντίδραση. Τα παραγόμενα προϊόντα της αντίδρασης αποσπώνται από την επιφάνεια και οδηγούνται στα διάφορα ρεύματα. Συνήθως, η κατάλυση που πραγματοποιείται στις μονάδες των διυλιστηρίων είναι ετερογενής, δηλαδή ο καταλύτης και οι αντιδρώντες ουσίες είναι σε διαφορετική φάση. Προκειμένου να εξασφαλιστεί επαρκής επιφάνεια για τη διασπορά των ουσιών οι καταλύτες που επιλέγονται σήμερα αποτελούνται από μεγάλο αριθμό πόρων (πορώδη υλικά).

Η παρουσία ενώσεων του θείου στο πετρέλαιο οδηγεί σε δηλητηρίαση και απενεργοποίηση των καταλυτών που χρησιμοποιούνται στα διυλιστήρια σε πολλές μονάδες όπως στη μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης [34].

Η δηλητηρίαση των καταλυτών από το θείο είναι εξαιρετικά επιζήμια για το χρόνο ζωής του καταλύτη και τα κόστη που σχετίζονται με αναγέννηση και αντικατάστασή του είναι αρκετά υψηλά. Τα άτομα θείου προσκολλώνται στην ενεργή επιφάνεια των καταλυτών και σχηματίζουν ισχυρούς χημικούς δεσμούς με τα μέταλλα μετάβασης από τα οποία αποτελούνται συνήθως οι καταλύτες. Με αυτόν τον τρόπο γεμίζουν χώρους στην ενεργή επιφάνεια του καταλύτη προκαλώντας αλλαγές στη μικροδομή του ενώ ενδέχεται να αλλάξουν και κάποιες ιδιότητες του. Επίσης, μειώνεται η πρόσβαση του ενός αντιδρώντος με το άλλο με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η χημική αντίδραση μεταξύ τους. Η λύση είναι η εύρεση και η χρήση στη βιομηχανία καταλυτών οι οποίοι θα είναι όσο το δυνατόν λιγότερο ευαίσθητοι στη δηλητηρίαση από το θείο [34].

Σε βιομηχανικές εφαρμογές είναι συχνή η χρήση καταλυτών που συνδυάζουν δύο μέταλλα. Τα διμεταλλικά συστήματα παρουσιάζουν υψηλή απόδοση. Αυτό μπορεί να οφείλεται στις ηλεκτρονιακές διαταραχές που δημιουργούνται από τους δεσμούς μετάλλου - μετάλλου ή να είναι συνέπεια των αλλαγών στον αριθμό των ενεργών χώρων στην επιφάνεια. Ένα διμεταλλικό σύστημα (π.χ. Pd/Rh, Pd/Ni) μπορεί να έχει καλή καταλυτική δραστηριότητα και να είναι λιγότερο ευαίσθητο στην παρουσία θειούχων ενώσεων από ότι το απλό Pd [35].

Εφόσον οι περισσότεροι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία είναι ακριβοί υπάρχει η ανάγκη για αναγέννησή τους. Ένας τρόπος να απομακρυνθεί το θείο από την επιφάνεια του καταλύτη είναι μέσω αντίδρασης με καθαρό υδρογόνο ή καθαρό οξυγόνο σε υψηλές θερμοκρασίες:



Αν και σε μερικές περιπτώσεις η μέθοδος αυτή είναι αρκετά χρήσιμη, εντούτοις έχει και κάποια σοβαρά μειονεκτήματα καθώς το υδρογόνο μπορεί να έχει αρνητική επίδραση στο υποστήριγμα οξειδίου και το οξυγόνο μπορεί να προκαλέσει οξειδωση του μεταλλικού στοιχείου [35].

5.6. Μέθοδοι ελέγχου της διάβρωσης από το θείο

Η διάβρωση λόγω ύπαρξης στοιχείων του θείου στο πετρέλαιο αποτελεί ακόμη και σήμερα σοβαρό πρόβλημα για τον εξοπλισμό των διυλιστηρίων. Συχνά παρατηρούνται φθορές λόγω διάβρωσης σε εξαρτήματα και σωληνώσεις ενώ δεν είναι λίγες οι φορές που έχουν σημειωθεί σοβαρά ατυχήματα λόγω αστοχίας υλικών και απελευθέρωσης εύφλεκτων ουσιών που προκάλεσαν έκρηξη [25], [28]. Τα φαινόμενα αυτά είναι εξαιρετικά επιζήμια για τη λειτουργία του διυλιστηρίου και συνεπάγονται αυξημένα κόστη που σχετίζονται με νεκρούς χρόνους λειτουργίας και με αντικατάσταση του κατεστραμμένου εξοπλισμού. Κρίνεται επομένως απαραίτητη η ανάπτυξη στρατηγικής για τον έλεγχο και την παρακολούθηση της διάβρωσης καθώς και ο περιορισμός της σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο βαθμό.



Εικόνα 5-6: Διάβρωση εναλλάκτη θερμότητας στο διυλιστήριο [36].

Προς το παρόν τα διυλιστήρια δε διαθέτουν μια καθορισμένη στρατηγική αντιμετώπισης της διάβρωσης [22]. Ωστόσο, υπάρχουν πολλοί τρόποι και αρκετά διαθέσιμα εργαλεία προκειμένου να γίνει δυνατός ο έλεγχος του φαινομένου. Το πιο βασικό είναι η επιλογή και χρήση κατάλληλων κραμάτων του χάλυβα ενισχυμένου με στοιχεία όπως το Χρώμιο που παρουσιάζουν εξαιρετική αντίσταση στη σουλφιδίωση [23]. Επίσης, η παρακολούθηση του φαινομένου από τον υπολογιστή μέσω ειδικών λογισμικών που έχουν αναπτυχθεί (π.χ. το **Damage Plus software** της εταιρείας *The equity engineering group, Inc.*) έχει καταστήσει δυνατή την πρόγνωση και τη μέτρηση του ρυθμού υποβάθμισης των στοιχείων εξοπλισμού λόγω διάβρωσης. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά μπορεί να καθοριστεί ποιά εξαρτήματα θα χρειαστούν αντικατάσταση στην επόμενη προγραμματισμένη συντήρηση [23].

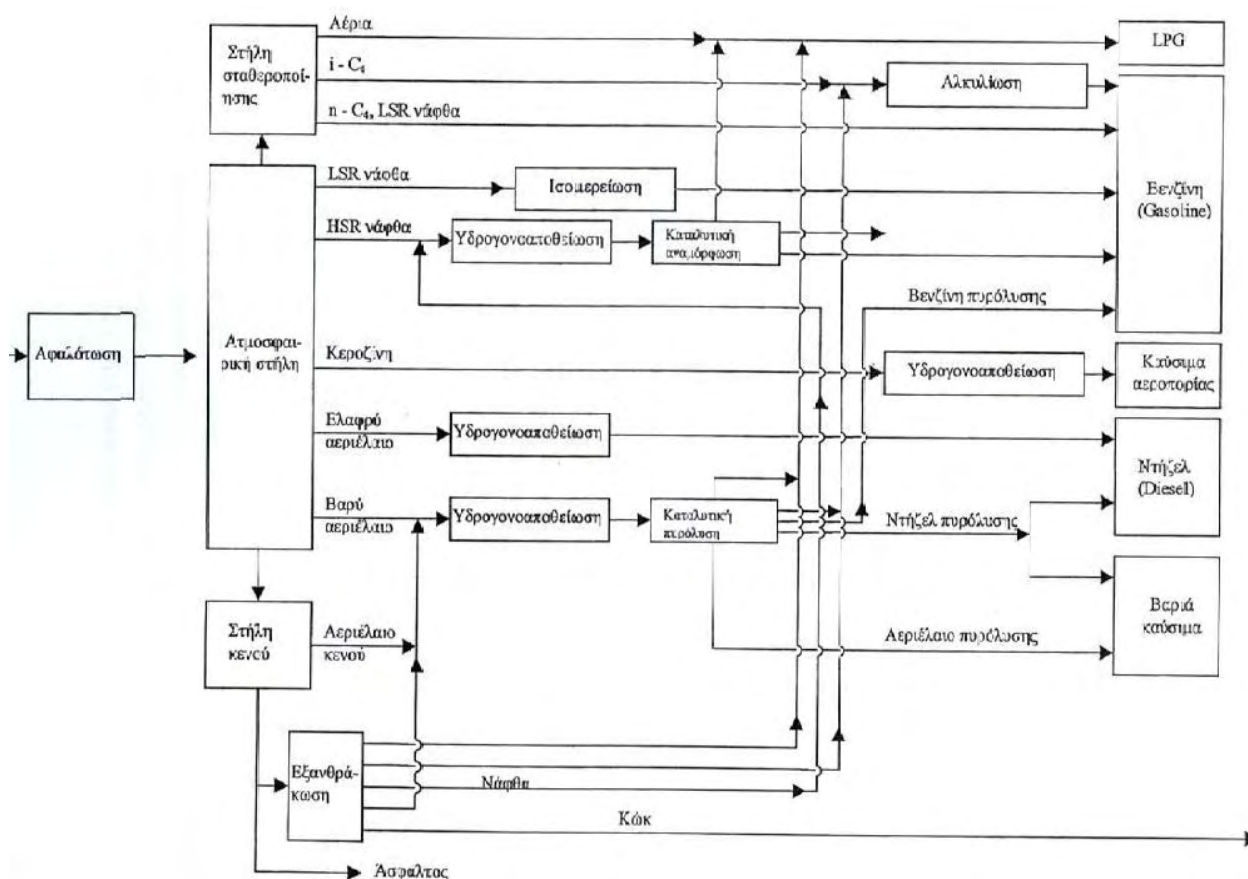
Ακόμη, μπορούν να γίνουν μετρήσεις πάχους εξαρτημάτων με τη βοήθεια υπερήχου και ακτινογραφιών αλλά και οπτικές επιθεωρήσεις κατά τη διακοπή λειτουργίας των μονάδων για συντήρηση.

Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η ανάπτυξη στρατηγικής για τον έλεγχο της διάβρωσης δεν αποσκοπεί στο να επιτευχθεί μηδενικός ρυθμός διάβρωσης καθώς κάτι τέτοιο είναι πρακτικά αδύνατο. Ακόμη και τα πιο ανθεκτικά κράματα μετά από μακροχρόνια χρήση σε ακραίες συνθήκες υφίστανται διάβρωση. Αντίθετα, αποσκοπεί στην καθιέρωση ορίων λειτουργίας προκειμένου να εξασφαλιστούν αποδεκτοί ρυθμοί διάβρωσης που θα επιτρέψουν την αξιόπιστη και ασφαλή λειτουργία των μονάδων [25], [28].

Κεφάλαιο 6 . ΥΔΡΟΓΟΝΟΑΠΟΘΕΙΩΣΗ

Όπως ειπώθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο το θείο αποτελεί ένα ανεπιθύμητο στοιχείο στο πετρέλαιο και για αυτό το λόγο πρέπει να αφαιρείται. Οι διεργασίες για την απομάκρυνση στοιχείων του θείου από τα πετρέλαια πραγματοποιούνται σε ειδικές μονάδες μέσα στα διυλιστήρια. Η κύρια μέθοδος αποθείωσης που εφαρμόζεται σήμερα είναι η υδρογονοαποθείωση.

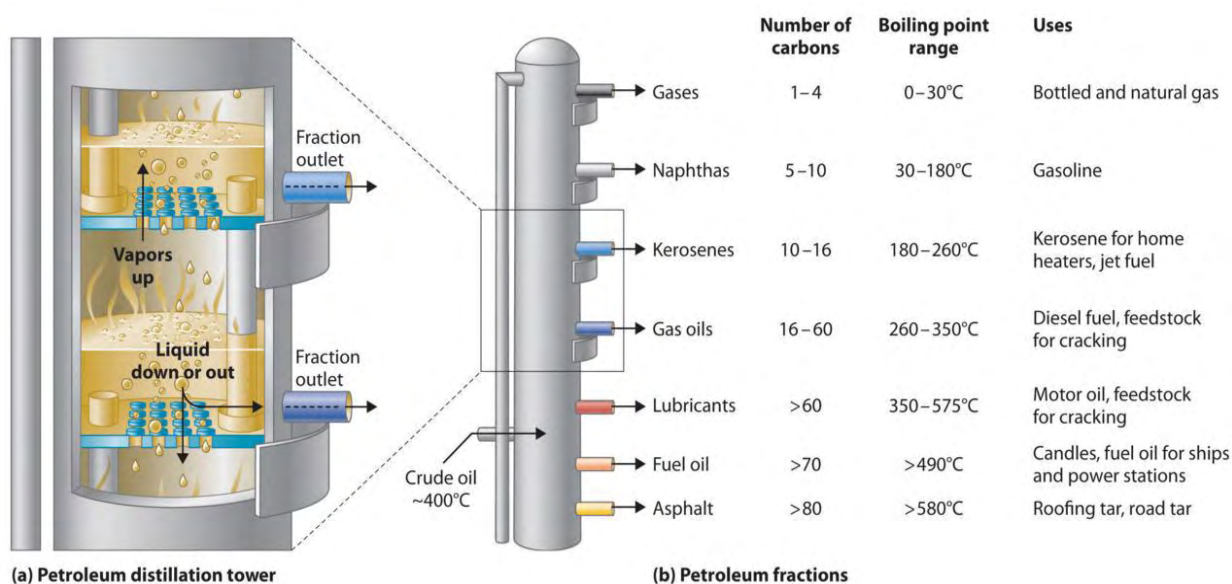
Το αργό πετρέλαιο περνά αρχικά από άλλες μονάδες του διυλιστηρίου όπου υφίσταται μια πρώτη επεξεργασία και στη συνέχεια καταλήγει στις μονάδες υδρογονοαποθείωσης όπου και αποθειώνεται. Ακολούθως, το αποθειωμένο καύσιμο υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία σε άλλες μονάδες προκειμένου να παραχθούν τα τελικά προϊόντα με τις επιθυμητές ιδιότητες. Στο Σχήμα 6-1 απεικονίζονται οι κύριες διεργασίες σε ένα διυλιστήριο.



Σχήμα 6-1: Ροή διεργασιών σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο [7].

Αρχικά, το αργό πετρέλαιο υφίσταται μια πρώτη επεξεργασία που περιλαμβάνει αφαλάτωση, αφυδάτωση καθώς και απομάκρυνση άμμου και λάσπης. Στη συνέχεια οδηγείται στη στήλη κλασματικής απόσταξης όπου υφίσταται διύλιση. Η στήλη αυτή έχει δίσκους ή πληρωτικό υλικό στο εσωτερικό της με τη βοήθεια των οποίων το αργό πετρέλαιο διαχωρίζεται σε κλάσματα ανάλογα με την περιοχή βρασμού.

Πριν από την απόσταξη το πετρέλαιο προθερμαίνεται σε ένα θερμαντήρα μέχρι τους 370 °C ώστε να σχηματιστούν δύο φάσεις διαχωρισμού, μια υγρή και μια αέρια. Η τροφοδοσία της στήλης αποτελείται και από τις δύο φάσεις και πραγματοποιείται συνήθως σε ενδιάμεσο σημείο. Οι ατμοί που φεύγουν από κάθε στάδιο είναι πλουσιότεροι σε πτητικότερα συστατικά, ενώ το υγρό πλουσιότερο σε βαρύτερα συστατικά σε σχέση με το ρεύμα τροφοδοσίας [5]. Στο Σχήμα 6-2 παριστάνεται η διεργασία της κλασματικής απόσταξης και τα προϊόντα που παράγονται από αυτήν.



Σχήμα 6-2: Προϊόντα κλασματικής απόσταξης και θερμοκρασίες ζέσεώς τους [37].

Το κορυφαίο κλάσμα απόσταξης είναι ελαφρά αέρια με μικρό αριθμό ατόμων άνθρακα όπως το μεθάνιο, το προπάνιο και το βουτάνιο τα οποία συνήθως χρησιμοποιούνται ως καύσιμα στο διυλιστήριο. Ακολουθούν η νάφθα η οποία με περαιτέρω κατεργασία δίνει ως τελικό προϊόν τη βενζίνη, η κηροζίνη που αποτελεί καύσιμο αεριωθούμενων τζετ, το αερίελλαιο (gasoil), διάφορα λιπαντικά και τέλος το μαζούτ που χρησιμοποιείται ως καύσιμο για τα πλοία και η πίσσα η οποία λέγεται και υπόλειμμα (residue). Τα κλάσματα αφαιρούνται πλευρικά από διάφορα σημεία της στήλης.

Στα περισσότερα διυλιστήρια το κλάσμα πυθμένα της ατμοσφαιρικής στήλης εισέρχεται και σε μια δεύτερη στήλη η οποία λειτουργεί σε πολύ χαμηλή πίεση, περίπου 0.03 με 0.05 atm, δηλαδή πρακτικά υπό κενό. Στη στήλη αυτή υφίσταται εκ νέου απόσταξη για το διαχωρισμό του αερίλαιου από την πίσσα. Η συγκεκριμένη διεργασία εφαρμόζεται επειδή ο θερμικός διαχωρισμός των βαρέων κλασμάτων σε ατμοσφαιρική πίεση απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες που οδηγούν σε πυροδιάσπαση των ενώσεων αυτών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα απώλειες υδρογονανθράκων, υποβάθμιση προϊόντων και ρύπανση του εξοπλισμού λόγω του κοκ που σχηματίζεται. Τόσο η κλασματική απόσταξη όσο και η απόσταξη στο κενό αποτελούν φυσικές διεργασίες διαχωρισμού [4], [7].

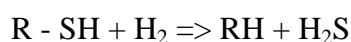
Εκτός από τις φυσικές διεργασίες σε ένα διυλιστήριο υπάρχουν και πολλές χημικές διεργασίες. Οι πιο σημαντικές διεργασίες χημικής μετατροπής είναι η ισομερίωση, η αναμόρφωση και η αλκυλίωση. Στην ισομερίωση πραγματοποιείται αναβάθμιση της ελαφριάς νάφθας μέσω της μετατροπής των παραφινών ευθείας αλυσίδας σε παραφίνες διακλαδισμένης αλυσίδας με υψηλότερο αριθμό οκτανίου. Στην αναμόρφωση οι ναφθενικοί και οι παραφινικοί υδρογονάνθρακες μετατρέπονται σε αρωματικούς με τη βοήθεια αντιδράσεων κυκλοποίησης και αφυδρογόνωσης παρουσία υδρογόνου. Με την αλκυλίωση παράγεται προϊόν υψηλού αριθμού οκτανίου από ελαφρά προϊόντα χαμηλής αξίας όπως το βουτάνιο κάτω από ιδιαίτερα όξινες συνθήκες.

Άλλες χημικές διεργασίες οι οποίες χαρακτηρίζονται και ως πυρολυτικές είναι η θερμική πυρόλυση (**Thermal cracking**) και η καταλυτική πυρόλυση (**Fluid Catalytic Cracking**). Στη θερμική πυρόλυση το προϊόν πυθμένα από τη στήλη απόσταξης θερμαίνεται στους 450 °C με 500 °C και σε υψηλή πίεση. Η θέρμανσή του έχει ως αποτέλεσμα τη διάσπαση των μεγάλων μορίων του σε μικρότερα μόρια, τα οποία έχουν σημεία ζέσεως στην περιοχή της βενζίνης και του ντίζελ. Η καταλυτική πυρόλυση (FCC) είναι μεταγενέστερη της θερμικής πυρόλυσης. Μέσω της διεργασίας αυτής βαριά κλάσματα μικρής σχετικά αξίας διασπώνται καταλυτικά σε ελαφριά κλάσματα μεγαλύτερης αξίας και παράγεται βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου [4], [5], [12].

6.1. Γενικά για την υδρογονοαποθείωση

Όπως υποδηλώνει και το όνομα, η υδρογονοαποθείωση ή αλλιώς υδρογονοκατεργασία είναι μια χημική διεργασία η οποία εφαρμόζεται για την απομάκρυνση στοιχείων θείου από το πετρέλαιο. Πραγματοποιείται καταλυτικά μέσω αντίδρασης με υδρογόνο σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση. Στις μονάδες υδρογονοαποθείωσης, εκτός από το θείο απομακρύνονται παράλληλα και άλλα μέταλλα όπως το άζωτο.

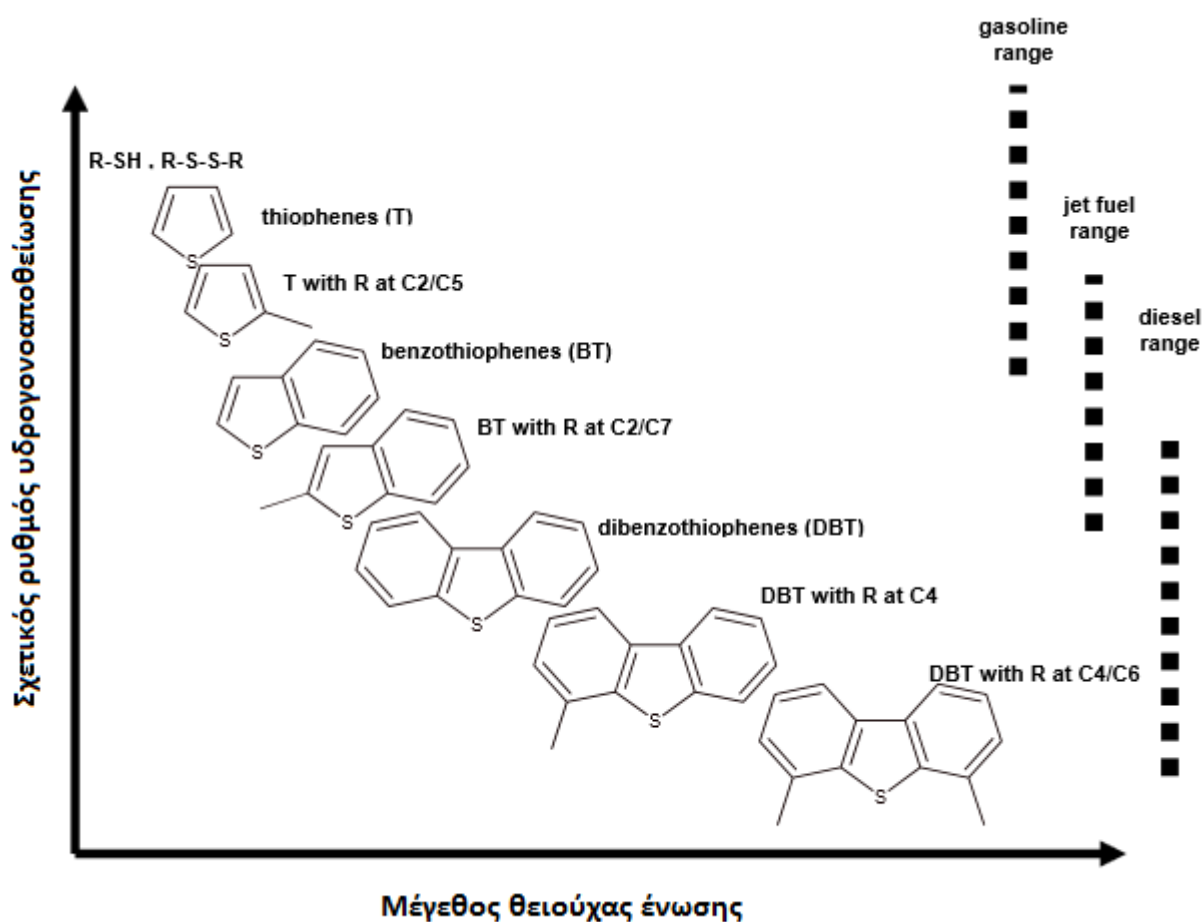
Η γενική χημική αντίδραση υδρογονοαποθείωσης στην απλούστερή της μορφή είναι η εξής:



Οι υδρογονάνθρακες που περιέχουν και ενώσεις θείου αντιδρούν με υδρογόνο παρουσία καταλύτη προς σχηματισμό υδρόθειου και οργανικών ενώσεων απαλλαγμένων από θείο [38].

6.2. Κύριες αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης

Όλες οι ενώσεις του θείου στο πετρέλαιο δεν υφίστανται υδρογονοαποθείωση με την ίδια ευκολία. Όσο μικρότερη είναι η περιεκτικότητα σε θείο τόσο πιο δύσκολη γίνεται και η αποθείωση. Ακόμη, όσο πιο μεγάλη και ογκώδης είναι μια ένωση του θείου τόσο δυσκολεύει και η απομάκρυνσή της [6]. Οι θειόλες, τα σουλφίδια και τα δι σουλφίδια απομακρύνονται πιο εύκολα με υδρογονοαποθείωση σε σχέση με τις κυκλικές ενώσεις βενζοθειοφαινίων και διβενζοθειοφαινίων όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6-3.



Σχήμα 6-3: Σχέση μεταξύ μεγέθους θειούχας ένωσης και ευκολίας στην αποθείωση [39].

Στη συνέχεια, το απαλλαγμένο από θείο ρεύμα εμπλουτίζεται ακόμη περισσότερο με υδρογόνο, ανακυκλώνεται και επαναχρησιμοποιείται. Οποιαδήποτε περίσσεια αερίου από το δοχείο διαχωρισμού αερίου ενώνεται με το όξινο αέριο που προέρχεται από τη στήλη απόσταξης. Η υγρή φάση από το δοχείο διαχωρισμού οδηγείται σε μια στήλη απόσταξης, όπου και υφίσταται κλασματική απόσταξη. Το προϊόν πυθμένα είναι το τελικό αποθειωμένο υγρό προϊόν από τη μονάδα υδρογονοαποθείωσης. Το όξινο αέριο (προϊόν κορυφής του πύργου απόσταξης) περιέχει μικρή ποσότητα υδρόθειου, μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο και ίσως λίγο βουτάνιο. Αυτό το όξινο αέριο στέλνεται στην κεντρική μονάδα επεξεργασίας με αμίνη του διυλιστηρίου για την απομάκρυνση του υδρόθειου και ακολούθως μέσω μιας αλληλουχίας πύργων απόσταξης πραγματοποιείται η ανάκτηση του προπανίου, του βουτανίου, του πεντανίου καθώς και βαρύτερων συστατικών. Το υδρόθειο που απομακρύνθηκε και ανακτήθηκε από τη μονάδα επεξεργασίας με αμίνη ακολούθως οδηγείται σε μια μονάδα Claus για την ανάκτηση του στοιχειακού θείου [40], [41].

6.4. Μηχανολογικός σχεδιασμός μονάδων υδρογονοαποθείωσης

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η διεργασία της καταλυτικής υδρογονοαποθείωσης στο διυλιστήριο απαιτείται ειδικός μηχανολογικός εξοπλισμός με συγκεκριμένες ιδιότητες και προδιαγραφές, κατασκευασμένος από κατάλληλα υλικά και στις σωστές διαστάσεις. Τα κριτήρια σχεδιασμού μιας μονάδας αποθείωσης πρέπει να είναι η μέγιστη απόδοση και η μέγιστη αντοχή στη διάβρωση. Λαμβάνοντας υπόψη την περιγραφή λειτουργίας της μονάδας υδρογονοαποθείωσης καθώς και το σχετικό διάγραμμα ροής που δόθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, συμπεραίνεται ότι ο μηχανολογικός εξοπλισμός αποτελείται από τα εξής στοιχεία:

α) Αντιδραστήρες (bed - reactors) με καταλυτικές κλίνες στο εσωτερικό τους μέσα στους οποίους πραγματοποιείται η ανάμιξη των ρευμάτων τροφοδοσίας και υδρογόνου και πραγματοποιείται η αντίδραση απομάκρυνσης του θείου.

β) Καταλύτες, οι οποίοι περιέχονται στο εσωτερικό των αντιδραστήρων και συμβάλλουν στην πραγματοποίηση των αντιδράσεων αποθείωσης.

γ) Δίκτυο σωληνώσεων (piping), μέσω του οποίου επιτυγχάνεται η μεταφορά των διαφόρων αέριων ή υγρών ρευμάτων στις επιμέρους μονάδες.

δ) Βαλβίδες πτώσης πίεσης (pressure - control valves), μέσω των οποίων επιτυγχάνεται η απαιτούμενη πτώση πίεσης στα ρεύματα διεργασίας.

ε)Εναλλάκτες θερμότητας (heat exchangers), οι οποίοι χρησιμοποιούνται για τη θέρμανση ή την ψύξη των ρευμάτων.

στ)Αντλίες (pumps), οι οποίες χρησιμοποιούνται για την ανύψωση της πίεσης των ρευμάτων διεργασίας.

ζ)Δοχεία ή δεξαμενές διαχωρισμού αερίου - υγρού (gas - liquid separators), μέσω των οποίων επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός ρευμάτων.

η)Θερμαντήρες ή κλιβάνους (fired-heaters), για μεγάλες αυξήσεις της θερμοκρασίας των ρευμάτων της διεργασίας και σε μερικές περιπτώσεις την επίτευξη αλλαγής φάσης (από υγρή σε αέρια).

θ)Στήλες ή πύργους με αμίνη (amine - contactor towers), οι οποίες χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό του αερίου υδρογόνου από το υδρόθειο και την ανάκτησή του.

Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικά οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των κυριότερων τμημάτων μηχανολογικού εξοπλισμού που αναφέρθηκαν.

6.4.1. Σχεδιασμός αντιδραστήρα

Οι πιο συνηθισμένοι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται στην υδρογονοαποθείωση είναι οι αντιδραστήρες καταλυτικής κλίνης. Οι κλίνες μπορεί να είναι σταθερές ή μετακινούμενες. Ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα ποικίλλει ανάλογα με τη θέση από την οποία εισέρχεται η τροφοδοσία καθώς και από το είδος και τη φύση της καταλυτικής κλίνης. Οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται η υδρογονοαποθείωση (υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις) απαιτούν σχετικά μεγάλο πάχος τοιχώματος αντιδραστήρα αλλά και υλικό κατασκευής αρκετά ισχυρό και ανθεκτικό ώστε να αυξάνεται η αντοχή του και η αντίσταση σε διάβρωση. Οι ακριβείς διαστάσεις του αντιδραστήρα καθορίζονται κάθε φορά από την αναλογία πίεσης / θερμοκρασίας λειτουργίας [42], [43].

Διάφορα είδη αντιδραστήρων έχουν κατασκευαστεί προσπαθώντας να ικανοποιήσουν κάθε φορά τα παραπάνω κριτήρια. Οι συνήθεις αντιδραστήρες είναι κυλινδρικής μορφής και έχουν διαμέτρους που ποικίλλουν από 1.20 m έως περίπου 6 m, ενώ το πάχος τοιχώματός τους είναι συνήθως 11.4 cm – 25.4 cm αλλά μπορεί και μεγαλύτερο. Το βάρος τους κυμαίνεται από 100 έως 1000 τόνους, ενώ οι θερμοκρασίες και οι πιέσεις λειτουργίας όπως ειπώθηκε και προηγουμένως είναι 300 °C με 400 °C και 30 με 130 atm. Κάποιοι αντιδραστήρες σύγχρονοι λειτουργούν ακόμη και σε πίεση 170 atm [42], [43].

Συνήθως, κατασκευάζονται από ανοξείδωτους ανθρακούχους χάλυβες ενισχυμένους με άλλα στοιχεία. Τα πιο συνηθισμένα υλικά κατασκευής τους είναι χάλυβες με 9 και 12% Cr όπως ο χάλυβας 12Cr410SS, αλλά και χάλυβες με υψηλότερο περιεχόμενο σε Χρώμιο όπως ο χάλυβας 304SS, ενισχυμένους και με άλλα στοιχεία όπως το Mo, το V και το Ti. Σε κάποιους αντιδραστήρες χρησιμοποιείται και εσωτερική επένδυση από ανοξείδωτο χάλυβα 18Cr - 8/10Ni που σταθεροποιείται με Ταντάλιο, τύπου 347SS (Fe, 0.08C, 17-19Cr, 9-12Ni, 2Mn, 0.045P, 0.03S, 0.75Si, Nb, Ta) [30], [44]. Έχουν δοκιμασθεί και άλλα κράματα χάλυβα ενώ η βέλτιστη επιλογή του υλικού εξαρτάται από τις προδιαγραφές λειτουργίας του κάθε αντιδραστήρα.

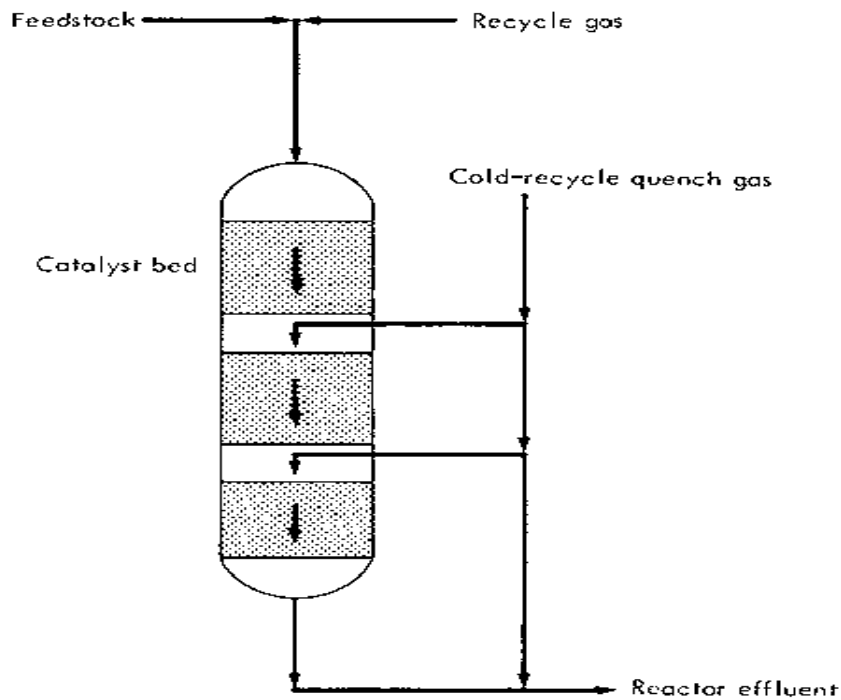
Τα κυριότερα είδη αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται σε διεργασίες υδρογονοαποθείωσης είναι τα εξής:

- **Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης με ροή προς τα κάτω (Downflow fixed – bed reactor)**

Ονομάζεται έτσι διότι η τροφοδοσία εισέρχεται από την κορυφή του αντιδραστήρα ενώ το ρεύμα των προϊόντων της διεργασίας εξέρχεται από τη βάση του. Ο καταλύτης βρίσκεται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα περίπου στη μέση με τη μορφή στατικών κλινών και η τροφοδοσία μαζί με το υδρογόνο διέρχονται μέσα από αυτόν με κατεύθυνση προς τα κάτω. Επειδή η αντίδραση είναι εξώθερμη και η θερμοκρασία του μίγματος αυξάνεται από την είσοδο έως την έξοδο της κάθε κλίνης κρίνεται απαραίτητη η ψύξη του μίγματος με κρύο ανακυκλωμένο αέριο σε διάφορα σημεία του αντιδραστήρα.

Στους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης ο καταλύτης δηλητηριάζεται προοδευτικά. Η πρώτη κλίνη του αντιδραστήρα είναι πιο πιθανόν να δηλητηριαστεί από μέταλλα που περιέχονται στο πετρέλαιο όπως το βανάδιο και το νικέλιο. Τα στοιχεία αυτά συσσωρεύονται στους πόρους του καταλύτη και μειώνουν την απόδοση αποθείωσης. Η δηλητηρίαση αρχικά ξεκινάει από την είσοδο της κλίνης και σταδιακά επεκτείνεται πιο βαθιά μέσα στην κλίνη. Εφόσον η δηλητηρίαση έχει προχωρήσει αρκετά, οι καταλυτικές κλίνες πρέπει να αντικατασταθούν από άλλες ή να αναγεννηθούν. Ωστόσο, ακόμη και η αναγέννηση καταλύτη είναι επαρκής μόνο για σύντομο χρονικό διάστημα οπότε είναι αναγκαία η αντικατάστασή του [42], [43].

Στο Σχήμα 6-6 παριστάνεται ένας αντιδραστήρας σταθερής κλίνης με ροή προς τα κάτω.

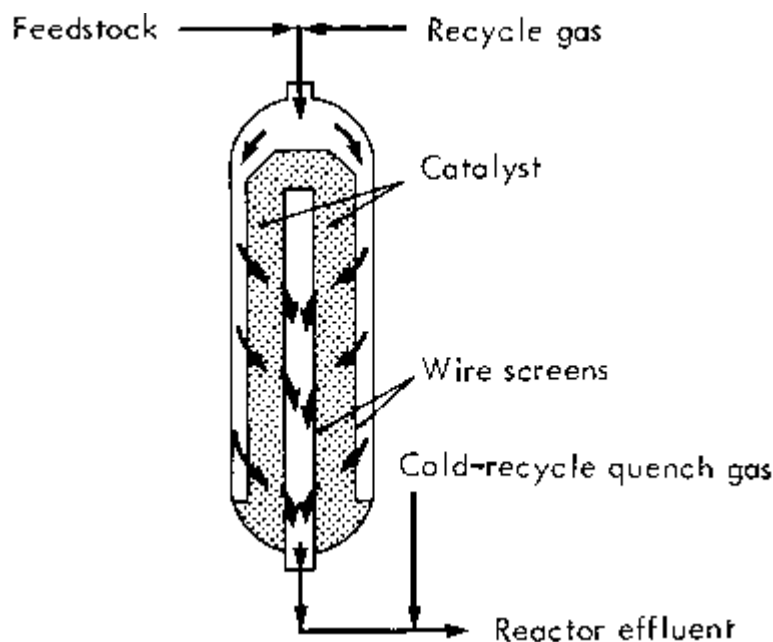


Σχήμα 6-6: Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης με ροή προς τα κάτω [43].

- Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης με ακτινική ροή (Radial – flow fixed – bed reactor)

Πρόκειται για παραλλαγή του αντιδραστήρα με ροή προς τα κάτω. Και σε αυτήν την περίπτωση η τροφοδοσία εισέρχεται από την κορυφή του αντιδραστήρα με τη διαφορά πως εδώ αντί να ρέει απευθείας προς τα κάτω μέσα στην καταλυτική κλίνη έχουμε ακτινική ροή προς τα κάτω όπως φαίνεται στο Σχήμα 6-7.

Αυτός ο τύπος αντιδραστήρα παρουσιάζει κάποια πλεονεκτήματα συγκριτικά με τον αντιδραστήρα απλής ροής προς τα κάτω όπως χαμηλότερη πτώση πίεσης εντός της καταλυτικής κλίνης και μικρότερο βάθος κλίνης. Ωστόσο, λόγω του πιο ακριβού οικονομικά σχεδιασμού του αντιδραστήρα αυτού καθώς και του ότι είναι πιο δύσκολο να απομακρυνθούν οι μολυσματικές ουσίες κατά την αναγέννηση εξαιτίας της μορφής του καταλύτη, η χρήση του περιορίζεται για την υδρογονοαποθείωση κλασμάτων με χαμηλό σημείο ζέσεως όπως η νάφθα και η κηροζίνη [42], [43].

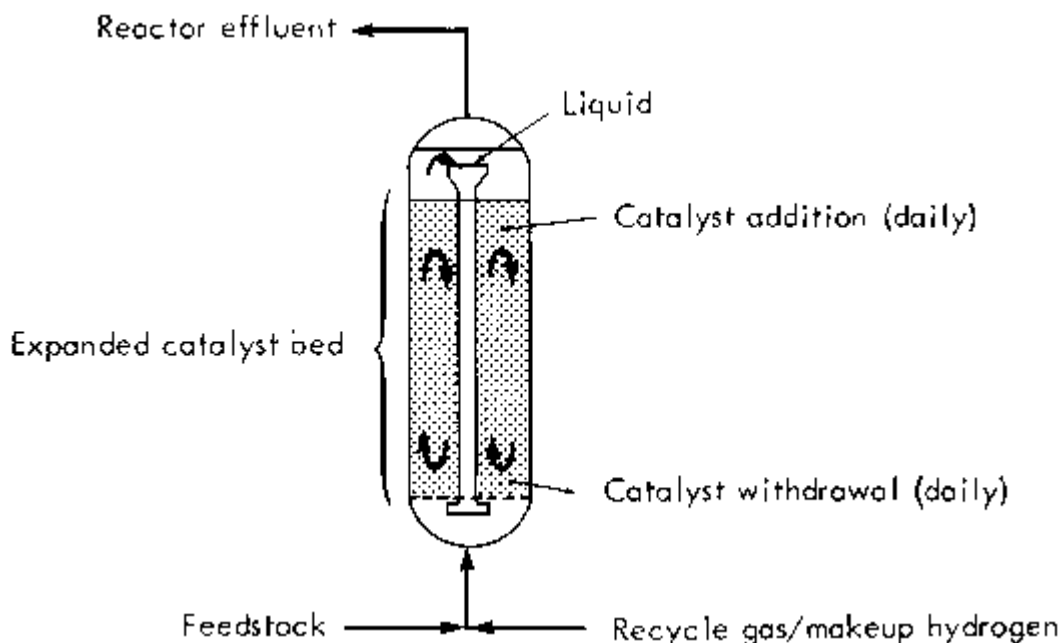


Σχήμα 6-7: Αντιδραστήρας ακτινικής ροής [43].

- **Αντιδραστήρας εκτεταμένης ρευστοποιημένης κλίνης με ροή προς τα πάνω (Uprflow expanded – bed reactor)**

Οι αντιδραστήρες εκτεταμένης ρευστοποιημένης κλίνης με ροή προς τα πάνω έχουν τον καταλύτη χαλαρά συσκευασμένο στο εσωτερικό τους με αποτέλεσμα να είναι λιγότερο ευαίσθητος σε πιθανό βούλωμα των πόρων του από τα μέταλλα που περιέχονται στις πρώτες ύλες της τροφοδοσίας. Οι συγκεκριμένοι αντιδραστήρες είναι καταλληλότεροι για την υδρογονοαποθείωση βαρέων πρώτων υλών ή κλασμάτων που περιέχουν αξιόλογες ποσότητες στερεών μικροσωματιδίων. Ειδικά για τροφοδοσίες πλούσιες σε μέταλλα που δηλητηριάζουν τον καταλύτη ο συγκεκριμένος τύπος αντιδραστήρα είναι ο πλέον κατάλληλος λόγω της ρευστοποιημένης κατάστασης του καταλύτη που επιτρέπει τη συχνή αφαίρεσή του από την καταλυτική κλίνη χωρίς να διακόπτεται η λειτουργία του αντιδραστήρα.

Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα τόσο η τροφοδοσία όσο και το υδρογόνο, αφού εισέρχονται από τη βάση του κινούνται σε ροή προς τα πάνω μέσα από την καταλυτική κλίνη στην οποία κάθε σωματίδιο καταλύτη θεωρείται ότι έχει ανεξάρτητη κίνηση και κατά συνέπεια θεωρητικά μπορεί να μετατοπίζεται σε ολόκληρη την έκταση της καταλυτικής κλίνης. Η κίνηση των σωματιδίων αυτών εξασφαλίζεται με τη χρήση υγρού που εξασφαλίζει τη ρευστή κατάστασή τους. Στο Σχήμα 6-8 παριστάνεται ένας αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης καταλύτη.



Σχήμα 6-8: Αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης με ροή προς τα πάνω [43].

Ο χρησιμοποιημένος καταλύτης μπορεί να αφαιρεθεί από τον αντιδραστήρα και να αντικατασταθεί από καινούριο ακόμη και σε καθημερινή βάση αν αυτό κρίνεται απαραίτητο χωρίς συνέπειες κόστους μη λειτουργίας του αντιδραστήρα και απώλειες χρόνου.

Οι αντιδραστήρες εκτεταμένης κλίνης συνήθως απαιτούν μερική ανακύκλωση των υγρών προκειμένου να διατηρηθούν σε ρευστή κατάσταση τα σωματίδια καταλύτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ανάμιξη της τροφοδοσίας με τα υγρά προϊόντα με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η απόδοση της αποθείωσης. Ενδεικτικά, για αποδόσεις μεγαλύτερες του 75 %, μπορεί να χρειάζονται δύο ή περισσότεροι αντιδραστήρες στη σειρά. Αυτό μπορεί να θεωρηθεί ένα σοβαρό μειονέκτημα, ωστόσο αντισταθμίζεται από την ικανότητα του αντιδραστήρα να λειτουργεί σε ισόθερμες συνθήκες, τη δυνατότητα αφαίρεσης και αντικατάστασης του καταλύτη με σχετική ευκολία καθώς και από το ότι το μέγεθος της καταλυτικής κλίνης που απαιτείται είναι μικρότερο από το αντίστοιχο για τον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης.

Ένας τύπος καταλύτη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον αντιδραστήρα αυτόν είναι ο λεγόμενος <<λεπτά χωρισμένος καταλύτης>> (*finely divided catalyst*). Ο καταλύτης αυτός έχει ως πλεονέκτημα ότι αν βρίσκεται στο κατάλληλο μέγεθος (συνήθως 20 – 100 μm) δε χρειάζεται ανακύκλωση των υγρών για να διατηρηθούν τα σωματίδιά του σε ρευστή κατάσταση.

Επιπλέον, ο καταλύτης αυτός έχει μεγαλύτερο αριθμό εξωτερικών πόρων στην επιφάνεια από ότι ο συνηθισμένος καταλύτης και είναι λιγότερο πιθανόν οι πόροι του να κλείσουν από μολυσματικές ουσίες λόγω του μεγέθους τους. Η χρήση του καταλύτη αυτού βελτιώνει κατά πολύ την απόδοση αποθείωσης [42], [43].

Σε κάθε περίπτωση η επιλογή του κατάλληλου είδους αντιδραστήρα στο μηχανολογικό σχεδιασμό καθορίζεται από τις ανάγκες του εκάστοτε διωλιστηρίου. Οι κύριοι παράμετροι λειτουργίας αντιδραστήρα οι οποίοι επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την απόδοση της υδρογονοαποθείωσης είναι οι εξής:

α) Θερμοκρασία αντιδραστήρα: Για σταθερό ρυθμό τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αντίδρασης τόσο αυξάνεται και η απόδοση της αποθείωσης. Η επιθυμητή θερμοκρασία καθορίζεται συνήθως από το επίπεδο αποθείωσης που απαιτείται και την μερική πίεση του υδρογόνου. Παρόλα αυτά η θερμοκρασία αυτή δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 400 °C καθώς σε τόσο υψηλή θερμοκρασία έχουν παρατηρηθεί αντιδράσεις σχηματισμού κοκ και υψηλότεροι ρυθμοί γήρανσης του καταλύτη. Η θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα αποτελεί την κύρια παράμετρο ελέγχου όλης της διεργασίας. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι σε σταθερές συνθήκες λειτουργίας μια αύξηση της θερμοκρασίας κατά μόλις 10 °C μπορεί να αυξήσει ακόμη και να διπλασιάσει το βαθμό αντίδρασης [42], [43].

β) Πίεση του υδρογόνου: Η μερική πίεση του υδρογόνου αποτελεί σημαντική παράμετρο κυρίως για την ελαχιστοποίηση δημιουργίας κοκ. Για καθορισμένη τροφοδοσία υπάρχει ένα κατώτατο όριο πίεσης κάτω από το οποίο η απόδοση αποθείωσης μειώνεται απότομα. Από την άλλη, αύξηση στην πίεση του υδρογόνου έχει ως αποτέλεσμα αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας και επομένως αύξηση της απόδοσης αποθείωσης. Ωστόσο, όπως ακριβώς συμβαίνει και με τη θερμοκρασία, υπάρχουν και εδώ περιορισμοί. Η χρήση πολύ υψηλών πιέσεων (μεγαλύτερες από 1000 psi) δε συμβάλλει σημαντικά στην περαιτέρω απομάκρυνση θείου αλλά μπορεί να οδηγήσει σε φθορά του καταλύτη. Ακόμη, οι πολύ υψηλές πιέσεις μπορεί να οδηγήσουν σε κορεσμό των ολεφινών ο οποίος προκαλεί μείωση του αριθμού οκτανίου της βενζίνης και επομένως υποβάθμισή της [42], [43].

6.4.2. Καταλύτες

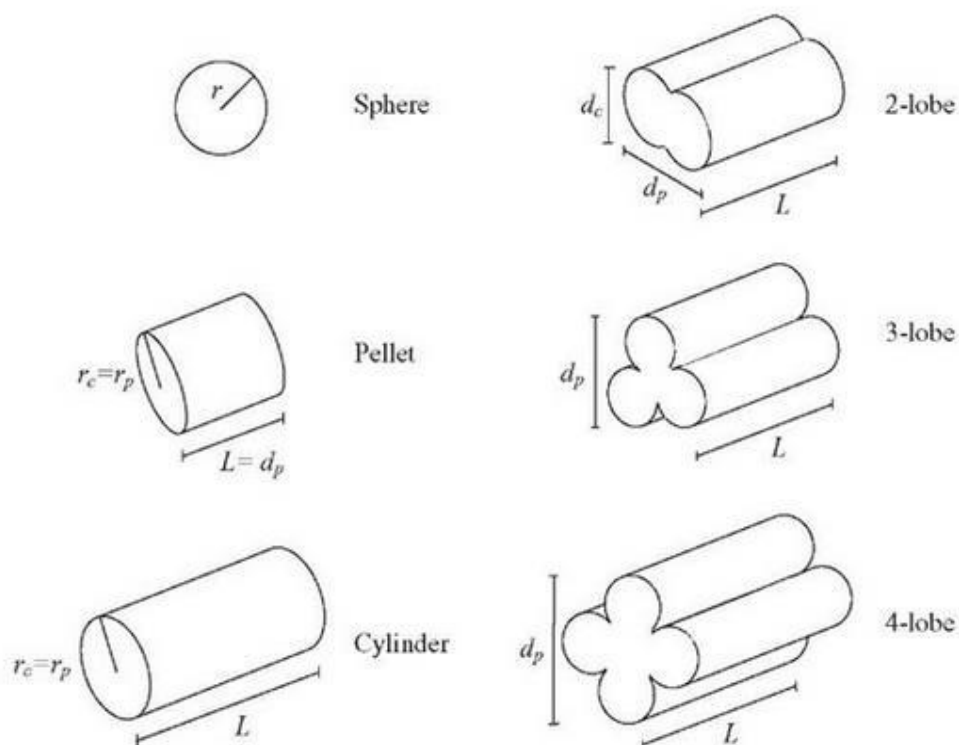
Για την πραγματοποίηση της αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης είναι απαραίτητη η χρήση καταλύτη στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Η υδρογονοαποθείωση ανήκει στις ετερογενείς καταλυτικές διεργασίες καθώς ο καταλύτης βρίσκεται σε στερεά φάση ενώ το μίγμα τροφοδοσίας σε αέρια φάση [45].

Γενικά, οι καταλύτες αποτελούνται από μια επιφάνεια ενός πορώδους υλικού πάνω στην οποία είναι διεσπαρμένα κάποια μέταλλα ή οξειδία μετάλλων (στα τοιχώματα των πόρων). Οι καταλύτες αυτού του τύπου ονομάζονται στήριγμένοι καταλύτες.

Το πορώδες υλικό ονομάζεται φορέας ή υπόστρωμα ενώ τα μέταλλα ή τα μεταλλοοξειδία αποτελούν τα δραστικά συστατικά ή την ενεργό φάση του καταλύτη. Ο φορέας είναι συνήθως ένα οξείδιο μετάλλου το οποίο αποσκοπεί στην αύξηση της επιφάνειας της ενεργού φάσης μέσω διασποράς στη μεγάλη επιφάνειά του. Χαρακτηρίζεται από μεγάλη ειδική επιφάνεια και υψηλή θερμική σταθερότητα. Ως ειδική επιφάνεια ορίζεται η συνολική επιφάνεια ανά μονάδα μάζας. Όσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια τόσο πιο αποτελεσματικός είναι ο καταλύτης καθώς τόσο μεγαλύτερη ποσότητα μετάλλων μπορούν να εναποτεθούν σε αυτόν ενώ μειώνεται το κόστος της καταλυτικής διεργασίας.

Πολλές φορές εκτός από τα μέταλλα, στην επιφάνεια του φορέα είναι διεσπαρμένα και άλλα συστατικά τα οποία έχουν σκοπό την ενίσχυση της ενεργού φάσης. Τα συστατικά αυτά ονομάζονται ενισχυτές ή προωθητές. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως φορείς είναι διαθέσιμα σε διάφορες μορφές και σχήματα όπως πελέτες, κύλινδροι με διάμετρο 2 mm και μήκος 4 - 10 mm, σφαίρες, δακτύλιοι, ακόμα και εξωθημένες μορφές (extrudates) οι οποίες προκύπτουν από συνένωση πολλών κυλίνδρων [18], [42], [45].

Στο Σχήμα 6-9 παριστάνονται οι γεωμετρικές μορφές των καταλυτών.



Σχήμα 6-9: Χαρακτηριστικά σχήματα καταλυτών υδρογωναποθείωσης [18].

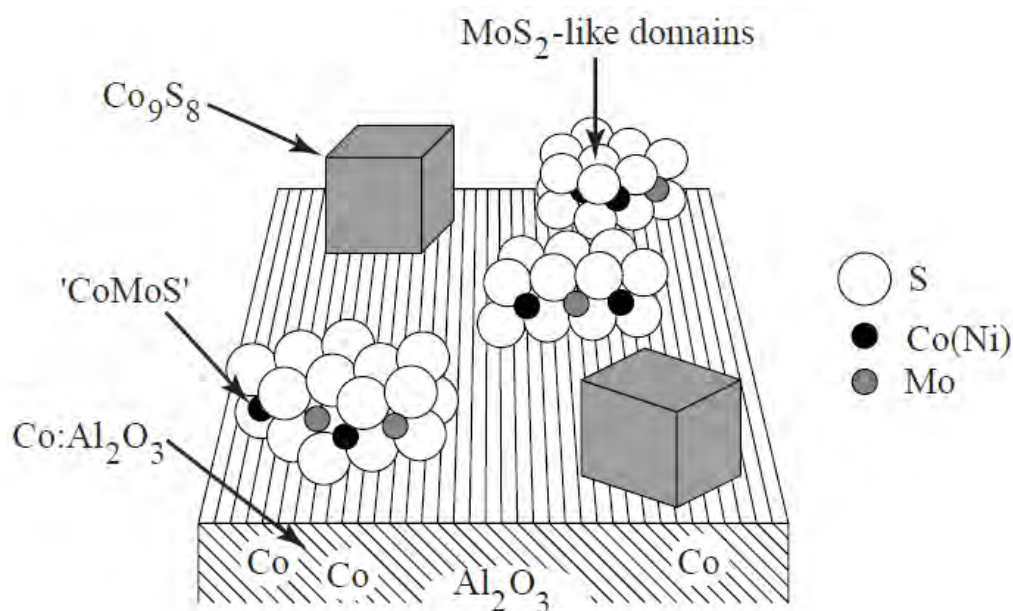
Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται σήμερα στις διεργασίες υδρογονοαποθείωσης συνήθως έχουν ως υπόστρωμα μια βάση αλουμίνας ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ή $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) εμποτισμένη με κρυστάλλους μετάλλων Κοβαλτίου και Μολυβδαινίου (καταλύτης «**CoMo**»), Νικελίου και Μολυβδαινίου (καταλύτης «**NiMo**») ή σπανιότερα Βολφραμίου και Μολυβδαινίου (καταλύτης «**WMo**»). Οι καταλύτες αυτοί περιέχουν Μολυβδαίνιο σε ποσοστό περίπου 11 – 14 % και Νικέλιο ή Κοβάλτιο σε ποσοστό 2 - 3 %. Η αλουμίνα συνήθως έχει όγκο πόρων ίσο με 0.5 mL/g. Τυπικές τιμές ειδικής επιφάνειας για τους καταλύτες αυτούς είναι 200-300 m²/g [42]. Ανάλογα με το είδος του αντιδραστήρα που θα χρησιμοποιηθεί επιλέγεται και διαφορετικό μέγεθος σωματιδίων καταλύτη. Για αντιδραστήρες σταθερής κλίνης το επιθυμητό μέγεθος κυμαίνεται μεταξύ 2.5 - 10 mm, ενώ για αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης το μέγεθος αυτό κυμαίνεται στα 20 - 300 μm . Ο λόγος που χρησιμοποιούνται αυτά τα μέταλλα ως υλικά καταλυτών είναι ότι παρουσιάζουν μεγάλη εκλεκτικότητα ως προς την απόσπαση των θειούχων ενώσεων, ενώ έχουν μεγάλη ικανότητα αναγέννησης και μεγάλη αντίσταση στη δηλητηρίαση από μέταλλα και άλλα στοιχεία. Αρχικά, τα ενεργά συστατικά του καταλύτη βρίσκονται με τη μορφή οξειδίων και ο καταλύτης είναι ανενεργός. Για την ενεργοποίησή του απαιτείται πριν την έναρξη λειτουργίας της μονάδας υδρογονοαποθείωσης μετατροπή του από την οξειδωμένη κατάσταση στη σουλφιδική. Αυτό επιτυγχάνεται με τη λεγόμενη θείωση του καταλύτη η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί από την ίδια την τροφοδοσία [18].

Εκτός από την αλουμίνα και άλλα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί και μελετηθεί ως βάσεις, όπως η síλικά SiO_2 , η τιτανία TiO_2 , η síλικά - αλούμινα $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ και η ζirkονία ZrO_2 . Ωστόσο, τα υλικά αυτά δεν χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα ως βάσεις εξαιτίας της χαμηλής θερμικής σταθερότητας και μικρής ειδικής επιφάνειας που παρουσιάζουν [42].



Εικόνα 6-1: Τυπικοί καταλύτες υδρογονοαποθείωσης [46].

Καταλύτες CoMo: Οι καταλύτες CoMo παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα ως προς την απομάκρυνση των ενώσεων του θείου αλλά έχουν μειωμένη ικανότητα απομάκρυνσης των ενώσεων του αζώτου. Οι καταλύτες αυτοί έχουν ως ενεργό συστατικό τη σουλφιδική φάση του Μολυβδαινίου MoS_2 στο κρυσταλλικό πλέγμα της οποίας υπάρχουν διάσπαρτα άτομα Κοβαλτίου. Η φάση αυτή προκύπτει από την οξειδωτική φάση του Μολυβδαινίου (MoO_3) μέσω θείωσης για την ενεργοποίηση του καταλύτη. Η θείωση επιτυγχάνεται με απευθείας επαφή του καταλύτη με θειούχες ενώσεις όπως ο διθειάθρακας, οι μερκαπτάνες και το διμεθυλοσουλφίδιο και με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας. Η ποσότητα του Κοβαλτίου που πρόκειται να εναποτεθεί καθορίζεται συναρτήσει της ποσότητας του Μολυβδαινίου. Στη σουλφιδική κατάσταση που προκύπτει από τη θείωση, εκτός από την ένωση MoS_2 σχηματίζονται και σουλφίδια του κοβαλτίου Co_9S_8 αλλά και ενεργά σύμπλοκα Co-Mo-S. Η κατάλυση πραγματοποιείται ως εξής: Το υδρογόνο δεσμεύεται από την ένωση Co_9S_8 και διασπάται σε άτομα. Στη συνέχεια τα άτομα αυτά αποδίδονται στα λεγόμενα κέντρα αντίδρασης, δηλαδή προσροφώνται στα κενά που σχηματίζονται ανάμεσα στα στρώματα θείου της ένωσης MoS_2 . Εκεί αντιδρούν με τις οργανικές θειούχες ενώσεις της τροφοδοσίας προς σχηματισμό υδρόθειου και υδρογονανθράκων απαλλαγμένων από θείο [18], [42], [45], [47], [48]. Στο σχήμα 6-10 παριστάνονται οι κυριότερες φάσεις του Κοβαλτίου και του Μολυβδαινίου που σχηματίζονται πάνω στο φορέα της γ -αλουμίνας στη θειωμένη κατάσταση του καταλύτη.



Σχήμα 6-10: Αναπαράσταση των κυριότερων χημικών φάσεων του Κοβαλτίου και του Μολυβδαινίου [18].

Καταλύτες NiMo: Οι καταλύτες NiMo έχουν χαμηλότερη απόδοση όσον αφορά την αποθείωση αλλά μεγαλύτερη ικανότητα απαζώτωσης. Οι καταλύτες αυτοί έχουν παρόμοια λειτουργία και δομή με τους CoMo μόνο που εδώ ως ενισχυτής δρα το Νικέλιο και ως ενεργό συστατικό το Μολυβδαίνιο. Και σε αυτήν την περίπτωση απαιτείται μετατροπή της οξειδωμένης φάσης του Μολυβδαινίου στη σουλφιδική μέσω θείωσης για την ενεργοποίηση του καταλύτη [18].

Σύγκριση καταλυτών CoMo - NiMo: Οι καταλύτες CoMo εφαρμόζονται καλύτερα στην υδρογονοαποθείωση ρευμάτων ακόρεστων υδρογονανθράκων όπως αυτό που προέρχεται από την διεργασία FCC, ενώ ο καταλύτης NiMo προτιμάται για κλάσματα που απαιτούν μεγάλη υδρογόνωση. Επίσης, οι καταλύτες CoMo προτιμώνται για τροφοδοσίες ρευμάτων με σχετικά υψηλά επίπεδα θείου (100–500 ppm) και λειτουργούν καλύτερα από τους καταλύτες NiMo σε χαμηλές πιέσεις. Οι καταλύτες NiMo είναι κατάλληλοι για καύσιμα με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο (< 100 ppm). Οι καταλύτες αυτοί λειτουργώντας σε κανονικές συνθήκες μπορούν να κατεβάσουν τα επίπεδα του θείου έως και στα 2 ppm [9], [49].

Νέοι καταλύτες: Λόγω των πιο αυστηρών ορίων που θεσπίζονται κάθε φορά σχετικά με την περιεκτικότητα των καυσίμων σε θείο κρίνεται απαραίτητη η κατασκευή και η χρήση νέων καταλυτών που θα εξασφαλίζουν καλύτερη απόδοση αποθείωσης. Άλλα κριτήρια για την παραγωγή ενός καταλύτη αποτελούν η ανθεκτικότητά του και η αντίσταση στη δηλητηρίαση από μέταλλα. Για το σκοπό αυτό αναπτύσσονται και δοκιμάζονται νέα είδη καταλυτών τα οποία θα πληρούν αυτές τις προδιαγραφές. Κάποια από αυτά έχουν φορέα που αποτελείται από δύο οξείδια, την τιτανία και την αλούμινα ($\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$) ή την αλούμινα μαζί με οξείδιο του Μαγνησίου ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$) ενώ κάποια άλλα έχουν ως φορείς κεραμικά υλικά. Ακόμη, έχει δοκιμασθεί καταλύτης που αντί για κοβάλτιο περιέχει άνθρακα (καταλύτης MoC) [50].

Ένας πολύ δραστικός καταλύτης που αναπτύχθηκε από τις εταιρείες Exxon Mobil, Akzo Nobel και Nippon Ketjen είναι ο καταλύτης NEBULA. Ο καταλύτης αυτός αποτελείται από τρία μέταλλα (Mo – W – Ni ή Mo - W - Co) και είναι 4 φορές πιο δραστικός από τους συμβατικούς καταλύτες CoMo/ Al_2O_3 και NiMo/ Al_2O_3 αυξάνοντας κατά πολύ το βαθμό αποθείωσης [9], [51].

6.4.3. Δίκτυο σωληνώσεων (Piping)

Ένα σημαντικό τμήμα του μηχανολογικού εξοπλισμού των διυλιστηρίων αποτελούν τα δίκτυα σωληνώσεων. Όλες οι μονάδες του διυλιστηρίου συνδέονται μεταξύ τους με αγωγούς είτε υπόγειους είτε επιφανειακούς. Με τα δίκτυα σωληνώσεων επιτυγχάνεται η αποτελεσματική και ομαλή μεταφορά προϊόντων διεργασίας από τη μια μονάδα στην άλλη καθώς και σε δεξαμενές αποθήκευσης χωρίς τη χρήση επιπλέον εξοπλισμού (π.χ. οχήματα) και σημαντικές απώλειες ενέργειας. Οι σωληνώσεις συνήθως έχουν βαλβίδες μέσω των οποίων επιτυγχάνεται η πτώση πίεσης των ρευμάτων.

Οι διαστάσεις και τα χαρακτηριστικά των αγωγών στο διυλιστήριο εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες όπως οι απαιτούμενες ογκομετρικές παροχές ρευμάτων σε κάθε διεργασία, το είδος της ροής (σχετικά ομαλή ή τυρβώδης), ο τύπος της τροφοδοσίας, οι θερμοκρασίες, οι ταχύτητες και οι πιέσεις των ρευμάτων. Γίνεται επομένως αντιληπτό ότι για το σχεδιασμό τους και την εγκατάστασή τους πρέπει να ληφθούν υπόψη όλοι οι παραπάνω παράγοντες.

Στα διυλιστήρια συναντώνται πολλά διαφορετικά είδη σωληνώσεων. Ειδικά για τη μονάδα υδρογονοαποθείωσης όπου υπάρχει παραγωγή και μεταφορά υδρόθειου και υδρογόνου, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και τα φαινόμενα ενδεχόμενης διάβρωσης που μπορούν να οδηγήσουν σε αστοχίες. Συνήθως, οι αγωγοί που χρησιμοποιούνται είναι κυλινδρικής μορφής με μεγάλο μήκος που μπορεί να φτάνει δεκάδες μέτρα. Η εξωτερική τους διάμετρος ποικίλλει και κυμαίνεται από 10.26 mm (10 in) έως και 1219.2 mm (48 in) αλλά μπορεί να είναι και μεγαλύτερη με συνήθη πάχη τοιχώματος από 0.9 mm (0.035 in) έως και 59.512 mm (2.343 in) [52]. Λόγω φαινομένων διάβρωσης πρέπει να επιλέγονται σωληνώσεις από ανοξείδωτο χάλυβα τύπου 317SS, 304SS και 316LSS με μεγάλα πάχη τοιχώματος.



Εικόνα 6-2: Αγωγοί που χρησιμοποιούνται σε διυλιστήριο [53].

6.4.4. Εναλλάκτες θερμότητας (Heat exchangers)

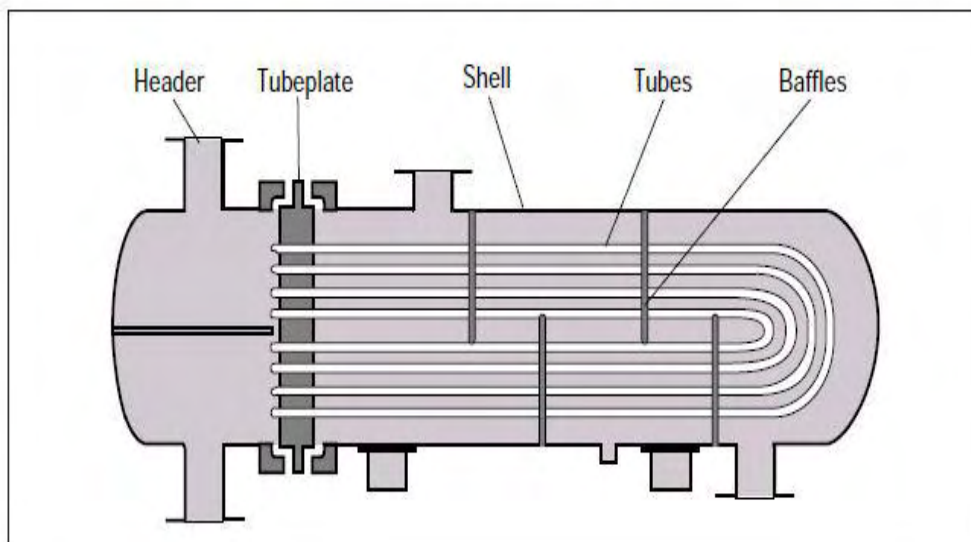
Οι εναλλάκτες θερμότητας αποτελούν ένα ακόμη στοιχείο του μηχανολογικού εξοπλισμού των διυλιστηρίων και κατ' επέκταση των μονάδων υδρογονοαποθείωσης. Μέσω εναλλακτών θερμότητας προθερμαίνεται το μίγμα τροφοδοσίας - υδρογόνου και φτάνει στην απαιτούμενη θερμοκρασία πριν εισέλθει στο θερμαντήρα της μονάδας υδρογονοαποθείωσης.

Ο εναλλάκτης θερμότητας αποτελεί ένα στοιχείο με τη βοήθεια του οποίου πραγματοποιείται μεταφορά θερμότητας από ένα μέσο σε ένα άλλο. Συνήθως τα δύο μέσα χωρίζονται με ένα στερεό τοίχωμα ώστε να μην αναμιγνύονται.

Η απλούστερη μορφή εναλλακτών θερμότητας είναι οι εναλλάκτες διπλού σωλήνα που αποτελούνται από δύο ομόκεντρους σωλήνες διαφορετικών διαμέτρων. Το ένα ρευστό ρέει μέσα στο μικρό σωλήνα και το άλλο ρέει στο εξωτερικό χώρο ανάμεσα στους δύο σωλήνες. Η μεταφορά θερμότητας πραγματοποιείται από το θερμό ρευστό προς το κρύο. Οι ροές των δύο ρευστών μπορεί να είναι στην ίδια κατεύθυνση οπότε υπάρχει ομορροή ή σε αντίθετη κατεύθυνση (αντιρροή).

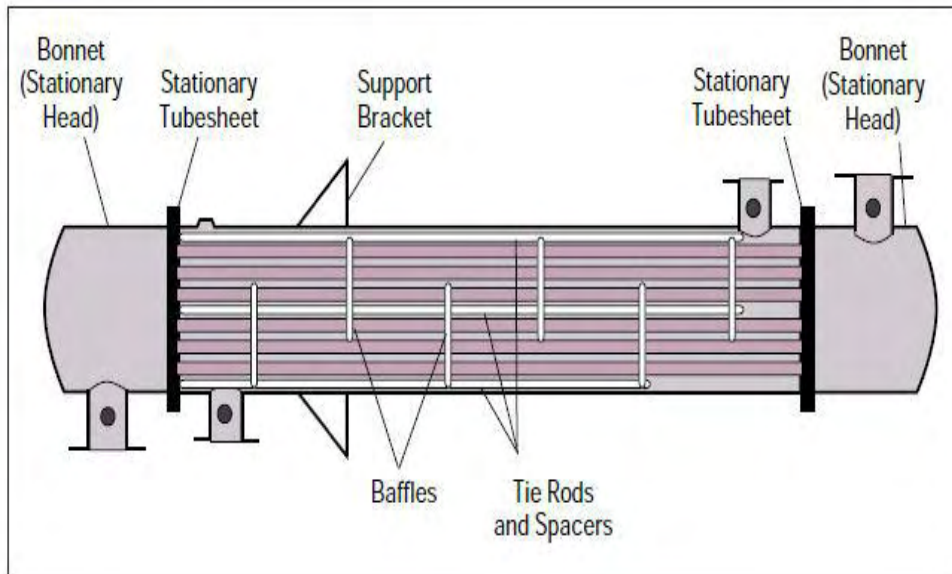
Στα διυλιστήρια χρησιμοποιούνται εναλλάκτες κελύφους - αυλών για τη μεταφορά θερμότητας από ένα ρεύμα σε ένα άλλο. Ο λόγος που χρησιμοποιούνται αυτού του τύπου οι εναλλάκτες είναι λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν όπως στιβαρότητα κατασκευής, ευκολία συντήρησης και δυνατότητα αναβάθμισης. Τα κυριότερα κατασκευαστικά τους τμήματα είναι οι αυλοί, η αυλοφόρος πλάκα, το κέλυφος, οι κεφαλές του κελύφους και οι ανακλαστήρες ροής. Υπάρχουν τέσσερις τύποι εναλλακτών κελύφους - αυλών που χρησιμοποιούνται ευρέως:

α) Εναλλάκτης κελύφους - αυλών τύπου U: Όπως υποδηλώνει και το όνομά του οι αυλοί αυτού του εναλλάκτη πακετάρονται στο εσωτερικό του κελύφους σε σχήμα U. Υπάρχει μόνο μια αυλοφόρος πλάκα η οποία βρίσκεται σε ένα από τα δύο άκρα του εναλλάκτη. Αν και πρόκειται για το πιο φθηνό οικονομικά είδος εναλλάκτη, δεν προτιμάται συνήθως επειδή παρουσιάζει δυσκολίες στον καθαρισμό του εσωτερικού των αυλών του [54]. Στο Σχήμα 6-11 παριστάνεται ένας εναλλάκτης κελύφους - αυλών τύπου U.



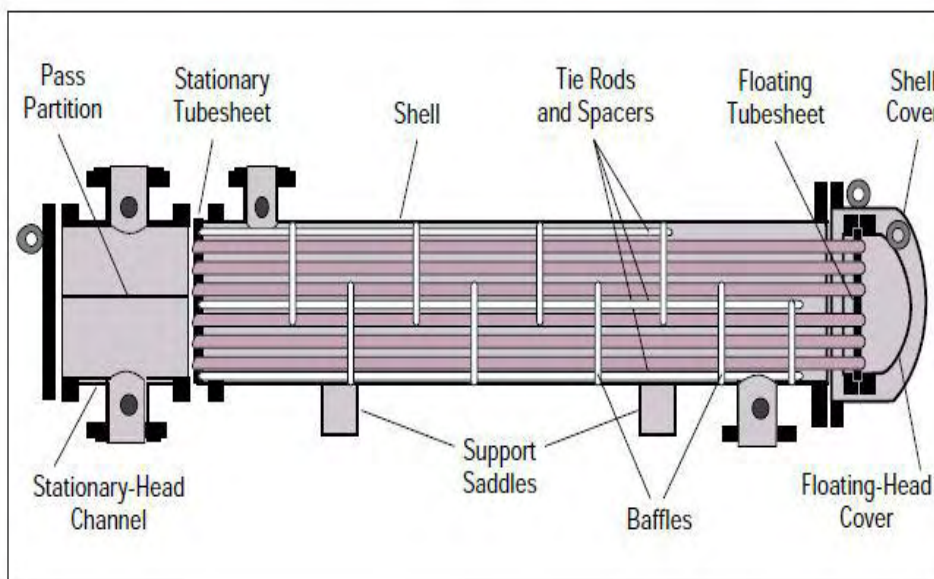
Σχήμα 6-11: Εναλλάκτης κελύφους - αυλών τύπου U [54].

β) Μονοκόμματος εναλλάκτης κελύφους - αυλών: Αποτελεί έναν φθινό οικονομικά τύπο εναλλάκτη που χρησιμοποιείται στα διυλιστήρια επειδή ο τρόπος κατασκευής του είναι ιδιαίτερα απλός. Οι αυλοί του είναι ευθείς και συνδέονται σε αυλοφόρες πλάκες και στα δύο άκρα του εναλλάκτη. Ωστόσο, λόγω της κατασκευής του δεν επιτρέπεται η πρόσβαση στην εξωτερική επιφάνεια των αυλών του για καθαρισμό. Στο Σχήμα 6-12 παριστάνεται ένας Μονοκόμματος εναλλάκτης κελύφους - αυλών.



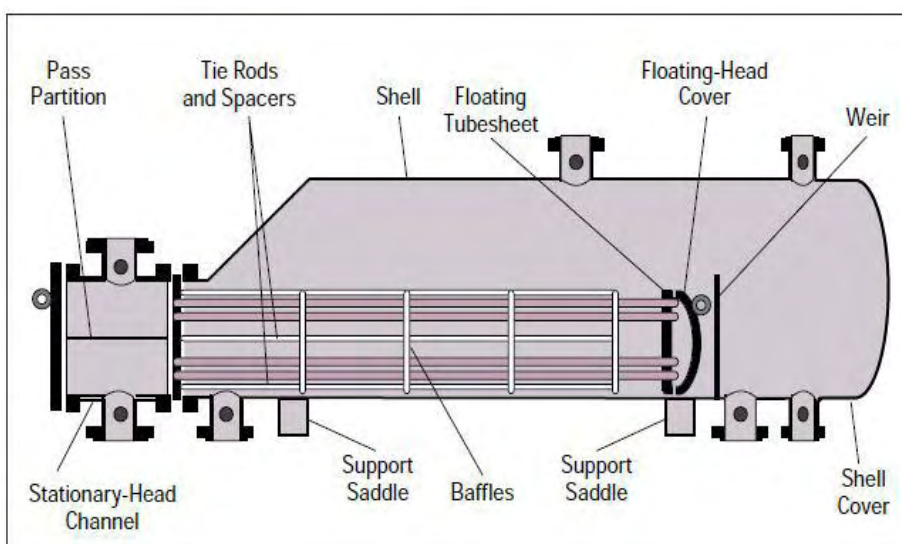
Σχήμα 6-12: Μονοκόμματος εναλλάκτης κελύφους - αυλών [54].

γ) Εναλλάκτης κελύφους - αυλών πλωτής κεφαλής: Πρόκειται για τον πιο αποδοτικό τύπο εναλλάκτη. Έχει μια μετακινούμενη αυλοφόρο πλάκα που προσαρμόζεται σε ένα από τα δύο άκρα του και επιτρέπει την ελεύθερη διαστολή των αυλών ενισχύοντας τη μεταφορά θερμότητας ανάμεσα στα δύο ρευστά. Επίσης, καθιστά εύκολο τον καθαρισμό των αυλών τόσο στην εσωτερική τους πλευρά όσο και στην εξωτερική τους επιφάνεια. Οι εναλλάκτες πλωτής κεφαλής είναι γενικά ακριβές κατασκευές. Στο Σχήμα 6-13 παριστάνεται ένας εναλλάκτης κελύφους - αυλών πλωτής κεφαλής.



Σχήμα 6-13: Εναλλάκτης κελύφους - αυλών πλωτής κεφαλής [54].

δ) **Εναλλάκτης κελύφους - αυλών τύπου Kettle**: Αυτός ο τύπος εναλλάκτη χρησιμοποιείται για ρευστά με μεγάλη πίεση και έχει ειδικά σχεδιασμένο κέλυφος που προσφέρει εκτεταμένο χώρο. Μπορεί να χειριστεί μεγάλο όγκο ροής ρευστών. Στο Σχήμα 6-14 παριστάνεται ένας εναλλάκτης κελύφους - αυλών τύπου Kettle.



Σχήμα 6-14: Εναλλάκτης κελύφους - αυλών τύπου Kettle [54].

Στις μονάδες υδρογονοαποθείωσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν όλοι οι παραπάνω τύποι εναλλακτών. Οι αυλοί έχουν διάμετρο που κυμαίνεται από 10 έως 30 mm και η διάταξή τους είναι κανονική, συνήθως σε σχήμα τετραγώνου ή τριγώνου. Πρέπει να κατασκευάζονται από υλικά με καλή θερμική αγωγιμότητα τα οποία να παρουσιάζουν καλή αντοχή και υψηλή αντίσταση στη διάβρωση σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Συνήθως, τα υλικά κατασκευής είναι ανοξείδωτοι χάλυβες με Νικέλιο και Τιτάνιο, ενώ πιο σπάνια χρησιμοποιούνται και κράματα Χαλκού [54]. Τα κελύφη συνήθως έχουν εσωτερική διάμετρο που κυμαίνεται από 1.4 έως 1.5 m, ενώ το μήκος των αυλών κυμαίνεται από 6 έως 9 m.



Εικόνα 6-3: Εναλλάκτες θερμότητας σε διυλιστήριο [55].

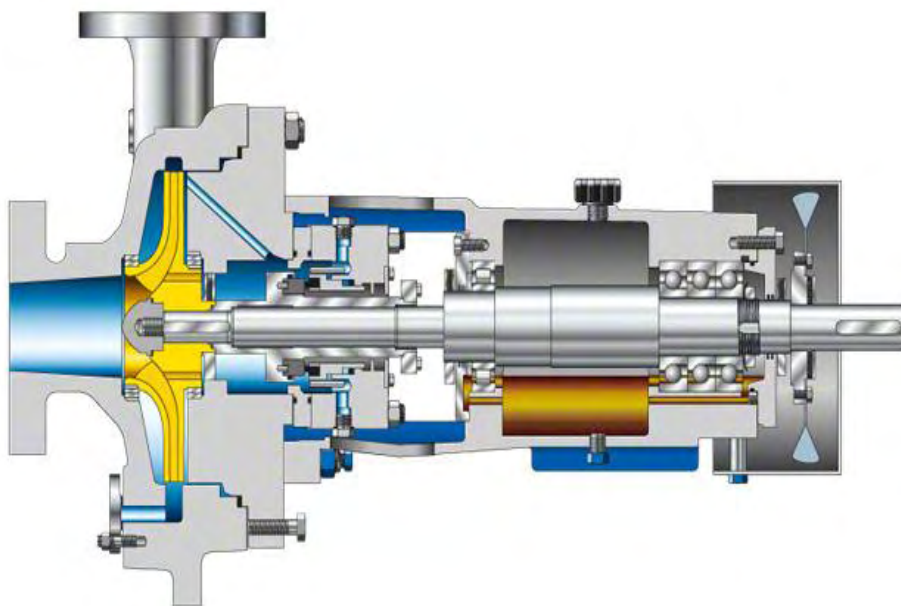
6.4.5. Αντλίες (Pumps)

Οι αντλίες στα διυλιστήρια χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά των υγρών ρευμάτων μέσα από τα δίκτυα σωληνώσεων αλλά και την ανύψωση της πίεσής τους. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω μεταφοράς ενέργειας στο ρευστό [56]. Λειτουργούν σε θερμοκρασίες από $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ [57]. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες αντλίες είναι οι φυγόκεντρες (*centrifugal pumps*). Στις αντλίες αυτές ένα ή περισσότερα στροφέα (rotors) που είναι συνδεδεμένα με έναν κινητήρα - γεννήτρια μετακινούν το ρευστό με περιστροφή μέσω μιας πτερωτής και το μεταφέρουν από το άκρο αναρρόφησης στο άκρο καταθλίψεως υπό την επίδραση φυγόκεντρης δύναμης. Το σχήμα του περιβλήματος είναι σπειροειδές και το ρευστό κινείται σε αγωγό με συνεχώς αυξανόμενη διάμετρο.

Κατ' αυτόν τον τρόπο η ταχύτητα του ρευστού ελαττώνεται προοδευτικά και η κινητική του ενέργεια μετατρέπεται σε στατική πίεση με όσο το δυνατόν μικρότερες απώλειες [56]. Οι φυγόκεντρες αντλίες παρουσιάζουν μεγάλα πλεονεκτήματα καθώς μπορούν να χειριστούν μεγάλες παροχές ρευστών [58].

Επειδή τα ρευστά που διαχειρίζεται συνήθως μια αντλία στο διυλιστήριο είναι εξαιρετικά πτητικά και εύφλεκτα, τα στοιχεία της αντλίας που έρχονται σε επαφή με αυτά είναι κατασκευασμένα από υλικά όπως ανοξείδωτοι χάλυβες που περιέχουν Χρώμιο προκειμένου να αντιμετωπιστούν φαινόμενα διάβρωσης [57].

Οι αντλίες είναι συνήθως οριζόντιες μιας βαθμίδας με κέλυφος όπως αυτή που παριστάνεται στο Σχήμα 6-15.

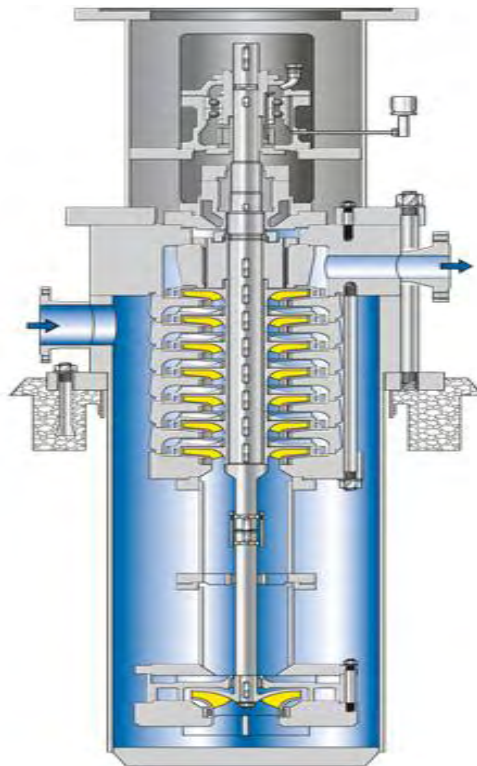


Σχήμα 6-15: Οριζόντια αντλία μιας βαθμίδας [57].



Εικόνα 6-4: Τυπικές φυγόκεντρες αντλίες διυλιστηρίων [59].

Εκτός από τον παραπάνω τύπο αντλίας χρησιμοποιούνται επίσης και αντλίες πολλών βαθμίδων, οριζόντιες και κάθετες, όπως αυτή που παριστάνεται στο Σχήμα 6-16.



Σχήμα 6-16: Κάθετη αντλία πολλών βαθμίδων [57].

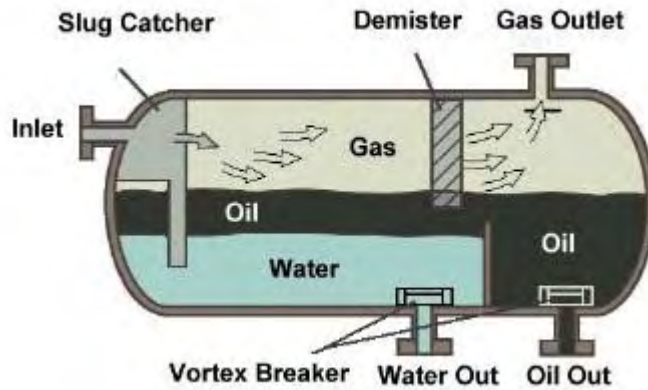
6.4.6. Διαχωριστές αερίου - υγρού (Gas - Liquid Separators)

Στη μονάδα υδρογονοαποθείωσης χρησιμοποιείται και ένας διαχωριστής αερίου - υγρού ο οποίος λειτουργεί σε θερμοκρασία 35 °C και πίεση 3 με 5 atm. Αυτός έχει ως στόχο να διαχωρίσει το αέριο υδρόθειο από τους υγρούς απαλλαγμένους από θείο υδρογονάνθρακες που προκύπτουν από την αντίδραση υδρογονοαποθείωσης στον αντιδραστήρα. Πρόκειται για ένα δοχείο το οποίο είναι κατασκευασμένο συνήθως από ανθρακούχο χάλυβα ή χάλυβα ενισχυμένο με στοιχεία σε μικρές ποσότητες αφού λειτουργεί σε χαμηλή πίεση και θερμοκρασία. Στο δοχείο αυτό γίνεται διαχωρισμός ενός ρευστού μίγματος σε αέρια και υγρά συστατικά εφαρμόζοντας κατάλληλες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Ο διαχωρισμός βασίζεται στο γεγονός ότι τα στοιχεία έχουν διαφορετικές πυκνότητες με αποτέλεσμα να διαχωρίζονται σε στρώματα όταν κινούνται αργά. Το αέριο κατευθύνεται προς την κορυφή του δοχείου, το νερό προς τον πυθμένα ενώ το πετρέλαιο παραμένει στη μέση [60].



Εικόνα 6-5: Δοχείο διαχωρισμού αερίου – υγρού [61].

Οι διαχωριστές υπάρχουν σε διάφορες μορφές όπως διαχωριστές δύο φάσεων (αερίου/υγρού) και διαχωριστές τριών φάσεων (αερίου/υγρού/πετρέλαιου). Επίσης, κατασκευάζονται και σε διαφορετικά σχήματα όπως οριζόντιοι κυλινδρικοί, κάθετοι κυλινδρικοί και σφαιρικοί [60]. Μπορεί να είναι μετακινούμενοι ή σταθερά εγκατεστημένοι. Η μέθοδος διαχωρισμού των φάσεων βασίζεται στο μηχανισμό της βαρύτητας ο οποίος υποβοηθείται από εσωτερικές συσκευές όπως απορροφητές ατμού, διαφράγματα για βελτίωση κατανομής της ροής και φράγματα για τον έλεγχο της στάθμης του υγρού [62].



Σχήμα 6-17: Οριζόντιος κυλινδρικός διαχωριστής τριών φάσεων [63].

Η τροφοδοσία εισέρχεται στο διαχωριστή από το στόμιο εισόδου το οποίο βρίσκεται στη μια άκρη του δοχείου. Η αέρια φάση του μίγματος ρέει προς το άνω μέρος του διαχωριστή και εξέρχεται από ένα στόμιο εξόδου στην κορυφή του ενώ η υγρή φάση διαχωρίζεται σε νερό και πετρέλαιο τα οποία παραμένουν στον πυθμένα του δοχείου και εξέρχονται από δύο διαφορετικά στόμια εξόδου στο κάτω μέρος του.

Συγκριτικά, ο διαχωρισμός των φάσεων γίνεται καλύτερα στους οριζόντιους διαχωριστές, ωστόσο στους κάθετους διαχωριστές μπορούν πιο εύκολα να συλλεχθούν και να απομακρυνθούν διάφορες στερεές ουσίες από τον πυθμένα ενώ υπάρχει καλύτερη κίνηση των ρευμάτων στο εσωτερικό τους. Η τελική επιλογή γίνεται σε κάθε περίπτωση λαμβάνοντας υπόψη πολλούς παράγοντες ακόμη και το κόστος [62].

6.4.7 Θερμαντήρες ή κλίβανοι (Fired - Heaters)

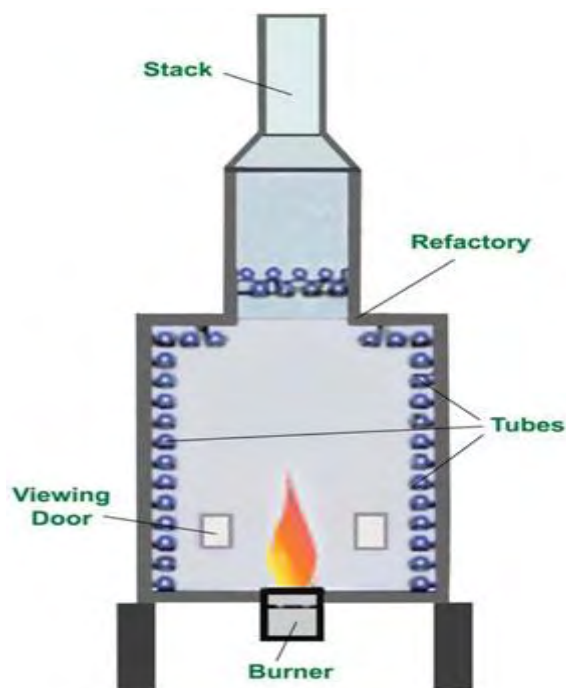
Οι θερμαντήρες ή κλίβανοι στα διυλιστήρια είναι κατασκευές μεγάλου όγκου και διαστάσεων που χρησιμοποιούνται σε διεργασίες που απαιτούν πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται στις μονάδες κλασματικής απόσταξης (400 °C), απόσταξης στο κενό (> 400 °C) και στις μονάδες αναμόρφωσης (530 °C) [64].

Στη μονάδα υδρογονοαποθείωσης ο θερμαντήρας χρησιμοποιείται για τη θέρμανση της τροφοδοσίας που αποτελείται από υδρογόνο και υδρογονάνθρακες στους 300 °C με 400 °C πριν εισέλθει στον αντιδραστήρα της μονάδας.



Εικόνα 6-6: Θερμαντήρας σε διυλιστήριο [65].

Οι θερμαντήρες αποτελούνται από ένα κέλυφος στο εσωτερικό του οποίου βρίσκονται στοιβαγμένοι σωλήνες σε δέσμες. Μέσα από τους σωλήνες διέρχεται η προς θέρμανση τροφοδοσία η οποία θερμαίνεται από ελεγχόμενη φλόγα που αναπτύσσεται στο κάτω μέρος του κελύφους ή στους δίπλα τοίχους. Η φλόγα αυτή προκύπτει από την καύση καυσίμου που προέρχεται από άλλες μονάδες του διυλιστηρίου. Η μεταφορά θερμότητας στην περιοχή κοντά στη φλόγα γίνεται με ακτινοβολία ενώ στην περιοχή κοντά στην καπνοδόχο ο κύριος μηχανισμός μεταφοράς θερμότητας είναι η συναγωγή. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στο εσωτερικό του θερμαντήρα οι σωλήνες είναι κατασκευασμένοι από ανοξείδωτους χάλυβες υψηλά κραματωμένους με Χρώμιο και Νικέλιο ή Μολυβδαίνιο (π.χ. 3Cr - 1Mo, 18Cr - 8Ni) [66]. Το πάχος τοιχώματος δεν είναι πολύ μεγάλο για να μην εμποδίζεται η αποτελεσματική μεταφορά θερμότητας ενώ τα μήκη κυμαίνονται από 8 μέχρι 14 m και οι διαμέτροι από 76 μέχρι 127 mm. Οι αποδόσεις των θερμαντήρων κυμαίνονται από 88 - 92 % [64]. Στο Σχήμα 6-18 απεικονίζεται το εσωτερικό ενός θερμαντήρα.



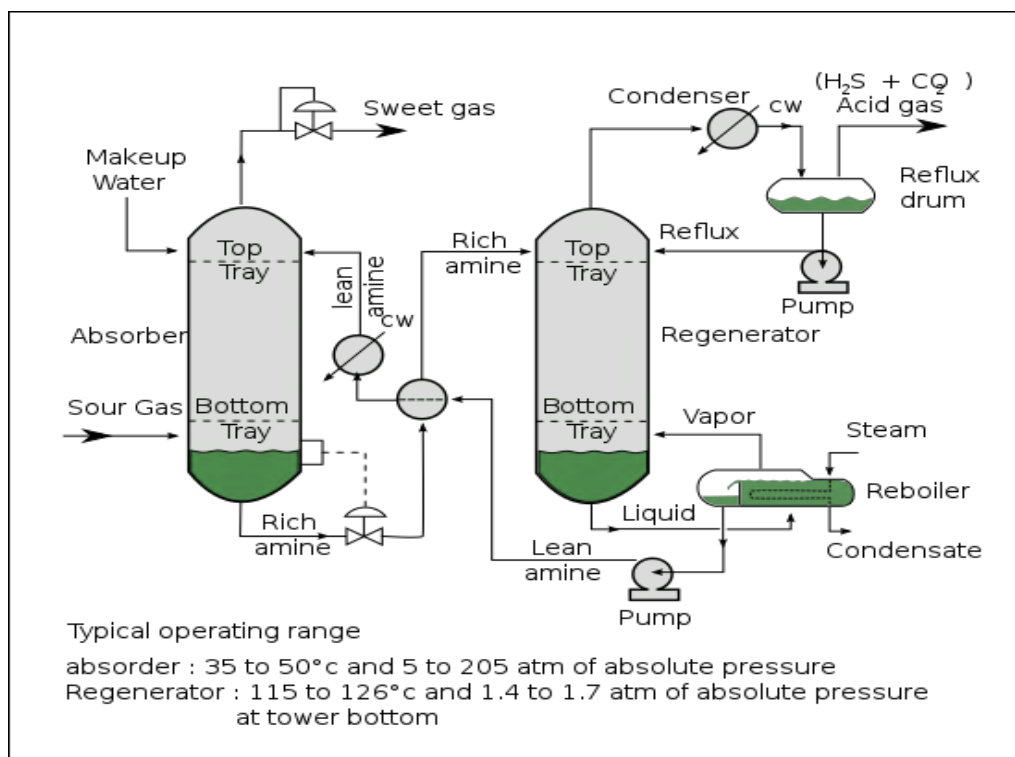
Σχήμα 6-18: Σχηματική απεικόνιση θερμαντήρα [67].

6.4.8. Πύργος Αμίνης (Amine - Contactor tower)

Ένα ακόμη στοιχείο εξοπλισμού των μονάδων υδρογονοαποθείωσης αποτελεί η στήλη που περιέχει αλκυλαμίνες ή πιο απλά αμίνες. Οι διεργασίες επεξεργασίας με αμίνες ή αλλιώς διεργασίες <<γλύκανσης>> χρησιμοποιούνται για να απομακρύνουν το υδρόθειο και το διοξείδιο του άνθρακα από αέρια όπως το υδρογόνο [68].

Οι πιο συνηθισμένες αμίνες που χρησιμοποιούνται είναι οι εξής: μονοαιθανολαμίνη (MEA), διαιθανολαμίνη (DEA), μεθυλδιαιθανολαμίνη (MDEA) και δισοπροπανολαμίνη (DIPA). Για μια στήλη που περιέχει MEA η διεργασία μπορεί να περιγραφεί ως εξής: το ελαφρύ αέριο ρεύμα υδρόθειου και υδρογόνου εισέρχεται στη στήλη απορρόφησης από το κάτω μέρος και καθώς ανεβαίνει προ τα πάνω απορροφάται το υδρόθειο από το βαρύ διάλυμα αμίνης το οποίο ρέει από πάνω προς τα κάτω. Στη συνέχεια, το ρεύμα <<γλυκού>> αερίου το οποίο περιέχει μικρή ποσότητα υδρογόνου εξέρχεται από το πάνω τμήμα της στήλης και επαναχρησιμοποιείται για υδρογονοαποθείωση αφού εμπλουτιστεί με περισσότερο υδρογόνο. Στον πυθμένα της στήλης συλλέγεται ένα υγρό διάλυμα πλούσιο σε αμίνη στο οποίο βρίσκεται διαλυμένο το υδρόθειο. Το διάλυμα αυτό διοχετεύεται σε μια δεύτερη στήλη αναγέννησης όπου το υδρόθειο αφαιρείται από την υγρή φάση μέσω απορρόφησης από ρεύμα ατμού και παράγεται υγρό καθαρό ρεύμα αμίνης που ανακυκλώνεται και επαναχρησιμοποιείται στην πρώτη στήλη.

Το υδρόθειο στη συνέχεια στέλνεται στη μονάδα Claus του διυλιστηρίου για την ανάκτηση του στοιχειακού θείου [68], [69]. Στο Σχήμα 6-19 παριστάνεται ένα τυπικό διάγραμμα μιας μονάδας επεξεργασίας με αμίνη.



Σχήμα 6-19: Σχηματική απεικόνιση μονάδας επεξεργασίας με αμίνη [68].

Οι συνθήκες λειτουργίας της στήλης απορρόφησης είναι 35 °C με 50 °C και 5 έως 200 περίπου atm απόλυτης πίεσης, ενώ στη στήλη αναγέννησης αμίνης επικρατούν θερμοκρασίες 115 °C με 126 °C και συνθήκες πίεσης 1.4 με 1.7 atm.

Οι τυπικές τροφοδοσίες των μονάδων αμίνης κυμαίνονται από 0.04 m³/min έως 0.45 m³/min αλλά μπορεί να φτάνουν ακόμα και τα 7.6 m³/min ανάλογα με τη δυναμικότητα του εκάστοτε διυλιστηρίου. Οι στήλες είναι κυλινδρικές συνήθως με διάμετρο που ξεκινάει από 61 cm και ύψος από 15 μέχρι 25 m [70]. Το υλικό κατασκευής των στηλών απορρόφησης και αναγέννησης πρέπει να είναι ανοξειδωτος ανθρακούχος χάλυβας, τυπικά 304SS ή 316SS. Οι σωληνώσεις πρέπει επίσης να κατασκευάζονται από ανοξειδωτο χάλυβα [31], [71].



Εικόνα 6-7: Μονάδα επεξεργασίας αμίνης σε διυλιστήριο [72].

6.5. Εναλλακτικές επιλογές σχεδιασμού και νέα συστήματα υδρογονοαποθείωσης

Υπάρχουν αρκετές εναλλακτικές επιλογές όσον αφορά το σχεδιασμό της διεργασίας υδρογονοαποθείωσης για βελτίωση της απόδοσης. Μία από αυτές είναι η αλλαγή της κατεύθυνσης ρευμάτων με την τροφοδοσία να εισέρχεται στην κορυφή του αντιδραστήρα και το ρεύμα του υδρογόνου από τη βάση του (αντιρροή). Το παραγόμενο υδρόθειο απομακρύνεται από την κορυφή του αντιδραστήρα. Έχει βρεθεί ότι με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται ο βαθμός αποθείωσης [42], [43].

Επίσης, μια επιλογή είναι η χρήση πολλαπλών καταλυτικών κλινών μέσα στον ίδιο αντιδραστήρα με τα ρεύματα τροφοδοσίας και υδρογόνου να βρίσκονται είτε σε ομοροή είτε σε αντιρροή. Με αυτόν τον τρόπο η αντίδραση της υδρογονοαποθείωσης γίνεται περισσότερες από μία φορές με αποτέλεσμα την αύξηση του βαθμού αποθείωσης και τη μείωση του κόστους διεργασίας [42], [43].

Για περιπτώσεις που απαιτείται πολύ βαθιά αποθείωση κλασμάτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί και δεύτερος ή ακόμη και τρίτος αντιδραστήρας στη σειρά (αποθείωση σε βαθμίδες), όπου το εξερχόμενο ρεύμα από τον έναν αντιδραστήρα εισέρχεται στον επόμενο [42], [43].

Πολλές εταιρείες έχουν αναπτύξει συστήματα αποθείωσης πολλών βαθμίδων. Για παράδειγμα η Shell εφαρμόζει τεχνολογίες αποθείωσης δύο βαθμίδων. Η τροφοδοσία εισέρχεται αρχικά στον πρώτο αντιδραστήρα όπου υφίσταται υδρογονοαποθείωση με τη χρήση συμβατικών καταλυτών $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ή $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ και στη συνέχεια αφού απομακρυνθεί το παραγόμενο υδρόθειο η τροφοδοσία εισέρχεται σε ένα δεύτερο αντιδραστήρα όπου υπόκειται ξανά σε υδρογονοκατεργασία.

Η βαθμιαία αύξηση της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του υδρογόνου, καθώς και η χρήση πολλαπλών κλινών καταλύτη στο δεύτερο αντιδραστήρα οδηγεί σε αύξηση του βαθμού αποθείωσης της τροφοδοσίας [18], [73].

Παρόμοια διεργασία αναπτύχθηκε και από τον Topsøe. Η τροφοδοσία εισέρχεται στον πρώτο αντιδραστήρα όπου υφίσταται μερική υδρογονοαποθείωση παρουσία καταλύτη NiMo/Al₂O₃ και στη συνέχεια οδηγείται στο δεύτερο αντιδραστήρα ο οποίος περιέχει καταλύτη από ευγενή μέταλλα (Rh,Pd) για περαιτέρω υδρογονοκατεργασία [18], [42], [73]. Οι θειούχες ενώσεις μειώνονται σε εξαιρετικά χαμηλά επίπεδα.

Στον Πίνακα 6-1 παριστάνονται κάποια στοιχεία της αποθείωσης δύο σταδίων κατά Topsøe.

Πίνακας 6-1 : Στοιχεία διεργασίας αποθείωσης δύο σταδίων κατά Topsøe [18].

	Feed	1st stage product	2nd stage product
Catalysts	-	TK-555	TK-907
Density @ 15 °C (g/cm ³)	0.91	0.88	0.87
Sulfur (wppm)	6515	9	1
Nitrogen (wppm)	775	3	<1
Cetane index	39	46	49
Total aromatics (wt.%)	33	24	3.5
TBP distillation (°C)			
10%	255	-	-
50%	315	-	-
95%	370	-	-
Operating conditions			
H ₂ pressure (kg/cm ²)		71	70
Temperature (°C)		367	287
LHSV (h ⁻¹)		Base	Base × 3

6.6. Δυσκολίες στην υδρογονοαποθείωση και μειονεκτήματα

Παρόλο που η μέθοδος της υδρογονοαποθείωσης εφαρμόζεται εδώ και πολλά χρόνια στα διυλιστήρια και έχει εξελιχθεί με την ανάπτυξη νέων συστημάτων, εντούτοις παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα. Τα κυριότερα από αυτά είναι:

- Η υδρογονοαποθείωση για την παραγωγή προϊόντων με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο απαιτεί αντιδραστήρες μεγάλου όγκου, μεγάλους χρόνους λειτουργίας και σημαντική κατανάλωση υδρογόνου και ενέργειας.

Επίσης, το Μολυβδαίνιο και το Κοβάλτιο από τα οποία είναι κατασκευασμένοι οι καταλύτες είναι ιδιαίτερος ακριβά. Πολλά διυλιστήρια πρέπει να συντηρούν συνεχώς τις εγκαταστάσεις των μονάδων υδρογονοαποθείωσης και να τις αναβαθμίζουν προκειμένου να συμβαδίζουν με τις νέες προδιαγραφές. Γίνεται επομένως αντιληπτό ότι η υδρογονοαποθείωση είναι μια αρκετά δαπανηρή διαδικασία και απαιτεί μεγάλες επενδύσεις κεφαλαίων.

- Η διεργασία πραγματοποιείται σε ακραίες συνθήκες (υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις). Η έκθεση κλασμάτων πετρελαίου στις συνθήκες αυτές υποβαθμίζει την ποιότητά τους ενώ παράλληλα επιφέρει την προσκόλληση κοκ στους καταλύτες.
- Κατά την υδρογονοαποθείωση παράγεται ως ενδιάμεσο προϊόν αέριο υδρόθειο το οποίο είναι ιδιαίτερα τοξικό ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις δηλητηριάζοντας τους καταλύτες και προκαλώντας προβλήματα διάβρωσης.
- Ενώ με την υδρογονοαποθείωση απομακρύνονται σχετικά εύκολα θειούχες ενώσεις όπως οι θειόλες, τα σουλφίδια και τα δισουλφίδια, εντούτοις μερικές ενώσεις κυκλικές όπως τα βενζοθειοφαίνια και τα διβενζοθειοφαίνια αντιστέκονται στην αποθείωση και δεν απομακρύνονται αποτελεσματικά σχηματίζοντας μάλιστα άφθονες οργανοθειούχες ενώσεις μετά την υδρογονοαποθείωση. Για την απομάκρυνση των δύστροπων ενώσεων του θείου απαιτείται η εφαρμογή ακόμη μεγαλύτερων πιέσεων και θερμοκρασιών, μεγαλύτερη κατανάλωση υδρογόνου καθώς και μεγαλύτερος χρόνος αντίδρασης. Το κόστος διεργασίας επομένως αυξάνεται κατακόρυφα [9], [42].

Οι παραπάνω παράγοντες έχουν οδηγήσει, όπως είναι αντιληπτό, στην αναζήτηση νέων μεθόδων αποθείωσης.

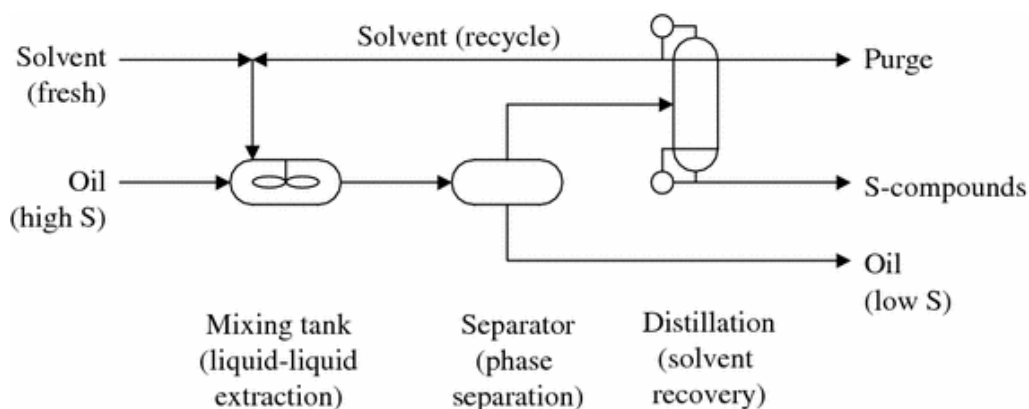
Κεφάλαιο 7. ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΘΕΙΩΣΗΣ

Όπως ειπώθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο η μέθοδος της υδρογονοαποθείωσης πετυχαίνει υψηλή απόδοση αποθείωσης των καυσίμων. Παρόλα αυτά, το γεγονός ότι παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα κυρίως όσον αφορά το κόστος της διεργασίας που είναι αρκετά υψηλό οδηγεί τους ερευνητές στη μελέτη και εύρεση εναλλακτικών μεθόδων αποθείωσης.

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται κάποιες εναλλακτικές μέθοδοι αποθείωσης που έχουν προταθεί σε διάφορες δημοσιεύσεις. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι πολλές από αυτές βρίσκονται ακόμη σε ερευνητικό και πειραματικό στάδιο, ενώ κάποιες έχουν ξεκινήσει να εφαρμόζονται δοκιμαστικά στη βιομηχανία διύλισης από μερικές εταιρείες.

7.1. Εκχυλιστική αποθείωση (Extractive desulfurization [EDS])

Η αποθείωση με εκχύλιση βασίζεται στη μεγαλύτερη διαλυτότητα που παρουσιάζουν οι οργανικές θειούχες ενώσεις σε συγκεκριμένους διαλύτες σε σχέση με τη διαλυτότητα άλλων οργανικών ενώσεων που βρίσκονται στα κλάσματα πετρελαίου. Αποτελεί μια διαδικασία εξαγωγής υγρού – υγρού και οι δύο υγρές φάσεις πρέπει αρχικά να είναι άμικτες, δηλαδή να μην υπάρχει ανάμιξή τους. Τα στοιχεία μηχανολογικού εξοπλισμού που απαιτούνται για τη βιομηχανική διεξαγωγή της μεθόδου καθώς και η συνολική διαδικασία της παριστάνονται στο Σχήμα 7-1 [9], [42], [49]:



Σχήμα 7-1: Διάγραμμα διεργασιών εκχυλιστικής αποθείωσης [49].

Για την πραγματοποίηση της εκχύλισης απαιτούνται μια δεξαμενή ανάμιξης, ένα δοχείο καθίζησης και μια στήλη κλασματικής απόσταξης. Στη δεξαμενή ανάμιξης το υγρό καύσιμο της τροφοδοσίας που είναι πλούσιο σε θείο αναμιγνύεται με τον διαλύτη μέσω μηχανικής ανάδευσης και οι οργανικές θειούχες ενώσεις εκχυλίζονται εξαιτίας της υψηλής διαλυτότητάς τους στο διαλύτη. Στη συνέχεια, το μίγμα διαλύτη-καυσίμου εισέρχεται σε έναν διαχωριστή όπου το αποθειωμένο πλέον καύσιμο διαχωρίζεται από τον διαλύτη και χρησιμοποιείται είτε ως συστατικό για την παρασκευή τελικού προϊόντος είτε ως ρεύμα τροφοδοσίας για άλλους μετασχηματισμούς. Οι οργανικές θειούχες ενώσεις διαχωρίζονται από τον διαλύτη με απόσταξη και ο ανακτημένος διαλύτης ανακυκλώνεται στη δεξαμενή ανάμιξης [42], [49].

Ως διαλύτες χρησιμοποιούνται συχνά το Διμεθυλοφορμαμίδιο (Dimethylformamide ή DMF), το Διμεθυλοσουλφοξείδιο (Dimethylsulfoxide ή DMSO), το Ακετονιτρίλιο και οι Πυρολιδόνες. Άλλες ουσίες που έχουν δοκιμαστεί επίσης ως διαλύτες είναι η Ακετόνη και η Αιθανόλη [9], [74].

Η εκχυλιστική αποθείωση αποτελεί μια ελκυστική μέθοδο αποθείωσης εξαιτίας της μη απαίτησης εξειδικευμένου εξοπλισμού. Δεν απαιτεί τη χρήση υδρογόνου και χαρακτηρίζεται από ήπιες συνθήκες λειτουργίας. Οι πρώτες ύλες της τροφοδοσίας δεν αλλάζουν χημική δομή και η διαδικασία είναι απολύτως φυσική εξαγωγή [42], [49]. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή παρουσιάζει και πολλά μειονεκτήματα:

- Η αποτελεσματικότητά της εξαρτάται από το πόσο διαλυτές είναι οι οργανικές θειούχες ενώσεις στον διαλύτη. Έτσι, η επιλογή του διαλύτη είναι πολύ σημαντική για την αποτελεσματικότητα αποθείωσης και πρέπει να γίνεται λαμβάνοντας υπόψη το είδος των οργανικών θειούχων ενώσεων που πρόκειται να αποσπαστούν. Διαφορετικοί τύποι διαλυτών έχουν δοκιμαστεί και έχουν επιφέρει χαμηλή σχετικά απομάκρυνση θείου της τάξης 50 - 90 % , η οποία εξαρτάται φυσικά και από τον αριθμό βαθμίδων διεξαγωγής της διαδικασίας.
- Τόσο το καύσιμο τροφοδοσίας όσο και ο διαλύτης πρέπει να έχουν χαμηλό ιξώδες προκειμένου να ευνοηθεί η ανάμιξη και η αφαίρεση. Αυτό αποτελεί ένα πρόβλημα για τα βαριά κλάσματα πετρελαίου τα οποία απαιτούν εκχύλιση σε κλιμακωτά ανυψωμένες θερμοκρασίες για να μειωθεί το ιξώδες τους.
- Ο διαλύτης πρέπει να έχει διαφορετικό σημείο ζέσεως από τις θειούχες ενώσεις που αποσπώνται από το πετρέλαιο προκειμένου να γίνει ο διαχωρισμός τους στη στήλη κλασματικής απόσταξης.
- Ο ανακτημένος διαλύτης μπορεί να περιέχει ενώσεις που αποσπώνται από το πετρέλαιο και δεν απομακρύνονται αποτελεσματικά με την απόσταξη. Κατά τη διάρκεια της ανακύκλωσης διαλύτη η συγκέντρωση των ενώσεων αυτών αυξάνεται και επομένως κρίνεται αναγκαίος ο καθαρισμός.

- Η εκχυλιστική αποθείωση δεν έχει μεγάλη εκλεκτικότητα εξαιτίας της παρόμοιας πολικότητας των θειούχων ενώσεων και των αρωματικών υδρογονανθράκων. Εξαιτίας της μικρής εκλεκτικότητας ταυτόχρονα εκχυλίζονται και αρωματικοί υδρογονάνθρακες, γεγονός που συνεπάγεται υψηλές απώλειες τροφοδοσίας.
- Απαιτούνται μεγάλες ποσότητες διαλύτη για τη βιομηχανική εκχύλιση γεγονός το οποίο συνεπάγεται υψηλά κόστη αγοράς, ενώ έχει παρατηρηθεί έμμεση συσχέτισή των διαλυτικών ουσιών με σχηματισμό γαλακτώματος. Για να αντιμετωπιστούν τα φαινόμενα αυτά χρειάζεται τακτικός καθαρισμός και αναπτυγμένες τεχνικές διαχείρισης βιομηχανικών υγρών αποβλήτων [49].

7.2. Οξειδωτική αποθείωση (Oxidative desulfurization [ODS])

Η ικανότητα των διαφόρων διαλυτών να εκχυλίζουν τις θειούχες ενώσεις μπορεί να βελτιωθεί αισθητά εάν πρώτα οξειδωθούν οι θειούχες ενώσεις. Η οξειδωτική αποθείωση αποτελεί μια καινοτόμο τεχνολογία η οποία, όπως υπονοεί και η ίδια ονομασία, περιλαμβάνει μια χημική αντίδραση ανάμεσα σε μια οξειδωτική ουσία και το θείο διευκολύνοντας την αποθείωση. Κατά κανόνα περιλαμβάνει δύο διαφορετικά στάδια. Το πρώτο στάδιο είναι η οξείδωση του θείου η οποία αλλάζει τη φύση των θειούχων ενώσεων. Το δεύτερο στάδιο είναι η απομάκρυνση του θείου με εκχύλιση διαλύτη ο οποίος εκμεταλλεύεται τις ιδιότητες των οξειδωμένων θειούχων ενώσεων για να τις απομακρύνει [9], [42], [49].

Η οξείδωση από μόνη της ως διεργασία προκαλεί τη μείωση των επιπέδων θείου στο καύσιμο αλλά επιπλέον καθιστά το θείο που παρέμεινε επιδεκτικό σε εκχύλιση με διαλύτες που δεν ήταν αποτελεσματικοί σε εκχύλιση μη οξειδωμένων θειούχων ενώσεων [9].

7.2.1. Διεργασία MerOx

Η μορφή της οξειδωτικής αποθείωσης που εφαρμόζεται στα διυλιστήρια είναι η διεργασία **MerOx (Mercaptans Oxidation)** που αποτελεί μια διεργασία γλύκανσης. Κατά τη διεργασία αυτή υπάρχει άμεση οξείδωση και καταλυτική μετατροπή των θειολών σε δισουλφίδια μέσα σε αλκαλικό περιβάλλον [49]:

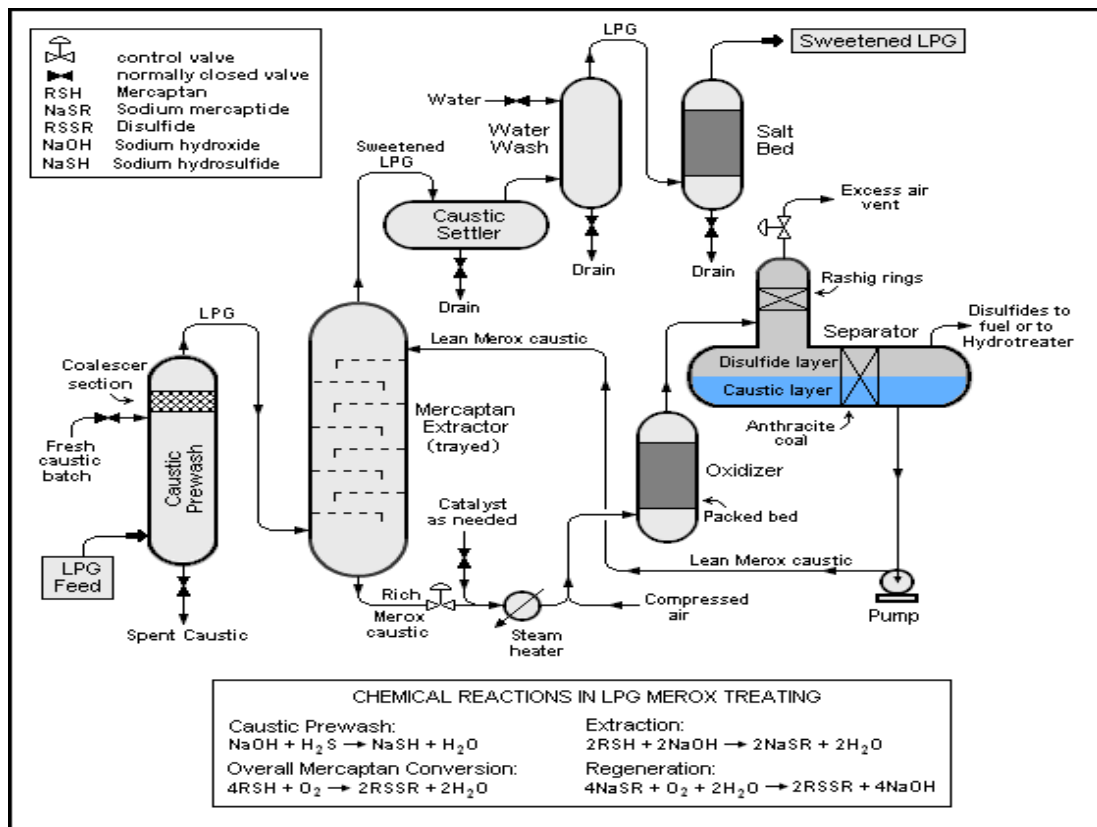


Η μέθοδος MerOx εφαρμόζεται για την απομάκρυνση των μερκαπτανών από το προπάνιο, το βουτάνιο, την ελαφριά νάφθα και την κηροζίνη. Πραγματοποιείται σε αλκαλικό περιβάλλον το οποίο εξασφαλίζεται από την ύπαρξη υδροξειδίου του Νατρίου NaOH (καυστική σόδα) ή αμμωνίας NH₃. Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται συνήθως είναι ένα υδατοδιαλυτό υγρό.

Υπάρχουν δύο παραλλαγές μονάδων διεργασίας MerOx στα διυλιστήρια. Η μία εφαρμόζεται για την απομάκρυνση των μερκαπτανών από το προπάνιο, το βουτάνιο και τη νάφθα. Η δεύτερη για τη γλύκανση της κηροζίνης.

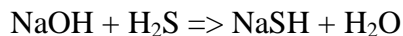
α) Διεργασία MerOx για την απομάκρυνση μερκαπτανών από ελαφριά αέρια

Ένα σχηματικό διάγραμμα της μονάδας MerOx για την απομάκρυνση μερκαπτανών από ελαφριά αέρια παριστάνεται στο Σχήμα 7-2.

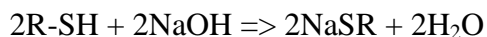


Σχήμα 7-2: Σχηματική αναπαράσταση μονάδας MerOx για την απομάκρυνση μερκαπτανών από αέρια [75].

Αρχικά, η τροφοδοσία του αερίου εισέρχεται σε ένα δοχείο πρόπλυσης και έρχεται σε επαφή με υδροξείδιο του Νατρίου το οποίο απομακρύνει ενδεχόμενη ποσότητα υδρόθειου. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η εξής:

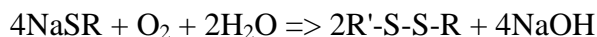


Στην κορυφή του δοχείου υπάρχει ένα ειδικό στρώμα το οποίο αποτρέπει την καυστική σόδα να μεταφερθεί εκτός δοχείου με το ρεύμα του αερίου. Η τροφοδοσία στη συνέχεια εισέρχεται σε έναν αντιδραστήρα εξαγωγής μερκαπτανών που περιέχει δίσκους και έρχεται σε επαφή με ρεύμα υδατικού διαλύματος καυστικής σόδας που περιέχει υγρό καταλύτη. Οι μερκαπτάνες απομακρύνονται από το αέριο με κατάλληλη χημική αντίδραση:



Το ρεύμα αερίου που υπέστη γλύκανση εξέρχεται από τη στήλη και οδηγείται σε ένα δοχείο στο οποίο απομακρύνεται ενδεχόμενη ποσότητα καυστικής σόδας που έχει απομείνει και στη συνέχεια καθαρίζεται ολοκληρωτικά μέσω πλύσης με νερό σε ειδικό δοχείο. Τέλος, εισέρχεται σε ένα δοχείο που περιέχει κλίνη με ορυκτό άλας όπου αφυδατώνεται και εξέρχεται σε ξηρή αέρια μορφή από τη μονάδα.

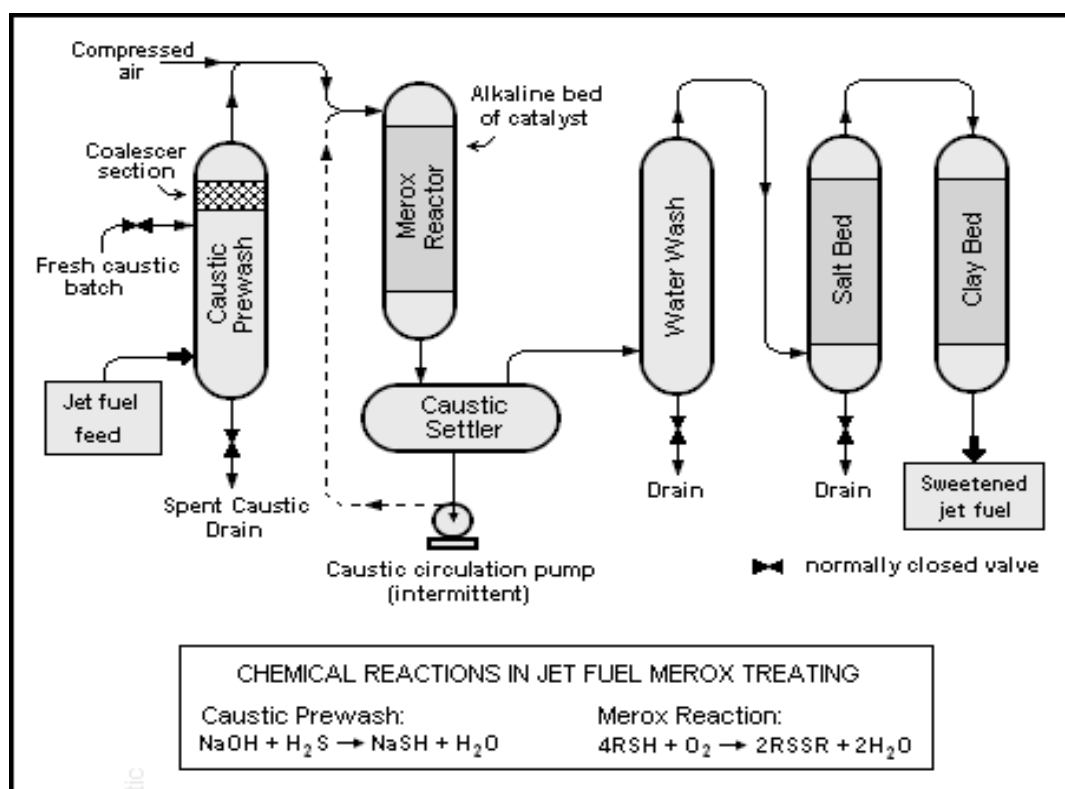
Το καυστικό διάλυμα που συγκεντρώνεται στον πυθμένα του αντιδραστήρα διέρχεται μέσα από μια βαλβίδα πίεσης με τη βοήθεια της οποίας διατηρείται το ρεύμα σε υγρή μορφή. Στη συνέχεια, αφού πραγματοποιηθεί έκχυση κατάλληλου καταλύτη, το ρεύμα αυτό ρέει μέσα από έναν εναλλάκτη θερμότητας που χρησιμοποιεί ατμό. Μετά, αφού αναμιχθεί με συμπιεσμένο αέρα, εισέρχεται σε ένα δοχείο που περιέχει μια κλίνη. Η κλίνη αυτή εξασφαλίζει καλή επαφή και ανάμιξη του υγρού καυστικού και του αδιάλυτου στο νερό δισουλφιδίου. Στο δοχείο αυτό πραγματοποιείται η μετατροπή μερκαπτανών σε δισουλφίδια μέσω χημικής αντίδρασης:



Τέλος, το μίγμα καυστικού υγρού - δισουλφιδίων εισέρχεται σε έναν διαχωριστή όπου σχηματίζονται δύο φάσεις, μια αέρια φάση δισουλφιδίων και μια υγρή φάση καυστικού. Τα δισουλφίδια οδηγούνται προς τη μονάδα υδρογονοακατεργασίας, ενώ το αναγεννημένο καυστικό υγρό αντλείται πίσω στον αντιδραστήρα για επαναχρησιμοποίηση [75].

β) Διεργασία MerOx για τη γλύκανση της κηροζίνης

Η διεργασία MerOx για την απομάκρυνση των μερκαπτανών από την κηροζίνη περιλαμβάνει ένα βήμα. Στο Σχήμα 7-3 παριστάνεται ένα αντιπροσωπευτικό διάγραμμα της μονάδας.



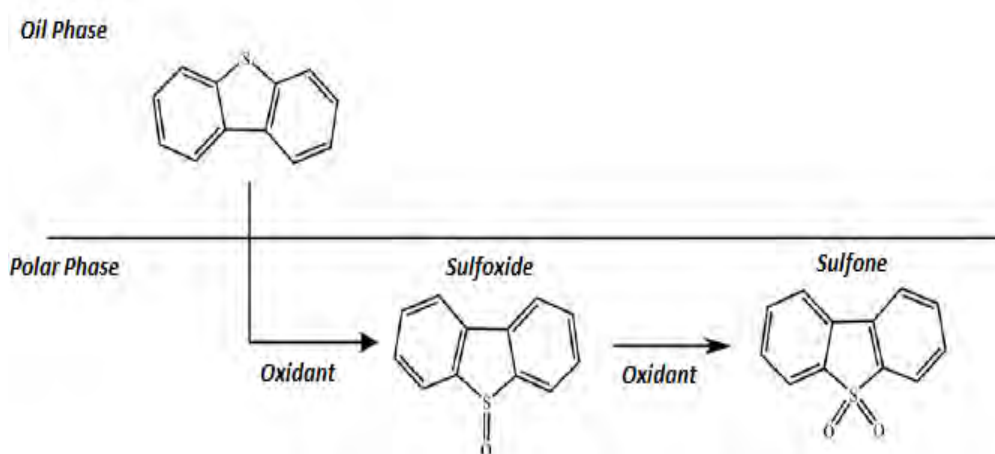
Σχήμα 7-3: Σχηματική αναπαράσταση μονάδας γλύκανσης της κηροζίνης [75].

Αρχικά, η τροφοδοσία της κηροζίνης εισέρχεται σε ένα δοχείο πρόπλυσης όπου με τη χρήση υδροξειδίου του Νατρίου απομακρύνεται τυχόν ποσότητα υδρόθειου. Στη συνέχεια αναμιγνύεται με συμπιεσμένο αέρα και εισέρχεται στον αντιδραστήρα MerOx. Ο αντιδραστήρας αυτός είναι κάθετος και έχει στο εσωτερικό του μια κλίνη από κόκκους άνθρακα που έχουν εμποτιστεί με κατάλληλο υγρό καταλύτη. Μέσα στον αντιδραστήρα χύνεται καυστική σόδα μέσω αντλίας εξασφαλίζοντας αλκαλικό περιβάλλον λειτουργίας. Η οξείδωση πραγματοποιείται καθώς η τροφοδοσία ρέει προς τα κάτω και έρχεται σε επαφή με την καυστική σόδα. Το ρεύμα εκροής του αντιδραστήρα διέρχεται από ένα δοχείο διαχωρισμού στο οποίο σχηματίζονται μια υγρή φάση καυστικού διαλύματος στον πυθμένα και ένα στρώμα προϊόντος γλύκανσης που είναι αδιάλυτο στο νερό. Το καυστικό διάλυμα ανακυκλώνεται και επαναχρησιμοποιείται στον αντιδραστήρα, ενώ το ρεύμα προϊόντος γλύκανσης οδηγείται σε ένα δοχείο πλύσης με νερό όπου καθαρίζεται από τυχόν στοιχεία καυστικής σόδας.

Ακολουθεί αφυδάτωση του ρεύματος μέσω επαφής με ορυκτό άλας στην κλίνη ενός ειδικού δοχείου. Τελικά, το ρεύμα καταλήγει σε ένα δοχείο με φίλτρο αργίλου όπου απομακρύνονται μεταλλικές ενώσεις κυρίως χαλκού αλλά και μικροσωματίδια τα οποία θα υποβάθμιζαν την ποιότητα της κηροζίνης [75].

7.2.2. Γενική μέθοδος οξείδωσης

Στη γενική μέθοδο οξείδωσης, κατά το πρώτο στάδιο οργανικές θειούχες ενώσεις όπως για παράδειγμα ενώσεις διβενζοθειοφαινικού τύπου μετατρέπονται αρχικά σε σουλφοξείδια και στη συνέχεια σε σουλφόνες εξαιτίας της αντίδρασης με κάποια οξειδωτική ουσία. Στο Σχήμα 7-4 απεικονίζονται τα βήματα οξείδωσης του διβενζοθειοφαινίου.

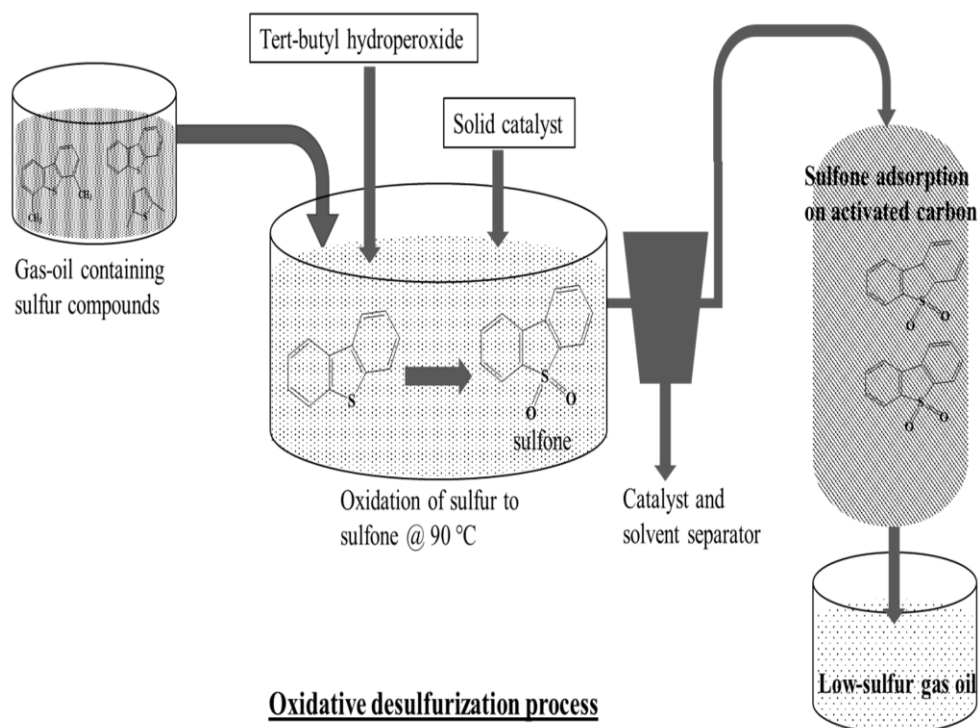


Σχήμα 7-4: Οξείδωση διβενζοθειοφαινίου [9].

Τα σουλφοξείδια και οι σουλφόνες έχουν δύο ιδιότητες που είναι διαφορετικές από τις ανοξειδωτες θειούχες ενώσεις και διευκολύνουν την αποθείωση. Αρχικά, εμφανίζουν μεγαλύτερη πολικότητα από τις αρχικές θειούχες ενώσεις γεγονός το οποίο συμβάλλει στην αφαίρεση του θείου με εκχύλιση διαλύτη. Δεύτερον, η ισχύς του δεσμού άνθρακα – θείου μειώνεται όταν το θείο οξειδώνεται. Είναι επομένως πιο εύκολο να απομακρυνθεί το οξειδωμένο θείο [49].

Κάποιες από τις προσεγγίσεις που έχουν προταθεί σχετικά με την διεργασία της οξειδωτικής αποθείωσης είναι οι εξής:

- Οξείδωση των θειούχων ενώσεων από ένα οξειδωτικό παράγοντα όπως μεταξύ των άλλων και ο ίδιος ο αέρας στους 80 °C με 180 °C. Η οξείδωση πραγματοποιείται με την παρουσία ενός στερεού καταλύτη ο οποίος είναι ενισχυμένος με μέταλλα όπως το Ni, το Pd και η Pt. Ακολουθεί απόσπαση των σουλφονών με προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα μέσα σε ειδικό αντιδραστήρα, όπως παριστάνεται στο Σχήμα 7-5. Το καύσιμο στη συνέχεια οδηγείται στη μονάδα υδρογονοαποθείωσης για περαιτέρω επεξεργασία [42], [49].
- Μετά από τη διεργασία της υδρογονοαποθείωσης ακολουθεί οξείδωση των θειούχων ενώσεων του καυσίμου που δεν απομακρύνθηκαν από έναν οξειδωτικό παράγοντα όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου ή ένα οργανικό υπεροξείδιο παρουσία ενός καταλύτη που έχει ως βάση το Τιτάνιο. Η αντίδραση διεξάγεται στους 50° C. Στη συνέχεια πραγματοποιείται εκχύλιση με διαλύτη για την απόσπαση των σουλφονών. Ο διαλύτης και οι σουλφόνες ακολούθως διαχωρίζονται με απόσταξη [49].



Σχήμα 7-5: Αναπαράσταση διεργασίας αποθείωσης με οξείδωση [76].

Οι οξειδωτικοί παράγοντες που έχουν δοκιμαστεί για τη διεργασία της οξειδωτικής αποθείωσης περιλαμβάνουν οργανικά υπεροξειδία, οργανικά υδροϋπεροξειδία, το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), καθώς και το φωσφορικό οξύ. Τα οργανικά υπεροξειδία είναι ισχυρές οξειδωτικές ουσίες που είναι ιδιαίτερος δραστικές και διαβρωτικές. Η σύνθεσή τους γίνεται με αντίδραση υπεροξειδίου του υδρογόνου με κάποιο καρβοξυλικό οξύ (συνήθως μυρμηκικό ή οξικό οξύ).

Τα οργανικά υδροϋπεροξειδία που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι η ένωση τ-βουτυλοϋδροπεροξειδίου, το υπεροξείδιο της κυκλοεξανόνης και το τ-αμυλοϋδροπεροξειδίου. Οι ενώσεις αυτές έχουν υψηλό κόστος.

Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση των θειούχων ενώσεων κατά το δεύτερο στάδιο της διεργασίας είναι οι ίδιοι που χρησιμοποιούνται και στην μέθοδο της εκχυλιστικής αποθείωσης. Οι ενώσεις DMF και DMSO έχουν υψηλό σημείο βρασμού ($190\text{ }^\circ\text{C}$) το οποίο βρίσκεται κοντά στο σημείο βρασμού των σουλφονών. Έτσι, η ανάκτησή τους για επαναχρησιμοποίηση δεν είναι δυνατή με απλή απόσταξη. Αντίθετα, το ακετονιτρίλιο έχει χαμηλό σημείο βρασμού ($82\text{ }^\circ\text{C}$) και διαχωρίζεται εύκολα από τις σουλφόνες με απόσταξη. Ωστόσο, με χρήση ακετονιτρίλιου εκχυλίζονται ταυτόχρονα με τις σουλφόνες και κάποιες αρωματικές ενώσεις του καυσίμου [49], [77].

Τα πλεονεκτήματα της οξειδωτικής αποθείωσης σε σχέση με την υδρογονοαποθείωση είναι η χαμηλή πίεση και θερμοκρασία στην οποία μπορούν να οξειδωθούν πολύ εύκολα οι θειούχες ενώσεις, καθώς και η μη χρήση του ακριβού στην παραγωγή υδρογόνου. Επίσης δεν υπάρχει παραγωγή υδρόθειου με αποτέλεσμα να μειώνονται και τα φαινόμενα διάβρωσης. Το συνολικό κόστος κεφαλαίου και οι απαιτήσεις σχεδιασμού των μονάδων οξειδωτικής αποθείωσης είναι σημαντικά μικρότερες από ότι για την υδρογονοαποθείωση. Ένα άλλο σημαντικό πλεονέκτημα είναι ότι τα διβενζοθειοφαινία και κάποιες παράγωγες ενώσεις τους είναι επιδεκτικά γενικά σε αυτές τις διεργασίες. Κατά συνέπεια, οι οξειδωτικές διεργασίες έχουν μεγάλες δυνατότητες και έχουν προταθεί ως συμπληρωματικές της υδρογονοαποθείωσης. Ωστόσο, η διαχείριση των αποβλήτων των σουλφονών και η αναγέννηση των χρησιμοποιημένων διαλυτών είναι θέματα τα οποία χρήζουν άμεσης μελέτης και επίλυσης [9], [78], [79], [80].

7.2.3. Οξείδωση με υπέρηχο (Ultrasound Oxidation)

Μια παραλλαγή της οξειδωτικής αποθείωσης είναι η οξείδωση με χρήση υπερήχου η οποία αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη μέθοδο. Η ακτινοβολία υπερήχου παρέχει τις βέλτιστες συνθήκες για την πραγματοποίηση των χημικών αντιδράσεων και ελαττώνει το χρόνο αντίδρασης.

Η διαδικασία μπορεί να περιγραφεί ως εξής: Η τροφοδοσία καυσίμου και τα οξειδωτικά αναμιγνύονται με νερό σε έναν αντιδραστήρα προκειμένου να φτιάξουν ένα μίγμα από νερό και το οργανικές ουσίες.

Κάτω από την επίδραση του υπερήχου το μίγμα χωρίζεται σε στρώματα υδατικής και οργανικής φάσης, ενώ η τοπική θερμοκρασία και πίεση αυξάνονται πολύ γρήγορα. Οι θειούχες ενώσεις οξειδώνονται σε σουλφοξείδια και σουλφόνες τα οποία μεταφέρονται στην υγρή φάση. Ακολουθεί εκχύλιση με διαλύτη οπότε οι σουλφόνες και τα σουλφοξείδια απομακρύνονται από το σύστημα.

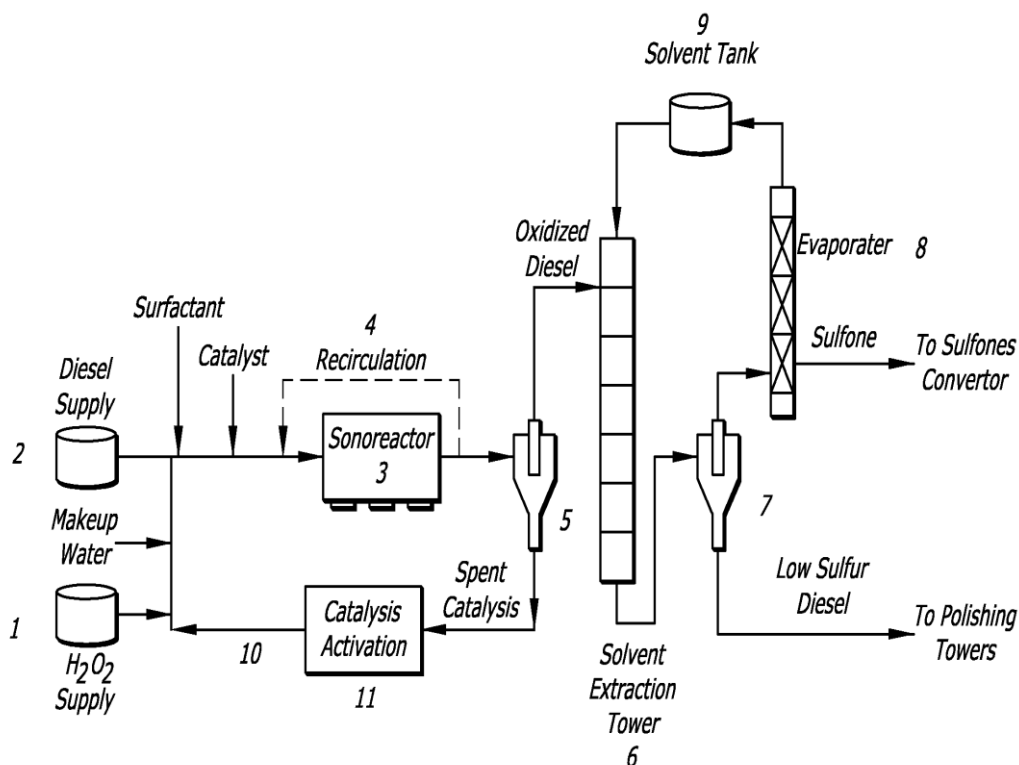
Η μέθοδος αυτή έχει δοκιμασθεί σε πειράματα για την απομάκρυνση των θειούχων ενώσεων από δείγματα πετρελαίου ντίζελ με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η ακτινοβολία υπερήχου είναι η πηγή ενέργειας και ως καταλύτες χρησιμοποιούνται φωσφορικά και οξικά οξέα [49].

7.2.3.1. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Για τις ανάγκες του πειράματος λήφθηκαν δείγματα πετρελαίου ντίζελ, οξικού οξέος, υπεροξειδίου του υδρογόνου και μυρμηκικού οξέος από διυλιστήρια της εταιρείας *Abadan*. Χρησιμοποιήθηκε μια συσκευή υπερήχου η οποία κατασκευάστηκε από την εταιρεία *Sonics and Materials Inc.* με μέγιστη ισχύ 400 Watt και συχνότητα 24 kHz. Η ανάλυση των θειούχων ενώσεων στην τροφοδοσία πραγματοποιήθηκε μέσω μιας συσκευής που κατασκευάστηκε από την εταιρεία *Horiba*. Οι ιδιότητες του πετρελαίου ήταν οι εξής: α) ειδικό βάρος: 0.88, β) περιεκτικότητα σε νερό: 0.1 %, γ) δείκτης API: 28, δ) πυκνότητα αλάτων: 18 gr/cm³, ε) πίεση ατμού: 6.4 psi, στ) περιεχόμενο σε θείο: 5.2 % w/w.

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 15 ml οξικού οξέος, 10 ml υπεροξειδίου του υδρογόνου και 25 ml αργού πετρελαίου. Στο μίγμα που προέκυψε εφαρμόστηκαν υπερηχητικά κύματα για διαφορετικά χρονικά διαστήματα διάρκειας από 1 μέχρι 50 λεπτά. Μελετήθηκαν η απόδοση της αντίδρασης, η επιρροή του χρόνου υπερηχητικής ακτινοβολίας, η γκάμα της υπερηχητικής ακτινοβολίας και ο ρόλος του κάθε αντιδραστήριου στην αντίδραση. Με αυτόν τον τρόπο έγινε επιλογή των βέλτιστων συνθηκών για τη διαδικασία.

Τελικά το πετρέλαιο και η υδατική φάση διαχωρίστηκαν. Η ελαιοειδής φάση του πετρελαίου αποσπάστηκε χρησιμοποιώντας έναν τριπολικό διαλύτη από μεθανόλη, ακετονιτρίλιο και νερό σε ένα γυάλινο χωνί και το θείο που παρέμεινε στη φάση του πετρελαίου μελετήθηκε από μια συσκευή ανάλυσης θείου. Ένα αντιπροσωπευτικό διάγραμμα ροής της οξείδωσης με υπέρηχο παριστάνεται στο Σχήμα 7-6.



Σχήμα 7-6: Διάγραμμα ροής οξειδωτικής αποθείωσης με χρήση υπερήχου [81].

Οι δοκιμές που έγιναν υποδεικνύουν ότι τα καλύτερα αποτελέσματα αποθείωσης απαντώνται σε συχνότητες υπερήχου 20 – 200 kHz. Η βέλτιστη ισχύς λειτουργίας του υπερήχου κυμαινόταν από 30 μέχρι 300 Watt.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι για χρονικό διάστημα υπερηχητικής ακτινοβολίας από 1 έως 10 λεπτά μόνο το 56.4 % του συνολικού θείου απομακρύνεται. Αλλά μετά τα 10 λεπτά, η απόδοση απομάκρυνσης θείου βελτιώνεται κατακόρυφα και μετά τα 20 λεπτά η αποθείωση φτάνει τα ποσοστά της τάξης του 93.4 %.

Για να διαπιστωθεί ποιο οξύ είχε την καλύτερη απόδοση αποθείωσης ως καταλύτης το πείραμα πραγματοποιήθηκε με μυρμηκικό οξύ, με οξικό οξύ καθώς και με προπανικό οξύ. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 7-1.

Πίνακας 7-1: Απόδοση αποθείωσης για τρία οξέα που χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες.

ΤΥΠΟΣ ΟΞΕΟΣ	ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ	ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΠΟΘΕΙΩΣΗΣ
ΟΞΙΚΟ ΟΞΥ	CH ₃ COOH	93 . 4 %
ΜΥΡΜΗΚΙΚΟ ΟΞΥ	HCOOH	93 . 0 %
ΠΡΟΠΑΝΙΚΟ ΟΞΥ	CH ₃ CH ₂ COOH	66 . 2 %

Το μυρμηκικό και το οξικό οξύ είχαν περίπου την ίδια απόδοση αποθείωσης της τάξεως του 93 %. Η απόδοση αποθείωσης με χρήση προπανικού οξέος ήταν μικρότερη από αυτήν του οξικού οξέος, κάτι το οποίο πιθανώς οφείλεται στη μικρότερη διαλυτότητά του στο H₂O₂ [82], [83], [84].

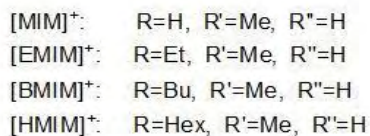
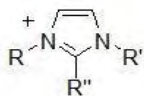
7.3. Αποθείωση με χρήση ιοντικών υγρών

Η αποθείωση καυσίμων με εκχύλιση ιοντικών υγρών αποτελεί μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική μέθοδο αποθείωσης. Ως ιοντικό υγρό μπορεί να θεωρηθεί κάθε ουσία που αποτελείται από ιόντα και βρίσκεται σε υγρή κατάσταση συμπεριλαμβανομένων και των τηγμάτων των αλάτων. Συνήθως, περιλαμβάνονται οργανικά άλατα με χαμηλά σημεία τήξεως τα οποία είναι υγρά σε θερμοκρασίες κάτω των 100 °C [9], [85].

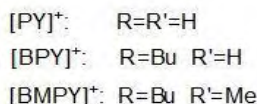
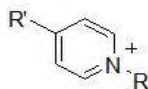
Τα ιοντικά υγρά αποτελούνται από ένα οργανικό κατιόν και ένα ανόργανο ανιόν το οποίο είναι μικρότερο σε μέγεθος. Το μέγεθος του ανιόντος διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην αποθείωση. Έχει διαπιστωθεί ότι τα μεγαλύτερα σε μέγεθος ανιόντα έχουν τη δυνατότητα να αποσπών τις θειούχες ενώσεις διβενζοθειοφαινικού τύπου με μεγαλύτερη ευκολία σε σχέση με τα μικρότερα ανιόντα. Σύμφωνα με πηγές από τη βιβλιογραφία, τα ιοντικά υγρά που έχουν ως βάση κατιόντα όπως το ιμιδαζόλιο ([BMIM][PF₆], [EMIM][BF₄], [BMIM][AlCl₄]), το πυριδίνιο ή το κινολίνιο μαζί με ανιόντα όπως αλκυλοσουλφίδια, αλκυλοφωσφορικά άλατα ή ανιόντα που περιέχουν αλογόνο παρουσιάζονται ως τα πιο κατάλληλα ιοντικά υγρά με καλά χαρακτηριστικά εκχύλισης [42], [49], [85]. Στο Σχήμα 7-7 παριστάνονται κάποια παραδείγματα ανιόντων και κατιόντων από τα οποία σχηματίζονται ιοντικά υγρά.

Cations

imidazolium



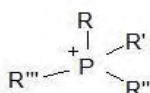
pyridinium



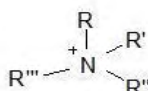
pyrrolidinium



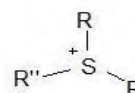
phosphonium



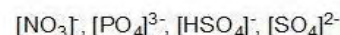
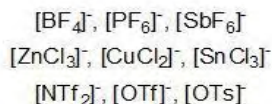
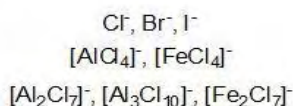
ammonium



sulfonium



Anions



Σχήμα 7-7: Παραδείγματα ιόντων από τα οποία σχηματίζονται ιοντικά υγρά [9].

Τα ιοντικά υγρά αποτελούν αντικείμενο συνεχούς μελέτης στην επιστημονική κοινότητα λόγω των ιδιοτήτων τους που τα καθιστούν ιδανικά ως διαλύτες. Πιο συγκεκριμένα, τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και έχουν αμελητέα τάση ατμών. Η επιφανειακή τους τάση είναι χαμηλότερη από αυτή του νερού αλλά υψηλότερη από πολλούς οργανικούς διαλύτες, ενώ είναι και θερμικώς σταθερά μέχρι τους 400 °C. Επίσης, σε σύγκριση με τους οργανικούς διαλύτες τα ιοντικά υγρά δεν είναι εύφλεκτα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, έχουν μεγάλο ιξώδες και μεγάλη πυκνότητα (1 - 1.6 g/cm³). Προκειμένου να υπάρξει καλή απόδοση αποθείωσης οι οργανικές θειούχες ενώσεις πρέπει πρώτα να οξειδωθούν σε σουλφοξείδια και σουλφόνες [9], [85].

Η αποθείωση με χρήση ιοντικών υγρών παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τη μέθοδο της παραδοσιακής υδρογονοαποθείωσης. Οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε ήπιες συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, στο στάδιο της εκχύλισης επικρατούν ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος ενώ στο στάδιο της οξείδωσης επικρατούν ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία μέχρι και 100 °C. Επομένως, οι απαιτήσεις σε ενέργεια είναι ιδιαίτερα χαμηλές. Επίσης, δεν απαιτείται η χρήση υδρογόνου και η αναγέννηση των ιοντικών υγρών αποτελεί σχετικά εύκολη διαδικασία. Ακόμη, τα ιοντικά υγρά εμφανίζουν μεγάλη ποικιλία.

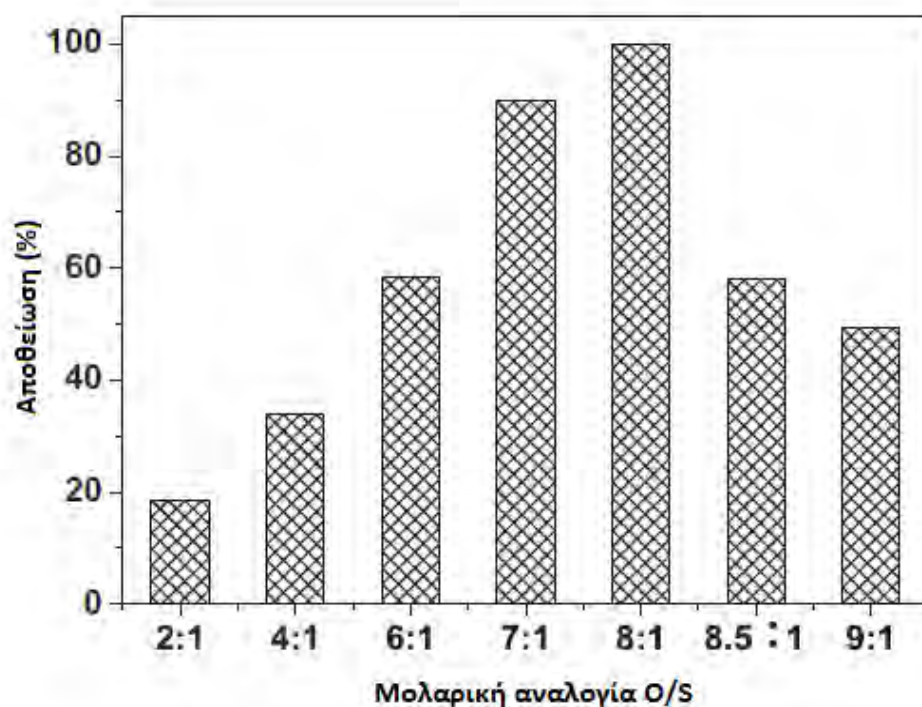
Διαφορετικοί συνδυασμοί ανιόντων και κατιόντων δημιουργούν διαφορετικά ιοντικά υγρά με διαφορετικές δυνατότητες αποθείωσης, ενώ οι ιδιότητές τους μπορούν να μεταβάλλονται με αλλαγή των δομών τους προκειμένου να ικανοποιηθούν διαφορετικές ανάγκες αποθείωσης. Τέλος, τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν καλή απόδοση για θειούχες ενώσεις που είναι δύστροπες στην υδρογνοαποθείωση όπως τα βενζοθειοφαίνια και τα διβενζοθειοφαίνια.

Παρόλα τα πλεονεκτήματα υπάρχουν και κάποια σοβαρά μειονεκτήματα. Τα ιοντικά υγρά έχουν πολύ υψηλό κόστος (2–100 φορές πιο υψηλό σε σχέση με τους συμβατικούς οργανικούς διαλύτες), ενώ με τη χρήση τους πραγματοποιούνται και πολλές παράπλευρες αντιδράσεις. Ειδικά κατά το στάδιο της οξειδωσης, εκτός από τις θειούχες ενώσεις είναι πιθανό να οξειδωθούν και κάποια άλλα συστατικά του καυσίμου. Ακόμη, τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν μικρή εκλεκτικότητα κατά την εκχύλιση με αποτέλεσμα να εκχυλίζονται ταυτόχρονα και αρωματικές ενώσεις [9], [86].

7.3.1. Παράμετροι λειτουργίας

α) Αναλογία ιοντικού υγρού / καυσίμου: Είναι επιθυμητή η ελαχιστοποίηση της αναλογίας ιοντικού υγρού / καυσίμου καθώς τα ιοντικά υγρά είναι ακριβά. Γενικά, με αύξηση της αναλογίας αυτής αυξάνονται και τα ποσοστά της αποθείωσης. Οι πιο συνηθισμένες αναλογίες στις οποίες γίνονται οι εκχυλίσεις είναι 1:5, 1:3 και 1:1 [87].

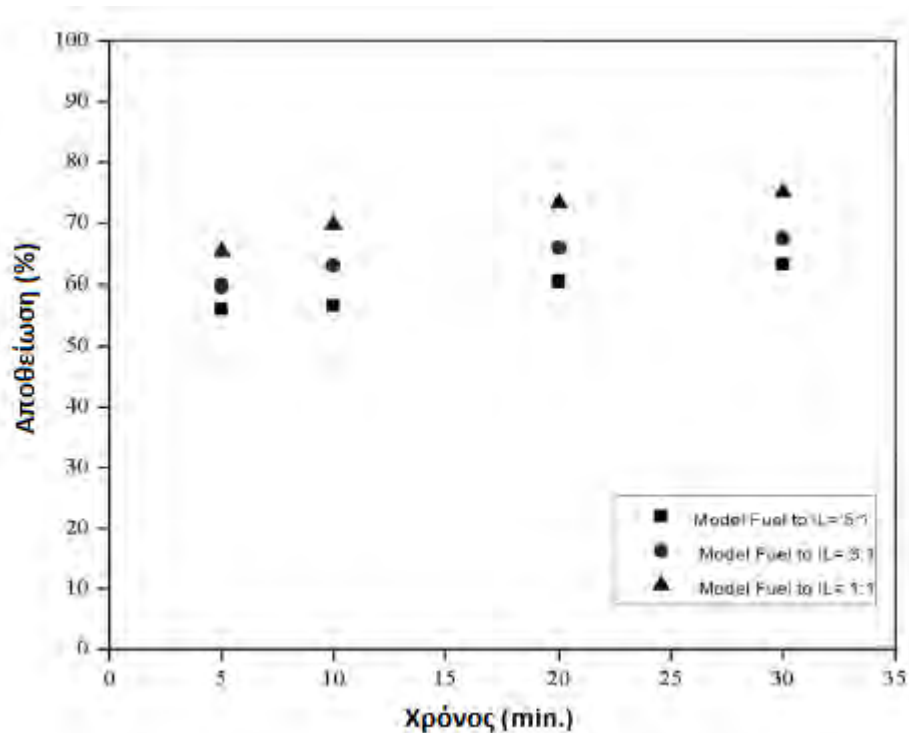
β) Αναλογία οξειδωτικού / θείου: Η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου το οποίο λειτουργεί ως οξειδωτική ουσία επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση της αποθείωσης. Με αύξηση της γραμμομοριακής αναλογίας οξειδωτικού / θείου αυξάνεται και ο βαθμός αποθείωσης. Στο Σχήμα 7-8 δίνεται η απόδοση αποθείωσης σε συνάρτηση με την αναλογία οξειδωτικού / θείου.



Σχήμα 7-8: Ποσοστό αποθείωσης σε συνάρτηση με την αναλογία οξειδωτικού / θείου [9].

Παρατηρείται αύξηση της απόδοσης αποθείωσης με αύξηση της γραμμομοριακής αναλογίας οξειδωτικού/θείου η οποία γίνεται μέγιστη στην αναλογία 8:1. Περαιτέρω αύξηση της αναλογίας οδηγεί σε μείωση της απόδοσης αποθείωσης λόγω της μεγάλης περίσσειας του H_2O_2 που έχει ως αποτέλεσμα το ιοντικό υγρό να διαλύεται σε αυτό [88].

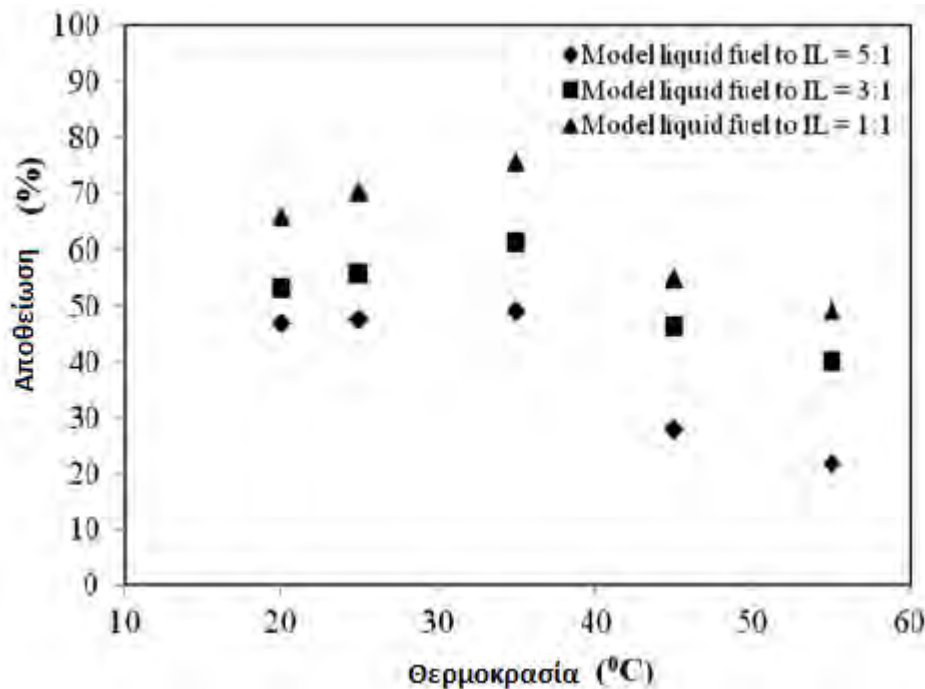
γ)Χρόνος αντίδρασης:Μετά από πειράματα που διεξήχθησαν δοκιμάζοντας διαφορετικές αναλογίες καυσίμου/ιοντικού υγρού διαπιστώθηκε ότι ένα χρονικό διάστημα περίπου 30 λεπτών εκχύλισης είναι αρκετό ώστε το σύστημα να φτάσει σε ισορροπία. Παρόλα αυτά, ακόμη και χρόνοι εκχύλισης κάτω των 20 λεπτών μπορούν να εφαρμοστούν αποδίδοντας ικανοποιητικά αποτελέσματα. Στο Σχήμα 7-9 δίνεται η απόδοση αποθείωσης συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για τις αναλογίες καυσίμου/ιοντικού υγρού: 5:1, 3:1 και 1:1 [89].



Σχήμα 7-9: Ποσοστό αποθείωσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης [9].

δ)Θερμοκρασία εκχύλισης: Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η εκχύλιση επηρεάζει επίσης σε μεγάλο βαθμό τη διεργασία. Από πειράματα που διεξήχθησαν για διαφορετικές αναλογίες καυσίμου/ιοντικού υγρού εξήχθη το συμπέρασμα ότι έως τη θερμοκρασία των 35 °C η απόδοση της αποθείωσης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό συμβαίνει επειδή το ιξώδες του ιοντικού υγρού μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Έτσι, τα μόρια του ιοντικού υγρού μπορούν πιο εύκολα να έρθουν σε επαφή με τα μόρια των θειούχων ενώσεων. Ωστόσο, σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες η απόδοση μειώνεται. Αυτό συμβαίνει διότι μετά τους 35° C η μείωση του ιξώδους δεν είναι σημαντική και λαμβάνουν χώρα άλλα φαινόμενα.

Συμπερασματικά, για ιοντικά υγρά υψηλού ιξώδους παρατηρείται αύξηση της απόδοσης με αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ για ιοντικά υγρά με χαμηλό ιξώδες παρατηρείται πτωτική τάση της απόδοσης με αύξηση της θερμοκρασίας. Τα συμπεράσματα αυτά αποτυπώνονται στο Σχήμα 7-10 [90].



Σχήμα 7-10: Ποσοστό αποθείωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης [90].

7.4. Αποθείωση με προσρόφηση (Adsorptive desulfurization)

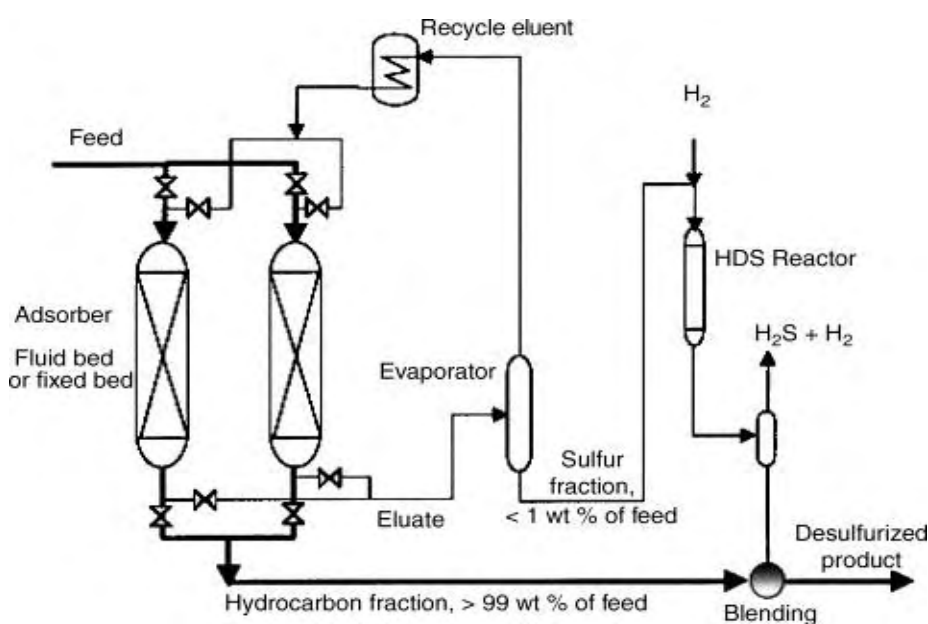
Η αποθείωση με προσρόφηση είναι μια μέθοδος που εξετάζεται συστηματικά. Βασίζεται στην ικανότητα μιας στερεής ουσίας να προσροφήσει εκλεκτικά οργανικές θειούχες ενώσεις από τα καύσιμα. Αποτελεί μια διεργασία φιλική προς το περιβάλλον, εύκολη στην εφαρμογή με χαμηλό κόστος. Η αποτελεσματικότητα της εξαρτάται από τις ιδιότητες του υλικού προσρόφησης, όπως η εκλεκτικότητά του σε θειούχες ενώσεις, η χωρητικότητα προσρόφησης, η αντοχή και η αναγέννηση. Η αποθείωση με προσρόφηση αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη μέθοδο για την παραγωγή καυσίμων με χαμηλό περιεχόμενο σε θείο σε συνθήκες χαμηλής πίεσης και θερμοκρασίας χωρίς τη χρήση υδρογόνου. Υπάρχουν δύο είδη αποθείωσης με προσρόφηση:

α) Φυσική προσρόφηση, όπου οι οργανικές θειούχες ενώσεις δε μεταβάλλονται χημικά με το διαχωρισμό. Η αναγέννηση του προσροφητή γίνεται συνήθως με κάποιο διαλύτη ή υδρατμό και η ενέργεια που απαιτείται εξαρτάται από τη δυναμικότητα της προσρόφησης, αλλά συνήθως στη φυσική προσρόφηση οι απαιτήσεις σε ενέργεια είναι χαμηλές.

β)Ενεργή ή χημική προσρόφηση, στην οποία πραγματοποιείται μια χημική αντίδραση ανάμεσα στις οργανικές θειούχες ενώσεις και στη στερεή επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Το θείο συνήθως επικολλάται στο προσροφητικό υλικό και οι ελεύθεροι από θείο υδρογονάνθρακες επιστρέφουν στο αποθειωμένο πλέον ρεύμα καυσίμου. Η αναγέννηση του προσροφητή επιτυγχάνεται με τη βοήθεια υδρατμού χαμηλής πίεσης.

Για την αποθείωση με προσρόφηση έχουν δοκιμαστεί και αξιολογηθεί ποικίλα προσροφητικά υλικά. Μεταξύ αυτών αξιολογήθηκαν ο ενεργός άνθρακας, ζεόλιθοι με μέσο ή μικρό μέγεθος πόρων (5A και 13X) καθώς και άμορφη σίλικα – αλούμινα. Ωστόσο, η απόδοση αποθείωσης που επιτεύχθηκε σε πειράματα στο εργαστήριο ήταν αρκετά χαμηλή (περίπου 54%) γεγονός που καθιστά τη μέθοδο αυτή ανεπαρκή ακόμη για βιομηχανική εφαρμογή.

Για την προσρόφηση απαιτείται η χρήση ειδικού αντιδραστήρα ο οποίος θα περιέχει κλίνες προσροφητικού υλικού στο εσωτερικό του. Διάφοροι τύποι αντιδραστήρων μπορούν να χρησιμοποιηθούν όπως αντιδραστήρες σταθερής ή ρευστοποιημένης κλίνης αλλά και αντιδραστήρες συνεχούς ανάδευσης. Παρόλο που οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης μπορούν να πετύχουν θεωρητικά υψηλή απόδοση ανάμιξης, δεν πρέπει να προτιμώνται λόγω της μεγάλης διάβρωσης που παρατηρείται στα σωματίδια του προσροφητικού υλικού καθώς και του υψηλού κόστους σχεδιασμού τους. Έτσι, προτιμώνται οι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης με ενεργό άνθρακα στη μορφή κόκκων [42], [49], [74]. Το μέγεθος κόκκων σε μια κλίνη είναι 1-2 mm και οι τυπικές τιμές ειδικής επιφάνειας για τον ενεργό άνθρακα κυμαίνονται από 800 με 1200 m²/gr [91]. Στο Σχήμα 7-11 απεικονίζεται ένα πιθανό διάγραμμα ροής διεργασιών αποθείωσης με προσρόφηση.



Σχήμα 7-11: Τυπική μονάδα αποθείωσης με προσρόφηση [92].

7.5. Βιοαποθείωση (Biodesulfurization)

Μια περιβαλλοντικά αποδεκτή μέθοδος αποθείωσης η οποία θεωρείται πολλά υποσχόμενη και ερευνάται σε μεγάλο βαθμό από την επιστημονική κοινότητα είναι η βιοαποθείωση. Η μέθοδος αυτή πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις με την παρουσία μικροοργανισμών που είναι ικανοί να μεταβολίζουν τις θειούχες ενώσεις. Οι μικροοργανισμοί χρειάζονται θείο για την ανάπτυξή τους και τις βιολογικές τους λειτουργίες. Με τη βοήθεια ειδικών ενζύμων μπορούν να προμηθευθούν το θείο από διάφορες πηγές ακόμη και από τα κλάσματα πετρελαίου. Έτσι, με την επιλογή κατάλληλων μικροβίων είναι δυνατή η απευθείας αποθείωση των προϊόντων επεξεργασίας του αργού πετρελαίου.

Ο κύκλος ζωής των μικροοργανισμών είναι συνήθως μικρός, σχεδόν 1-2 ημέρες αλλά δύναται να επεκταθεί σε 8 με 16 ημέρες. Η βιοαποθείωση παρουσιάζει πολλά οφέλη όπως χαμηλότερα κόστη επένδυσης και λειτουργίας. Έχει αναφερθεί ότι απαιτεί περίπου δύο φορές μικρότερα κεφάλαια και κόστη λειτουργίας σε σύγκριση με την παραδοσιακή υδρογονοαποθείωση, ενώ δεν απαιτεί τη χρήση υδρογόνου. Επίσης, πλεονεκτεί συγκριτικά με τη μέθοδο της αποθείωσης με ιοντικά υγρά καθώς τα ένζυμα που συμμετέχουν στις βιολογικές δραστηριότητες παρουσιάζουν μεγαλύτερη εκλεκτικότητα ως προς τις θειούχες ενώσεις.

Υπάρχουν επίσης πλεονεκτήματα όσον αφορά το σχεδιασμό του αντιδραστήρα που θα χρησιμοποιηθεί για τη βιοαποθείωση. Λόγω των ήπιων συνθηκών λειτουργίας και την απουσία υδρόθειου δεν εμφανίζονται ιδιαίτερα προβλήματα διάβρωσης οπότε μπορεί να γίνει επιλογή ελαφρά κραματωμένων χαλύβων για την κατασκευή του.

Επί του παρόντος, η βιοαποθείωση δεν εφαρμόζεται βιομηχανικά κυρίως λόγω περιορισμών που αφορούν τον υγειονομικό χειρισμό των μικροοργανισμών, δηλαδή την αποστολή, αποθήκευση και χρήση τους στο πεδίο παραγωγής ή στο περιβάλλον διύλισης.

Υπάρχουν δύο μορφές βιοαποθείωσης, η <<Αερόβια βιοαποθείωση>> και η <<Αναερόβια βιοαποθείωση>> [9], [42], [49].

7.5.1. Αερόβια Βιοαποθείωση (Aerobic Biodesulfurization)

Η αερόβια βιοαποθείωση όπως υποδηλώνει και το όνομα πραγματοποιείται παρουσία αέρα. Οι δοκιμές αερόβιας βιοαποθείωσης με μικροοργανισμούς <<*Pantoea agglomerans D23W3*>> είχαν ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση θείου σε ποσοστό περίπου 61% από δείγματα πετρελαίου ντίζελ το οποίο αρχικά περιείχε 0.4 % θείο. Βρέθηκε ακόμη ότι ο συνδυασμός μεθόδων αποθείωσης εμφάνισε καλύτερη απόδοση σε σχέση μόνο με τη βιοαποθείωση. Για παράδειγμα, εφαρμόζοντας πρώτα οξειδωτική αποθείωση και στη συνέχεια βιοαποθείωση σε δείγματα καυσίμου έγινε δυνατή η απομάκρυνση θείου σε ποσοστό περίπου 91 %.

Εκτός των παραπάνω μικροοργανισμών και άλλοι μικροοργανισμοί έχουν δοκιμασθεί σε πειράματα βιοαποθείωσης κάτω από αερόβιες συνθήκες. Σε αυτούς περιλαμβάνονται βακτήρια τύπου <<*Rhodococcus erythropolis D-1*>>, <<*Rhodococcus ECRD -1 ATCC 55301*>>, <<*Agrobacterium MC501*>>, <<*Mycobacterium G3*>>, <<*Gordona GYKSI*>>, <<*Xanthomonas*>> και <<*Nocardia globelula*>>. Αποδόσεις αποθείωσης που έχουν καταγραφεί με χρήση των παραπάνω μικροοργανισμών είναι 30–70 % για δείγματα μεσαίων αποσταγμάτων και 40 – 90 % για το πετρέλαιο ντίζελ.

Η αερόβια βιοαποθείωση παρόλα τα πλεονεκτήματά της παρουσιάζει και ένα σοβαρό μειονέκτημα. Ορισμένα βακτήρια μεταβολίζουν παράλληλα με το θείο και τον άνθρακα από τις οργανικές θειούχες ενώσεις. Αν ο μεταβολισμός του άνθρακα είναι υψηλός κρίνεται απαραίτητο να καταστραφεί κάποια ποσότητα μικροοργανισμών προκειμένου να ανακτηθεί ο άνθρακας [42], [49], [93].

7.5.2. Αναερόβια Βιοαποθείωση (Anaerobic Biodesulfurization)

Το κύριο πλεονέκτημα της αναερόβιας βιοαποθείωσης σε σχέση με την αερόβια βιοαποθείωση είναι ότι λόγω της απουσίας αέρα και συνεπώς οξυγόνου δεν πραγματοποιείται οξείδωση των υδρογονανθράκων σε ανεπιθύμητες ενώσεις. Ακόμη αποφεύγονται κόστη λειτουργίας που σχετίζονται με συστήματα αερισμού. Ωστόσο, οι αναερόβιες αντιδράσεις πραγματοποιούνται με πιο αργούς ρυθμούς σε σχέση με τις αερόβιες.

Ένα βακτήριο που χρησιμοποιήθηκε σε δοκιμές βιοαποθείωσης κάτω από αναερόβιες συνθήκες είναι το <<*Desulfovibrio desulfuricans M6*>>. Παρατηρήθηκε ότι μεγαλύτερη ποσότητα θείου απομακρύνεται από τα βαριά κλάσματα πετρελαίου παρά από τα ελαφριά. Ειδικά για τις ενώσεις θειοφαινικού τύπου βρέθηκε ότι το <<*Desulfovibrio desulfuricans M6*>> απομάκρυνε το 96 % της συνολικής ποσότητας βενζοθειοφαινίων και το 42 % της ποσότητας διβενζοθειοφαινίων.

Και άλλοι μικροοργανισμοί έχουν χρησιμοποιηθεί σε πειράματα αναερόβιας βιοαποθείωσης οι οποίοι όμως δεν απέδωσαν και τόσο καλά. Για παράδειγμα, το βακτήριο <<*Desulfomicrobium scambium*>> και το <<*Desulfovibrio long – reachii*>> απομάκρυναν μόνο το 10 % του συνολικού θείου σε πρότυπο δείγμα κηροζίνης. Άλλα βακτήρια από το γένος <<*Desulfovibrio*>>, όπως το <<*Desulfovibrio vulgaris*>> και το <<*Desulfovibrio desulfuricans*>> επίσης εμφάνισαν φτωχή απόδοση αποθείωσης.

Στον Πίνακα 7-2 παρουσιάζεται η απόδοση αποθείωσης ορισμένων μικροοργανισμών σε πρότυπες ενώσεις καυσίμων όπως προέκυψαν από πειραματικές δοκιμές [42], [49], [93].

Πίνακας 7-2: Απόδοση αποθείωσης διάφορων μικροοργανισμών [93].

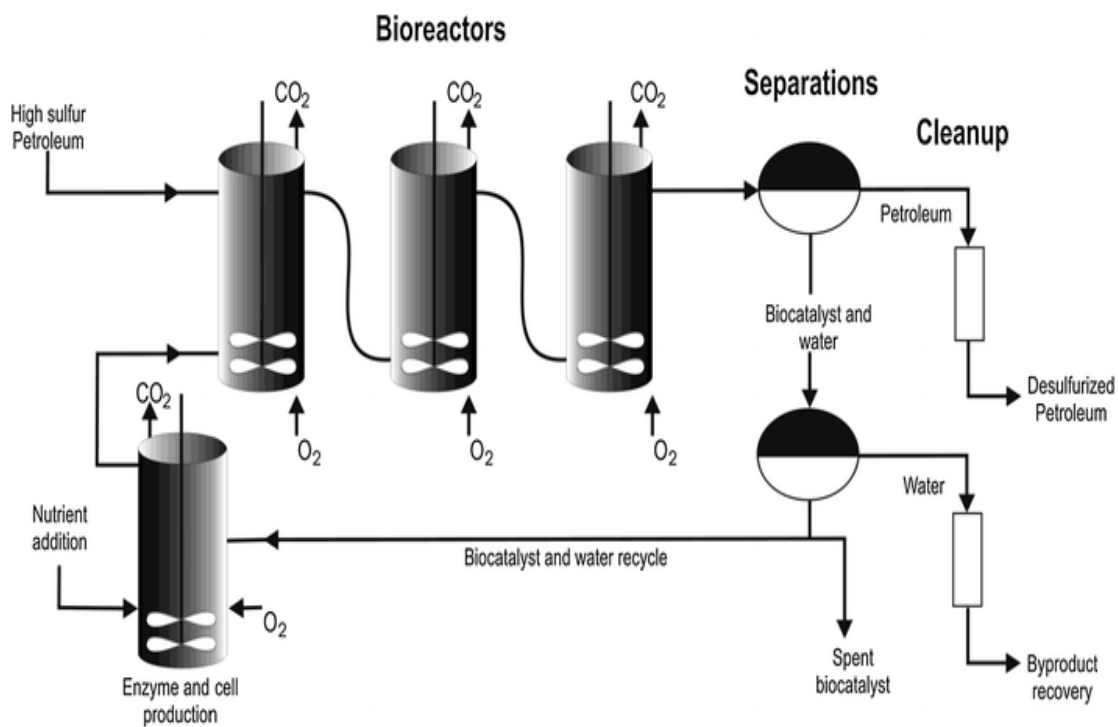
Όνομα μικροοργανισμού	Πρότυπη ένωση καυσίμου	Αρχική συγκέντρωση θείου (ppm)	Απόδοση αποθείωσης (%)
Mycobacterium sp. ZD-19	Δεκαεξάνιο	92	100
Gordoniaalkanivorans RIPI90A	Δεκαεξάνιο	320	90
Rhodococcuserythropolis IGTS8	Δεκαεξάνιο	100	80
Mycobacterium goodi X7B	Δεκατετράνιο	200	99
Gordoniaalkanivorans strain 1B	Επτάνιο	100	63
Bacillus subtilis WU-S2B	Δεκατριάνιο	100	50
Sphingomonassubarctica T7b	Gas oil	280	94
Pseudomonas delafieldii R-8	Ντίζελ	590	47

7.5.3. Μονάδα Βιοαποθείωσης

Ένα αντιπροσωπευτικό διάγραμμα ροής μιας μονάδας βιοαποθείωσης παριστάνεται στο Σχήμα 7-12.

Η τροφοδοσία του καυσίμου εισέρχεται σε ειδικούς βιοαντιδραστήρες όπου αναμιγνύεται μέσω μηχανικής ανάδευσης με νερό και κατάλληλους μικροοργανισμούς που μεταβολίζουν το περιεχόμενο θείο. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται παρουσία αέρα (αερόβια βιοαποθείωση) ενώ ως παραπροϊόν παράγεται διοξείδιο του άνθρακα.

Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα παραμονής στους αντιδραστήρες το μίγμα καυσίμου-νερού-βακτηρίων οδηγείται σε ένα δοχείο διαχωρισμού όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός σε φάσεις του καυσίμου από τους μικροοργανισμούς και το νερό. Το καύσιμο αυτό αποτελεί το τελικό αποθιωμένο προϊόν και υπόκειται σε περεταίρω καθαρισμό. Το μίγμα νερού και μικροοργανισμών στέλνεται στη συνέχεια σε ένα δεύτερο δοχείο διαχωρισμού όπου γίνεται ο διαχωρισμός τους και οι μικροοργανισμοί οδηγούνται σε ένα δοχείο αποθήκευσης για συντήρηση, αναγέννηση και επαναχρησιμοποίηση.



Σχήμα 7-12: Απεικόνιση μονάδας βιοαποθείωσης πετρελαίου [94].

Κεφάλαιο 8 . ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τελειώνοντας την παρούσα εργασία συμπεραίνουμε ότι πράγματι το θείο αποτελεί ανεπιθύμητο στοιχείο στο πετρέλαιο και πρέπει να αφαιρείται. Μέχρι στιγμής οι πετρελαϊκές εταιρείες έχουν καταφέρει να μειώσουν τα επίπεδα του θείου σε εξαιρετικά χαμηλά επίπεδα με την εξέλιξη της ήδη υπάρχουσας τεχνολογίας υδρογονοαποθείωσης και την ανάπτυξη νέων συστημάτων και αποτελεσματικότερων καταλυτών. Τα συστήματα αυτά σχεδιάζονται κατά τέτοιο τρόπο ώστε αφενός να πετυχαίνουν τον βέλτιστο βαθμό αποθείωσης και αφετέρου να μπορούν να διαχειρίζονται αποτελεσματικά τα στοιχεία του θείου για τον περιορισμό φαινομένων διάβρωσης. Τα φαινόμενα διάβρωσης αποτελούν σοβαρό πρόβλημα για τα σύγχρονα διυλιστήρια και δυστυχώς δεν υπάρχει καθορισμένη στρατηγική για την πλήρη αντιμετώπισή τους. Παρόλα αυτά, με την επιλογή των κατάλληλων υλικών και την ανάπτυξη ειδικών λογισμικών και μεθόδων πρόληψης είναι πλέον δυνατός ο έλεγχος και ο περιορισμός του φαινομένου σε μεγάλο βαθμό. Μελλοντικά, αναμένεται να υπάρχει εξέλιξη στον συγκεκριμένο τομέα.

Εκτός από την υδρογονοαποθείωση η ανάπτυξη νέων εναλλακτικών μεθόδων αποθείωσης βρίσκεται στο προσκήνιο της σύγχρονης επιστημονικής έρευνας. Οι μέθοδοι αυτές αν και βρίσκονται ακόμη σε πειραματικό στάδιο λόγω δυσκολιών που παρουσιάζουν στη βιομηχανική τους εφαρμογή υπόσχονται καλύτερες συνθήκες αποθείωσης και χαμηλότερα κόστη λειτουργίας. Αυτό οφείλεται στο ότι είναι πιο απλές στην εφαρμογή τους και δεν απαιτούν εξειδικευμένο μηχανολογικό εξοπλισμό. Το γεγονός ότι παρουσίασαν σχετικά μικρή απόδοση αποθείωσης σε πειράματα με πρότυπες ενώσεις αποτελεί σοβαρό μειονέκτημα προς το παρόν, ωστόσο έχουν πολλές δυνατότητες βελτίωσης. Ένας τρόπος για τη βελτίωση της απόδοσής τους είναι να εφαρμόζονται πολλές φορές σε πολλούς κύκλους διεργασίας. Ο πλέον ενδεδειγμένος όμως τρόπος είναι η εφαρμογή τους συνδυαστικά με τη μέθοδο της υδρογονοαποθείωσης. Δηλαδή, πρώτα να πραγματοποιείται η υδρογονοαποθείωση της τροφοδοσίας πετρελαίου και στη συνέχεια να εφαρμόζεται η άλλη μέθοδος για την απομάκρυνση των δύστροπων ενώσεων του θείου που δεν απομακρύνθηκαν αποτελεσματικά με την υδρογονοαποθείωση. Έτσι, θα μειωνόταν σημαντικά το κόστος λειτουργίας σε σχέση με το να εφαρμόζαμε την υδρογονοαποθείωση σε πολλούς κύκλους ή σε πιο σκληρές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Ταυτόχρονα θα μειωνόταν και ο βαθμός διάβρωσης αφού στις εναλλακτικές μεθόδους αποθείωσης δεν έχουμε την παρουσία διαβρωτικών ενώσεων όπως το υδρόθειο.

Μελλοντικά, αναμένεται να έχουμε την εφαρμογή συνδυαστικών μεθόδων αποθείωσης και σχεδιασμό νέων αναβαθμισμένων συστημάτων για την παραγωγή καυσίμων με μηδενικό περιεχόμενο σε θείο (μικρότερο από 1 ppm) σε εξαιρετικά χαμηλό κόστος και με καλύτερη διαχείριση των φαινομένων διάβρωσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Shah Sonia, *Crude: Η ιστορία του αργού πετρελαίου*, Άγρα, Αθήνα, 2008.
- [2] Roberts Paul, *Το τέλος του πετρελαίου: Η πτώση της οικονομίας του πετρελαίου και η άνοδος μιας νέας ενεργειακής τάσης*, Πατάκης, Αθήνα, 2006.
- [3] Μπακανάκης Σ., Λίτσης Μ., Καϊταντζίδης Μ., *Πετρέλαιο: Η αυτοκρατορία του μαύρου χρυσού*, Γαβριηλίδης, Αθήνα, 2010.
- [4] Βασάλος Ιάκωβος Α., *Α' Πετροχημική Τεχνολογία - Πρόχειρες Σημειώσεις*, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη, 1990.
- [5] Αντωνάτος Γεώργιος, (2014) *Τεχνολογίες διαχείρισης στερεών υπολειμμάτων πετρελαίου σε διυλιστήριο*, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών ορυκτών πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [6] Καρώνης Δ., Λόης Ε, Ζαννίκος Φ., *Τεχνολογία πετρελαίου και φυσικού αερίου*, ΕΜΠ, Αθήνα, 2011.
- [7] Βυθούλκας Βασίλειος, (2016) *Πετρέλαιο: Εξόρυξη και διύλιση*, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, ΤΕΙ Πειραιά.
- [8] wikipedia, Petroleum. [διαθέσιμο από [https:// en.wikipedia.org/wiki/Petroleum](https://en.wikipedia.org/wiki/Petroleum)].
- [9] Βιτωράτος Θεόδωρος, (2016) *Αποθείωση μέσων κλασμάτων πετρελαίου με χρήση ιοντικών υγρών*, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ.
- [10] Ζαννίκος Φ., (1989) *Μέθοδοι Αποθείωσης προϊόντων πετρελαίου χωρίς καταλύτη και και υδρογόνο*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ.
- [11] Sulfur content of crude oils. [διαθέσιμο από [https:// files.engineering.com](https://files.engineering.com)].
- [12] Στούρνας Ε., Λόης Ε. Ζαννίκος Φ., Καρώνης Δ., *Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών*, ΕΜΠ, Αθήνα, 2002.
- [13] Sweet vs Sour crude oil. [διαθέσιμο από [https:// www.petroleum.co.uk](https://www.petroleum.co.uk)].
- [14] Ζιώμας Ιωάννης, *Ατμόσφαιρα - Ατμοσφαιρική ρύπανση*, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, 2007.
- [15] What is Smog ?. Conserve Energy Future, [διαθέσιμο από <https://www.conserve-energy-future.com/smogpollution.php>].
- [16] Μελάς Δημήτριος, *Ατμοσφαιρική διάχυση και Διασπορά*, Ηλεκτρονική Έκδοση, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, 2012.
- [17] Τσίτουρας Αλέξανδρος, Όξινη βροχή. [διαθέσιμο από <https://altsit.weebly.com>].
- [18] Μιχαηλίδη Ελισάβετ, Παναγιώτου Φωτεινή, (2014), *Προσομοίωση διεργασίας Υδρογονοαποθείωσης μεσαίων κλασμάτων του αργού πετρελαίου*, Πτυχιακή Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Τεχνολογίας πετρελαίου και φυσικού αερίου, ΤΕΙ Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης.

- [19] Μαρκάκης Μ., Προδιαγραφές και ποιότητα πετρελαίου κίνησης σε Ευρωπαϊκή Ένωση και Ελλάδα. Ηλεκτρονική Παρουσίαση, ΕΛΠΕ, Αθήνα, 2004, [διαθέσιμο από <https://docplayer.gr/7336432-Prodiagrafes-kai-roioutita-petrelaiou-kinesis-se-eyropaiki-enosi-kai-ellada.html>].
- [20] wikipedia, Ultra - low - sulfur - diesel. [διαθέσιμο από https://en.wikipedia.org/wiki/Ultra_low_sulfur_diesel].
- [21] 2012/33/ΕΕ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 21ης Νοεμβρίου 2012 για την τροποποίηση της οδηγίας 1999/32/ΕΚ του Συμβουλίου σχετικά με την περιεκτικότητα των καυσίμων πλοίων σε θείο. [διαθέσιμο από <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF>].
- [22] Γκοβαρά Παρασκευή, (2018) *Corrosion in Petroleum refineries*, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
- [23] Raul B. Rebak, (2011), Sulfidic corrosion in refineries - A review, New York, USA, [διαθέσιμο από www.ResearchGate.net].
- [24] Hucinska Joanna, (2006), Influence of sulphur on high temperature degradation of steel structures in the refinery industry. *Advances in Materials Science*, Vol. 6, No 1 , pp. 16-25.
- [25] Groysman A ., (2016), Corrosion problems and solutions in oil, gas, refining and petrochemical industry, Technion(Israeli institute of Technology), Haifa, Israel [διαθέσιμο από www.ResearchGate.net].
- [26] wikipedia, Naphthenic acid. [διαθέσιμο από https://en.wikipedia.org/wiki/Naphthenic_acid].
- [27] R.D. Kane, M.S. Cayard, (2002), A comprehensive study on naphthenic acid corrosion. Working paper, InterCorr International Inc., Houston, Texas, USA, [ανακτήθηκε από http://www.icorr.net/content/uploads/2011/01/naphthenic_corrosion.pdf].
- [28] Groysman A., *Corrosion problems and solutions in oil refining and petrochemical industry*, 1st Edition, Springer, 2017.
- [29] R.B. Nielsen, K.R. Lewis, McCullough John.G, Hansen D.A., Controlling corrosion in amine plants. Working paper, [διαθέσιμο από <https://www.amine-gas-treatment.com/dbimg/1142527275.pdf>].
- [30] White R.A., Ehmke E.F., *Materials selection for refineries and associated facilities*, National Association of corrosion Engineers, Houston, Texas, 1991.
- [31] Rennie S., (2006), Corrosion and materials selection for amine service. *Materials Forum*, Vol.30, pp. 126 - 130.
- [32] Palash Kumar Bhowmik, M.D. Emam Hossain, Jubair Ahmed Shamim, Corrosion and its control in crude oil refining process. In *Proceedings of the 6th International Conference & 14th Annual Paper Meet*, Dhaka, Bangladesh, 28 - 29 September, 2012.
- [33] Stainless Steel Round Bar, Length: 3&6 m. indiamart, [διαθέσιμο από <https://www.indiamart.com/proddetail/316-stainless-steel-round-bar-16584571912.html>].

- [34] Doug Mason, (2017), Petroleum Refining catalysis and deactivation. FQE Chemicals blog, Part:17, [διαθέσιμο από [https:// http://blog.fqechemicals.com/petroleum-refining-catalysis-and-deactivation](https://http://blog.fqechemicals.com/petroleum-refining-catalysis-and-deactivation)].
- [35] Rodriguez Jose A., Hrbek Jan, (1999), Interaction of sulfur with well - defined Metal and Oxide Surfaces: Untravelling the Mysteries behind catalyst poisoning and desulfurization . *Accounts of Chemical Research*, Vol. 32, No 9, pp. 719 - 728.
- [36] Refineries / Oil & Gas. Pronomar, [διαθέσιμο από <https://www.pronomar.com/merus/branches/refineries/>].
- [37] Αγριμάκης Θωμάς, (2016) *Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη λειτουργία διυλιστηρίου - Μέτρα για την προστασία του περιβάλλοντος*, Πτυχιακή Εργασία, Τμήμα Μηχανολογίας, Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών, ΤΕΙ Κρήτης.
- [38] Duton A. John, Hydrodesulfurization. Petroleum Processing, Pennstate: College of Earth and Mineral Sciences, [διαθέσιμο από <https://www.e-education.psu.edu/fsc432/content/hydrodesulfurization>].
- [39] Haiyan Zhao, (2009), *Catalytic Hydrogenation and Hydrodesulfurization of Model Compounds*, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών μηχανικών, Πολυτεχνείο της Βιρτζίνια, ΗΠΑ.
- [40] wikipedia, Hydrodesulfurization. [διαθέσιμο από <https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrodesulfurization>].
- [41] (2016), Industrial:Refining:Hydrodesulfurization. Maverick Engineering, [διαθέσιμο από <https://www.maveng.com/index.php/business-streams/industrial/refining/hydrodesulfurization>].
- [42] Nour Shafik El - Gendy, Speight James G., *Handbook of refinery desulfurization*, CRC Press, 2015.
- [43] Speight James G., *The desulfurization of heavy oils and residua*, 2nd Edition Revised and expanded, CRC Press, New York, 1999.
- [44] 347 Stainless Steel sheet, Coil and Bar - AMS 5512,5646, [διαθέσιμο από <https://www.upmet.com/products>].
- [45] Γενικά χαρακτηριστικά στερεών καταλυτών. Σελίδες 53-93, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Πάτρας, [διαθέσιμο από <https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/CMNG2186/Κεφάλαιο%201-3/Chap2.pdf>].
- [46] Albemarle completes sale of polyolefin catalysts biz to Grace. World of Chemicals, [διαθέσιμο από <https://medium.com/@worldofchemical/albemarle-completes-sale-of-polyolefin-catalysts-biz-to-grace-9af984ad2285>].
- [47] Delmon B., D.L. Trimm, Akashah S., Bishara A., Absi - Halabi M., *Catalysts in Petroleum Refining 1989*, Vol.53, Elsevier Science, 1989.
- [48] Topsøe H., Clausen S. Bjerne, Massoth E. Franklin, *Hydrotreating Catalysis: Science and Technology*, 1st Edition, Springer, New York, 1996.

- [49] Rashad Javadli, Arno De Klerk, (2011), Desulfurization of heavy oil. Review Article, Applied Petrochemical Research [διαθέσιμο από www.link.springer.com].
- [50] Alok Shukla, T.P. Singh Anurag Chandra Shekhar, Deepak Kumar, Nivadita Gupta, (2016) Hydrodesulfurization Reactor design. Project σε ηλεκτρονική μορφή [διαθέσιμο από <https://www.slideshare.net/anurag19007/presentation-hds-today>].
- [51] Olivas Amelia, Alonso Gabriel, Galvan Donald H., Fuentes Sergio, Trimetallic NiMoW, CoMoW unsupported catalysts for HDS . Departamento de Catalisis, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, [διαθέσιμο από <http://www.nacatsoc.org/20nam/abstracts/P-S3-24B.pdf>].
- [52] (2017), Seamless Pipe. [διαθέσιμο από <https://blog.projectmaterials.com/pipes/>].
- [53] Seamless Steel Pipe. [διαθέσιμο από <http://chengdepipe.com/A-SA335-P91-Seamless-Steel-Pipe-938.html>].
- [54] Deepak Kumar Kushwaha, Nikhil Deepak Kundnane, (2015) A critical review on heat exchangers used in oil Refinery. Working paper, Department of Mechanical Engineering, AITS, Rajkot, Gujarat, India, [διαθέσιμο από www.researchgate.net].
- [55] Heat exchangers in a refinery. Creative Market, [διαθέσιμο από https://creativemarket.com/Leonid_Eremeychuk/1195616-Heat-exchangers-in-a-refinery].
- [56] Τζιουρτζούμης Δημήτριος, (2018) ΑΝΤΛΙΕΣ: Τύποι, Τρόποι λειτουργίας, Φαινόμενο Σπηλαίωσης. Διδακτικές σημειώσεις, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Βόλος, [διαθέσιμο από http://www.mie.uth.gr/ekp_yliko/20181011_MM917_PUMPS_CLASSIFICATION.pdf].
- [57] Refinery Pump. Centrifugal Pump Lexicon, [διαθέσιμο από <https://www.ksb.com/centrifugal-pump-lexicon/refinery-pump/192120/>].
- [58] (2018), Types of pumps used in oil and gas downstream operations. Designed and Engineered Pumps, [διαθέσιμο από <https://www.daepumps.com/resources/types-refinery-pumps-used-oil-gas-downstream-operations/>].
- [59] (2015), High efficiency of SB series centrifugal pumps. Drilling mud cleaning system, [διαθέσιμο από <http://www.dccleaningsystem.com/high-efficiency-of-sb-series-centrifugal-pumps/>].
- [60] wikipedia, Separator (Oil production). [διαθέσιμο από [https://en.wikipedia.org/wiki/Separator_\(oil_production\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Separator_(oil_production))].
- [61] Separators. Petro-techna International, [διαθέσιμο από <http://www.petro-techna.com/separators/>].
- [62] Petrowiki, Oil and gas separators. SPE International, [διαθέσιμο από https://petrowiki.org/Oil_and_gas_separators].
- [63] (2011), Production Separator. Dunia NDT & Inspection: Community for oil & gas personnel, [διαθέσιμο από <http://duniandt.blogspot.com/2011/10/production-separator.html>].

- [64] Ashutosh Garg, (2017) Fired Heaters key to efficient operation of refineries and petrochemicals. Furnace improvements services, [διαθέσιμο από <https://www.slideshare.net/heatflux/fired-heaterskey-to-efficient-operation-of-refineries-and-petrochemicals>].
- [65] Bernhagen Patrick, (2018) Design improvements for older single fired delayed coker heaters. Refining Community, [διαθέσιμο από <https://refiningcommunity.com/presentation/design-improvements-for-older-single-fired-delayed-coker-heaters/>].
- [66] API STANDARD 560, *Fired heaters for general refinery service*, 3rd Edition, 2001.
- [67] High - temperature furnace camera systems: Fired-Heaters. Lenox FireSight products, [διαθέσιμο από <https://www.lenoxinst.com/Hydrocarbon-Processing.html>].
- [68] wikipedia, Amine gas treating. [διαθέσιμο από https://en.wikipedia.org/wiki/Amine_gas_treating].
- [69] Amine treating unit. Enggcyclopedia, [διαθέσιμο από <https://www.enggcyclopedia.com/2011/05/amine-treating-unit/>].
- [70] Amine Gas Sweetening Systems. Schlumberger, [διαθέσιμο από <https://www.slb.com/~media/Files/processing-separation/product-sheets/amine-gas-sweetening-systems-ps.pdf>].
- [71] Stainless Steel - Grade 405 (UNS S40500). AZO MATERIALS, [διαθέσιμο από <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6810>].
- [72] Amine Plants. S-CON Inc., [διαθέσιμο από <http://www.sconinc.com/products/natural-gas-treating/amine-plants/>].
- [73] Fayruzov D. Kh., Fayruzov R. Kh., Sitdikova A.V., Baulin O.A., Rahimov M.N., (2009) ULSD Production. Oil and Gas business, Ufa State Petroleum Technological University, Russia, [διαθέσιμο από http://ogbus.ru/files/ogbus/eng/authors/Fayruzov/Fayruzov_1.pdf].
- [74] Babich I.V., Moulijn J.A., (2003) Science and Technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel*, Vol.82, No. 6, pp. 607 - 631.
- [75] wikipedia, Merox. [διαθέσιμο από <https://en.wikipedia.org/wiki/Merox>].
- [76] Sandeep Badoga, Prachee Misra, Girish Kamath, Ying Zheng, Ajay K. Dalai, (2018) Hydrotreatment Followed by oxidative desulfurization and denitrogenation to attain low sulphur and nitrogen bitumen derived gas oils. *Catalysts*, Vol.8, issue 12, pp. 645.
- [77] J.M. Campos - Martin, M.C. Capel - Sanchez, P. Perez - Presas, J.L.G. Fierro, (2010) Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology (SCI)*, Vol.85, Issue 7, pp. 879-890.

- [78] Rizky Tetrisyanda, Annas Wiguno, Rizqy Romadhona Ginting, M. Chadiq Dzikrillah, Gede Wibawa, (2017), Residue oil desulfurization using oxidation and extraction method, Department of Chemical Engineering, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Kampus ITS Sukolilo, Surabaya, Indonesia [διαθέσιμο από www.jurnal.ogm.ac.id].
- [79] Farshi Amir, Payam Shiralizadeh, (2015), Sulfur reduction of heavy fuel oil by oxidative desulfurization (ODS) method. Working Paper, Institute of petroleum Industry, Tehran, Iran [διαθέσιμο από www.ResearchGate.net].
- [80] Gatan Ron, Barger Paul, Gembicki Visnja, Cavanna Agostino, Molinari Danielle, (2004) Oxidative desulfurization: A new technology for ULSD. *Fuel*, Vol.49, Issue 2, pp.577.
- [81] Teh - Fu Yen, Meng - Wei Wan, (2006) Ultrasound - Assisted Oxidative Desulfurization of Diesel Fuel Using Quaternary Ammonium Fluoride and Portable Unit for Ultrasound - Assisted Oxidative Desulfurization. Working Pattern, University of South California, [διαθέσιμο από <https://patents.google.com/patent/US20080173571>].
- [82] Duarte Fabio A., Paola de A. Mello, Cezar A. Bizzi, Matheus A.G. Nunes, Elizabeth M. Moreira, Mauricio S. Alencar, Heloisa N. Motta, Valderi L. Dressler, Erico M.M. Flores, (2010), Sulfur removal from hydrotreated petroleum fractions using ultrasound - assisted oxidative desulfurization process. Working paper, Departamento de Quimica, Universidade Federal Rio Grande, Brazil, [διαθέσιμο από <https://www.elsevier.com>].
- [83] Hossein Hosseini, Abdolghader Hamidi, (2014), Sulfur removal of crude oil by ultrasound - assisted oxidative method. In *Proceedings of International Conference on biological, civil and environmental engineering (BCEE - 2014)*, Dubai, March 17-18.
- [84] Hosseini H., (2012) Novel methods for desulfurization of fuel oils. *International Science Index, Chemical and Molecular Engineering*, Vol. 6, No 11, pp. 1072 - 1074.
- [85] Rodriguez Hector, *Ionic liquids for better separation processes*, Springer, Santiago de Compostela, Spain, 2016.
- [86] Zhao Hua, Baker Gary A., (2015) Oxidative desulfurization of fuels using ionic liquids: A review. *Chemical Science and Engineering*, Vol.9, Issue 3, pp.262 - 279.
- [87] Xuemei C., Yufeng H., Jiguang L., Qianqing L., Yansheng L., Xianming Z., Xiaoming P., Wenjia Y., (2008) Desulfurization of Diesel Fuel by Extraction with [BF₄]⁻ based Ionic Liquids. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol.16, Issue 6, pp.881 - 884.
- [88] Chen X., Song D., Asumana C., Yu G., (2012) Deep oxidative desulfurization of diesel fuels by Lewis acidic ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium metal chloride. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol.359, pp. 8-13.
- [89] Dharaskar Swapnil A., Wasewar Kailas L., Varma Mahesh N., Shende Diwakar Z., (2015) Imidazolium ionic liquid as energy efficient solvent for desulfurization of liquid fuel. *Separation and purification technology*, Vol.155, pp.101 - 109.

- [90] Dharaskar S.A., Wasewar K.L., Varma M.N., Shende D., Yoo C., (2013) Synthesis, Characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetra - fluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel. *Arabian Journal of Chemistry*, vol.9, Issue 4, pp.578-587.
- [91] Ανδρίτσος Ν., (2018) Προσρόφηση (Adsorption). Διδακτικές Σημειώσεις στο μάθημα Τεχνολογία Βιομηχανικής αντιρρύπανσης, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Βόλος, [διαθέσιμο από https://www.mie.uth.gr/ekp_yliko/12_Adsorption.pdf].
- [92] Chunshan Song, (2003) An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra - clean gasoline , diesel fuel and jet fuel . *Catalysis Today*, Vol.86, Issues 1 - 4, pp.211 - 263.
- [93] Soleimani M., Bassi A., Margaritis A., (2007) Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels. *Biotechnology Advances*, Vol.25, Issue 6, pp. 570 - 596.
- [94] Boniek D., Figueiredo D., Batista A.F., Aparecida M., (2015) Biodesulfurization: a mini review about the immediate search for the future technology. *Clean Technologies and Environmental Policy*, Vol.17, Issue 1, pp.29 - 37.