



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
UNIVERSITY OF WEST ATTICA

Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

MSc Βιομηχανικά Συστήματα Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου

MSc in Oil and Gas Process Systems Engineering

Ενσωμάτωση πετροχημικών Διεργασιών στα Δυλιστήρια

Refinery – Petrochemical Integration Trends

Διπλωματική Εργασία

του

Καπιτσάκη Αλέξανδρου (AM 20200050)

Επιβλέπων: Δρ Κυριακοπούλου Διονυσία, Χημικός Μηχανικός



Αθήνα, Οκτώβριος 2024



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
UNIVERSITY OF WEST ATTICA

Οκτώβριος 2024

Ενσωμάτωση Πετροχημικών
Διεργασιών στα Δωλιστήρια



ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΚΑΙ ΒΑΘΜΟΛΟΓΗΣΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ:

Δρ Αιμιλία Κονδύλη, Καθηγήτρια, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

Δρ Ιωάννης Κ. Καλδέλλης, Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών



DECLARATION OF AUTHORSHIP

I, ALEXANDROS KAPITSAKIS confirm that the report entitled
REFINERY - PETROCHEMICAL INTEGRATION TRENDS

is my own work. I have not copied other material verbatim except in explicit
quotes, and I have identified the sources of the material clearly.

ATHENS

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο/η ΚΑΠΙΤΣΑΚΗΣ ΑΝΔΡΕΑΣ κάτωθι ΜΗΝΑ υπογεγραμμένος/η
με αριθμό 20200050 μητρώου φοιτητής/τρια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών
ΔΙΟΡΜΗΧΑΝΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ & ΦΥΣΙΚΩ ΑΕΡΙΟΥ του Τμήματος ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ της
Σχολής ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής,
δηλώνω ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της, είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Επιθυμώ την απαγόρευση πρόσβασης στο πλήρες κείμενο της εργασίας μου μέχρι και έπειτα από αίτηση μου στη Βιβλιοθήκη και έγκριση του επιβλέποντα καθηγητή.

Ο/Η Δηλών/ούσα



ΑΘΗΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ:

Ο άνθρωπος ανά τις χιλιετίες έχει καταφέρει να εξελιχθεί και να αναπτυχθεί χάρη στην τεχνολογική πρόοδο και την εύρεση και αξιοποίηση νέων μορφών ενέργειας. Από την βιομηχανική επανάσταση και μετά, περίπου πριν από δύο αιώνες, η πρόοδος της τεχνολογίας αυξανόταν με εκθετικούς ρυθμούς. Πρωταγωνιστικό ρόλο στην εξέλιξη αυτή έπαιξε η χρήση των υδρογονανθράκων, και κυρίως του πετρελαίου, στις ανθρώπινες δραστηριότητες. Ωστόσο στις αρχές του 21^{ου} αιώνα, κυρίως λόγω της εύρεσης εναλλακτικών και φιλικότερων προς το περιβάλλον μορφών ενέργειας, τα καύσιμα μεταφορών δέχονται ισχυρή πίεση η οποία έχει ως αποτέλεσμα την κάμψη της ζήτησης τους. Πιο συγκεκριμένα οι εκτιμήσεις δείχνουν ότι η ζήτηση καυσίμων μεταφορών πρόκειται να κορυφωθεί έως το 2030 και έπειτα να φθίνει.

Η συγκυρία αυτή συμπίπτει με την αύξηση της ζήτησης άλλων πετρελαϊκών προϊόντων, τα οποία είναι τα πλαστικά (ή αλλιώς πετροχημικά). Πράγματι τα πλαστικά τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί ραγδαία. Πλέον αυτά είναι σε θέση να καλύψουν πληθώρα διαφορετικών αναγκών, είτε πρόκειται για συμμόρφωση με διεθνείς κανονισμούς που αφορούν την υγεία, είτε ικανοποίηση προδιαγραφών όπου απαιτείται υψηλή μηχανική αντοχή μεταξύ άλλων. Έτσι τα νέας τεχνολογίας πλαστικά, λόγω των βελτιωμένων ιδιοτήτων τους είναι σε θέση να ανταγωνιστούν και να αντικαταστήσουν συμβατικά υλικά όπως είναι ο χάλυβας, το γυαλί, και το ξύλο, έχοντας όμως κατά πολύ χαμηλότερο κόστος. Επιπλέον η αύξηση της χρήσης των πλαστικών οφείλεται και σε πιο πρακτικά ζητήματα όπως είναι η αύξηση του πληθυσμού της γης και η βελτίωση του βιοτικού επιπέδου των αναπτυσσόμενων χωρών της Ασίας και της Αφρικής.

Έτσι, λόγω της προβλεπόμενης μείωσης στην ζήτηση καυσίμων μεταφορών και την αύξηση στην ζήτηση πλαστικών, μέσα στα επόμενα χρόνια θα παρατηρηθεί μία μεταβολή των δραστηριοτήτων των δυλιστηρίων προς την πετροχημική παραγωγή, η οποία έως τώρα δεν ξεπερνούσε το 10% της παραγωγής. Εντούτοις η μεταβολή προς την παραγωγή πετροχημικών δεν είναι εύκολη υπόθεση καθώς η βιομηχανία περιορίζεται από τις διαθέσιμες τεχνολογίες. Επιπλέον η 4^η Βιομηχανική Επανάσταση και η τάση της αυτοματοποίησης των βιομηχανιών επιβάλλουν την χάραξη νέων στρατηγικών άσκησης δραστηριοτήτων, καθώς οι μέχρι τώρα πρακτικές δεν μπορούν να εφαρμοστούν στην νέα τάξη πραγμάτων, και να φέρουν απτά αποτελέσματα.

Στην παρούσα μελέτη λοιπόν θα παρουσιασθούν οι τρόποι που μπορούν οι βιομηχανίες διύλισης να πραγματοποιήσουν την στροφή προς την παραγωγή πετροχημικών. Στο πρώτο κεφάλαιο θα αναλυθούν οι οδηγοί των εξελίξεων και πώς οι βιομηχανίες διύλισης έφτασαν σε αυτό το σημείο. Στο δεύτερο



κεφάλαιο θα γίνει μία μικρή εισαγωγή στην χημεία των πετροχημικών, και θα αναλυθεί ο κλάδος αυτός από την παραγωγή τους μέχρι την κατεργασία τους προς τελικά καταναλωτικά προϊόντα. Φυσικά για να γίνουν όλα αυτά κατανοητά θα γίνει μία επισκόπηση των κυριότερων διεργασιών διύλισης που παράγουν πετροχημικά, είτε ως κύρια προϊόντα, είτε ως παραπροϊόντα. Στο τρίτο κεφάλαιο θα μελετηθούν οι τρόποι με τους οποίους μπορεί η παραγωγή πετροχημικών να μεγιστοποιηθεί με την χρήση συμβατικών μεθόδων και νέων τεχνολογιών. Τέλος, στο τέταρτο κεφάλαιο θα παρουσιασθούν κάποια δυλιστήρια τα οποία έχουν ήδη κάνει ή πρόκειται να κάνουν στο κοντινό μέλλον την στροφή προς τα πετροχημικά, τα οποία αποτελούν και τον κορμό των δραστηριοτήτων τους.

Λέξεις κλειδιά: Πετροχημικά; Χημική Διεργασία; Ενσωμάτωση; Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες; Ολεφίνες; Αρωματικές ενώσεις; Πολυμερισμός; Ατμοπυρόλυση νάφθας; Μονάδα FCC; Αναμόρφωση νάφθας; Κατεργασία πλαστικών; Απευθείας μετατροπή πετρελαίου προς πετροχημικά

ABSTRACT:

For thousands of years humanity managed to evolve and develop. However, nowadays thanks to some major technological breakthroughs it did manage to increase its development in an unprecedented pace. To some extent this fact ascribes to its ability to produce and utilize enormous amount of energy. Indeed, after the industrial revolution, approximately two centuries ago, humanity's technological development increased exponentially. This fact is attributed by and large to the extensive use of hydrocarbons in the human life sphere. Nevertheless, in the first decades of the 21st century the use of conventional hydrocarbons, like diesel and coal, is under pressure after their negative outcomes have been acknowledged by the scientists. Moreover, since alternative and more environmentally friendly forms of energy are becoming mainstream, the use of conventional types of energy is diminishing gradually. More precisely estimations show that the use of liquid transportation fuels will peak within this decade, and will be followed by its inevitable decline.

However, the termination in the use of hydrocarbons in general, and crude oil in specific, is far from certain, since the circumstances mentioned above coincide with the increase in the demand of plastics and general petrochemicals, major products which derive from crude oil. Plastics nowadays are able to cover a plethora of human necessities, since they have excellent mechanical and chemical properties, and are able to replace other more expensive raw materials, such as steel and wood. Moreover, they can abide by international standards and safety regulations, increasing even more their uses in the human life. Furthermore, there is a more practical sense in the increase of plastic demand such as the increase in earth's population and the improvement of the living standards in the developing countries of Asia and Africa.

So far, the plastics' production in a typical refinery didn't exceed levels above 10% conversion range. As a result, due to the estimated decrease in demand of transportation fuels, and the increase in plastics demand, within the following years there will be a transition phase in the refineries' operations worldwide, from fuels oriented to petrochemicals oriented. Nevertheless, petrochemical integration is a challenging enterprise since the industry is constrained by the available processing technologies. In addition, since the refinery industry is pretty old (almost 150 years to be precise) and the events of the 21st century foster an ever-changing environment, the operating model of the industry is regarded obsolete and cannot be applied in the era of the 4th Industrial Revolution. For this reason, the redefinition of the industry's operational framework is considered imperative.

Concluding, in the present assignment the available petrochemical integration methods will be introduced and analyzed. In the first chapter of the study, the events which led to this turning point the refinery industries around the globe will be explored. In the second chapter a brief introduction to the basic chemistry of petrochemicals will be presented, as well as the course petrochemicals follow from their production to manufacturing of final products ready to be used. In addition, the basic chemical processes for the production of petrochemical building blocks from crude oil will be examined in the same chapter too. How petrochemical integration can be established with current and innovative technologies will be examined in the third chapter of the assignment. Closing, a short description of a few refineries of Asia and middle east which aim to be exposed in the petrochemical market, or are already leading the way, will be presented.

Key words: Petrochemicals; Chemical process; Integration; Unsaturated hydrocarbons; Olefins; Aromatics; Polymerization; Naphtha steam cracking; FCC unit; Naphtha reformer; Plastics production; Direct crude cracking



ACKNOWLEDGMENTS

I would like to express my gratitude to my supervisor Dr Kyriakopoulou Dionysia for her valuable recommendations and support. Without her I wouldn't have the possibility to enhance my knowledge in the topic, and complete this dissertation. Closely I would like to mention that I couldn't have done it without the help of the institution's and *Msc Oil and Gas Process Systems Engineering* team.

ACKNOWLEDGMENTS - Sponsors

I would like to express my gratitude to the *Msc Oil and Gas Process Systems Engineering* sponsors HELLENIC PETROLEUM SA, Aspropyrgos Municipality and the University of West Attica for their funding and continuous support. The attendance and success of this Course would not be possible without their invaluable contribution.



ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

| | |
|---|-------------|
| ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΚΑΙ ΒΑΘΜΟΛΟΓΗΣΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ..... | I |
| DECLARATION OF AUTHORSHIP..... | II |
| ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ..... | III |
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ..... | IV |
| ABSTRACT..... | V |
| AKNOWLEDGMENTS..... | VI |
| ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ..... | VII |
| ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ..... | VIII |
| ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ..... | IX |
| ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ..... | X |
| ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ..... | XI |
| ΕΙΣΑΓΩΓΗ..... | 1 |
| 1 ΤΟ ΠΑΓΚΟΣΜΙΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΓΙΓΝΕΣΘΑΙ ΤΟΝ 21^Ο ΑΙΩΝΑ..... | 5 |
| 1.1 Η ΜΕΙΩΣΗ ΣΤΗΝ ΖΗΤΗΣΗ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΩΝ | 5 |
| 1.1.1 Πιέσεις λόγω της κλιματικής αλλαγής..... | 5 |
| 1.1.2 Η εύρεσης εναλλακτικών μορφών ενέργειας είναι αναγκαία προϋπόθεση | 9 |
| 1.1.3 Η κατάσταση των καυσίμων μεταφορών | 11 |
| 1.2 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΔΙΥΛΙΣΗΣ..... | 13 |
| 1.2.1 Ιστορική ανασκόπηση της βιομηχανίας διύλισης | 13 |
| 1.2.2 Προϊόντα που παρήγαγε και πούλαγε ένα διυλιστήριο έως σήμερα..... | 16 |
| 1.2.3 Η παραγωγή προϊόντων διύλισης στο μέλλον | 20 |
| 1.3 Η ΝΕΑ ΕΠΟΧΗ ΣΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΔΙΥΛΙΣΗΣ | 21 |
| 2 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΠΕΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΩΣ ΤΗΝ ΤΕΛΙΚΗ ΧΡΗΣΗ | 26 |
| 2.1 ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΤΑ ΠΕΤΡΟΧΗΜΙΚΑ | 26 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 2.2 | ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΚΥΡΙΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΤΩΝ ΠΕΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ | 27 |
| 2.3 | ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΥΣΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΕΣ ΥΛΕΣ ΠΕΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ | 28 |
| 2.3.1 | Ολεφίνες..... | 31 |
| 2.3.2 | Αρωματικά (BTXs, Benzene - Toluene - Xylene)..... | 34 |
| 2.4 | ΤΕΛΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΠΕΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ | 38 |
| 2.4.1 | Τύποι πλαστικών προερχόμενα από πετροχημικά | 38 |
| 2.4.2 | Μέθοδοι κατεργασίας πλαστικών προς καταναλωτικά προϊόντα | 40 |
| 2.5 | ΠΩΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΙ ΤΑ ΠΕΤΡΟΧΗΜΙΚΑ | 57 |
| 2.5.1 | Εισαγωγή στην βιομηχανία διύλισης..... | 57 |
| 2.5.2 | Παραγωγή πετροχημικών στο διυλιστήριο | 59 |
| 2.5.3 | Πολυμερισμός..... | 75 |
| 3 | ΠΩΣ ΜΠΟΡΕΙ Η ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΕΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΝΑ ΚΑΘΙΕΡΩΘΕΙ ΣΤΗΝ | |
| | ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΔΙΥΛΙΣΗΣ | 81 |
| 3.1 | ΒΑΣΙΚΕΣ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΤΗΣ ΠΕΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΩΝ ΣΕ ΕΠΙΠΕΔΟ ΟΡΓΑΝΩΣΗΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΩΝ..... | 82 |
| 3.2 | ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΕΝΟΣ ΝΕΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΑΣΚΗΣΗΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΩΝ ΠΟΥ ΣΤΕΡΕΙΤΑΙ ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ | 85 |
| 3.3 | ΤΡΟΠΟΙ ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗΣ ΤΗΣ ΤΑΣΗΣ | 87 |
| 3.3.1 | Υπάρχουσες πρακτικές..... | 88 |
| 3.3.2 | Αξιοποίηση καινοτόμων τεχνολογιών: Απευθείας μετατροπή αργού προς πετροχημικά..... | 97 |
| 4 | ΜΕΛΕΤΕΣ ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΩΝ (CASE STUDIES) | 109 |
| 4.1 | ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ HENGLI PETROCHEMICAL..... | 110 |
| 4.2 | ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ SHENGHONG | 114 |
| 4.3 | ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ ZHEJIANG | 115 |
| 4.4 | ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ SAUDI ARAMCO – SABIC JV | 115 |
| 4.5 | ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ SAUDI ARAMCO – LUMMUS | 116 |
| | ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ..... | 117 |
| | ΑΝΑΦΟΡΕΣ: | 121 |

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

| | |
|--|----|
| ΣΧΗΜΑ 1.1: Ο 13ΟΣ ΣΤΟΧΟΣ ΤΩΝ ΗΝΩΜΕΝΩΝ ΕΘΝΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΛΙΜΑΤΙΚΗ ΑΛΛΑΓΗ [8]..... | 7 |
| ΣΧΗΜΑ 1.2: ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ ΑΝΑ ΚΡΑΤΟΣ ΑΠΟ ΤΟ 1850 ΕΩΣ ΤΟ 2018 [12]..... | 8 |
| ΣΧΗΜΑ 1.3: ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΤΙΣ ΕΠΟΜΕΝΕΣ ΔΕΚΑΕΤΙΕΣ [9]..... | 11 |
| ΣΧΗΜΑ 1.4: ΑΞΙΟΣΗΜΕΙΩΤΑ ΓΕΓΟΝΟΤΑ ΣΤΗΝ ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ [15]..... | 14 |
| ΣΧΗΜΑ 1.5: ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΠΟΥ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΕΝΑ ΒΑΡΕΛΙ ΑΡΓΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ [17] | 16 |
| ΣΧΗΜΑ 1.6: ΜΕΡΙΚΕΣ ΑΠΟ ΤΙΣ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΟΤΗΤΑ [25]..... | 23 |
| ΣΧΗΜΑ 2.1: ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΚΟΡΕΣΜΕΝΩΝ – ΑΚΟΡΕΣΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΤΟ ΜΟΡΙΟ ΤΟΥ ΑΙΘΑΝΙΟΥ (C ₂ H ₆) ΤΟ ΟΠΟΙΟ ΕΙΝΑΙ ΤΟ ΔΕΥΤΕΡΟ ΑΠΛΟΥΣΤΕΡΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ ΜΕΤΑ ΤΟ ΜΕΘΑΝΙΟ (CH ₄) [29] | 27 |
| ΣΧΗΜΑ 2.2: ΜΟΡΙΟ ΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ | 31 |
| ΣΧΗΜΑ 2.3: ΜΟΡΙΟ ΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ | 32 |
| ΣΧΗΜΑ 2.4: ΜΟΡΙΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ..... | 34 |
| ΣΧΗΜΑ 2.5: ΜΟΡΙΟ ΤΟΛΟΥΟΛΙΟΥ..... | 36 |
| ΣΧΗΜΑ 2.6: ΙΣΟΜΕΡΗ ΕΥΛΟΛΙΟΥ | 37 |
| ΣΧΗΜΑ 2.7: ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΘΕΡΜΟΣΚΛΗΡΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ [31]..... | 39 |
| ΣΧΗΜΑ 2.8: ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ [32] | 40 |
| ΣΧΗΜΑ 2.9: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΣΥΣΚΕΥΗΣ INJECTION MOLDING [34]..... | 41 |
| ΣΧΗΜΑ 2.10: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΣΥΣΚΕΥΗΣ INJECTION MOLDING [35]..... | 42 |
| ΣΧΗΜΑ 2.11: ΣΥΣΚΕΥΗ ΧΥΤΕΥΣΗΣ ΜΕ ΕΞΩΘΗΣΗ [36] | 43 |
| ΣΧΗΜΑ 2.12: ΤΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΠΟΥ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΙ ΜΕ ΕΞΩΘΗΣΗ ΠΕΡΙΟΡΙΖΟΝΤΑΙ ΣΕ ΕΞΩΘΟΥΜΕΝΑ ΠΡΟΦΙΛ ΑΠΛΗΣ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑΣ [37] | 43 |
| ΣΧΗΜΑ 2.13: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΦΙΛΜ ΜΕ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ CALENDARING [38]..... | 44 |
| ΣΧΗΜΑ 2.14: ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΑ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΙΚΗ ΧΥΤΕΥΣΗ [39]..... | 45 |
| ΣΧΗΜΑ 2.15: ΔΙΑΤΑΞΗ ΣΥΣΚΕΥΗΣ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΙΚΗΣ ΧΥΤΕΥΣΗΣ [40] | 46 |
| ΣΧΗΜΑ 2.16: ΚΑΛΟΥΠΙ ΣΥΣΚΕΥΗΣ ΧΥΤΕΥΣΗΣ ΜΕ ΣΥΜΠΙΕΣΗ [41]..... | 47 |
| ΣΧΗΜΑ 2.17: ΧΥΤΕΥΣΗ ΜΕ ΣΥΜΠΙΕΣΗ (ΑΡΙΣΤΕΡΑ) ΚΑΙ ΧΥΤΕΥΣΗ ΜΕ ΜΕΤΑΦΟΡΑ (ΔΕΞΙΑ) [42] [30] | 48 |
| ΣΧΗΜΑ 2.18: ΧΥΤΕΥΣΗ ΜΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΕΜΦΥΣΗΣΗΣ ΚΑΙ ΕΞΩΘΗΣΗΣ [43]..... | 49 |
| ΣΧΗΜΑ 2.19: ΠΡΟΪΟΝ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΟ ΜΕ ΕΜΦΥΣΗΣΗ. ΣΤΗΝ ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΑ ΕΙΝΑΙ ΕΜΦΑΝΕΣ ΤΟ ΣΚΡΑΠ ΣΤΟ ΑΝΩ ΚΑΙ ΚΑΤΩ ΜΕΡΟΣ ΤΟΥ ΜΠΟΥΚΑΛΙΟΥ [44] | 49 |
| ΣΧΗΜΑ 2.20: ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΑ ΜΕ ΕΜΦΥΣΗΣΗ [45] | 50 |
| ΣΧΗΜΑ 2.21: ΠΡΟΪΟΝ ΘΕΡΜΟΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ [46] | 50 |



| | |
|---|-----|
| ΣΧΗΜΑ 2.22: ΘΕΡΜΟΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ (Α) ΜΗΧΑΝΙΚΗ (Β) ΠΝΕΥΜΑΤΙΚΗ (C) ΚΕΝΟΥ [33]..... | 52 |
| ΣΧΗΜΑ 2.23: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΦΡΟΥ ΑΠΟ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ ΚΑΙ ΑΕΡΙΟ ΜΕΣΟ [47]..... | 53 |
| ΣΧΗΜΑ 2.24: ΔΙΑΤΑΞΗ ΣΤΕΡΕΟΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑΣ [48] | 55 |
| ΣΧΗΜΑ 2.25: ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΟ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΟ ΜΕ ΣΤΕΡΕΟΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑ [49]..... | 56 |
| ΣΧΗΜΑ 2.26: ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ FDM [50] | 56 |
| ΣΧΗΜΑ 2.27: ΟΙ ΟΡΑΤΕΣ ΣΤΡΩΣΕΙΣ ΥΛΙΚΟΥ ΑΠΟΤΕΛΟΥΝ ΤΟ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΟ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑ ΤΩΝ FDM ΕΚΤΥΠΩΤΩΝ [51] | 57 |
| ΣΧΗΜΑ 2.28: ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΩΝ..... | 58 |
| ΣΧΗΜΑ 2.29: ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΜΟΡΙΟΥ ΑΙΘΑΝΙΟΥ ΠΡΟΣ ΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΜΕ ΠΛΕΟΝΑΣΜΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ | 61 |
| ΣΧΗΜΑ 2.30: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΜΟΝΑΔΑΣ ΑΤΜΟΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΝΑΦΘΑΣ..... | 63 |
| ΣΧΗΜΑ 2.31: ΦΟΥΡΝΟΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΑΤΜΟΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΝΑΦΘΑΣ [54]..... | 64 |
| ΣΧΗΜΑ 2.32: ΤΜΗΜΑΤΑ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ ΜΟΝΑΔΑΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΝΑΦΘΑΣ [55]..... | 66 |
| ΣΧΗΜΑ 2.33: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΜΟΝΑΔΑΣ FCC [56]..... | 68 |
| ΣΧΗΜΑ 2.34: ΤΥΠΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ FCC ΣΤΟ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ [23] | 70 |
| ΣΧΗΜΑ 2.35: ΣΥΓΚΡΟΤΗΜΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΜΟΝΑΔΑΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΝΑΦΘΑΣ [59]..... | 71 |
| ΣΧΗΜΑ 2.36: ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΛΥΣΙΔΑΣ ΠΕΝΤΑΝΙΟΥ (12 ΑΤΟΜΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ) ΣΕ ΚΥΚΛΟΠΕΝΤΑΝΙΟ (10 ΑΤΟΜΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ + 2 ΠΛΕΟΝΑΣΜΑ) | 72 |
| ΣΧΗΜΑ 2.37: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΜΟΝΑΔΑΣ CCR..... | 73 |
| ΣΧΗΜΑ 2.38: ΕΠΑΦΗ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ – ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΜΕΣΑ ΣΤΟΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ [58] | 74 |
| ΣΧΗΜΑ 2.39: ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΑΛΥΣΙΔΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ [61] | 76 |
| ΣΧΗΜΑ 3.1: ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΔΙΑΦΟΡΑ ΜΕΤΑΞΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΩΝ ΚΑΙ ΠΕΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ. ΤΑ ΠΕΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΠΟΥ ΑΠΕΙΚΟΝΙΖΟΝΤΑΙ ΕΙΝΑΙ ΜΟΝΟ ΕΝΑ ΜΙΚΡΟ ΜΕΡΟΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ. | 83 |
| ΣΧΗΜΑ 3.2: ΠΕΔΙΑ ΑΠΟ ΤΑ ΟΠΟΙΑ ΘΑ ΕΞΑΡΤΗΘΕΙ Η ΒΙΩΣΙΜΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΕΚΑΣΤΟΤΕ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥ [62] | 87 |
| ΣΧΗΜΑ 3.3: ΜΟΝΑΔΑ FCC ΚΑΤΕΡΧΟΜΕΝΗΣ ΡΟΗΣ (DOWNER) [66] | 90 |
| ΣΧΗΜΑ 3.4: ΡΕΥΜΑΤΑ ΕΝΑΛΛΑΞΙΜΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΜΕΣΩ ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗΣ ΜΕ ΜΟΝΑΔΑ ΑΤΜΟΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΝΑΦΘΑΣ [70]..... | 93 |
| ΣΧΗΜΑ 3.5: ΡΕΥΜΑΤΑ ΕΝΑΛΛΑΞΙΜΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΜΕΣΩ ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗΣ ΜΕ ΜΟΝΑΔΑ CCR [70]..... | 94 |
| ΣΧΗΜΑ 3.6: ΡΕΥΜΑΤΑ ΕΝΑΛΛΑΞΙΜΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΜΕΣΩ ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗΣ ΜΕ ΜΟΝΑΔΑ ΑΤΜΟΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΝΑΦΘΑΣ, ΚΑΙ ΜΕ ΜΟΝΑΔΑ CCR [70]..... | 96 |
| ΣΧΗΜΑ 3.7: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΔΙΑΤΑΞΗΣ CRUDE CRACKING [72] | 101 |
| ΣΧΗΜΑ 3.8: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΔΙΑΤΑΞΗΣ TC2C ΜΕ HOPS ΔΥΟ ΣΤΑΔΙΩΝ [73] | 105 |



| | |
|--|-----|
| ΣΧΗΜΑ 4.1: ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΠΕΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ HENGLI [77] | 110 |
| ΣΧΗΜΑ 4.2: ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΠΕΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ HENGLI [77] | 111 |
| ΣΧΗΜΑ 4.3: ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΠΕΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ HENGLI [77] | 112 |
| ΣΧΗΜΑ 4.4: ΆΠΟΨΗ ΣΧΗΜΑΤΙΚΗΣ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗΣ ΤΩΝ ΚΥΡΙΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ ΓΙΑ ΠΕΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ HENGLI [68] [78] | 113 |
| ΣΧΗΜΑ 4.5: ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΠΕΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ SHENGHONG [80]..... | 115 |



ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

| | |
|---|-----|
| ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1: Καμπύλη Kuznet..... | 3 |
| ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1.1: Τα μερίδια που καταλαμβάνουν τα δυλιστηριακά προϊόντα εκφρασμένα σε μονάδες ενέργειας και ποσοστά..... | 17 |
| ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1.2: Παγκόσμια δυλιστηριακή παραγωγή ανά προϊόν..... | 18 |
| ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1.3: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας ανά περιοχή, εκφρασμένη σε μονάδες ενέργειας και ποσοστά..... | 19 |
| ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1.4: Ετήσια ποσοστιαία μεταβολή στην κατανάλωση της βενζίνης..... | 20 |
| ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1.5: Πρόβλεψη της ζήτησης πετρελαϊκών προϊόντων 2025-2045..... | 21 |
| ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1.6: Ποσοστιαία αύξηση παραγωγής κύριων υλικών με έτος αναφοράς το 1971..... | 22 |
| ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1.7: Ποσοστιαία χρήση πλαστικών ανά κλάδο για το έτος 2015..... | 24 |
| ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1.8: Παγκόσμια παραγωγή πετροχημικών (σε εκατομμύρια τόνους)..... | 25 |
| ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.1: Προϊόντα παραγωγής δυλιστηρίου Hengli..... | 112 |
| ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.2: Εκτίμηση προϊόντων παραγωγής δυλιστηρίου Saudi Aramco – Lummus..... | 116 |



ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

| | |
|---|-----|
| ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1: Τα κύρια πετροχημικά της οικογένειας των ολεφινών (αλκένια) με τα παράγωγα τους..... | 29 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2: Τα κύρια πετροχημικά της οικογένειας των αρωματικών ενώσεων με τα παράγωγα τους..... | 30 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 2.3: Ενδεικτικά πετροχημικά προϊόντα | 31 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 2.4: Ευρέως παραγόμενα πολυμερή..... | 78 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1: Χρήσεις κύριων προϊόντων ως δυλιστηριακά προϊόντα κα ως πετροχημικά..... | 95 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2: Τα τρία διαφορετικά τμήματα της μονάδας TC2C ανάλογα με το κλάσμα που διαχωρίζουν/ αναβαθμίζουν (οι αναλογίες διαφέρουν από αργό σε αργό)..... | 108 |

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

ΜΕΚ: Μηχανή Εσωτερικής Καύσης

ΑΙ: Artificial Intelligence

CO: Carbon Monoxide

CO₂: Carbon Dioxide

H₂S: Hydrosulfide

CH₄: Methane

C₂H₄: Ethylene

C₃H₆: Propylene

C₆H₆: Benzene

C₇H₈: Toluene

C₈H₁₀: Xylene

BTX: Benzene – Toluene – Xylene

LPG: Liquified Petroleum Gas

NGLs: Natural Gas Liquids

VGO: Vacuum Gasoil

LCO: Light Cycle Oil

HCO: Heavy Cycle Oil

VLSFO: Very Low Sulfur Fuel Oil

CCS: Carbon Capture and Storage

PVC: Polyvinyl Chloride

PET: Polyethylene Terephthalate

PP: Polypropylene

PC: Polycarbonate

HDPE: High Density Polyethylene

LDPE: Low Density Polyethylene

LLDPE: Linear Low Density Polyethylene

FCC: Fluidized Catalytic Cracker

ESP: Electrostatic Precipitator

HPS: High Pressure Separator

CCR: Continuous Catalytic Reformer

COTC: Crude Oil to Chemicals

DCC: Direct Crude Cracker

TC2C: Thermal Crude to Chemicals

HOPS: Heavy Oil Processing System

IoT: Internet of Things

CNC: Computer Numerical Control

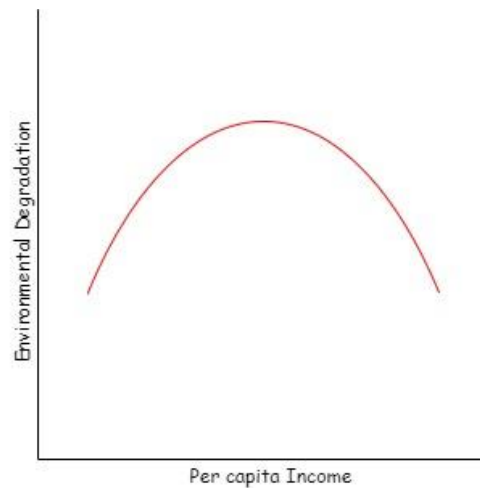
Εισαγωγή

Η δεκαετία του 2020 αναμφισβήτητα χαρακτηρίζεται από κοσμογονικές αλλαγές σε κοινωνικό, οικονομικό, περιβαλλοντικό επίπεδο, και γενικότερα σε όλους τους τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας. Στις πρώτες δεκαετίες του 21^{ου} αιώνα θα έλεγε κανείς, και όχι άδικα, ότι ο εξελίξεις και οι αλλαγές τρέχουν πιο γρήγορα απ' ότι θα μπορούσε κανείς να αντιληφθεί. Είδη ο τρόπος ζωής τις πρώτες δεκαετίες του 21^{ου} αιώνα μεταβάλλεται με τόσο ραγδαίο ρυθμό, που αντιστοίχου βαθμού αλλαγές παλαιότερα χρειαζόνταν δεκαετίες έως ότου καθιερωθούν, και η κατάσταση όλο και δυσχεραίνει την δυνατότητα προσαρμογής των ανθρώπων στα νέα δεδομένα. Φυσικά σε όλα αυτά επιταχυντής είναι τα γεγονότα και οι καταστάσεις όπως οι οικονομικές κρίσεις, οι ανθρωπιστικές κρίσεις, και η κλιματική αλλαγή μεταξύ άλλων. Αυτό όμως που καθιστά εφικτό οι αλλαγές αυτές να συμβαίνουν με τόσο ραγδαίο ρυθμό είναι η τεχνολογική πρόοδος. Πράγματι στις μέρες μας το να μπορούν οι εταιρείες, άλλα και οι κοινωνίες γενικότερα, να συμβαδίσουν με τις εξελίξεις και τις αλλαγές που λαμβάνουν χώρα σε τεχνολογικό επίπεδο είναι εργαλείο συνώνυμο της ανάπτυξης.

Έχοντας αυτά υπόψη γίνεται αντιληπτό πως είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε ποιες είναι οι αιτίες που πυροδοτούν αυτές τις αλλαγές, καθώς βάση αυτών θα καθοριστεί προς ποια κατεύθυνση θα προσανατολιστεί η ανθρωπότητα στις επόμενες δεκαετίες. Από την μία είναι η περιβαλλοντική συνηδειότητα η οποία βρίσκει πρόσφορο έδαφος τα τελευταία χρόνια. Ο κόσμος γίνεται πιο συνειδητοποιημένος για το περιβάλλον και τα ολέθρια αποτελέσματα που δύναται να προκαλέσει η καταστροφή του, αναζητώντας εναλλακτικές λύσεις άσκησης των καθημερινών του δραστηριοτήτων χωρίς να το επιβαρύνει, υιοθετώντας έναν πιο βιώσιμο τρόπο ζωής όπως είναι η ανακύκλωση και η κατανάλωση βιολογικών προϊόντων. Και πάλι όμως ερχόμαστε στην προηγούμενη παρατήρηση, ότι δηλαδή η δυνατότητα του ατόμου να συνεχίσει να ασκεί τις ίδιες δραστηριότητες χωρίς να μειωθεί το βιοτικό του επίπεδο είναι αποτέλεσμα της τεχνολογικής ανάπτυξης. Φυσικά δεν πρέπει να αγνοούμε το γεγονός ότι οι αλλαγές αυτές οφείλονται σε πολύ μεγάλο βαθμό στην κλιματική αλλαγή, και αυτό είναι απολύτως λογικό καθώς έως τώρα η κλιματική αλλαγή φάνταζε λίγο πολύ ως μία φιλοσοφία με την οποία πολλοί συμφωνούσαν άλλα στην πράξη ήταν δύσκολο να ληφθούν δραστικά μέτρα για την αντιμετώπιση της. Παρ' όλα αυτά, στο αποκορύφωμα των προειδοποιήσεων όλων των προηγούμενων ετών από τους ειδικούς, και λόγω του γεγονότος ότι τώρα η κλιματική αλλαγή από απλά μια θεωρία λαμβάνει σάρκα και οστά,

καθίσταται αναγκαίο να ληφθούν μέτρα εδώ και τώρα. Τα ακραία καιρικά φαινόμενα τα οποία κάνουν την εμφάνισή τους σε διάφορα μέρη του πλανήτη με όλο και αυξανόμενο ρυθμό επιβάλλουν την λήψη αποφάσεων για δραστικές αλλαγές. Η κλιματική αλλαγή δεν είναι απλά μια φιλοσοφία άλλα ένα πρόβλημα το οποίο πρέπει να αντιμετωπιστεί άμεσα.

Καθώς όμως μόλις τώρα έχει γίνει αντιληπτό το πόσο σημαντικό είναι να περιοριστούν οι ρύποι και οι ανθρώπινες δραστηριότητες να γίνονται με πιο φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο, φρένο έρχεται να βάλει στις προσπάθειες αυτές η τεχνολογική πρόοδος των αναπτυσσόμενων χωρών της Αφρικής, της Ασίας και της Λατινικής Αμερικής. Οι χώρες αυτές με πρωτοπόρους την Κίνα, την Ινδία, και την Βραζιλία έχουν δει μία ραγδαία ανάπτυξη τις τελευταίες δεκαετίες με μία δυναμικά αναπτυσσόμενη μεσαία τάξη. Φυσικά για αυτές τις χώρες η κλιματική αλλαγή αποτελεί περιοριστικό παράγοντα στην ανάπτυξη τους καθώς η ενεργειακή τους επάρκεια, άλλα και η κινητήριος δύναμη τους, αποτελείται από συμβατικές κυρίως πηγές ενέργειας. Η ανάπτυξη των χωρών αυτών, οι οποίες είναι πολύ μεγαλύτερες σε πληθυσμό από τις ανεπτυγμένες χώρες, βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο, κάτι το οποίο χαρακτηρίζεται από υψηλή περιβαλλοντική επιβάρυνση. Άρα ερχόμαστε στο συμπέρασμα, ότι για να καταφέρουν οι χώρες αυτές να αναπτυχθούν και να βελτιώσουν το βιοτικό επίπεδο των κατοίκων τους, αναπόφευκτα θα αμελήσουν την λήψη μέτρων περιορισμού των περιβαλλοντικών ρύπων, και δεν μπορεί κανείς να τις κατηγορήσει για αυτό καθώς στην ίδια θέση βρίσκονταν δεκαετίες πριν οι χώρες της Ευρώπης και η Αμερική. Αυτή η παρατήρηση βασίζεται στην έρευνα του οικονομολόγου Simon Kuznet [1] η οποία διατείνεται ότι καθώς μία οικονομία βρίσκεται στα πρώτα στάδια της ανάπτυξης της, η επιβάρυνση της προς το περιβάλλον είναι αυξημένη. Καθώς όμως αναπτύσσεται, και το κατά κεφαλήν εισόδημα της χώρας αυξάνεται, τότε έχει την δυνατότητα να διαθέσει πόρους για πιο φιλικές προς το περιβάλλον βιομηχανικές δραστηριότητες.



Διάγραμμα 1: Καμπύλη Kuznet

Στην περίπτωση των αναπτυσσόμενων χωρών όμως, αυτές βρίσκονται μόλις στο μέσο της καμπύλης (Διάγραμμα 1) όπου συναντάται και η μέγιστη περιβαλλοντική επιβάρυνση, και έχουν ακόμα αρκετό δρόμο έως ότου ενσωματώσουν στις δραστηριότητες τους φιλικές προς το περιβάλλον πρακτικές.

Όλα αυτά αποτελούν μία λογική και αναμενόμενη εξέλιξη των γεγονότων, την οποία οι ειδικοί γνώριζαν πολύ καλά ότι κάποια στιγμή θα κληθεί να αντιμετωπίσει η ανθρωπότητα. Από την άλλη υπάρχουν απρόβλεπτοι παράγοντες, όπως είναι η πανδημία του κορονοϊού και ο εισβολή της Ρωσίας στην Ουκρανία, οι οποίοι επηρεάζουν τον τρόπο άσκησης των ανθρωπίνων δραστηριοτήτων.

Από την μία η πανδημία επιτάχυνε κάποιες αλλαγές οι οποίες εξελίσσονταν με αργούς ρυθμούς, ιδίως την ψηφιοποίηση της εργασίας. Όλο και περισσότεροι άνθρωποι εργάζονται πλέον από το σπίτι τους. Συνέπεια αυτού είναι οι εταιρείες να μην χρειάζονται πλέον μεγάλα κτηριακά συγκροτήματα για την στέγαση του προσωπικού τους, και οι μετακινήσεις των οχημάτων ιδιωτικής χρήσης να έχουν μειωθεί σημαντικά στα μεγάλα αστικά κέντρα. Επιπλέον επιταχύνθηκε και η ανάπτυξη πληθώρας καινοτόμων ψηφιακών εργαλείων, όπως είναι η τεχνητή νοημοσύνη (Artificial Intelligence – AI), η οποία έχει εισέλθει κάπως απότομα στην ανθρώπινη σφαίρα. Ήδη έχουν αναπτυχθεί οι πρώτες συγκλονιστικές εφαρμογές, οι οποίες μεταξύ άλλων παρέχουν την δυνατότητα της μεγιστοποίησης της αποτελεσματικότητας των εφοδιαστικών αλυσίδων, βελτιστοποιώντας έτσι την αλληλεπίδραση προμηθευτών – πωλητών – και τελικών καταναλωτών. Έτσι δίνεται ώθηση για περαιτέρω βελτίωση της παραγωγικότητας των επιχειρήσεων [2].

Από την άλλη η εισβολή της Ρωσίας στην Ουκρανία τον Φεβρουάριο του 2022, έκανε αισθητή την ενεργειακή εξάρτηση πολλών ανεπτυγμένων χωρών, ιδίως της Ευρώπης. Φυσικά και αυτό οδηγεί στην ανάγκη εύρεσης ενεργειακών πηγών οι οποίες δεν εξαρτώνται από την πολιτική της εκάστοτε χώρας, όπως είναι οι ΑΠΕ.

Όλα τα παραπάνω οδηγούν στον συμπέρασμα ότι τον 21^ο αιώνα θα λάβουν χώρα αλλαγές οι οποίες θα αλλάξουν ριζικά την καθιερωμένη αντίληψη της κοινωνίας για όσα θεωρούνται αναγκαία στην ανθρώπινη καθημερινότητα. Μία από αυτές τις αλλαγές, αντικείμενο της παρούσας μελέτης, θα είναι η για πρώτη φορά μείωση στην κατανάλωση των καυσίμων μεταφορών. Η αλλαγή αυτή θα επέλθει την δεκαετία 2030 – 2040, και θα έχει ως αποτέλεσμα όχι απλά την απεξάρτηση από συμβατικές πρωτογενείς πηγές ενέργειας όπως είναι το αργό πετρέλαιο, άλλα επιπλέον την αλλαγή στον τρόπο αξιοποίησης αυτής της ενεργειακής πηγής για την παραγωγή πλαστικών και πετροχημικών, των οποίων οι τρόποι αξιοποίησης είναι πολύ περισσότεροι από όσους είναι ευρέως γνωστοί και οι οποίοι μόλις τώρα αρχίζουν να αξιοποιούνται.

1 Το παγκόσμιο ενεργειακό γίνεσθαι τον 21^ο αιώνα

Σύμφωνα με πολλούς ειδικούς οι επόμενες δεκαετίες θα αποτελέσουν σημείο καμπής για τις δραστηριότητες των χημικών βιομηχανιών, και ιδίως για αυτές των διυλιστηρίων. Αυτό που θεωρούνταν φυσιολογικό έως τώρα θα αλλάξει ριζικά, καθιστώντας τον κλάδο εξαιρετικά ευμετάβλητο, με ότι αυτό συνεπάγεται. Αυτό αδιαμφισβήτητα θα αποτελέσει μεγάλη πρόκληση για τους άμεσα εμπλεκόμενους του κλάδου. Παρ' όλα αυτά το μόνο σίγουρο είναι πως αυτό το χρονικό διάστημα, δηλαδή από την αρχή των αλλαγών (διαδικασία η οποία βρίσκεται σε εξέλιξη) έως την ολοκλήρωση της μετάβασης, θα είναι μία συναρπαστική και άκρως ενδιαφέρουσα περίοδος.

1.1 Η μείωση στην ζήτηση καυσίμων μεταφορών

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, έως τώρα οι τεχνολογίες διύλισης αναπτύσσονταν με όλο και αυξανόμενους ρυθμούς, έχοντας ως κινητήριο δύναμη την αυξημένη ζήτηση πετρελαϊκών προϊόντων, και κυρίως των καυσίμων μεταφορών, τα οποία κατέχουν και το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγόμενων προϊόντων ενός διυλιστηρίου. Ωστόσο στις πρώτες δεκαετίες του 21^{ου} αιώνα παρατηρείται για πρώτη φορά μια καμπή στην ζήτηση προϊόντων διύλισης. Αυτή η μείωση στην ζήτηση είναι κατά κύριο λόγο απόρροια όσων αναλύθηκαν στην εισαγωγή της μελέτης, δηλαδή της κλιματικής αλλαγής και της τεχνολογικής προόδου.

1.1.1 Πιέσεις λόγω της κλιματικής αλλαγής

1.1.1.1 Οι προσπάθειες για τον μετριασμό των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής

Ως κλιματική αλλαγή ορίζεται η μακροχρόνια σταδιακή αλλαγή των κλιματολογικών συνθηκών του πλανήτη, η οποία είναι αποτέλεσμα της ανθρώπινης κυρίως δραστηριότητας. Η κλιματική αλλαγή προκαλείται κατά κύριο λόγο από την εκπομπή θερμοκηπικών αερίων (με κύρια το διοξείδιο του άνθρακα – CO₂, και το μεθάνιο – CH₄), με αποτέλεσμα την σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη. Ως εκ τούτου τις τελευταίες δεκαετίες έχει παρατηρηθεί το φαινόμενο της σταδιακής αύξησης της στάθμης της θάλασσας (ως αποτέλεσμα του λωσίματος των πάγων), η παρουσία ακραίων καιρικών φαινομένων όπως είναι οι τυφώνες, η παρουσία έντονων βροχοπτώσεων και υψηλών θερμοκρασιών σε περιοχές του πλανήτη που δεν συνηθιζόταν έως τώρα, καθώς και οι μεγάλες δασικές πυρκαγιές και μεγαπυρκαγιές (megafires) [3].

Αν και η κλιματική αλλαγή έχει γνωστοποιηθεί από τους ειδικούς εδώ και πολλές δεκαετίες, μόλις τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει να γίνεται πραγματικά αισθητή από τις κοινωνίες ανά την υφήλιο. Είναι κατανοητό πως ένα τόσο μείζον ζήτημα απαιτεί διεθνή συνεργασία καθώς και την χάραξη κοινής στρατηγικής από όλα τα κράτη του πλανήτη, εγχείρημα εξαιρετικά περίπλοκο, το οποίο έχει πραγματοποιηθεί ελάχιστες φορές στο παρελθόν για ζητήματα που συνιστούσαν άμεση απειλή για την ύπαρξη της ανθρωπότητας (συμφωνία για τα πυρηνικά, Nuclear Non-Proliferation Treaty 1968 [4]).

Καθώς όμως οι εκπομπές ρύπων που ευνοούν την κλιματική αλλαγή είναι απόρροια της προσπάθειας βελτίωσης του βιοτικού επιπέδου των κοινωνιών, η αντιμετώπιση της δείχνει να έχει αντικρουόμενο χαρακτήρα από τις επιδιώξεις όλων των κρατών του πλανήτη, και όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο ιδίως των αναπτυσσόμενων (βλέπε καμπύλη Kuznet). Επομένως καθώς η αναμονή ώστε κάποιο άλλο κράτος να κάνει την δύσκολη δουλειά αντιμετώπισης της αλλαγής του κλίματος δεν αποτελούσε πολλά υποσχόμενη πολιτική, πραγματοποιήθηκαν κάποιες προσπάθειες επίτευξης συμφωνίας σε διεθνές επίπεδο.

Οι κυριότερες από όλες τις συμφωνίες ήταν το πρωτόκολλο του Κιότο (Kyoto protocol), η συμφωνία του Παρισίου (Paris agreement) και η Θέσπιση των 17 Στόχων για την Βιώσιμη Ανάπτυξη. Το πρωτόκολλο του Κιότο εγκρίθηκε το 1997 στο Κιότο της Ιαπωνίας, και σκοπός της συμφωνίας ήταν ο περιορισμός έξι αερίων ρύπων που συνεισφέρουν στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Η συμφωνία τέθηκε σε ισχύ το 2005 και είχε χρονικό περιθώριο έως το 2012 (αργότερα παρατάθηκε έως το 2020) [5]. Το 2015 η κλιματική αλλαγή αποτέλεσε τον 13^ο από τους 17 στόχους των Ηνωμένων Εθνών για την Βιώσιμη Ανάπτυξη, οι οποίοι θεσπίστηκαν από 193 χώρες με γενικό χρονικό ορίζοντα έως το 2030 [6].

Τέλος, η συμφωνία ορόσημο για την κλιματική αλλαγή, και η οποία αποτελεί σημείο αναφοράς για την αξιολόγηση των επιδόσεων των χωρών αποτελεί η συμφωνία του Παρισίου, η οποία θεσπίστηκε το 2015, και αποτέλεσε την επέκταση της συμφωνίας του Κιότο. Οι στόχοι της συμφωνίας βασίστηκαν σε τρεις πυλώνες [7].

- Περιορισμός της αύξησης της θερμοκρασίας του πλανήτη κατά 2°C σε σχέση με την προβιομηχανική εποχή ως το τέλος του αιώνα.
- Έλεγχο των επιδόσεων των κρατών που συμμετέχουν στην συμφωνία κάθε πέντε χρόνια.
- Οικονομική στήριξη στα αναπτυσσόμενα κράτη ώστε να τηρήσουν τις δεσμεύσεις της συμφωνίας.



Σχήμα 1.1: Ο 13ος στόχος των ηνωμένων εθνών για την κλιματική αλλαγή [8]

1.1.1.2 Η αδυναμία υλοποίησης των δεσμεύσεων για την κλιματική αλλαγή

Παρά τις μέχρι τώρα προσπάθειες και τις διεθνείς συμφωνίες για την κλιματική αλλαγή, κάποιοι απαισιόδοξοι ειδικοί προβλέπουν ότι οι στόχοι που έχουν τεθεί είναι ανέφικτοι. Διότι παρά το γεγονός ότι πράγματι τα μέτρα έως έναν βαθμό έχουν περιορίσει τις εκπομπές αερίων ρύπων, ο στόχος της επιβράδυνσης της αύξησης της θερμοκρασίας κατά 2°C είναι αρκετά φιλόδοξος και μη ρεαλιστικός αυτή την στιγμή. Εντούτοις ακόμα και αν όλες οι δεσμεύσεις που έχουν γίνει τηρηθούν στο ακέραιο η θερμοκρασία του πλανήτη θα ξεπεράσει το θερμοκρασιακό όριο στόχο τις επόμενες δεκαετίες (μελέτες του 2022 δείχνουν ότι ο πλανήτης οδεύει προς μία θερμοκρασιακή αύξηση κατά 2.2°C [9]).

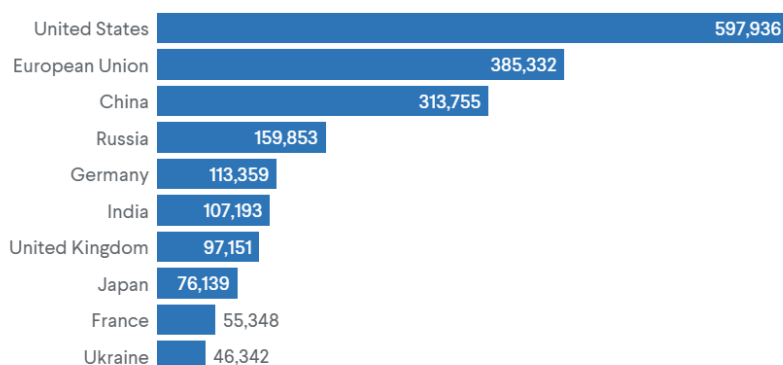
Αυτό γίνεται κατανοητό ιδίως εάν αναλογιστεί κανείς ότι οι στόχοι που έχουν τεθεί αποτελούν τροχοπέδη για την ανάπτυξη, η οποία αποτελεί την κινητήρια δύναμη της πλειοψηφίας των κοινωνιών ανά τον κόσμο μετά την βιομηχανική επανάσταση (βαριά βιομηχανία και τεχνολογική πρόοδος είναι μόνο μερικά συνώνυμα της ανάπτυξης στις μέρες μας). Επιπλέον τα φτωχότερα και αναπτυσσόμενα κράτη διατείνονται πως δεν μπορούν οι στόχοι που έχουν τεθεί να είναι καθολικά εφαρμόσιμοι εξίσου για όλα τα κράτη, καθώς τα ήδη ανεπτυγμένα όπως οι ΗΠΑ, και οι χώρες της ΕΕ είχαν την δυνατότητα να αναπτυχθούν και να εδραιώσουν τις οικονομίες τους χωρίς περιορισμούς. Αυτά αντιθέτως έχουν να συμμορφωθούν με τους κανονισμούς οι οποίοι αδιαμφισβήτητα θα δυσκολέψουν την προσπάθειά τους. Για αυτά η χρήση ορυκτών καυσίμων έχει

χαρακτήρα βιοποριστικό. Δηλαδή ανάπτυξη για αυτά δεν σημαίνει απλά ενδυνάμωση της οικονομίας τους, άλλα βελτίωση του βιοτικού επιπέδου των κατοίκων τους και διασφάλιση ενός καλύτερου μέλλοντος για τις επόμενες γενεές, καθώς σε πολλές από τις αναπτυσσόμενες χώρες οι πολίτες ζουν στα όρια της εξαθλίωσης και της φτώχειας στερούμενοι βασικά αγαθά. Γίνεται αντιληπτό λοιπόν ότι τίθεται θέμα κοινωνικής ισότητας, καθώς οι αδύναμες οικονομίες έχουν και αυτές το δικαίωμα χρήσης φθηνών και εύκολα διαθέσιμων μορφών ενέργειας, όπως είναι τα ορυκτά καύσιμα. Το ίδιο μοτίβο ακολουθεί και ο ισχυρισμός πως οι ισχυρότερες οικονομίες του πλανήτη (ΗΠΑ και ΕΕ) οι οποίες έχουν παραγάγει περισσότερους ρύπους από οποιοδήποτε άλλο κράτος πρέπει να είναι αυτές που θα σηκώσουν το βάρος των ευθυνών τους, και σε αυτές θα πρέπει να εφαρμοστούν οι πιο αυστηροί περιορισμοί [10].

Επιπρόσθετα άλλες μελέτες δείχνουν πως καθώς κανείς θα περίμενε χώρες όπως η Ινδία και το Μπαγκλαντές, οι οποίες βρίσκονται σε «ευάλωτα» γεωγραφικά σημεία του πλανήτη, και οι οποίες θα χτυπηθούν πιο ισχυρά (ή πιο ορθά θα χτυπηθούν πρώτες) από την κλιματική αλλαγή, να δράσουν για την καταπολέμηση της έχοντας ισχυρό κίνητρο, κάτι το οποίο όμως διαψεύδεται στην πράξη [11]. Όλα αυτά αποδεικνύουν πως η δράση μέσω μίας κοινής συμφωνίας δυσχεραίνει τις όποιες προσπάθειες καθώς όλες οι χώρες θέλουν ένα κομμάτι από την πίτα. Ωστόσο το μόνο σίγουρο είναι πως απτά αποτελέσματα θα επέλθουν μόνο μετασχηματίζοντας το ενεργειακό μίγμα του πλανήτη, καθώς μόνο έτσι «εξωτικές μορφές ενέργειας» θα καταστούν βιώσιμες και οικονομικά προσιτές για όλους.

Top Greenhouse Gas Emitters Since 1850

Emissions in metric tons of carbon dioxide equivalent, as of 2018



Note: EU data does not include the United Kingdom.

Σχήμα 1.2: Εκπομπές αερίων ρύπων ανά κράτος από το 1850 έως το 2018 [12]

1.1.2 Η εύρεση εναλλακτικών μορφών ενέργειας είναι αναγκαία προϋπόθεση

Μπορεί η επίλυση του ενεργειακού προβλήματος να αποτελεί αίνιγμα για γερούς λύτες, άλλα το μόνο σίγουρο είναι πως τον πιο καθοριστικό ρόλο στην επίλυση του θα τον παίξουν τα καύσιμα που θα χρησιμοποιεί η ανθρωπότητα στο μέλλον. Πράγματι, με την εξαίρεση των αναπτυσσόμενων κρατών, τα οποία όπως είδη ειπώθηκε εξαρτώνται καθοριστικά από συμβατικά καύσιμα, η ανθρωπότητα κατά τα άλλα, και κυρίως οι ισχυρότερες και πιο ενεργοβόρες οικονομίες του πλανήτη, είναι τεχνολογικά ώριμη για την ανάπτυξη νέων αποδοτικότερων και φιλικότερων προς το περιβάλλον καυσίμων. Όλα δείχνουν πως στις επόμενες δεκαετίες θα υπάρξουν ριζικές αλλαγές στο ενεργειακό ισοζύγιο του πλανήτη, καθώς οι ΑΠΕ και οι νέες αναδυόμενες τεχνολογίες, με προεξέχουσα αυτή του πράσινου και μπλε υδρογόνου, και την δέσμευση και αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα (CCS – Carbon Capture and Storage) θα μεγαλώνουν το κομμάτι που τους αναλογεί στην ενεργειακή πίτα. Αυτή η μεταβολή θα γίνει φυσικά εις βάρος των συμβατικών μορφών ενέργειας όπως είναι ο άνθρακας και ειδικά το πετρέλαιο, η κατανάλωση του οποίου προβλέπεται να κορυφωθεί στα επόμενα χρόνια και έπειτα να φθίνει όλο και περισσότερο. Ενεργειακή επανάσταση ίσως προκαλέσει και η πυρηνική σύντηξη, η οποία αν και βρίσκεται ακόμα σε βρεφικό στάδιο, πρόσφατα σημείωσε κάποια σημαντικά επιτεύγματα προόδου, αφού στις 5 Δεκεμβρίου του 2022 πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά πυρηνική σύντηξη με πλεόνασμα ενέργειας στο εργαστήριο. Όλα αυτά συνάδουν και με τις προτιμήσεις των καταναλωτών, καθώς τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μία αισθητή αύξηση της οικολογικής ευαισθητοποίησης της κοινωνίας.

Η ενεργειακή μετάβαση λοιπόν έχει ήδη ξεκινήσει, και οδηγός των εξελίξεων είναι κατά κύριο λόγο η κλιματική αλλαγή, καθώς και άλλα απρόβλεπτα γεγονότα, όπως είναι η εισβολή της Ρωσίας στην Ουκρανία και η πανδημία του Κορονοϊού, γεγονότα τα οποία επηρέασαν ως έναν βαθμό τις όποιες προσπάθειες τιθάσευσης της κλιματικής αλλαγής. Βέβαια η κλιματική αλλαγή δεν παύει να αποτελεί τον κυριότερο παράγοντα που καθιστά το ενεργειακό ένα μείζων ζήτημα, άλλα και η ρωσική εισβολή έχει επιταχύνει τις εξελίξεις, τουλάχιστον στην Ευρώπη της οποίας η ενεργειακή επάρκεια εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την Ρωσία.

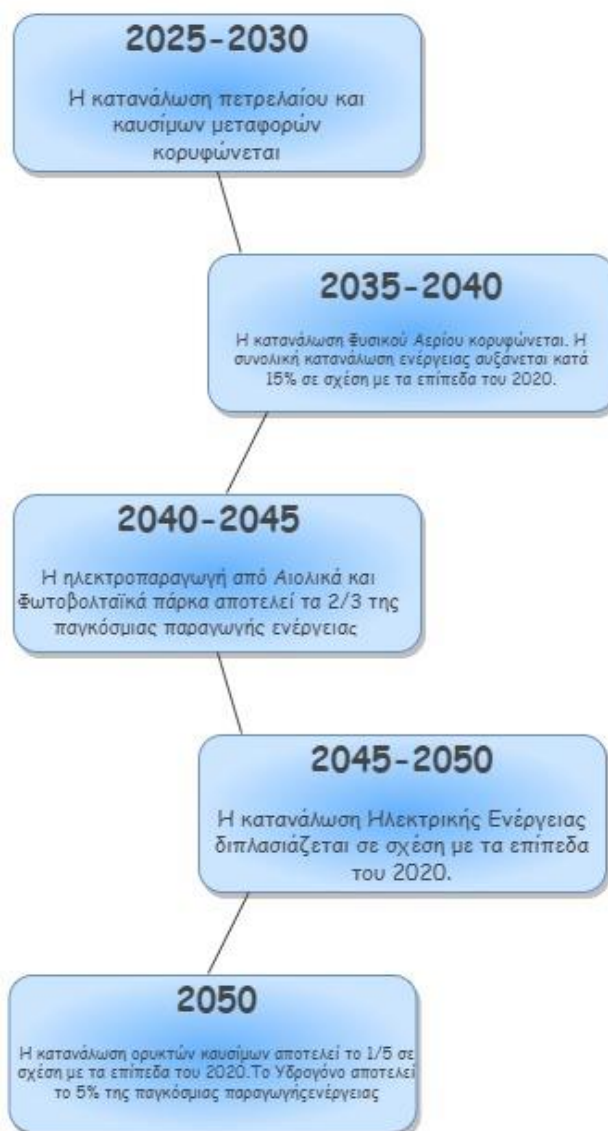
Την επίλυση του προβλήματος της εξάρτησης της ΕΕ από τα Ρωσικά ορυκτά καύσιμα, και κυρίως από το Φυσικό Αέριο, απ' ότι φαίνεται θα την δώσουν οι ΑΠΕ. Έτσι οι ενεργειακές ανάγκες της ηπείρου θα καλύπτονται σε ένα πολύ μεγάλο ποσοστό από την κατανάλωση ηλεκτρικού ρεύματος, κυρίως μέσω παράκτιων και υπεράκτιων αιολικών πάρκων, και φωτοβολταϊκών πάρκων. Έτσι στο μέλλον το 80% της συνολικής παραγωγής ενέργειας θα καλύπτεται από ΑΠΕ αφού η συνεισφορά

τους στην ηλεκτροπαραγωγή αυξάνετε με εκθετικούς ρυθμούς. Εκτός από την ΕΕ όμως, η κατανάλωση ηλεκτρικού ρεύματος θα καλύπτει τις ενεργειακές ανάγκες της ανθρωπότητας παγκοσμίως σε διπλάσιο ποσοστό απ' ό τι σήμερα έως το 2050, και μαζί με το υδρογόνο και τα βιοκαύσιμα θα καταλαμβάνει ένα συντριπτικά μεγάλο ποσοστό της ενεργειακής πίτας. Αυτό είναι φυσικό επακόλουθο καθώς ηλεκτρικό ρεύμα μπορεί να παραχθεί με διάφορους τρόπους, από την καύση συμβατικών καυσίμων, μέχρι τις διαφόρων ειδών ΑΠΕ [13].

Ο ηλεκτρισμός λοιπόν θα κυριαρχήσει σε βάρος των υπολοίπων ορυκτών καυσίμων στον δυτικό κόσμο, των οποίων η κατανάλωση προβλέπεται, κρίνοντας από τα αισιόδοξα μέχρι τα πιο απαισιόδοξα σενάρια, να κορυφωθεί μέσα στα επόμενα 3-10 χρόνια. Την κορύφωση στην κατανάλωση ορυκτών καυσίμων θα ακολουθήσει η αναπόφευκτη σταδιακή μείωση της κατανάλωσης τους, και αυτή στα αναπτυσσόμενα κυρίως κράτη με τους μεγάλους συμβουλευτικούς οίκους όπως είναι η McKinsey & Company και η DNV-Energy Systems να εκτιμούν ότι το 2050 η κατανάλωση τους θα αντιπροσωπεύει το 20% της σημερινής τους κατανάλωσης. Όσον αφορά τον άνθρακα, του οποίου η κατανάλωση είχε κορυφωθεί μια δεκαετία πριν, και με εξαίρεση μία μικρή άνοδο που σημείωσε την περίοδο διαταραχής της εφοδιαστικής αλυσίδας Φυσικού Αερίου λόγω της ρωσικής εισβολής, η κατανάλωση του θα εξακολουθήσει να μειώνεται σταδιακά. Μετά το 2050 η κατανάλωση του εκτιμάται πως θα αντιστοιχεί μόλις στο 30% της σημερινής κατανάλωσης, και πάλι κυρίως στα αναπτυσσόμενα κράτη, ενώ στα ανεπτυγμένα θα αποτελεί αποκλειστικά ως εφεδρικό καύσιμο [9].

Το μέλλον του Φυσικού Αερίου είναι λίγο πιο αισιόδοξο, καθώς θα είναι το μόνο καύσιμο, ή μάλλον το «τελευταίο ορυκτό καύσιμο» (καύσιμο μετάβασης), που θα διαθέτει η ανθρωπότητα τόσο στον ανεπτυγμένο, όσο και στον αναπτυσσόμενο κόσμο. Η αντικατάσταση του Φυσικού Αερίου σε τομείς όπως είναι η βιομηχανία, και στο μέλλον η παραγωγή υδρογόνου, είναι εξαιρετικά δύσκολη καθώς δεν υπάρχει κάποιο υποκατάστατο για αυτές τις διεργασίες. Παρ' όλα αυτά αναπόφευκτα σε μακροπρόθεσμο ορίζοντα η χρήση του Φυσικού Αερίου θα ακολουθήσει την πορεία των υπόλοιπων υδρογονανθράκων, καθώς αν λάβει κανείς υπόψη του ρυθμούς με τους οποίους αναπτύσσεται τεχνολογικά η ανθρωπότητα, είναι φυσικό επακόλουθο σε μερικές δεκαετίες να έχει την δυνατότητα της πλήρους απεξάρτησης από την καύση ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας. Επιπλέον ήδη προβλέπεται ότι το Φυσικό Αέριο θα αντικατασταθεί τελικά από το υδρογόνο του οποίου η επανάσταση προβλέπεται να γίνει, αν τελικά γίνει, μετά το 2050 [13].

Ο τομέας που θα επηρεαστεί περισσότερο από οποιονδήποτε άλλον είναι αυτός των μεταφορών, καθώς η επερχόμενη αντικατάσταση του βενζινοκίνητου και πετρελαιοκίνητου στόλου από υβριδικά και ηλεκτρικά αυτοκίνητα θα επηρεάσει σε πολύ μεγάλο βαθμό το ποσοστό που τους αναλογεί ανά βαρέλι πετρελαίου.



Σχήμα 1.3: Εκτίμηση της κατανάλωσης ενέργειας τις επόμενες δεκαετίες [9]

1.1.3 Η κατάσταση των καυσίμων μεταφορών

Ένας από τους κλάδους που έχουν αρχίσει σταδιακά να επηρεάζονται λόγω της ενεργειακής μετάβασης είναι αυτός των μεταφορών. Πράγματι, στις μηχανές εσωτερικής καύσης (μαζί με την βιομηχανία) οφείλεται ένα πολύ μεγάλο μερίδιο των παγκοσμίων εκπομπών αερίων ρύπων.

Παρόλο που οι ΜΕΚ για σχεδόν έναν αιώνα αναπτύσσονταν συνεχώς, με τους νέους κινητήρες να έχουν κατά πολύ μειωμένους ρύπους σε σχέση με τις προηγούμενες δεκαετίες, δεν αλλάζει το γεγονός ότι σε αυτές οφείλεται το ένα πέμπτο των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα προς την ατμόσφαιρα [14]. Οι ρύποι που παράγονται πλέον από μια μηχανή εσωτερικής καύσης έχουν φτάσει σε εντυπωσιακά χαμηλά επίπεδα, ιδίως αν λάβει κανείς υπόψη και την απόδοση που παράγει ένας νέας τεχνολογίας κινητήρας. Αποτελεί όμως γεγονός το ότι η εποχή των ΜΕΚ περνάει κρίση, με ελάχιστους πόρους να διατίθενται πλέον στην περαιτέρω βελτίωση της αυτονομίας και της απόδοσης τους, και με ακόμα λιγότερους νέους επιστήμονες να επιθυμούν να ξεκινήσουν την καριέρα τους στον αβέβαιο κατά κοινή ομολογία αυτό κλάδο. Το μέλλον της αυτοκίνησης απ' ότι φαίνεται θα είναι τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα, τα οποία έχουν σημειώσει σημαντική ανάπτυξη την τελευταία πενταετία, και καθώς υπάρχουν ακόμα ζητήματα που πρέπει να τακτοποιηθούν ως προς την βιωσιμότητα των πρώτων υλών τους, αυτά πολύ πιθανό να αντιμετωπιστούν στο κοντινό μέλλον, καθώς πάνω τους είναι στραμμένα τα φώτα της έρευνας και της ανάπτυξης.

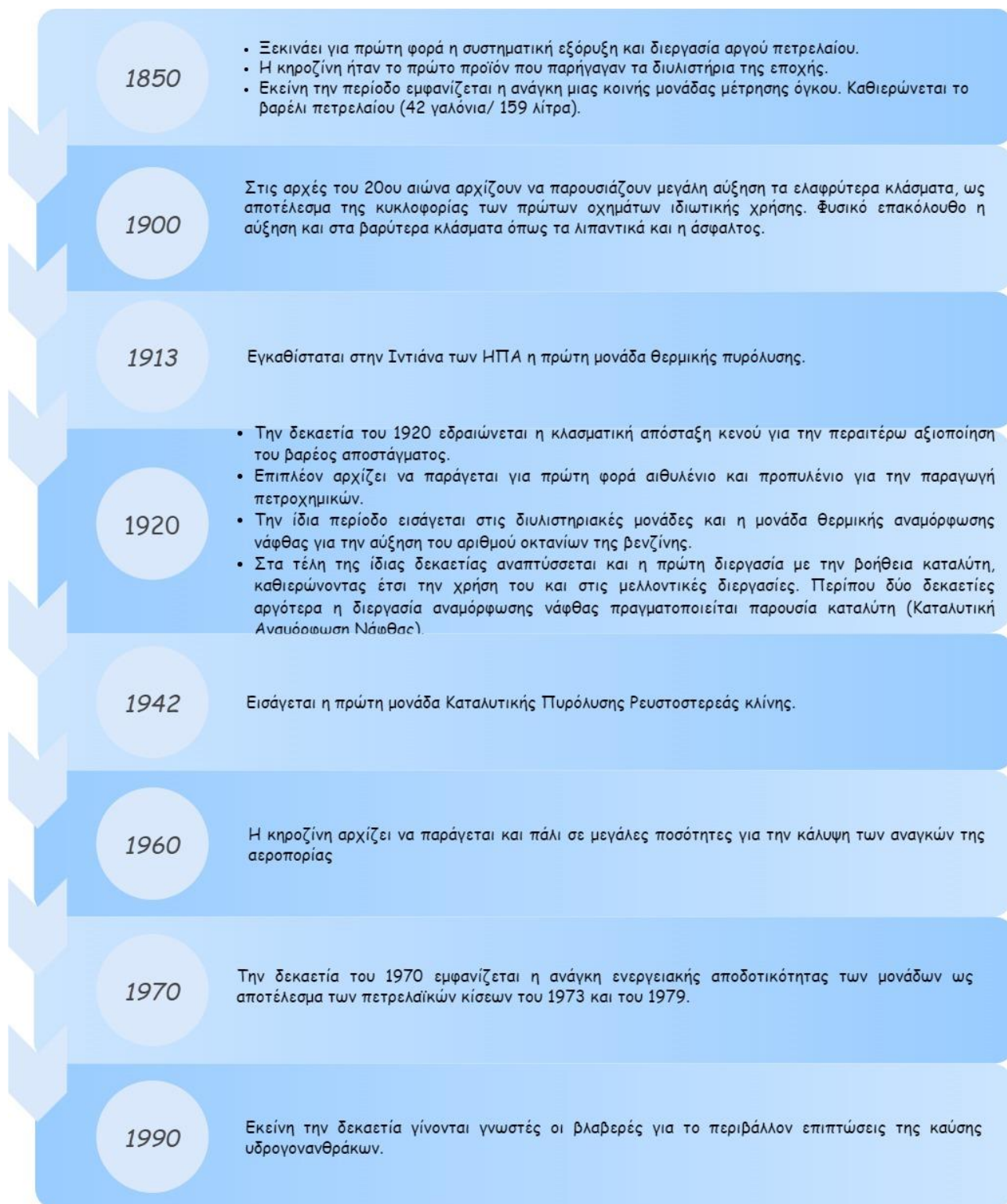
Η σταδιακή μείωση του στόλου οχημάτων ιδιωτικής χρήσης με ΜΕΚ, και η αντικατάστασή του από τον αντίστοιχο ηλεκτρικό, αναπόφευκτα θα επηρεάσει και την ζήτηση στα καύσιμα μεταφορών. Έτσι καθώς ο στόλος των ενεργών βενζινοκίνητων οχημάτων θα φθίνει, το ίδιο θα κάνει και η ζήτηση της βενζίνης και του diesel κίνησης. Άρα εν τέλει τα αποτελέσματα αυτής της τάσης θα φτάσουν και στους παραγωγούς καυσίμων τελικής χρήσης, για τους οποίους τα καύσιμα μεταφορών αποτελούν το προϊόν με την μεγαλύτερη κερδοφορία (κατά μέσο όρο τα καύσιμα μεταφορών αποτελούν το 60% των διυλιστηριακών προϊόντων που διατίθενται στην αγορά [14]). Οι διυλιστηρικές μονάδες ανά τον κόσμο θα κληθούν να συμμορφωθούν στα νέα δεδομένα, και μέσα από την έγκαιρη και έγκυρη πρόβλεψη των κοινωνικών αναγκών και τάσεων να αναπροσαρμόσουν τις δραστηριότητες τους σύμφωνα με τις καταστάσεις. Καθώς λοιπόν η ανάγκη για ένα έως τώρα καθιερωμένο προϊόν φθίνει, φαίνεται πως κάποιες καινούριες ανάγκες ανακύπτουν, οι οποίες θα είναι σε θέση να αντικαταστήσουν πλήρως το κενό που θα αφήσουν τα καύσιμα μεταφορών.

1.2 Βιομηχανία διύλισης

1.2.1 Ιστορική ανασκόπηση της βιομηχανίας διύλισης

Η βιομηχανική επανάσταση της οποίας η έναρξη χρονολογείται στα μέσα του 18^{ου} αιώνα είχε ως αποτέλεσμα, την με επιταχυνόμενους ρυθμούς έκτοτε τεχνολογική ανάπτυξη, η οποία μέσα σε περίπου μόλις τρεις αιώνες σημείωσε συγκλονιστικά τεχνολογικά επιτεύγματα. Έτσι τις δεκαετίες μετά την εφεύρεση της ατμομηχανής ακολούθησαν σειρά νέων εκπληκτικών εφευρέσεων. Αναμφισβήτητα η χρήση του πετρελαίου και των κλασμάτων του ήταν αποτέλεσμα της βιομηχανικής επανάστασης. Παρά το ότι υπάρχουν ιστορικές αναφορές για απόσταξη με εμπειρικές μεθόδους και χρήση αργού πετρελαίου από αρχαίους πολιτισμούς, η συστηματική του χρήση χρονολογείται ιστορικά περίπου το 1850. Αυτό είναι απολύτως λογικό, καθώς εκείνη την περίοδο παρουσιάστηκαν στην ανθρωπότητα τα μέσα για την έρευνα και την μελέτη με την επιστημονική μεθοδολογία αυτού του προϊόντος. Για τον ίδιο λόγο μόλις εκείνη την περίοδο άρχισαν να εμφανίζονται και εφαρμογές οι οποίες αναδείκνυαν την χρησιμότητα του πετρελαίου. Στις δεκαετίες που ακολούθησαν η εξέλιξη του διευρύνθηκε, αναπτύσσοντας νέες μεθόδους εξόρυξης και απόσταξης και ανακαλύπτοντας χρησιμότητά για περισσότερα κλάσματα, επεκτείνοντας την χρήση του σε περισσότερες βιομηχανίες και καθιερώνοντας το ως βασική ενεργειακή πηγή για την πλειοψηφία των ανθρώπινων δραστηριοτήτων (βιομηχανία, μεταφορά, ηλεκτροπαραγωγή, πλαστικά). Έτσι από το 1850 μέχρι σήμερα είχε στραμμένη πάνω του την προσοχή της επιστημονικής κοινότητας και των ηγετών των ισχυρότερων κρατών περισσότερο από οποιοδήποτε άλλο προϊόν, καθιστώντας το ισχυρό γεωπολιτικό όπλο.

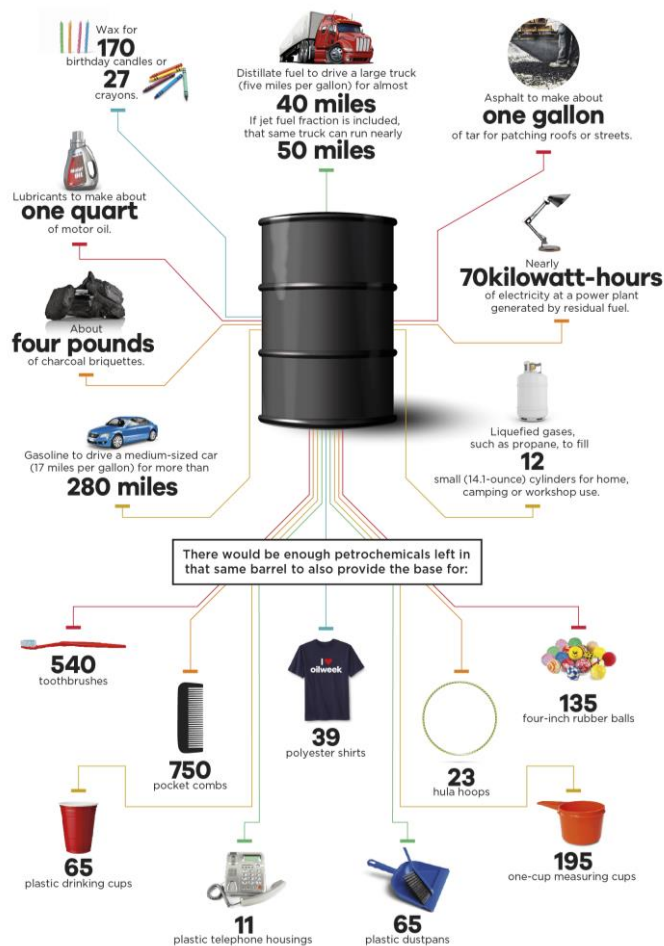
Στο διάγραμμα που ακολουθεί φαίνονται τα γεγονότα ορόσημα από την αρχή της χρήσης του έως σήμερα.



Σχήμα 1.4: Αξιοσημείωτα γεγονότα στην ιστορική πορεία του πετρελαίου [15]

- Στα πρώτα διυλιστήρια της Αμερικής και της Ευρώπης το μόνο χρήσιμο κλάσμα του πετρελαίου ήταν η κηροζίνη, η οποία χρησιμοποιούνταν για τις φωτιστικές λάμπες μαζί με το αέριο σύνθεσης. Στα πρώιμα αυτά χρόνια της εξέλιξης του πετρελαίου ως χρήσιμο προϊόν, τα ελαφρύτερα κλάσματα του εκτός από το ότι δεν παρείχαν κάποια χρησιμότητα ήταν και εξαιρετικά επικίνδυνα λόγω του χαμηλού σημείου ανάφλεξης. Έτσι αυτά είτε απορρίπτονταν στο περιβάλλον, είτε καίγονταν στους πυρσούς των πρώτων αυτών διυλιστηρίων. Τα βαρύτερα της κηροζίνης κλάσματα τα οποία αποτελούσαν το υπόλειμμα της απόσταξης χρησιμοποιούνταν ως λιπαντικά στα ατμοκίνητα τρένα και τις υπόλοιπες ατμομηχανές της εποχής.
- Μερικές δεκαετίες μετά την καθιέρωση της κηροζίνης ως φωτιστικό μέσο, η ανακάλυψη του λαμπτήρα πυρακτώσεως, περιθωριοποίησε την χρήση της. Αυτή η ατυχής για την βιομηχανία πετρελαίου συγκυρία συνέπεσε με την ανακάλυψη του κινητήρα εσωτερικής καύσης η οποία οδήγησε στην μαζική παραγωγή οχημάτων ιδιωτικής χρήσης στις αρχές του 20^{ου} αιώνα. Έτσι προκύπτει μία ακόμα χρήση για τα ελαφρύτερα κλάσματα του πετρελαίου που είναι η παραγωγή βενζινών. Επιπλέον η ευρεία χρήση των ΙΧ συνεπάγεται ανάγκη για ασφαλτοστρωμένους δρόμους και λιπαντικά κινητήρων, παρέχοντας έτσι χρησιμότητα και για τα βαρύτερα κλάσματα.
- Στις αρχές του 20^{ου} αιώνα το πολεμικό ναυτικό της Αγγλίας αντικαθιστά τα ατμοκίνητα πλοία με αντίστοιχα κινούμενα με ΜΕΚ. Έτσι το πετρέλαιο αντικαθιστά τον άνθρακα αρχικά στην Αγγλία και έπειτα διευρύνεται η χρήση του στην διεθνή ναυσιπλοΐα [16].
- Στα τέλη της δεκαετίας του 1950 καθιερώνεται η χρήση του αεριοστρόβιλου ως κινητήριος δύναμη για την πολεμική και πολιτική αεροπορία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η χρήση της κηροζίνης, η οποία βρισκόταν στο περιθώριο από τα τέλη του 19^{ου} αιώνα, να ξαναβρεί ευρεία χρήση και να παράγεται σε μεγάλες ποσότητες [15]. Φυσικά για την κλιμάκωση την χρήσης του πετρελαίου στις παραπάνω εφαρμογές συντέλεσαν και οι νέες τεχνολογίες διύλισης που αναγράφονται στο Σχήμα 1.4.

1.2.2 Προϊόντα που παράγει και πούλαγε ένα διυλιστήριο έως σήμερα

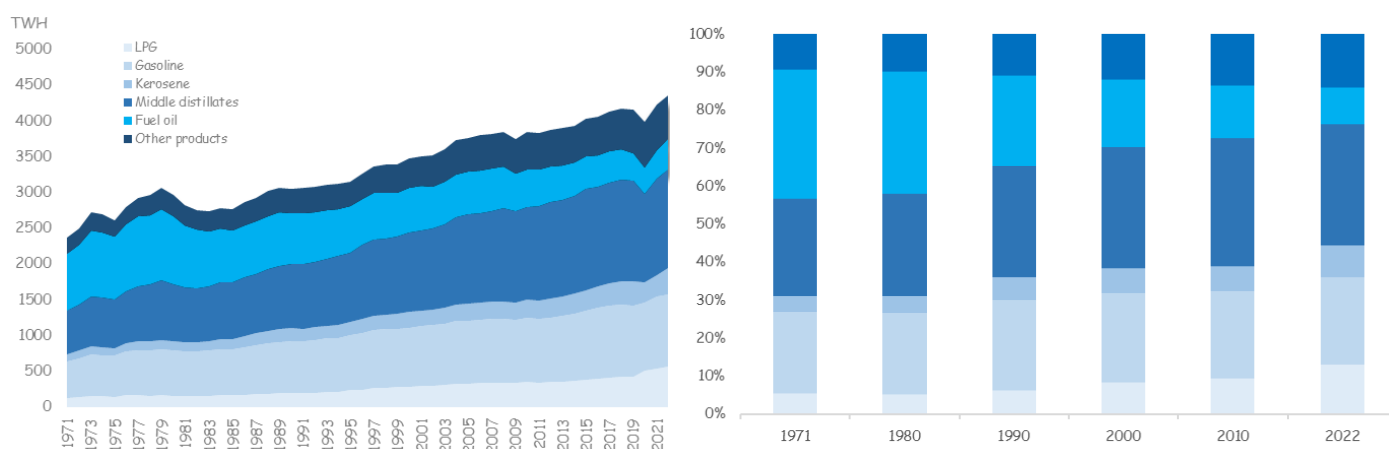


Σχήμα 1.5: Προϊόντα που παράγονται από ένα βαρέλι αργού πετρελαίου [17]

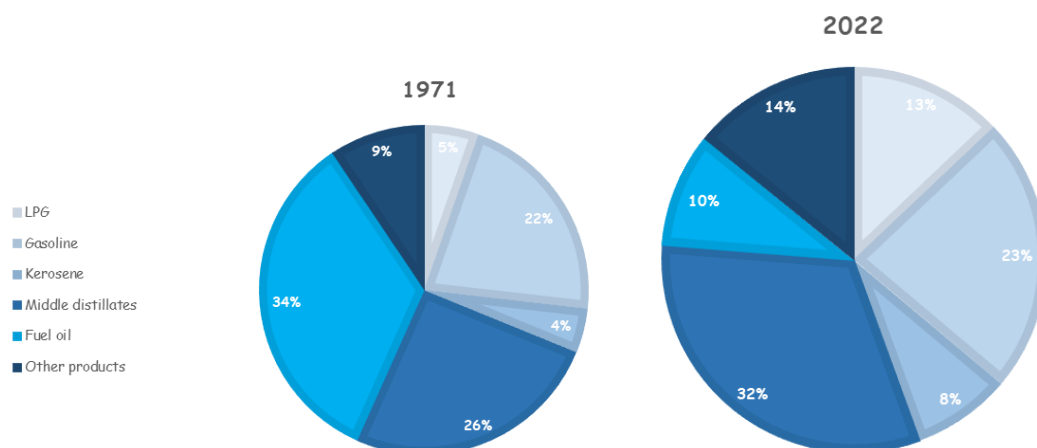
Τα προϊόντα που παράγει και διαθέτει ένα διυλιστήριο είναι πάρα πολλά, και αφορούν είτε προϊόντα τα οποία είναι έτοιμα να χρησιμοποιηθούν όπως είναι, είτε προϊόντα τα οποία συμμετέχουν σε άλλες χημικές διεργασίες (πχ παραγωγή πετροχημικών) (Σχήμα 1.5). Αδιαμφισβήτητο το προϊόν με την μεγαλύτερη ζήτηση παγκοσμίως είναι τα καύσιμα μεταφορών, και κυρίως η βενζίνη (Διάγραμμα 1.1). Έτσι διαχρονικά, όλα τα διυλιστήρια ανά την υφήλιο, ανεξαρτήτως της διαρρυθμισής τους, και των αναγκών που κάλυπταν στην τοπική αγορά, εστίαζαν τις δραστηριότητες τους στην παραγωγή καυσίμων μεταφορών (Διάγραμμα 1.2). Ως αποτέλεσμα του ρόλου που παίζει η βενζίνη για την κερδοφορία ενός διυλιστηρίου αναρίθμητοι επιστήμονες και μηχανικοί έχουν αφιερώσει τις καριέρες τους μελετώντας το κλάσμα αυτό, και κολοσσιαία

κεφάλαια έχουν επενδυθεί στην έρευνα του, ιδίως αν αναλογιστεί κανείς την γεωπολιτική του σπουδαιότητα. Πράγματι από την ανάπτυξη των ΜΕΚ (περίπου το 1900), λίγο αργότερα δηλαδή από την περίοδο που αναπτύχθηκε η τεχνολογία διύλισης, έχουν αναπτυχθεί διεργασίες των οποίων σκοπός είναι είτε η επίτευξη μεγαλύτερων ποσοτήτων ελαφρών κλασμάτων, είτε η ποιοτική αναβάθμιση μιας δεδομένης ποσότητας πετρελαίου (παραδείγματα τέτοιων μονάδων είναι η Καταλυτική Πυρόλυση Ρευστοστερεάς κλίνης και η Καταλυτική Αναμόρφωση Νάφθας αντίστοιχα).

Από τα Διαγράμματα 1.1 και 1.2 είναι εμφανές ότι εκτός της διαχρονικής κυριαρχίας της βενζίνης ως το διυλιστηριακό προϊόν με την υψηλότερη αξία, επιπλέον φαίνεται πως η ποσότητα με την οποία αυτή παράγεται είναι αυξανόμενη. Αυτό εξηγείται με διάφορους τρόπους. Για παράδειγμα αποτελεί γεγονός ότι η αυτοκινητοβιομηχανία έχει αναπτυχθεί αξιοσημείωτα τις τελευταίες δεκαετίες. Το αυτοκίνητο πριν από πενήντα χρόνια αποτελούσε κατά κάποιον τρόπο ένα μέσο πολυτελείας, το οποίο ήταν προσιτό μόνο σε εύπορους και οικονομικά ευκατάστατους πολίτες ανεξάρτητα από την κοινωνία στην οποία ανήκαν. Στις μέρες μας αυτό δεν ισχύει πλέον καθώς όχι μόνο οι κατασκευαστές αυτοκινήτων έχουν ρίξει τα κόστη παραγωγής, άλλα και το βιοτικό επίπεδο των ανεπτυγμένων κοινωνιών είναι βελτιωμένο κατά πολύ σε σχέση με τις προηγούμενες δεκαετίες. Επιπρόσθετα, όπως έχει ειπωθεί και σε προηγούμενα κεφάλαια, τα τελευταία χρόνια έχει βελτιωθεί το βιοτικό επίπεδο και των χωρών του αναπτυσσόμενου κόσμου, με τις περισσότερες χώρες να έχουν μια αυξημένη σε πληθυσμό μεσαία τάξη, το οποίο συνεπάγεται και αύξηση του στόλου οχημάτων ιδιωτικής χρήσης στις χώρες αυτές (Διάγραμμα 1.3).



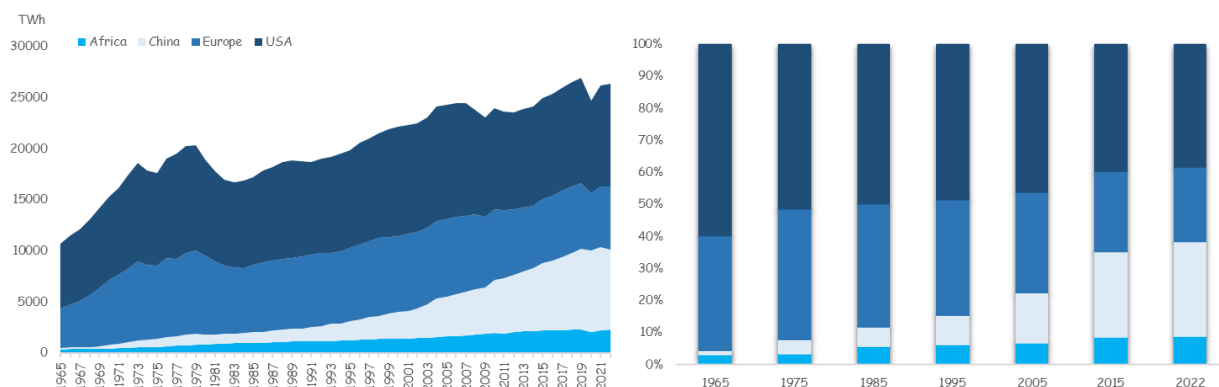
Διάγραμμα 1.1: Τα μερίδια που καταλαμβάνουν τα διυλιστηριακά προϊόντα εκφρασμένα σε μονάδες ενέργειας και ποσοστά [18] [19] [20]



Διάγραμμα 1.2: Παγκόσμια διυλιστηριακή παραγωγή ανά προϊόν [18] [19] [20]

Αποτελεί όμως γεγονός το ότι στις μέρες μας οι καινούριες ΜΕΚ έχουν κατά πολύ μειωμένη κατανάλωση συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες μερικών δεκαετιών παλαιότερα. Επομένως κανείς θα περίμενε ότι αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα, με το πέρασμα των ετών, η παραγωγή της βενζίνης να παρουσιάζει μειούμενη τάση ως αποτέλεσμα της μειωμένης ζήτησης λόγω των αποδοτικότερων κινητήρων νέας τεχνολογίας, κάτι το δεν αντικατοπτρίζεται στα διαγράμματα. Επιπλέον δεν πρέπει να ξεχνάει κανείς και την μείωση στην ζήτηση της βενζίνης που επέφερε η ανάπτυξη της μηχανής diesel, της οποίας η χρήση εδραιώθηκε και άρχισε να χρησιμοποιείται ευρέως στα οχήματα πολύ μετά των βενζινοκινητήρων (βέβαια αυτό ισχύει κυρίως για την Ευρωπαϊκή αγορά καθώς το κύριο καύσιμο στις ΗΠΑ είναι η βενζίνη).

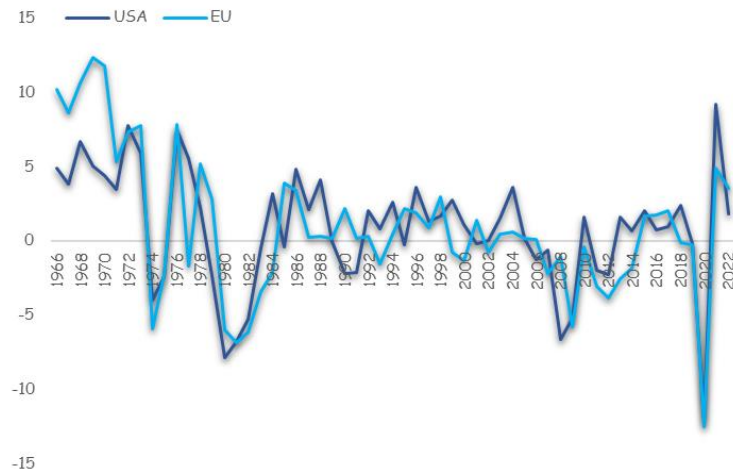
Τα παραπάνω ίσως μπορούν να εξηγηθούν από το γεγονός ότι η αύξηση της αποδοτικότητας των ΜΕΚ είναι αποτέλεσμα των τελευταίων ετών και άρα ο θετικός τους αντίκτυπος δεν έχει φανεί ακόμα στα στατιστικά στοιχεία. Επίσης δεν πρέπει να αγνοείται ότι πρόσβαση σε τελευταίας τεχνολογίας αγαθά, άρα και οχήματα, έχουν μόνο οι πολίτες του ανεπτυγμένου κόσμου ενώ όπως ειπώθηκε προηγουμένως η συστηματική χρήση του αυτοκινήτου έχει ξεκινήσει και στις χώρες του αναπτυσσόμενου κόσμου (Διάγραμμα 1.3), όπου ο πληθυσμός είναι αρκετά μεγαλύτερος, άλλα και ο στόλος των οχημάτων υποδεέστερος και παλαιωμένος.



Διάγραμμα 1.3: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας ανά περιοχή, εκφρασμένη σε μονάδες ενέργειας και ποσοστά [18]

Ενδιαφέρον παρουσιάζει και το Διάγραμμα 1.4 το οποίο δείχνει την εξέλιξη της κατανάλωσης βενζίνης από μία άλλη οπτική σκοπιά. Συγκεκριμένα αυτό που φαίνεται είναι η ετήσια ποσοστιαία μεταβολή της κατανάλωσης βενζίνης συγκρινόμενη με αυτή της αμέσως προηγούμενης χρονιάς στην Αμερική και στην Ευρώπη. Με μια πρώτη ματιά αυτό που παρατηρείται είναι οι χρονιές 1973 (πρώτη πετρελαϊκή κρίση), 1979 (δεύτερη πετρελαϊκή κρίση), 1990 (πόλεμος του κόλπου), 2008 (παγκόσμια οικονομική κρίση) και 2020 (πανδημία Κορονοϊού) όπου η κατανάλωση πείρε αρνητικές τιμές, δηλαδή μειώθηκε σε σχέση με την προηγούμενη χρονιά, λόγω των ιδιαίτερων αυτών περιστάσεων. Αυτές οι περιόδους όμως χαρακτηρίζονταν από υψηλή αστάθεια και δεν αντιπροσωπεύουν την πραγματικότητα σε φυσιολογικές συνθήκες.

Επιπρόσθετα, με μια πιο προσεκτική ματιά φαίνεται ότι η κατανάλωση βενζίνης χρόνο με τον χρόνο, και κυρίως στην Ευρώπη, παρουσιάζει μειωμένο ρυθμό αύξησης. Αυτό αποδίδεται κυρίως στον αποδοτικότερο στόλο οχημάτων στις περιοχές αυτές, αλλά και στον ενεργειακό προβληματισμό ο οποίος μελετήθηκε στο Κεφάλαιο 1.1 και περιλαμβάνει τάσεις όπως την εύρεση νέων αποδοτικότερων και φιλικότερων προς το περιβάλλον τρόπων μετακίνησης.



Διάγραμμα 1.4: Ετήσια ποσοστιαία μεταβολή στην κατανάλωση της βενζίνης [18]

1.2.3 Η παραγωγή προϊόντων διύλισης στο μέλλον

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 1.1.2, η κατανάλωση καυσίμων μεταφορών προβλέπεται να πάρει τις μέγιστες τιμές της στα επόμενα 3 με 10 χρόνια και έπειτα να φθίνει αργά και σταθερά, κάτι το οποίο αντικατοπτρίζεται και στις εκτιμήσεις του παρακάτω διαγράμματος. Το γεγονός αυτό το οποίο δεν οφείλεται σε κάποιο συγκεκριμένο γεγονός της περιόδου αλλά καθαρά στην συμπεριφορά της αγοράς και μόνο, θα συμβεί για πρώτη φορά στην ιστορία της διύλισης. Αυτό συνεπάγεται ισχυρό πλήγμα για τα διυλιστήρια ανά τον κόσμο, οι δραστηριότητες των οποίων έως τώρα θεωρούνταν καθιερωμένες. Έτσι αυτά θα κληθούν να λάβουν σημαντικές αποφάσεις ως προς τον προσανατολισμό των λειτουργιών τους. Φυσικά η σταδιακή μείωση στην παραγωγή καυσίμων μεταφορών από τις δραστηριότητες των διυλιστηρίων δεν σημαίνει και ολοκληρωτική απαξίωση του κλάδου, καθώς υπάρχουν ευκαιρίες και δυνατότητες αναπλήρωσης του κενού που θα αφήσουν πίσω τους τα καύσιμα μεταφορών.



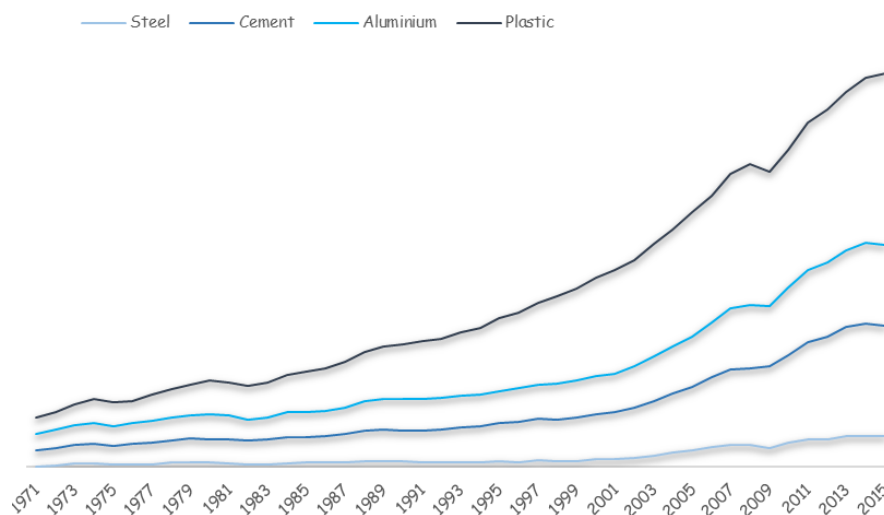
Διάγραμμα 1.5: Πρόβλεψη της ζήτησης πετρελαϊκών προϊόντων 2025-2045 [21]

1.3 Η νέα εποχή στην βιομηχανία δύλισης

Η σημερινή εποχή χαρακτηρίζεται από έντονες και με μεγάλη συχνότητα αλλαγές σε καθιερωμένες καταστάσεις και γεγονότα. Όπως ειπώθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο μία από αυτές είναι η για πρώτη φορά, μετά από περίπου έναν αιώνα, μείωση στην κατανάλωση καυσίμων μεταφορών, τα οποία και αποτελούσαν την μεγαλύτερη ποσότητα των εξαγόμενων προϊόντων των διυλιστηρίων. Η αλλαγή αυτή δεν είναι μόνο αποτέλεσμα της μειωμένης ζήτησης από τους καταναλωτές. Με άλλα λόγια οι εξελίξεις δεν καθορίζονται μόνο από την αγορά, άλλα και από άλλα γεγονότα όπως είναι η τεχνολογική πρόοδος. Νέες τεχνολογίες MEK με μειωμένη κατανάλωση, και νέες τεχνολογίες διεργασίας κλασμάτων αργού πετρελαίου για παραγωγή περισσότερων προϊόντων και προϊόντων μεγαλύτερης αξίας είναι μόνο μερικοί από του οδηγούς των εξελίξεων. Φυσικά η τάση από εδώ και στο εξής είναι φθίνουσα ζήτηση για τα καύσιμα

μεταφορών, και παρόλο που αυτή η διαδικασία θα διαρκέσει πολλά χρόνια, εν τέλει θα επέλθει η οριστική παύση στην χρήση τους.

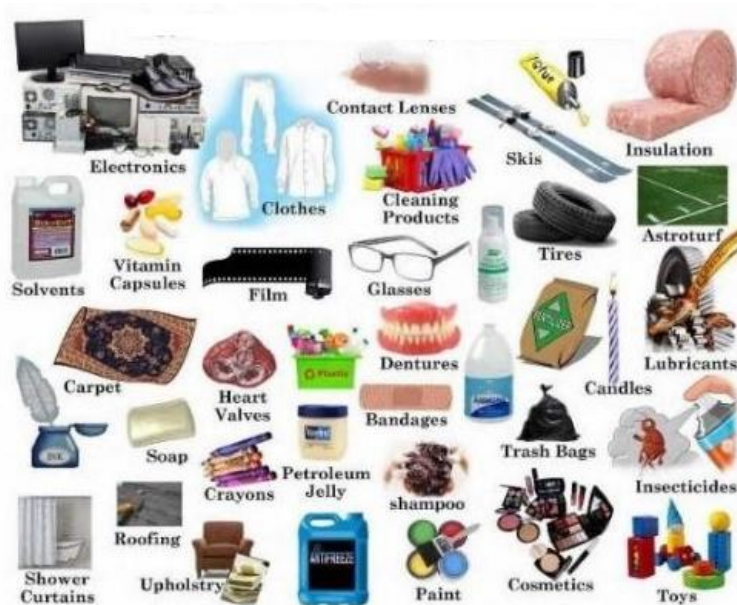
Ένα διυλιστήριο όμως δεν παράγει αποκλειστικά και μόνο καύσιμα μεταφορών. Ασφαλώς αυτά τα καύσιμα αντιστοιχούν στο μεγαλύτερο ποσοστό του βαρελιού αργού πετρελαίου, όμως προϊόντα υψηλής αξίας, όπως είναι τα χημικά και τα πετροχημικά αποτελούν επίσης πολύτιμα προϊόντα. Επομένως, λαμβάνοντας υπόψη τις εξελίξεις σχετικά με τον ενεργειακό μετασχηματισμό του πλανήτη, η παραγωγή προϊόντων με μεγαλύτερη για τα δεδομένα της εποχής αξία, από την μεριά των διυλιστηρίων είναι μία πιο συνετή επιλογή συγκρινόμενη με την έως τώρα νόρμα η οποία ήταν η μέγιστη παραγωγή δεδομένων κλασμάτων [22]. Ως αποτέλεσμα αυτών των παρατηρήσεων, μία καινούρια τάση έχει αρχίσει να κάνει την εμφάνιση της τα τελευταία χρόνια.



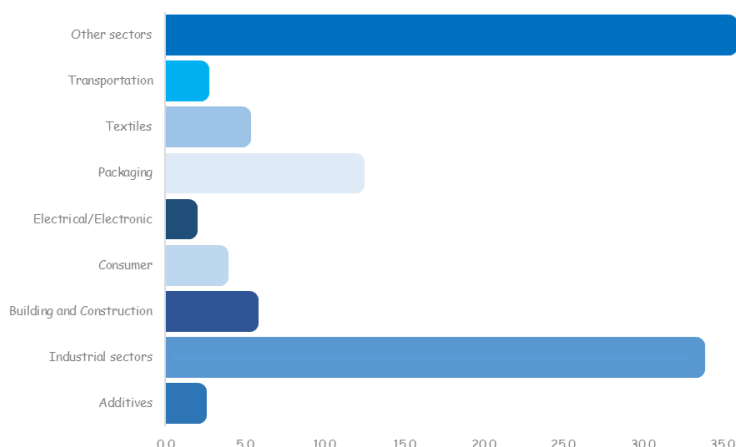
Διάγραμμα 1.6: Ποσοστιαία αύξηση παραγωγής κύριων υλικών με έτος αναφοράς το 1971 [23]

Όπως φαίνεται και στο παραπάνω διάγραμμα ο παραγόμενος όγκος όλων των κύριων υλικών που χρησιμοποιούνται κατά κόρον για βιομηχανικές και άλλες δραστηριότητες έχει αυξηθεί σημαντικά, άλλα κανένα δεν έχει σημειώσει την αλματώδη αύξηση που παρατηρείται στα πλαστικά. Πράγματι, η χρήση των πλαστικών στην ανθρώπινη καθημερινότητα είναι ανυπολόγιστη (Σχήμα 1.6), κάτι το οποίο ενισχύθηκε σημαντικά την εποχή του κορονοϊού. Δύσκολα κάποιος είναι σε θέση να απαριθμήσει τις εφαρμογές που έχουν τα πλαστικά στην καθημερινότητα του, άλλα αυτό δεν αποτελεί γεγονός. Τα πλαστικά εδώ και πολλές δεκαετίες παίζουν κυρίαρχο ρόλο στην ανθρώπινη καθημερινότητα.

Απλούστατα αυτή την εποχή καθώς η τεχνολογία βελτιώνεται όλο και περισσότερο, ανακαλύπτονται νέοι ανώτεροι και βελτιωμένοι τύποι πλαστικών, με μεγαλύτερη ποικιλία τεχνικών και άλλων χαρακτηριστικών, όπως υψηλή στατική αντοχή, ολκιμότητα, αντοχή στην διάβρωση κτλ. Αποτέλεσμα αυτού είναι να υπάρχει η δυνατότητα προϊόντα και αγαθά τα οποία έως τώρα κατασκευάζονταν αμιγώς από μεταλλικά ή άλλα υλικά να μπορούν να κατασκευαστούν από πλαστικά, διατηρώντας τις ιδιότητες τους ακέραιες, αν όχι βελτιωμένες (πχ οικιακά σκεύη). Αυτή η ροπή φυσικά θα αυξηθεί στα επόμενα χρόνια καθώς νέοι τύποι πλαστικών θα εφευρίσκονται συνεχώς, οι οποίοι θα είναι σε θέση να καλύψουν μεγαλύτερη γκάμα αναγκών. Επιπρόσθετα η αύξηση του πληθυσμού της γης και η βελτίωση του βιοτικού επιπέδου των πολιτών των αναπτυσσόμενων χωρών, θα συμβάλλουν με τον δικό τους τρόπο στην αύξηση της κατανάλωσης πλαστικών. Το γεγονός αυτό θα επιτρέψει σε κοινωνίες οι οποίες έως τώρα διαβιούσαν με τα απολύτως απαραίτητα να υιοθετήσουν έναν πιο καταναλωτικό τρόπο ζωής, αφού τα πετροχημικά αποτελούν πρώτη ύλη για βασικά και μη αγαθά [24].



Σχήμα 1.6: Μερικές από τις χρήσεις των πλαστικών στην ανθρώπινη καθημερινότητα [25]

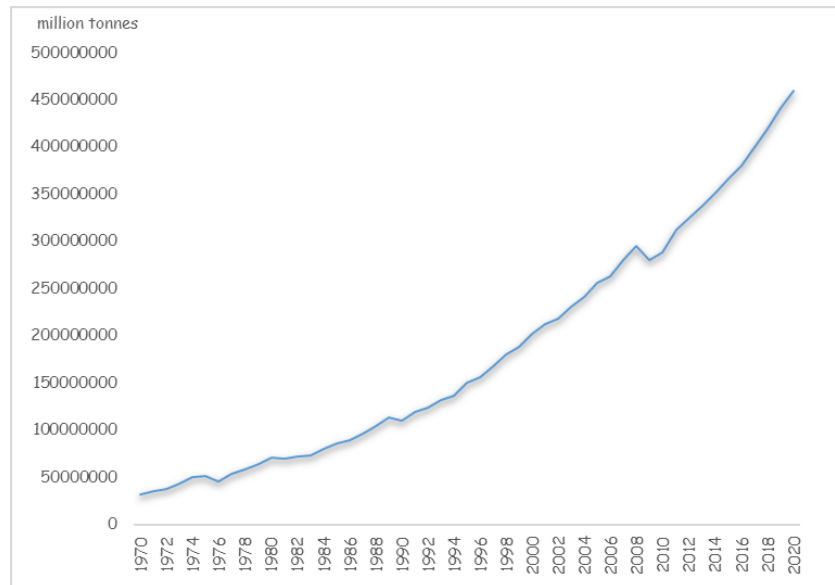


Διάγραμμα 1.7: Ποσοστιαία χρήση πλαστικών ανά κλάδο για το έτος 2015

Όπως προκύπτει λοιπόν από τα παραπάνω η παραγωγή και η κατανάλωση πετροχημικών, και συγκεκριμένα πλαστικών, κάθε άλλο παρά θα μειώνεται τις επόμενες δεκαετίες. Σε αυτή την εποχή μετάβασης από ένα συντηρητικό και καθιερωμένο μοντέλο στην βιομηχανία διύλισης, δεν είναι γνωστή η ακριβής εξέλιξη που θα έχουν τα γεγονότα άλλα είναι σίγουρο ότι τα πετροχημικά θα βρίσκονται στο επίκεντρο της προσοχής τα επόμενα χρόνια. Φυσικά η νέα αυτή κατεύθυνση θα συνοδευτεί από πολλές προκλήσεις, οι οποίες σε πολλές περιπτώσεις θα αποτελούν περιοριστικό παράγοντα. Η βιομηχανία πετροχημικών διαφέρει σημαντικά από την αντίστοιχη καυσίμων μεταφορών, τόσο σε επίπεδο διεργασιών (σε πολλές περιπτώσεις αξιοποιούνται οι ίδιες μονάδες, έχοντας όμως ένα ανώτατο όριο στην δυναμικότητα τους) όσο και σε επίπεδο πωλήσεων και οργάνωσης δραστηριοτήτων.

Δεν πρέπει επίσης να αγνοείται το γεγονός ότι από εδώ και στο εξής όλες οι βιομηχανικές δραστηριότητες οι οποίες αφήνουν αποτύπωμα άνθρακα, θα πρέπει να αναδιοργανωθούν και να συμμορφωθούν με τους πιο πρόσφατους και αυστηρότερους κανονισμούς, καθώς και με διεθνείς στόχους που αφορούν τον περιορισμό εκπομπών θερμοκηπικών αερίων (Κεφάλαιο 1.1.1). Νέες τεχνολογίες και πρακτικές, όπως είναι η Δέσμευση και Αποθήκευση Διοξειδίου του Άνθρακα (Carbon Capture and Storage – CCS) και η κυκλική οικονομία, αναμφίβολα θα επηρεάσουν τον τρόπο με τον οποίο η βιομηχανία πετροχημικών θα εδραιώσει την παρουσία της εις βάρος της βιομηχανίας καυσίμων. Άρα, εισερχόμενοι στην νέα αυτή εποχή, οι εμπλεκόμενοι στην βιομηχανία διύλισης έχουν πολλά κίνητρα ώστε να βρουν τους τρόπους με τους οποίους θα

αξιοποιήσουν την νέα αυτή ευκαιρία, έχοντας ως βασικό άξονα την αναπροσαρμογή της σχεδίασης και της λειτουργικότητας των υπαρχουσών διυλιστηριακών εγκαταστάσεων [26].



Διάγραμμα 1.8: Παγκόσμια παραγωγή πετροχημικών (σε εκατομμύρια τόνους) [18]

2 Βιομηχανία πετροχημικών από την παραγωγή ως την τελική χρήση

2.1 Τι είναι τα πετροχημικά

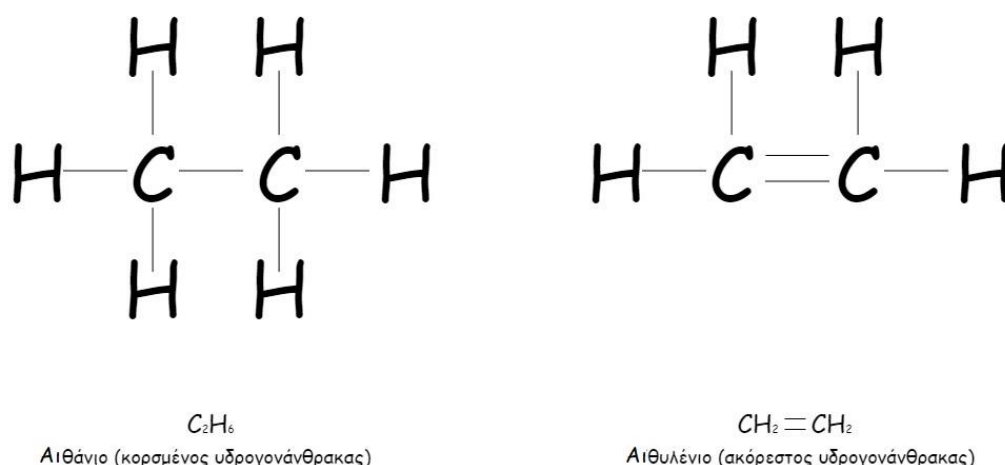
Έχει παρατηρηθεί ότι προσπαθώντας να οριστεί επακριβώς τι είναι τα πετροχημικά, επικρατεί η παρανόηση ότι αυτά είναι μόνο τα χημικά προϊόντα εκείνα τα οποία αποτελούν πρώτη ύλη για πλαστικά [27]. Κάτι τέτοιο είναι εν μέρει αληθές, και αυτό διότι η πλειοψηφία των πετροχημικών αποτελεί πράγματι πρώτη ύλη για πλαστικά και παρεμφερή προϊόντα, άλλα η βιβλιογραφία ορίζει ως πετροχημικά όλα τα τελικά ή μη χημικά προϊόντα που παράγει ένα διυλιστήριο εκτός των καυσίμων μεταφορών. Έτσι παρόλο που το κύριο αντικείμενο της παρούσας μελέτης είναι πράγματι τα πλαστικά προϊόντα, στα επόμενα κεφάλαια θα αναλυθούν εν τάχει ένα μέρος και των υπολοίπων πετροχημικών. Τα πετροχημικά λοιπόν συνήθως είναι η πρώτη ύλη (feedstocks) των χημικών βιομηχανιών για την απευθείας, ή με περαιτέρω διεργασία, παραγωγή μία ευρείας γκάμας προϊόντων, πλαστικών και μη. Ενδεικτικά να αναφερθεί ότι από πετροχημικά παράγονται των περισσότερων ειδών (εκτός δηλαδή όσων έχουν βιολογική προέλευση, περίπου 5%) οι ρητίνες, τα ελαστομερή, οι συνθετικές ίνες, διαλύτες, μογιές, φυσικά τα πλαστικά, άλλα ακόμα και φάρμακα [28].

Ακόμα, τα πετροχημικά διαφοροποιούνται από τα καύσιμα, ως προς το ότι αυτά είναι καθαροί υδρογονάνθρακες οι οποίοι είναι αναγκαίο να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία στις χημικές μονάδες για την παραγωγή τελικών προϊόντων, ενώ τα καύσιμα μεταφορών είναι αναμίξεις (blends) διαφόρων κλασμάτων, όπως Αναμόρφωμα, Ισομερή, προϊόν από την Καταλυτική Πυρόλυση Ρευστοστερεάς Κλίνης (FCC), από την μονάδα Αλκυλίωσης κτλ. Επομένως τα πετροχημικά είναι αμιγώς υδρογονάνθρακες έως οχτώ άτομα άνθρακα (C_8) παραγόμενα από ελαφρούς υδρογονάνθρακες. Επιπλέον τα πετροχημικά δεν έχουν επιπλέον προσμίξεις ως πρώτη ύλη, άλλα έπειτα από περαιτέρω επεξεργασία στην εκάστοτε χημική μονάδα μπορεί να υπάρξουν κάποιες προσμίξεις για επίτευξη των επιθυμητών ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος, όπως για παράδειγμα η προσθήκη χημικών πρόσθετων (plasticizers) στο PVC για επίτευξη ήπιας ελαστικότητας. Τα πετροχημικά παράγονται εξίσου από τα ελαφρά κλάσματα του αργού πετρελαίου και από το Φυσικό Αέριο (NGLs – Natural Gas Liquids), κατατάσσοντας τα ανάλογα με τον αριθμό ατόμων άνθρακα, από το ελαφρύτερο προς το βαρύτερο, αιθάνιο (C_2), προπάνιο (C_3), βουτάνιο (C_4), νάφθα (C_{5-8}).

2.2 Χημεία και κύριες πρώτες ύλες των πετροχημικών

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο τα πετροχημικά είναι καθαροί υδρογονάνθρακες διαχωρισμένοι και μεταποιημένοι σε προϊόντα. Για να είναι σε θέση όμως οι χημικοί μηχανικοί να απομονώσουν ένα μόνο χημικό στοιχείο και να το αξιοποιήσουν για την παρασκευή ενός μόνο προϊόντος, το στοιχείο αυτό θα πρέπει να είναι σε θέση να αντιδράσει με κάποιο άλλο ώστε να σχηματίσει ένα νέο χημικό στοιχείο. Αυτό μπορούν να το επιτύχουν μόνο τα χημικά στοιχεία που ανήκουν στην ομάδα των ακόρεστων υδρογονανθράκων (ή αλκένια), και αυτό διότι οι υδρογονάνθρακες που ανήκουν στην ομάδα των αλκενίων είναι πιο αντιδραστικοί (chemically reactive) και έτσι σχηματίζουν πετροχημικά ευκολότερα. Βέβαια αυτό δεν είναι κανόνας καθώς κάποιες φορές πετροχημικά μπορούν να παραχθούν και από κορεσμένους υδρογονάνθρακες (αλκάνια), όπως είναι το νάιλον το οποίο προκύπτει από το κυκλοεξάνιο [29].

Η ομάδα των ακόρεστων υδρογονανθράκων διαφοροποιείται από αυτή των κορεσμένων στο ότι τα άτομα άνθρακα (C) του μορίου δεν μπορούν να σχηματίσουν δεσμό με τα άτομα υδρογόνου (H), και ως αποτέλεσμα τα άτομα άνθρακα αντιδρούν με κάποιο άλλο άτομο (στην προκειμένη περίπτωση τα άτομα άνθρακα σχηματίζουν δεσμό μεταξύ τους). Δηλαδή, καθώς υπάρχει έλλειμμα υδρογόνου δεν ικανοποιείται η εξίσωση των κορεσμένων υδρογονανθράκων C_nH_{2n+2} , στην οποία ανήκουν όλα τα οργανικά στοιχεία. Με άλλα λόγια όταν τα άτομα άνθρακα σχηματίζουν μονό δεσμό μεταξύ του τότε το μόριο είναι κορεσμένο, ενώ όταν σχηματίζουν διπλό ή τριπλό δεσμό (ακετυλένιο ή αιθίνιο) το μόριο είναι ακόρεστο (Σχήμα 2.1) [29].



Σχήμα 2.1: Διαφοροποίηση κορεσμένων – ακόρεστων υδρογονανθράκων στο μόριο του αιθανίου (C_2H_6) το οποίο είναι το δεύτερο απλούστερο στοιχείο μετά το μεθάνιο (CH_4) [29]

Τα παραπάνω μόρια όμως ανήκουν στην γενικότερη κατηγορία των ολεφινών (οι οποίες με την σειρά τους ανήκουν στις παραφίνες ή αλειφατικές ενώσεις). Δηλαδή οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες οι οποίοι χρησιμοποιούνται στην χημική βιομηχανία των πετροχημικών λέγονται ολεφίνες. Στα πετροχημικά ανήκουν και άλλοι υδρογονάνθρακες εκτός των ολεφινών οι οποίοι ονομάζονται αρωματικές ενώσεις, και διαφέρουν από τις παραφινικές, στο ότι τα μόρια τους δεν σχηματίζουν ευθείες ή διακλαδωμένες αλυσίδες (ισομερή) άλλα κλειστούς βρόχους [29]. Οι ολεφίνες και οι αρωματικές ενώσεις αποτελούν την πρώτη ύλη όλων των πετροχημικών και δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας για την παρασκευή πλαστικών. Επομένως είναι αναγκαία η περαιτέρω διεργασία τους για την παραγωγή ενδιάμεσων χημικών, των οποίων ο αριθμός είναι πολύ μεγάλος και η διαφοροποίηση τους αρκετά σύνθετη. Αυτά θα αναλυθούν στα επόμενα κεφάλαια αλλά ανακεφαλαιώνοντας, οι πρώτες ύλες για τα πετροχημικά παράγονται από το αιθάνιο, το προπάνιο, το βουτάνιο, και την νάφθα, κλάσματα τα οποία μπορούν να ληφθούν τόσο από το αργό πετρέλαιο, όσο και από το Φυσικό Αέριο. Τέλος πρέπει να καταστεί σαφές ότι πρώτη ύλη αποτελεί έναν όρο ο οποίος ερμηνεύει την προς μεταποίηση ή διεργασία τροφοδοσία, και χρησιμοποιείται διαφορετικά ανά περίπτωση. Για παράδειγμα η πρώτη ύλη γενικότερα των παραγόμενων προϊόντων ενός διυλιστηρίου είναι το αργό πετρέλαιο, ενώ αυτά τα προϊόντα με την σειρά τους αποτελούν πρώτη ύλη για άλλα προϊόντα, όπως είναι η νάφθα προς καύσιμα μεταφορών, και το αιθάνιο προς αιθυλένιο

2.3 Δευτερεύουσες πρώτες ύλες και ενδιάμεσες ύλες πετροχημικών

Στην παραγωγή πετροχημικών που ανήκουν στην κατηγορία των ολεφινών χρησιμοποιούνται υδρογονάνθρακες έως το κλάσμα του βουτανίου (C_1-C_4). Οι αρωματικές ενώσεις από την άλλη προκύπτουν από τα μεσαία κλάσματα υδρογονανθράκων (C_5-C_8). Στις ολεφίνες ανήκει το αιθυλένιο (το πετροχημικό το οποίο έχει την μεγαλύτερη ζήτηση), το προπυλένιο, το βουτυλένιο, καθώς και το βουταδιένιο (ανήκει στην κατηγορία των διολεφινών ή διενίων, και παράγεται μαζί με τις υπόλοιπες ολεφίνες στις εκάστοτε μονάδες οι οποίες θα συζητηθούν σε άλλο κεφάλαιο). Στα αρωματικά ανήκουν το βενζόλιο, το τολουόλιο, και τα ισομερή ξυλλόλιου, ή όπως λέγονται κοινώς BTXs (Benzene – Toluene – Xylene). Σαν γενικός κανόνας, σε ατμοσφαιρικές συνθήκες οι ολεφίνες βρίσκονται σε αέρια μορφή, ενώ τα αρωματικά σε ρευστή.

Τα πετροχημικά συνήθως δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή πετροχημικών όπως είναι, παρά μόνο για ένα συγκεκριμένο εύρος προϊόντων (πχ από το προπυλένιο παράγεται

η ισοπροπυλική αλκοόλη). Σε αυτή την περίπτωση οι κύριες πρώτες ύλες πρέπει να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία, και τα στοιχεία που προκύπτουν λέγονται δευτερεύουσες πρώτες ύλες. Επιπλέον σε πολλές περιπτώσεις μπορεί ούτε οι δευτερεύουσες πρώτες ύλες να αρκούν για την παραγωγή συγκεκριμένων προϊόντων και να απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία και αυτών. Σε αυτή την περίπτωση τα προϊόντα που προκύπτουν από τις δευτερεύουσες πρώτες ύλες λέγονται ενδιάμεσα πετροχημικά (Πίνακας 2.1 και Πίνακας 2.2) [30].

| Κύριες πρώτες ύλες | Δευτερεύουσες πρώτες ύλες | Ενδιάμεσα πετροχημικά |
|--------------------|---|--|
| Αιθυλένιο | Αιθυλική αλκοόλη Αιθανόλη Ακρυλικό οξύ Ακεταλδεΐδη Χλωριούχο βινύλιο Οξειδίο του αιθυλενίου Οξικό βινύλιο Διχλωροαιθάνιο | Αιθυλενογλυκόλη Αιθέρες γλυκόλης Αιθοξυλικά Τριχλωροαιθυλένιο Πολυστερίνη Πολυακρυλικά Τετραχλωροαιθυλένιο Αιθανολαμίνη PVC Οξικό πολυβινύλιο |
| Προπυλένιο | Ισοπροπυλική αλκοόλη Ακρολείνη Αλληλοχλωρίδιο Ακρυλονιτρίλιο Ακρυλικό οξύ Οξειδίο του προπυλενίου | Πολυακρυλικά Προπυλενογλυκόλη Πολυόλη Αιθέρες γλυκόλης Επιχλωροϋδρίνη Ακρίλικά Ακρυλικό οξύ |
| Βουτυλένιο | Οξειδίο του βουτυλενίου Ισοβουτανόλη Βουταδιένιο | Οξικό οξύ Μηλενικός ανυδρίτης Μεθυλαιθυλοκετόνη (ΜΕΚ) Οξικός ανυδρίτης |

Πίνακας 2.1: Τα κύρια πετροχημικά της οικογένειας των ολεφινών (αλκένια) με τα παράγωγά τους [29] [30]

| Κύριες πρώτες ύλες | Δευτερεύουσες πρώτες ύλες | Ενδιάμεσα πετροχημικά |
|---|---|--|
| Βενζόλιο | Αιθυλοβενζόλιο Κουμαρίνη Νιτροβενζόλιο Αλκυλοβενζόλιο Χλωροβενζόλιο | Στυρένιο Φαινόλη Ακετόνη Βισφαινόλη Α Διαλύτες Αδipικό οξύ Καπρολακτάμη Ανιλίνη |
| Τολουόλιο | Βενζόλιο Διισκυανικό τολουόλιο Βενζοϊκό οξύ Χλωροτολουόλιο Νιτροτολουόλιο | Πολυουρεθάνη Καπρολακτάμη |
| Μεταξυλόλιο Παραξυλόλιο Ορθοξυλόλιο | Ισοφθαλικό οξύ Τερεφθαλικό οξύ Φθαλικός ανυδρίτης | Πολυεστέρας |

Πίνακας 2.2: Τα κύρια πετροχημικά της οικογένειας των αρωματικών ενώσεων με τα παράγωγα τους [29] [30]

Το πως παράγονται τα πετροχημικά θα εξηγηθεί επαρκώς στο Κεφάλαιο 2.5 άλλα συνήθως αυτά παράγονται μαζί με τα υπόλοιπα προϊόντα του διυλιστηρίου. Για παράδειγμα τα πετροχημικά που ανήκουν στην ομάδα των αλκενίων προκύπτουν από διεργασίες πυρόλυσης (Cracking). Στον Πίνακα 2.3 φαίνονται οι πρώτες και ενδιάμεσες ύλες κάποιων συνηθισμένων προϊόντων που συναντώνται στην ανθρώπινη καθημερινότητα.

Όπως φαίνεται και από τους Πίνακες 2.1 και 2.2 τα χημικά στοιχεία που προκύπτουν από τις ολεφίνες και τα αρωματικά είναι μεγάλα σε αριθμό. Στην πραγματικότητα όμως είναι ακόμα περισσότερα και πολλά παραλείπονται. Παρακάτω θα γίνει ανάλυση με λίγα λόγια των κυριότερων πετροχημικών, τα οποία συναντώνται κυρίως στην στήλη των δευτερευουσών πρώτων υλών και των ενδιάμεσων πετροχημικών των Πινάκων 2.1 και 2.2. Παρ' όλα αυτά αξίζει να σημειωθεί ότι η ανάλυση όλων των πετροχημικών είναι μία επίπονη και σύνθετη διαδικασία καθώς άλλα είναι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα, άλλα χρησιμοποιούνται σε ειδικές εφαρμογές, καθώς επίσης ερευνώνται συνεχώς νέες χρήσεις για συγκεκριμένους τύπους. Η ανάλυση τους λοιπόν δεν είναι το αντικείμενο αυτής της μελέτης, και για αυτό τον λόγο στα επόμενα κεφάλαια θα

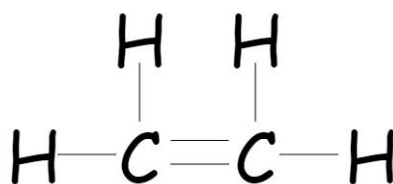
αναλυθούν με λίγα λόγια τα κυριότερα πετροχημικά που χρησιμοποιούνται στις ανθρώπινες δραστηριότητες [30].

| Πρώτη ύλη | Προϊόν | Προκύπτει από |
|------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Αιθυλένιο | Ψυκτικό υγρό ΜΕΚ (παραφλού) | Αιθυλενογλυκόλη |
| | Πλαστικά μπουκάλια | Αιθυλενογλυκόλη |
| | Σωλήνες όμβριων υδάτων | PVC |
| | Μαχαιροπίρουνα μίας χρήσης | Πολυαιθυλένιο |
| | Σακούλες απορριμάτων | Πολυαιθυλένιο |
| | Γάστρες σκαφών | Τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) |
| Προπυλένιο | Ισοπροπυλική αλκοόλη | Προπυλένιο |
| | Φάρμακα | Ακρολείνη |
| | Καλλυντικά | Αιθέρες γλυκόλης |
| | Αφρός πολυουρεθάνης | Αιθέρες γλυκόλης |
| | Μέρη αμαξώματος οχημάτων | Πολυπροπυλένιο |
| | Τάπερ | Πολυπροπυλένιο |
| Βουτυλένιο | Εντομοκτόνα | Μηλεϊνικός ανηδρίτης |
| | Ελαστικά οχημάτων | Βουταδιένιο |
| Βενζόλιο | Ποτήρια καφέ μίας χρήσης | Πολυστυρένιο |
| | Σκεύη τροφίμων | Πολυστυρένιο |

Πίνακας 2.3: Ενδεικτικά πετροχημικά προϊόντα

2.3.1 Ολεφίνες

2.3.1.1 Αιθυλένιο



Ethylene: C₂H₄

Σχήμα 2.2: Μόριο αιθυλενίου

Το αιθυλένιο αυτή την στιγμή είναι το πιο διαδομένο πετροχημικό καθώς από αυτό παρασκευάζονται τα περισσότερα ευρέως χρησιμοποιούμενα πλαστικά. Σε αυτό συνηγορούν ο εύκολος τρόπος παραγωγής του, το χαμηλό του κόστος, και η υψηλή του αντιδραστικότητα με

άλλους υδρογονάνθρακες για παραγωγή ενδιάμεσων πετροχημικών (χλωριούχο βινύλιο, αιθυλενογλυκόλη, οξείδιο του αιθυλενίου). Παράγεται κατά κύριο λόγο από αιθάνιο και προπάνιο. Με συμβατικές μεθόδους διεργασίας μπορεί να παραχθεί σε μεγάλες ποσότητες στην μονάδα ατμοπυρόλυσης (Steam Cracker – Κεφάλαιο 2.5.2.1), όπως και τα υπόλοιπα πετροχημικά που ανήκουν στην οικογένεια των ολεφινών. Επιπρόσθετα ως παραπροϊόν μπορεί να παραχθεί και σε άλλες διυλιστηριακές μονάδες (πχ FCC) [29] [30].

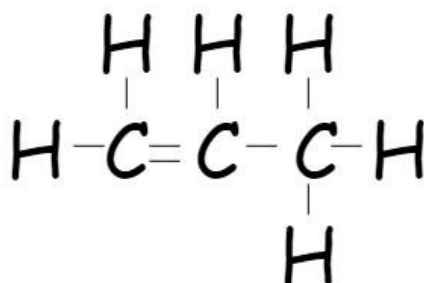
Οξείδιο του αιθυλενίου:

Το οξείδιο του αιθυλενίου αποτελεί βασικό χημικό για την παραγωγή πολλών ευρέως χρησιμοποιούμενων προϊόντων, με προεξέχον τον πολυεστέρα. Επιπλέον από το οξείδιο του αιθυλενίου προκύπτουν και τα χημικά αιθυλενογλυκόλη, αιθανολαμίνη, και αιθοξυλικά. Παράγεται με καταλυτική διεργασία και συμπυκνώνεται σε θερμοκρασία 12°C. Εκτός του οξειδίου του αιθυλενίου με οξείδωση παράγεται η ακεταλδεΐδη και το οξικό βινύλιο [30].

Χλωριούχο βινύλιο:

Από το χλωριούχο βινύλιο παράγεται το PVC (βλέπε πολυμερισμό, Κεφάλαιο 2.5.3), από το οποίο παράγονται ρητίνες και πλαστικά όπως οι σωληνώσεις που χρησιμοποιούνται στις οικιακές υδραυλικές εγκαταστάσεις [30].

2.3.1.2 Προπυλένιο



Propylene: C₃H₆

Σχήμα 2.3: Μόριο προπυλενίου

Το προπυλένιο, προερχόμενο κυρίως από προπάνιο, αν και ευρέως χρησιμοποιούμενο ως πρώτη ύλη χημικό άλλα και βασικό συστατικό για την παραγωγή ακόμα περισσότερων πετροχημικών, παρόλο που έχει ότι χρειάζεται για την παραγωγή πολλών και σύνθετων πετροχημικών, ακόμα περισσότερων και από όσα μπορούν να παραχθούν από το αιθυλένιο, δεν μπορεί να ξεπεράσει την παραγωγή του αιθυλενίου. Αυτό οφείλεται στο ότι, καθώς αποτελεί εξίσου αντιδραστικό προϊόν, κατά την χημική επεξεργασία αυτού του μορίου παράγονται πολλά ανεπιθύμητα προϊόντα τα οποία είναι βλαβερά για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Για τον λόγο αυτό, άλλα και λόγω κάποιων δυσκολιών που αφορούν τον πολυμερισμό του προς πετροχημικά, η παραγωγή προϊόντων με βάση το προπυλένιο περιορίζεται στο μισό αυτής του αιθυλενίου. Σε κάθε περίπτωση όμως είναι το δεύτερο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο πετροχημικό, μαζί με το βενζόλιο από την οικογένεια των αρωματικών ενώσεων [30].

Ακρολεΐνη:

Είναι ισχυρά αντιδραστικό πετροχημικό το οποίο πολυμερίζεται εύκολα. Από την ακρολεΐνη παράγεται το ακρυλικό οξύ [30].

Οξείδιο του προπυλενίου:

Μπορεί να παραχθεί με καταλυτική ή μη διεργασία. Έχει θερμοκρασία αλλαγής φάσης (συμπύκνωσης) τους 34°C. Από την διεργασία του οξειδίου του προπυλενίου προκύπτουν επιπλέον χημικά, όπως είναι η προπυλενογλυκόλη, η πολυόλη, και οι εθαίρες γλυκόλης [30].

2.3.1.3 Βουτυλένιο

Το βουτυλένιο δεν αποτελεί ένα μόνο μόριο, άλλα λόγω του αριθμού ατόμων άνθρακα απαρτίζεται από μία ομάδα ισομερών, τα οποία είναι τα βουταδιένιο, ισοβουτένιο, βουτένιο-1 και βουτένιο-2 (τα οποία έχουν κάποιες περαιτέρω υποδιαίρεσεις οι οποίες όμως δεν είναι αντικείμενο της ανάλυσης). Ωστόσο η χρήση τους στην χημική βιομηχανία είναι περιορισμένη σε σχέση με τις άλλες δύο ολεφίνες που αναλυθήκαν προηγουμένως. Παρ' όλα αυτά κάποια βασικά προϊόντα παράγονται από το βουτυλένιο, όπως είναι τα ελαστικά αυτοκινήτων (βουταδιένιο). Επιπλέον παράδειγμα αποτελεί το χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (LLDPE), του οποίου αν και το

βασικό χημικό είναι το αιθυλένιο, στον πολυμερισμό του συμμετέχει ένα μικρό ποσοστό βουτυλενίου (βουτένιο-1) [30].

Μεθυλαιθυλκετόνη:

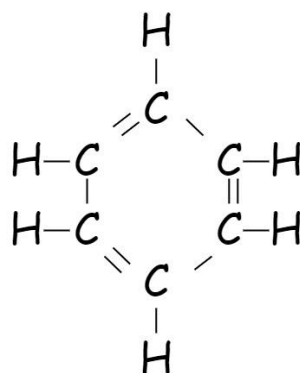
Αλλάζει φάση στους 80°C περίπου. Χρησιμοποιείται ως διαλύτης σε κόλλες και ακρυλικά υλικά [30].

Μηλεϊνικός ανηδρίτης:

Η θερμοκρασία αλλαγής φάσης του είναι οι 53°C, και μπορεί να παραχθεί τόσο από ολεφίνες (βουτένιο) όσο και από αρωματικές ενώσεις (βενζόλιο). Το κυρίως πεδίο χρήσης του είναι στην παρασκευή εντομοκτόνων, καθώς και ως πρόσθετο για την κατασκευή ισχυρών πλαστικών ενισχυμένης αντοχής τα οποία χρησιμοποιούνται σε ναυτιλιακές εφαρμογές και εφαρμογές κατασκευών όπου η επίτευξη υψηλής μηχανικής αντοχής είναι απαραίτητη [30].

2.3.2 Αρωματικά (BTXs, Benzene - Toluene - Xylene)

2.3.2.1 Βενζόλιο



Benzene: C₆H₆

Σχήμα 2.4: Μόριο βενζολίου

Από το βενζόλιο, το οποίο ως έχει είναι τοξικό και καρκινογόνο (για αυτό και υπόκειται σε αυστηρούς περιορισμούς στην χρήση του στην βενζίνη), παράγονται τα περισσότερα πετροχημικά προερχόμενα από αρωματικές ενώσεις. Επίσης μαζί με το αιθυλένιο και το προπυλένιο είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο χημικό ως πρώτη ύλη. Χαρακτηριστικό του αποτελεί το γεγονός ότι δεν έχει ισομερή, καθώς και ότι μπορεί να παραχθεί με διάφορους τρόπους προερχόμενο για παράδειγμα από άνθρακα (κάρβουνο), ενώ μπορεί και να μετατραπεί με συγκεκριμένες διεργασίες από τολουόλιο σε βενζόλιο αξιοποιώντας έτσι το πλεόνασμα της παραγωγής τολουολίου. Επιπλέον βενζόλιο παράγεται και ως παραπροϊόν του αιθυλενίου και του προπυλενίου στις μονάδες παραγωγής ολεφινών (το 20-30% του παραγόμενου βενζολίου παγκοσμίως παράγεται με αυτόν τον τρόπο). Το βενζόλιο δεν πολυμερίζεται εύκολα στην αρχική του μορφή, παρά μόνο τα ενδιάμεσα προϊόντα που παράγονται από αυτό (πχ πολυστυρένιο). Τέλος το βενζόλιο μπορεί να μετατραπεί σε κυκλοεξάνιο και αντίστροφα, και το κυριότερο προϊόν της μετατροπής αυτής είναι το νάιλον [29] [30].

Κουμαρίνη:

Είναι προϊόν αντίδρασης βενζολίου με προπυλένιο. Από την κουμαρίνη παράγεται η φαινόλη [29].

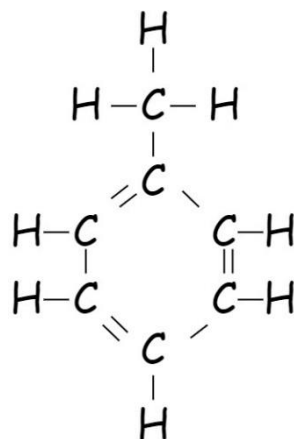
Αιθυλοβενζόλιο:

Το αιθυλοβενζόλιο έχει σημείο βρασμού τους 136°C. Δεν αξιοποιείται ως πρώτη ύλη αυτούσιο παρά μόνο για να παραχθεί στυρένιο το οποίο με την σειρά του έχει πολλά πεδία εφαρμογών, όπως στα εμπορικά πλαστικά, άλλα και στον κλάδο των ελαστικών [29].

Κυκλοεξάνιο:

Το κυκλοεξάνιο είναι αποτέλεσμα της υδρογόνωσης (hydration) του βενζολίου. Από κυκλοεξάνιο παράγεται το νάιλον [29].

2.3.2.2 Τολουόλιο



Toluene: C_7H_8

Σχήμα 2.5: Μόριο τολουολίου

Το τολουόλιο, το οποίο ούτε αυτό έχει ισομερή, έχει αρκετά περιορισμένη χρήση συγκριτικά με το βενζόλιο. Από το τολουόλιο παράγεται ένας μικρός αριθμός πετροχημικών, άλλα μέσω της απαλκυλίωσης του μπορεί να μετατραπεί σε βενζόλιο. Πέρα από την χρήση του στην χημική βιομηχανία χρησιμοποιείται στην βιομηχανία της διύλισης παραγόμενο από την Καταλυτική Αναμόρφωση Νάφθας (Naphtha Catalytic Reformer) ως προϊόν αύξησης του αριθμού οκτανίων της βενζίνης. Όπως όλες οι ενώσεις της οικογένειας των αρωματικών που χρησιμοποιούνται στην πετροχημική βιομηχανία, το τολουόλιο παράγεται στην μονάδα Αναμόρφωσης Νάφθας (βλέπε κεφάλαιο 2.5.2.3), και ως παραπροϊόν στις μονάδες παραγωγής ολεφινών [29] [30].

Βενζοϊκό οξύ:

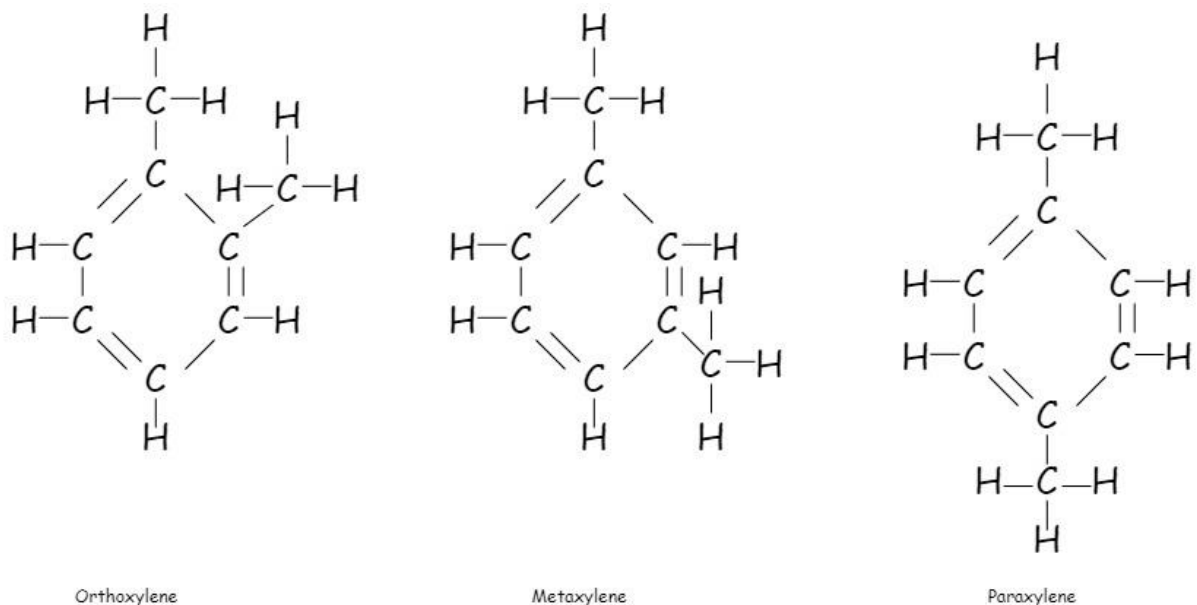
Η διεργασία οξείδωσης του τολουολίου παρουσία καταλύτη έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή βενζοϊκού οξέος. Η χρήσεις του συναντώνται σε συσκευασίες διατήρησης τροφίμων, άλλα και ως συντηρητικό για τρόφιμα [30].

Πολυουρεθάνη:

Οι χρήσεις της πολυουρεθάνης είναι αμέτρητες στην ανθρώπινη καθημερινότητα. Η κύρια εφαρμογή της είναι σε παντός τύπου αφρούς, από σόλες παπουτσιών και καθίσματα αυτοκινήτων, μέχρι ισχυρά μονωτικά για πλοία, φορτηγά και καταλύκτες [29].

2.3.2.3 Ξυλόλιο

Εν αντιθέση με το βενζόλιο και το τολουόλιο, το ξυλόλιο αποτελείται από τρία ισομερή, και συγκεκριμένα τα ισομερή, ορθοξυλόλιο, μεταξυλόλιο, και παραξυλόλιο (το οποίο χρησιμοποιείται περισσότερο από τα προηγούμενα δύο) από τα οποία παράγονται πετροχημικά προϊόντα. Περίπου η μισή παραγωγή ξυλολίου καταλήγει ως πρώτη ύλη για παραγωγή πετροχημικών, ενώ η υπόλοιπη χρησιμοποιείται ως μείγμα για βενζίνες [29] [30]. Η παραγωγή παραξυλολίου αποτελεί τον κεντρικό κορμό των δραστηριοτήτων στο τελευταίας τεχνολογίας Κινεζικό διυλιστήριο πετροχημικών δεύτερης γενιάς Hengli το οποίο θα παρουσιασθεί στο τελευταίο κεφάλαιο.



Σχήμα 2.6: Ισομερή ξυλολίου

Τερεφθαλικό οξύ:

Το τερεφθαλικό οξύ, από το οποίο παράγεται ο πολυεστέρας, προέρχεται από το ισομερές παραξυλόλιο [29].

2.4 Τελικά προϊόντα πετροχημικών

Τα τελικά προϊόντα των χημικών μονάδων και των πετροχημικών διεργασιών δεν είναι τίποτα άλλο από μεταποιημένα προϊόντα έτοιμα προς χρήση από τον τελικό καταναλωτή. Αυτά μπορεί να είναι διάφορα προϊόντα όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 2.1 άλλα η συντριπτική πλειοψηφία των πετροχημικών πρώτων υλών καταλήγουν στην βιομηχανία των πλαστικών. Για τον λόγο αυτό στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται πληροφορίες που αφορούν τα πλαστικά και μόνο. Τα πλαστικά παράγονται με διάφορους τρόπους, άλλα στην πλειοψηφία τους είναι προϊόντα πολυμερισμού, δηλαδή παράγονται μέσω της διεργασίας πολυμερισμού. Το πως πραγματοποιείται ο πολυμερισμός πετροχημικών προς τα τελικά πλαστικά θα αναλυθεί στο Κεφάλαιο 2.5.3. Πλέον η χημική βιομηχανία έχει φτάσει σε τέτοιο σημείο ανάπτυξης, όπου τα παραγόμενα πλαστικά, μπορούν πρακτικά να καλύψουν οποιαδήποτε ανάγκη ανεξαρτήτως επιθυμητών χαρακτηριστικών τελικού προϊόντος, είτε αυτά είναι αντοχή σε μηχανική καταπόνηση και φθορά, είτε το αισθητικό αποτέλεσμα, άλλα ακόμα και η συμμόρφωση με κανόνες ασφαλείας για ανθρώπινη χρήση. Παραδείγματα αποτελούν τα αυξημένης αντοχής πλαστικά παραγόμενα από μηλεϊνικό ανηδρίτη, η τρισδιάστατη εκτύπωση οδοντοστοιχιών, και η παραγωγή σκευών τροφίμων από αρωματικές ενώσεις. Τα τελικά αγαθά προερχόμενα από πλαστικά μπορούν να παραχθούν με διάφορους τρόπους, είτε με συμβατικές, είτε με πιο προηγμένες τεχνολογίες, όπως είναι η έγχυση και η τρισδιάστατη εκτύπωση αντίστοιχα.

2.4.1 Τύποι πλαστικών προερχόμενα από πετροχημικά

Ανάλογα με τον κλάδο στον οποίο ανήκει ο εκάστοτε μελετητής (μηχανολόγος μηχανικός, χημικός μηχανικός, τεχνολόγος υλικών) υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τρόποι κατηγοριοποίησης των πλαστικών που είναι αποτέλεσμα των διεργασιών πολυμερισμού. Παρ' όλα αυτά δύο είναι οι κατηγορίες οι οποίες είναι γενικά αποδεκτές από όλες τις ειδικότητες που ασχολούνται με τα πλαστικά, οι οποίες διαφοροποιούνται ως προς τον τρόπο που τα πολυμερή συμπεριφέρονται όταν

τους προσδίδεται θερμότητα. Οι κατηγορίες αυτές είναι τα θερμοσκληραινόμενα πολυμερή (thermosetting ή thermoset) και τα θερμοπλαστικά (thermoplastic ή thermoplast).

Στην κατηγορία των θερμοσκληραινόμενων πολυμερών ανήκουν τα πετροχημικά τα οποία μορφοποιούνται (στερεοποιούνται) με μη αναστρέψιμο τρόπο, παρουσία ή όχι θερμότητας, συνήθως μέσω κάποια χημικής αντίδρασης ή μέσω πρόσδοσης υψηλών ποσοτήτων θερμότητας. Κύριο χαρακτηριστικό τους το οποίο αποτελεί την βασική διαφοροποίηση σε σχέση με τα θερμοπλαστικά, είναι ότι όταν πάρουν την τελική τους μορφή ως έτοιμα προϊόντα η κατάσταση τους είναι αμετάβλητη, και έτσι η επαναεπεξεργασία τους καθίσταται αδύνατη. Κλασσικό παράδειγμα θερμοσκληραινόμενων πλαστικών αποτελούν τα ελαστικά αυτοκινήτων (έχοντας ως πρώτη ύλη το πολυβουταδιένιο), οι κόλλες δυο συστατικών που υπάρχουν στα νοικοκυριά για μικροεπιδιορθώσεις (των οποίων τα δύο συστατικά μέσω της χημικής αντίδρασης που πραγματοποιούν μόλις έρθουν σε επαφή γίνονται ένα σώμα υψηλής σκληρότητας), εξαρτήματα ηλεκτρολογικού εξοπλισμού, και τα γάντια σιλικόνης που χρησιμοποιούνται στους φούρνους μαγειρικής (Σχήμα 2.7). Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα τους είναι η αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες (έως το σημείο διάσπασης της χημικής δομής του υλικού ή αλλιώς θερμοκρασία αποσύνθεσης). Λόγω της φύσης των θερμοσκληραινόμενων πλαστικών, αυτά παίρνουν την τελική τους μορφή την στιγμή της παρασκευής του τελικού προϊόντος, και δύσκολα επιδέχονται περαιτέρω κατεργασία. Συνήθως τα thermoset παραδίδονται στις εκάστοτε βιομηχανίες ως πρώτες ύλες σε μορφές ρητινών ή σε ημίρυστη κατάσταση [28] [29].



Σχήμα 2.7: Προϊόντα θερμοσκληραινόμενων πολυμερών [31]

Από την άλλη τα θερμοπλαστικά αποτελούν πετροχημικά προϊόντα τα οποία με την πρόσδοση ή αφαίρεση θερμότητας μεταβαίνουν από την στερεή στην ρευστή κατάσταση χωρίς να προκαλείται καμία αλλοίωση ή μεταβολή στην χημική δομή του υλικού. Έτσι τα υλικά αυτά μπορούν να εναλλάσσονται από την στερεή στη ρευστή κατάσταση και να ανασχηματίζονται επ' αόριστον. Το γεγονός αυτό τα καθιστά εύκολα επεξεργάσιμα, ακόμα και ανακυκλώσιμα, αφού με θέρμανση και μόνο, μπορούν να χυτευτούν και να πάρουν οποιοδήποτε σχήμα. Τα θερμοπλαστικά προμηθεύονται συνήθως σε μορφή σβόλων (pellets) και μπορούν να κατεργαστούν με όλους τους τρόπους που θα παρουσιασθούν στο επόμενο κεφάλαιο [28] [29].



Σχήμα 2.8: Προϊόντα θερμοπλαστικών πολυμερών [32]

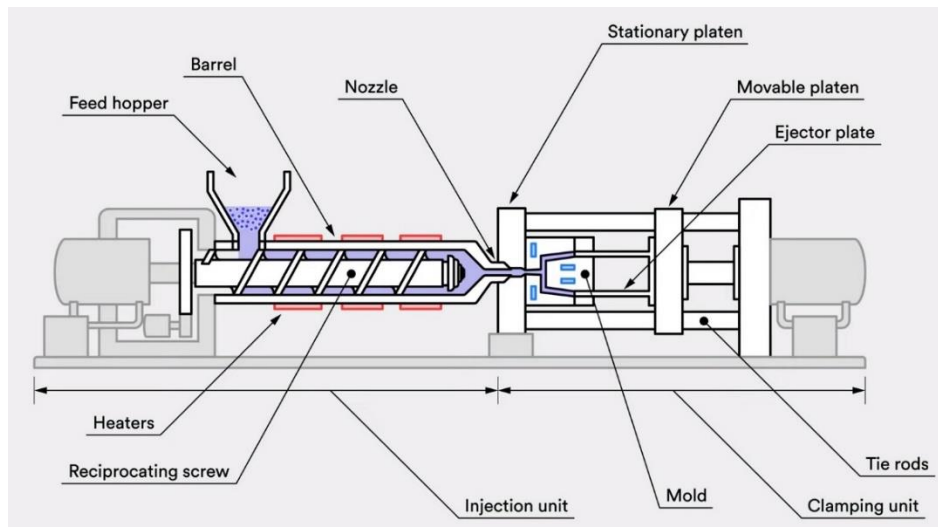
2.4.2 Μέθοδοι κατεργασίας πλαστικών προς καταναλωτικά προϊόντα

Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν αναπτυχθεί δεκάδες μέθοδοι κατεργασίας πλαστικών για κατασκευή τελικών προϊόντων. Οι μέθοδοι αυτοί χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, όπως θα αναλυθούν στα παρακάτω κεφάλαια. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι κατεργασίες που σκοπό έχουν την ολοκληρωμένη και αυτοτελή κατασκευή ενός πλαστικού τεμαχίου. Στην δεύτερη ανήκουν διάφορες ημικατεργασίες στις οποίες συγκαταλέγονται μεταξύ άλλων οι επιστρώσεις πολυμερών σε άλλα προϊόντα, οργανικά ή μη, για επίτευξη κάποιων δεδομένων ιδιοτήτων, η παρασκευή αφρολέξ, και η ταχεία προτυποποίηση [33].

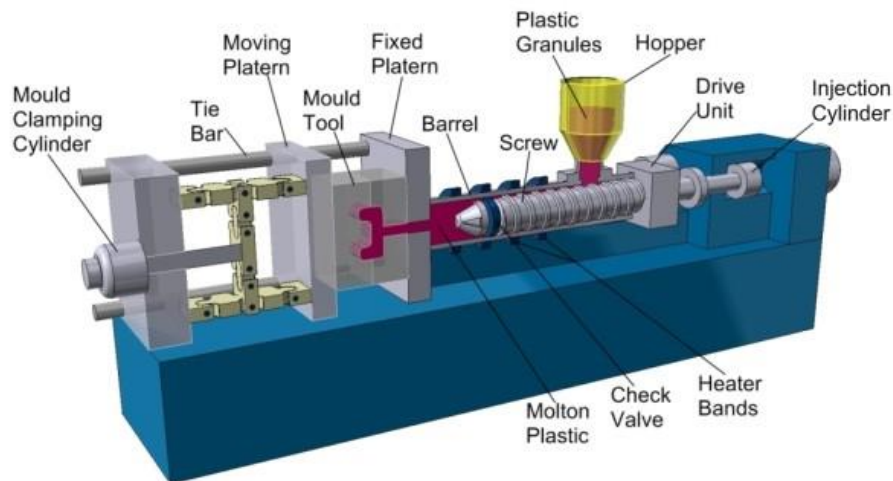
2.4.2.1 Κύριες κατεργασίες πλαστικών

2.4.2.1.1 Χύτευση με μηχανή έγχυσης (Injection moulding)

Μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους, αν όχι η πιο διαδεδομένη, είναι η χύτευση με έγχυση, ή όπως είναι ευρέως γνωστή Injection Moulding. Η χύτευση με αυτό τον τρόπο πραγματοποιείται από μία μηχανή με απλή σχετικά διάταξη, όπου λιωμένο πλαστικό τροφοδοτείται υπό πίεση με την βοήθεια κοχλίας που πραγματοποιεί περιστροφική και παλινδρομική κίνηση (Σχήμα 2.9). Το πλαστικό που χρησιμοποιείται εισέρχεται στην μηχανή από την πίσω μεριά του κοχλίας σε μορφή σβόλων. Έπειτα οι σβόλοι πλαστικού θερμαίνονται και λιώνουν καθώς εξωθούνται μέσω του κοχλίας από τις αντιστάσεις που βρίσκονται στο κέλυφος ή απλά και μόνο από την κίνηση του κοχλίας λόγω ανάπτυξης τριβής και πίεσης. Το λιωμένο πλαστικό τροφοδοτείται στο μπροστινό μέρος της μηχανής, σε ρευστή πλέον κατάσταση. Όταν φτάσει σε αυτό το σημείο ο κοχλίας πραγματοποιεί την παλινδρομική κίνηση και εξωθεί το λιωμένο πλαστικό σε ειδικά διαμορφωμένο και μηχανουργικά κατεργασμένο καλούπι (ένεση). Έπειτα ο κοχλίας υποχωρεί και το πλαστικό τεμάχιο φύχεται και στερεοποιείται. Τέλος το καλούπι ανοίγει και το τεμάχιο αποβάλλεται από την μηχανή σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Η λειτουργία της μηχανής είναι διαρκής και επαναλαμβάνεται ανά πολύ τακτά διαστήματα στην μονάδα του χρόνου (μερικά δευτερόλεπτα).



Σχήμα 2.9: Σχηματική απεικόνιση συσκευής injection molding [34]



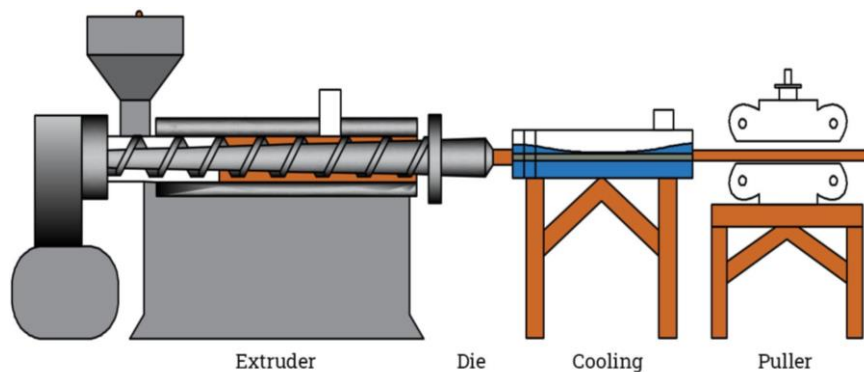
Σχήμα 2.10: Σχηματική απεικόνιση συσκευής injection molding [35]

Η χύτευση με μηχανή έγχυσης έχει πολλά πλεονεκτήματα με κυριότερα την δυνατότητα μαζικής παραγωγής (έως και πολλές χιλιάδες τεμάχια ανά ημέρα), την παραγωγή τόσο θερμοπλαστικών, όσο και θερμοσκληραινόμενων πολυμερών, την υψηλή ακρίβεια διαστάσεων με επίτευξη διαστασιολογικών και γεωμετρικών ανοχών περιορισμένων σε πολύ μικρό εύρος, την κατασκευή τεμαχίων με σύνθετη γεωμετρία, καθώς και το άρτιο αισθητικό αποτέλεσμα των τεμαχίων. Τα παραπάνω καθιστούν την χύτευση με μηχανική έγχυση μία από τις κύριες επιλογές όταν οι μηχανικοί καλούνται να επιλέξουν μία μέθοδο κατεργασίας πλαστικών.

Από την άλλη στα μειονεκτήματα τις μεθόδου περιλαμβάνεται το ότι η μέθοδος είναι οικονομικά συμφέρουσα μόνο για μαζική παραγωγή υψηλού αριθμού τεμαχίων και το υψηλό κόστος εξοπλισμού και αναλωσίμων. Πράγματι ένα από τα υψηλότερα κόστη που συνοδεύουν την λειτουργία της εν λόγω μεθόδου είναι το κόστος των καλουπιών, και αυτό διότι για την κατεργασία τους είναι απαραίτητο να εμπλακούν και άλλες μηχανουργικές μέθοδοι, όπως είναι το φρεζάρισμα σε κέντρο κατεργασίας (CNC machining). Αυτό όχι μόνο καθιστά το κόστος του εξοπλισμού ακριβό, αλλά μειώνει και την ευελιξία του εξοπλισμού καθώς σε περίπτωση λανθασμένης κατεργασίας ενός καλουπιού, θα πρέπει όλη διαδικασία να επαναληφθεί από την αρχή δαπανώντας πολύτιμο χρόνο και υπερδιπλασιάζοντας το κόστος. Η συσκευή μηχανικής έγχυσης έχει πολλές παραλλαγές αλλά η αρχή λειτουργίας που αναλύθηκε παραπάνω είναι κοινή για όλες [33] [34].

2.4.2.1.2 Χύτευση με εξώθηση (extrusion)

Η χύτευση με εξώθηση είναι μία από τις απλούστερες και φθηνότερες μεθόδους κατασκευής πλαστικών τεμαχίων. Η διάταξη της είναι αρκετά όμοια με αυτή της μηχανής έγχυσης, αλλά αρκετά απλούστερη αφού ολόκληρη η συσκευή αποτελείται απλά από την συσκευή εξώθησης και το καλούπι. Οι διατάξεις επομένως διαφοροποιούνται στο ότι παρόλο που στην μηχανή έγχυσης το λιωμένο πλαστικό συμπιέζεται μέσα στο καλούπι μέσω της παλινδρομικής κίνησης του κοχλία, στην μηχανή εξώθησης κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει. Το λιωμένο πλαστικό απλώς ωθείται μέσα στο καλούπι μέσω της περιστροφικής κίνησης του κοχλία (και σε αυτή την διάταξη το πλαστικό θερμαίνεται με τον ίδιο τρόπο όπως και στην μηχανή έγχυσης). Στην συνέχεια το εξωθούμενο προφίλ περνάει μέσα από ένα λουτρό ύδατος για την ψύξη και στερεοποίηση του και έπειτα τεμαχίζεται στο επιθυμητό μήκος (Σχήμα 2.11).



Σχήμα 2.11: Συσκευή χύτευσης με εξώθηση [36]

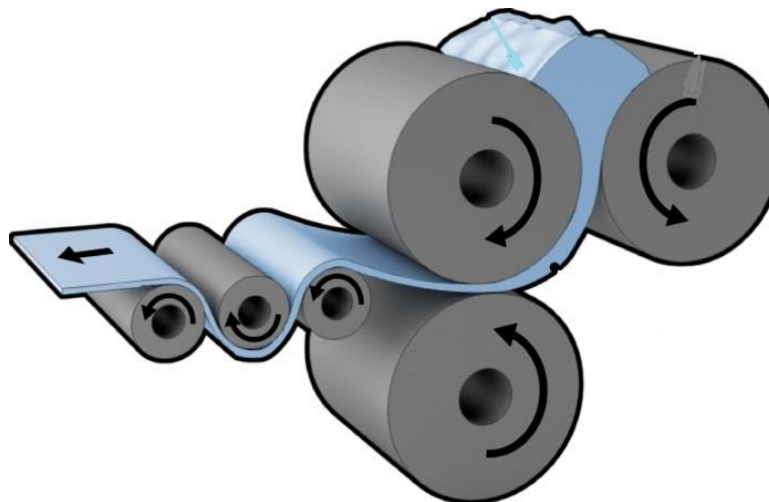


Σχήμα 2.12: Τα πλαστικά που παράγονται με εξώθηση περιορίζονται σε εξωθούμενα προφίλ απλής γεωμετρίας [37]

Η απλότητα της διάταξης όμως έχει ως αποτέλεσμα τον αναπόφευκτο περιορισμό της πολυπλοκότητας των προς κατεργασία τεμαχίων. Τα προϊόντα που μπορούν να κατασκευαστούν με αυτή την μέθοδο είναι πολύ απλά, και περιορίζονται σε εξωθούμενα προφίλ, όπως είναι τα καλαμάκια, τα καλώδια, και οι σωληνώσεις από PVC (Σχήμα 2.12). Ωστόσο πολύ σημαντικός παράγοντας ο οποίος επηρεάζει σε πολύ μεγάλο βαθμό την ποιότητα του τελικού προϊόντος είναι η ροή του λιωμένου πλαστικού μέσα στο καλούπι. Η τέλεια και ομοιόμορφη ροή ρευστού λοιπόν είναι επιτακτική και πρέπει να τηρείται στο ακέραιο για την ομαλή παραγωγή του προφίλ χωρίς ασυνέχειες, πόρους, και ανομοιογένειες στην μηχανική αντοχή του τεμαχίου. [33]

2.4.2.1.3 Εξώθηση με καλάνδρα (calendering)

Η συγκεκριμένη μεθοδολογία διαφέρει από την χύτευση με εξώθηση μονάχα στο ότι το εξωθούμενο υλικό καθώς εξέρχεται από την συσκευή του κοχλία διέρχεται μέσα από σειρά ελαστρων, για κατασκευή πλαστικού μεγάλου μήκους προκαθορισμένου πάχους και σχήματος. Το σχήμα και η ακρίβεια των διαστάσεων του εξωθούμενου πλαστικού καθορίζονται από την γεωμετρία και το διάκενο μεταξύ των ελαστρων (η μέθοδος έχει αρκετές ομοιότητες με την κατεργασία φύλλων χάλυβα με έλαση). Χαρακτηριστικό παράδειγμα προϊόντων παραγόμενα με κάλανδρα αποτελούν τα ρολά φιλμ και το πλαστικό νήμα για τρισδιάστατους εκτυπωτές [33].



Σχήμα 2.13: Σχηματική απεικόνιση παραγωγής φιλμ με κατεργασία calendaring [38]

2.4.2.1.4 Περιστροφική χύτευση (rotational molding)

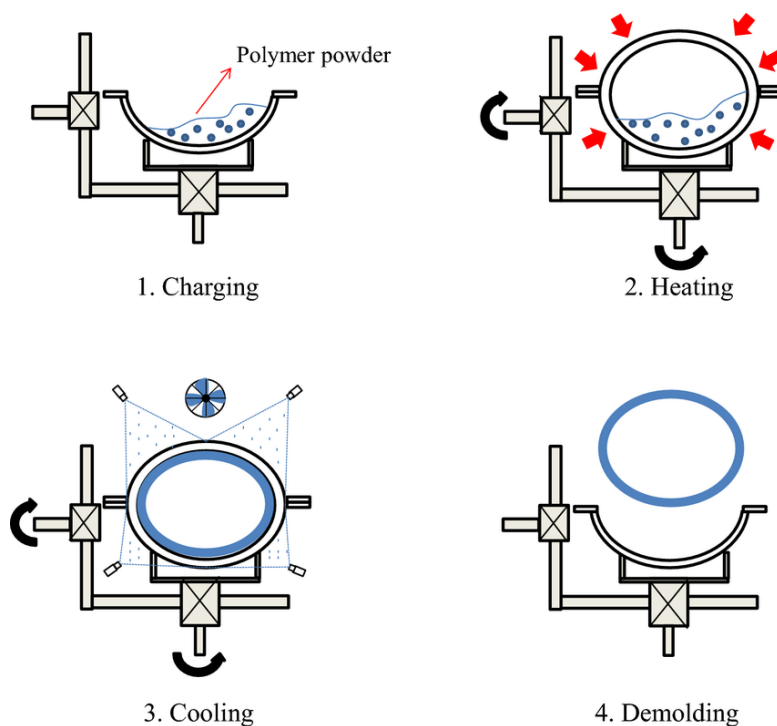
Η χύτευση με περιστροφή είναι μία αρκετά εντυπωσιακή μέθοδος, καθώς όλη η διάταξη αποτελείται απλά και μόνο από μία συσκευή περιστροφής ενός καλουπιού σε δύο άξονες. Από' κει και πέρα η φυσική αναλαμβάνει την περάτωση της διαδικασίας. Η παραγωγή με την εν λόγω μέθοδο είναι κατάλληλη για την παραγωγή τεμαχίων σε μορφή κελύφους και όχι συμπαγών εξαρτημάτων. Η κατεργασία εξαρτημάτων μερών μηχανισμών και γενικότερα οποιονδήποτε τεμαχίων χρειάζεται να αναλάβουν μηχανικά φορτία είναι αδύνατη με αυτή την διάταξη, και αυτό αποτελεί το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα εξαρτημάτων που παράγονται με περιστροφική χύτευση είναι οι πλαστικές δεξαμενές, τα μπιτόνια καυσίμου, και γενικά οποιονδήποτε άλλο κούφιο εξάρτημα (Σχήμα 2.14). Μειονέκτημα της μεθόδου, η αδυναμία μαζικής παραγωγής τεμαχίων, και αυτό διότι απαιτείται αρκετός χρόνος για την λειτουργία της μηχανής, συνήθως με εμπλεκόμενη χειρωνακτική εργασία (γέμισμα – θέση σε λειτουργία – ψύξη και στερεοποίηση προϊόντος – εκφόρτωση μηχανής).

Από την άλλη στα πλεονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγονται τα αισθητικά άρτια προϊόντα (όπως είναι τα δοχεία αποθήκευσης χωρίς εμφανή κόλληση), η απλότητα της διάταξης (όλη η μηχανή αποτελείται από την συσκευή περιστροφής του καλουπιού και μόνο), και η αποδοτική αξιοποίηση της πρώτης ύλης, αφού η ποσότητα του πλαστικού είναι εύκολο να προσδιοριστεί με ακρίβεια ελαχιστοποιώντας έτσι το πλεόνασμα υλικού (scrap). Τέλος το κυριότερο πλεονέκτημα που διαφοροποιεί την περιστροφική χύτευση από τις υπόλοιπες μεθόδους είναι ότι η κατεργασία λαμβάνει χώρα σε καθεστώς χαμηλής πίεσης, το οποίο συνεπάγεται χαμηλότερες απαιτήσεις για την μηχανουργική κατεργασία των καλουπιών, και άρα χαμηλότερο συνολικό κόστος.



Σχήμα 2.14: Προϊόντα κατεργασμένα με περιστροφική χύτευση [39]

Η λειτουργία της διάταξης έχει ως εξής (Σχήμα 2.15): Το μηχανουργικά κατασκευασμένο καλούπι της συσκευής πληρώνεται με σβόλους θερμοπλαστικού ή ρητίνη θερμοσκληραινόμενου πολυμερούς. Έπειτα η συσκευή τίθεται σε περιστροφή σε δύο κάθετους μεταξύ τους άξονες, και ταυτόχρονα το καλούπι θερμαίνεται για το λιώσιμο του πλαστικού ή την σκλήρυνση της ρητίνης. Η θέρμανση επέρχεται είτε με απευθείας θέρμανση του καλουπιού, είτε εισάγοντας ολόκληρη την συσκευή σε ειδικά διαμορφωμένο φούρνο. Η περιστροφή σε δύο άξονες εξασφαλίζει την ομοιόμορφη κατανομή λεπτής στρώσης υλικού σε ολόκληρη της επιφάνεια του καλουπιού λόγω των φυγοκεντρικών δυνάμεων που αναπτύσσονται στο εσωτερικό. Έπειτα το καλούπι ψύχεται είτε στον ατμοσφαιρικό αέρα, είτε με εξαναγκασμένη συναγωγή με την βοήθεια ανεμιστήρων, χωρίς να έχει σταματήσει η περιστροφή της συσκευής καθώς κάτι τέτοιο θα οδηγούσε σε αστοχία του καλουπώματος (warping). Τέλος μόλις το εξάρτημα στερεοποιηθεί πλήρως διακόπτεται η λειτουργία της μηχανής και εξάγεται το τεμάχιο [33].



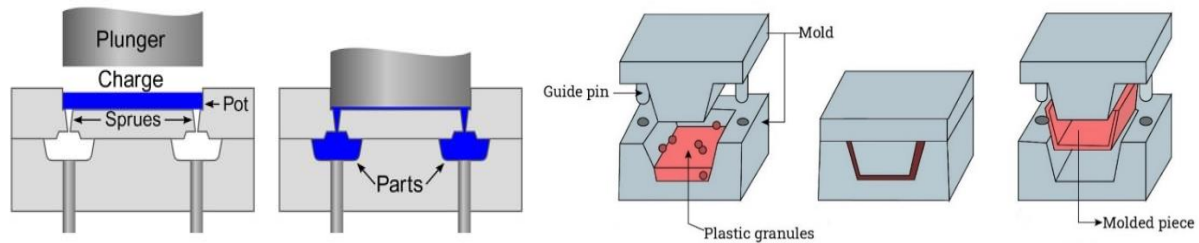
Σχήμα 2.15: Διάταξη συσκευής περιστροφικής χύτευσης [40]

2.4.2.1.5 Χύτευση με συμπίεση (compression molding)

Κατά την χύτευση με συμπίεση δεδομένη ποσότητα πρώτης ύλης πλαστικού, θερμοπλαστικού ή θερμοσκληραινόμενου, τοποθετείται σε ειδικά διαμορφωμένο καλούπι. Σε αυτό το σημείο μαζί με το πλαστικό μπορούν να τοποθετηθούν και ειδικά πρόσθετα όπως είναι ο μηλεϊνικός ανηδρίτης και ειδικές ίνες βελτίωσης της αντοχής, για κατασκευή προϊόντων υψηλής μηχανικής αντοχής όπως είναι τα κράνη και τα εξαρτήματα αμαξώματος αυτοκινήτων. Στην συνέχεια το άνω ζεύγος εδράζεται πάνω στο κύριο μέρος του καλουπιού ασκώντας ελαφριά πίεση. Ταυτόχρονα θερμαίνεται το καλούπι για το λιώσιμο του πλαστικού ή της ρητίνης, και αφού το λιωμένο πλαστικό καλύψει ολόκληρο τον χώρο του καλουπιού, στην συνέχεια ανοίγει αφού πρώτα ψυχθεί, και αφαιρείται το στερεοποιημένο πλαστικό (Σχήμα 2.17). Να σημειωθεί ότι τα θερμοσκληραινόμενα πολυμερή μπορούν να εξαχθούν από το καλούπι προτού αυτά ψυχθούν πλήρως. Και με την χύτευση με συμπίεση η κατεργασία περιορίζεται σε τεμάχια δεδομένου πάχους και σχετικά απλής γεωμετρίας, ενώ επιπλέον εμπλέκονται τα ίδια κόστη λειτουργίας με την μηχανής περιστροφικής χύτευσης [33].



Σχήμα 2.16: Καλούπι συσκευής χύτευσης με συμπίεση [41]



Σχήμα 2.17: Χύτευση με συμπίεση (αριστερά) και χύτευση με μεταφορά (δεξιά) [42] [30]

2.4.2.1.6 Χύτευση με μεταφορά (Transfer molding)

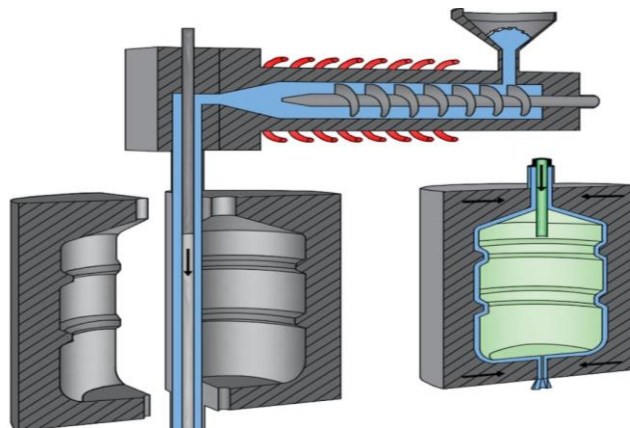
Παραλλαγή της παραπάνω μεθόδου αποτελεί η χύτευση με μεταφορά. Η αρχή λειτουργίας είναι ακριβώς η ίδια, αλλά σε αυτή την μέθοδο το προς χύτευση πλαστικό δε συμπιέζεται απευθείας μέσα στο καλούπι αλλά σε χώρο έξω από αυτό ο οποίος επικοινωνεί με το καλούπι με δίοδο μικρής διαμέτρου (Σχήμα 2.17). Έτσι καθώς η πρέσα του καλουπιού συμπιέζει το πλαστικό, αυτό ωθείται (συμπιέζεται) μέσα από την δίοδο προς το καλούπι, παίρνοντας το σχήμα του. Μέσω χύτευσης με μεταφορά μπορούν να κατασκευαστούν πιο σύνθετα και συμπαγή αντικείμενα, συμπεριλαμβανομένων μερών μηχανών και μηχανισμών, ενώ είναι η πιο συνηθισμένη μέθοδος για κατεργασία θερμοσκληραινόμενων πολυμερών [33].

2.4.2.1.7 Χύτευση με εμφύσηση (blow molding)

Κατά την παρούσα μέθοδο χύτευσης μία προφόρμα πλαστικού παράγεται είτε με χύτευση με έγχυση είτε με εξώθηση, όπως παρουσιάστηκε στα προηγούμενα κεφάλαια. Έπειτα η προφόρμα τοποθετείται μέσα σε ανάλογα διαμορφωμένο για το τεμάχιο παραγωγής καλούπι. Στην ουσία η προφόρμα είναι ένας κούφιος πλαστικός σωλήνας ο οποίος βρίσκεται σε ημίρρευστη κατάσταση. Καθώς η προφόρμα βρίσκεται μέσα στο καλούπι, εισέρχεται από το πάνω μέρος ακροφύσιο πεπιεσμένου αέρα και «φυσάει» το εσωτερικό της με αέρα πίεσης ως και 7 bar (Σχήμα 2.18). Έτσι η προφόρμα διογκώνεται και παίρνει το σχήμα του καλουπιού δημιουργώντας τεμάχιο πολύ μικρού πάχους (η διαδικασία μοιάζει με το φούσκωμα μπαλονιού).

Με εμφύσηση παράγονται αντικείμενα όμοια με αυτά που παράγει η περιστροφική χύτευση. Δηλαδή λεπτού πάχους αντικείμενα όπως μπουκάλια και δεξαμενές. Ωστόσο προτιμάται για

αντικείμενα μαζικής παραγωγής, όπως είναι τα μπουκάλια απορρυπαντικών και άλλων προϊόντων που συναντώνται στα supermarket, και μπουκάλια φαρμάκων (Σχήμα 2.20). Έτσι δεν έχει το βασικό μειονέκτημα της περιστροφικής χύτευσης που είναι ο υψηλός χρόνος παραγωγής. Πάρα ταύτα το βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι η υψηλή παραγωγή απορριπτέου πλεονάσματος υλικού (scrap) (Σχήμα 2.19) [33].



Σχήμα 2.18: Χύτευση με συνδυασμό εμφύσησης και εξώθησης [43]



Σχήμα 2.19: Προϊόν παραγόμενο με εμφύσηση. Στην φωτογραφία είναι εμφανές το σκράπ στο άνω και κάτω μέρος του μπουκαλιού [44]



Σχήμα 2.20: Προϊόντα παραγόμενα με εμφύσηση [45]

2.4.2.1.8 Θερμοδιαμόρφωση (thermoforming)



Σχήμα 2.21: Προϊόν θερμοδιαμόρφωσης [46]

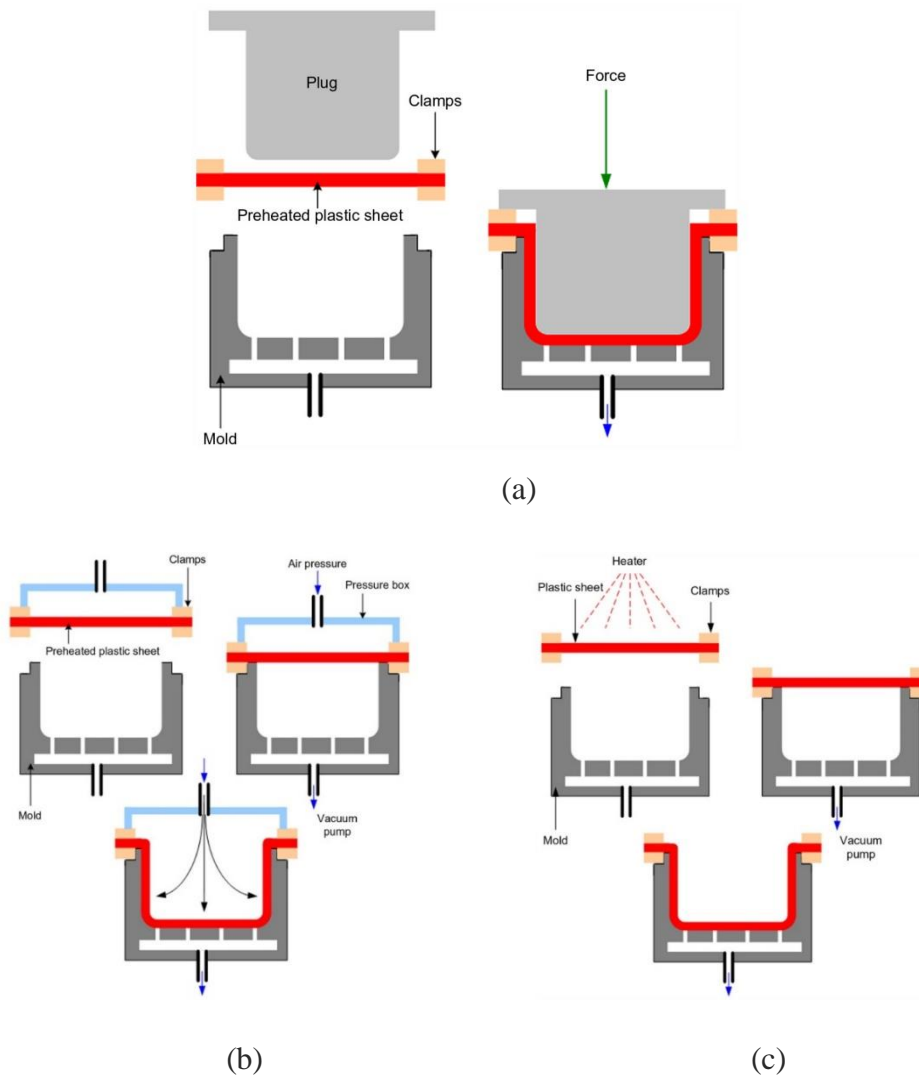
Η θερμοδιαμόρφωση μοιράζεται την ίδια φιλοσοφία με την χύτευση με συμπίεση, ως προς το ότι το προς χύτευση τεμάχιο διαμορφώνεται μέσα σε μηχανουργικά κατεργασμένο καλούπι με άσκηση εξωτερικής δύναμης. Οι διαφορές εντοπίζονται στην κατάσταση στην οποία βρίσκεται το πλαστικό πριν την χύτευση, και στον τρόπο που αυτό διαμορφώνεται στο καλούπι. Έτσι, ενώ στην

χύτευση με συμπίεση το πλαστικό τοποθετείται μέσα στο καλούπι και βρίσκεται σε μορφή κόκκων, στην θερμοδιαμόρφωση αυτό βρίσκεται σε ημίρρευστη κατάσταση έχοντας μορφή πλαστικού φύλλου, κάτι σαν πλαστελίνη, ώστε να διατηρεί ελαστικές ιδιότητες και να καθίσταται δυνατή η διαμόρφωση του (Σχήμα 2.22). Το πλαστικό φύλλο αγκιστρώνεται στα άκρα του και τοποθετείται πάνω από το καλούπι με τρόπο τέτοιο ώστε να το σκεπάζει πλήρως. Η κάλυψη του καλουπιού σκοπό έχει να το στεγανοποιεί από το εξωτερικό περιβάλλον, *άλλα* και την αποφυγή συστολής του τεμαχίου κατά την ψύξη μετά την χύτευση, ώστε η διαδικασία να προχωρήσει στο επόμενο βήμα. Έπειτα το πλαστικό φύλλο πρέπει να πάρει το σχήμα του καλουπιού και αυτό μπορεί να γίνει με του εξής τρεις τρόπους:

1. Μηχανική θερμοδιαμόρφωση: Ειδικά διαμορφωμένο έμβολο «φοράει» το πλαστικό φύλλο μέσα στο καλούπι.
2. Θερμοδιαμόρφωση κενού: Για αυτή τη διάταξη η στεγανοποίηση του καλουπιού όπως αναφέρθηκε προηγουμένως είναι ζωτικής σημασίας. Εδώ δεν ασκείται κάποια εξωτερική δύναμη στο πλαστικό φύλλο, *άλλα* δημιουργείται κενό μέσα στο καλούπι από τις βαλβίδες που βρίσκονται στο κάτω μέρος. Έτσι η έξω από το καλούπι ατμοσφαιρική πίεση αρκεί ώστε να διαμορφώσει το πλαστικό μέσα σε αυτό.
3. Πνευματική θερμοδιαμόρφωση: Εν αντιθέσει με την προηγούμενη διαδικασία εδώ δεν δημιουργείται κενό, *άλλα* ασκείται πίεση υπό μορφή πεπιεσμένου αέρα πάνω στην επιφάνεια του πλαστικού φύλλου από την έξω μεριά, ώστε αυτό να πάρει την φόρμα του καλουπιού.

Και στους τρεις παραπάνω τρόπους θερμοδιαμόρφωσης οι οποίοι απεικονίζονται στο Σχήμα 2.22, είναι απαραίτητη η αφαίρεση του περισσευόμενου υλικού (scrap) μετά το πέρας της χύτευσης από τα σημεία αγκίστρωσης του πλαστικού φύλλου πάνω στο καλούπι. Η μέθοδος αυτή έχει εκπληκτικά αποτελέσματα και είναι η πιο κατάλληλη για παραγωγή πλαστικών συσκευασιών τροφίμων και προϊόντων προς κατανάλωση (Σχήμα 2.21), καθώς μαζί με το πλαστικό μπορούν να προστεθούν και *άλλα* πρόσθετα που βοηθούν στην προστασία των τροφίμων από εξωγενείς παράγοντες όπως είναι οι ηλιακή ακτινοβολία και οι παθογόνοι μικροοργανισμοί. Στα πλεονεκτήματα της συγκαταλέγονται οι χαμηλές απαιτήσεις ενέργειας σε θέρμανση και πίεση, αφού το πλαστικό θερμαίνεται μόλις μέχρι την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (glass

transition temperature), και η ταχύτητα χύτευσης με ελάχιστα εμπλεκόμενα κόστη παραγωγής. [33]



Σχήμα 2.22: Θερμοδιαμόρφωση (a) μηχανική (b) πνευματική (c) κενού [33]

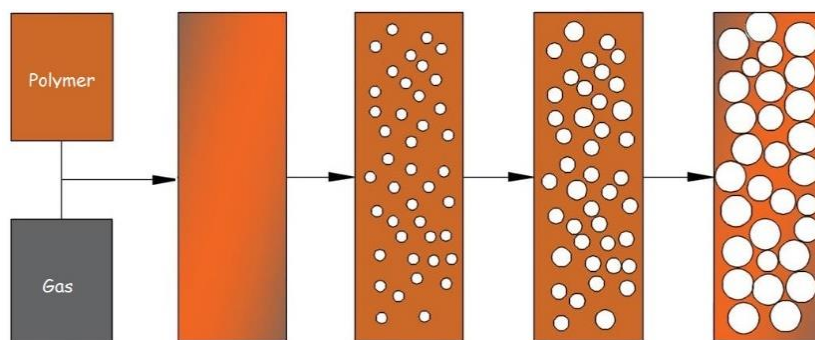
2.4.2.2 Δευτερεύουσες κατεργασίες πλαστικών

Υπάρχουν αναρίθμητες δευτερεύουσες κατηγορίες κατεργασίας πλαστικών. Παρακάτω θα αναλυθούν εν τάχει μερικές από τις πιο διαδεδομένες στον κλάδο των μηχανικών.

2.4.2.2.1 Κατεργασία πλαστικού προς αφρολέξ (Foaming)

Με τον όρο αφρολέξ εννοείται παντός τύπου αφρός ο οποίος χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές. Εκ των πραγμάτων τα αφρολέξ και οι τρόποι παραγωγής/ κατεργασίας τους αποτελούν έναν τόσο μεγάλο κλάδο ίδιο σε μέγεθος με αυτόν των πλαστικών που παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Μέσα στην ανθρώπινη καθημερινότητα συναντώνται δεκάδες εφαρμογές διαφόρων τύπων αφρών, όπως μονωτικά τοίχων, μαξιλάρια, στρώματα, καθίσματα αυτοκινήτων, μονωτικά ψυγείων, δομικά υλικά, εσωτερικά μερών αμαξώματος αυτοκινήτων, προστατευτικά συσκευασιών, σφουγγάρια για το μπάνιο, και πάρα πολλά ακόμα. Οι χρήσεις τους είναι αναρίθμητες, απλά ο άνθρωπος δεν έρχεται καθημερινά σε τόσο άμεση επαφή μαζί τους όπως στην περίπτωση των πλαστικών. Κύριο μειονέκτημα των αφρολέξ είναι η δυσκολία μεταφοράς λόγω του μεγάλου όγκου και του χαμηλού βάρους, το οποίο πολλές φορές αντιμετωπίζεται συμπιέζοντας τον αφρό για την μεταφορά.

Οι αφροί στην πλειοψηφία των περιπτώσεων παρασκευάζονται από θερμοσκληραινόμενα πολυμερή και παρόλο που υπάρχουν διάφορες μέθοδοι παραγωγής, η κυριότερη είναι η ανάμιξη αερίων μειγμάτων με ρητίνη σε κλειστό καλούπι, όπου με ανάμιξη και ψύξη του καλουπιού παράγεται ο επιθυμητός τύπος αφρού. Κατά την ανάμιξη των αερίων με την ρητίνη μέσα στην μήτρα δημιουργούνται αέρια τα οποία μη έχοντας τρόπο να δραπετεύσουν από το κλειστό καλούπι παραμένουν μέσα στο μείγμα. Έτσι αυτά τα αέρια είναι που δίνουν την χαρακτηριστική αφρώδης υφή στο τελικό προϊόν, και μέσω αυτών προσδιορίζεται το μέγεθος των πόρων, και άρα ο τύπος του αφρού (Σχήμα 2.23). Συνήθης πρακτική που χαρακτηρίζει την βιομηχανία αφρολέξ είναι η ανάμιξη με την ρητίνη διαφόρων τύπων πετροχημικών, για επίτευξη επιθυμητών ιδιοτήτων. Ένα από τα πιο συνήθη πετροχημικά αφρών είναι η πολυουρεθάνη [33].



Σχήμα 2.23: Σχηματική απεικόνιση παραγωγής αφρού από πολυμερές και αέριο μέσο [47]

2.4.2.2 Κατεργασία επίστρωσης πολυμερών (Coating)

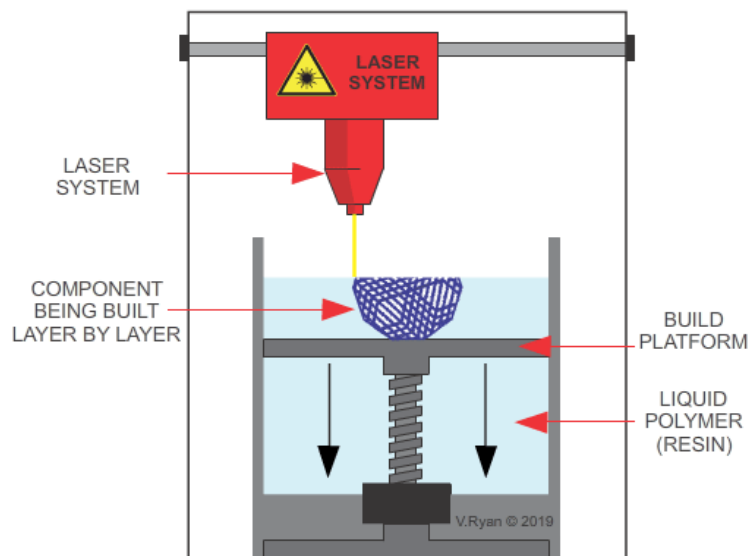
Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν όλων των ειδών οι επιστρώσεις από πολυμερή και ελαστομερή, οι οποίες μπορεί να είναι τόσο θερμοπλαστικά, όσο και θερμοσκληραινόμενα. Σκοπός μιας επίστρωσης είναι να προσδώσει κάποιες επιθυμητές ιδιότητες στην εκάστοτε επιφάνεια εφαρμόζοντας μία λεπτή στρώση που δεν ξεπερνάει τα μερικά δέκατα του χιλιοστού (μέγιστο πάχος περίπου 0,5mm). Αυτά μπορεί να είναι μογιές, διαλυτικά, ή ειδικές επιστρώσεις αύξησης της αντοχής επιφανειών και προστασίας από διαβρωτικές συνθήκες. Υπάρχουν πολλές διατάξεις εφαρμογής επιστρώσεων για βιομηχανικές εφαρμογές ενώ αυτές μεταξύ τους διαφέρουν σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Στην μία κατηγορία ανήκουν οι διατάξεις εφαρμογής επίστρωσης σε μεγάλα συμπαγή αντικείμενα, μέθοδος η οποία μοιάζει πολύ με αεροβαφή. Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι εφαρμογές επίστρωσης σε επιφάνειες πλαστικών μικρού πάχους. Οι διατάξεις αυτές πολλές φορές συνδυάζονται με εξώθηση με κάλανδρα κατά την οποία όπως εξωθείται το πλαστικό από την μηχανή, περνάει μέσα από λουτρό με πολυμερές το οποίο εφαρμόζει μικρή στρώση [33].

2.4.2.3 Ταχεία Προτυποποίηση (Rapid Prototyping)

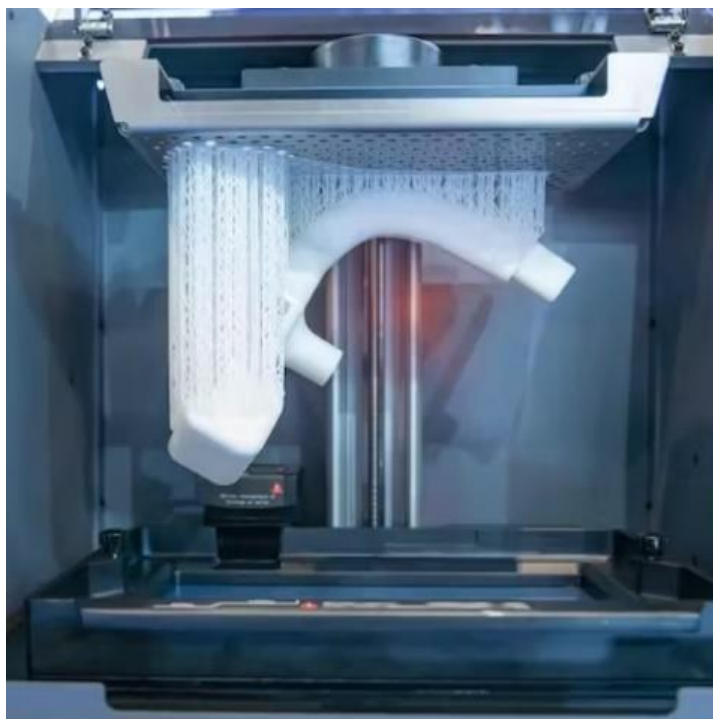
Η ταχεία προτυποποίηση είναι ένας γενικός όρος ο οποίος περιλαμβάνει όλους τους τρόπους παραγωγής πλαστικών που δεν γίνονται με βιομηχανικές-συμβατικές μεθόδους. Παρ' όλα αυτά ο ποιο διαδεδομένος είναι η τρισδιάστατη εκτύπωση (3D printing). Αν και η τρισδιάστατη εκτύπωση είναι μία διαδικασία η οποία είναι γνωστή για πολλές δεκαετίες, μόλις τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει να χρησιμοποιείται ευρέως. Αυτό διότι η φιλοσοφία της μαζικής προτυποποίησης είναι η παραγωγή μίας παρτίδας τεμαχίων για δοκιμή και μόνο. Με αυτό τον τρόπο οι μηχανικοί είναι σε θέση να γνωρίζουν εάν το σχεδιασμένο προϊόν μπορεί να ανταπεξέλθει στις συνθήκες για τις οποίες προορίζεται, αξιοποιώντας μία μέθοδο χαμηλού κόστους. Έτσι οποιαδήποτε διόρθωση ή βελτίωση στο προϊόν μπορεί να γίνει εύκολα χωρίς να έχουν δαπανηθεί πολύτιμοι παραγωγικοί πόροι (όπως η κατεργασία καλουπιών). Αυτή η διαδικασία φυσικά μπορεί να επαναληφθεί κατά το δοκούν, πραγματοποιώντας όσες αλλαγές και βελτιώσεις χρειάζεται, και μόνο όταν το προϊόν ανταποκρίνεται στον επιδιωκόμενο στόχο μπορεί να ξεκινήσει η μαζική παραγωγή με μία από τις συμβατικές μεθόδους κατεργασίας πλαστικών. Αυτό ισχύει ακόμα και σήμερα για την ραγδαία προτυποποίηση, άλλα με την πρόοδο που έχει σημειώσει η τεχνολογία των τρισδιάστατων εκτυπωτών τα τελευταία χρόνια, έχει βρει πολλά πεδία εφαρμογής στην οδοντοτεχνική, την ιατρική, και σε άλλους συναφείς κλάδους [33].

Η τρισδιάστατη εκτύπωση χωρίζεται σε δύο κύριες κατηγορίες. Η πρώτη είναι η στερεολιθογραφία (SLA – Stereolithography) κατά την οποία δέσμη laser έρχεται σε επαφή με ρητίνη πάνω σε μία γυάλινη πλάκα όπου η ρητίνη πολυμερίζεται. Έτσι δημιουργείται το πλαστικό στρώση-στρώση (Σχήμα 2.24 & Σχήμα 2.25). Η άλλη είναι η μοντελοποίηση συντηγμένης εναπόθεσης (FDM – Fused Deposition Modeling) κατά την οποία νήμα πλαστικού το οποίο έχει παραχθεί με την μέθοδο εξώθησης με καλάνδρα τήκεται μέσω αντίστασης και εναποτίθεται στρώση – στρώση πάνω σε επιφάνεια (Σχήμα 2.26).

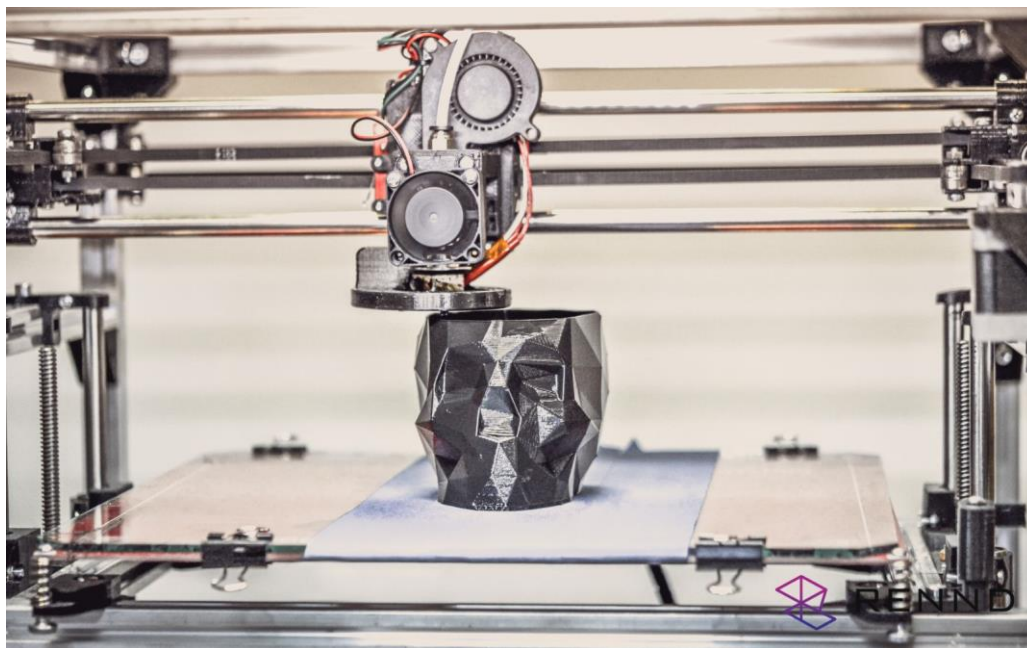
Η παραγωγή με τρισδιάστατη εκτύπωση και στις δύο περιπτώσεις γίνεται με κλιμακωτή απόθεση της μίας στρώσης πλαστικού πάνω στην άλλη, με όποια μειονεκτήματα μπορεί αυτό να συνεπάγεται, όπως είναι οι ορατές ασυνέχειες στο προφίλ του τεμαχίου (πχ οι επιφάνειες είναι τραχιές και όχι λείες – Σχήμα 2.27). Εντούτοις με την στερεολιθογραφία είναι δυνατή η παραγωγή τεμαχίων πολύ μικρού πάχους στρώσης, ακόμα και της τάξεως του 0.01mm. Κάτι τέτοιο δεν είναι δυνατό να επιτευχθεί με την μοντελοποίηση συντηγμένης εναπόθεσης (ελάχιστο πάχος στρώσης περίπου 0.1mm). Για τον λόγο αυτό η στερεολιθογραφία έχει βρει πολλά πεδία εφαρμογής στην ιατρική, όπως είναι παραγωγή τεχνητών οδοντοστοιχιών άλλα ακόμα και τεχνητών μελών. Η μοντελοποίηση συντηγμένης εναπόθεσης χρησιμοποιείται για παραγωγή εξαρτημάτων τα οποία υπόκεινται σε μέτρια μηχανική καταπόνηση και λοιπά εξαρτήματα και σκεύη σπιτιού.



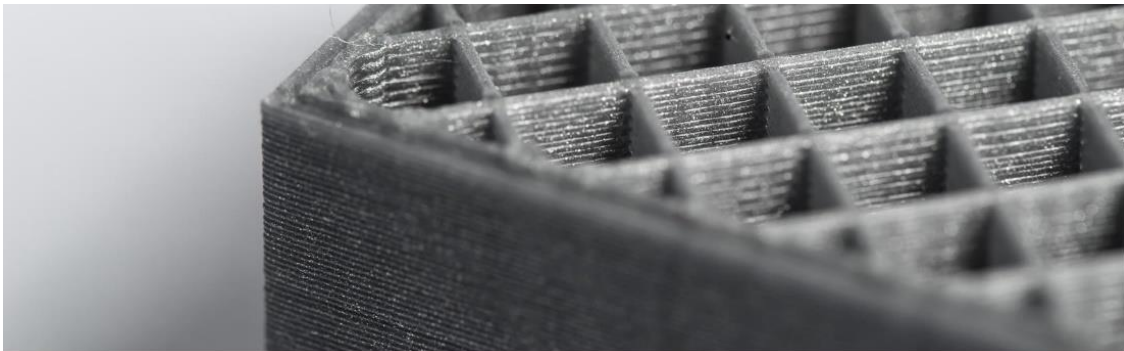
Σχήμα 2.24: Διάταξη στερεολιθογραφίας [48]



Σχήμα 2.25: Τρισδιάστατο αντικείμενο εκτυπωμένο με στερεολιθογραφία [49]



Σχήμα 2.26: Τρισδιάστατη εκτύπωση με την μέθοδο FDM [50]



Σχήμα 2.27: Οι ορατές στρώσεις υλικού αποτελούν το μεγαλύτερο μειονέκτημα των FDM εκτυπωτών [51]

2.5 Πως παράγονται τα πετροχημικά

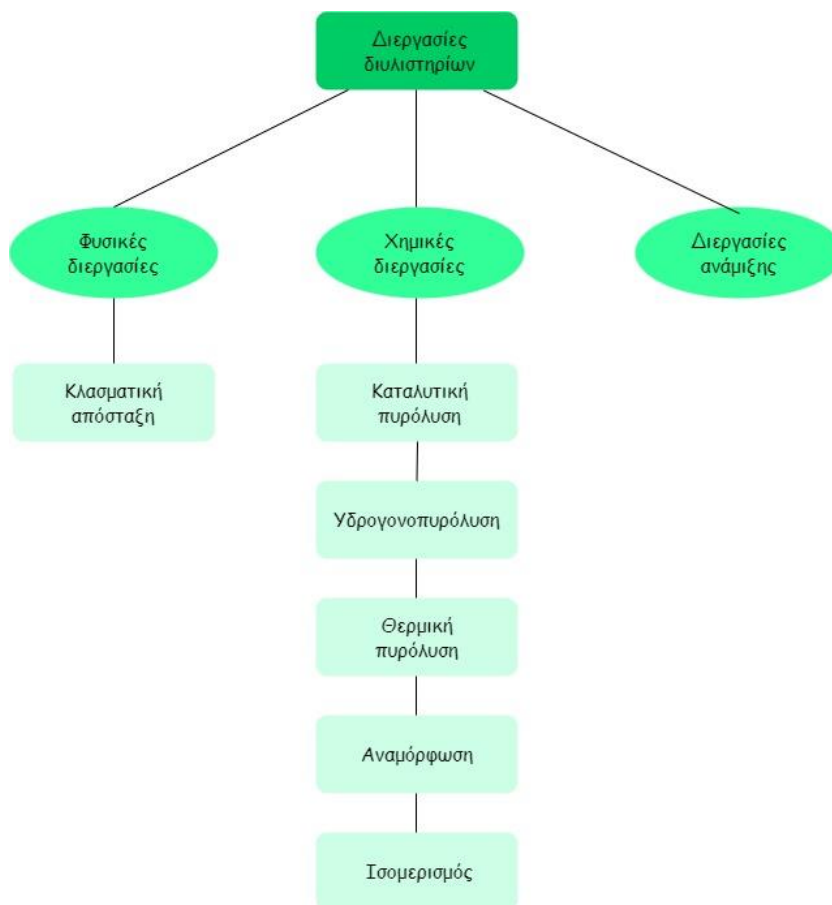
2.5.1 Εισαγωγή στην βιομηχανία δύλισης

Ως γνωστόν οι διυλιστηριακές μονάδες ανά τον κόσμο αποτελούν χημικές βιομηχανίες οι οποίες μέσω διαφόρων διεργασιών μετατρέπουν και ανασυνθέτουν την χημική δομή των υδρογονανθράκων των οποίων επεξεργάζονται. Το αργό πετρέλαιο, το οποίο είναι η πρώτη ύλη των διυλιστηρίων, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί όπως είναι στις ανθρώπινες δραστηριότητες. Για αυτό διεργάζεται στις επιμέρους μονάδες των διυλιστηρίων προς παραγωγή επιθυμητών προϊόντων τα οποία ικανοποιούν διαφορετικές ανάγκες [52].

Πιο συγκεκριμένα οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα χωρίζονται στις εξής τρεις κατηγορίες:

- Φυσικές διεργασίες
- Χημικές διεργασίες
- Διεργασίες ανάμιξης

Αυτές με την σειρά τους χωρίζονται σε επιμέρους υποομάδες οι οποίες φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 2.28: Διεργασίες διυλιστηρίων

Έπειτα από περίπου ενάμιση αιώνα συνεχούς εξέλιξης, οι τεχνολογίες επεξεργασίας αργού πετρελαίου στα διυλιστήρια βελτιώνονταν και βελτιστοποιούνταν συνεχώς, στοχεύοντας στην παραγωγή προϊόντων μεγαλύτερης αξίας, και ταυτόχρονα ελαχιστοποιώντας το υπόλειμμα της παραγωγής, μέσω αύξησης της πολυπλοκότητας, και όχι της δυναμικότητας των μονάδων. Χάρη στην ανάπτυξη καινοτόμων τεχνολογιών, όπως είναι η Καταλυτική Πυρόλυση Ρευστοστερεάς Κλίνης (Fluid Catalytic Cracking - FCC) και η Υδρογονοπυρόλυση (Hydrocracking), κατέστη δυνατή η εξισορρόπηση μεταξύ βαρέος πλεονάσματος (μαζούτ) και της αυξημένης ζήτησης για καύσιμα μεταφορών. Με αυτό τον τρόπο αξιοποιήθηκε ένα κλάσμα το οποίο δεν είχε μεγάλη αξία, αυξάνοντας την κερδοφορία των διυλιστηρίων και την ωφέλιμη ποσότητα προϊόντος ανά βαρέλι πετρελαίου.

Πλέον με τις αλλαγές που συντελούνται σε παγκόσμιο επίπεδο και τις πιέσεις που ασκούν η κλιματική αλλαγή και η διεθνώς εφαρμόσιμη πολιτική της μακροπρόθεσμα βιώσιμης ανάπτυξης,

η εύρεση παρόμοιων καινοτομιών κρίνεται επιτακτική. Όπως αναλύθηκε στο πρώτο κεφάλαιο, η αγορά δείχνει να στρέφεται αργά μεν, πλην δε αυξανόμενα, μακριά από τα καύσιμα μεταφορών, συμπεράσμα στο οποίο συνηγορούν οι μελέτες όλων των παγκοσμίως αναγνωρισμένων αρμόδιων φορέων. Έτσι, όπως η μονάδα FCC έφερε επανάσταση στην παραγωγή καυσίμων, η βιομηχανία διύλισης θα πρέπει έπειτα από πολλά χρόνια πορείας στην πεπατημένη να μετασχηματίσει τις χημικές διεργασίες, και να ανταποκριθεί στα νέα δεδομένα της εποχής με νέες τεχνολογίες και στόχο μεγιστοποίησης της παραγωγής πετροχημικών.

Το πώς μπορεί αυτό να επιτευχθεί, άλλα και ποιες είναι οι αναδυόμενες τεχνολογίες στην παραγωγή πετροχημικών θα παρουσιασθεί στο Κεφάλαιο 3. Παρακάτω θα αναλυθούν οι υπάρχουσες τεχνολογίες και μέθοδοι παραγωγής πετροχημικών μέσα στα διυλιστήρια, και επιπρόσθετα θα παρουσιασθεί πως λαμβάνει χώρα η διεργασία πολυμερισμού, καθώς αποτελεί την κυριότερη διεργασία πετροχημικών προς πλαστικά.

2.5.2 Παραγωγή πετροχημικών στο διυλιστήριο

Έως τώρα η παραγωγή πετροχημικών μέσα στο διυλιστήριο δεν ξεπερνούσε το 10% της μεταποιημένης πρώτης ύλης. Όπως παρουσιάστηκε στα Κεφάλαια 2.3.1 και 2.3.2 οι ολεφίνες και οι αρωματικές ενώσεις, μαζί με τις τρεις υποκατηγορίες που έχει η κάθε μία (αιθυλένιο, προπυλένιο, βουτυλένιο και βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλιο) αποτελούν τις κύριες πρώτες ύλες πετροχημικών προϊόντων. Μέσα στο σύνθετο δίκτυο που απαρτίζουν οι μονάδες ενός διυλιστηρίου, λαμβάνουν χώρα οι απαραίτητες ανά περίπτωση χημικές διεργασίες, από τις οποίες κάποιες μεταποιούν το αργό πετρέλαιο προς πετροχημικές πρώτες ύλες. Από αυτές τις μονάδες κάποιες σκοπό έχουν την καθαυτή παραγωγή πετροχημικών, όπως είναι η Ατμοπυρόλυση, ενώ άλλες στοχεύουν σε παραγωγή διαφορετικών προϊόντων και τα πετροχημικά λαμβάνονται ως παραπροϊόντα, όπως είναι η μονάδα FCC. Αυτού του τύπου μονάδες που συναντώνται σε ένα τυπικό διυλιστήριο είναι οι ακόλουθες, οι κυριότερες εκ των οποίων θα αναλυθούν στα επόμενα κεφάλαια.

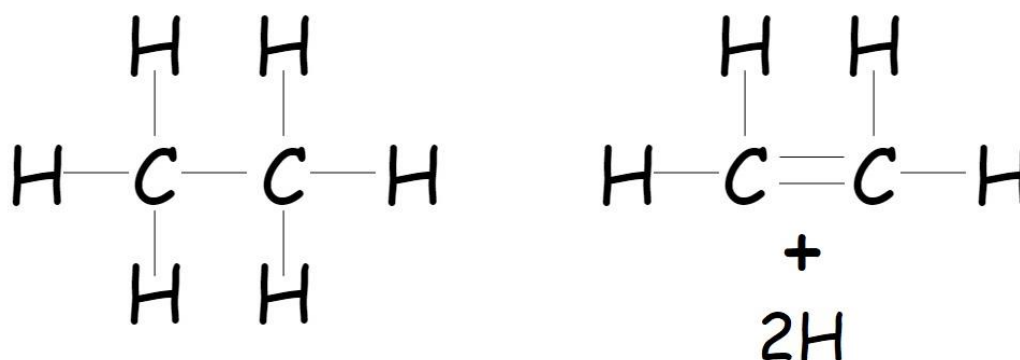
- Αμοπυρόλυση Νάφθας (Steam Cracker)
- Καταλυτική Πυρόλυση Ρευστοστερεάς Κλίνης (Fluidized Catalytic Cracker - FCC)
- Καταλυτική Αναμόρφωση Νάφθας με συνεχή αναγέννηση καταλύτη (Naphtha Catalytic Reformer – Continuous Catalyst Regeneration)
- Alkanes Aromatization

- Αφυδρογόνωση Παραφινών (Paraffin Dehydrogenation)
- Μεθανόλη προς Ολεφίνες (Methanol to Olefin Conversion)

2.5.2.1 Παραγωγή πετροχημικών στην μονάδα Ατμοπυρόλυσης Νάφθας (Steam Cracker)

Η μονάδα Ατμοπυρόλυσης Νάφθας είναι η μοναδική από τις τρεις που θα συζητηθούν σε αυτό το κεφάλαιο, στην οποία τα πετροχημικά είναι το επιδιωκόμενο προϊόν παραγωγής και όχι απλά τα παραπροϊόντα της αντίδρασης (σε αντίθεση με την μονάδα FCC και CCR). Ως εκ τούτου δεν συναντάται σε όλα τα διυλιστήρια, παρά μόνο σε όσα τα πετροχημικά αποτελούν κομμάτι των δραστηριοτήτων τους. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων σκοπός της μονάδας είναι η παραγωγή πετροχημικών που ανήκουν στην οικογένεια των ολεφινών, και ιδίως αιθυλενίου, το οποίο όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο αποτελεί το σπουδαιότερο και πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο πετροχημικό.

Στην εν λόγω διεργασία πυρόλυσης λαμβάνουν χώρα τόσο αντιδράσεις διάσπασης μορίων με μεγάλη ανθρακική αλυσίδα προς άλλα μικρότερα και χρησιμότερα, όσο και αναδόμησης μορίων υδρογονανθράκων (πχ αιθάνιο προς αιθυλένιο – Σχήμα 2.29). Η τροφοδοσία της μονάδας μπορεί να ποικίλει από ελαφρούς υδρογονάνθρακες (NGLs και LPG), έως νάφθα, άλλα ακόμα και βαρύ gasoil. Στις περιπτώσεις που η τροφοδοσία αποτελείται από βαρύτερα κλάσματα τα παραγόμενα προϊόντα είναι μεγάλα σε αριθμό, και μπορεί να είναι κορεσμένοι και ακόρεστοι υδρογονάνθρακες, άλλα ακόμα και αρωματικές ενώσεις. Καθώς ο κύριος στόχος της μονάδας είναι η μετατροπή κορεσμένων υδρογονανθράκων σε ακόρεστους (αλκάνια σε αλκένια), υδρογόνο δεσμεύεται ως παραπροϊόν και τροφοδοτείτε στο κύκλωμα υδρογόνου του διυλιστηρίου για την συμμετοχή του στις εκάστοτε υδρογονοκατεργασίες (Σχήμα 2.29). Όπως γίνεται εύκολα κατανοητό, καθώς το επιδιωκόμενο προϊόν είναι οι ολεφίνες όσο ελαφρύτερη είναι η τροφοδοσία, τόσο μεγαλύτερο θα είναι το ποσοστό των παραγόμενων ολεφινών, κάτι που καθιστά το Φυσικό Αέριο την πλέον κατάλληλη τροφοδοσία της μονάδας. Ωστόσο μέσα σε ένα τυπικό διυλιστήριο αργού πετρελαίου, η πιο συνηθισμένη τροφοδοσία της μονάδας ατμοπυρόλυσης είναι η νάφθα [28] [30].



Σχήμα 2.29: Μετατροπή μορίου αιθανίου προς αιθυλένιο με πλεόνασμα υδρογόνου

Η αντίδραση καθαυτή δεν λαμβάνει χώρα παρουσία καταλύτη άλλα υπό καθεστώς υψηλής θερμοκρασίας (πάνω από 800°C) και χαμηλής πίεσης (2-4bar). Κατά την πυρόλυση η τροφοδοσία θερμαίνεται σε αυλωτό φούρνο σε πολύ υψηλή θερμοκρασία για πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, απουσία οξυγόνου. Πριν την είσοδο της τροφοδοσίας στον φούρνο αυτή αναμιγνύεται με ατμό, για αυτό και η ονομασία της μονάδας. Ο ατμός αποτελεί μία επιπλέον πηγή θερμότητας ικανή να διατηρήσει της θερμοκρασία της τροφοδοσίας σταθερή στα επιθυμητά επίπεδα καθ' όλη την διάρκεια της αντίδρασης, ευνοώντας τον σχηματισμό ολεφινών. Επιπρόσθετα ο ατμός εμποδίζει ως ένα βαθμό την απόθεση άνθρακα στα τοιχώματα των αυλών, διατηρώντας σταθερή με αυτό τον τρόπο την αποδοτικότητα της μονάδας [53]. Ειδικά η απόθεση άνθρακα στους αυλούς είναι κάτι που πρέπει να παρακολουθείται στενά καθώς μεγάλες επιστρώσεις στα τοιχώματα δυσχεραίνουν την μετάδοση θερμότητας με μεταφορά (conduction) μέσω του κράματος των αυλών, και κατά συνέπεια την ίδια την πυρόλυση. Για αυτό και ανά τακτά χρονικά διαστήματα (μερικούς μήνες) πραγματοποιούνται ειδικό καθαρισμοί των αυλών του φούρνου με εισροή ατμού, και αραιότερα η μονάδα βγαίνει εκτός λειτουργίας για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για τον ολοκληρωμένο καθαρισμό της.

Το γεγονός ότι η πυρόλυση πραγματοποιείται σε τόσο υψηλή θερμοκρασία, έχει ως αποτέλεσμα μετά την έξοδο της τροφοδοσίας από τον φούρνο η αντίδραση να συνεχίζεται, με αποτέλεσμα τον κίνδυνο της περεταίρω διάσπασης των αλυσίδων υδρογονανθράκων προς μεθάνιο (CH₄) (το απλούστερο μόριο υδρογονανθράκων), ή ακόμα και της ολοκληρωτικής διάσπασης των δεσμών Άνθρακα (C) – Υδρογόνου (H). Για τον λόγο αυτό και για την αποφυγή αυτού του καταστροφικού

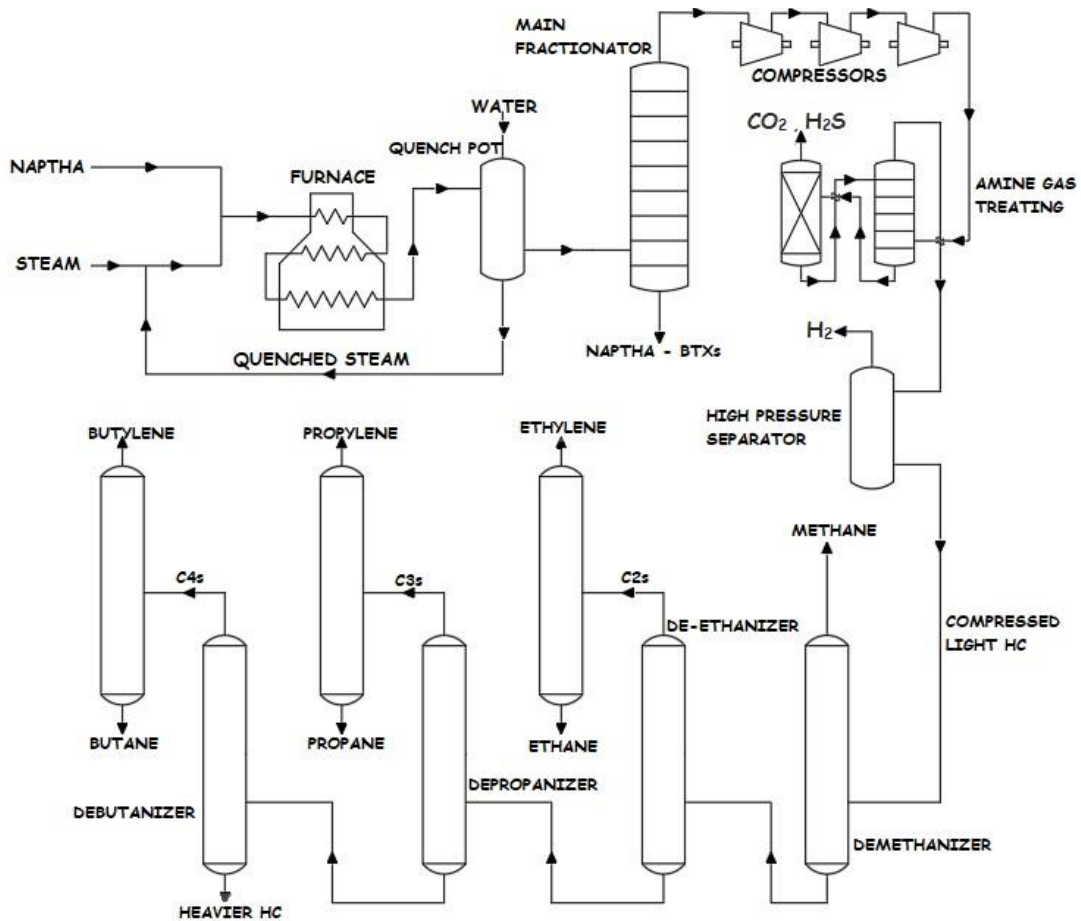
φαινομένου, η διαδικασία πραγματοποιείται ταχύτατα, και η τροφοδοσία κατά την έξοδο από τον φούρνο εισέρχεται σε ειδική διάταξη όπου έρχεται σε επαφή με ατμό ή λουτρό ελαίου για την ακαριαία πτώση της θερμοκρασίας της και τον τερματισμό της αντίδρασης [30].

Όπως συμβαίνει στις περισσότερες μονάδες του διωλιστήριού τις διατάξεις αντίδρασης, ακολουθούν οι διατάξεις διαχωρισμού των παραγόμενων προϊόντων. Στην περίπτωση της Ατμοπυρόλυσης Νάφθας, λόγω του μεγάλου αριθμού παραγόμενων προϊόντων, οι διατάξεις εξοπλισμού μπορεί να καταλαμβάνουν μεγάλη έκταση η οποία πολλές φορές φτάνει σε έκταση το ίδιο το διωλιστήριο (ειδικά δε όταν η τροφοδοσία της μονάδας είναι gasoil, όπου κατά συνέπεια τα απολήψιμα προϊόντα είναι ακόμα περισσότερα). Στην Ατμοπυρόλυση Νάφθας οι διατάξεις αυτές αποτελούνται από διατάξεις διαχωρισμού των μορίων των υδρογονανθράκων διαφορετικού αριθμού άνθρακα μεταξύ τους (αποβουτανιωτές, αποαιθανιωτές κτλ), από μονάδες διαχωρισμού των κορεσμένων από τους ακόρεστους υδρογονάνθρακες (πχ προπυλένιο από προπάνιο), και από κάποια επιπλέον στοιχεία εξοπλισμού (συμπιεστές, μονάδα δέσμευσης υδρογόνου κτλ). Λόγω της πολύ χαμηλής θερμοκρασίας συμπύκνωσης που έχουν οι παραγόμενοι υδρογονάνθρακες, είναι αναγκαία πριν την είσοδο τους στο τμήμα διαχωρισμού η συμπίεση τους σε πολύ υψηλή πίεση μέσω σειράς ισχυρών συμπιεστών, ή η ψύξη τους σε χαμηλές θερμοκρασίες μέσω ειδικών κρυογονικών ψυκτικών διατάξεων, για την διατήρηση των προϊόντων στην υγρή φάση [53].

Η μονάδα αποτελεί μία από τις πολυπλοκότερες και συνθετότερες, αν όχι την πιο σύνθετη που συναντάται σε ένα διωλιστήριο. Κύριο χαρακτηριστικό της είναι η ελάχιστη ευελιξία ως προς τα προϊόντα εκροής. Δηλαδή τα προϊόντα τα οποία θα παράγονται από την συγκεκριμένη μονάδα καθορίζονται κατά κύριο λόγο κατά την φάση σχεδίασης, με ελάχιστο περιθώριο προσαρμογής αφότου η μονάδα τεθεί σε λειτουργία, καθώς διαφορετική από την προβλεπόμενη τροφοδοσία έχει ως αποτέλεσμα την λήψη διαφορετικών προϊόντων. Επιπλέον ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται στον τρόπο που πυρολύεται η τροφοδοσία, όπως είναι η μεγιστοποίηση της αναδόμησης του αιθανίου προς αιθυλένιο, και η ελαχιστοποίηση της διάσπασης προς δύο άτομα μεθανίου. Για τον λόγο αυτό, αλλά και για την αποφυγή ολοκληρωτικής διάσπασης των μορίων, η τροφοδοσία ρέει μέσα στους αυλούς με πολύ μεγάλη ταχύτητα, και ο χρόνος αντίδρασης είναι μερικά δέκατα του δευτερολέπτου (0,1-1sec, σε ειδικές διατάξεις τελευταίας τεχνολογίας ο χρόνος μπορεί να προσεγγίσει και τα 0,05sec). Κάποιοι από τους παράγοντες που επηρεάζουν τα παραπάνω είναι [30]:

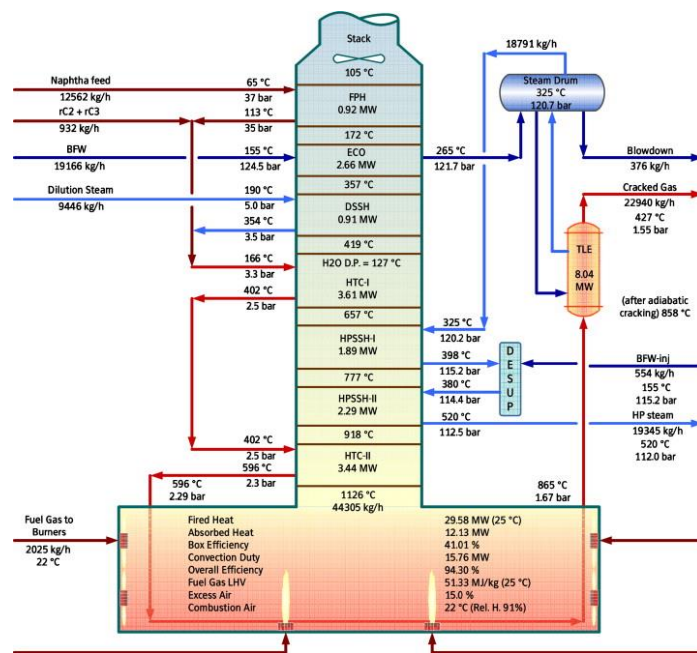
- Ο τύπος της τροφοδοσίας
- Η θερμοκρασία της αντίδρασης (πυρόλυσης)
- Ο χρόνος της αντίδρασης (από την εισαγωγή στο φούρνο – έως την πτώση της θερμοκρασίας)
- Η αναλογία ατμού/ τροφοδοσίας.

Βασική διεργασία μονάδας Ατμοπυρόλυσης νάφθας:



Σχήμα 2.30: Σχηματική απεικόνιση μονάδας Ατμοπυρόλυσης Νάφθας

Η διαδικασία (Σχήμα 2.30) ξεκινάει με την είσοδο της αναμεμιγμένης τροφοδοσίας με ατμό στους αυλούς του κλίβανου. Όπως και στις υπόλοιπες μονάδες ο κλίβανος χωρίζεται σε δύο μέρη, στην ζώνη μετάδοσης θερμότητας με συναγωγή (convection zone), στην οποία οι αυλοί βρίσκονται περιμετρικά πάνω από τον χώρο καύσης (στην έξοδο των καυσαερίων), και στην ζώνη μετάδοσης θερμότητας με ακτινοβολία (radiation zone) όπου οι αυλοί βρίσκονται περιμετρικά γύρω από τον χώρο καύσης. Η τροφοδοσία αρχικά εισέρχεται στην ζώνη συναγωγής, όπου η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη, οδηγούμενη προς την ζώνη ακτινοβολίας όπου συναντάται η υψηλότερη θερμοκρασία στον φούρνο (Σχήμα 2.31) [28].



Σχήμα 2.31: Φούρνος μονάδας Ατμοπυρόλυσης Νάφθας [54]

Η διέλευση της τροφοδοσίας από τους αυλούς του φούρνου γίνεται με εξαιρετικά μεγάλη ταχύτητα (σε κάποιους φούρνους μπορεί να φτάσει κα τα 343m/s, όσο δηλαδή και η ταχύτητα του ήχου), και καθώς εξέρχεται οδηγείται κατευθείαν στον εξοπλισμό τερματισμού της αντίδρασης (Quench Pot). Εκεί η τροφοδοσία, τώρα ως μίγμα διασπασμένων και αναδομημένων υδρογονανθράκων μαζί με υδρογόνο, έρχεται σε επαφή με ατμό ή έλαιο για της ακαριαία πτώση της θερμοκρασίας της και τον τερματισμό της αντίδρασης [28].

Έπειτα τα προϊόντα περνούν στο τμήμα διαχωρισμού προϊόντων της μονάδας, και πρώτα εισέρχονται στον κύριο κλασματωτή (Main Fractionator). Στην ουσία πρόκειται για μία στήλη κλασμάτωσης, όπου οι βαρύτεροι υδρογονάνθρακες, όπως οι αρωματικές ενώσεις, εξέρχονται από τον πάτο της στήλης. Τα ελαφρύτερα της νάφθας μόρια οδηγούνται σε σετ συμπιεστών, ή ψυκτικών διατάξεων, όπου πραγματοποιείται η συμπύκνωση τους μέσω αύξησης της πίεσης ή μείωσης της θερμοκρασίας τους. Τα προϊόντα στην συνέχεια οδηγούνται στο τμήμα έκπλυσης με αμίνη (Amine Gas Treating) για την δέσμευση ακαθαρσιών όπως υδρόθειο (H_2S) και CO_2 , και στην συνέχεια στον διαχωριστή υψηλής πίεσης για την δέσμευση του υδρογόνου. Τέλος τα προϊόντα διαχωρίζονται από το ελαφρύτερο προς το βαρύτερο στις εξής μονάδες (Σχήμα 2.30) [28]:

- Απομεθανιωτής (Demethanizer): Διαχωρισμός μεθανίου από τα βαρύτερα κλάσματα.
- Αποαιθανιωτής (De-ethanizer): Διαχωρισμός μίγματος αιθανίου-αιθυλενίου από τα βαρύτερα κλάσματα. Το μίγμα έπειτα οδηγείται σε δοχείο διαχωρισμού για την δέσμευση του αιθανίου και του αιθυλενίου.
- Αποπροπανιωτή (Depropanizer): Διαχωρισμός μίγματος προπανίου-προπυλενίου από τα βαρύτερα κλάσματα. Το μίγμα έπειτα οδηγείται σε δοχείο διαχωρισμού για την δέσμευση του προπανίου και του προπυλενίου.
- Αποβουτανιωτή (Debutanizer): Διαχωρισμός μίγματος βουτανίου-βουτυλενίου από την εναπομένουσα νάφθα, η οποία συνήθως χρησιμοποιείται ως προϊόν ανάμιξης για βενζίνες. Το μίγμα έπειτα οδηγείται σε δοχείο διαχωρισμού για την δέσμευση του βουτανίου και του βουτυλενίου.



Σχήμα 2.32: Τμήματα εξοπλισμού μονάδας Αναμόρφωσης Νάφθας [55]

2.5.2.2 Παραγωγή πετροχημικών στην μονάδα Καταλυτικής Πυρόλυσης Ρευστοστερεάς Κλίνης (Fluidized Catalytic Cracker - FCC)

Η μονάδα Καταλυτικής Πυρόλυσης Ρευστοστερεάς Κλίνης έχει ως κύριο στόχο την διάσπαση προϊόντων με μεγάλη ανθρακική αλυσίδα σε μικρότερα μόρια. Κατά συνέπεια η τροφοδοσία της μονάδας είναι το υπόλειμμα της ατμοσφαιρικής απόσταξης (atmospheric residue), προϊόν απόσταξης από την στήλη κενού (vacuum gasoil - VGO), ενώ κάποιες φορές επεξεργάζεται και προϊόν από την μονάδα θερμικής πυρόλυσης. Σε αντίθεση με την μονάδα υδρογονοπυρόλυσης, η οποία έχει κύριο στόχο την παραγωγή μέσω αποσταγμάτων και diesel, η μονάδα FCC στοχεύει κατά κύριο λόγο στην παραγωγή βενζινών υψηλού αριθμού οκτανίων, και προϊόντων της πετροχημικής βιομηχανίας (ολεφίνες) [56].

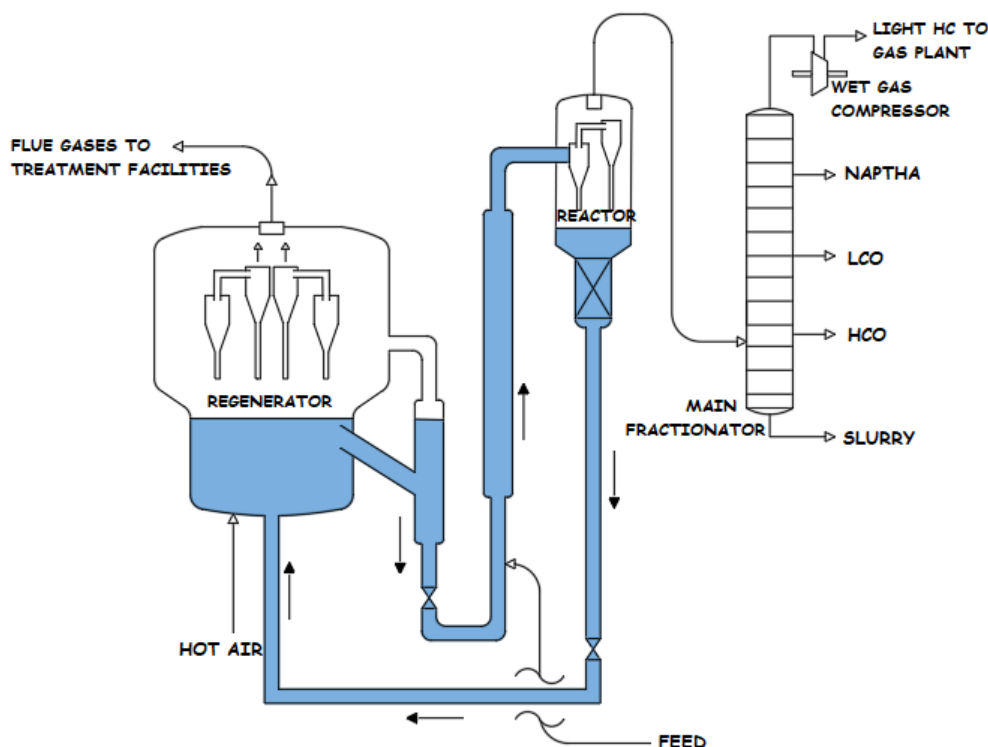
Η μετατροπή λαμβάνει χώρα υπό καθεστώς μέτριας πίεσης και θερμοκρασίας, και όπως υπονοεί και το όνομα της μονάδας πρόκειται για μετατροπή παρουσία καταλύτη. Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται είναι κρυσταλλικός ζεόλιθος – alumina matrix, σε μορφή ψιλής σκόνης διαμέτρου από 0,01 – 0,15mm, με κάποια επιπλέον υλικά που προσδίδουν αντοχή (πηλός, binder). Τα παραπροϊόντα της αντίδρασης είναι αέρια και κοκ, και οι μονάδες FCC δουλεύουν αδιάλειπτα 24/7 με τα προγραμματισμένα shut downs πραγματοποιούνται κάθε 3 – 5 χρόνια. Η αναλογία καταλύτη - τροφοδοσίας εξαρτάται από παράγοντες όπως τα επιθυμητά τελικά προϊόντα και μπορεί να είναι από 4:1 έως 10:1. Επίσης υψίστης σημασίας είναι ένα μέρος του καταλύτη να

αντικαθίσταται συνεχώς για διατήρηση του επιπέδου της αντίδρασης σε ικανοποιητικά επίπεδα [56] [57].

Στην πλειοψηφία των εγκατεστημένων μονάδων ανά τον κόσμο, τα πετροχημικά λαμβάνονται ως παραπροϊόντα. Αυτό διότι ο κύριος στόχος της μονάδας, ο οποίος αποτελεί και τον λόγο για τον οποίο αυτή αναπτύχθηκε εξ αρχής, είναι η παραγωγή καυσίμων μεταφορών, και πιο συγκεκριμένα βενζίνης. Ωστόσο με κάποιες συγκεκριμένες πρακτικές μπορεί να επιτευχθεί στοχευμένη παραγωγή πετροχημικών, διασπώντας περεταίρω τα μόρια της νάφθας προς ολεφίνες. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους, με τους παρακάτω να αποτελούν τους πιο διαδεδομένους [56]:

- Προσθήκη καταλύτη αντίδρασης που ελαχιστοποιεί την παραγωγή κορεσμένων υδρογονανθράκων.
- Μείωση του χρόνου παραμονής των παραγόμενων προϊόντων στον αντιδραστήρα.
- Αύξηση της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα.
- Διαδοχική καθ' ύψος εισαγωγή της τροφοδοσίας στον riser σε διαφορετικά σημεία.

Βασική διεργασία της μονάδας FCC:



Σχήμα 2.33: Σχηματική απεικόνιση μονάδας FCC [56]

Στην μονάδα FCC η βαριά τροφοδοσία (εισερχόμενη με θερμοκρασία 315 – 400°C) και ο καταλύτης (ερχόμενος από τον αναγεννητή με θερμοκρασία περίπου 715°C) εισέρχονται στον Riser. Ο Riser είναι ένας κατακόρυφος αγωγός μέσα στον οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση (πρόκειται στην ουσία για τον αντιδραστήρα της μονάδας). Μόλις έρθουν σε επαφή τα δύο ρεύματα η τροφοδοσία αεριοποιείται, και το μίγμα ανέρχεται στον αγωγό λόγω διαστολής του ρευστού, η οποία είναι αποτέλεσμα της ατμοποίησης του. Η διαδικασία δεν ξεπερνάει σε χρόνο τα 4 δευτερόλεπτα. Η θερμοκρασία στην έξοδο του Riser μπορεί να είναι από 500 - 565°C. Επιπλέον η αντίδραση εξαρτάται από παράγοντες όπως ο χρόνος παραμονής, η θερμοκρασία, και την ανάπτυξη τυρβώδους ροής μέσα στον Riser. Κατά την αντίδραση η βαριά τροφοδοσία διασπάται προς ελαφρά προϊόντα, ενώ κοκ εναποτίθεται και φράζει τους πόρους του καταλύτη απενεργοποιώντας τον [56].

Μετά τον Riser το αεριοποιημένο μίγμα εισέρχεται σε σετ κυκλώνων όπου διαχωρίζονται τα παραγόμενα αέρια (προϊόντα) από τον απενεργοποιημένο καταλύτη. Τα αέρια εξέρχονται από την κορυφή του αντιδραστήρα και οδηγούνται στον Κύριο Κλασματωτή (Main Fractinator) όπου θα γίνει ο περαιτέρω διαχωρισμός τους σε χρήσιμα προϊόντα, και ο καταλύτης οδηγείται στους απογυμνωτές (Catalyst Stripper). Στους απογυμνωτές με την παροχή ατμού αφαιρείται από τον καταλύτη τυχόν αέριο προϊόν που έχει εναποτεθεί στους πόρους του. Τέλος ο καταλύτης ρέει προς τον Αναγεννητή (Regenerator) για να επαναενεργοποιηθεί και να χρησιμοποιηθεί εκ νέου [56].

Ο καταλύτης ρέει από τον Αντιδραστήρα προς τον Αναγεννητή με την δύναμη της βαρύτητας, και η ροή του καταλύτη ελέγχεται από ειδική βάννα αντοχής στις υψηλές θερμοκρασίες (slide valve). Στον αναγεννητή ο καταλύτης ενεργοποιείται με την καύση του κοκ που έχει εναποτεθεί στους κόκκους του προς CO και CO₂, και μεγάλα ποσά θερμότητας εκλύονται λόγω της εξώθερμης αντίδρασης που λαμβάνει χώρα. Η καύση πραγματοποιείται καίοντας τον καταλύτη με ρεύμα αέρα πολύ υψηλής θερμοκρασίας (715°C), και η πίεση στον χώρο αναγέννησης είναι περίπου 2,4bar. Το ρεύμα αυτό το οποίο εισέρχεται από τον πάτο του Αναγεννητή, παρέχεται από έναν φυσητήρα και κατανέμεται στον χώρο με ειδικές συσκευές (air distributors). Ο παρασυρόμενος από τον αέρα καταλύτης, αιωρείται μέσα στον αναγεννητή (ο όρος που χρησιμοποιείται λέγεται ρευστοαιώρηση, εξού και η ονομασία της μονάδας) και οδηγείται σε σετ κυκλώνων ώστε να διαχωριστεί από το θερμό ρεύμα αέρα και τα καυσαέρια. Ο αναγεννημένος καταλύτης ρέει με την δύναμη της βαρύτητας από τον Αναγεννητή προς τον Riser για να επαναλάβει τον κύκλο. Η ροή του καταλύτη ελέγχεται και πάλι με ειδική βάννα (Σχήμα 2.33) [56].

Εκτός από τα κύρια μέρη αντιδραστήρα – αναγεννητή, μία μονάδα FCC αποτελείται από πολλά παραπάνω μέρη όπως εξοπλισμό για την προθέρμανση της τροφοδοσίας, περαιτέρω καθαρισμό καυσαερίων μετά την έξοδο από τον αναγεννητή, ανάκτηση της θερμότητας των καυσαερίων, αξιοποίηση της ενέργειας τους (ηλεκτροπαραγωγή, λειτουργία του φυσητήρα, παραγωγή ατμού), ηλεκτροστατικά φίλτρα (electrostatic precipitator - ESP) για την κατακράτηση αέριων ρύπων και καταλύτη που διέφυγε από του κυκλώνες, και φυσικά όλο το συγκρότημα των μονάδων επεξεργασίας και διαχωρισμού των παραγόμενων προϊόντων [56].



Σχήμα 2.34: Τυπική μονάδα FCC στο διυλιστήριο [23]

Καθώς οι διασπασμένοι προς ελαφρύτερα κλάσματα υδρογονάνθρακες εγκαταλείπουν τον αντιδραστήρα οδηγούνται προς τον Κύριο Κλασματωτή (όπως και στην περίπτωση της Ατμοπυρόλυσης Νάφθας), όπου και θα γίνει ο πρώτος διαχωρισμός σε προϊόντα. Ο Κύριος Κλασματωτής είναι στην ουσία μία στήλη κλασμάτωσης, και τα απολήψιμα προϊόντα σε αυτό το στάδιο είναι, από το ανώτερο μέρος έως την βάση της στήλης, αέριοι ελαφροί υδρογονάνθρακες, βαριά νάφθα καταλυτικής πυρόλυσης, ελαφρύ και βαρύ Gasoil (LCO & HCO), και μαζούτ. Συνήθως η επεξεργασία των κλασμάτων του πυθμένα και των ενδιάμεσων ρευμάτων του κλασματωτή τελειώνει σε αυτό το στάδιο οπότε και λαμβάνονται ως προϊόντα ή οδηγούνται προς άλλες διεργασίες, ανάλογα με την λειτουργία του κάθε διυλιστηρίου. Από την άλλη τα προϊόντα κορυφής έχουν την μεγαλύτερη αξία καθώς σε αυτά περιλαμβάνεται μεταξύ άλλων βενζίνη, πετροχημικά (ολεφίνες), και μικρή ποσότητα αρωματικών ενώσεων [58].

Τα αέρια προϊόντα που εγκαταλείπουν τον κλασματωτή οδηγούνται προς έναν συμπιεστή, ενός ή δύο σταδίων, που σκοπό έχει την συμπίκνωση του αερίου μέσω αύξησης της πίεσης του. Οι ελαφροί υδρογονάνθρακες, σε ρευστή πλέον κατάσταση, τροφοδοτούνται προς τον διαχωριστή υψηλής πίεσης (High Pressure Separator - HPS) και από' κει σε ένα σύνολο διατάξεων αποτελούμενο από τον πρωτεύον και δευτερεύον διαχωριστή (primary and secondary absorber), τους απογυμνωτές (strippers), και τους διαχωριστές (depropanizers, debutanizers, splitters κτλ).

Σε κάθε στοιχείο εξοπλισμού πραγματοποιείται ο περεταίρω διαχωρισμός και απόληψη του εκάστοτε προϊόντος [58].

2.5.2.3 Παραγωγή πετροχημικών στην μονάδα Αναμόρφωσης Νάφθας (Naphtha Catalytic Reformer)

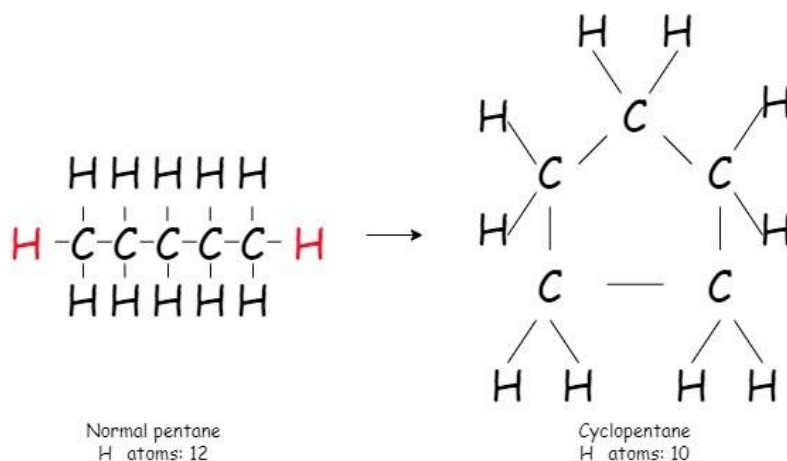


Σχήμα 2.35: Συγκρότημα αντιδραστήρων μονάδας Αναμόρφωσης Νάφθας [59]

Η μονάδα Καταλυτικής Αναμόρφωσης Νάφθας είναι χημική διεργασία η οποία αλλάζει την δομή των μορίων των υδρογονανθράκων, και όχι το μέγεθος των μορίων με μεγάλη ανθρακική αλυσίδα μέσω διάσπασης, όπως είναι στην περίπτωση της μονάδας FCC. Δηλαδή σκοπός είναι η βελτίωση της ποιότητας του υπάρχοντος προϊόντος, το οποίο στην περίπτωση της συγκεκριμένης μονάδας είναι η βαριά νάφθα. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της μετατροπής μορίων νάφθας με ευθεία αλυσίδα (παραφίνες), σε κυκλικά μόρια τα οποία ανήκουν στην κατηγορία των ναφθενίων και κυρίως των αρωματικών ενώσεων. Αυτό διότι οι ενώσεις αυτές έχουν υψηλό αριθμό οκτανίων, κάτι που τις καθιστά κατάλληλο προϊόν ανάμιξης για παραγωγή βενζίνης υψηλότερης αξίας (εκτός του βενζολίου το οποίο δεν αναμιγνύεται με την βενζίνη διότι είναι καρκινογόνο). Στην περίπτωση των αρωματικών ενώσεων αυτές αποτελούν και βασικό προϊόν παραγωγής πετροχημικών και επομένως η χρησιμότητα τους εκτείνεται και στην πετροχημική βιομηχανία [58].

Η διεργασία αναμόρφωσης λαμβάνει χώρα παρουσία καταλύτη, και το προϊόν εκροής της μονάδας είναι αναμόρφωμα και υδρογόνο (αφυδρογόνωση - dehydrogenation). Ο λόγος που εξάγεται υδρογόνο από την διεργασία είναι διότι για να σχηματιστεί ένας κυκλικός

υδρογονάνθρακας θα πρέπει να αφαιρεθεί το υδρογόνο που βρίσκεται στα άκρα της ευθείας αλυσίδας της εκάστοτε παραφινικής ένωσης, ώστε τα άτομα άνθρακα να σχηματίσουν δεσμό μεταξύ τους (Σχήμα 2.36). Στην περίπτωση δε της μονάδας αναμόρφωσης όπου το επιδιωκόμενο παραγόμενο προϊόν είναι αρωματική ένωση και όχι απλά ένας κυκλικός υδρογονάνθρακας, τα άτομα υδρογόνου που πρέπει να αφαιρεθούν είναι ακόμα περισσότερα. Έτσι το παραγόμενο υδρογόνο τροφοδοτείται στο κύκλωμα υδρογόνου της μονάδας και χρησιμοποιείται στις αντίστοιχες υδρογονοκατεργασίες όπως είναι η υδρογονοπυρόλυση (hydrocracking) και η αποθείωση με υδρογόνο (hydrodesulfurization) [58] [60].

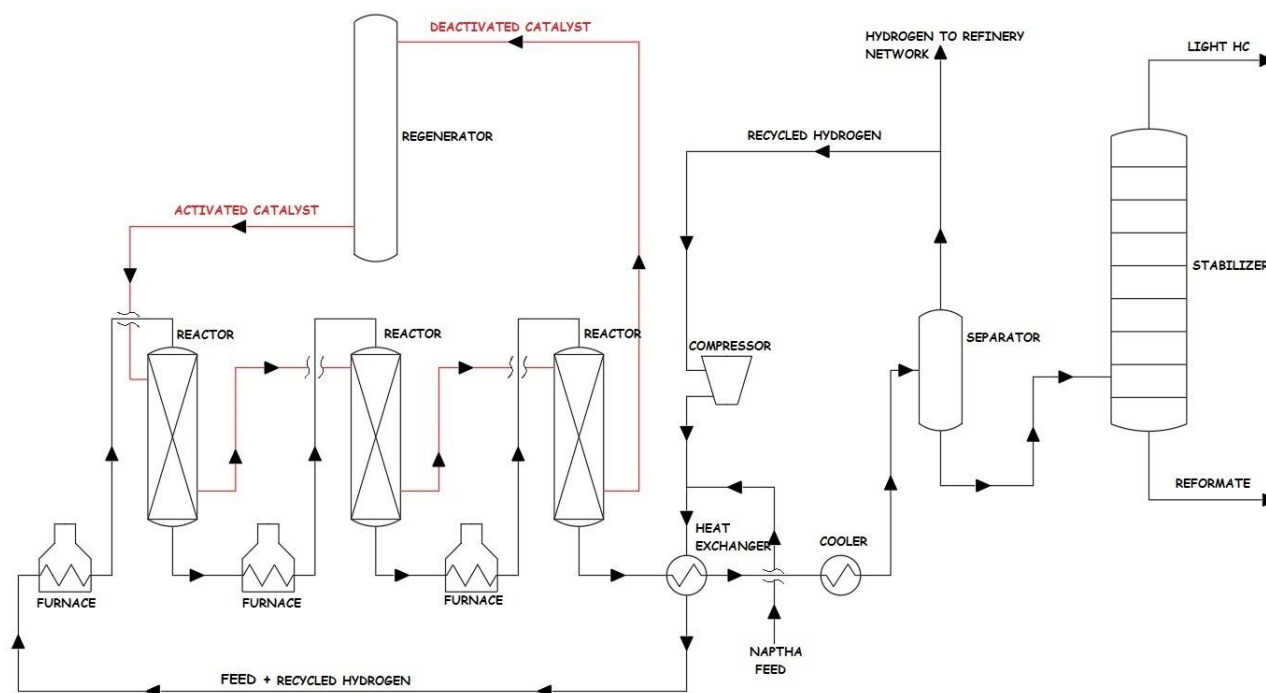


Σχήμα 2.36: Αναμόρφωση αλυσίδας πεντανίου (12 άτομα υδρογόνου) σε κυκλοπεντάνιο (10 άτομα υδρογόνου + 2 πλεόνασμα)

Η μονάδα αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης των μηχανικών για πολλές δεκαετίες, τόσο σε επίπεδο εξοπλισμού, όσο και στην εύρεση ενός καταλύτη ο οποίος να είναι σε θέση να φέρει εις πέρας την διεργασία με τον πλέον αποδοτικό τρόπο. Έτσι η διάταξη τροποποιήθηκε και βελτιστοποιήθηκε πολλές φορές μέχρι να φτάσει στην σημερινή τελική της μορφή, η οποία αποτελεί την πλέον καθιερωμένη. Η πιο μοντέρνα διάταξη λοιπόν είναι αυτή της Συνεχούς Αναγέννησης Καταλύτη (CCR – Continuous Catalyst Regeneration), κατά την οποία ο καταλύτης αναγεννάτε συνεχώς χωρίς να διακόπτεται η λειτουργία της μονάδας, σε σχέση με την παλαιότερη εκδοχή της, κατά

την οποία η διακοπή της λειτουργίας της ήταν προϋπόθεση για την αναγέννηση του καταλύτη. Η νέα αυτή διάταξη εισήχθη στην βιομηχανία της δύλισης για πρώτη φορά το 1971 [60].

Βασική διεργασία μονάδας Καταλυτικής Αναμόρφωσης Νάφθας

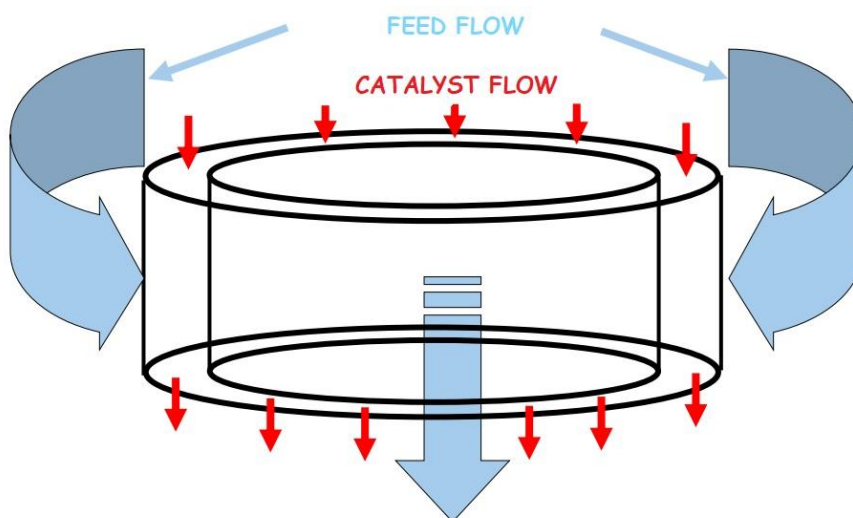


Σχήμα 2.37: Σχηματική απεικόνιση μονάδας CCR

Μία τυπική διάταξη μονάδας αναμόρφωσης φαίνεται στο Σχήμα 2.37. Η τροφοδοσία της μονάδας είναι αποθειωμένη βαριά νάφθα από την κλασματική απόσταξη (straight run naphtha) η οποία εισέρχεται στην μονάδα αφού αναμιχθεί με ανακυκλωμένο συμπιεσμένο υδρογόνο. Η ανάμιξη πραγματοποιείται ώστε να αυξηθεί η πίεση του μίγματος και να αποφευχθεί η διάσπαση της τροφοδοσίας προς ελαφρύτερα μόρια υδρογονανθράκων, τα οποία είναι ανεπιθύμητα. Η αποθείωση της τροφοδοσίας αποτελεί βασική προϋπόθεση διότι το θείο δηλητηριάζει τον καταλύτη, ο οποίος είναι φορέας αλούμινας με λευκόχρυσο ή ρήνιο (rhenum). Καθώς η αντίδραση που πραγματοποιείται κατά την αναμόρφωση είναι ενδόθερμη (από τον χώρο αντίδρασης απορροφώνται μεγάλα ποσά θερμότητας με επακόλουθη την ραγδαία πτώση της θερμοκρασίας

της τροφοδοσίας), είναι αναγκαία η επαναλαμβανόμενη αναθέρμανση της. Για αυτό η αντίδραση λαμβάνει χώρα διαδοχικά σε τρεις εν σειρά αντιδραστήρες, όπου πριν από την είσοδο σε κάθε αντιδραστήρα η τροφοδοσία αναθερμαίνεται ώστε να συντηρείται η αντιδραστικότητα της. Επιπλέον, προτού η τροφοδοσία εισέλθει στον πρώτο αντιδραστήρα πραγματοποιείται προθέρμανση της τροφοδοσίας με εναλλάκτη, με το ρεύμα εξόδου τροφοδοσίας από τον τελευταίο αντιδραστήρα [52] [60].

Μέσα στους αντιδραστήρες η τροφοδοσία έρχεται σε επαφή με τον καταλύτη μέσω ακτινικής ροής (η τροφοδοσία ρέει περιμετρικά μέσα στον αντιδραστήρα – Σχήμα 2.38) και ο καταλύτης απενεργοποιείται μέσω της απόθεσης κοκ και άλλων ακαθαρσιών στους πόρους του. Έτσι η αναγέννηση του καταλύτη πραγματοποιείται καίοντας και οξυγλωριώνοντας το κοκ, και έπειτα αυτός ρέει εκ νέου από τον αναγεννητή προς τους αντιδραστήρες. Δηλαδή ο αναγεννητής είναι συνδεδεμένος σε σειρά μέσω κλειστού κυκλώματος με τους τρεις αντιδραστήρες λαμβάνοντας στην είσοδο καταλύτη από τον τρίτο αντιδραστήρα, και ανατροφοδοτώντας τον αναγεννημένο πίσω στον πρώτο [60].



Σχήμα 2.38: Επαφή τροφοδοσίας – καταλύτη μέσα στον αντιδραστήρα [58]

Αφού η τροφοδοσία εξέλθει από το συγκρότημα των αντιδραστήρων και ψυχθεί προσδίδοντας θερμότητα στην φρέσκια τροφοδοσία, πλέον σε μορφή αναμορφώματος εισέρχεται στον διαχωριστή όπου θα απομονωθεί το παραγόμενο υδρογόνο. Σε αυτό το στάδιο ένα μέρος του

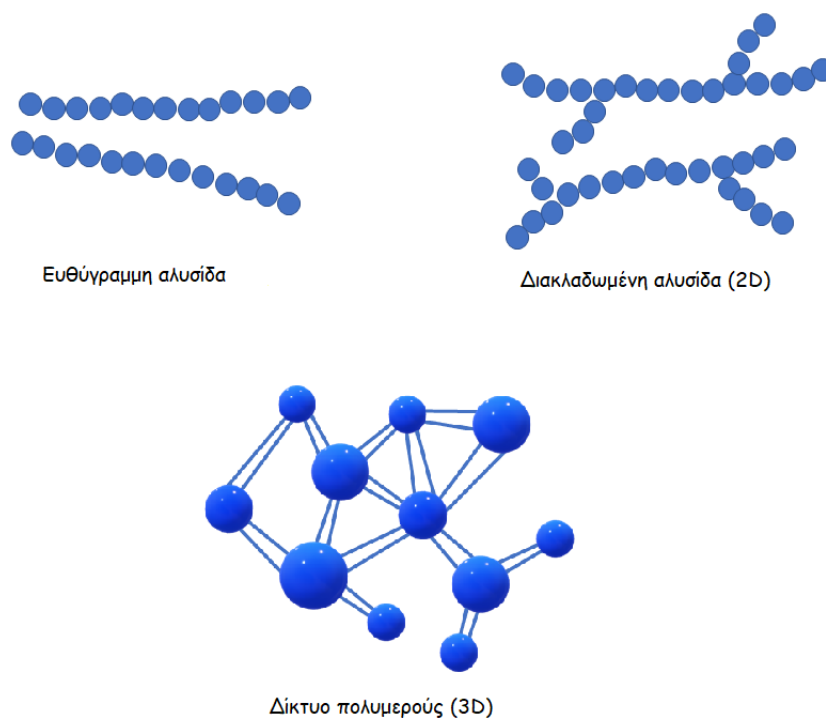
υδρογόνου τροφοδοτείται στην είσοδο των αντιδραστήρων όπου συμπιέζεται και αναμιγνύεται με την τροφοδοσία, και ένα μέρος εξέρχεται από το συγκρότημα της μονάδας ώστε να χρησιμοποιηθεί σε άλλες διεργασίες του διυλιστηρίου όπου απαιτείται χρήση υδρογόνου (πχ Υδρογονοπυρόλυση). Το αναμόρφωμα έπειτα οδηγείται σε μία στήλη κλασμάτωσης όπου διαχωρίζεται από τα ελαφρά κλάσματα, και λαμβάνεται από τον πάτο της στήλης [60].

2.5.3 Πολυμερισμός

2.5.3.1 Θεωρία του πολυμερισμού

Όπως αναφέρθηκε εν τάχει και στο Κεφάλαιο 2.4 όλων των ειδών τα πλαστικά, τα ελαστομερή, οι ρητίνες, και οι επιστρώσεις ανήκουν στην κατηγορία των πολυμερών. Τα πολυμερή αποτελούν επαναλαμβανόμενα μόρια πετροχημικών (μονομερή), τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους σχηματίζοντας αλυσίδα μακρομορίων, αποτελούμενη από χιλιάδες μονομερή. Κάθε αλυσίδα μακρομορίων – πολυμερούς έχει διαφορετικές ιδιότητες απ' ότι έχει το κάθε ένα μόριο χωριστά, και δεδομένο μοριακό βάρος, μέσω του οποίου καθορίζονται ιδιότητες του, όπως μηχανική αντοχή και αντοχή σε ακραίες θερμοκρασίες.

Επειδή ο κλάδος των πολυμερών είναι αρκετά σύνθετος, είναι αναγκαία η επινόηση μίας τεχνικής διάκρισης μεταξύ αυτών, ανάλογα με τις διαφορετικές ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά που έχει το τελικό προϊόν. Έτσι μία συνήθης μέθοδος διάκρισής τους είναι ανάλογα με τον τύπο της αλυσίδας που αυτά σχηματίζουν. Δηλαδή, ο τρόπος που τα μόρια συνενώνονται μεταξύ τους είναι ο κύριος παράγοντας που διαφοροποιεί τον τύπο του ενός πολυμερούς από το άλλο. Για παράδειγμα, τα θερμοπλαστικά είναι ευθείες αλυσίδες μορίων πετροχημικών, οι οποίες μπορούν να επεκταθούν σε ένα ή δύο επίπεδα διαστάσεων. Από την άλλη τα θερμοσκληραινόμενα πολυμερή είναι διακλαδωμένες αλυσίδες στις οποίες τα μόρια διακλαδώνονται πάνω στην αλυσίδα σε τυχαία σημεία εκτεινόμενα προς όλες τις κατευθύνσεις στον τρισδιάστατο χώρο, και έτσι σχηματίζουν σύνθετες δομές σε τρία επίπεδα (Σχήμα 2.39). Αυτός είναι και ο λόγος που πρόσδοση και αφαίρεση θερμότητας κάνει τα θερμοπλαστικά να ανασχηματίζονται, και τα θερμοσκληραινόμενα να καταστρέφονται [29].



Σχήμα 2.39: Διατάξεις αλυσίδων πολυμερών [61]

Επιπρόσθετα, πολλοί διαφορετικοί τύποι πετροχημικών έχουν την δυνατότητα να πολυμεριστούν μεταξύ τους. Με αυτό τον τρόπο παρασκευάζονται διαφορετικά υλικά με μοναδικά χαρακτηριστικά, όπως είναι για παράδειγμα το Στυρένιο με το Βουταδιένιο για παραγωγή καουτσούκ και ελαστικών αυτοκινήτων. Αυτή η ιδιότητα εξαρτάται από τον χαρακτήρα του κάθε μονομερούς ξεχωριστά, ταξινομώντας τα στις εξής τρεις κατηγορίες [29]:

- Μονομερή που μπορούν να σχηματίσουν δεσμό μόνο με ένα άλλου τύπου μονομερές (monofunctional).
- Μονομερή που μπορούν να σχηματίσουν δεσμό μόνο με δύο άλλου τύπου μονομερή (bifunctional).
- Μονομερή που μπορούν να σχηματίσουν δεσμό με τρία ή περισσότερα άλλου τύπου μονομερή και μπορούν να σχηματιστούν τρισδιάστατες αλυσίδες (polyfunctional).

Τα παραπάνω καθορίζουν και τον τρόπο με τον οποίο πολυμερίζεται το εκάστοτε σύνολο μονομερών, καθώς είναι διαφορετικός ο μηχανισμός παραγωγής ευθύγραμμης αλυσίδας μονομερών ίδιου τύπου, και διαφορετικός για σύνθετες συνδέσεις πολλών διαφορετικών τύπων. Πιο συγκεκριμένα για μονομερή ενός τύπου, όπου το μακρομόριο μπορεί να είναι ευθύγραμμη ή διακλαδωμένη αλυσίδα, ο πολυμερισμός πραγματοποιείται με τον μηχανισμό προσθήκης (addition polymerization) κατά τον οποίο τα μονομερή προστίθενται ένα – ένα στην αλυσίδα. Η συγκεκριμένη διαδικασία λαμβάνει χώρα σε τρεις διαδοχικές φάσεις, οι οποίες περιλαμβάνουν την έναρξη του πολυμερισμού (συνήθως παρουσία καταλύτη), την διατήρηση της αντίδρασης, και τον τερματισμό της αντίδρασης [29].

Από την άλλη για τον πολυμερισμό τρισδιάστατων ενώσεων, τα οποία όπως αναφέρθηκε είναι πολυμερή της κατηγορίας των θερμοσκληραινόμενων, η διαδικασία δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί με τον μηχανισμό προσθήκης. Αυτό διότι σύνθετες δομές αυτής της κατηγορίας πολυμερών απαιτούν την συνένωση συγκεκριμένων μονομερών τα οποία πρέπει να έχουν την δυνατότητα να σχηματίσουν δεσμό με μονομερή διαφορετικού τύπου (polyfunctional). Η συνένωση λοιπόν διαφορετικών τύπων μονομερών πραγματοποιείται μέσω του μηχανισμού πολυμερισμού συμπύκνωσης. Κατά την συγκεκριμένη διαδικασία, καθώς τα μονομερή συνενώνονται παράγουν ως παραπροϊόντα μεθανόλη ή νερό [29].

2.5.3.2 Διατάξεις μονάδων πολυμερισμού

Στον Πίνακα 2.4 παρουσιάζονται μερικά από τα πιο διαδεδομένα πολυμερή. Ο αριθμός όλων των πολυμερών είναι αρκετά μεγάλος, καθώς αυτά παράγονται από ολεφίνες, αρωματικές ενώσεις, ή συνδυασμό και των δύο. Ως εκ τούτου υπάρχουν πολλές μέθοδοι και διατάξεις πολυμερισμού σε βιομηχανική κλίμακα.

Παρακάτω θα παρουσιαστούν κάποιες γενικές μεθοδολογίες παραγωγής χρησιμοποιώντας ως παραδείγματα ευρέως χρησιμοποιούμενα πολυμερή τα οποία καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής. Εντούτοις, οι διαφορετικές μέθοδοι που θα παρουσιαστούν δεν περιορίζονται μόνο στα συγκεκριμένα προϊόντα καθώς όλα τα πολυμερή παράγονται με κάποια από αυτές τις διατάξεις.

| Πολυμερές | Προέλευση | Τύπος |
|---|-----------------------|-----------------------------------|
| Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE) | Αιθυλένιο | Θερμοπλαστικό |
| Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE) | Αιθυλένιο | Θερμοπλαστικό |
| Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE) | Αιθυλένιο | Θερμοπλαστικό |
| Πολυπροπυλένιο | Προπυλένιο | Θερμοπλαστικό |
| Πολυστυρένιο | Βενζόλιο | Θερμοπλαστικό |
| Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) | Αιθυλένιο | Θερμοπλαστικό |
| Πολυουρεθάνη | Αιθυλένιο + Τολουόλιο | Θερμοσκληραϊνόμενο/ Θερμοπλαστικό |
| Πολυκαρβονικά πλαστικά (PC) | Προπυλένιο + Βενζόλιο | Θερμοπλαστικό |
| Εποξικές ρητίνες | Προπυλένιο + Βενζόλιο | Θερμοσκληραϊνόμενο |

Πίνακας 2.4: Ευρέως παραγόμενα πολυμερή [29]

Παραγωγή πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (Low Density Polyethylene - LDPE) με μαζικό πολυμερισμό (bulk polymerization):

Ο πολυμερισμός με αυτή την μεθοδολογία πραγματοποιείται παρουσία καταλύτη. Το αιθυλένιο με τον καταλύτη εισέρχονται σε ειδικά σχεδιασμένο αντιδραστήρα, ο οποίος εργάζεται και ως εναλλάκτης μανδύα (jacketed vessel), ικανό να διατηρήσει σταθερές τις συνθήκες της αντίδρασης οι οποίες είναι για πίεση και θερμοκρασία περίπου 3500bar και 300°C αντίστοιχα. Όπως γίνεται εύκολα κατανοητό λόγω των ακραίων αυτών συνθηκών πίεσης είναι αναγκαία μία διάταξη κατάλληλων συμπιεστών, ικανούς να αυξήσουν την πίεση του αιθυλενίου στην επιθυμητή πίεση, και ένας μηχανισμός ο οποίος να είναι σε θέση να διατηρήσει την θερμοκρασία της αντίδρασης στο επιθυμητό επίπεδο. Ιδίως στην περίπτωση της θερμοκρασίας, η σταθερή της διατήρηση είναι ζωτικής σημασίας καθώς μέσω αυτής καθορίζονται οι ιδιότητες του πολυμερούς (μαζί με την πίεση και τον τύπο του καταλύτη, άλλα σε μικρότερο βαθμό). Έτσι λοιπόν η θερμοκρασία διατηρείται σε σταθερά επίπεδα μέσω ροής ρευστού περιμετρικά του αντιδραστήρα, και μέσω της συνεχούς ροής φρέσκου αιθυλενίου στον χώρο αντίδρασης.

Η αντίδραση πραγματοποιείται σε χρονικό διάστημα ενός με δύο λεπτών και το πολυμερές καθώς εξάγεται από τον αντιδραστήρα εισέρχεται διαδοχικά σε δοχεία όπου πραγματοποιείται σταδιακή εκτόνωση της πίεσης του μίγματος. Καθώς λοιπόν η πίεση υποχωρεί το αιθυλένιο που δεν πολυμερίστηκε αεριοποιείται, και στο δοχείο απομένει το LDPE σε ρευστή κατάσταση, το οποίο έπειτα εξάγεται από την μονάδα και στερεοποιείται ως τελικό προϊόν [29].

Παραγωγή πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (High Density Polyethylene - HDPE) και γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (Linear Low Density Polyethylene - LLDPE) με την μέθοδο πολυμερισμού διαλύματος (solution phase polymerization):

Όπως λέει και η ονομασία της μεθόδου ο πολυμερισμός πρέπει να λάβει χώρα μέσα σε διάλυμα το οποίο ενισχύει την αλληλεπίδραση των ουσιών που συμμετέχουν στην αντίδραση (μονομερές και καταλύτης) μέσω ανάμιξης αυτών. Ένας άλλος βασικός ρόλος που παίζει η παρουσία διαλύματος είναι η θερμική αποφόρτιση του μίγματος, καθώς η αντίδραση είναι ισχυρά εξώθερμη. Στην περίπτωση παραγωγής HDPE και LLDPE το διάλυμα που χρησιμοποιείται είναι το κυκλοεξάνιο.

Ο τρόπος που η αντίδραση λαμβάνει χώρα δεν διαφέρει από τον μαζικό πολυμερισμό, παρά μόνο στον τρόπο που απομονώνεται το πολυμερές από το διάλυμα. Στον πολυμερισμό διαλύματος, καθώς το πολυμερές με το διαλύτη βρίσκονται και τα δύο σε όμοια θερμοκρασιακά εύρη στην ρευστή κατάσταση δεν είναι δυνατή η δέσμευση του πολυμερούς σε δοχείο εκτόνωσης (παρ' όλα αυτά υπάρχει δοχείο εκτόνωσης στην μονάδα για τον διαχωρισμό του αιθυλενίου που δεν πολυμερίστηκε). Έτσι το πολυμερές δεσμεύεται σε ειδικές φυγοκεντρικές διατάξεις. Τέλος λόγω των ρευστών που συμμετέχουν στην αντίδραση, η διάταξη εργάζεται σε καθεστώς χαμηλότερης πίεσης σε σχέση με την μέθοδο μαζικού πολυμερισμού [29].

Παραγωγή πολυβινυλοχλωριδίου (Polyvinyl Chloride - PVC) με την μέθοδο πολυμερισμού εναιωρήματος (suspension polymerization):

Η παραγωγή PVC στην πλειοψηφία των περιπτώσεων γίνεται με την μέθοδο του εναιωρήματος. Στην συγκεκριμένη μέθοδο βινυλοχλωρίδιο, νερό, καταλύτης και κάποια επιπλέον πρόσθετα που είναι απαραίτητα για την αντίδραση εισέρχονται σε αντιδραστήρα, ο οποίος όπως και στην περίπτωση μαζικής παραγωγής LDPE είναι και εναλλάκτης μανδύα (jacketed vessel). Για να πραγματοποιηθεί ο πολυμερισμός είναι αναγκαία η ανάδευση του μίγματος σε θερμοκρασία περίπου 55°C, λίγο χαμηλότερα δηλαδή από το σημείο τήξης του PVC. Η αύξηση της θερμοκρασίας πραγματοποιείται με την εισαγωγή ατμού στον μανδύα του αντιδραστήρα. Η συγκεκριμένη αντίδραση είναι εξώθερμη, και έτσι μόλις αυτή ξεκινήσει είναι απαραίτητη η συνεχής αφαίρεση της πλεονάζουσας θερμότητας για την διατήρηση της θερμοκρασίας, η οποία πραγματοποιείται με ροή νερού αυτή την φορά στον μανδύα του αντιδραστήρα. Η διεργασία διαρκεί πολλές ώρες μέχρι την ολοκλήρωση της (10-12 ώρες). Το παραγόμενο PVC αιωρείται

μέσα στο ρευστό σε μορφή σβόλων, και τέλος δεσμεύεται στις διατάξεις που ακολουθούν τον αντιδραστήρα [29].

Παραγωγή δισοκυανικού τολουολίου με την μέθοδο πολυμερισμού αέριας φάσης (Gas phase polymerization)

Το δισοκυανικό τολουόλιο αποτελεί ένα από τα κύρια πετροχημικά για την παραγωγή αφρών (πολυουρεθάνη). Αν και η παραγωγή του διαφέρει από την συνήθη μέθοδο πολυμερισμού αέριας φάσης, σε αυτές τις διατάξεις ο πολυμερισμός πραγματοποιείται σε ρευστοστερεά κλίνη όπου το μονομερές αναμιγνύεται με αδρανές αέριο (συνήθως άζωτο) και καταλύτη. Καθώς τα υλικά του μίγματος, αέριο-καταλύτης-μονομερές, είναι σε διαρκή ανάδευση το πολυμερές που σχηματίζεται πέφτει στον πάτο του αντιδραστήρα από όπου και συλλέγεται [29].

3 Πως μπορεί η παραγωγή πετροχημικών να καθιερωθεί στην βιομηχανία διύλισης

Όπως αναφέρθηκε στο πρώτο κεφάλαιο, χάρη στην μελέτη κάποιων παγκοσμίων αναγνωρισμένων φορέων, έχει καταστεί εφικτό να καθοριστούν με ακρίβεια οι οδηγοί των εξελίξεων και των τάσεων που ακολουθεί ο ενεργειακός τομέας γενικότερα, άλλα και η βιομηχανία διύλισης πιο συγκεκριμένα. Η προφανής τάση λοιπόν είναι ότι τα πετροχημικά θα διευρύνουν την παρουσία τους στα επόμενα χρόνια καταλαμβάνοντας μεγαλύτερο κομμάτι από το ποσοστό των εξαγόμενων προϊόντων ενός διυλιστηρίου.

Το ενεργειακό πρόβλημα το οποίο έχει γίνει ιδιαίτερα αισθητό τις τελευταίες δεκαετίες έχει κάνει επιτακτική την ανάγκη της ενεργειακής μετάβασης προς ένα πιο βιώσιμο και διαχειρίσιμο καταναλωτικό μοντέλο, και στην υιοθέτηση πρακτικών και τεχνολογιών φιλικών προς το περιβάλλον, όπως είναι η κυκλική οικονομία. Όλα αυτά έχουν γίνει αντιληπτά και κατανοητά αφενός από τους καταναλωτές των δυτικών κοινωνιών, οι οποίοι στρέφονται προς πιο φιλικά και βιώσιμα για το περιβάλλον προϊόντα. Αφετέρου οι κοινωνίες των αναπτυσσόμενων κοινωνιών, αν και χάρη στην ανάπτυξη της τεχνολογίας έχουν αρχίσει να ενστερνίζονται ενεργοβόρες και μη-φιλικές προς το περιβάλλον καταναλωτικές συνήθειες που οι δυτικές κοινωνίες απολάμβαναν δεκαετίες πριν, και πάλι χάρη στην τεχνολογία (και την επερχόμενη μείωση του κόστους) πρόκειται να ξεπεράσουν αυτό το στάδιο και να στραφούν προς βιώσιμα καταναλωτικά μοντέλα γρηγορότερα από ότι έκαναν οι αντίστοιχοι καταναλωτές των δυτικών κρατών. Όλα αυτά έχουν προκαλέσει ένα ισχυρό πλήγμα στον κύριο κορμό της βιομηχανίας διύλισης που είναι τα καύσιμα μεταφορών, οι συνέπειες του οποίου θα επιδεινώσουν ακόμα περισσότερο την κατάσταση της τα επόμενα χρόνια.

Από την άλλη χάρη στην τεχνολογική ανάπτυξη και στην εύρεση νέων πολυμερών και σύνθετων υλικών, τα πλαστικά πρόκειται να κατακλύσουν την αγορά καθώς περισσότερα προϊόντα και πρώτες ύλες που έως τώρα κατασκευάζονταν αμιγώς από συμβατικά υλικά (γυαλί, ξύλο, μέταλλο) θα κατασκευάζονται από πλαστικά διατηρώντας, αν όχι βελτιώνοντας, τις μηχανικές και λοιπές ιδιότητες του προϊόντος. Εκτός των άλλων, τα πετροχημικά δεν περιορίζονται μόνο στον κλάδο των πλαστικών, άλλα αποτελούν οποιοδήποτε χημικό έχει ως πρώτη ύλη το αργό πετρέλαιο (και δεν έχει βιολογική προέλευση) εκτός των καυσίμων μεταφορών (Σχήμα 1.5). Επιπλέον όπως

αποδείχτηκε την περίοδο του κορονοϊού υπάρχουν και απρόβλεπτοι παράγοντες που ωθούν τις καταναλωτικές συνήθειες προς αυτή την τάση. Καθώς λοιπόν τα ενδιαφερόμενα μέρη τα οποία θα ωφεληθούν από την στροφή προς τα πετροχημικά είναι πολλά, πρέπει να εντοπιστούν οι ειδοποιός διαφορές της βιομηχανίας πετρελαιοειδών από την πετροχημική βιομηχανία διακρίνοντας τις σε διαφορετικές οντότητες του ίδιου κλάδου.

3.1 Βασικές διαφορές της πετροχημικής βιομηχανίας από την βιομηχανία πετρελαιοειδών σε επίπεδο οργάνωσης δραστηριοτήτων

Αρχικά πρέπει να σημειωθεί ότι πρόκειται για ενσωμάτωση της πετροχημικής βιομηχανίας στην βιομηχανία διύλισης, οπότε και αυτές συνιστούν δύο αλληλεξαρτώμενες οντότητες και όχι δύο ανεξάρτητους κλάδους. Αυτό το συμπέρασμα οφείλεται σε δύο λόγους. Κατά πρώτον τα κύρια προϊόντα διύλισης που είναι τα καύσιμα μεταφορών, προέρχονται από την επεξεργασία του αργού πετρελαίου το οποίο συνιστά την πρώτη ύλη. Αντιθέτως τα πετροχημικά δεν προέρχονται από την απευθείας μετατροπή του αργού πετρελαίου (τουλάχιστον όχι με τις υπάρχουσες-συμβατικές τεχνολογίες - Κεφάλαιο 3.3.2), άλλα από την περαιτέρω κατεργασία συγκεκριμένων κλασμάτων όπως είναι οι αέριοι ελαφροί υδρογονάνθρακες, το LPG και η νάφθα. Για παράδειγμα η νάφθα προέρχεται από το αργό πετρέλαιο και αποτελεί προϊόν ανάμιξης για βενζίνες, ενώ με επιπλέον διεργασία της μπορεί να προσδώσει αρωματικές ενώσεις, οι οποίες αποτελούν βασική πρώτη ύλη για πετροχημικά.

Ο δεύτερος λόγος, ο οποίος αποτελεί προέκταση του προηγούμενου, είναι ότι καθώς δεν έχουν αναπτυχθεί ακόμα εμπορικές τεχνολογίες για την απευθείας μετατροπή του αργού πετρελαίου προς πετροχημικά, οι μονάδες πετροχημικών θα πρέπει να συνυπάρχουν με τις υπόλοιπες μονάδες του διυλιστηρίου. Και αυτό είναι γεγονός καθώς στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, οι δύο αυτές οντότητες ανήκουν στον ίδιο όμιλο επιχειρήσεων. Άρα τόσο οι μονάδες διύλισης συμβατικών προϊόντων, όσο και οι μονάδες πετροχημικών διεργασιών θα υφίστανται κάτω από την ομπρέλα του διυλιστηρίου. Κάτι τέτοιο μόνο πλεονεκτήματα έχει και για τις δύο πλευρές καθώς οι μονάδες θα μοιράζονται κοινές βοηθητικές παροχές, όπως είναι ενέργεια και ατμός για τις διεργασίες τους, μειώνοντας το κόστος. Φυσικά στην τελική τα προϊόντα διύλισης θα ανταγωνίζονται τα πετροχημικά προϊόντα στο στάδιο της παραγωγής, και εδώ εντοπίζεται η κύρια διαφοροποίηση τους.

Εντούτοις το έδαφος δεν είναι πρόσφορο για την ενσωμάτωση των πετροχημικών διεργασιών στις υπάρχουσες διυλιστηριακές μονάδες, και αυτή πρόκειται να είναι η μεγαλύτερη πρόκληση. Με άλλα λόγια δεν μπορούν όλα τα διυλιστήρια να μετασχηματίσουν τις δραστηριότητες τους και να αναδιοργανώσουν τη λειτουργία τους, καθώς αυτή την στιγμή η αγορά των πετροχημικών δεν είναι αρκετά μεγάλη ώστε να απορροφήσει όλες τις εταιρείες πετρελαιοειδών. Αυτό έως τώρα δεν ίσχυε για τον κλάδο των καυσίμων μεταφορών ο οποίος ήταν αρκετά μεγάλος ώστε να επιτρέπει σε όλους τους εμπλεκόμενους να ασκούν τις δραστηριότητες τους, ανεξαρτήτως μεγέθους και δυναμικότητας, ασκώντας μικρή επίδραση στις γειτονικές αγορές. Την τρέχουσα χρονική περίοδο συγκριτικό πλεονέκτημα έχουν τα διυλιστήρια με μεγάλη δυναμικότητα, καθώς αυτά είναι σε θέση να επεξεργαστούν διαφορετικές ποικιλίες αργών, όντας ταυτόχρονα ευέλικτα ως προς τα προϊόντα εκροής τους, και έχοντας την δυνατότητα εναλλαγής της παραγωγής μεταξύ καυσίμων και πετροχημικών, άλλα επίσης και όσες εταιρείες έχουν ήδη ξεκινήσει την μετάβαση προς πετροχημικά (Hengli refinery – Κεφάλαιο 4.1). Συγκεκριμένα μεγάλη δυναμικότητα συνεπάγεται πολλαπλά πλεονεκτήματα, καθώς όπως φαίνεται και στην Σχήμα 3.1, τα πετροχημικά είναι πολύ περισσότερα σε αριθμό από τα συμβατικά προϊόντα διύλισης [26].



Σχήμα 3.1: Ποσοτική διαφορά μεταξύ πετρελαιοειδών και πετροχημικών. Τα πετροχημικά που απεικονίζονται είναι μόνο ένα μικρό μέρος των παραγόμενων χημικών.

Για να είναι η μετάβαση ομαλή και η ενσωμάτωση επιτυχής πρέπει οι εμπλεκόμενες εταιρείες να αναλύσουν ενδελεχώς την αγορά ώστε να εντοπίσουν ποιοι είναι οι νέοι κανόνες που διέπουν την καταναλωτική συμπεριφορά, καθώς όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 1 η προσκόλληση στις παλιές πρακτικές και το status quo δεν είναι πανάκεια. Η κυριότερη διαφοροποίηση της αγοράς πετροχημικών από την αγορά πετρελαιοειδών είναι το γεγονός ότι τα διυλιστήρια πουλάνε τα προϊόντα τους στις αγορές (η τιμή του πετρελαίου διαπραγματεύεται στις χρηματοοικονομικές αγορές – χρηματιστήρια) ενώ τα πετροχημικά κατευθίαν στους καταναλωτές, εκτιθέμενα κατά συνέπεια στις καταναλωτικές τάσεις και επιρροές. Όπως αναφέρθηκε προηγούμενος οι καταναλωτικές συνήθειες είναι ακραία μεταβαλλόμενες και απρόβλεπτες από παράγοντες όπως, παγκόσμιες εξελίξεις και κρίσεις, καθιστώντας την αγορά πετροχημικών εξαιρετικά ασταθή. Οι καταναλωτικές ανάγκες μπορεί να μεταβληθούν σε αμελητέο χρονικό διάστημα, με τους πολίτες να στρέφονται κάθε δεδομένη στιγμή προς τον προμηθευτή που μπορεί να καλύψει τις ανάγκες της εκάστοτε τάσης - μόδας, και οι παραγωγοί - προμηθευτές αυτών των προϊόντων πρέπει να είναι σε θέση να αντιμετωπίσουν και να ανταποκριθούν σε αυτό το γεγονός, αφού από αυτό εξαρτάται η βιωσιμότητα τους. Το γεγονός αυτό απαιτεί χάραξη μίας ριζικά νέας στρατηγικής αφού τα καθιερωμένα εργαλεία άσκησης δραστηριοτήτων δεν μπορούν να εφαρμοστούν στα νέα δεδομένα [26].

Εξάλλου η επένδυση μεγάλων κεφαλαίων για την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών και καινοτομιών αποτελεί προϋπόθεση για την επιτυχία, από την ανάπτυξη ψηφιακών μοντέλων, μέχρι την εύρεση πρακτικών μεθόδων αύξησης της αποδοτικότητας των μονάδων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα όπου θα απαιτηθούν μεγάλα κεφάλαια είναι η εύρεση νέων τεχνολογιών για την απευθείας μετατροπή του αργού πετρελαίου σε πετροχημικά, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την μεγιστοποίηση της ποσότητας πετροχημικών ανά βαρέλι πετρελαίου. Επιπλέον η ανάπτυξη ψηφιακών εργαλείων για την πρόβλεψη των καταναλωτικών συνηθειών είναι άκρως απαραίτητη και θα αποτελέσει ακόμα μία μεγάλη δοκιμασία. Έως τώρα οι προβλέψεις για την ζήτηση της αγοράς βασίζονταν κατά κύριο λόγο σε ιστορικά δεδομένα και στατιστικά στοιχεία. Κάτι τέτοιο όμως δεν μπορεί να παραγάγει απτά αποτελέσματα στο σήμερα, καθώς η αγορά των πετροχημικών είναι αρκετά νέα και οι τάσεις πολύ απρόβλεπτες. Επομένως η έρευνα και η ανάπτυξη θα αποτελέσουν αναπόσπαστο κομμάτι, συνυφασμένο της επιτυχίας για τη βιομηχανία διύλισης στο μέλλον [26].

3.2 Σχεδιασμός ενός νέου μοντέλου άσκησης δραστηριοτήτων που στερείται ιστορικά στοιχεία

Μία από τις κυριότερες δοκιμασίες που θα κληθούν να αντιμετωπίσουν οι εμπλεκόμενοι στην βιομηχανία των πετροχημικών είναι τα ραγδαίως μεταβαλλόμενα ανά τακτά χρονικά διαστήματα μοτίβα ζήτησης που χαρακτηρίζουν την αγορά πετροχημικών. Κάτι τέτοιο καθιστά την έγκαιρη και ακριβή πρόβλεψη της ζήτησης αυτών των προϊόντων εξαιρετικά δύσκολο εγχείρημα, με πολλές προεκτάσεις, τόσο στην μη αποδοτική λειτουργία της πετροχημικής εφοδιαστικής αλυσίδας, όσο και στην αδυναμία χάραξης μακροπρόθεσμης στρατηγικής. Τα πετροχημικά μόλις αυτά τα χρόνια έχουν αρχίσει να κατακλύζουν την αγορά, και σταδιακά να αυξάνουν το μερίδιο που τους αναλογεί ανά βαρέλι πετρελαίου (μέχρις ότου αυτό ξεπεράσει το αντίστοιχο των καυσίμων μεταφορών μετά το 2030-2035), και ως αποτέλεσμα οι εταιρείες πετρελαιοειδών στερούνται ιστορικά στοιχεία. Επιπλέον δεν πρέπει να παραλείπεται το γεγονός ότι το τοπίο είναι αρκετά θολό υπό το καθεστώς των αδιάλειπτων και άνευ προηγουμένου διαταραχών που χαρακτηρίζουν την εποχή. Όπως αναφέρθηκε και στο πρώτο κεφάλαιο στις διαταραχές αυτές συγκαταλέγονται γεγονότα καθορισμένα εκ των προτέρων, όπως είναι η συμφωνία του Κυότο (2005) και η συμφωνία των Παρισίων (2015), άλλα και απρόβλεπτα γεγονότα όπως είναι η κρίση του κορονοϊού. Επιπρόσθετα, μετά το 2020 έχουν αρχίσει να επηρεάζουν τις εξελίξεις με έμμεσο τρόπο και διαταραχές πιο αφηρημένης φύσεως όπως είναι η κυκλική οικονομία.

Υπάρχουν διάφορες εναλλακτικές προσεγγίσεις μέσω των οποίων μπορούν να χαραχθούν ρεαλιστικές στρατηγικές, για την βιώσιμη ανάπτυξη και ευημερία του εκάστοτε εμπλεκόμενου. Τα κύρια πεδία εστίασης αφορούν κυρίως τις εφοδιαστικές αλυσίδες, αφού σε κάθε βιομηχανία αυτές αποτελούν τον πιο ευαίσθητο κρίκο ενός συνόλου από αλληλένδετους μεταξύ τους κλάδους. Αυτό έχει αποδειχθεί εκ των πραγμάτων και στο πρόσφατο παρελθόν, αφού οι διαταραχές που υπέστησαν οι εταιρείες πετρελαιοειδών τα τελευταία χρόνια, και συγκεκριμένα η αλληλουχία Covid – μπλοκάρισμα της διώρυγας του Σουέζ – πόλεμος στην Ουκρανία, κλόνισαν κυρίως τις εφοδιαστικές τους αλυσίδες. Η τάση δείχνει ότι στο μέλλον θα ευνοηθεί η ανάπτυξη τοπικών, ή περιορισμένων σε δεδομένο γεωγραφικό χώρο, εφοδιαστικών αλυσίδων. Σε κάθε περίπτωση η δυσκολία έγκειται στην ανώδυνη μετάβαση στην νέα τάξη πραγμάτων. Παρακάτω παρατίθενται κάποια πεδία κλειδιά, τα οποία πρέπει να λάβουν την μεγαλύτερη προσοχή [62]:

- Η ποικιλομορφία συνεργατών (vendors) και η αξιοποίηση υπηρεσιών εξωτερικών αναθέσεων (outsourcing) καθίστανται αναγκαία, αφού είναι αδύνατο μία εταιρεία να ανταποκριθεί στις απαιτήσεις ενός τόσο διαφοροποιημένου περιβάλλοντος. Αξιοποιώντας τις δυνατότητες που παρέχει η αγορά, και αναθέτοντας σε κάθε συνεργάτη ένα συγκεκριμένο καθήκον, μεγιστοποιείται η ευελιξία του οργανισμού. Επιπλέον, μέσω της οικοδόμησης συνεργειών και ενός αποδοτικού δικτύου συνεργατών το ρίσκο διαχέεται με τον πλέον θεμιτό τρόπο.
- Η πρόβλεψη της ζήτησης για κάτι τόσο πρωτόγνωρο και καινοτόμο όπως είναι η σημερινή αγορά, απαιτεί την συλλογή, αξιολόγηση, και αξιοποίηση υψηλού όγκου δεδομένων (data analysis). Πράγματι η αξιοποίηση μεγάλων όγκων δεδομένων ανέκαθεν θεωρούνταν άκρως απαραίτητο χαρακτηριστικό για όλους τους οργανισμούς στην παραδοσιακή τους μορφή, πόσο μάλλον υπό τις νέες συνθήκες. Η τεχνολογία ήδη παρέχει πληθώρα εργαλείων ανάλυσης δεδομένων αξιοποιώντας τεχνολογίες όπως είναι η τεχνητή νοημοσύνη (Artificial Intelligence - AI), και το διαδίκτυο των πραγμάτων (Internet of Things - IoT), ενώ ο ψηφιακός μετασχηματισμός είναι προ των πυλών.
- Παρ' όλα αυτά η αξιοποίηση υπερσύγχρονων και πανίσχυρων μέσων πιθανόν να αποτελέσει τροχοπέδη αν δεν υπάρχουν οι κατάλληλες υποδομές, και το πλέον ειδικευμένο προσωπικό το οποίο να είναι σε θέση να αξιοποιήσει τις δυνατότητες τους. Άρα καθίσταται αναγκαία η προσέλκυση εξειδικευμένου προσωπικού, ικανό να αναπτύξει αποδοτικά μοντέλα δεδομένων, και ο διαχωρισμός τους σε θέσεις στις οποίες θα δύνανται να αποδώσουν τα μέγιστα.



Σχήμα 3.2: Πεδία από τα οποία θα εξαρτηθεί η βιωσιμότητα του εκάστοτε οργανισμού [62]

3.3 Τρόποι ενσωμάτωσης της τάσης

Το πώς μπορούν οι πετροχημικές διεργασίες να ενσωματωθούν και να συνυπάρξουν με ένα παραδοσιακό διυλιστήριο είναι δύσκολο εγχείρημα καθώς δεν υπάρχει ένας γενικός κανόνας καθολικά εφαρμόσιμος για όλους. Ο τρόπος με τον οποίο θα εφαρμόσει το κάθε διυλιστήριο την ενσωμάτωση θα είναι μοναδικός για κάθε περίπτωση. Εντούτοις όλοι οι εμπλεκόμενοι την δεδομένη χρονική στιγμή έχουν να αντιμετωπίσουν της ίδιες προκλήσεις σε επίπεδο εναλλακτικών επιλογών, καθώς η πετροχημική βιομηχανία περιορίζεται από τις διαθέσιμες τεχνολογίες.

Ως επί το πλείστον λοιπόν οι διαθέσιμες επιλογές που έχει ένα τυπικό διυλιστήριο παραγωγής καυσίμων για την παραγωγή πετροχημικών δεν αποτελούν νέες τεχνολογίες, άλλα αξιοποίηση των ήδη υπαρχουσών για την αύξηση του ποσοστού που κατέχουν τα χημικά ανά βαρέλι πετρελαίου (κατά μέσο όρο τα πετροχημικά αποτελούν το 1/10 των εξαγόμενων προϊόντων) και την επακόλουθη αύξηση της κερδοφορίας για τον οργανισμό. Η Αμερικανική εταιρεία παροχής συμβουλευτικών υπηρεσιών Wood Mackenzie, ανάλογα με τον βαθμό ενσωμάτωσης που στοχεύει

κάθε διυλιστήριο, προτείνει δύο εναλλακτικές επιλογές αξιοποίησης συμβατικών μονάδων [63]. Επίσης μία τρίτη εναλλακτική αποτελεί η απευθείας μετατροπή του αργού πετρελαίου προς πετροχημικά (Crude Oil to Chemicals - COTC), ένα σύνολο από τεχνολογίες οι οποίες έχουν ήδη αρχίσει να αναπτύσσονται με πολλές από αυτές να έχουν σημειώσει εντυπωσιακά βήματα προόδου. Λόγο των μεγάλων κεφαλαίων που δαπανούνται από εταιρείες κολοσσούς σε έρευνα και ανάπτυξη, φαίνεται πως αυτές θα αποτελέσουν τις τεχνολογίες του μέλλοντος για τις εταιρείες που σκοπεύουν να εκτεθούν σε μεγάλο βαθμό στην αγορά πετροχημικών.

Ο πιο καθοριστικός παράγοντας για την τεχνολογία που θα χρησιμοποιηθεί, ανεξαρτήτως μοντέλου ενσωμάτωσης, είναι ο τύπος του προς κατεργασία αργού, η αγορά εστίασης, και το μέγεθος του διυλιστηρίου. Ειδικότερα δε για τις πιο προχωρημένες τεχνολογίες της απευθείας μετατροπής αργού πετρελαίου προς πετροχημικά, φαίνεται πως αυτές θα μπορούν να κατεργάζονται, στην πρώτη τουλάχιστον μορφή τους, αποκλειστικά ελαφρύ αργό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι επιλογές να εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την γεωγραφική περιοχή στην οποία βρίσκεται το εκάστοτε διυλιστήριο. Για τα μικρότερα διυλιστήρια που υστερούν σε πολυπλοκότητα υπάρχει ένας μεγαλύτερος βαθμός δυσκολίας. Η πετροχημική παραγωγή είναι από μόνη της μίας σύνθετη και ενεργειακά κοστοβόρα διαδικασία. Άρα τα διυλιστήρια μεγάλης δυναμικότητας και πολυπλοκότητας θα αντιμετωπίσουν λιγότερες προκλήσεις λόγω της μεγαλύτερης ευελιξίας που διαθέτουν, καθώς τόσο η ανάπτυξη των απαιτούμενων δικτύων όλων των τύπων (πχ βοηθητικών παροχών, εισαγωγής και εξαγωγής πρώτων υλών και προϊόντων, θέσης στην αγορά) όσο και η αξιοποίηση οικονομιών κλίμακας είναι εφικτές εκ των πραγμάτων [22].

3.3.1 Υπάρχουσες πρακτικές

3.3.1.1 Παραμετροποίηση μεμονωμένων μονάδων

Στην πρώτη κατηγορία ενσωμάτωσης πετροχημικών διεργασιών στα διυλιστήρια για αύξηση της παραγωγής χημικών, συγκαταλέγονται τεχνικές για την παραμετροποίηση συμβατικών μονάδων, στις οποίες έως τώρα τα πετροχημικά αποτελούσαν τα παραπροϊόντα και όχι τα κύρια προϊόντα τους. Ο στόχος επιτυγχάνεται μεταβάλλοντας τις λειτουργικές συνθήκες των μονάδων, όπως την πίεση, την θερμοκρασία, και την αναλογία τροφοδοσίας/ καταλύτη. Οι μονάδες που λαμβάνουν την μεγαλύτερη προσοχή είναι η μονάδα FCC και η μονάδα CCR, από τις οποίες η καθεμία στοχεύει στην αύξηση συγκεκριμένων κλασμάτων (FCC: αύξηση παραγωγής ολεφινών και κυρίως προπυλενίου, CCR: αύξηση παραγωγής αρωματικών ενώσεων και κυρίως βενζολίου).

Εντούτοις υπάρχουν και άλλες μονάδες που δύνανται να παραμετροποιηθούν άλλα δεν συναντώνται συχνά και για αυτό τον λόγο δεν θα αναλυθούν (πχ αφυδρογόνωση ολεφινών). Σε κάθε περίπτωση ακόμα και στην πιο εξεζητημένη και μελετημένη μετατροπή της οποιασδήποτε μονάδας το μέγιστο όριο παραγωγής πετροχημικών δεν ξεπερνάει το 20-25%.

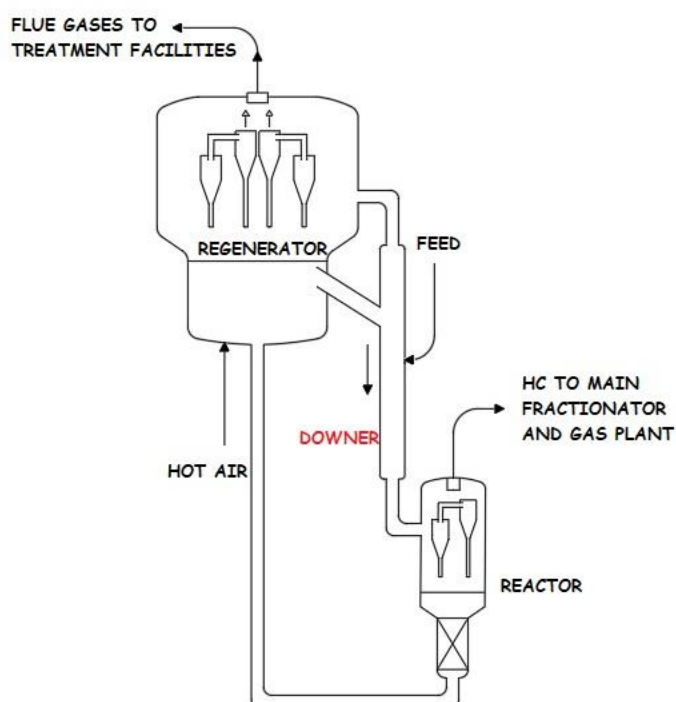
3.3.1.1.1 Παραμετροποιημένη μονάδα FCC για την ενίσχυση παραγωγής προπυλενίου

Η τροποποίηση μιας τυπικής μονάδας FCC για παραγωγή πετροχημικών αποτελεί μία ελκυστική επιλογή στην οποία στρέφονται πολλά διωλιστήρια τα οποία στοχεύουν σε μικρή ή περιορισμένη ενσωμάτωση. Οι μονάδες FCC στην συμβατική τους μορφή παράγουν ως παραπροϊόντα ολεφίνες σε μέγιστα ποσοστά της τάξεως του 10%, και κυρίως προπυλένιο. Καθώς η εν λόγω μονάδα αποτελεί την ραχοκοκαλιά της παραγωγής βενζινών η πρόκληση είναι η αξιοποίηση της για παραγωγή χημικών να γίνεται με τον πλέον ευέλικτο τρόπο, ώστε να παρέχεται η δυνατότητα εναλλαγής προϊόντων εκροής (αφού η μείωση στην ζήτηση βενζίνης θα πραγματοποιηθεί μακροπρόθεσμα). Η μέγιστη παραγωγή πετροχημικών μπορεί να προσεγγίσει ποσοστά της τάξεως του 25%, ανάλογα με τον τύπο της μονάδας.

Είναι πολλοί οι εργολάβοι που μελετούν τις δυνατότητες που έχει η μετατροπή της εν λόγω μονάδας, και από την απλούστερη ως την συνθετότερη μορφή τους οι μετασκευές περιλαμβάνουν αλλαγή των συνθηκών λειτουργίας, ως την ανάπτυξη νέων διατάξεων. Στην πιο απλή της μορφή, αύξηση της παραγωγής πετροχημικών επιτυγχάνεται μέσω αύξησης της θερμοκρασίας της αντίδρασης, μεταβάλλοντας τον χρόνο της αντίδρασης, και την αναλογία καταλύτη/ τροφοδοσίας.

Σε πιο σύνθετες μετατροπές του FCC συναντάται η διάταξη όπου η αντίδραση τροφοδοσίας-καταλύτη δεν λαμβάνει χώρα ανερχόμενη στον Riser (μέχρι την είσοδο στους κυκλώνες του αντιδραστήρα) άλλα σε αγωγό κατερχόμενης ροής (Σχήμα 3.3). Σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιείται ο όρος Downer (εν αντιθέσει με τον Riser μιας συμβατικής μονάδας) [64]. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται ταχύτερη αντίδραση ελαχιστοποιώντας τον χρόνο επαφής της τροφοδοσίας (ως αποτέλεσμα περιορισμένης προς τα πίσω ροής – back flow) με τον καταλύτη, καθώς η ροή του μίγματος ενισχύεται από την βαρύτητα επιταχύνοντας την μεταφορά μέσα στον αγωγό. Λόγω της ταχύτερης αντίδρασης μέσα στον Downer ελαχιστοποιείται το φαινόμενο της ολικής διάσπασης των αλυσίδων υδρογονανθράκων, ευνοώντας την αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα αύξηση της μετατροπής προς ακόρεστους υδρογονάνθρακες έως και 300% σε σχέση με μία μονάδα που στοχεύει στην μέγιστη παραγωγή

βενζίνης. Όπως γίνεται εύκολα κατανοητό το συγκεκριμένο σχήμα απαιτεί και την επανασχεδίαση άλλων τμημάτων της μονάδας για την ομαλή της λειτουργία. Για παράδειγμα ο απενεργοποιημένος καταλύτης δεν ρέει πλέον με την βοήθεια της βαρύτητας από τον αντιδραστήρα προς τον αναγεννητή, καθώς ο αναγεννητής βρίσκεται σε υψηλότερο επίπεδο από τον αντιδραστήρα [65].



Σχήμα 3.3: Μονάδα FCC κατερχόμενης ροής (Downer) [66]

Εξίσου καινοτόμες είναι και οι τεχνολογίες MAXOFIN FCC και UOP type FCC κατά τις οποίες στην συμβατική διάταξη εισάγεται και ένας δεύτερος αγωγός riser ανακυκλωμένης νάφθας. Αντικειμενικός σκοπός και της εν λόγω διάταξης είναι η μεγιστοποίηση παραγωγής προπυλενίου. Ομοίως, μεγάλη δοκιμασία στην ενσωμάτωση των παραπάνω διατάξεων συναντούν τα διυλιστήρια τα οποία περιλαμβάνουν επιπλέον μονάδα ατμοπυρόλυσης, και αυτό διότι η μονάδα FCC και η μονάδα ατμοπυρόλυσης θα ανταγωνίζονται για την ίδια τροφοδοσία [65].

3.3.1.1.2 Παραμετροποιημένη μονάδα CCR για την ενίσχυση παραγωγής αρωματικών ενώσεων

Σε αντίθεση με την μονάδα FCC, η μονάδα συνεχούς αναμόρφωσης νάφθας δεν εισάγει στον χώρο των πετροχημικών κάποια καινοτόμα τεχνολογία. Στην περίπτωση της συγκεκριμένης μονάδας λοιπόν η μεγιστοποίηση αρωματικών ενώσεων πραγματοποιείται παραμετροποιώντας τις συνθήκες λειτουργίας της μονάδας και μόνο. Όπως αναφέρθηκε στο αντίστοιχο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 2.5.2.3) η μονάδα στοχεύει στην αύξηση του αριθμού οκτανίων της βενζίνης, μέσω αναμόρφωσης της νάφθας. Σε αυτή την περίπτωση επιδιώκεται η μεγιστοποίηση τολουολίου και ξυλολίου, και η ελαχιστοποίηση παραγωγής βενζολίου, το οποίο υπόκειται σε αυστηρούς περιορισμούς στην χρήση του στην βενζίνη. Στην περίπτωση των πετροχημικών από την άλλη η ζήτηση των προϊόντων αυτών αντιστρέφεται καθώς το βενζόλιο αποτελεί το τρίτο πιο περιζήτητο πετροχημικό μετά το αιθυλένιο και το προπυλένιο (και το πιο περιζήτητο της οικογένειας των αρωματικών ενώσεων).

Η μεγιστοποίηση της παραγωγής βενζολίου μπορεί να επιτευχθεί με την λειτουργία της μονάδας υπό καθεστώς υψηλής έντασης (High Severity Reformer). Αυτό σημαίνει ότι οι συνθήκες λειτουργίας, τείνουν προς υψηλή θερμοκρασία και χαμηλή πίεση, ευνοώντας με αυτό τον τρόπο την υψηλή αντιδραστικότητα και των διαχωρισμό προς επιθυμητά προϊόντα. Η λειτουργία της μονάδας υπό αυτές τις συνθήκες έχει ως αποτέλεσμα υψηλή εναπόθεση κοκ στους πόρους του καταλύτη, και κατά συνέπεια απαιτείται υψηλότερος ρυθμός αναγέννησης. Τέλος για την απόληψη των επιθυμητών προϊόντων θα πρέπει να υπάρχουν οι κατάλληλες διατάξεις διαχωρισμού των μεμονωμένων τύπων αρωματικών ενώσεων, μετά το τμήμα της αντίδρασης [65] [67]. Η εν λόγω μονάδα έχει αξιοποιηθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό στο τελευταίας τεχνολογίας καθετοποιημένο διυλιστήριο παραγωγής πετροχημικών Hengli [68], όπου η παραγωγή πετροχημικών, και κυρίως αρωματικών ενώσεων, προσεγγίζει το 42%.

3.3.1.2 Αναδιάταξη διυλιστηριακών μονάδων

Τεχνική η οποία σκοπό έχει την περεταίρω αύξηση της παραγωγής χημικών, είναι η διαμόρφωση των μονάδων του διυλιστηρίου και των δικτύων τους κατά τρόπο τέτοιο που να ευνοείται η παραγωγή ακόρεστων υδρογονανθράκων. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί με την στρατηγική σχεδίαση των ρευμάτων εισροής και εκροής των δικτύων, και την σωστή συνεργασία μονάδων που σκοπεύουν στην παραγωγή διαφορετικών κλασμάτων, τόσο στην φάση σχεδίασης νέων διυλιστηρίων, όσο και στην αναδιαμόρφωση των ήδη υπαρχόντων. Σε ένα τέτοιο σχήμα, εκτός

από μεγιστοποίηση της παραγωγής πετροχημικών ευνοείται και η παραγωγή των υπόλοιπων συμβατικών προϊόντων του διυλιστηρίου, καθώς τα προϊόντα και τα παραπροϊόντα των μονάδων αξιοποιούνται στο έπακρο. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, οι εταιρείες πετρελαιοειδών και οι εταιρείες πετροχημικών μπορεί να αποτελούν ξεχωριστές οντότητες οι οποίες μέσω των μεταξύ τους συνεργειών απολαμβάνουν κοινά οφέλη. Τα παραπροϊόντα μίας μονάδας προσανατολισμένης στην παραγωγή καυσίμων μπορεί να αποτελούν πολύτιμη πρώτη ύλη για μία μονάδα πετροχημικών (πχ βενζόλιο) και αντίστροφα. Επιπλέον οι βιομηχανίες μοιράζονται τα ενεργειακά κόστη των βοηθητικών παροχών των μονάδων, όπως είναι ο ατμός, το κύκλωμα καυσίμου και η ηλεκτρική ενέργεια, τα οποία αποτελούν και τα υψηλότερα κόστη παραγωγής ενός διυλιστηρίου [69].

Ανάλογα με τον βαθμό αναδιάταξης των μονάδων η παραγωγή πετροχημικών μπορεί να προσεγγίσει ποσοστά έως και 50%. Εάν συνδυαστεί δε και με την παραμετροποίηση συγκεκριμένων μονάδων το ποσοστό μπορεί να ξεπεράσει το 60% [67]. Η εν λόγω τεχνική μπορεί να επέλθει με εισαγωγή στο διυλιστηριακό δίκτυο μονάδας Ατμοπυρόλυσης Νάφθας, ή παραμετροποιημένης μονάδας CCR. Η ενσωμάτωση και των δύο μονάδων μεγιστοποιεί την παραγωγή χημικών και την αξιοποίηση των παραπροϊόντων τους.

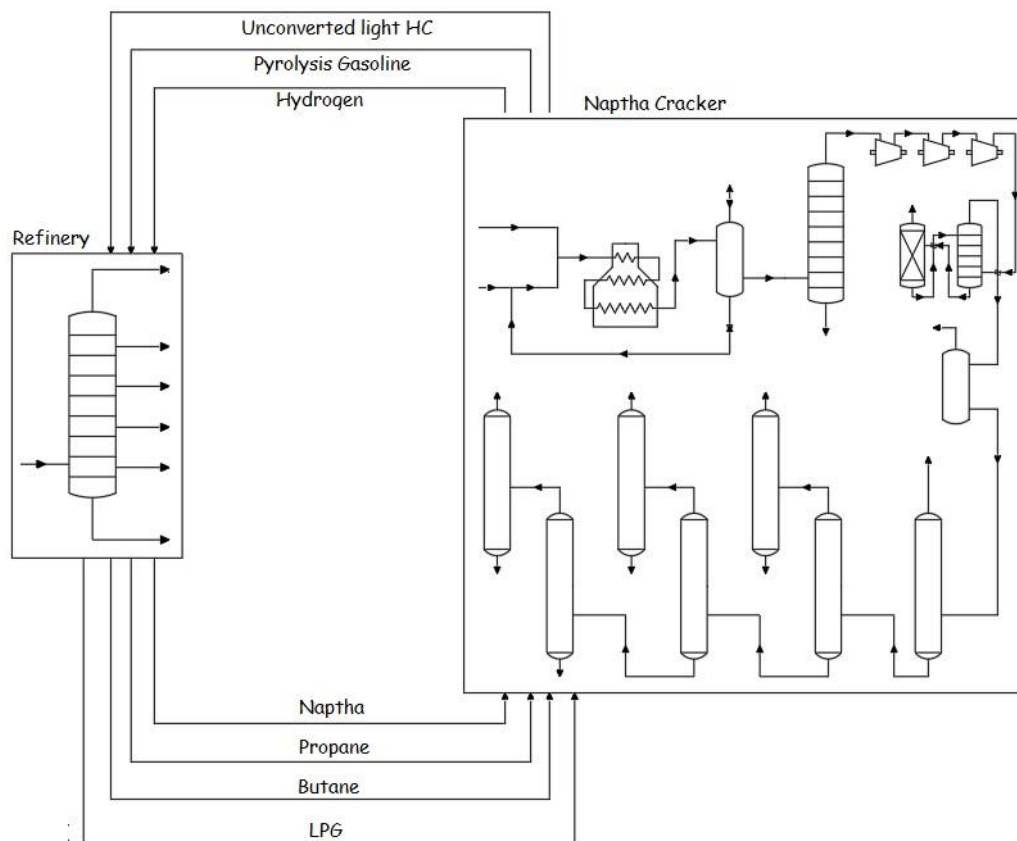
3.3.1.2.1 Εισαγωγή μονάδας Ατμοπυρόλυσης Νάφθας (Steam Cracker)

Εδώ και δεκαετίες η μονάδα με την μεγαλύτερη συνεισφορά στην παραγωγή πετροχημικών παγκοσμίως είναι η μονάδα Ατμοπυρόλυσης. Η μεγιστοποίηση της απόδοσης της επιτυγχάνεται με ελαφρά κλάσματα και από αλυσίδες αποτελούμενες έως πέντε άτομα άνθρακα (NGLs). Εντούτοις στην πιο συνηθισμένη της μορφή εντός των διυλιστηρίων, η πρώτη ύλη της μονάδας είναι η νάφθα, και αυτό διότι βρίσκεται σε πλεόνασμα. Η νάφθα ως πρώτη ύλη αποδίδει πολλά κλάσματα τόσο κορεσμένων όσο και ακόρεστων υδρογονανθράκων, ακόμα και αρωματικών ενώσεων. Το ζητούμενο προϊόν από την συγκεκριμένη μονάδα είναι το αιθυλένιο και οι υπόλοιπες ολεφίνες.

Η ενσωμάτωση της μονάδας σε ένα τυπικό διυλιστήριο αποφέρει πολλαπλά οφέλη και αυξάνει την κερδοφορία του οργανισμού, μέσω της αποδοτικής συνεργασίας των δύο οντοτήτων (Σχήμα 3.4). Η μονάδα ατμοπυρόλυσης νάφθας χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη βαριά νάφθα, η οποία εκτιμάται ότι θα βρίσκεται σε πλεόνασμα με αυξανόμενο ρυθμό τα επόμενα χρόνια, αν οι εκτιμήσεις για την ζήτηση καυσίμων μεταφορών αποδειχθούν αληθείς. Επίσης, σε πλεόνασμα και

με χαμηλά επίπεδα αξιοποίησής βρίσκονται κλάσματα ελαφρύτερα της νάφθας όπως είναι το προπάνιο, το βουτάνιο, και μείγμα τους (LPG). Τα κλάσματα αυτά έχουν περιορισμένη χρήση στο μίγμα βενζινών (gasoline pool) και συνήθως οδηγούνται στο σύστημα καυσίμου του διυλιστηρίου (για χρήση στους φούρνους των μονάδων) [70].

Από την άλλη πολλά παραπροϊόντα της μονάδας ατμοπυρόλυσης νάφθας αποτελούν κύριες πρώτες ύλες για το διυλιστήριο. Πρώτο και κύριο το υδρογόνο το οποίο παράγεται μέσω της μετατροπής των αλκανίων σε αλκένια, και χρησιμοποιείται ευρέως στις διάφορες υδρογονοκατεργασίες παραγωγής καυσίμων. Τέλος τα υπόλοιπα υπολείμματα που παραμένουν μετά το πέρας της πυρόλυσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν εντός του διυλιστηρίου ως καύσιμο των φούρνων των μονάδων [70].

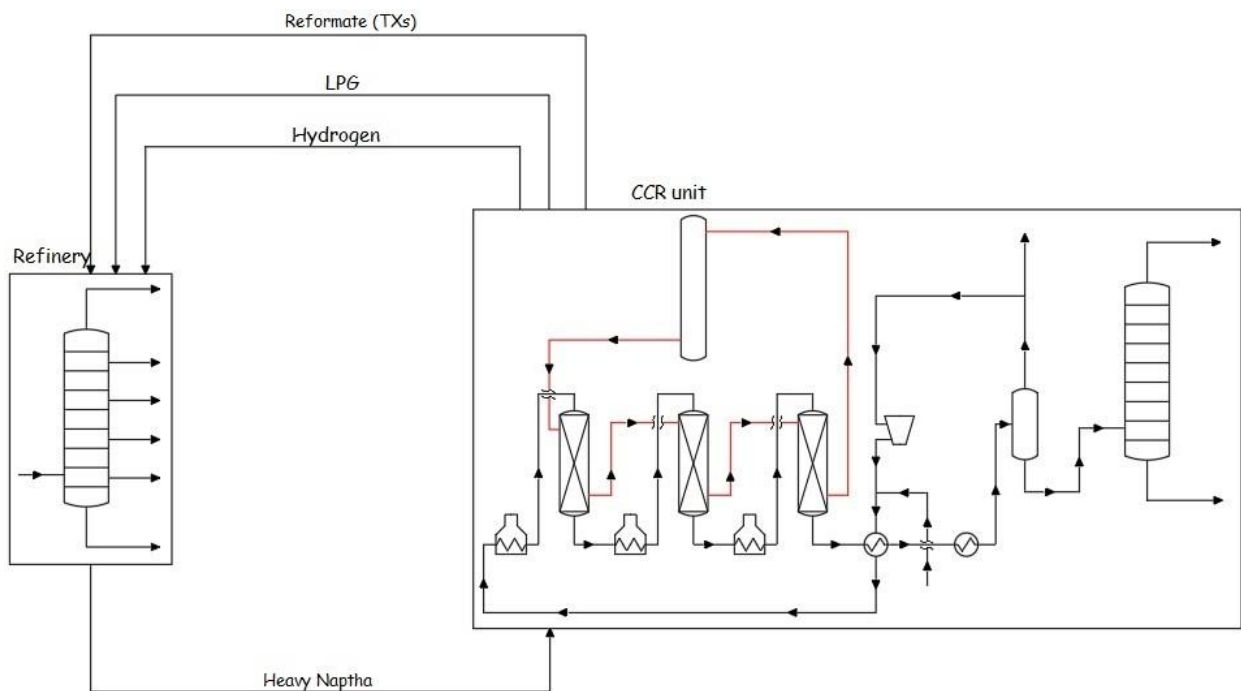


Σχήμα 3.4: Ρεύματα εναλλάξιμων προϊόντων μέσω ενσωμάτωσης με μονάδα Ατμοπυρόλυσης Νάφθας [70]

3.3.1.2.2 Εισαγωγή μονάδας Συνεχούς Αναμόρφωσης Νάφθας (CCR)

Ομοίως καθίσταται δυνατή και η ενσωμάτωση μονάδας CCR για την παραγωγή πετροχημικών που ανήκουν στην οικογένεια των αρωματικών ενώσεων (Σχήμα 3.5). Στην συγκεκριμένη μονάδα παράγονται αρωματικές ενώσεις οι οποίες λόγω του υψηλού αριθμού οκτανίου τους είναι πολύτιμες ως προϊόν ανάμιξης για βενζίνες, άλλα και ως πρώτη ύλη για την βιομηχανία πλαστικών. Η μονάδα CCR όντας προσανατολισμένη στην παραγωγή πετροχημικών, δεν διαφέρει από μία κοινή μονάδα που συναντάται στα περισσότερα διυλιστήρια. Η μόνη διαφορά μπορεί να εντοπίζεται στον εξοπλισμό που ακολουθεί την αναμόρφωση και σκοπεύει στην ανάκτηση κάθε μεμονωμένου μορίου αρωματικής ένωσης (BTX recovery units) [22].

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 2.3 οι ενώσεις που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία είναι το βενζόλιο, το τολουόλιο, και τα ισομερή ξυλλόλιου. Τα δύο τελευταία έχουν μικρή αξία ως πετροχημικά, άλλα υψηλή χρησιμότητα για το μίγμα βενζίνης. Από την άλλη η εισαγωγή του βενζολίου στην βενζίνη έχει απαγορευτεί, άλλα αποτελεί το χρησιμότερο πετροχημικό των αρωματικών ενώσεων. Τα υπόλοιπα παραπροϊόντα της μονάδας είναι υδρογόνο και διάφοροι ελαφροί υδρογονάνθρακες οι οποίοι αξιοποιούνται με την επιστροφή τους στο διυλιστήριο.



Σχήμα 3.5: Ρεύματα εναλλάξιμων προϊόντων μέσω ενσωμάτωσης με μονάδα CCR [70]

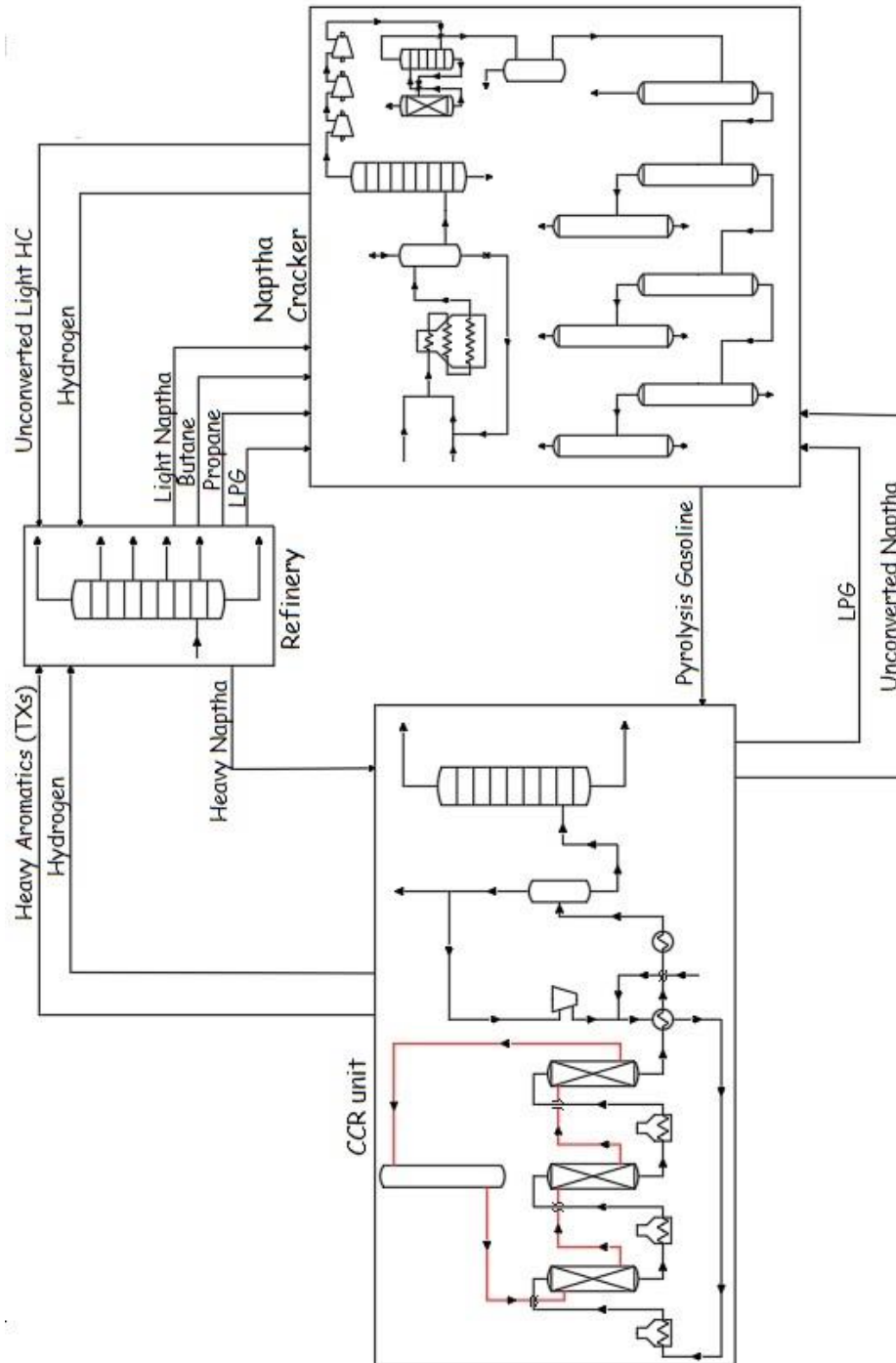
3.3.1.2.3 Εισαγωγή μονάδων Ατμοπυρόλυσης Νάφθας & Συνεχούς Αναμόρφωσης Νάφθας

Οι δυνατότητες άλλα και η πετροχημική παραγωγή μπορεί να εκτοξευτεί αν στο σχήμα προστεθούν τόσο μονάδα Ατμοπυρόλυσης, όσο και μονάδα CCR (Σχήμα 3.6). Το διυλιστήριο έτσι εξασφαλίζει την μέγιστη δυνατή απόδοση, και η παραγωγή πετροχημικών μπορεί να φτάσει σε ποσοστό το 50 με 60%, με επακόλουθη όμως την αύξηση της πολυπλοκότητας του σχήματος. Σε αυτή την περίπτωση γίνεται λόγος για ελάχιστα έως μηδενικά αναξιοποίητα προϊόντα αφού πρακτικά μέσω των μεταξύ τους δικτύων όλα τα παραπροϊόντα χρησιμοποιούνται στις επιμέρους μονάδες.

Για παράδειγμα η νάφθα και οι υπόλοιποι ελαφριοί υδρογονάνθρακες που παράγονται ως παραπροϊόντα της μονάδας CCR, αντί να επιστρέφουν πίσω στο διυλιστήριο, όπου και εκεί ο βαθμός αξιοποίησης του είναι αρκετά χαμηλός, θα οδηγούνται στην μονάδα Ατμοπυρόλυσης για την περαιτέρω αξιοποίησή τους. Επιπλέον σε αυτό το σχήμα παρέχεται και η δυνατότητα της βελτιστοποίησης στην χρήση της νάφθας διαφοροποιώντας την σε ελαφριά και βαριά. Η παραγωγή πετροχημικών στην μονάδα Ατμοπυρόλυσης μεγιστοποιείται όσο πιο ελαφριά είναι η πρώτη ύλη (μεγιστοποίηση παραγωγής ολεφινών), και ως αποτέλεσμα η ελαφριά νάφθα είναι προτιμότερη από την βαριά. Από την άλλη η βαριά νάφθα η οποία είναι πλούσια σε όλες τις ενώσεις των αρωματικών θα οδηγείται στην μονάδα CCR (και η νάφθα που δεν αντέδρασε – παραπροϊόν - θα επιστρέφει στην μονάδα ατμοπυρόλυσης). Επιπρόσθετα η νάφθα πυρόλυσης (pyrolysis gasoline - pygas) η οποία παράγεται ως παραπροϊόν στις διεργασίες πυρόλυσης είναι ακόμα ένα προϊόν πλούσιο σε αρωματικές ενώσεις. Τέλος το παραγόμενο υδρογόνο από τις δύο πετροχημικές μονάδες θα μειώσει ακόμη περισσότερο τα κόστη ενέργειας του διυλιστηρίου [22].

| Προϊόν | Χρήση στο διυλιστήριο | Χρήση ως πετροχημικό |
|------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| Νάφθα | Μονάδα Αναμόρφωσης (καύσιμα) | Μονάδα Αναμόρφωσης (πετροχημικά) |
| Αναμόρφωμα | Αύξηση οκτανίου βενζίνης | Παραγωγή βενζολίου (& other BTXs) |
| Βουτάνιο | Προϊόν ανάμιξης βενζίνης | Παραγωγή βουτυλενίου |
| Προπάνιο | Σύστημα καυσίμου διυλιστηρίου | Παραγωγή προπυλενίου |
| Αιθάνιο | Σύστημα καυσίμου διυλιστηρίου | Παραγωγή αιθυλενίου |

Πίνακας 3.1: Χρήσεις κύριων προϊόντων ως διυλιστηριακά προϊόντα και ως πετροχημικά [69]



Σχήμα 3.6: Ρεύματα εναλλάξιμων προϊόντων μέσω ενσωμάτωσης με μονάδα Ατμοπυρόλυσης Νάφθας, και με μονάδα CCR [70]

3.3.2 Αξιοποίηση καινοτόμων τεχνολογιών: Απευθείας μετατροπή αργού προς πετροχημικά

Την τελευταία κατηγορία για την κατά το δοκούν παραγωγή πετροχημικών απαρτίζουν οι λεγόμενες “Crude to Chemicals” τεχνολογίες κατά τις οποίες πραγματοποιείται η απευθείας μετατροπή του αργού πετρελαίου προς χημικά. Εντούτοις οι εν λόγω τεχνολογίες βρίσκονται ακόμα στο πρώιμο στάδιο της έρευνας και της ανάπτυξης, και δεν έχει αναπτυχθεί ακόμα κάποια εμπορική τεχνολογία έτοιμη να χρησιμοποιηθεί για συνεχή διεργασία (φθινόπωρο 2024). Όμως οι συγκεκριμένες τεχνολογίες, επρόκειτο να αναπτυχθούν ραγδαία τα επόμενα χρόνια, λόγω των ριζικών αλλαγών που συντελούνται στην βιομηχανία διύλισης και την αύξηση ζήτησης πετροχημικών, καθώς η πετροχημική μετατροπή ανά βαρέλι πετρελαίου μπορεί θεωρητικά να προσεγγίσει ή ακόμα και να ξεπεράσει ποσοστά της τάξης του 80%. Στην έρευνα και ανάπτυξη των εν λόγω τεχνολογιών επενδύονται μεγάλα κεφάλαια από τις εταιρείες κολοσσούς ανά την υφήλιο, με καινοτόμα συστήματα να αναπτύσσονται από τις πρωτοπόρες εταιρείες Honeywell UOP, Axens, και Lummus Technology.

Στις διατάξεις αυτές δεν λαμβάνει χώρα η κλασματική απόσταξη, άλλα το αργό πετρέλαιο εισέρχεται σε ειδικά τμήματα εξοπλισμού αφού πρώτα ασφαλωθεί. Η απουσία της κλασματικής απόσταξης από την διαδικασία συνεπάγεται χαμηλό κόστος ενέργειας, αφού η λειτουργία αυτού του τμήματος εξοπλισμού αποτελεί το υψηλότερο λειτουργικό και ενεργειακό κόστος που συναντάτε στο διυλιστήριο, άλλα και μειωμένες εκπομπές αερίων ρύπων (CO₂). Παρ’ όλα αυτά, σε κάποιες από τις διατάξεις πραγματοποιείται ένας τυπικός διαχωρισμός από τα βαριά κλάσματα (πχ ασφαλένια). Οι τεχνολογίες αυτές επιτυγχάνουν υψηλότερο βαθμό απόδοσης, άλλα και μεγιστοποίηση της παραγωγής πετροχημικών πρώτων υλών, όσο πιο ελαφρύ είναι το αργό πετρέλαιο που χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία. Ωστόσο, λόγω του μεγάλου αριθμού χημικών ενώσεων που περιλαμβάνονται στο αργό πετρέλαιο, και για να καταστεί εφικτή εξαρχής η διεργασία του, θα πρέπει η εκάστοτε τεχνολογία να είναι σε θέση να απομονώσει και να απομακρύνει τα μόρια υδρογονανθράκων με υψηλή αναλογία άνθρακα/ υδρογόνου. Αυτό διότι όσο λιγότερα είναι τα μόρια υδρογόνου για κάθε δεδομένο αριθμό μορίων άνθρακα, αυξάνεται το σημείο βρασμού και η τάση προς σχηματισμό κοκ [71]. Ανάλογα με την διάταξη, την αγορά που στοχεύει το εκάστοτε διυλιστήριο, και τον τύπο του αργού, συμβατικά διυλιστηριακά προϊόντα θα παράγονται επίσης ως παραπροϊόντα, σε ποσοστά πολύ χαμηλότερα από αυτά των χημικών όμως. Έχουν παρουσιασθεί πληθώρα διατάξεων, εκ των οποίων κάποιες βρίσκονται σε αξιόλογα σημεία ανάπτυξης, ενώ άλλες έχουν να αντιμετωπίσουν ζητήματα λειτουργικής και οικονομικής

φύσης. Οι κυριότερες διατάξεις για τις οποίες γίνεται λόγος την δεδομένη χρονική στιγμή είναι οι εξής:

- Απευθείας Ατμοπυρόλυση αργού πετρελαίου (Direct Crude Cracking)
- Μονάδα FCC αργού πετρελαίου
- Themral Crude to Chemicals (TC2C)

Η δεύτερη διάταξη, μονάδα FCC αργού πετρελαίου, αποτελεί μία βελτιωμένη παραλλαγή αυτής που παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 3.3.1.1.1 και η φιλοσοφία είναι η ίδια. Πρόκειται δηλαδή για μία συμβατική διάταξη όπου με την υλοποίηση κάποιων νέων καινοτομιών και τροποποιήσεων μπορεί η παραγωγή να συγκλίνει προς τις ολεφίνες και κυρίως στο προπυλένιο. Έτσι λοιπόν η προσοχή των μηχανικών είναι στραμμένη στις διατάξεις με αντιδραστήρα κατερχόμενης ροής (Downer), και ανακύκλωσης νάφθας (οι διατάξεις που έχουν προταθεί είναι πολύ περισσότερες, άλλα αυτές οι δύο αποτελούν τις κυριότερες). Μείζον ζήτημα όμως που πρέπει να αντιμετωπιστεί είναι η χρήση του αργού πετρελαίου ως τροφοδοσία, αντί για την παραδοσιακή τροφοδοσία της μονάδας που είναι το βαρύ gasoil. Για να είναι δυνατή η διεργασία βαρύτερης τροφοδοσίας η οποία θα περιέχει και πολλές άλλες προσμίξεις μεταλλικών και βαρύτερων στοιχείων (που συναντώνται στο αργό πετρέλαιο), θα πρέπει η μονάδα να εργάζεται υπό καθεστώς υψηλής έντασης μεταξύ άλλων. Περιορισμό επίσης αποτελεί και η δυνατότητα ή μη, διάσπασης της τροφοδοσίας στο σύνολο των κλασμάτων της, χωρίς την χρήση ξεχωριστού (πρόσθετου) καταλύτη για το πολύ βαρύ μέρος του κλάσματος. Σε κάθε περίπτωση ιδιαίτερη βαρύτητα δίνεται στο καθορισμό και την σχεδίαση των λειτουργικών συνθηκών της μονάδας (θερμοκρασία, πίεση), και κυρίως στον καταλύτη και την αναλογία του (περισσότερες πληροφορίες για τον καταλύτη μπορούν να βρεθούν στην αναφορά [72]), ο τύπος του οποίου καθορίζεται στον μεγαλύτερο βαθμό από τον τύπο της τροφοδοσίας (και το πόσο βαριά ή ελαφριά είναι). Επιπλέον ο τύπος του καταλύτη άλλα και η αναλογία καταλύτη/ τροφοδοσίας παίζει τον κυριότερο ρόλο στην περίπτωση μονάδας αντιδραστήρα κατερχόμενης ροής, καθώς σε αυτό τον τύπο μεταβάλλονται σημαντικά τα επίπεδα αντίδρασης και διάσπασης των υδρογονανθράκων, λόγω του μικρότερου χρόνου επαφής τροφοδοσίας/ καταλύτη που οφείλεται στην επίδραση της βαρύτητας [72]. Η φιλοσοφία της

τεχνολογία αυτής λοιπόν, εκτός από κάποια τεχνικά στοιχεία, δεν έχει κάποια ουσιαστική διαφορά από αυτή που αναλύθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Όσον αφορά τις άλλες δύο τεχνολογίες, η πρώτη (Ατμοπυρόλυση αργού πετρελαίου - Direct Crude Cracking) είναι μία εδώ και δεκαετίες γνωστή τεχνολογία, η οποία όμως εγκαταλείφθηκε λόγω πρακτικών προκλήσεων και αδυναμίας αντιμετώπισης του προβλήματος απόθεσης άνθρακα στους αυλούς του φούρνου ατμοπυρόλυσης. Η δεύτερη, Thermal Crude to Chemicals (TC2C), αποτελεί μια πρωτοπόρα και νέο-εισηχθήσα στην βιομηχανία διύλισης. Για τον λόγο αυτό, οι τεχνολογίες αυτές θα αναλυθούν λεπτομερώς στα επόμενα δύο κεφάλαια.

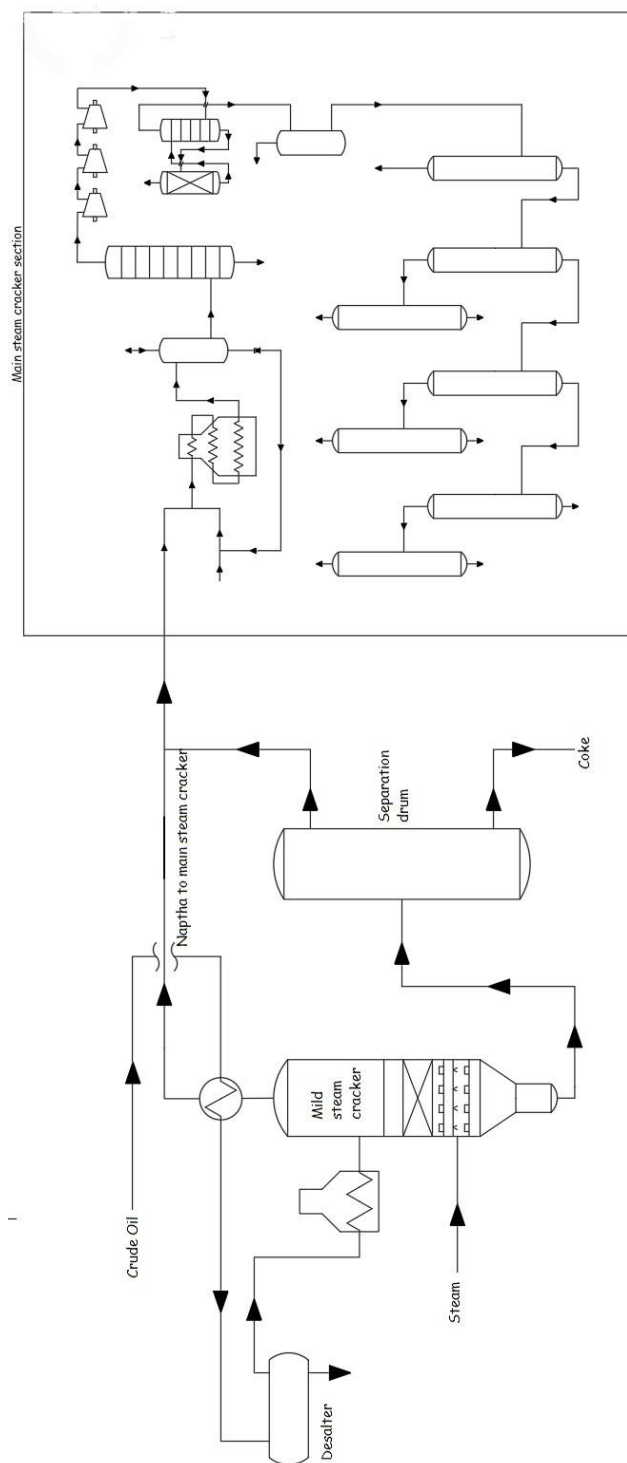
3.3.2.1 Ατμοπυρόλυση αργού πετρελαίου (Direct Crude Cracking)

Εδώ και πολλές δεκαετίες η απευθείας ατμοπυρόλυση του πετρελαίου ως έχει, χωρίς ή με ελάχιστη προεργασία, αποτελεί μία επιλογή η οποία έχει λάβει πολύ προσοχή από τους μηχανικούς για την αύξηση της πετροχημικής παραγωγής. Η μέχρι και πριν μερικά χρόνια έρευνα της εν λόγω μεθόδου δεν είχε φέρει κάποιο απτό αποτελέσματα, τόσο για πρακτικούς λόγους, όπως την μειωμένη ζήτηση για πετροχημικά και την όχι και τόσο επιτακτική ανάγκη ανάπτυξης μιας τέτοιας τεχνολογίας, όσο και για θέματα τεχνικής φύσεως. Στα τεχνικά αυτά θέματα, τα κυριότερα τα οποία ήταν και οι λόγοι που τελικά εγκαταλείφθηκε η τεχνολογία, ήταν η υψηλή εναπόθεση άνθρακα στους αυλούς πυρόλυσης του φούρνου λόγω των βαρέων κλασμάτων, και η ελάχιστη ευελιξία ως προς τα απολήψιμα προϊόντα. Επιπλέον η χρήση του αργού πετρελαίου ως τροφοδοσία σε μία τυπική μονάδα ατμοπυρόλυσης χωρίς μετατροπές απαιτούσε το πέρασμα της από αυλούς πολύ μεγάλου μήκους (με χρόνους παραμονής ως και μερικές ώρες) για την απόληψη χρήσιμων προϊόντων, και αυτό ήταν ένα θέμα που έπρεπε να αντιμετωπιστεί. Παρ' όλα αυτά τα τελευταία χρόνια, καθώς γίνονται σαφή τα πλεονεκτήματα που συνεπάγεται η ανάπτυξη αυτής της τεχνολογίας και οι ανάγκες που θα καλύψουν τα παραγόμενα από απευθείας ατμοπυρόλυση προϊόντα, αποτελεί και αυτή μια από τις τεχνολογίες που λαμβάνουν την μεγαλύτερη προσοχή από πολλές εταιρείες, με προεξέχουσα την ExxonMobil [71].

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως η εναπόθεση του κοκ στους αυλούς του φούρνου αποτελεί το μεγαλύτερο μειονέκτημα της μεθόδου. Το στρώμα άνθρακα στην εσωτερική επιφάνεια των αυλών και η μείωση του συντελεστή μεταφοράς θερμότητας που αυτό συνεπάγεται, είναι το ζήτημα που αντιμετωπίζουν οι μονάδες ατμοπυρόλυσης στην γενική τους μορφή. Κατά κύριο λόγο εξαρτάται από την προς διεργασία τροφοδοσία (NGLs, νάφθα, gasoil κτλ), επομένως όσο πιο βαριά είναι η

τροφοδοσία τόσο πιο επιρρεπής είναι η μονάδα στην εναπόθεση κοκ και την ανάγκη συχνότερης απομάκρυνσης άνθρακα με ατμό (decoking). Στην περίπτωση δε της χρήσης αργού πετρελαίου ως τροφοδοσία, η περιεκτικότητα σε βαρύτερα κλάσματα ικανά να μολύνουν τους αυλούς του φούρνου είναι ακόμα μεγαλύτερη. Επιπλέον το πετρέλαιο που δεν έχει υποστεί κάποια προεργασία πριν την εισαγωγή του σε κάποια μονάδα περιέχει και μικροποσότητες άλλων στοιχείων και μετάλλων (πχ Fe, V, Cd, Zn). Για τον λόγο αυτό η καινοτομία που εισήχθη στην μονάδα στην νεότερη της μορφή είναι η εισαγωγή τμήματος εξοπλισμού πριν από την αμοιολύση για τον μερικό διαχωρισμό των βαρύτερων, και λιγότερο χρήσιμων, από τα ελαφρύτερα κλάσματα, και την επακόλουθη διεργασία των ανεπιθύμητων αυτών κλασμάτων [72].

3.3.2.1.1 Βασική διεργασία μονάδας Crude Cracking



Σχήμα 3.7: Σχηματική απεικόνιση διάταξης Crude Cracking [72]

Η διεργασία με την συγκεκριμένη μεθοδολογία δεν διαφέρει από μια κοινή μονάδα ατμοπυρόλυσης η οποία αποτελείτε από τον φούρνο όπου η τροφοδοσία έρχεται σε επαφή με τον ατμό και θερμαίνεται, και τα τμήματα διαχωρισμού των τελικών προϊόντων. Η διαφορά εντοπίζεται στην προεργασία που πρέπει να υποστεί η τροφοδοσία, στην συγκεκριμένη περίπτωση το αργό πετρέλαιο, πριν από την είσοδο της στο τμήμα πυρόλυσης για την αποφυγή επικάθισης άνθρακα στους αυλούς του φούρνου (fouling). Το τμήμα προεργασίας της τροφοδοσίας αποτελείτε από μία διάταξη (αντιδραστήρα) μέσα στην οποία λαμβάνει χώρα η μερική αεριοποίηση της τροφοδοσίας. Πρόκειται στην ουσία για την μερική κλασματοποίηση του αργού, όπου τα ελαφρύτερα και πτητικότερα προϊόντα διαχωρίζονται από τα βαρύτερα. Η τροφοδοσία θερμαίνεται πριν από την είσοδο της στον αντιδραστήρα σε φούρνο, και το τμήμα που αεριοποιείται οδηγείται στο τμήμα πυρόλυσης, αφήνοντας πίσω του τα βαρύτερα στοιχεία [72].

Το τμήμα της τροφοδοσίας που δεν αεριοποιήθηκε κατέρχεται προς τον πάτο της διάταξης διερχόμενο από σειρά πληρωτικών υλικών (structured packing). Ταυτόχρονα ατμός θερμοκρασίας μέχρι και 700°C που εισέρχεται στην διάταξη από τον πάτο, ανέρχεται προς την κορυφή περνώντας και αυτός μέσα από τα πληρωτικά υλικά. Σκοπός είναι ο ατμός υψηλής θερμοκρασίας να έρθει σε επαφή με την βαριά τροφοδοσία ώστε μέσω της επαφής τους να διασπαστούν οι αλυσίδες των μορίων με μεγάλη ανθρακική αλυσίδα προς ελαφρύτερα μόρια. Τα μόρια αυτά λόγω του χαμηλότερου σημείου βρασμού αεριοποιούνται ακαριαία και οδηγούνται με την σειρά τους και αυτά στο κύριο τμήμα πυρόλυσης. Πρόκειται δηλαδή για μία διαδικασία όμοια με αυτή που συμβαίνει στο κύριο τμήμα πυρόλυσης, και για αυτό τον λόγο το συγκεκριμένο τμήμα της διάταξης ονομάζεται «τμήμα ήπιας ατμοπυρόλυσης» (mild steamcracking). Τα πληρωτικά υλικά επιταχύνουν αυτή την διαδικασία επιτυγχάνοντας πληρέστερη επαφή και αποδοτικότερη αεριοποίηση, και η σχεδίαση της μονάδας είναι τέτοια ώστε να έχει διασπαστεί και αεριοποιηθεί το σύνολο της τροφοδοσίας (εκτός του βαρέος υπολείμματος) μέχρι αυτή να φτάσει στο τελευταίο τμήμα πληρωτικών υλικών. Το θερμοκρασιακό εύρος είναι όμοιο με αυτό μίας κοινής στήλης κλασμάτωσης, όπου οι υψηλότερες θερμοκρασίες συναντώνται στο κάτω μέρος της διάταξης [72].

Σε κάποιες εναλλακτικές διατάξεις, ή για την διεργασία συγκεκριμένων τύπων αργού μπορεί αντί για πληρωτικά υλικά να χρησιμοποιηθεί καταλύτης ή και συνδυασμός αυτών. Η αναλογία ατμού/τροφοδοσίας ιδανικά πρέπει να είναι 1/1, άλλα αναλόγως σχεδιασμού μπορεί να συναντηθούν και ποσοστά σημαντικά μεγαλύτερα ή μικρότερα. Όπως σε όλες τις διεργασίες πυρόλυσης, κοκ παράγεται ως παραπροϊόν της αντίδρασης, ο οποίος εναποτίθεται στην επιφάνεια των πληρωτικών

υλικών και απομακρύνεται με συμβατικές μεθόδους καθαρισμού με ατμό (decoking). Τυχόν τροφοδοσία που δεν αντέδρασε συλλέγεται από τον πάτο της διάταξης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο φούρνων, όπου αυτό είναι δυνατόν.

Εναλλακτικά, σε μία πιο απλοποιημένη μορφή της εν λόγω διάταξης, μπορεί να παραληφθεί ολόκληρο το τμήμα ήπιας πυρόλυσης και τα βαρύτερα κλάσματα της τροφοδοσίας να απομακρυνθούν ως παραπροϊόντα, με την αναπόφευκτη όμως μείωση των χρήσιμων προϊόντων ανά βαρέλι πετρελαίου, και άρα του βαθμού μετατροπής [72].

Η αεριοποιημένη τροφοδοσία καθώς εξέρχεται από την διάταξη ήπιας ατμοπυρόλυσης οδηγείται στο κύριο τμήμα πυρόλυσης. Το βαρύ υπόλειμμα πριν απομακρυνθεί από τον πάτο του αντιδραστήρα υπόκειται σε περαιτέρω διαχωρισμό σε δοχείο εκτόνωσης για την λήψη τυχών ελαφράς τροφοδοσίας. Επιπλέον πρέπει να αναφερθεί ότι πριν από την οποιαδήποτε διεργασία της τροφοδοσίας, και πριν από την έναρξη της διαδικασίας που αναφέρθηκε παραπάνω, το αργό πετρέλαιο πρέπει να αφαλατωθεί. Τέλος η παραπάνω διαδικασία αποτελεί την πιο διαδεδομένη διάταξη ατμοπυρόλυσης αργού, ενώ υπάρχουν πολλές παραλλαγές της μεθόδου από διάφορες εταιρείες και συνδυασμοί με άλλες μονάδες όπως Crude cracking & FCC για την διεργασία του υπολείμματος βαριάς τροφοδοσίας.

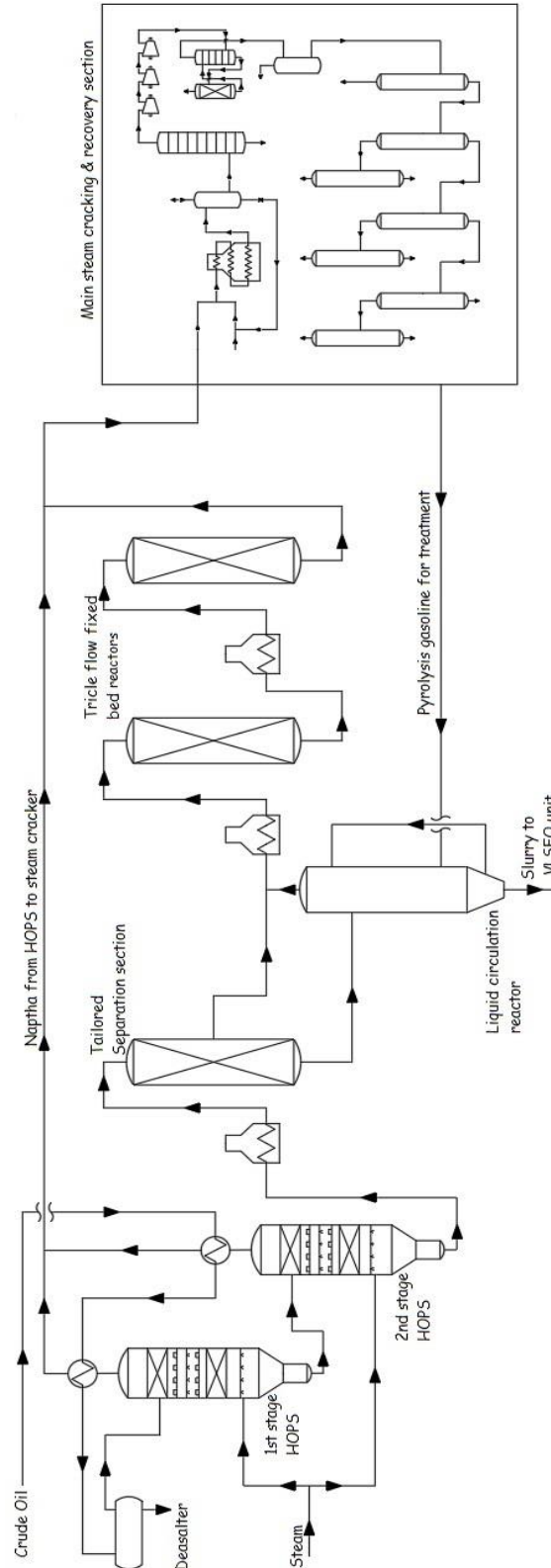
3.3.2.2 Thermal Crude to Chemicals (TC2C)

Η συγκεκριμένη τεχνολογία, η οποία αναπτύχθηκε από την Αμερικανική εταιρεία Lummus Technology, είναι η πιο ανεπτυγμένη από όσες αναφέρθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια και η πιο υποσχόμενη, με σχέδια να τεθεί σε λειτουργία η πρώτη μονάδα για εμπορική λειτουργία το 2026 (Saudi Aramco). Πρόκειται για μία μονάδα καθολικής μετατροπής και αξιοποίησης όλων των αλυσίδων υδρογονανθράκων προς χημικά, μέχρι και των πολυπλοκότερων και συνθετότερων ασφαλτενίων, χωρίς την χρήση ενεργοβόρων τμημάτων εξοπλισμού όπως είναι η κλασματική απόσταξη. Κατά συνέπεια ένα μελλοντικό διυλιστήριο τρίτης γενιάς αυτού του τύπου, θα επιτυγχάνει την μέγιστη αξιοποίηση όλου του εύρους των μορίων ενός βαρελιού αργού πετρελαίου, καταναλώνοντας λιγότερη ενέργεια και άρα παράγοντας λιγότερους ρύπους από ένα συμβατικό διυλιστήριο παραγωγής καυσίμων. Επιπλέον παρά το γεγονός ότι η διεργασία υδρογονανθράκων με αυτή την μέθοδο είναι προσανατολισμένη στην παραγωγή χημικών, υπάρχει ένας βαθμός ευελιξίας για παραγωγή καυσίμων μεταφορών και κυρίως ναυτιλιακού ντίζελ

χαμηλού θείου (Very Low Sulfur Oil - VLSFO), και όλα αυτά σε ένα διυλιστήριο το οποίο θα καταλαμβάνει έκταση σημαντικά μικρότερη από ένα τυπικό διυλιστήριο [73].

Η τεχνολογία έχει κάποια κοινά στοιχεία με την Ατμοπυρόλυση αργού πετρελαίου κυρίως στο πρώτο τμήμα εξοπλισμού που λαμβάνει χώρα η ήπια ατμοπυρόλυση (mild hydrocracking). Εντούτοις με την συγκεκριμένη μέθοδο επιτυγχάνεται μεγαλύτερη αξιοποίηση όλων των μορίων με χρήση πλήθους διεργασιών. Έτσι λοιπόν η τεχνολογία αξιοποιεί ένα σύνολο διεργασιών Ατμοπυρόλυσης, Υδρογονοκατεργασιών, και διεργασιών παρουσία καταλύτη για τον διαχωρισμό και την μετατροπή μορίων υδρογονανθράκων προς πετροχημικά, κατά κύριο λόγο ολεφίνες και λιγότερο προς αρωματικές ενώσεις, σε ποσοστό έως και 80%. Η καινοτομία της εν λόγω μεθόδου, που την δίνει και το πλεονέκτημα σε σχέση με τις άλλες δύο είναι το γεγονός ότι με τον κατάλληλο σχεδιασμό, η μονάδα μπορεί να επεξεργαστεί διάφορους τύπους από ελαφρύ ως και βαρύ αργό [74].

3.3.2.2.1 Βασική διεργασία μονάδας TC2C



Σχήμα 3.8: Σχηματική απεικόνιση διάταξης TC2C με HOPS δύο σταδίων [73]

Στο Σχήμα 3.8 απεικονίζονται όλα τα τμήματα εξοπλισμού που θα αναφερθούν παρακάτω και περιλαμβάνονται στην μονάδα TC2C. Και στην συγκεκριμένη μονάδα η καινοτομία αφορά το πρώτο τμήμα εξοπλισμών για τον διαχωρισμό της τροφοδοσίας σε κλάσματα, ενώ το τελικό τμήμα Ατμοπυρόλυσης και διαχωρισμού προϊόντων είναι κοινό, χωρίς διαφορές από το καθιερωμένο μοντέλο. Όπως σε κάθε διάταξη διεργασίας αργού πετρελαίου, έτσι και στην συγκεκριμένη το πρώτο τμήμα εξοπλισμού που συναντάται είναι αυτό της αφαλάτωσης του αργού. Το αργό πετρέλαιο ανάλογα με την προέλευση του περιλαμβάνει ένα ποσοστό στοιχείων και αλάτων διαβρωτικά για τα επιμέρους τμήματα εξοπλισμού και κυρίως για τα κράματα των μονάδων και των αντιδραστήρων. Ειδικά δε στην περίπτωση που λαμβάνουν χώρα διεργασίες παρουσία καταλύτη η αφαλάτωση της τροφοδοσίας είναι ακόμα πιο επιτακτική. Αυτό το τμήμα εξοπλισμού είναι κοινό με αυτό ενός συμβατικού διυλιστηρίου πρώτης γενιάς, οι ομοιότητες όμως τελειώνουν εδώ.

Το αφαλατωμένο αργό πετρέλαιο προθερμαίνεται σε εναλλάκτη και εισέρχεται στο νέο-εισηγμένο στην βιομηχανία διύλισης τμήμα εξοπλισμού διεργασίας βαρέος πετρελαίου ανεπτυγμένο από την Lummus, HOPS (Heavy Oil Processing System). Όπως και στην μονάδα Ατμοπυρόλυσης αργού, το HOPS είναι μία μονάδα ήπιας ατμοπυρόλυσης (mild hydrocracking). Η τροφοδοσία εισέρχεται μέσα στην μονάδα από το πάνω μέρος και αναμιγνύεται με υπέρθερμο ατμό που εισέρχεται από τον πάτο της διάταξης. Σε αυτή την διάταξη η απαραίτητη για την διεργασία θερμότητα παρέχεται από τον υπέρθερμο ατμό. Έτσι τα ελαφρύτερα μόρια της τροφοδοσίας αεριοποιούνται (σημείο βρασμού έως 240°C) και οδηγούνται απευθείας στο κύριο τμήμα Ατμοπυρόλυσης. Η σχεδίαση της μονάδας είναι τέτοια ώστε να διατηρείται καθεστώς πίεσης χαμηλότερο της ατμοσφαιρικής, ώστε να αεριοποιούνται τα μόρια μέχρι και το κλάσμα της νάφθας σε χαμηλότερη θερμοκρασία απ' ότι σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Για την βέλτιστη επαφή ατμού-τροφοδοσίας και για την μεγιστοποίησή της απόδοσης της μονάδας τα ρεύματα έρχονται σε επαφή σε στρώσεις πληρωτικών υλικών (structured packing). Τα πληρωτικά υλικά εξασφαλίζουν την αεριοποίηση των ελαφρύτερων κλασμάτων εντός συγκεκριμένου εύρους θερμοκρασιών με υψηλή ακρίβεια. Έτσι εξασφαλίζεται ότι το κλάσμα που οδηγείται στην Ατμοπυρόλυση είναι καθαρή νάφθα με ελάχιστες προσμίξεις βαρύτερων αλυσίδων υδρογονανθράκων (overlapping). Ανάλογα με την σχεδίαση της διάταξης μπορεί να περιλαμβάνονται δύο, ή ακόμα και τρεις μονάδες HOPS σε σειρά [75].

Τα βαρύτερα της νάφθας κλάσματα οδηγούνται στο επόμενο τμήμα εξοπλισμού για τον περεταίρω διαχωρισμό τους. Σε αυτό το στάδιο περιλαμβάνονται μία σειρά από διεργασίες για τον διαχωρισμό, την διάσπαση υδρογονανθράκων με μεγάλη ανθρακική αλυσίδα (Tailored Separation Section), και την αναβάθμιση της ποιότητας της τροφοδοσίας (Trickle Flow Reactors). Η μονάδα διαχωρισμού και διάσπασης είναι μία καταλυτική διεργασία όπου ανάλογα με το αργό πετρέλαιο και τον σχεδιασμό της μονάδας διαχωρίζεται η τροφοδοσία από αλυσίδες με παραπάνω από 35-40 άτομα άνθρακα. Στο τμήμα αναβάθμισης λαμβάνουν χώρα σειρά διεργασιών για την βελτίωση της ποιότητας των κλασμάτων που οδηγούνται στο κύριο τμήμα Ατμοπυρόλυσης. Όπως και στην περίπτωση ενός συμβατικού διυλιστηρίου η τροφοδοσία, ανεξάρτητα του επιδιωκόμενου προϊόντος, απαιτείται να πληροί κάποιες προδιαγραφές για λόγους συμμόρφωσης με διεθνείς κανονισμούς, για περιβαλλοντικούς λόγους, είτε για την προφύλαξη του επόμενου τμήματος εξοπλισμού της μονάδας (πχ δηλητηρίαση του καταλύτη). Έτσι οι κύριες παραγωγικές διαδικασίες που περιλαμβάνονται σε αυτό το στάδιο (Trickle Flow Reactors) είναι διεργασίες Αποθείωσης και Ισομερισμού [73].

Πλέον έχει επιτευχθεί ο διαχωρισμός και η αξιοποίηση του μεγαλύτερου τμήματος του αργού. Το εναπομείναν υπόλειμμα, το οποίο περιλαμβάνει αλυσίδες με περισσότερα από 40 άτομα άνθρακα, αποτελείται κυρίως από ασφαλένια και ενώσεις οι οποίες δεν έχουν κάποια εγγενή αξία. Τα ασφαλένια συνιστούν πολύ σύνθετες αλυσίδες υδρογονανθράκων υψηλού μοριακού βάρους, τον οποίων η εισαγωγή στις μονάδες Ατμοπυρόλυσης είναι απαγορευτική, καθώς λόγω της δομής τους παράγουν μεγάλες ποσότητες κοκ. Για την αύξηση της απόδοσης της μονάδας και την μεγιστοποίηση της πετροχημικής μετατροπής, απαιτείται η αξιοποίηση του υπολείμματος αυτού και όχι η απόρριψη του όπως συμβαίνει στα διυλιστήρια πρώτης γενιάς. Τα κλάσματα αυτά οδηγούνται σε εξεζητημένα τμήματα αντιδραστήρων με ειδικούς καταλύτες (Tailored Mesoporous Zeolite [76]) για την αναβάθμιση τους (Liquid Circulation Reactors). Εκεί μέσω διεργασιών υδρογονοδιάσπασης διασπώνται προς ελαφρύτερα κλάσματα, κατάλληλα να οδηγηθούν στο τμήμα Ατμοπυρόλυσης. Τέλος μία ακόμα καινοτομία που εισάγεται με την μονάδα TC2C είναι η δυνατότητα διεργασίας σε αυτό το τμήμα εξοπλισμού της νάφθας πυρόλυσης (pyrolysis gasoline) από το κύριο τμήμα Ατμοπυρόλυσης. Το κλάσμα αυτό το οποίο είναι πλούσιο σε αρωματικές ενώσεις σε μία τυπική μονάδα Ατμοπυρόλυσης εξάγεται ως παραπροϊόν. Στην παρούσα διάταξη το κλάσμα αναμιγνύεται με το υπόλειμμα ασφαλενίων. Το αναβαθμισμένο πλέον προϊόν αποτελεί

τροφοδοσία κατάλληλη για εισαγωγή στο κύριο τμήμα ατμοπυρόλυσης, αφού πρώτα αναβαθμιστεί ποιοτικά (Trickle Flow Reactors) [73].

| Εύρος ατόμων άνθρακα | Κλάσμα | Μονάδα |
|----------------------|----------------------------------|---------------------|
| C1 - C10 | Νάφθα | HOPS |
| C11 - C35 | Gasoil | Tailored Separation |
| >C35 | Ασφαλτένια και άλλες προσαμίξεις | LC reactor |

Πίνακας 3.2: Τα τρία διαφορετικά τμήματα της μονάδας TC2C ανάλογα με το κλάσμα που διαχωρίζουν/ αναβαθμίζουν (οι αναλογίες διαφέρουν από αργό σε αργό)

Σε αυτό το σημείο έχει επιτευχθεί η ολική μετατροπή και αναβάθμιση του μεγαλύτερου ποσοστού της τροφοδοσίας. Το εναπομείναν υπόλειμμα όλων των επιμέρους διεργασιών μπορεί να αναβαθμιστεί προς ναυτιλιακό ντίζελ χαμηλού θείου, ενώ τα μεταποιημένα προϊόντα της μονάδας TC2C οδηγούνται στον κύριο τμήμα Ατμοπυρόλυσης το οποίο δεν διαφέρει από το κοινό μοντέλο που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 2.5.2.1.

4 Μελέτες περιπτώσεων (Case studies)

Στο παρόν κεφάλαιο θα αναλυθούν πέντε μελέτες περιπτώσεων διυλιστηρίων των οποίων οι δραστηριότητες επικεντρώνονται στη παραγωγή πετροχημικών. Από τα διυλιστήρια αυτά τα τρία βρίσκονται στην Κίνα και είναι ήδη σε λειτουργία, ενώ τα δύο βρίσκονται στην Μέση Ανατολή και πρόκειται να τεθούν σε λειτουργία για πρώτη φορά το 2025 και το 2026 το καθένα. Στις τέσσερις από τις περιπτώσεις πρόκειται για διυλιστήρια δεύτερης γενιάς, δηλαδή συμβατικά διυλιστήρια τα οποία είναι ενσωματωμένα με μονάδες πετροχημικών για την παραγωγή τόσο πετροχημικών προϊόντων, όσο και καυσίμων μεταφορών. Το τελευταίο διυλιστήριο της ανάλυσης είναι διυλιστήριο τρίτης γενιάς, και θα ενσωματώνει την τεχνολογία TC2C που αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Ιδιαίτερη έμφαση θα δοθεί στο πρώτο διυλιστήριο της ανάλυσης (Hengli) το οποίο βρίσκεται σε λειτουργία από το 2019 και είναι το πιο σύγχρονο, με την μεγαλύτερη δυναμικότητα παραγωγής πετροχημικών παγκοσμίως.

Εντούτοις καθώς ο κλάδος των ενσωματωμένων διυλιστηρίων με μονάδες πετροχημικών είναι αρκετά καινούριος, οι όροι που αναφέρονται σε αυτά δεν έχουν καθιερωθεί ακόμα πλήρως στην χημική βιομηχανία. Στην βιβλιογραφία λοιπόν είναι δύσκολο να εντοπιστεί με βεβαιότητα η έννοια κάποιων όρων. Για παράδειγμα η Wood Mackenzie ορίζει ως διυλιστήρια δεύτερης γενιάς όσα είναι ενσωματωμένα με μονάδες πετροχημικών, και τρίτης γενιάς όσα πραγματοποιούν την απευθείας μετατροπή του αργού πετρελαίου σε πετροχημικά (διυλιστήρια τα οποία το φθινόπωρο του 2024 δεν βρίσκονται ακόμα σε λειτουργία) και επιτυγχάνουν μετατροπή πάνω από 75% (COTC). Αυτός όμως είναι ένας αυθαίρετος ορισμός που έχει προταθεί από την Wood Mackenzie, ο οποίος μπορεί να μην ισχύει σε μερικά χρόνια, όταν η πετροχημική βιομηχανία θα έχει καθιερωθεί και θα αναγνωρίζεται από όλους τους εμπλεκόμενους οργανισμούς. Επομένως σύμφωνα με την εν λόγω εταιρεία το Hengli ορίζεται ως διυλιστήριο δεύτερης γενιάς, ενώ σύμφωνα με την διαθέσιμη βιβλιογραφία προτείνεται ως διυλιστήριο τρίτης γενιάς. Σε κάθε περίπτωση, και για την περίπτωση αυτής της μελέτης θα χρησιμοποιηθεί ο ορισμός που έχει δοθεί από την Wood Mackenzie, και το Hengli θα θεωρείται διυλιστήριο δεύτερης γενιάς (πετροχημική μετατροπή 42%).

Οι διαφορές στην σχεδίαση και την διαμόρφωση των μονάδων των διυλιστηρίων που θα ακολουθήσουν είναι η μεγαλύτερη απόδειξη ότι δεν υπάρχει μια λύση καθολικά εφαρμόσιμη για

όλους. Το κάθε διυλιστήριο θα πρέπει να αντιμετωπίζεται ως ξεχωριστή οντότητα και να πραγματοποιεί την ενσωμάτωση με τον πιο βέλτιστο και εξατομικευμένο για αυτό τρόπο, ο οποίος θα είναι και μοναδικός. Κατά συνέπεια, καθώς η ενσωμάτωση πετροχημικών στα διυλιστήρια αποτελεί μία πολύ νέα τάση, προβλέπεται στο κοντινό μέλλον να δούμε νέες και σημαντικές αλλαγές στον τρόπο λειτουργίας του κλάδου. Άρα δεν πρέπει να προκαλεί εντύπωση ότι σε μερικά χρόνια, όταν οι τεχνολογίες απευθείας μετατροπής προς πετροχημικά (COTC) αναπτυχθούν και καθιερωθούν, και όταν η ενσωμάτωση επεκταθεί σε πολλές περιοχές ανά την υφήλιο, οι τεχνολογίες που αναλύθηκαν παραπάνω και οι περιπτώσεις που θα παρουσιασθούν στο επόμενο κεφάλαιο, ίσως να θεωρούνται παρωχημένες.

4.1 Διυλιστήριο Hengli petrochemical



Σχήμα 4.1: Διυλιστήριο παραγωγής πετροχημικών Hengli [77]

Το διυλιστήριο Hengli βρίσκεται στο νησί Changxing της επαρχίας Liaoning στην Κίνα, και είναι το μεγαλύτερο διυλιστήριο παραγωγής πετροχημικών παγκοσμίως (φθινόπωρο 2024). Τέθηκε για πρώτη φορά σε λειτουργία στις 17 Μαΐου του 2019 για την παραγωγή πετροχημικών, και συγκεκριμένα για να καλύψει τις υψηλές ανάγκες ισομερών ξυλολίου (παραξυλόλιο) της κινεζικής παραγωγικής βιομηχανίας.

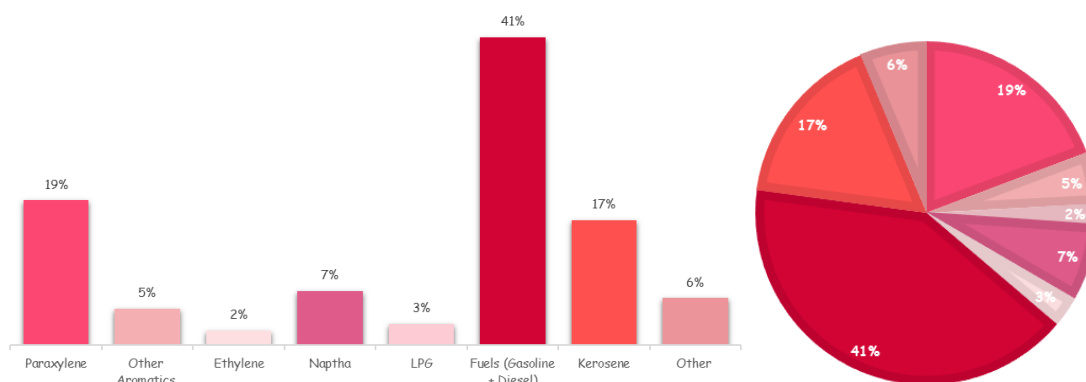
Το διυλιστήριο έχει την ασύλληπτα μεγάλη δυναμικότητα των 20mt ετησίως εκ των οποίων οι 4,5mt προορίζονται για την παραγωγή αρωματικών ενώσεων. Η υψηλή παραγωγή αυτής της πετροχημικής πρώτης ύλης και η συνεπαγόμενη συνεισφορά της στην κινεζική βιομηχανία, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής αρωματικών ενώσεων ολόκληρης της Κίνας κατά 30%! Ενδεικτικά να αναφερθεί ότι η δυναμικότητα παραγωγής αρωματικών ενός τυπικού σύγχρονου διυλιστηρίου μεγάλου μεγέθους είναι περίπου 1mt (περίπου 4.5 φορές μικρότερη από αυτή του Hengli). Έτσι δεν είναι υπερβολή το γεγονός ότι η θέση σε λειτουργία μερικών διυλιστηρίων αυτού του μεγέθους θα είναι αρκετή για να καλύψει την παγκόσμια ζήτηση, επηρεάζοντας καταλυτικά την ισορροπία της παγκόσμιας παραγωγής. Η μετατροπή αργού πετρελαίου προς πετροχημικά ανέρχεται στο 42%, κατατάσσοντας το με διαφορά ως το διυλιστήριο με την υψηλότερη μετατροπή ανά βαρέλι πετρελαίου, ξεπερνώντας το μεγαλύτερο έως τότε (2019) ενσωματωμένο με πετροχημικές διεργασίες διυλιστήριο το οποίο είχε δυνατότητα μετατροπής μόλις 20% (Petro Rabigh, Σαουδική Αραβία), και την μετατροπή 10% ενός συμβατικού διυλιστηρίου με μονάδα Ατμοπυρόλυσης νάφθας [68].



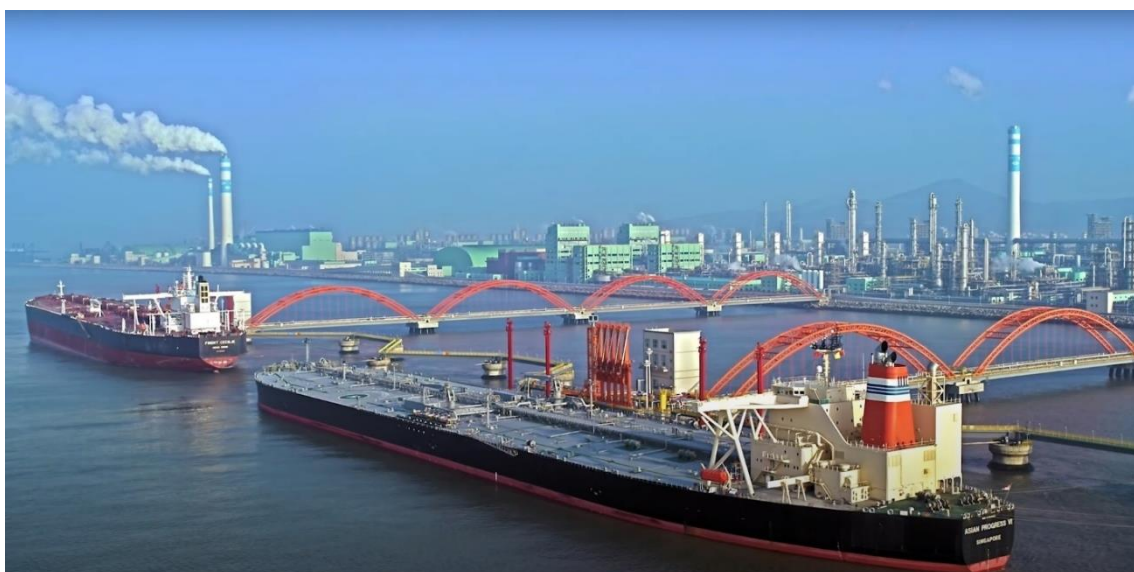
Σχήμα 4.2: Διυλιστήριο παραγωγής πετροχημικών Hengli [77]

Το Hengli έχει την δυνατότητα κατεργασίας 144 εκατομμυρίων βαρελιών αργού πετρελαίου τον χρόνο (400000 την ημέρα), των οποίων η διεργασία εξασφαλίζει για τον οργανισμό έσοδα που

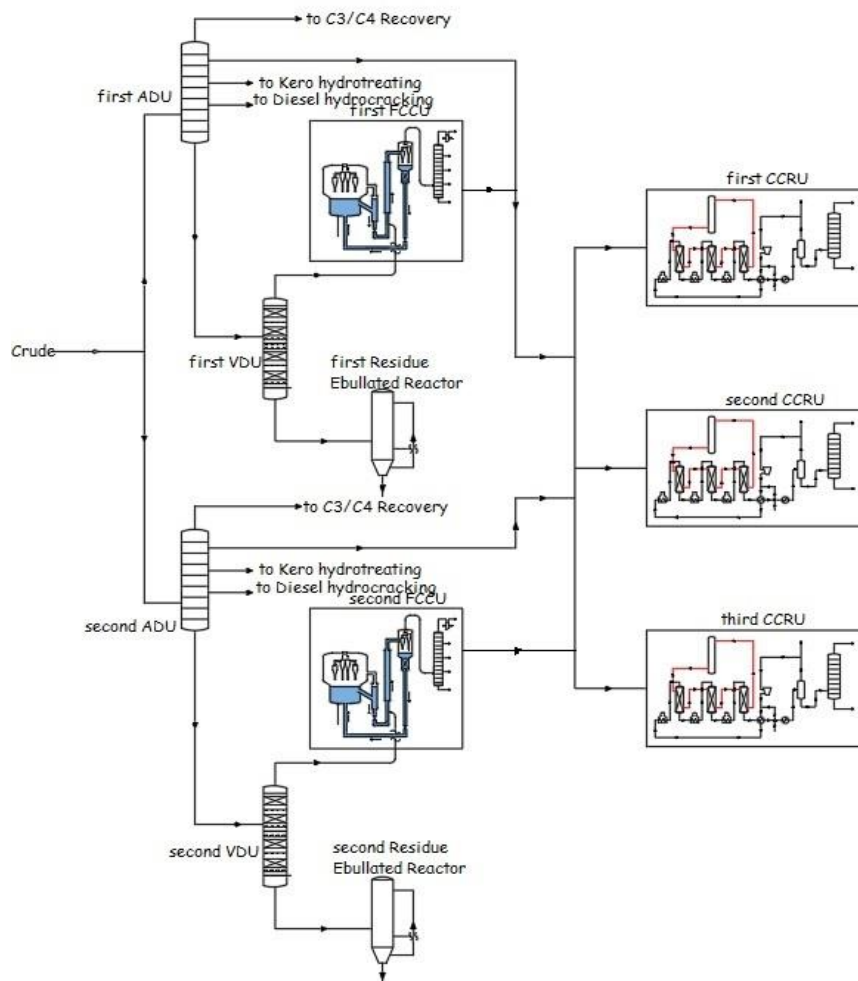
ξεπερνούν τα 42 δισεκατομμύρια δολάρια (300 δισεκατομμύρια γυαν) τον χρόνο. Όπως αναφέρθηκε στην αρχή το διυλιστήριο κατασκευάστηκε για να καλύψει τις ανάγκες τις Κίνας σε πετροχημικές πρώτες ύλες ενισχύοντας την εσωτερική παραγωγή, και μειώνοντας την εξάρτηση εισαγωγής τους από το εξωτερικό. Εκτός από αρωματικές ενώσεις στο Hengli παράγονται και πετροχημικά της οικογένειας των ολεφινών σε ποσοστά της τάξης του 7.5% περίπου. Εντούτοις λαμβάνει χώρα και η παραγωγή ενός ποσοστού καυσίμων μεταφορών, κυρίως βενζίνης και ντίζελ, και λιγότερο κηροζίνης. Στο διάγραμμα που ακολουθεί φαίνονται τα προϊόντα που παράγονται στο διυλιστήριο ως ποσοστό που καταλαμβάνουν ανά βαρέλι πετρελαίου [68].



Διάγραμμα 4.1: Προϊόντα παραγωγής διυλιστηρίου Hengli [68]



Σχήμα 4.3: Διυλιστήριο παραγωγής πετροχημικών Hengli [77]



Σχήμα 4.4: Άποψη σχηματικής απεικόνισης των κύριων μονάδων για πετροχημική παραγωγή του διυλιστηρίου Hengli [68] [78]

Βάση της ανάλυσης που έγινε στο Κεφάλαιο 3.3 και τους διαφορετικούς βαθμούς ενσωμάτωσης, το Hengli ανήκει στην δεύτερη κατηγορία. Δηλαδή στο διυλιστήριο έχει πραγματοποιηθεί τόσο η παραμετροποίηση των συνθηκών λειτουργίας μεμονωμένων μονάδων για την παραγωγή συγκεκριμένων κλασμάτων, όσο και η σχεδίαση των ρευμάτων εισροής/ εκροής των μονάδων για μεγιστοποίηση της παραγωγής πετροχημικών, ενώ πραγματοποιείται και καθετοποιημένη παραγωγή πολυπροπυλενίου. Καθώς το διυλιστήριο εστιάζει στην μεγιστοποίηση της παραγωγής αρωματικών ενώσεων η καρδιά του διυλιστηρίου είναι οι τρεις μονάδες συνεχούς αναμόρφωσης νάφθας (CCR) υψηλής έντασης. Η τροφοδοσία των μονάδων αναμόρφωσης προέρχεται τόσο από τις δύο στήλες ατμοσφαιρικής απόσταξης, όσο και από τις δύο μονάδες FCC. Επιπρόσθετα στις

μονάδες FCC παράγεται προπυλένιο, εξίσου σημαντική πρώτη ύλη πετροχημικών (ολεφίνες). Άλλα χημικά που συγκαταλέγονται στο 42% ενός βαρελιού αργού είναι το αιθυλένιο, η αιθυλενογλυκόλη, και το τερεφθαλικό οξύ. Το υπόλοιπο 58% της παραγωγής αφορά κοινά διυλιστηριακά προϊόντα (βενζίνη, κηροζίνη, ντίζελ), τα οποία παράγονται με συμβατικές μεθόδους διεργασιών (υδρογονοδιάσπαση, ισομερισμός νάφθας κτλ). Κλείνοντας, το διυλιστήριο περιλαμβάνει και μονάδες αεριοποίησης άνθρακα για την παραγωγή αερίου σύνθεσης, από το οποίο λαμβάνεται υδρογόνο για την συμμετοχή του στις διεργασίες υδρογόνωσης [68].

4.2 Διυλιστήριο Shenghong

Για την ενίσχυση της κινεζικής παραγωγής χημικών τέθηκε σε λειτουργία το 2019 και το ενσωματωμένο με πετροχημικές μονάδες διυλιστήριο δεύτερης γενιάς Shenghong στην Κίνα. Το συνολικής αξίας 10 δισεκατομμυρίων δολαρίων (67,7 δισεκατομμύρια Yuan) συγκρότημα βρίσκεται στην επαρχία Jiangsu και έχει δυναμικότητα διεργασίας 16mt αργού πετρελαίου τον χρόνο. Όπως και το Hengli, έτσι και το Shenghong εστιάζει στην παραγωγή αρωματικών ενώσεων και κυρίως παραξυλλολίου σε ποσοστό 17.5% ανά βαρέλι πετρελαίου, ενώ η πετροχημική μετατροπή είναι της τάξης του 25% περίπου [68].

Παρόλο που η πετροχημική μετατροπή, άλλα και το μέγεθος του διυλιστηρίου είναι αρκετά μικρότερα σε σχέση με το Hengli, δεν παύει να είναι ένα διυλιστήριο με παραγωγή χημικών ικανή να επηρεάσει την παγκόσμια αγορά, άλλα και να ενισχύσει την εγχώρια. Μεταξύ άλλων, κάποια εντυπωσιακά επιτεύγματα που έχουν υλοποιηθεί στο συγκρότημα είναι η χρήση του μεγαλύτερου φούρνου για αντιδραστήρα, της στήλης κλασμάτωσης με την μεγαλύτερη διάμετρο, και του βαρύτερου αντιδραστήρα σταθερής κλίνης [79].



Σχήμα 4.5: Διυλιστήριο παραγωγής πετροχημικών Shenghong [80]

4.3 Διυλιστήριο Zhejiang

Το τελευταίο από τα τρία διυλιστήρια της Κίνας βρίσκεται στο Zhejiang και είναι ένα από τα μεγαλύτερα διυλιστήρια παγκοσμίως, με την ασύλληπτα μεγάλη δυναμικότητα των 40mt αργού πετρελαίου τον χρόνο. Ξεκίνησε την παραγωγή του το 2018 και διαδοχικά θα θέτει σε λειτουργία πρόσθετες μονάδες ως το 2026. Το εγχείρημα κόστισε 26,6 δισεκατομμύρια δολάρια (190 δισεκατομμύρια yuan), και η πετροχημική μετατροπή ανέρχεται σε ποσοστά 33%. Πάνω από το μισό αυτού του ποσοστού είναι για την παραγωγή παραξυλλίου [68].

Το διυλιστήριο αυτό μαζί με τα δύο προηγούμενα αποτέλεσαν την αφετηρία της πετροχημικής ενσωμάτωσης παγκοσμίως, και χάρη σε αυτά η Κίνα οφείλει την απεξάρτησή της από την εισαγωγή πετροχημικών πρώτων υλών.

4.4 Διυλιστήριο Saudi Aramco – SABIC JV

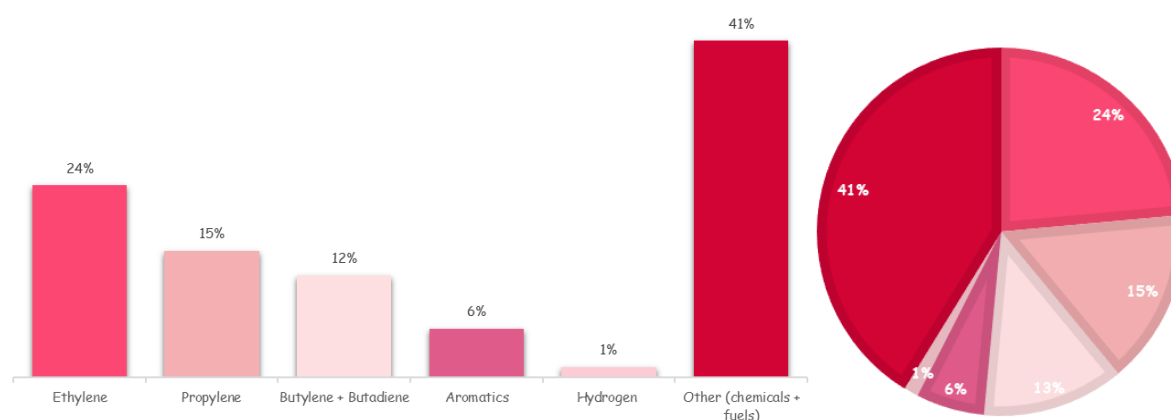
Καθώς οι ανάγκες της Κίνας είναι μεγαλύτερες για αρωματικές ενώσεις, η σχεδίαση των διυλιστηρίων ήταν τέτοια ώστε να μεγιστοποιείται η παραγωγή αυτών. Εντούτοις στα επόμενα δύο διυλιστήρια της Μέσης Ανατολής (τα οποία το φθινόπωρο του 2024 δεν βρίσκονται ακόμα σε λειτουργία), βρίσκονται σε μία περιοχή όπου εξορύσσεται κυρίως ελαφρύ αργό πετρέλαιο (πχ Arabian light). Για τον λόγο αυτό στα διυλιστήρια αυτά συναντώνται μονάδες Ατμοπυρόλυσης

για την παραγωγή ολεφινών, σε σχέση με τις μονάδες Αναμόρφωσης Νάφθας των κινεζικών διυλιστηρίων.

Το πρώτο διυλιστήριο είναι ένας συνεταιρισμός της Saudi Aramco και της Sabic JV. Πρόκειται να τεθεί σε λειτουργία το 2025 στο Yanbu της Σαουδικής Αραβίας και θα έχει δυναμικότητα 20mt αργού πετρελαίου, εκ των οποίων οι 9mt θα είναι ολεφίνες (45% μετατροπή). Όπως και τα προηγούμενα τρία διυλιστήρια θα είναι και αυτό δεύτερης γενιάς. Ο κορμός του διυλιστηρίου θα είναι η μονάδα Ατμοπυρόλυσης για την μεγιστοποίηση της παραγωγής ολεφινών, και συγκεκριμένα αιθυλενίου [78].

4.5 Διυλιστήριο Saudi Aramco – Lummus

Το παρόν διυλιστήριο είναι το μόνο της ανάλυσης, και το μοναδικό έως τώρα παγκοσμίως που θα πραγματοποιεί την απευθείας μετατροπή αργού πετρελαίου προς πετροχημικά. Πρόκειται για το διυλιστήριο το οποίο θα αξιοποιήσει την τεχνολογία TC2C που αναλύθηκε στο κεφάλαιο 3.3.2.2, και η οποία αναπτύχθηκε από την Lummus. Πρόκειται να τεθεί σε λειτουργία το 2026, και καθώς θα είναι ιστορικά το πρώτο αυτού του είδους, δεν είναι γνωστές ακόμα οι λεπτομέρειες ως προς τα παραγόμενα προϊόντα. Παρ' όλα αυτά η Lummus δήλωσε ότι η πετροχημική μετατροπή θα φτάνει έως και το 72% με δυναμικότητα περίπου 20mt τον χρόνο, ενώ μια εκτίμηση των παραγόμενων προϊόντων παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.2 [78].



Διάγραμμα 4.2: Εκτίμηση προϊόντων παραγωγής διυλιστηρίου Saudi Aramco - Lummus [78]

Συμπεράσματα

Μέσα στις προηγούμενες δεκαετίες, από την αρχή της χημικής βιομηχανίας μέχρι και σήμερα, τα πλαστικά έχουν κυριαρχήσει στην καθημερινότητα των πολιτών. Στο μέλλον φυσικά, καθώς οι τεχνολογίες παραγωγής και απόρριψης - ανακύκλωσης θα βελτιώνονται η χρήση τους θα ενταθεί ακόμα περισσότερο. Αυτά είναι λογικά επακόλουθα αφού κανείς δεν μπορεί να αμφισβητήσει τα ισχυρά τους πλεονεκτήματα. Πράγματι τα πλαστικά έχουν κατακλύσει την ανθρώπινη καθημερινότητα όσο τίποτε, αφού στις μέρες μας για κάθε άνθρωπο του δυτικού πολιτισμού η χρήση των πλαστικών έχει αυξηθεί από 1kg την δεκαετία του 1970, σε 50kg [81].

Απαριθμώντας τα πλεονεκτήματα της χρήσης πλαστικών, αυτά χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες.

- Πρακτικότητα
- Ασφάλεια
- Κόστος

Όσον αφορά την πρακτικότητα αυτή σχετίζεται τόσο με τις μεθόδους και τις κατασκευαστικές τεχνικές, όσο και με την ευκολία χρήσης του εκάστοτε προϊόντος. Από την οπτική σκοπιά ενός μηχανικού ή κατασκευαστή ενός προϊόντος η χρήση του πλαστικού σε κάποια παραγωγική διαδικασία που δύναται να χρησιμοποιηθεί αποτελεί «πανάκεια». Αν δεν υπήρχαν τα πλαστικά η παρασκευή θα έπρεπε να γίνει με κάποιο άλλο υλικό, όπως ξύλο, γυαλί, ή κάποιο μέταλλο. Η παραγωγή με κάποιο από αυτά είναι αρκετά πιο σύνθετη, και με ελάχιστο περιθώριο απόκλισης από τις παραμέτρους της παραγωγικής διαδικασίας. Έτσι η παραγωγή μέσω κατεργασίας πλαστικών καθίσταται μία εξαιρετικά προσιτή επιλογή, αφού όπως παρουσιάσθηκε στο Κεφάλαιο 2.4.2.1 οι εν λόγω τεχνολογίες έχουν βελτιωθεί σημαντικά, και προβλέπεται να συνεχίσουν να βελτιώνονται επιταχυνόμενα τα επόμενα χρόνια. Επιπλέον με επιταχυνόμενους ρυθμούς βελτιώνονται, και θα συνεχίσουν να βελτιώνονται, και οι μηχανικές ιδιότητες των πλαστικών σε σχέση με τα υπόλοιπα συμβατικά προϊόντα. Η τεχνολογία έχει ήδη φτάσει στο σημείο όπου τα πλαστικά διαθέτουν τα κύρια πλεονεκτήματα των συμβατικών πρώτων υλών (ξύλο, μέταλλο κτλ), χωρίς όμως να μοιράζονται τα μειονεκτήματά τους.

Ομοίως η χρήση πλαστικών έχει κάνει πιο πρακτική και την ζωή των καταναλωτών. Πολλά προϊόντα που συναντώνται στην ανθρώπινη καθημερινότητα δεν θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν αν δεν ήταν κατασκευασμένα από πλαστικά. Σε ένα υπεραπλουστευμένο παράδειγμα αρκεί κανείς να φανταστεί από τι θα μπορούσαν να κατασκευαστούν τα μέρη του αμαξώματος ενός αυτοκινήτου (προφυλακτήρες, φτερά), ή το εσωτερικό του (ταμπλό, εσωτερική επένδυση) σε περίπτωση που δεν υπήρχαν τα πλαστικά. Βέβαια ένα τέτοιο παράδειγμα πιθανό να αποτελεί λογική πλάνη, καθώς κανείς δεν μπορεί πραγματικά να φανταστεί τι υποκατάστατα πλαστικών θα υπήρχαν ως εναλλακτικές επιλογές (στο παράδειγμα αυτό δεν λήφθηκε καν υπόψη η εξοικονόμηση καυσίμου που επιτυγχάνεται, αφού μέρη αμαξώματος με συμβατικά υλικά θα είχαν ως αποτέλεσμα αυξημένο βάρος και άρα υψηλότερη κατανάλωση καυσίμου). Είναι βέβαιο όμως ότι οποιοσδήποτε μπορεί να κατανοήσει πόσο προβληματική θα ήταν η χρήση ενός μπουκαλιού απορρυπαντικού αν αυτό δεν ήταν κατασκευασμένο από πλαστικό. Επιπλέον χάρη στα πλαστικά κατέστη δυνατή η ασφάλεια στην χρήση προϊόντων που δεν παρέχεται με κάποιο άλλο υλικό. Η συντήρηση προϊόντων με χρήση πλαστικών σκευασμάτων και πλαστικών μεμβρανών έχει ως αποτέλεσμα την διατήρηση των τροφίμων για μεγαλύτερο διάστημα απ' ό,τι αν τα προϊόντα ήταν συσκευασμένα με χαρτί ή κάποιο άλλο υλικό, ελαχιστοποιώντας έτσι την σπατάλη τροφίμων.

Έτσι λοιπόν, ανακεφαλαιώνοντας τα όσα παρουσιάστηκαν στην παρούσα μελέτη, στις αρχές του 21^{ου} αιώνα παρατηρείται η περισσότερο από ποτέ αστάθεια σε όλες τις εκφάνσεις της ανθρώπινης δραστηριότητας. Τα γεγονότα και οι καταστάσεις μεταβάλλονται με ασύλληπτους ρυθμούς, σε βαθμό που δεν μπορεί να γίνει αντιληπτό από τον μέσο άνθρωπο. Το περιβαλλοντικό πρόβλημα, η ενεργειακή κρίση, και η ραγδαία εξέλιξη της τεχνολογίας, είναι μόνο μερικοί από τους παράγοντες που διαταράσσουν τις έως τώρα λεπτές ισορροπίες. Η ανάγκη χάραξης μίας κοινής στρατηγικής, και κυρίως η συνεργασία των ισχυρότερων κρατών, είναι προϋπόθεση για την διασφάλιση και την βιωσιμότητα του περιβάλλοντος, και κατ' επέκταση την μακροημέρευση της ανθρωπότητας. Συγκεκριμένα το ενεργειακό πρόβλημα είναι ένα από τα ζητήματα που χρίζουν άμεσης αντιμετώπισης, καθώς εκτείνεται σε διάφορες πτυχές του παγκόσμιου γίνεσθαι. Οι μέχρι τώρα προσπάθειες τιθάσευσης της κλιματικής αλλαγής έχουν αποφέρει περιορισμένα

αποτελέσματα λόγω των αντικρουόμενων συμφερόντων των χωρών. Εντούτοις, η εύρεση και η ανάπτυξη νέων τρόπων παραγωγής ενέργειας, κυρίως από ΑΠΕ, άλλα και η άσκηση πιο φιλικών προς το περιβάλλον δραστηριοτήτων, αναμφίβολα θα επιφέρει εν τέλη τα ζητούμενα αποτελέσματα.

Ωστόσο οι αλλαγές αυτές έρχονται να κλονίσουν διάφορους καθιερωμένους έως τώρα κλάδους. Ένας από αυτούς είναι και αυτός των καυσίμων μεταφορών, και κατ' επέκταση της βιομηχανίας διύλισης. Οι βιομηχανίες διύλισης ανά τον κόσμο από την αρχή της ύπαρξης τους βάζουν την κερδοφορία τους στην παραγωγή καυσίμων μεταφορών. Σαν απόρροια όμως του βιοτικού μετασχηματισμού, όλες οι έρευνες δείχνουν πως η κατανάλωση καυσίμων μεταφορών πρόκειται να κορυφωθεί έως το 2030, και έπειτα να φθίνει. Αιτία αυτού, η βελτίωση της απόδοσης και της κατανάλωσης των νέας τεχνολογίας ΜΕΚ, η ανάπτυξη της αγοράς ηλεκτρικών αυτοκινήτων, και η υιοθέτηση τάσεων όπως το car sharing.

Παρ' όλα αυτά η μείωση στην ζήτηση καυσίμων συμπίπτει με την αύξηση στην ζήτηση διαφόρων ειδών πλαστικών και πετροχημικών. Πράγματι φαίνεται πως ο κλάδος των πετροχημικών θα γνωρίσει μεγάλη ανάπτυξη τα επόμενα χρόνια. Η συμμετοχή του πλαστικού σε τάσεις όπως αυτή της κυκλικής οικονομίας, η εύρεση και η ανάπτυξη νέων τύπων πλαστικών με συγκεκριμένες ιδιότητες, και η αντικατάσταση υλικών που μέχρι τώρα παράγονταν με συμβατικές μεθόδους από πλαστικά, θα είναι οδηγοί της ανάπτυξης του κλάδου.

Φυσικά η νέα αυτή τάση δεν έρχεται χωρίς προκλήσεις για την βιομηχανία διύλισης και ολόκληρο τον κλάδο γενικότερα. Καταρχάς, η ανάλυση των δεδομένων και η πρόβλεψη της ζήτησης για την χάραξη στρατηγικής δεν μπορεί να βασιστεί σε ιστορικά στοιχεία, και τα διαθέσιμα μέσα δεν θα φέρουν απτά αποτελέσματα. Απαιτείται λοιπόν χρήση των καινοτόμων εργαλείων που προσφέρει η τεχνολογία, σε συνδυασμό με την εύρεση του πλέον εξειδικευμένου προσωπικού για την αξιοποίηση τους. Επομένως η τεχνολογία και οι περίτεχνες κινήσεις των εμπλεκόμενων θα είναι τα χαρακτηριστικά που θα κάνουν την διαφορά.

Κατά δεύτερον, το επόμενο πακέτο προκλήσεων περιλαμβάνει την δυνατότητα των υπαρχόντων διυλιστηρίων να εντάξουν στις δραστηριότητές τους την πετροχημική παραγωγή. Έτσι γίνεται λόγος για ενσωμάτωση πετροχημικών διεργασιών στα διυλιστήρια και αύξηση της παραγωγής τους σε ποσοστά υψηλότερα του καθιερωμένου 10%. Η ενσωμάτωση αυτών των διεργασιών όμως δεν είναι για όλους. Συγκριτικό πλεονέκτημα έχουν αναμφίβολα τα διυλιστήρια με μεγάλο μέγεθος τα οποία μέσα από την εκμετάλλευση των οικονομιών κλίμακας μπορούν να αυξήσουν την

κερδοφορία τους και να εκτεθούν στην αγορά με χαμηλότερο ρίσκο. Καθοριστικό παράγοντα αποτελεί επιπλέον και η αγορά στην οποία στοχεύουν οι εταιρίες να διαθέσουν τα προϊόντα τους, καθώς και ο τύπος του προς κατεργασία αργού. Τέλος σίγουρα θα ευνοηθούν όσοι είναι σε θέση να διαθέσουν κεφάλαια για την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών μεγιστοποίησης της παραγωγής πετροχημικών ανά βαρέλι πετρελαίου.

Ο κλάδος διύλισης θα είναι αναμφίβολα πολύ συναρπαστικός τα επόμενα χρόνια. Θα έχουν πολύ ενδιαφέρον οι τρόποι με τους οποίους θα αντιμετωπιστούν οι προκλήσεις, και το πως η κατάσταση θα έχει διαμορφωθεί μέχρι το τέλος της δεκαετίας. Επιπλέον δεν πρέπει να παραβλέπετε πως ο κλάδος είναι ακόμα πολύ νέος και υπάρχει πολύ χώρος για βελτίωση. Έτσι καθώς η ανάλυση που παρουσιάστηκε παραπάνω, πραγματοποιήθηκε στο πολύ πρώιμο στάδιο της πετροχημικής ενσωμάτωσης των διυλιστηρίων, μπορεί να θεωρείται παρωχημένη σε μερικά χρόνια. Παρ' όλα αυτά έχουν σημειωθεί σημαντικά επιτεύγματα στα λίγα αυτά χρόνια από τότε που ξεκίνησε.

Τεχνικές όπως η διαμόρφωση συγκεκριμένων μονάδων ή η αναδιάταξη των ρευμάτων των μονάδων είναι η βέβαιη λύση, άλλα τίθεται το ερώτημα μέχρι που μπορούν να φτάσουν αυτές οι πρακτικές και αν μπορούν τελικά να μακροημερεύσουν. Επιπλέον η κατασκευή των πρώτων διυλιστηρίων δεύτερης γενιάς υψηλής δυναμικότητας όπως το Hengli, μπορεί να επηρεάσουν σε καταλυτικό βαθμό τα δεδομένα και να αλλάξουν τις ισορροπίες του κλάδου. Έτσι λόγω του μεγέθους αυτών των διυλιστηρίων εγκυμονεί ο κίνδυνος του περιορισμού της πετροχημικής παραγωγής σε μερικά γεωγραφικά σημεία, καθιστώντας αυτά τα σημεία «πετροχημικά εργοστάσια» του πλανήτη. Είναι άξιο λόγου το πως θα ανταποκριθούν οι υπόλοιποι εμπλεκόμενοι σε αυτή την πραγματικότητα.

Και φυσικά ακόμα και αυτού του είδους τα διυλιστήρια μπορεί να επισκιαστούν από την επανάσταση που θα φέρουν οι τεχνολογίες COTC. Άραγε η τεχνολογία TC2C, η πιο εξεζητημένη ως τώρα για την απευθείας παραγωγή, θα καταφέρει να καθιερωθεί; Ο ανταγωνισμός είναι αναμφίβολα μεγάλος και κανείς δεν ξέρει ποια θα είναι η τεχνολογία που τελικά θα φέρει την επανάσταση. Το μόνο σίγουρο είναι ότι το μέλλον του κλάδου θα είναι ραγδαίως μεταβαλλόμενο και πολύ ενδιαφέρον.

Αναφορές:

- [1] Simon Kuznet, Environmental Kuznets Curve: The Evidence from BSEC, 2017
- [2] <https://www.mckinsey.com/capabilities/strategy-and-corporate-finance/our-insights/how-covid-19-has-pushed-companies-over-the-technology-tipping-point-and-transformed-business-forever#/>
- [3] United Nations <https://www.un.org/en/climatechange/what-is-climate-change>
- [4] <https://cnduk.org/resources/international-agreements-relating-nuclear-weapons/>
- [5] <https://www.britannica.com/event/Kyoto-Protocol>
- [6] <https://sdgs.un.org/goals>
- [7] <https://www.un.org/en/climatechange/paris-agreement>
- [8] <https://www.un.org/sustainabledevelopment/news/communications-material/>
- [9] DNV, Energy Transition Outlook 2022, 2022
- [10] Lindsay Maizland, Global Climate Agreements: Successes and Failures, 2022
- [11] David G. Victor, Marcel Lumkowsky, Astrid Dannenberg, Emily Carlton, Success of the Paris Agreement hinges on the credibility of national climate goals, 2022
- [12] <https://www.climatewatchdata.org/>
- [13] McKinsey & Company, Global Energy Perspective 2022, 2022
- [14] Gautam Kalghatgi, Is it really the end of internal combustion engines and petroleum in, 2018
- [15] Rafael Larraz, A Brief History of Oil Refining, 2021
- [16] Κωστής Σταμπόλης, ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ Η ΜΟΙΡΑΙΑ ΕΞΑΡΤΗΣΗ, 2019
- [17] <https://www.visualcapitalist.com/can-made-one-barrel-oil/>

- [18] <https://ourworldindata.org/>
- [19] <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>
- [20] <https://www.energyinst.org/statistical-review>
- [21] <https://www.statista.com/>
- [22] VAHIDUNNISA QURESHI, VIVEK CHATE, PRABHAT SRIVASTAVA, Refining-
petrochemicals integration: An Indian view, 2018
- [23] Internatioanl Energy Agency, <https://www.iea.org/>
- [24] <https://ihsmarkit.com/research-analysis/refinery-petrochemical-integration-trends.html>
- [25] <https://www.cfact.org/2023/02/01/everything-that-needs-electricity-is-made-with-oil/>
- [26] Crossing the chasm to convergence. Achieving a stronger petrochemical-minded business
model, *Deloitte*, 2021
- [27] James G. Speight, *The Refinery of the Future*, 2020
- [28] Utam Ray Chaudhuri, *Fundamentals of Petroleum and Petrochemical Engineering*, 2011
- [29] Donald L. Burdick, William L. Leffler, *PETROCHEMICALS IN NONTECHNICAL
LANGUAGE*, 1990
- [30] Sami Matar, Lewis F, *Hatch Chemistry of Petrochemical Processes*, 2001
- [31] <https://www.teamrapidtooling.com/blog/thermosets-and-thermoplastics-definitions-and-differences/>
- [32] <https://www.indiamart.com/proddetail/thermoplastic-raw-materials-10471457597.html>
- [33] Anshuman Shrivastava, *Introduction to Plastics Engineering*, 2018
- [34] <https://www.hubs.com/>
- [35] <https://predictabledesigns.com/introduction-to-injection-molding/>

- [36] <https://www.iqsdirectory.com/articles/plastic-extrusion.html>
- [37] <https://lakelandplastics.com/custom-plastic-extrusion/plastic-profile-extrusion/>
- [38] <https://www.manufacturingguide.com/en/calendering>
- [39] <http://www.pdrotomouldings.co.uk/>
- [40] https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-the-rotational-molding-process_fig1_341296011
- [41] <https://barwell.com/products/compression-press/>
- [42] <https://www.iqsdirectory.com/articles/rubber-molding/compression-molding.html>
- [43] <https://www.iqsdirectory.com/articles/blow-molding.html>.
- [44] <https://www.moldplasticinjection.com/news/how-does-blow-molding-work>
- [45] <https://sealectplastics.com/news/what-type-of-products-are-produced-with-blow-molding/>
- [46] <https://www.made-in-china.com/>
- [47] <https://www.iqsdirectory.com/articles/foam-fabricating/polyethylene-foam.html>
- [48] https://technologystudent.com/despro_3/stereo1.html
- [49] <https://www.xometry.com/resources/3d-printing/stereolithography/>
- [50] <https://www.rennd.com/blog/fdm-3d-printing/>
- [51] <https://www.hubs.com/knowledge-base/selecting-optimal-shell-and-infill-parameters-fdm-3d-printing/>
- [52] Βαγγέλης Δεμένεγας, *Η Βιομηχανία Διύλισης Αργού Πετρελαίου (παρουσίαση μαθήματος μεταπτυχιακού προγράμματος)*, 2021
- [53] Ante Jukic, *Petroleum Refining and Petrochemical Processes: Production of Olefins – Steam Cracking of Hydrocarbons*, Faculty of Chemical Engineering and Technology: University of Zagreb

- [54] Ramin Karimzadeh, Hamid Reza Godini, Mohammad Ghashghaee, Flowsheeting of steam cracking furnaces, *ScienceDirect*, 2009
- [55] <https://prefchem.com/steam-cracker-complex>
- [56] Reza Sadeghbeigi, Fluid Catalytic Cracking Handbook, 2020
- [57] Στεφανάκης Αθανάσιος, FCC Unit virtual operations, (παρουσίαση μαθήματος μεταπτυχιακού προγράμματος), 2021
- [58] Βαγγέλης Δεμένεγας, ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ (ΧΗΜΙΚΕΣ) ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ & ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ, (παρουσίαση μαθήματος μεταπτυχιακού προγράμματος), 2021
- [59] <https://en.sns-china.com/news/85.html>
- [60] Steven A. Treese, Peter R. Pujadó, David S. J. Jones, Handbook of Petroleum Processing, 2006
- [61] <https://compositeskn.org/KPC/A236>
- [62] Building Supply Chain Resilience in the Petrochemical Industry, Deloitte & EPCA, 2022
- [63] Wood Mackenzie, Refinery-Petrochemical Integration
- [64] Aaron Akah, Musaed Al-Ghrami, Maximizing Propylene Production via FCC Technology, 2015
- [65] Eberhard Lucke, Edgar Amaro Ronces, Leveraging Synergies Between Refinery and Petrochemical Processes, 2021
- [66] <https://www.axens.net/markets/oil-refining/catalytic-cracking>
- [67] Tim Fitzgibbon, Theo Jan Simons, Gustaw Szarek, Sari Varpa, From crude oil to chemicals: How refineries can adapt to shifting demand, McKinsey & Company, 2022
- [68] RJ Chang, Crude oil to chemical: Industry development and strategic implications, 2018
- [69] Khalid Y. Al-Qahtani, Ali Elkamel, Planning and Integration of Refinery and Petrochemical Operations, 2010

- [70] ADVANCING REFINING PETROCHEMICALS INTEGRATION IN THE ARABIAN GULF, Nexant, 2017
- [71] Kandasamy M. Sundaram, Ujjal K. Mukherjee, Pedro M. Santos, Ronald M. Venner, Crude to chemicals: Part 1 - The basic concept of crudes, 2023
- [72] A. Corma, E. Corresa, Y. Mathieu, L. Sauvanaud, S. Al-Bogami, M.S. Al-Ghrami, A. Bourane, Crude oil to chemicals: Light olefins from crude oil, 2016
- [73] Kandasamy M. Sundaram, Ujjal K. Mukherjee, Pedro M. Santos, Ronald M. Venner, Crude to chemicals: Part 2, 2024
- [74] LUMMUS TECHNOLOGY, Thermal Crude to Chemicals (TC2C™), 2021
- [75] Kandasamy M. Sundaram, Ujjal K. Mukherjee, Pedro M. Santos, Ronald M. Venner, Crude to chemicals: Part 1 - The basic concept of crudes, 2023
- [76] Thermal Crude to Chemicals (TC2C™), <https://www.lummustechnology.com/>, 2021
- [77] <https://www.youtube.com/watch?v=rJovqp5ohxc>.
- [78] Roger Lee, Petrochemicals - The Growth Area That Refiners Will Need, Taipei, 2019
- [79] 2023, <https://www.shanghaieye.cn/>
- [80] <https://storageterminalsmag.com/chinas-shenghong-resumes-crude-buying-ahead-of-refinery-commissioning/>
- [81] Fabiula Danielli Bastos_de Sousa, The role of plastic concerning the sustainable development goals: The literature point of view, 2021
- [82] Brian Black, Petrolia: The Landscape of America's First Oil Boom, 2000
- [83] Bruno Domergue, Pierre-Yves le Goff, Octanizing reformer options, 2006
- [84] Deloitte, Crossing the chasm to convergence. Achieving a stronger petrochemical-minded business model, 2021
- [85] Hengli Petrochemical Annual Report, 2022

