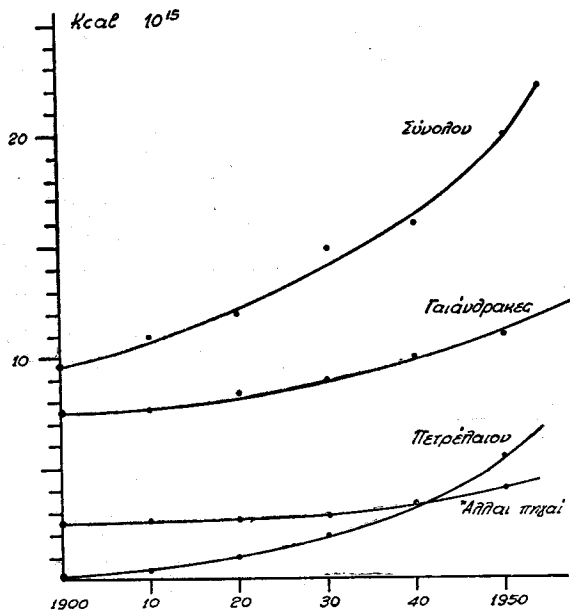


## ΑΙ ΤΕΧΝΙΚΑΙ ΠΡΟΟΔΟΙ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ(\*)

Υπό Άναστ. Κώνστα

\*Ένα από τὰ σημαντικώτερα φαινόμενα τῆς ἐποχῆς μας εἶναι ἡ συνεχῆς ἀύξεις τῆς καταναλισκομένης διὰ τὰς ἀνάγκας μας ἐνεργείας. Ὑπολογίζεται ὅτι κατὰ τὸ πρῶτον ἡμίσιον τοῦ αἰῶνος μας αἱ ἐνεργειακαὶ μας ἀνάγκαι ἔχουν ὑπερδιπλασιασθῆ καὶ ἀνέρχονται σήμερον περίπου εἰς 20.10<sup>15</sup> Kcal ἑτησίως. Τὸ 1900 οἱ γαιάνθρακες ἐκάλυπτον τὰ 80% καὶ σήμερον καλύπτουν ὀλιγώτερον τῶν 50% ἐνῶ ἀντιστοίχως τὸ ποσοστὸν ποὺ καλύπτουν τὰ παράγωγα τοῦ πετρελαίου ἀνήλθεν ἀπὸ 2% εἰς 40% (Σχ. 1)

Πρὸ 100 ἐτῶν ἢ διεθνῆς παραγωγῆ πετρελαίου ἀνήρχετο εἰς χιλίους τόνους, ἐνῶ σήμερον ἔφθασε τὰ 800 ἑκατομμύρια τόνων. Τὰ γνωστὰ ἐκμεταλλεύσιμα ἀποθέματα ὑπολογίζονται σήμερον εἰς 18 δισεκατομμύρια τόνων ἐκ τῶν ὁποίων ἄνω τοῦ ἡμίσεος



Σχ. 1. Ἐξέλιξις διεθνῶν ἐνεργειακῶν ἀναγκῶν.

εὑρίσκεται εἰς τὴν Μέσην Ἀνατολήν. Τὰ ἀποθέματα αὐτὰ ἐπαρκοῦν διὰ 25-30 ἔτη ἀκόμη, ἀλλὰ εἶναι βέβαιοι ὅτι θὰ εὑρεθοῦν καὶ νέαι πετρελαιοφόροι περιοχαί. Εἶναι ἐξ ἄλλου γνωστὸν ὅτι ἀπὸ τὸ περιεχόμενον τῶν πετρελαιοφόρων κοιτασμάτων ἀπολαμβάνεται μέχρι σήμερον μόνον τὸ 1/3 περίπου, ἤδη δὲ καταβάλλονται μεγάλα προσπάθεια πρὸς ἀπόκτησιν καὶ τῶν ὑπολοίπων 2/3. Μεταξὺ τῶν δοκιμαζομένων μεθόδων ἐνδιαφέρουσα εἶναι καὶ ἡ εἰσαγωγὴ εἰς τὸ κοίτασμα ὕδατος περιέχοντος διαβρέκτας διὰ τῶν ὁποίων ἐπιδιώκεται ἀποχωρισμὸς τοῦ πετρελαίου ἀπὸ τὴν φέρουσαν τοῦτο συνήθως ἄμμον. Εἶναι πλέον γενικῶς παραδεγμένον ὅτι τὰ πετρέλαια εἶναι φυτικῆς καὶ ζωϊκῆς προελεύσεως (\*) καὶ ὅτι εἰς τὴν γένεσίν των συνήρτησαν διάφοροι μικροοργανισμοί.

Αἱ δαπάναι τῶν συνήθων γεωτρήσεων ἀνέρχονται εἰς τὰς Η.Π.Α. εἰς 70 - 80 δολλάρια ἀνά μέτρον βάθους καὶ δι' ἕνα μέσον βάθος περί τὰ 1500 μέτρα Κάθε γεωτρήσις στοιχίζει 100 - 120 χιλιάδας δολλάρια.

Αἱ ἐτήσια δαπάναι διὰ γεωτρήσεις καὶ ἐρεῦνας καλύπτουν περί τὰ 50% τῆς ἀξίας τοῦ παραγομένου πετρελαίου. Λέγεται ὅτι μία γεωτρήσις γενομένη τελείως εἰς τὴν τύχην ἔχει πιθανότητα 1% νὰ συναντήσῃ πετρέλαιον, ἀν γίνῃ εἰς τὴν τύχην εἰς πετρελαιοφόρον περιοχὴν ἢ πιθανότης εἶναι περί τὰ 10% ὅταν προηγηθῆ μόνον γεωλογικὴ μελέτη ἢ πιθανότης φθάσει 5 - 10%, καὶ ὅταν προηγηθῆ πλήρως γεωλογικὴ καὶ γεωφυσικὴ μελέτη τότε ἡ πιθανότης ἀνεβαίνει εἰς τὰ 16%.

Ἡ Ἑλλάς, παρὰ τὰς ὑπαρχούσας σοβαρὰς ἐνδείξεις, δὲν κατῴρθωσεν ἀκόμη νὰ μάθῃ ἂν ἔχῃ ἢ δὲν ἔχῃ πετρέλαιον διότι ποτὲ δὲν ἔγιναν συστηματικαὶ ἔρευναι (\*). Ἡδὴ ἰδρύεται παρὰ τὸν Σκαρραμαγκᾶν διδύλιστήριον πετρελαίου, τὸ ὅποιον θὰ κατεργάζεται ἑτησίως 1.300.000 τόνους πετρελαίου, εἰσαγομένου ἀπὸ τὰς Χώρας τῆς Μέσης Ἀνατολῆς.

Μέχρι τῶν ἀρχῶν τοῦ αἰῶνος μας τὸ κύριον προῖον τῆς κατεργασίας τοῦ ἀργοῦ πετρελαίου ἦτο τὸ φωτιστικὸν πετρέλαιον καὶ ἡ ἀπαλλαγὴ ἀπὸ τὴν βενζίνη καὶ τὰ ἄλλα δευτερεύοντα προϊόντα ἀπέτελε πρόβλημα. Σήμερον τὰ πράγματα ἀνετράπησαν εἰς τρόπον ὥστε ἡ φυσικῶς περιεχομένη εἰς τὸ ἀργὸν πετρέλαιον βενζίνη νὰ μὴ ἐπαρκῆ πλέον. Τὸ πρόβλημα ἐλύθη μὲ τὴν ἀνακάλυψιν τῆς πυρολύσεως διὰ τῆς ὁποίας μετατρέπονται βαρύτερα κλάσματα εἰς βενζίνη, σήμερον δὲ αἱ ἀνά τὸν κόσμον ἐγκαταστάσεις πυρολύσεως ἔχουν δυναμικότητα ἴσην πρὸς τὰ 50% τῆς δυναμικότητος τῶν ἀποστακτικῶν ἐγκαταστάσεων.

Παραλλήλως ἐμελετήθησαν καὶ ἐφηρμόσθησαν πολλαὶ ἄλλαι νέαι μέθοδοι κατεργασίας εἰς τρόπον ὥστε, ἡ βιομηχανία τοῦ πετρελαίου ἐξέφυγε τελείως ἀπὸ τὴν ἐμπειρίαν. Πλὴν τούτου, τὸ πετρέλαιον ἀποτελεῖ σήμερον μίαν ἀνεξάντλητον πηγὴν συνθετικῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων. Τὸ 1925 μόνον τὸ 0,1% τῶν ὀργανικῶν χημικῶν προϊόντων παρήγετο ἀπὸ πετρέλαιον, ἐνῶ σήμερον παράγονται τὰ 70%, ἀντιπροσωπεύοντα 14 ἑκατομμ. τόνων καὶ ταῦτα ἀποτελοῦν μὲν τὸ 2% τοῦ παραγομένου ἀργοῦ πετρελαίου (\*).

Ἀναλόγως τῆς φύσεως τῶν περιεχομένων ὕδρογονανθράκων ποὺ ἐπικρατοῦν, τὰ πετρέλαια διακρίνονται εἰς παραφινικῆς καὶ ναφθενικῆς βάσεως μὲ ὅλας τὰς ἐνδιαμέσους διαβαθμίσεις (\*). Ἀρωματικοὶ ὕδρογονανθρακες περιέχονται ἐπίσης ἀλλὰ τὸ ποσοστὸν αὐτῶν σπανίως εἶναι τόσον ὥστε νὰ μπορῇ νὰ χαρακτηρισθῇ τὸ πετρέλαιον ὡς ἀρωματικῆς βάσεως. Οἱ περιεχόμενοι ὕδρογονανθρακες ἀρχίζουν ἀπὸ τὸ CH<sub>4</sub> καὶ φθάνουν μέχρι στερεῶν μεγίστου μοριακοῦ βάρους. Ἡ ἀκριβὴς σύνθεσις τῶν βαρύτερων κλασμάτων εἶναι ὀλίγον γνωστὴ. Ἡ στοιχειακὴ σύνθεσις τῶν ἀργῶν πετρελαίων κυμαίνεται μεταξὺ εὐρυτάτων ὀρίων ὡς ἑξῆς περίπου:

C 82—87%, H 10—14%, O μέχρι 7%, N μέχρι 2,2%, S μέχρι 7%.

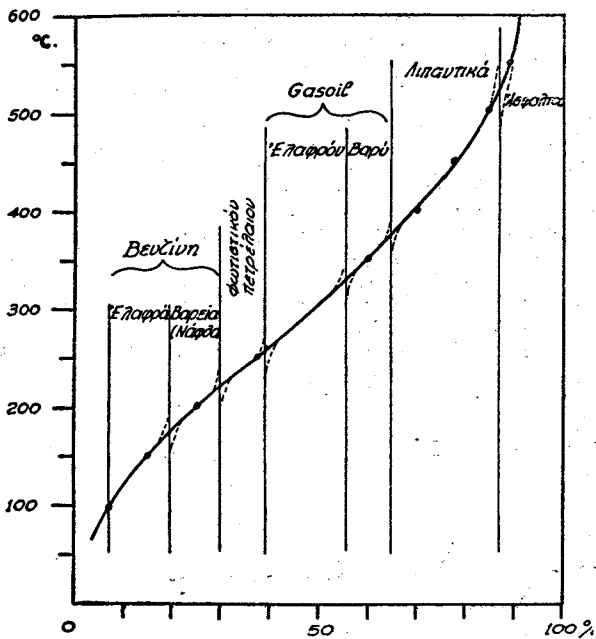
## Ἡ ἀπόσταξις.

Τῆς ἀποστάξεως προηγείται συνήθως ἀφουδάτωσις. Μεγάλαι ποσότητες νεροῦ διαχωρίζονται μὲ φυσικὴν ἀπόθεσιν εἰς κλειστάς δεξαμενάς. Διὰ μικρότερα ποσοστὰ ἐφαρμοζέται συμπληρωματικῶς θερμάνσις εἰς 40—60° C., φυγοκέντρισις, διήθησις καὶ ἡ γεωτέρα μέθοδος τοῦ ηλεκτροστατικῶν διαχωρισμοῦ εἰς πεδία ἐναλασσομένου ρεύματος 15.000—30.000 V.

Εἰς τὸ Σχ. 2 (σελ. 17) δίδεται μία καμπύλη ἀποστάξεως ἐνὸς ἀργοῦ πετρελαίου ὑπὸ ἀτμοσφαιρικῆν πίεσιν εἰς τὴν ὁποίαν ἔχουν ἀναχθῆ καὶ τὰ σημεῖα

(\*) Διάλεξις γενομένη εἰς τὸ Ἀμφιδέστρον τοῦ Χημείου τῆν 29ην Μαρτίου π.ρ.ε.

άποστάξεως των ανωτέρω κλασμάτων. Σκοπός της άποστάξεως είναι ως γνωστόν, ο διαχωρισμός εις διάφορα κλάσματα και μεταξύ των κυριωτέρων επιδιώ-



Σχ. 2

ξων είναι η απόκτησις όσον τó δυνατόν στενωτέρων κλασμάτων. Παρά ταύτα τά όρια διαχωρισμού είναι κατά τó μάλλον ή ήττον άσαφή και ή ούρά του ένός κλάσματος περιέχει συχνά 10—20% ποσοστά της κεφαλής του έπομένου, όπως δεικνύουν αί έστιγμένα γραμμάτι της καμπύλης.

Παλαιότερον μοναδικός τρόπος άποστάξεως ήτο ή χρήςις άποστακτικών λεβήτων μεμονωμένων ή εις συστοιχίας συνεχούς ροής. Διά πληρεστέραν κλασμάτων εις χρήςιμοποιούντο αί γνωστά ήδη από την βιομηχανίαν του οίνοπνεύματος άποστακτικά στήλαι. Σήμερον έχει επιβληθή γενικώς ένα διαφορετικόν σύστημα άποστάξεως συνεχούς ροής εις τó όποιον τó πρós απόσταξιν πετρέλαιον διοχετεύεται διά σωληνωτού θερμαντήρος θερμαινόμενον διά ύγρων ή αερίων καυσίμων, μέχρι της θερμοκρασίας πού απαιτείται διά την απόσταξιν των έπιζητούμενων κλασμάτων. Τó προκύπτον μίγμα ύγρου και άτμών φέρεται εις στήλην κλασματικής άποστάξεως όπου τó μη έξατμιζόμενον ύγρον ποσοστόν παραλαμβάνεται από τόν πυθμένα, ενώ οί άτμοί άνέρχονται εις την στήλην διασχίζοντες τά άλλεπάλληλα διαφράγματα αδηής έρχόμενοι εις στενήν έπαφήν με τά κατερχόμενα έκ της κορυφής ύγροποιηθέντα κλάσματα. Τοιουτοτρόπως άποκαθίσταται μία βαθμιαία πτώσις θερμοκρασίας από τó σημείον της είσαγωγής μέχρι της ψυχρόμενης κορυφής και από διάφορα ένδιάμεσα διαζώματα λαμβάνονται τά εις την αντίστοιχον θερμοκρασίαν ύγροποιηόμενα άποστάγματα, δηλαδή αντί νά έχωμεν κλασματικήν απόσταξιν έχομεν αντίστρόφως κλασματικήν ύγροποίησιν. Πρós πληρεστέραν κλασμάτων εις τά διάφορα κλάσματα υποβάλλονται εις παραπλεύρους μικροτέρας στήλας εις συμπληρωματικήν κλασμάτωσιν. Τó Σχ. 3 παριστά μίαν απλήν μορφήν άτμοσφαιρικής άποστάξεως με μερικά όργανα έλέγχου και αυτόματος ρυθμίσεως (ΡΘ=Ρυθμιστής θερμοκρασίας, ΡΠ=ρυθμιστής πίεσεως, ΡΡ=ρυθμιστής ροής, ΡΣ=ρυθμιστής στάθμης).

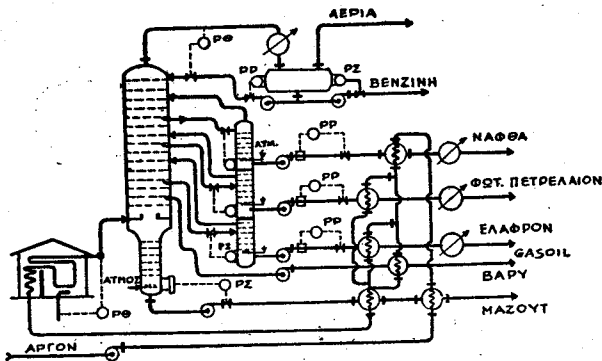
Πρós άποφυγήν πυροξύσεων και διαβρώσεων αί θερμοκρασίαι δέν υπερβαίνουν συνήθως τούς 350°. Πρós ύποβοήθησιν της άποστάξεως διαβιβάζεται

συγχρόνως εις την άποστακτικήν στήλην και ύδρατμός. Με τόν τρόπον αυτόν λαμβάνονται τά κλάσματα μέχρι του πετρελαίου έσωτερικής καύσεως (gasoil) τó δε ύπόλειμμα της άποστάξεως άποτελεί τó μαζούτ, τó όποιον άποσταζόμενον περαιτέρω υπό κενόν δίδει ως άποστάγματα τά διάφορα λιπαντικά έλαια και άφίνει ως ύπόλειμμα την άσφαλτον.

Από της άρχικής έφαρμογής των σωληνωτών θερμαντήρων (pipe stills) μέχρι σήμερον έχουν σημειωθή μεγάλοι κατασκευαστικά πρόοδοι άποσκοπούσαι, εις έξοικονόμησιν καυσίμου, όμαλωτέραν θέρμανσιν και μακράν ζωήν τούτων. Γενικώς ή κατασκευή των παρηκολούθησε τάς κατασκευαστικάς λεπτομερείας των νεωτέρων άτμολεβήτων και οί θερμοικοί βαθμοί άποδόσεως εύρίσκονται εις τά ίδια έπίπεδα.

Επίσης μεγάλη έργασία γίνεται πρós τελειοποίησιν των άποστακτικών στηλών. Παρ' όλον ότι ό κλασσικός τρόπος κατασκευής έξακολουθεί νά είναι με όριζόντια διαφράγματα και με όδοντωτούς κωδωνίσκους, άρχίζουν ήδη νά εφαρμόζονται και άλλοι τρόποι κατασκευής. Μεγάλην διάδοσιν έχουν άποκτήσει οί πύργοι με διάφορα σώματα πληρώσεως. Εις μεγάλα διύλιστήρια υπάρχουν άποστακτικά στήλαι με διάμετρον μέχρι 4 μέτρων και ύψους 30—40 μέτρων, ικαναί νά άποστάξουν χιλιάδας τόννων άνά 24ώρον.

Ο γενικός τρόπος κατασκευής μίας άποστακτικής έγκαταστάσεως έξαρτάται από την σύνθεσιν του άργου πετρελαίου, από την επιδιωκομένη παροχήν και από πληθος άλλων ειδικών παραγόντων και τοπικών συνθηκών, οί παράγοντες δε αυτοί δημιουργούν μεγάλην ποικιλίαν εις τάς κατασκευαστικάς λεπτομερείας. Διά την ύγροποίησιν των πρώτων κλασμάτων (βουτάνιον, προπάνιον κλπ.) τά όποια είναι άέρια εις συνήθη θερμοκρασίαν, ή απόσταξις γίνεται υπό ηξυημένην πίεσιν. Ακολουθεί ή απόσταξις υπό άτμοσφαιρικήν πίεσιν και πολύ συχνά συνεχίζεται ή



Σχ. 3.

υπό κενόν απόσταξις εις συνεχή ροήν. Ένας ίδιαιτερος τύπος άποστακτήρων είναι οί προοριζόμενοι διά την σταθεροποίησιν της βενζίνης εις τούς όποιους γίνεται είτε απόσταξις των πλεοναζόντων αερίων είτε έμπλουτισμός της βενζίνης εις άέρια διά νά άποκτήσιν αυτή την απαιτούμενην τάσιν άτμών.

Ένα σοβαρόν πρόβλημα είναι ή διάβρωσις των κατασκευαστικών ύλικών ή προκαλουμένη συνήθως από θειούχους ένώσεις πρós άποφυγήν δε ταύτης χρήςιμοποιούνται σήμερον εις τά εύπαθη σημεία ειδικοί χάλυβες με Cr, Ni, Mo κλπ. Ένα θέμα έξ άλλου εις τó όποιον έχουν σημειωθή καταπληκτικά πρόδοι είναι ή αυτόματος κυβέρνησις των έγκαταστάσεων. Αί διαστάσεις των έγκαταστάσεων είναι τεράστια και ώς έκ τούτου γίνονται έντελώς άκάλυπτοι εις τó ύπαιθρον, ή παρακολούθησις και άρρυθμισις της λειτουργίας διά προσωπικού είναι ή

δύνατος διότι είναι ανέφικτος ή συνεννόησις και ό συγχρονισμός τών έκάστοτε απαιτουμένων χειρισμών. Σήμερον όλα γίνονται αυτόμάτως και ό έλεγχος συγκεντρώνεται εις ένα άνετον θάλαμον όπου καταλήγουν όλα τά όργανα μετρήσεων και έλέγχου. Με τόν τρόπον αυτόν έχει ελαττωθῆ εις τό ελάχιστον και ό αριθμός του προσωπικού, υπολογίζεται έκκαταστάσεων, δηλαδή ένα διύλιστήριο έξισω 1.000.000 τόννων έτησίως και αξίας περίπου 10.000.000 δολλαρίων χρειάζεται διά τήν λειτουργίαν του μόνον περί τά 250 άτομα.

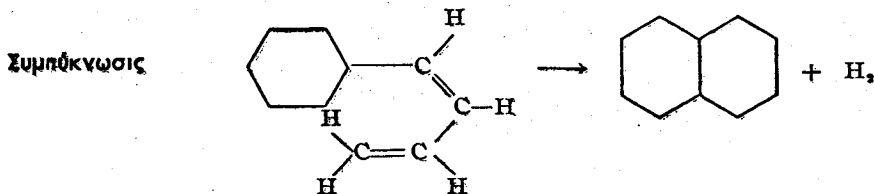
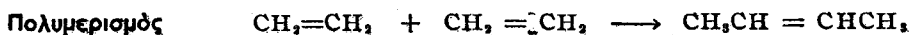
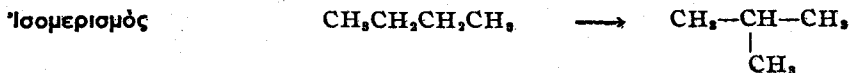
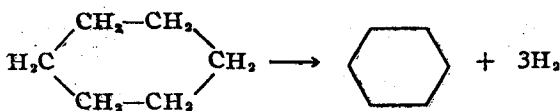
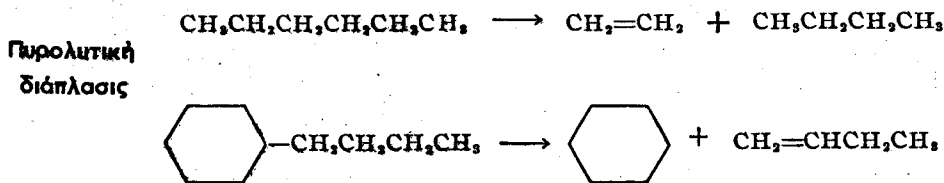
### Θερμική πυρόλυσις.

Ός γνωστόν, αι ανάγκαι τής καταναλώσεως εις βενζίνην αύξανουν και εις ποσότητα και εις ποιότητα. Όβτω ένφ τό 1930 αι βενζίναι ειχον κατά μέσον όρον αριθμόν οκτανίου 60, σήμερον εις τάς Η.Π.Α. έχουν 92 και διά τήν αεροπορίαν άνω τών 100. Τό

πρόβλημα έλύθη διά τής πυρολύσεως (cracking) τών βαρυτέρων κλασμάτων (2,9).

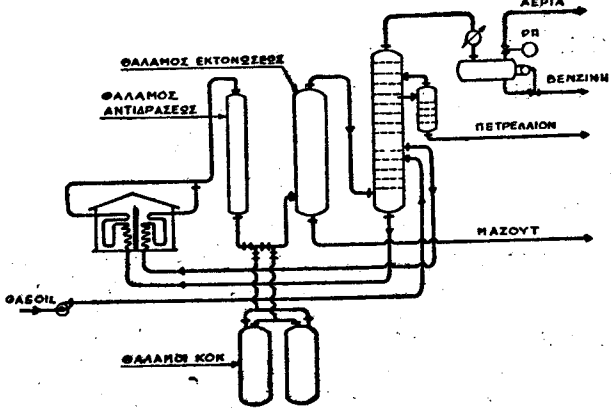
Ό χημισμός τής πυρολύσεως είναι πολυπλοκώτατος. Αί λαμβάνουσαι χώραν αντίδρασεις είναι όχι μόνον διασπάσεις, αλλά και ίσομερισμοί, πολυμερισμοί και συμπυκνώσεις κατά τά ακόλουθα περίπου σχήματα :

Ή διάσπασις ένός δεσμού C-C άπαιτεί 60-80 Kcal και ένός δεσμού C-H 90-100 Kcal κατά συνέπειαν ή κατεργασία τής πυρολύσεως άπαιτεί προσαγωγήν θερμότητος. Αί μέθοδοι πυρολύσεως διαίρουνται εις δύο βασικάς κατηγορίαν τήν θερμικήν (Σχ. 4) και τήν καταλυτικήν με πλείστας παραλλαγάς. Ή πρώτη ύλη (βαρέα κλάσματα τής ατμοσφαιρικής άποστάξεως) θερμαίνεται εις αύλωτόν θερμαντήρα μέχρι 500° περίπου υπό πίεσιν περίπου 40 ατμοσφαιρών. Τό θερμόν μίγμα φέρεται εις θάλαμον αντίδρασεως όπου παραμένει όσον χρόνον άπαιτείται διά νά λάβη χώραν ή αντίδρασις, τό



προϊόν της αντίδρασεως έκτονουται μέχρι 5 ατμοσφαιρών, όποτε δια της εξατμίσεως των πητικωτέρων προϊόντων ή θερμοκρασία πίπτει εις 400° περίπου και εκείθεν φέρεται εις άποστακτικήν στήλην προς διαχωρισμόν των παραχθέντων προϊόντων.

Το μη πυρολυθέν ύλικόν επανέρχεται προς άνακατεργασίαν, ενώ παραλλήλως άποούρεται έν τμήμα τούτου. Έάν επιδιώκεται να μη παραχθῆ καθόλου υπόλειμμα άποστάξεως τότε παρεμβάλλονται δύο θάλαμοι άπανθρακώσεως όπου, υπό πίεσιν 10 ατμοσφαιρών περίπου παραμένει τό θερμόν ύλικόν μέχρις ότου ή πυρόλυσις προχωρήσῃ μέχρι σχηματισμού κόκ. Όταν ο ξνας θάλαμος γεμίση από κόκ άπομονούται προς καθαρισμόν και αντικαθίσταται από τόν άλλον. Η άπόδοσις της θερμικής πυρόλυσεως εις βενζίνην από gasoil είναι περί τά 50%, από βαρύ μαζούτ περί τά 20% και ο αριθμός όκτανίου 60-65.



Σχ. 4.

Τών άνωτέρω μεθόδων υπάρχουν πλείσταί δσαι παραλλαγαι (viscosity breaking, delayed coking κλπ).

**Καταλυτική πυρόλυσις.**

Πρός ελάττωσιν τών άπωλειών τών προκαλουμένων κατά την θερμικήν πυρόλυσιν και προς άποκτησιν βενζίνης πλουσίας εις άρωματικούς, ναφθενικούς και ίσοπαραφινικούς ύδρογονάνθρακας με καλύτερον αριθμόν όκτανίου χρησιμοποιούνται διάφοροι καταλύται μεταξύ τών οποίων ίδιαίτερος διαδεδομένοι είναι φυσικαί άργιλλοί ή συνθετικά άργιλλοπυριτικά και μαγνησιοπυριτικά άλατα υπό διαφόρους μορφάς, (σκόνη, σφαιρίδια, κόκκοι, παστίλιες, κλπ). Η αντίδρασις λαμβάνει χώραν χωρίς αύξησιν πίεσεως και ήδη εις 450°. Έχει ίκανοποιητικήν ταχύτητα. Έπί τού καταλύτου αποβάλλεται κόκ, παρίσταται δέ άνάγκη τακτικών άναγεννήσεων δια καύσεως τού άνθρακος, ή όποια έκτελείται συνεχώς ή άσυνεχώς. (Βλ. σχετικόν άρθρον εις τό φύλλον 'Ιανουαρίου 1956)².

Από gasoil λαμβάνονται άνω τών 50% βενζίνη και από μαζούτ 30% με άρ. όκτανίου 80-82.

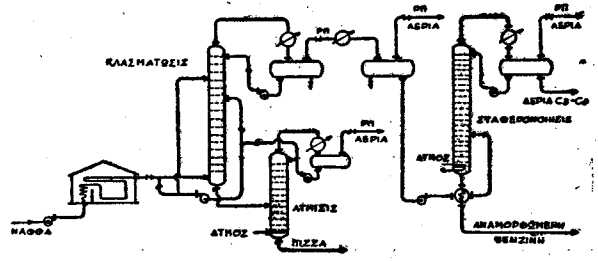
Η λειτουργία και ή κυβέρνησις μιιάς καταλυτικής πυρολυτικής έγκαταστάσεως, άπαιτεί μεγάλην προσοχήν, ή τήρησις σταθερών θερμοκρασιών εις τά διάφορα στάδια είναι άπαραίτητος άναφερόνται δέ και μερικά σοβαρά άτυχήματα λόγω έκρήξεων τών θαλάμων αντίδρασεως. Τά άπαιτούμενα όργανα αυτόματου ρυθμίσεως άποτελούν σημαντικόν τμήμα της έγκαταστάσεως π.χ. εις μίαν μεγάλην τιοαύτην έγκατάστασιν αναφέρονται 88 όργανα ένδειξεως και έλέγχου και 54 αυτόγραφικά, ή αξία τών οποίων πλησιάζει τάς 100.000 δολάρια.

**Αναμόρφωσις.**

Διά περαιτέρω διόρθωσιν τού αριθμού όκτανίου

της βενζίνης εφαρμόζεται σήμεραν μία άλλη θερμική κατεργασία, ή αναμόρφωσις θερμική ή καταλυτική (Reforming). Λόγω της μεγάλης σταθερότητος τών ύδρογονανθράκων της βενζίνης άπαιτούνται ύψηλότεραι θερμοκρασία δια να έπιτευχθῆ άπόσπασις ύδρογόνου και σχηματισμός κυκλικών ένώσεων. Είς την θερμικήν μέθοδον (Σχ. 5) ή προς αναμόρφωσιν βαρέα βενζίνη θερμαίνεται εις αλύωτων θερμοαντήρα μέχρι 600° υπό πίεσιν 30 άτμ. Η θερμοαντις διαρκεί περί τά 40 δευτερόλεπτα, τά όποια έπαρκούν δια την αντίδρασιν, προς διακοπήν δέ ταύτης και άποτροπήν έντόνου πολυμερισμού εισάγεται εις τό τέλος της αντίδρασεως ψυχρά βενζίνη. Παρά ταύτα σχηματίζονται 5-7% πίσσα και αρκετά άέρια εις τρόπον όστωι ή άπόδοσις κυμαίνεται από 70-80% με αριθμόν όκτανίου αντίστοιχός 80-70. Υπό αναλόγους συνθήκας έπιτυγχάνεται δια πολυμερισμόν μετατροπή άέριων ύδρογονανθράκων εις βενζίνην (Polyforming). Τά άέρια διαλύονται υπό πίεσιν εις την βαρέαν βενζίνην, τό μίγμα υποβάλλεται εις ταχείαν θέρμανσιν υπό ύψηλην πίεσιν και τότε λαμβάνει χώραν πολυμερισμός τών άέριων και άφυδρογόνωσις τών βαρυτέρων. Τά παραμένοντα άέρια άνακυκλούνται.

Σοβαρωτάτη αύξισις τών άποδόσεων έπετεύχθη δια καταλυτών έχόντων άφυδρογονωτικήν δράσιν, ένφω δι' άνακυκλοφορίας τού κατά την αντίδρασιν παραγομένου ύδρογόνου παρεμποδίζεται ο σχηματισμός πίσσης και κόκ και τό θεϊον μεταβάλλεται εις ύδρόθειον, λαμβάνεται συνεπώς βενζίνη άποθιωμένη πολυ έπιδεκτική διορθώσεως τού αριθμού όκτανίου με τετρααιθυλιούχον μλύβδον. Προς όποφυγήν σχηματισμού κόκ ή προς αναμόρφωσιν βενζίνη υποβάλλεται εις έπιμελή κλασμάτωσιν, άναμιγνύε-



Σχ. 5.

ται με τό άνακυκλούμενον ύδρογόνον θερμαίνεται και φέρεται εις τόν πρώτον θάλαμον αντίδρασεως επί σταθερού καταλύτου. Δια την άφυδρογόνωσιν ένός ναφθενικού δακτυλίου προς άρωματικόν άποπροφώνται περί τάς 600 Kcal παρίσταται συνεπώς άνάγκη άλλεπαλλήλων άναθερμάνσεων. Τελικώς τά προϊόντα της αντίδρασεως φέρονται εις άποστακτικήν στήλην όπου λαμβάνεται βενζίνη ώρισμένης τάσεως άτμών (σταθεροποίησις) ένφω τό παραχθέντα άέρια έν μέρει μεν άνακυκλούνται έν μέρει δέ αξιοποιούνται περαιτέρω δια συνθετικούς σκοπούς. Από μίαν βενζίνην 80-200° με αριθμόν όκτανίου 50 λαμβάνονται 90-95% με αριθμόν όκτανίου 85 και τά λαμβανόμενα άέρια περιέχουν 80-85% ύδρογόνον. Τό Σχ. 6 παριστά άπλοποιημένην μίαν έγκατάστασιν άναμορφώσεως ένός πολυ διαδεδομένου τύπου (Platforming).

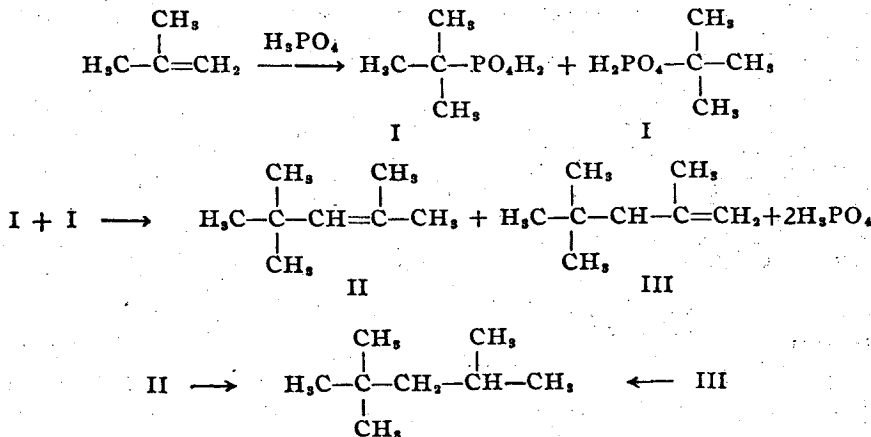
**Πολυμερισμοί. Ύδρογονώσις. Άλκυλιώσις. Ίσομερισμοί.**

Πρός παραγωγήν ίσοπαραφινικών από δλεφινικών ύδρογονάνθρακας και ειδικώτερον ίσοοκτανίου από ίσοβουτάνιον εφαρμόζεται εις εύρεσιν κλίμακα πολυμερισμός με καταλύτην φωσφορικόν δξύ διαποτισμένον επί γής διατόμων εις πάσταν υπό

μορφήν κυλινδρίσκων εις στοιβάδα, διά της οποίας κυκλοφορούν τὰ ἀέρια ὑπὸ πίεσιν 50 ἀτμοσφαιρῶν καὶ 200° περίπου. Ἀνάλογον ἐπίδρασιν ἔχει καὶ τὸ

θεικὸν ὀξὺ τὸ ὁποῖον ἀφοῦ ἀντιδράσῃ μετὰ τὰ ἀέρια διαχωρίζεται ἀπὸ τὰ ὑγρά προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως καὶ ἐπανέρχεται εἰς τὴν κυκλοφορίαν.

**Κατολυτικός πολυμερισμός**



Ἴσοοκτάνιον

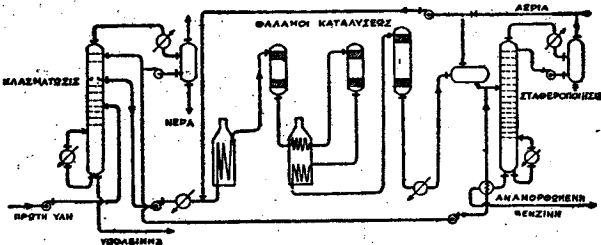
(\* Ἀρ. ὀκτανίου 100)

Μὲ ἀνάλογον πολυμερισμὸν παράγεται ἀπὸ προπυλένιον τετραμερές δωδεκάνιον μετὰ τὸ ὁποῖον ἀλκυλιούται βενζόλιον πρὸς τελικὴν παραγωγήν συν-

Ἡ ὕδρογόνωσις ἐκτελεῖται εἴτε εἰς χαμηλὰς πιέσεις κάτω τῶν 10 ἀτμοσφαιρῶν εἰς 180° μετὰ καταλύτην Νι ἐπὶ γῆς διατόμων εἴτε ὑπὸ πίεσεις 100 ἀτμοσφαιρῶν εἰς 300° μετὰ καταλύτην θειοῦχον μολυβδένιον, βολφράμιον, ἢ νικέλιον. Τὸ πλεονέκτημα τῆς δευτέρας μεθόδου εἶναι ἡ ἀντοχὴ τῶν καταλυτῶν εἰς δηλητηριάσεις ἀπὸ θειοῦχος ἐνώσεις ποῦ ὑπάρχουν πάντοτε εἰς τὰ ἀέρια καὶ πρὸς τὰς ὁποίας εἶναι πολὺ εὐαίσθητος ὁ νικελιοῦχος καταλύτης.

Ἡ ἀλκυλίωσις ἀποσκοπεῖ εἰς εἰσαγωγήν ἀλκυλικῶν ὁμάδων εἰς κυκλικούς ἢ παραφινικούς ὕδρογονάνθρακας. Ὡς καταλύτης χρησιμοποιεῖται  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ἢ  $\text{HF}$ , ἢ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας (10–20°) καὶ ὑπὸ χαμηλῆς πίεσεως ἢ δὲ διαβρωτικῆς ἐπίδρασεως ἐπὶ τοῦ χάλυβος τῶν συσκευῶν εἶναι μηδαμινὴ ἐφ' ὅσον λαμβάνεται πρόνοια νὰ μὴ εἰσέλθῃ ὕγρασις εἰς τὴν κυκλοφορίαν.

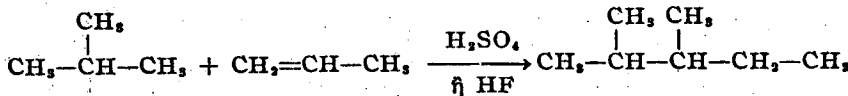
Μεταξὺ τῶν μεθόδων ἀποκτήσεως ὕδρογονανθράκων μετὰ ὑψηλὸν ἀριθμὸν ὀκτανίου εἶναι καὶ ὁ ἰσο-



Σχ. 6.

θετικῶν ἀπορρυπαντικῶν τοῦ τύπου σουλφονωμένων ἀλκυλαρωματικῶν.

**Ἀλκυλίωσις**



Ἴσοπροπάνιον Βουτυλένιον

Ἴσοεπτόνιον. Ἀρ. ὀκτ. 93

μερισμὸς τῶν κανονικῶν πρὸς ἰσοπαραφινικούς ἐκτελούμενος μεταξὺ 50 καὶ 100° C. ὑπὸ 10–30 ἀτμ. καὶ μετὰ καταλύτην  $\text{AlCl}_3$  καὶ  $\text{HCl}$ .

**Ραφινάρισμα διὰ χημικῶν κατεργασιῶν**

Τὰ ἐκ τῆς κλασματικῆς ἀποστάξεως λαμβανόμενα προϊόντα περιέχουν κατὰ κανόνα συστατικὰ ὑποκείμενα εἰς ἀλλοιώσεις, ἔχουν δὲ ἀνάγκην περαιτέρω ἐπεξεργασιῶν διὰ νὰ ἀποκτήσουν τὰς ἰδιότητες ποῦ ἀπαιτεῖ ἡ κατανάλωσις. Τὸ σύνολον τῶν κατεργασιῶν αὐτῶν ἀποτελεῖ τὸν ἐξευγενισμόν, τὸ ραφινάρισμα, αἱ δὲ ἐφαρμοζόμεναι μέθοδοι ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν φύσιν τῶν κατεργαζομένων ἀποσταγμάτων.

Διὰ τὴν βενζίνην, ἔχει σημασίαν ἡ ἀφαίρεσις ἀκορεστών συστατικῶν ὑποκειμένων εἰς ὀξειδώσεις καὶ πολυμερισμούς, συντέπεια τῶν ὁποίων εἶναι ὁ σχηματισμὸς ρητινωδῶν οὐσιῶν. Παλαιότερον τὸ ρα-

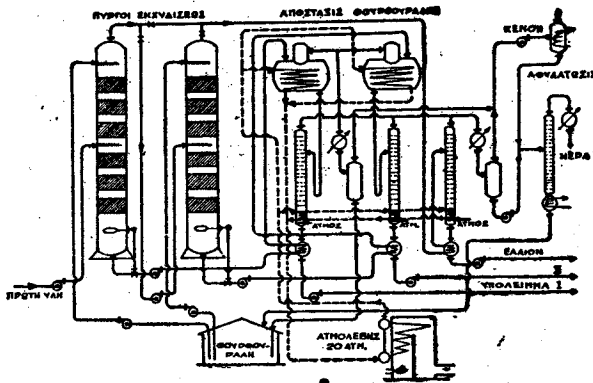
φινάρισμα τῆς βενζίνης ἤρχιζε μετὰ πλύσιν μετὰ διάλυμα  $\text{NaOH}$  πρὸς ἀφαίρεσιν  $\text{H}_2\text{S}$  καὶ μερκαπτανῶν καὶ ἐν συνεχείᾳ κατεργασίαν μετὰ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  78% (ὄχι 100% πρὸς ἀποφυγὴν τῆς προσβολῆς τῶν αρωματικῶν ὕδρογονανθράκων) νέαν πλύσιν μετὰ  $\text{NaOH}$ , μετὰ τοῦ καὶ τέλος μετατροπὴν τῶν ἀπομενουσῶν μερκαπτανῶν εἰς ἀβλαβῆ δισουλφίδια διὰ μολυβδικοῦ νατρίου (διάλυμα Doctor), δι' ὑποχλωριωδῶν ἀλάτων ἢ ἀλάτων χαλκοῦ. Σήμερον αἱ κατεργασίαι αὐταὶ τείνουν νὰ ἀντικατασταθοῦν ἀπὸ θερμοχημικὰς κατεργασίας διὰ τῶν ὁποίων ἐπιτυγχάνεται ἡ μετατροπὴ τῶν ἀκορεστών ὕδρογονανθράκων πρὸς κεκορεσμένους καὶ τῶν μερκαπτανῶν πρὸς ὕδρογονανθράκας καὶ  $\text{H}_2\text{S}$ , αἱ ἀντιδράσεις δὲ αὐταὶ συνδυάζονται συχνὰ μετὰ τὰς περιγραφείσας εἰς τὴν ἀναμόρφωσιν (Hydroforming, Hydrodesulfurization, Autofining). Οἱ χρησιμοποιούμενοι καταλύται εἶναι ὀξειδία ἢ θειοῦχοι ἐνώσεις τοῦ  $\text{Mo}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ , ἐπὶ φορέων καὶ

αί αντιδράσεις λαμβάνουν χώραν εις 300—450° υπό πιέσεις 20—75 άτμ. με μεγάλην περίσσειαν υδρογόνου.

Ανάλογον εξέλιξιν υπέστησαν και αι μέθοδοι επεξεργασίας του φωτιστικού πετρελαίου. Εις τα βαρύτερα κλάσματα και δη τα ορυκτέλαια και τας κηρώδεις ύλας, (παραφίνην και κηρεζίνην) ή χρήσις πυκνού και άτμίζοντος H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και NaOH ή άλλων άλκαδικών ούσιών, εξακολουθει νά είναι ευρύτερα διαδεδομένη διότι ή εφαρμογή των προηγουμένων περιγραφεισών θερμοχημικών κατεργασιών προσκόπτει εις τό ύψηλόν σημείον βρασμού τούτων. Ο κυριώτερος νεωτερισμός είναι ή εκτέλεισις των χημικών κατεργασιών εις συνεχή ροήν διά παρεμβολής φυγοκεντρικών διαχωριστήρων μεταξύ των άλλεπαλλήλων κατεργασιών.

**Εκλεκτική διάλυσις και εκχύλισις**

Η διαφορετική διαλυτότης των συστατικών του πετρελαίου εις διαφόρους διαλύτας, έδωσε την δυνατότητα νά εφαρμοσθούν μέθοδοι διαχωρισμού αι οποία άποκτούν συνεχώς ευρύτερας εφαρμογάς και συναγωνίζονται επίτυχώς άλλας παλαιότερας κατεργασίας. Με την εκλεκτική εκχύλισιν άφ' ενός



Σχ. 7.

μεν λαμβάνονται ευγενέστερα προϊόντα, άφ' έτέρου πρ άξιοποιούνται καλλίτερον τά προϊόντα.

Η άρχαιότερα περίπτωση εις όπου εφαρμόσθη ή εκλεκτική διάλυσις ήτο ο καθαρισμός του φωτιστικού πετρελαίου με ύγρόν SO<sub>2</sub> (Edeleanu-1912) τό όποϊον έχει την ικανότητα νά διαλύη κατά μεγάλην πρότιμην τούς άρωματικούς και άκορέστους υδρογονάνθρακας χωρίς νά διαλύη τούς κεκορεσμένους. Η κατεργασία αυτή αντικατέστησε κατά μέγα μέρος την χρήση του πυκνού H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και τελειοποιηθείσα εξακολουθει νά εφαρμόζεται και σήμερα.

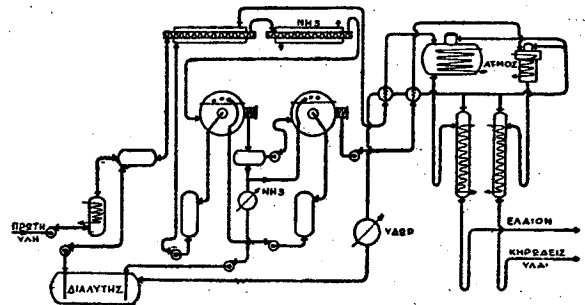
Παραλήλως έμελετήθησαν και εφαρμόσθησαν και άλλα διαλυτικά όπως π.χ. μίγμα SO<sub>2</sub>—βενζόλιον, φαινόλη, φουρφουράλη κλπ. Η εκχύλισις έγινετο άλλοτε εις διαδοχικά δοχεία όπου άλλεπαλλήλως εξετελείτο ανάμειξις, διαχωρισμός και έν συνεχείαι ανάμειξις με νέον διαλύτην κατ' αντίστροφον ροήν. Σήμερα ή εκχύλισις γίνεται εις ύψηλούς κατακορύφους πύργους γεμάτους με σώματα πληρώσεως (δακτυλίουσ Raschig ή άλλα παρόμοια). Τό Σχ. 7 περισταξ σχηματικώς την διβάθμιον εγκατάστασιν εκχυλίσεως διά φουρφουράλης του έργοστασίου ΕΛΒΥΝ διά τήν παραγωγήν ορυκτελαίου ύψηλου δείκτου Ιξώδους. Εις τό επάνω μέρος του πύργου εισάγεται τό διαλυτικόν ύγρόν και περί τό μέσον τό πρόσ-εκχύλισιν έλαιον τό όποϊον ώς έλαφρότερον ανέρχεται και συναντά τόν κατερχόμενον διαλύτην. Τά δύο ύγρά κατανέμονται λόγω της παρουσίας των σωμάτων πληρώσεως και έρχονται εις στενωτάτην επα-

φήν υπό κατάλληλον θερμοκρασίαν εις τρόπον ώστε εις τό τέλος λαμβάνονται από την κορυφήν του πύργου τό καθαρόν έλαιον με ένα ποσοστόν διαλύτου και από την βάση ο διαλύτης εμπλουτισμένος με τά διαλυθέντα ανεπιθύμητα συστατικά. Κάθε στοιβάς άποσταξάται ιδιαιτέρως διά νά ανακτηθή ο διαλύτης. Παρόμοιοι είναι και αι έγκαταστάσεις με άλλους διαλύτες, αι προκύπτουσαι δε διαφοραι όφείλονται εις ειδικάς ιδιότητας των διαλυτών κλπ.

Άλλη κατεργασία διά διαλύτου είναι ή άποσφάλτωσις διά προπανίου τό όποϊον έχει την ιδιότητα υπό πίεσιν και εις θερμοκρασίαν 50-60' νά μη διαλύη τά άσφαλτικά και ρητινικά συστατικά.

Πολύ συχνά έν συνεχείαι εκτελείται και άποπαραφίνωσις δι' εξατμίσεως ενός ποσοστού προπανίου ή όποια προκαλεί ταπεινώσιν της θερμοκρασίας μέχρι του σημείου της άποβολής των στερεών υδρογονανθράκων.

Ο άποχωρισμός των στερεών, των κηρωδών υδρογονανθράκων από τούς ρευστούς, ή άποπαραφίνωσις, εξετελείτο άλλοτε διά βραδείας κρυσταλλώσεως πρός άπόκτησιν μεγάλων κρυστάλλων παραφίνης εύκόλως διαχωριζομένων από τά ύγρα έλαια. Ο λαμβανόμενος κρυσταλλικός πολτός υπεβάλλετο εις ύδραυλικήν πίεσιν, εξίδρωσιν κλπ. Η άποπαραφίνωσις εξηυγενίσθη σήμερα διά της χρησιμοποίησης διαλυτών μόνον τά ρευστά συστατικά ένω ή παραφίνη και ή κηρεζίνη άποβάλλονται εις κρυσταλλικήν κατάστασιν. Ως διαλύται δύναται νά χρησιμοποιηθούν προπάνιον εις χαμηλήν θερμοκρασίαν ή συνηθέστερον διάφορα μίγματα ώς π.χ. βενζόλιον—άκετόνη, βενζόλιον—τολουόλιον—μεθυλαιθυλοκετόνη—μεθυλενοχλωρίδιον—διχλωραιθάνιον κλπ. Εις τό έργοστάσιον ΕΛΒΥΝ (Μοσάτον) εφαρμόζεται ή άποκρήρωσις διά μίγματος βενζολίου—άκετόνης. (Σχ. 8) Τό πρός κατεργασία έλαιον διαλύεται εις 3—4 με-



Σχ. 8.

ρη διαλύτου, τό διάλυμα ψύχεται βραδέως και υπό αούστηρως καθωρισμένης συνθήκας διά νά επιτευχθή κανονική κρυστάλλωσις εις—15° C., φιλτράρεται υπό κενόν εις περιστροφικά φίλτρα συνεχούς λειτουργίας, ή κρυσταλλική μάζα εκπλύνεται επί του φίλτρου με ψυχρόν διαλυτικόν, έπαναφέρεται υπό μεγάλην άρραίωσιν εις ψυχρόν διαλυτικόν, φιλτράρεται εκ νέου και τέλος άφ' ενός τό διήθημα εις τό όποϊον περιέχεται τό άποκηρωμένον έλαιον και άφ' έτέρου τά κηρώδη συστατικά άποσταξάνται ιδιαιτέρως πρός άνάκτησιν του διαλύτου.

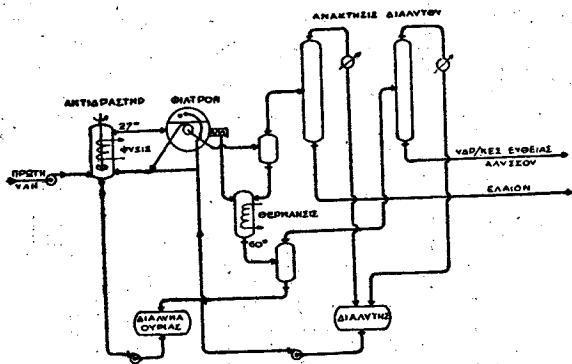
Από τά παραδείγματα αυτά καταφαίνεται ποίαν σημασίαν απέκτησαν κατά τά τελευταία έτη αι εφαρμογαί τής εκλεκτικής εκχυλίσεως εις την βιομηχανίαν του πετρελαίου.

**Προσρόφησις.**

Η παλαιότερα κατεργασία πού εξακολουθει και σήμερα νά εφαρμόζεται ευρύτατα είναι ο άποχρωματισμός και ή διαύγασις διά προσροφήσεως επί

φυσικών ή ένεργοποιημένων χωμάτων. Είς μεγάλας έγκαταστάσεις ή δύσκολος αυτή και πολυδάπανος έργασια εκτελείται εις συνεχή ροήν διά ειδικών σταθερών ή περιστροφικών φίλτρων υπό πίεσιν ή υπό κενών. Η προσρόφησης εφαρμόζεται επίσης προς διαχωρισμόν διαφόρων αερίων ή ατμών όπου ως προσροφητικών μέσον χρησιμοποιείται ένεργός άνθραξ, βασίζεται δέ εις διάφορον προσροφητικήν Ικανότητα τούτου έναντι των διαφόρων συστατικών του μίγματος (α).

Τελευταίως ήρχισε να εφαρμόζεται μία νέα μέθοδος εκχυλιστικής κρυσταλλώσεως ή οποία βασίζεται εις Ικανότητα της ούριας να σχηματίξη κρυσταλλικά σύμπλοκα κατά προτίμησιν με υδρογονάνθρακες εύθειας άλύσου, τά οποία με έλαφράν θέρμανσιν άποσυνιθενται και ή ούρια επανέρχεται εις την κυκλοφορίαν. (Σχ. 9). Η ούρια χρησιμοποιείται ως κεκορεσμένον ύδατικόν διάλυμα και τό προς κάτεργασίαν έλαιον διαλύεται εις κατάλληλον διαλύτην (π.χ. μεθυλο—ισοβουτυλοκετόνη). Ταύτα αναμινγούνται εις 25—30° περίπου και υπό σύγχρονον ψύξιν προς άπαγωγήν της εκλυομένης θερμότητος και κατόπιν φίλτρωνται. Επί του φίλτρου παραμένει τό κρυσταλλικόν σύμπλοκον τό οποίον άφου εκπλυθή με διαλύτην θερμαίνεται εις 25—30° άνω της θερμοκρασίας αντίδράσεως όποτε διασπάται και διαχωρίζεται εις άνω στοιβάδα άποτελουμένη από διάλυμα των υδρογονανθράκων εύθειας άλύσου και κάτω στοιβάδα περιέχουσαν την ούριαν και τό περισσεύον ύδατικόν διάλυμα τό οποίον επανέρχεται εις



Σχ. 9.

την κυκλοφορίαν. Τής νεωτάτης αυτής μεθόδου έχουν γνωσθή ήδη τρεις βιομηχανικά εφαρμογαί.

### Πρόσθετα.

Έκτός των μεθόδων που άποβλέπουν εις άπόκτησιν προϊόντων έχόντων τας άπαιτουμένας Ιδιότητας διά της άπομακρύνσεως των ανεπιθυμητών συστατικών, αί προσπάθειαι έστράφησαν και προς την κατεύθυνσιν της προσδόσεως Ιδιοτήτων διά καταλλήλων προσμίξεων (Additives). Η πρώτη από τας ούσιας αυτές, είναι ό τετρααιθυλιούχος μόλυβδος προς αύξησιν του άριθμού όκτανίου της βενζίνης. Τελευταίως διαφημίζονται και άλλα προϊόντα, ως π.χ. τό φωσφορικόν τρικρεζύλιον, έχοντα ως σκοπόν

την άποτροπήν άποθέσεως έξανθρακωμάτων επί των παρειών των κυλίνδρων του κινητήρος.

Έξαιρετικήν σημασίαν απέκτησαν τά πρόσθετα των λιπαντικών τά οποία διακρίνονται εις διαφόρους κατηγορίας. Διάφοροι μεταλλικοί σάπωνες έχουν διαβρεκτικήν επίδρασιν και έπιτυγχάνουν συνεχή καθαρισμόν των λιπανομένων έπιφανειών. Κατά την χρήσιν εις τόν κινητήρα τά όρυκτέλαια υπόκεινται εις όξειδώσεις συνέπεια των οποίων είναι άφ' ένός μεν άποικοδόμησις των μορίων αυτού τούτου του έλαιου άφ' έτέρου δέ προσβολή των μεταλλικών έπιφανειών εκ σχηματιζομένων όξέων. Προς πρόληψιν των άνωτέρω, χρησιμοποιούνται άντιοξειδωτικά ούσια άποτελουμένα κυρίως από όργανικά ένώσεις S, P, Se ή και άλλων μετάλλων. Ο χημισμός των άντιδράσεων αυτών δέν έχει καθορισθή, υποτίθεται όμως ότι αί ούσιας αυτές είτε άνάγουν ένώσεις υπεροξειδικού τύπου μόλις σχηματισθούν, είτε σχηματίζουν επί των μεταλλικών έπιφανειών λεπτότατον ύμένα θειούχων ή φωσφοροόχων ένώσεων ό οποίος έμποδίζει την όξειδωσιν.

Διά την διόρθωσιν του δείκτου Ιξώδους χρησιμοποιούνται πολυμερή όλεφινικά εύθειας άλύσου, ή αναλόγου μοριακής μορφής πολυμερή άκορέστων έστερών.

Διά την αύξησιν της προσφύσεως των ελαίων επί των μεταλλικών έπιφανειών προστίθενται πολικαι ένώσεις όξίνου ή έστερικού χαρακτήρος, είτε ένώσεις O, S, Cl, P κλπ. Ιδιαίτέρως άποτελεσματικά άπεδείχθησαν ένώσεις S και Cl αί οποιαί ως άπεδείχθη προσβάλλοντ τό μέταλλον και σχηματίζουν επί της έπιφανεας του λεπτοτάτους πόρους εις τούς όποιους εισχωρούν λιπαντικά συγκρατούμενα πολύ στερεότερα παρ' ότι θα συνεκρατούντο επί μιās τελείως στιλπνής έπιφανεας. Δηλαδή τό θεϊόν τό οποίον άλλοτε έθωραεϊτο ως επικίνδυνον συστατικόν των όρυκτελαίων, άπεδείχθη σήμεραν κατόπιν μακροχρονίαν έρευνών ότι όχι μόνον δέν είναι επικίνδυνον άλλ' είναι και ώφέλιμον.

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) **Κ. Άσκητοπούλου**: Τό πετρέλαιον ως πρώτη ύλη όργανικών ένώσεων. Χημ. Χρον. Τόμ. 14 Α σελ. 33, (1949).
- 2) **Ά. Δεραλέ**: Η εξέλιξις της βιομηχανίας των πετρελαίων. Χημ. Χρον. Τόμ. 21 Α σελ. 8, (1956)
- 3) **Ά. Κώνστα**: Αί λιπαντικά όλαι. Χημ. Χρον. Τόμ. 3 σελ. 119, (1938).
- 4) **Ά. Κώνστα**: Τό πετρέλαιον πηγή πρώτων ύλων διά την χημικήν βιομηχανίαν. Χημ. Χρον. Τόμ. 11, σελ. 8, (1946).
- 5) **Ά. Κώνστα**: Τό πετρέλαιον εις την Έλλάδα. Χημ. Χρον. Τόμ. 19 Β σελ. 43, (1954).
- 6) **Κ. Μακρή και Π. Δημοτάκη**: Η περιεκτικότητα των Έλλην. πετρελαίων εις πορφυρίνας και ή σημασία αυτών. Χημ. Χρον. Τόμ. 21 Α σελ. 41, (1956).
- 7) **Ε. Μπόμπου**: Η χημική σύνθεσις των πετρελαίων. Χημ. Χρον. Τόμ. 5 Α σελ. 31, (1940).
- 8) **Ε. Μπόμπου**: Ο χημισμός και ή τεχνική της πυροδιασπάσεως Χημ. Χρον. Τόμ. 5 Α σελ. 52, (1940).