



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διεργασιών

Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

Διπλωματική Εργασία

Προσδιορισμός Ασφαλτενίων σε Βαριά Κλάσματα Πετρελαίου

Αλέξια Πάσχου

Επιβλέπων:

Δημήτριος Καρώνης

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, 2019

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λυπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου. Σκοπός της εργασίας είναι η αξιολόγηση διαφορετικών διαλυτών ως προς την απομάκρυνση των ασφαλενίων από βαριά κλάσματα πετρελαίου με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων του.

Καταρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ τον Καθηγητή κ. Δημήτριο Καρώνη, ο οποίος μου ανέθεσε το συγκεκριμένο θέμα. Ήταν πάντοτε πρόθυμος να απαντήσει στις ερωτήσεις μου, να με καθοδηγήσει σωστά και να με βοηθήσει όπου είχα δυσκολίες.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το διδακτικό προσωπικό του εργαστηρίου, καθώς ο καθένας συνέβαλε με τον δικό του τρόπο στο να πραγματοποιήσω την εργασία μου και να περάσω όμορφα καθ' όλη τη διάρκειά της. Ιδιαίτερα ευχαριστώ την κα. Μαρία Κομιώτου, τον κ. Γεώργιο Αναστόπουλο για τις συμβουλές και τις γνώσεις που μου προσέφεραν, την κα. Υπατία Ζαννίκου για την υποστήριξή της και τη βοήθειά της στη στοιχειακή ανάλυση και την κα. Ελένη Συντυχάκη, με την οποία καθόμασταν ως αργά στο εργαστήριο μέχρι να ολοκληρώσουμε τα πειράματά μας.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά τους γονείς μου που κάνουν ό,τι μπορούν για το καλύτερό μου, τα αδέρφια μου που πάντα άκουγαν τα προβλήματά μου και φυσικά τις φίλες και τους φίλους μου για τη συμπαράστασή τους όλα αυτά τα χρόνια.

Περίληψη

Τα ασφαλτένια αποτελούν μια κατηγορία ενώσεων που βρίσκονται στα βαριά κλάσματα πετρελαίου. Η παρουσία τους επηρεάζει τις ιδιότητες του πετρελαίου και λόγω αυτής αναφύονται προβλήματα στις εγκαταστάσεις. Τα ασφαλτένια είναι ενώσεις που δεν διαλύονται σε ελαφρούς παραφινικούς υδρογονάνθρακες, αλλά σε αρωματικούς. Χαρακτηρίζονται από την παρουσία υδρογονανθράκων με μεγάλα μοριακά βάρη που περιέχουν ετεροάτομα, όπως θείο και μέταλλα. Είναι ανεπιθύμητα στο πετρέλαιο διότι έχουν την τάση να διαχωρίζονται από αυτό και να δημιουργούν εναποθέσεις στις εγκαταστάσεις, αλλά και λόγω των μετάλλων που περιέχουν, προκαλούν δηλητηρίαση των καταλυτών. Τα ασφαλτένια, επειδή έχουν μεγάλο μοριακό βάρος αυξάνουν το ιξώδες και την πυκνότητα του πετρελαίου, καθιστώντας ακόμα πιο δύσκολη τη μεταφορά του. Για τους λόγους αυτούς θα ήταν επιθυμητό να απομακρυνθούν από τα βαριά κλάσματα πετρελαίου. Ο διαχωρισμός τους επιτυγχάνεται με εκχύλιση, χρησιμοποιώντας ως διαλύτες παραφινικούς υδρογονάνθρακες.

Σκοπός της εργασίας είναι να βρεθεί το πόσο διαφοροποιούνται τα ασφαλτένια ανάλογα με τον διαλύτη που χρησιμοποιείται. Επιπλέον, επιδιώκεται να ερευνηθεί εάν η διαφορά σε μάζα των ασφαλτενίων συμβαδίζει με διαφορά στις φυσικοχημικές ιδιότητες του καυσίμου και κατά πόσο οι διυλιστηριακές διεργασίες ελαττώνουν τα ασφαλτένια.

Τα δείγματα στα οποία πραγματοποιήθηκε εκχύλιση ήταν τρία κλάσματα αργού πετρελαίου: υπόλειμμα ατμοσφαιρικής απόσταξης, υπόλειμμα κενού και gasoil κενού. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κ-επτάνιο (ο διαλύτης που χρησιμοποιείται σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο προσδιορισμού των ασφαλτενίων), κ-εξάνιο και κ-πεντάνιο. Κατά την εκχύλιση ο διαλύτης διέλυε όλο το κλάσμα του πετρελαίου, εκτός από τα ασφαλτένια, τα οποία παρέμεναν στο φίλτρο. Με τον τρόπο αυτόν επιτεύχθηκε ο διαχωρισμός των ασφαλτενίων από το υπόλοιπο κλάσμα. Ασφαλτένια βρέθηκαν μόνο στα δύο υπολείμματα, κάτι που σημαίνει ότι κατά την υπό κενό απόσταξη δεν μένουν καθόλου ασφαλτένια στα πλευρικά προϊόντα, όπως είναι το gasoil κενού. Επίσης, μεγαλύτερο ποσοστό ασφαλτενίων υπήρχε στο υπόλειμμα κενού. Η μεγαλύτερη ποσότητα ασφαλτενίων και στα δύο υπολείμματα διαχωρίστηκε με το πεντάνιο και η μικρότερη με το επτάνιο. Στη συνέχεια, ανακτήθηκε ο διαλύτης από το εκχύλισμα με εξάτμιση υπό κενό και έτσι μπόρεσε να συλλεχθεί και το απασφαλτωμένο πετρέλαιο. Προκειμένου να βρεθεί κατά πόσο μεταβλήθηκαν οι ιδιότητες του πετρελαίου μετά την απασφάλτωση, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ιξώδους, πυκνότητας, αναλύσεις προσδιορισμού ανθρακούχου υπολείμματος, θείου, βαναδίου, νικελίου και στοιχειακή ανάλυση. Οι συγκεκριμένες μετρήσεις έγιναν καθώς τα ασφαλτένια έχουν υψηλό μοριακό βάρος και περιέχουν ετεροάτομα, οπότε μέσω των μετρήσεων μπορεί να γίνει η σύγκριση των κλασμάτων πριν και μετά την απασφάλτωση, καθώς και η αξιολόγηση των διαλυτών. Επιπλέον, έγινε στοιχειακή ανάλυση στα ασφαλτένια που απομακρύνθηκαν από τα δείγματα με τον κάθε διαλύτη προκειμένου να γίνει συσχέτιση των αποτελεσμάτων αυτών με των απασφαλτωμένων δειγμάτων.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι ιδιότητες των κλασμάτων πετρελαίου βελτιώνονταν με τη μείωση της ανθρακικής αλυσίδας του διαλύτη. Το κινηματικό ιξώδες μειώθηκε κατά 50 cSt με το επτάνιο ως και 200 cSt με το πεντάνιο ενώ η πυκνότητα μεταβλήθηκε ελάχιστα μετά την απασφάλτωση. Το ανθρακούχο υπόλειμμα ελαττώθηκε περίπου κατά 10%, 20% και 60% στο ατμοσφαιρικό υπόλειμμα και κατά 20%, 25% και 67% στο υπόλειμμα κενού, με το επτάνιο, το

εξάνιο και το πεντάνιο αντίστοιχα. Όσον αφορά τα επίπεδα θείου, δεν υπήρξε σημαντική μείωση μετά την απομάκρυνση των ασφατενίων, ενώ τα μέταλλα μειώθηκαν στα 2/3 περίπου της αρχικής συγκέντρωσης. Τέλος, ο λόγος υδρογόνου προς άνθρακα κατά μάζα αυξήθηκε, υποδεικνύοντας μείωση του αρωματικού χαρακτήρα στο πετρέλαιο.

Σχετικά με τα ασφατένια, στο ατμοσφαιρικό υπόλειμμα το ποσοστό τους κυμάνθηκε από 2-10% ενώ στο υπό κενό από 7-22% κατά μάζα. Η περιεκτικότητα σε θείο ήταν περίπου στα ίδια επίπεδα σε όλα τα δείγματα, ενώ από τη στοιχειακή ανάλυση προέκυψε ότι τα αδιάλυτα στο πεντάνιο ασφατένια ήταν λιγότερο αρωματικά, δηλαδή είχαν μεγαλύτερη αναλογία υδρογόνου προς άνθρακα, από τα αδιάλυτα στο εξάνιο και αυτά με τη σειρά τους λιγότερο από τα αδιάλυτα στο επτάνιο.

Λέξεις κλειδιά

Ασφατένια, εκχύλιση, βαριά κλάσματα πετρελαίου, απασφάλτωση

Abstract

Asphaltenes are a class of compounds found in heavy oil fractions. Their presence affects the properties of petroleum and they cause problems in the refinery facilities. Asphaltenes are insoluble in light paraffinic hydrocarbons, but they dissolve in aromatic solvents. They are characterized by the presence of hydrocarbons of high molecular weight containing heteroatoms, such as sulfur and metals. They are undesirable in oil since they tend to precipitate from it and create deposits in the refinery equipment. Also, because of the metals they contain, they cause poisoning of the catalysts. Because of their high molecular weight, asphaltenes increase the viscosity and density of petroleum making it difficult to transport. For these reasons it would be desirable asphaltenes to be removed from heavy oil fractions. Their separation is achieved by extraction using paraffinic hydrocarbons as solvents.

The purpose of this diploma thesis is to find out how much asphaltenes vary depending on the solvent used. In addition, it is sought to investigate the extent to which the difference in mass of asphaltenes is consistent with a difference in the physicochemical properties of the petroleum and whether the refinery processes reduce asphaltenes.

The extraction samples were three fractions of crude oil: atmospheric distillation residue, vacuum residue and vacuum gasoil. The solvents used were n-heptane (the solvent that is used in the standard method for the determination of asphaltenes), n-hexane and n-pentane. During each extraction the solvent dissolved the entire fraction of oil, except for the asphaltenes, which remained in the filter. In this way the separation of asphaltenes from the remaining fraction was achieved. Asphaltenes were found only in the two residues, which means that during vacuum distillation no asphaltenes remain in the side products, such as the vacuum gasoil. Also, a higher percentage of asphaltenes was present in the residual vacuum. The largest amount of asphaltenes in both residues was separated with pentane and the smallest with heptane. The solvent was then recovered by vacuum evaporation, and so the deasphalted oil could be collected. In order to determine whether the properties of petroleum were altered after deasphalting, measurements of viscosity, density, carbon residue, sulfur, vanadium, nickel and elemental analysis were carried out. These measurements were made as the asphaltenes have a high molecular weight and contain heteroatoms, so through the measurements, comparison of the fractions before and after deasphalting, as well as the evaluation of solvents can be made. In addition, elemental analysis was performed on the asphaltenes that were removed from the samples with each solvent in order to correlate the results with the deasphalted samples.

The results showed that the properties of the oil fractions were improved by reducing the carbon chain of the solvent. The kinematic viscosity decreased by 50 cSt with heptane and up to 200 cSt with pentane, while the density was slightly altered after the release. The carbon residue was reduced by about 10%, 20% and 60% in atmospheric residue and 20%, 25% and 67% in the vacuum residue, with the heptane, hexane and pentane respectively. As for sulfur levels, there was no significant decline after the removal of asphaltenes, while the metals decreased to approximately 2/3 of the initial concentration. Finally, the hydrogen to carbon ratio by mass increased, suggesting a reduction in the aromatic character in oil.

As far as asphaltenes are concerned, their percentage in atmospheric residue ranged from 2-10% while in the vacuum residue from 7-22% per weight. The sulfur content was roughly at the

same level in all samples, whereas from the elemental analysis it appeared that insoluble in pentane asphaltenes were less aromatic (they had a higher hydrogen to carbon ratio) than hexane insoluble asphaltenes, and these in turn less aromatic than heptane insoluble ones.

Key words

Asphaltenes, extraction, heavy petroleum fractions, deasphalting

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	iii
Περίληψη.....	iv
Λέξεις κλειδιά.....	v
Abstract.....	vi
Key words.....	vii
Κατάλογος Εικόνων.....	x
Κατάλογος Σχημάτων.....	xi
Κατάλογος Διαγραμμάτων.....	xii
Κατάλογος Πινάκων.....	xiii
1 Θεωρητικό μέρος.....	1
1.1 Αργό πετρέλαιο.....	1
1.1.1 Ιδιότητες του πετρελαίου.....	2
1.1.2 Διύλιση.....	4
1.1.3 Απόσταξη.....	6
1.2 Ασφαλτένια.....	9
1.2.1 Προβλήματα.....	12
1.2.2 Απασφάλτωση.....	13
2 Πειραματικό μέρος.....	21
2.1 Διαχωρισμός ασφαλτενίων.....	21
2.2 Ανάκτηση διαλύτη και δείγματος.....	24
2.3 Μέτρηση ιξώδους και πυκνότητας.....	26
2.4 Προσδιορισμός ανθρακούχου υπολείμματος (carbon residue (micro)).....	29
2.5 Προσδιορισμός θείου, βαναδίου, νικελίου.....	31
2.6 Στοιχειακή Ανάλυση.....	32
3 Αποτελέσματα.....	34
3.1 Διαχωρισμός ασφαλτενίων.....	34
3.2 Ανάκτηση διαλύτη και δείγματος.....	41
3.3 Μέτρηση ιξώδους και πυκνότητας.....	41
3.4 Προσδιορισμός ανθρακούχου υπολείμματος.....	53
3.5 Προσδιορισμός θείου, βαναδίου, νικελίου.....	54
3.5.1 Υγρά δείγματα.....	54
3.5.2 Ασφαλτένια.....	55
3.6 Στοιχειακή ανάλυση.....	55

3.6.1	Υγρά δείγματα	55
3.6.2	Ασφαλτένια.....	56
4	Συμπεράσματα	58
	Βιβλιογραφία.....	61
	Παράρτημα 1: Υπολογισμός ανθρακούχου υπολείμματος.....	64
	Παράρτημα 2: Υπολογισμός πυκνότητας στους 15°C	65
	Παράρτημα 3: Υπολογισμός εναπομείναντος διαλύτη στα απασφαλτωμένα δείγματα	68

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1-1 Ασφαλτένια. Εργαστηριακό δείγμα ασφαλτενίων αδιάλυτων σε επτάνιο (αριστερά) και εναπόθεμα ασφαλτενίων σε σωληνώσεις (δεξιά). (Mullins)	9
Εικόνα 1-2 Ασφαλτένια έχουν επικαθίσει στον εναλλάκτη (Asphaltenes, 2016)	13
Εικόνα 2-1 Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν.....	22
Εικόνα 2-2 Πειραματική διάταξη διαχωρισμού ασφαλτενίων	23
Εικόνα 2-3 Η φιάλη έχει παγώσει εκτός του λουτρού	24
Εικόνα 2-4 Πειραματική διάταξη rotanapor.....	26
Εικόνα 2-5 Συσκευή SVM 3000 Stabinger Viscometer	27
Εικόνα 2-6 Εσωτερικό συσκευής SVM 3000 (Anton Paar)	28
Εικόνα 2-7 Συσκευή ACR-M3	29
Εικόνα 2-8 Τα γυάλινα φυαλίδια στα οποία έχουν εισαχθεί τα δείγματα	31
Εικόνα 2-9 Συσκευή Spectro Xepos	31
Εικόνα 2-10 Ο δίσκος με τα δείγματα στη συσκευή Spectro Xepos	32
Εικόνα 2-11 Συσκευή EuroEA3000 CHNS-O Analyzer	33
Εικόνα 3-1 Το φίλτρο έπειτα από την εκχύλιση δείγματος AR με επτάνιο.....	37
Εικόνα 3-2 Το φίλτρο μετά από εκχύλιση VR με εξάνιο.....	38
Εικόνα 3-3 Το φίλτρο μετά από εκχύλιση VGO με πεντάνιο.....	38
Εικόνα 3-4 Τα δείγματα στα φίλτρα μετά την πρώτη εκχύλιση (1) AR 6.2g (2) AR 8.2g (3) VR 1.8g	39
Εικόνα 3-5 Στο φίλτρο έχουν σχηματιστεί χιονονιφάδες.....	39
Εικόνα 3-6 Ασφαλτένια από AR με χρήση επτανίου	39
Εικόνα 3-7 Ασφαλτένια από VR με χρήση επτανίου.....	40
Εικόνα 3-8 Ασφαλτένια από AR με χρήση εξανίου	40
Εικόνα 3-9 Ασφαλτένια από VR με χρήση εξανίου.....	40
Εικόνα 3-10 Ασφαλτένια από AR με χρήση πεντανίου.....	40
Εικόνα 3-11 Ασφαλτένια από VR με χρήση πεντανίου	40

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1-1 Σχηματική απεικόνιση των διυλιστηριακών διεργασιών (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2013)	5
Σχήμα 1-2 Μονάδα ατμοσφαιρικής απόσταξης.....	7
Σχήμα 1-3 Μονάδα απόσταξης υπό κενό.....	8
Σχήμα 1-4 (a) Μοντέλο "νησί" (b) Μοντέλο "αρχιπέλαγος" της δομής των ασφαλτενίων	10
Σχήμα 1-5 Υποθετικές δομές ασφαλτενίων (Chrisman, Lima, & Menechini, 2012).....	11
Σχήμα 1-6 Απεικόνιση του είδους των ασφαλτενίων σχετικά με το μοριακό βάρος και την πολικότητα ανάλογα με τον διαλύτη (Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum , 2014).....	13
Σχήμα 1-7 Επίδραση του λόγου του διαλύτη προς το υπόλειμμα ποσότητα των ασφαλτενίων και στο μοριακό βάρος των ασφαλτενίων (Eser, Asphaltene Yield, 2018).....	15
Σχήμα 1-8 Επίδραση του χρόνου επαφής διαλύτη-υπολείμματος στην ποσότητα των ασφαλτενίων (Eser, Asphaltene Yield, 2018)	15
Σχήμα 1-9 Επίδραση της παραμέτρου διαλυτότητας στην ποσότητα των ασφαλτενίων (Eser, Asphaltene Yield, 2018)	16
Σχήμα 1-10 Επίδραση της θερμοκρασίας στην ποσότητα των ασφαλτενίων (Eser, Asphaltene Yield, 2018)	16
Σχήμα 1-11 Απεικόνιση της απασφάλτωσης με βάση το μοριακό βάρος και την πολικότητα (Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum , 2014)	17
Σχήμα 1-12 Η ποιότητα του DAO μεταβάλλεται με την ποσότητα (Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum , 2014)	19
Σχήμα 2-1 Κελί ιξώδους συσκευής SVM 3000 (Anton Paar)	28
Σχήμα 2-2 Σχηματική απεικόνιση του εσωτερικού της συσκευής ACR-M3.....	30
Σχήμα 2-3 Απεικόνιση εσωτερικού συσκευής Spectro Xepos (Ametek, 2016).....	32
Σχήμα 2-4 εσωτερικό της συσκευής (EuroVector).....	33

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 3-1 Ποσοστό κατά μάζα ασφαλτενίων σε κάθε δείγμα για κάθε διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε	37
Διάγραμμα 3-2 Σχέση ιξώδους-θερμοκρασίας (Walther) για το VGO	46
Διάγραμμα 3-3 Σχέση ιξώδους-θερμοκρασίας (Walther) για το VGO ₇	46
Διάγραμμα 3-4 Σχέση ιξώδους-θερμοκρασίας (Walther) για το VGO ₆	46
Διάγραμμα 3-5 Σχέση ιξώδους-θερμοκρασίας (Walther) για το VGO ₅	47
Διάγραμμα 3-6 Σχέση ιξώδους-θερμοκρασίας (Walther) για το AR.....	47
Διάγραμμα 3-7 Σχέση ιξώδους-θερμοκρασίας (Walther) για το AR ₇	47
Διάγραμμα 3-8 Σχέση ιξώδους-θερμοκρασίας (Walther) για το AR ₆	48
Διάγραμμα 3-9 Σχέση ιξώδους-θερμοκρασίας (Walther) για το AR ₅	48
Διάγραμμα 3-10 Κινηματικό ιξώδες των δειγμάτων AR στους 50°C	51
Διάγραμμα 3-11 Πυκνότητα των δειγμάτων AR στους 15°C.....	52
Διάγραμμα 3-12 Ποσοστό ανθρακούχου υπολείμματος κατά μάζα για το κάθε δείγμα	54
Διάγραμμα 0-1 Σχέση πυκνότητας-θερμοκρασίας για το VGO.....	65
Διάγραμμα 0-2 Σχέση πυκνότητας-θερμοκρασίας για το VGO ₇	65
Διάγραμμα 0-3 Σχέση πυκνότητας-θερμοκρασίας για το VGO ₆	66
Διάγραμμα 0-4 Σχέση πυκνότητας-θερμοκρασίας για το VGO ₅	66
Διάγραμμα 0-5 Σχέση πυκνότητας-θερμοκρασίας για το AR.....	66
Διάγραμμα 0-6 Σχέση πυκνότητας-θερμοκρασίας για το AR ₇	67
Διάγραμμα 0-7 Σχέση πυκνότητας-θερμοκρασίας για το AR ₆	67
Διάγραμμα 0-8 Σχέση πυκνότητας-θερμοκρασίας για το AR ₅	67

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1-1 Σύσταση αργού πετρελαίου.....	1
Πίνακας 1-2 Παράμετροι διαλυτότητας Hildebrand για τους τρεις διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν	14
Πίνακας 3-1 Ποσότητα δείγματος και ποσοστό ασφατενίων κατά μάζα για κάθε κλάσμα με εκχύλιση με επτάνιο	34
Πίνακας 3-2 Ποσότητα δείγματος και ποσοστό ασφατενίων για κάθε κλάσμα με εκχύλιση με εξάνιο.....	35
Πίνακας 3-3 Ποσότητα δείγματος και ποσοστό ασφατενίων για κάθε κλάσμα με εκχύλιση με πεντάνιο.....	35
Πίνακας 3-4 Τυπική απόκλιση, επαναληψιμότητα και αναπαραγωγικότητα κατά την εκχύλιση με επτάνιο.....	36
Πίνακας 3-5 Τυπική απόκλιση, επαναληψιμότητα και αναπαραγωγικότητα κατά την εκχύλιση με εξάνιο.....	36
Πίνακας 3-6 Τυπική απόκλιση, επαναληψιμότητα και αναπαραγωγικότητα κατά την εκχύλιση με πεντάνιο.....	36
Πίνακας 3-7 Ποσοστό ασφατενίων στα AR, VR.....	36
Πίνακας 3-8 Λόγος ασφατενίων υπολείμματος κενού/ατμοσφαιρικού για τον κάθε διαλύτη	38
Πίνακας 3-8 Διαλυμένες ποσότητες πετρελαίου στον κάθε διαλύτη.....	41
Πίνακας 3-9 Ποσότητες πετρελαίου που ανακτήθηκαν με rotanapor.....	41
Πίνακας 3-10 Μάζες και ποσοστά δειγμάτων που χάθηκαν κατά τις μεταγγίσεις	41
Πίνακας 3-11 Δυναμικό ιξώδες, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες για το VGO	42
Πίνακας 3-12 Δυναμικό ιξώδες, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες για το VGO ₇	42
Πίνακας 3-13 Δυναμικό ιξώδες, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες για το VGO ₆	42
Πίνακας 3-14 Δυναμικό ιξώδες, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες για το VGO ₅	43
Πίνακας 3-15 Επαναληψιμότητα και διαφορά τιμών για ιξώδη και πυκνότητα σε κάθε θερμοκρασία (VGO).....	43
Πίνακας 3-16 Δυναμικό ιξώδες, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες για το AR	44
Πίνακας 3-17 Δυναμικό ιξώδες, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες για το AR ₇	44
Πίνακας 3-18 Δυναμικό ιξώδες, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες για το AR ₆	44
Πίνακας 3-19 Δυναμικό ιξώδες, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες για το AR ₅	44
Πίνακας 3-20 Επαναληψιμότητα και διαφορά τιμών για ιξώδη και πυκνότητα σε κάθε θερμοκρασία (AR).....	45
Πίνακας 3-21 Κινηματικό ιξώδες στους 50 °C για τα VGO	49
Πίνακας 3-22 Κινηματικό ιξώδες στους 50 °C για τα AR.....	50
Πίνακας 3-23 Πυκνότητες VGO στους 15 °C.....	50
Πίνακας 3-24 Πυκνότητες AR στους 15 °C.....	50
Πίνακας 3-25 Κινηματικό ιξώδες στους 50 °C για τα AR.....	51
Πίνακας 3-26 Πυκνότητες AR στους 15 °C.....	51
Πίνακας 3-27 Ποσοστό ανθρακούχου υπολείμματος στο κάθε δείγμα	53
Πίνακας 3-28 Περιεκτικότητα σε θείο και μέταλλα στα υγρά δείγματα	54
Πίνακας 3-29 Περιεκτικότητα σε θείο, βανάδιο και νικέλιο στα ασφατένια	55
Πίνακας 3-30 Περιεκτικότητα κατά μάζα των C, H, N σε κάθε δείγμα και λόγος H/C.....	55

Πίνακας 3-31 Περιεκτικότητα κατά μάζα σε C, H, N, λόγος μαζών H/C και λόγος ατόμων H/C56	
Πίνακας 0-1 Ιξώδη διαλυτών (Liquids - Kinematic Viscosities, n.d.)	68
Πίνακας 0-2 Πυκνότητα διαλυτών (CAS DataBase List , n.d.)	68
Πίνακας 0-3 Ποσοστό του διαλύτη στο μείγμα.....	69

1 Θεωρητικό μέρος

1.1 Αργό πετρέλαιο

Το αργό πετρέλαιο είναι ένα μαύρο, λεπτόρευστο, δύσοσμο και εύφλεκτο υγρό το οποίο βρίσκεται κάτω από την επιφάνεια της γης. Τα βασικά συστατικά του είναι οι υδρογονάνθρακες, το μοριακό βάρος των οποίων ποικίλει ενώ σε μικρότερες ποσότητες περιέχονται θείο, οξυγόνο, άζωτο, μεταλλικές ενώσεις και νερό. Η σύστασή του διαφέρει από περιοχή σε περιοχή και παρουσιάζει την παρακάτω σύσταση (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2013).

Πίνακας 1-1 Σύσταση αργού πετρελαίου

Συστατικά	Περιεκτικότητα (% κ.β.)
Άνθρακας	83.90-86.80
Υδρογόνο	11.40-14.00
Θείο	0.06-8.00
Οξυγόνο	0.50
Άζωτο	0.11-1.70
Μέταλλα	0.03

Το αργό πετρέλαιο σχηματίστηκε από ζωικούς και φυτικούς οργανισμούς, όπως πλαγκτόν και άλγη, οι οποίοι είχαν εγκλειστεί σε πετρώματα στο υπέδαφος και αποσυντέθηκαν σε ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης κατά τη διάρκεια εκατομμυρίων χρόνων (Society, 2013).

Το αργό πετρέλαιο αφού γίνει η εξόρυξή του μεταφέρεται στα διυλιστήρια, όπου και γίνεται η επεξεργασία του. Η μεταφορά αυτή γίνεται με τέσσερις τρόπους: με αγωγούς, με πετρελαιοφόρα πλοία, με τρένα και με φορτηγά (Oil Transport, n.d.).

Ανάλογα με την περιεκτικότητά του σε παραφίνη και άσφαλτο το αργό πετρέλαιο κατατάσσεται σε τρεις κατηγορίες: παραφινικής βάσης, ασφαλτούχου βάσης και μεικτής βάσης (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2013). Οι παραφίνες είναι οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες (αλκάνια) που έχουν μεγάλο μοριακό βάρος, ενώ άσφαλτος είναι οι μη κρυσταλλικές ενώσεις σκούρου χρώματος που αποτελούνται από οξειδωμένους και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες.

- Παραφινικής Βάσης: Περιέχουν παραφίνες και πολύ λίγη άσφαλτο. Αποτελούν καλή πηγή για λιπαντικά, κηροζίνη και παραφινικό κερί.
- Ασφαλτούχου Βάσης: Περιέχουν πολύ λίγες παραφίνες και έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε θείο, οξυγόνο και αζώτο. Τα ελαφριά και μεσαία κλάσματα έχουν υψηλά ποσοστά ναφθενίων. Είναι κατάλληλα για υψηλής ποιότητας βενζίνη και άσφαλτο.
- Μεικτής Βάσης: Περιέχουν σημαντικές ποσότητες παραφινών και ασφάλτου.

1.1.1 Ιδιότητες του πετρελαίου

Φυσικές ιδιότητες

Οι φυσικές ιδιότητες περιγράφουν την φυσική κατάσταση του πετρελαίου. Οι ιδιότητες αυτές είναι σημαντικές για τη διαχείριση, τη μεταφορά και την επεξεργασία του πετρελαίου (Barker, 1985). Μερικές βασικές φυσικές ιδιότητες του πετρελαίου είναι η πυκνότητα, το χρώμα, το ιξώδες και το σημείο ροής και άλλες.

Πυκνότητα και Σχετικό Ειδικό Βάρος

Η πυκνότητα είναι το φυσικό μέγεθος που εκφράζεται από το πηλίκο της μάζας ενός συγκεκριμένου όγκου πετρελαίου προς τον όγκο αυτόν. Για να μετρηθεί η πυκνότητα χρησιμοποιείται το πυκνόμετρο. Το σχετικό ειδικό βάρος (Specific Gravity- SG) είναι ο λόγος της πυκνότητας μιας ουσίας προς την πυκνότητα του νερού, και οι δύο στους 60 °F (15.6 °C). Συχνά, η πυκνότητα εκφράζεται από το βάρος API, το οποίο υπολογίζεται ως εξής:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{SG} - 131.5$$

Το βάρος API του αργού πετρελαίου μπορεί να είναι λιγότερο από 10 °API (βαρύ πετρέλαιο) έως και πάνω από 50 °API (ελαφρύ πετρέλαιο). Συνήθως όμως κυμαίνεται από 20-45 °API (Gary, Handwerk, & Kaiser, 2007). Γενικά, το νερό είναι πιο πυκνό από το πετρέλαιο, όμως όταν το βάρος API είναι κάτω από 10 ° τότε η πυκνότητα του πετρελαίου είναι μεγαλύτερη (Barker, 1985). Η πυκνότητα είναι μεγαλύτερη όταν το πετρέλαιο αποτελείται κατά μεγάλο ποσοστό από ναφθενικούς, αρωματικούς υδρογονάνθρακες, ενώ αντίθετα όταν έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε κορεσμένους παραφινικούς υδρογονάνθρακες η πυκνότητα είναι μικρή (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2013).

Χρώμα

Το χρώμα του αργού πετρελαίου μπορεί να είναι από σχεδόν διαυγές έως και μαύρο. Μερικές φορές είναι πρασινομαύρο, σκούρο καφέ ή κοκκινωπό (Barker, 1985). Συνήθως το αργό πετρέλαιο έχει μαύρο χρώμα που εξαρτάται από τη χημική σύστασή του, όπως θειούχες και αζωτούχες ενώσεις και το είδος των υδρογονανθράκων (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2013).

Ιξώδες

Το ιξώδες είναι το φυσικό μέγεθος που εκφράζει την αντίσταση ενός ρευστού στη ροή του. Υπάρχουν δύο είδη ιξώδους, το δυναμικό και το κινηματικό. Το δυναμικό ιξώδες προκύπτει από τη σχέση $\tau = \eta \cdot du/dx$,

Όπου: η το δυναμικό ιξώδες,

τ η διατμητική τάση που εφαρμόζεται και

u η ταχύτητα διάτμησης.

Η μονάδα μέτρησης του ιξώδους στο SI είναι Pa·s, αλλά συνήθως χρησιμοποιείται το cP (centiPoise), το οποίο είναι ισοδύναμο με 10^{-3} Pa·s (Elert, 2019). Το κινηματικό ιξώδες για τα νευτώνεια υγρά συνδέεται με το δυναμικό ιξώδες με τη σχέση $\nu = \eta/\rho$,

Όπου: ν το κινηματικό ιξώδες και

ρη πυκνότητα του υγρού.

Το κινηματικό ιξώδες στο SI μετριέται σε m^2/s , όμως συνήθως χρησιμοποιείται το cSt (centiStokes) που αντιστοιχεί σε $10^{-6} m^2/s$. Η μέτρηση του ιξώδους του πετρελαίου γίνεται με την πρότυπη μέθοδο ASTM D-445 (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2013). Το ιξώδες αποτελεί χαρακτηριστικό ενός ρευστού, αλλά εξαρτάται και από τη θερμοκρασία και την πίεση. Στα υγρά συνήθως το ιξώδες μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης. Το αργό πετρέλαιο μπορεί να είναι πολύ λεπτόρευστο έως πολύ παχύρευστο υγρό. Συγκεκριμένα, σε θερμοκρασία δωματίου, η τιμή του δυναμικού ιξώδους μπορεί να κυμαίνεται από 10 cP έως και χιλιάδες cP (Spreight, The Chemistry and Technology of Petroleum, 2014).

Μια υπολογιστική παράμετρος που χρησιμοποιείται κυρίως στα λιπαντικά λάδια είναι ο Δείκτης Ιξώδους (Viscosity Index- VI), ο οποίος εκφράζει την αντίσταση στη μεταβολή του ιξώδους όταν αλλάζει η θερμοκρασία. Όσο μεγαλύτερος είναι ο Δείκτης Ιξώδους, τόσο λιγότερο μεταβάλλεται το ιξώδες με τη θερμοκρασία.

Σημείο Ροής

Εάν το πετρέλαιο ψυχθεί, κάποια στιγμή θα πάψει να ρέει. Το σημείο ροής είναι η πιο χαμηλή θερμοκρασία στην οποία το πετρέλαιο ρέει (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2013). Επίσης, το σημείο ροής δείχνει κατά πόσο το πετρέλαιο αποτελείται από παραφίνες και αρωματικές ενώσεις. Χαμηλό σημείο ροής σημαίνει χαμηλό περιεχόμενο σε παραφίνες και υψηλό σε αρωματικά (Gary, Handwerk, & Kaiser, 2007). Το σημείο ροής μετριέται με τη μέθοδο ASTM D-97 και κατά κανόνα η τιμή του σε $^{\circ}C$ είναι αρνητική (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2013).

Τάση ατμών

Η τάση ατμών είναι η πίεση στην οποία δημιουργείται η πρώτη φυσαλίδα σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Στο πετρέλαιο είναι δύσκολο να μετρηθεί η πραγματική τάση ατμών επειδή αυτό περιέχει μεγάλο αριθμό ενώσεων (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2013). Για το λόγο αυτό μετριέται η τάση ατμών Reid με τη μέθοδο ASTM D-323. Το δείγμα τοποθετείται σε δοχείο, σε θερμοκρασία $37.8^{\circ}C$ ($100^{\circ}F$) έτσι ώστε ο λόγος όγκων ατμών/υγρού να είναι 4/1. Η πίεση στο δοχείο είναι η τάση ατμών Reid (Stewart & Arnold, 2009). Η τάση ατμών του αργού πετρελαίου αποτελεί σημαντική πληροφορία που λαμβάνεται υπόψη για την αποθήκευση και μεταφορά του και παρόλο που μπορεί να μην είναι πάντα υψηλή, το αργό πετρέλαιο υπάγεται στην κατηγορία των πιο εύφλεκτων υγρών, όπως και οι βενζίνες (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2013).

Περιεκτικότητα σε ετεροάτομα

Τα ετεροάτομα είναι τα άτομα εκτός του άνθρακα και του υδρογόνου. Στο αργό πετρέλαιο αυτά είναι το άζωτο, το οξυγόνο, το θείο και μέταλλα. Τα ετεροάτομα, κυρίως το άζωτο και το θείο δεν πρέπει να βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες στα τελικά προϊόντα, καθώς κατά την καύση δημιουργούν οξείδια του αζώτου και του θείου αντίστοιχα, μολύνοντας έτσι την ατμόσφαιρα. Ακόμη, οιθειούχες και αζωτούχες ενώσεις δηλητηριάζουν τους καταλύτες και διαβρώνουν τις εγκαταστάσεις (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2013) (Gary, Handwerk, & Kaiser, 2007). Τα μέταλλα επίσης δηλητηριάζουν τους καταλύτες και κατά την καύση δημιουργούν εναποθέσεις (Spreight, The Chemistry and Technology of Petroleum, 2014). Σε περίπτωση που το αργό πετρέλαιο περιέχει πάνω από 0.25% κ.β. άζωτο, αυτό θα πρέπει να επεξεργαστεί ώστε

να μειωθεί η περιεκτικότητα του αζώτου (Gary, Handwerk, & Kaiser, 2007). Τα μέταλλα βρίσκονται κατά κύριο λόγο στο υπόλειμμα σε μορφή οργανομεταλλικών ενώσεων και είναι πολύ δύσκολο να απομακρυνθούν (Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum , 2014).

1.1.2 Διύλιση

Η διύλιση του πετρελαίου περιλαμβάνει διάφορα στάδια επεξεργασίας του αργού πετρελαίου, όπου χρησιμοποιούνται φυσικές και χημικές διεργασίες με στόχο να παραχθούν τα επιθυμητά προϊόντα. Οι προδιαγραφές των τελικών προϊόντων καθορίζονται από το κράτος. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι βασικές διυλιστηριακές διεργασίες:

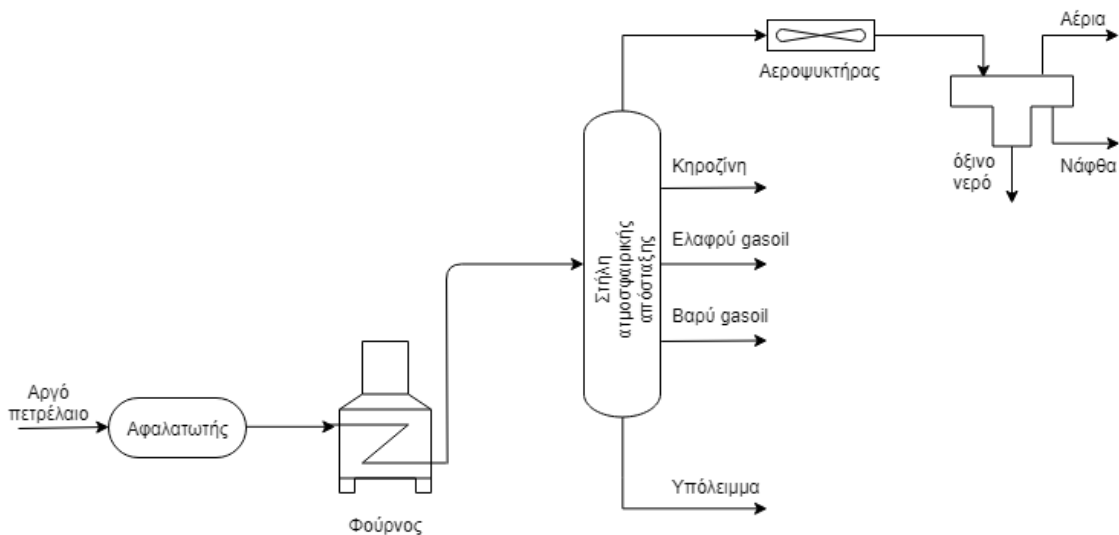
1.1.3 Απόσταξη

Η απόσταξη είναι η διεργασία διαχωρισμού μειγμάτων (συνήθως υγρών) με βάση το σημείο βρασμού. Η απόσταξη αποτελεί μια φυσική διεργασία καθώς δεν πραγματοποιείται κάποια χημική αντίδραση και το είδος των υδρογονανθράκων δεν μεταβάλλεται όταν γίνεται ο διαχωρισμός. Η απλή απόσταξη είναι αποτελεσματική όταν ένα πτητικό υγρό διαχωρίζεται από ένα μη πτητικό ή όταν το σημείο βρασμού των συστατικών διαφέρει κατά 50°C και παραπάνω. Εάν η διαφορά είναι μικρότερη τότε το απόσταγμα θα είναι πλούσιο στο πιο πτητικό συστατικό ενώ το υπόλειμμα στο λιγότερο πτητικό, όμως ο διαχωρισμός δεν θα είναι πλήρης. Η κλασματική απόσταξη είναι απαραίτητη και πιο αποτελεσματική όταν τα συστατικά προς διαχωρισμό έχουν κοντινά σημεία βρασμού. Χρησιμοποιείται κατακόρυφη στήλη, στην οποία υπάρχουν διάφορες βαθμίδες θερμοκρασίας και τα υγρά προϊόντα απομακρύνονται από διαφορετικά ύψη της στήλης (Spreight, The Chemistry and Technology of Petroleum , 2014).

Ατμοσφαιρική Απόσταξη

Η ατμοσφαιρική απόσταξη είναι η βασική διεργασία του διυλιστηρίου κατά την οποία το αργό πετρέλαιο διαχωρίζεται σε διάφορα κλάσματα, με συγκεκριμένο εύρος σημείων ζέσης. Τα προϊόντα μπορεί να είναι αέρια και απομακρύνονται από την κορυφή της στήλης μέχρι και μη πτητικά υπολείμματα στον πυθμένα της στήλης. Τα τελευταία υφίστανται περαιτέρω διεργασίες με απόσταξη υπό κενό ώστε να διαχωριστούν σε κλάσματα χωρίς τον κίνδυνο της αποσύνθεσης, η οποία συμβαίνει σε υψηλές θερμοκρασίες (Spreight, The Chemistry and Technology of Petroleum , 2014). Η στήλη έχει ύψος περίπου 30 m και διάμετρο 3.5-4 m και περιέχει 30-35 δίσκους (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2013).

Η τροφοδοσία της στήλης της ατμοσφαιρικής απόσταξης είναι το αφαλατωμένο αργό πετρέλαιο. Η αφαλάτωση γίνεται για να απομακρυνθεί το θαλασσινό νερό που περιέχεται στο πετρέλαιο, ώστε να αποφευχθούν οι διαβρώσεις (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2013). Το αφαλατωμένο αργό πετρέλαιο θερμαίνεται σε έναν φούρνο μέχρι μια προκαθορισμένη θερμοκρασία στην οποία ένα μέρος της τροφοδοσίας εξατμίζεται. Στη συνέχεια, εισέρχεται στη στήλη και το υγρό μέρος κατεβαίνει στον πυθμένα και απομακρύνεται ως υπόλειμμα (AR), ενώ οι ατμοί ανεβαίνουν στη στήλη και διαχωρίζονται σε νάφθα, κηροζίνη και gasoil (Spreight, The Chemistry and Technology of Petroleum , 2014). Συγκεκριμένα, στην κορυφή, οι πιο πτητικοί υδρογονάνθρακες που εξέρχονται περνάνε από έναν αεροψυκτήρα, όπου διαχωρίζονται τα αέρια από τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες, οι οποίοι συμπυκνώνονται. Αυτοί αποτελούν τη νάφθα (4-10 άτομα άνθρακα). Τα ενδιάμεσα αποστάγματα λαμβάνονται πλευρικά της στήλης. Η κηροζίνη (8-14 άτομα άνθρακα) σε θερμοκρασίες 150-250 °C, το ελαφρύ gasoil (10-18 άτομα άνθρακα) στους 200-320 °C και το βαρύ gasoil (14-24 άτομα άνθρακα) στους 280-400 °C. Στη συνέχεια, για το κάθε κλάσμα ακολουθεί μια ακόμα κλασμάτωση στον απογυμνωτή (stripper) ώστε να απομακρυνθούν ελαφρά συστατικά που περιέχονται στο κάθε κλάσμα. Στον πυθμένα της στήλης ένα μέρος του υπολείμματος αναθερμαίνεται, χωρίς να υπερβαίνονται οι θερμοκρασίες όπου γίνεται πυρόλυση και επανεισάγεται στη στήλη. Για να επιτευχθεί αυτό εισάγεται ατμός στον πυθμένα, ο οποίος ρέει προς την κορυφή (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2013).



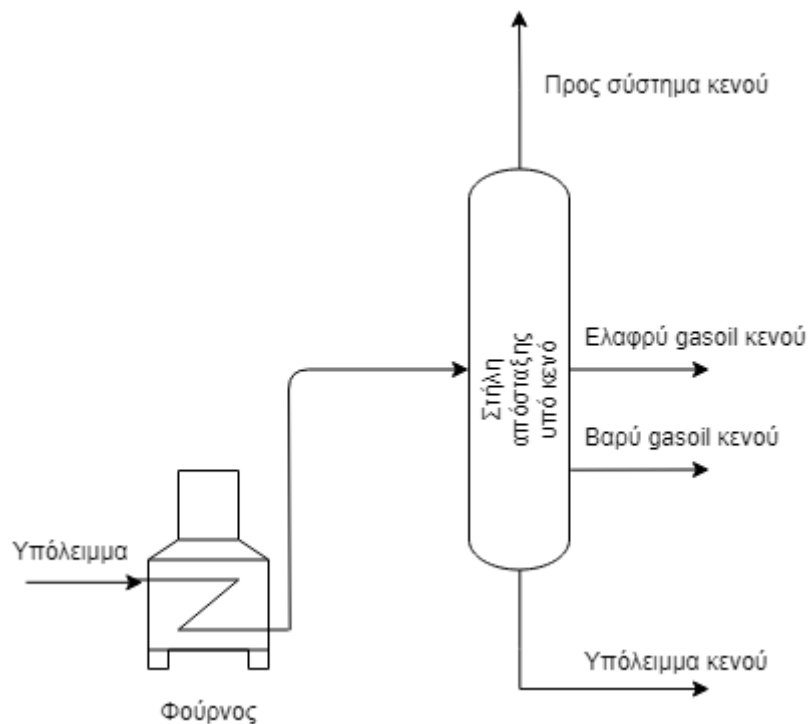
Σχήμα 1-2 Μονάδα ατμοσφαιρικής απόσταξης

Ατμοσφαιρικό υπόλειμμα

Το υπόλειμμα της ατμοσφαιρικής απόσταξης έχει μαύρο χρώμα και υψηλό ιξώδες. Περιέχει υδρογονάνθρακες με πάνω από 24 άτομα άνθρακα και μπορεί να αξιοποιηθεί ως τροφοδοσία σε απόσταξη υπό κενό, σε μονάδα θερμικής πυρόλυσης, σε μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης ρευστοστερεάς κλίνης ή σε μονάδα υδρογονοκατεργασίας ή υδρογονοπυρόλυσης (And, 2009).

Απόσταξη υπό κενό

Η απόσταξη υπό κενό άρχισε να εφαρμόζεται στη βιομηχανία διύλισης του πετρελαίου τον 20^ο αιώνα. Ο λόγος που εφαρμόζεται είναι η ανάγκη διαχωρισμού των λιγότερο πτητικών προϊόντων, όπως τα λιπαντικά λάδια, από το πετρέλαιο χωρίς να πυρολυθούν (Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum , 2014). Η υψηλότερη θερμοκρασία που εφαρμόζεται στην ατμοσφαιρική απόσταξη είναι 350 °C, όπου το υπόλειμμα αρχίζει να αποσυντίθεται, δηλαδή να πυρολύεται με αποτέλεσμα την απώλεια προϊόντος και τη δημιουργία επικαθίσεων στην εσωτερική επιφάνεια του εξοπλισμού (Gary, Handwerk, & Kaiser, 2007). Προκειμένου να γίνει περαιτέρω κλασμάτωση, ώστε να παραχθούν λιπαντικά, θα πρέπει να γίνει απόσταξη υπό κενό (Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum , 2014), αφού μειώνοντας την πίεση μειώνεται το σημείο βρασμού. Οι συνθήκες λειτουργίας στην απόσταξη υπό κενό κυμαίνονται η πίεση από 40 έως 120 mmHg και η θερμοκρασία από 450-400 °C αντίστοιχα. Τα προϊόντα της διεργασίας είναι τα gasoil κενού (VGO) και το υπόλειμμα κενού (VR). Το VGO χρησιμοποιείται είτε για την παραγωγή προϊόντων τροφοδοσίας διεργασιών πυρόλυσης είτε στην παρασκευή λιπαντικών (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2013). Λόγω της μειωμένης πίεσης, ο όγκος των ατμών που δημιουργούνται είναι μεγαλύτερος, επομένως η διάμετρος της στήλης της απόσταξης υπό κενό είναι αρκετά μεγαλύτερη από της ατμοσφαιρικής, φτάνοντας μέχρι και 12.5 m (Gary, Handwerk, & Kaiser, 2007).



Σχήμα 1-3 Μονάδα απόσταξης υπό κενό

Gasoil κενού

Το VGO είναι το πλευρικό προϊόν της απόσταξης υπό κενό και περιέχει υδρογονάνθρακες 24-40 ατόμων άνθρακα. Στο ελαφρύ VGO γίνεται υδρογονοπυρόλυση ή καταλυτική πυρόλυση για να παραχθούν βενζίνη, jet και ντήζελ. Το βαρύ VGO χρησιμοποιείται για παραγωγή λιπαντικών λαδιών.

Υπόλειμμα κενού

Το πιο περίπλοκο κλάσμα του πετρελαίου είναι το υπόλειμμα της απόσταξης υπό κενό. Αποτελείται από υδρογονάνθρακες μεγάλου μοριακού βάρους και οργανικές ενώσεις (Gary, Handwerk, & Kaiser, 2007). Σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκεται σε σχεδόν στερεή μορφή (Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum, 2014). Λόγω της περιπλοκότητάς του είναι δύσκολο να προσδιορισθεί η σύστασή του. Ωστόσο, γίνεται διαχωρισμός με βάση τη διαλυτότητα. Χρησιμοποιείται αρχικά υγρό προπάνιο για να εκχυλιστεί το κλάσμα πετρελαίου, το οποίο αποτελείται από παραφινικούς υδρογονάνθρακες κυρίως και συνήθως δεν περιέχει μέταλλα και στη συνέχεια χρησιμοποιείται υγρό κ-πεντάνιο, κ-εξάνιο ή κ-επτάνιο για να εκχυλιστούν οι ρητίνες. Οι ρητίνες περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους αλλά και σημαντική ποσότητα παραφινικών υδρογονανθράκων. Έχουν μοριακό βάρος γύρω στα 600-5000 και αμελητέες ποσότητες θείου, ενώ περιέχουν το 10-20 % κατά βάρος των μετάλλων του αργού πετρελαίου. Το εναπομένον υλικό από τις εκχυλίσεις είναι τα ασφαλτένια (Gary, Handwerk, & Kaiser, 2007), πολικές ενώσεις με πολύ μεγάλο μοριακό βάρος (Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum, 2014). Το υπόλειμμα κενού χρησιμοποιείται κυρίως για παρασκευή μαζούτ και βαριών ναυτιλιακών υπολειμματικών καυσίμων.

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία ήταν ατμοσφαιρικό υπόλειμμα και gasoil και υπόλειμμα κενού που προήλθαν από τη μονάδα απόσταξης υπό κενό που είχε ως τροφοδοσία το συγκεκριμένο ατμοσφαιρικό υπόλειμμα.

1.2 Ασφαλτένια

Τα ασφαλτένια πήραν το όνομά τους από τον Boussingault το 1837 στη Γαλλία, λόγω της ομοιότητάς του με την άσφαλτο. Ο Boussingault περιέγραφε τα συστατικά της πίσσας που προερχόταν από τη Γαλλία και το Περού και παρατήρησε ότι το κλάσμα των ασφαλτενίων από το υπόλειμμα ήταν αδιάλυτο στις αλκοόλες και διαλυτό σε τερεβινθέλαιο (Auflem, 2002).

Ασφαλτένια ονομάζονται τα συστατικά του αργού πετρελαίου τα οποία είναι αδιάλυτα σε ελαφρούς παραφινικούς υδρογονάνθρακες, όπως για παράδειγμα το επτάνιο, αλλά διαλύονται σε τολουόλιο (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2013). Τα ασφαλτένια διαλύονται σε υγρά με επιφανειακή τάση μεγαλύτερη από 25 dyne/cm (Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum, 2014). Γενικά, τα διάφορα συστατικά του πετρελαίου χαρακτηρίζονται από τον χημικό τους τύπο. Τα ασφαλτένια, ωστόσο, λόγω της περίπλοκης φύσης τους και επειδή είναι μείγμα πολλών ενώσεων, ορίζονται από τη διαλυτότητά τους.

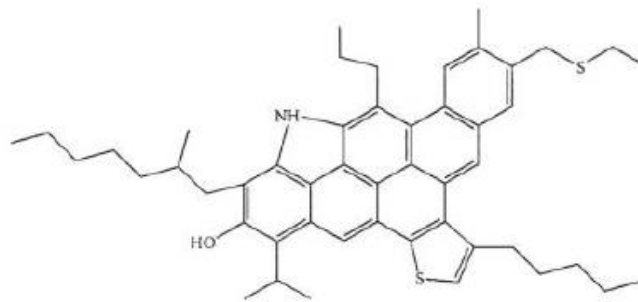
Είναι στερεά σε μορφή σκόνης (Mullins) και έχουν σκούρο χρώμα, αλλά όχι συγκεκριμένο σημείο τήξεως (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2013). Το μοριακό τους βάρος δεν είναι καθορισμένο αλλά κυμαίνεται συνήθως από 100 έως 20000 Da (Zou & Liu, 1994). Τα ασφαλτένια έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν συσσωματώματα μεγέθους 35-40 Å παραμένοντας διαλυμένα στο πετρέλαιο (Asphaltene problems in production, 2016) και γι' αυτόν ακριβώς τον λόγο είναι δύσκολο να προσδιορισθεί το μοριακό τους βάρος. Η διαλυτότητά τους επίσης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.



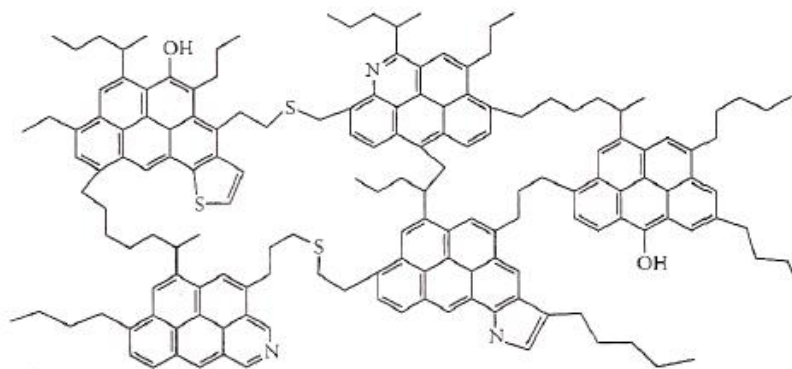
Εικόνα 1-1 Ασφαλτένια. Εργαστηριακό δείγμα ασφαλτενίων αδιάλυτων σε επτάνιο (αριστερά) και εναπόθεμα ασφαλτενίων σε σωληνώσεις (δεξιά). (Mullins)

Όσον αφορά τη δομή των ασφαλτενίων, έχουν πραγματοποιηθεί πολλές έρευνες για τον προσδιορισμό της, ωστόσο δεν είναι βέβαιη. Το γεγονός είναι ότι η φύση των ασφαλτενίων εξαρτάται από την προέλευση του αργού πετρελαίου, τον χρόνο της καθίζησης, τη θερμοκρασία και τη διαδικασία που ακολουθήθηκε. Εφόσον «τα όμοια διαλύουν όμοια» αναμένεται τα ασφαλτένια να είναι κυρίως αρωματικές ενώσεις. Το περιεχόμενο σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες είναι περίπου 40%-60% (Auflem, 2002). Επικρατούν δύο μοντέλα για τη χημική δομή τους. Σύμφωνα με το μοντέλο «νησί», τα ασφαλτένια είναι μονομερή 6 ή παραπάνω αρωματικών δακτυλίων, οι οποίοι περιβάλλονται από αλειφατικές ομάδες που μπορεί να περιέχουν ετεροάτομα κι έχουν μοριακό βάρος 500-1000 Da (Silva, Guimaraes, Seidl, & Garcia, 2013). Σύμφωνα με το δεύτερο μοντέλο, το οποίο αποκαλείται

«αρχιπέλαγος», τα ασφαλτένια είναι συστήματα συμπυκνωμένων πολυπυρηνικών αρωματικών και ναφθениκών δακτυλίων που συνδέονται με μικρές αλειφατικές πλευρικές αλυσίδες (Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2014) (Auflem, 2002). Περιέχουν ετεροάτομα όπως θείο, άζωτο και οξυγόνο, ενώ η περιεκτικότητά τους σε σίδηρο, νικέλιο και βαναδίο είναι μικρή (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2013). Παρόλα αυτά, το 80%-90% του νικελίου και βαναδίου που περιέχεται στο αργό πετρέλαιο βρίσκεται στα ασφαλτένια (Gary, Handwerk, & Kaiser, 2007). Το άζωτο βρίσκεται σε ετεροκυκλικές αλυσίδες, το θείο σε μορφή θειολών, θειοφαινίων, βενζοθειοφαινίων, διβενζοθειοφαινίων και αλκυλο-αρυλο, αρυλο-αρυλο σουλφιδίων, ενώ το οξυγόνο σε καρβοξύλια, φαινόλες και κετόνες (Chrisman, Lima, & Menechini, 2012).



(a)

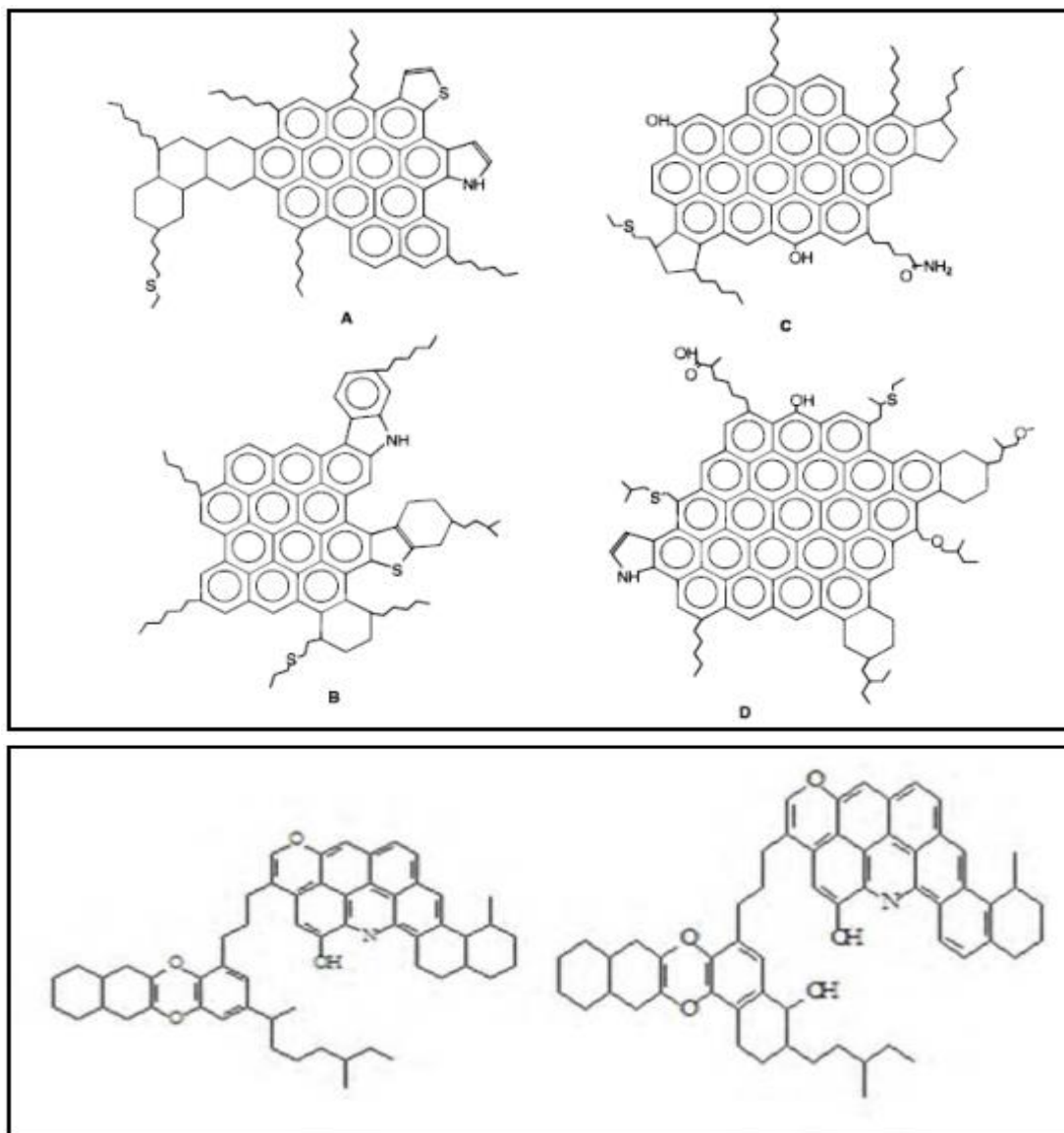


(b)

Σχήμα 1-4 (a) Μοντέλο "νησί" (b) Μοντέλο "αρχιπέλαγος" της δομής των ασφαλτενίων

Η στοιχειακή ανάλυση των ασφαλτενίων που έχουν διαχωριστεί με χρήση κ-πεντανίου δείχνει ότι η ποσότητα των υδρογονανθράκων κυμαίνεται σε στενά πλαίσια και ο λόγος ατόμων υδρογόνου προς άνθρακα είναι 1.15 ± 0.05 και σπάνια βρίσκονται τιμές εκτός του συγκεκριμένου εύρους (Speight & Moschopedis, *On the Molecular Nature of Petroleum Asphaltenes*, 1982). Όσον αφορά τα ετεροάτομα, οι διακυμάνσεις είναι μεγάλες ως προς την περιεκτικότητα σε αυτά. Συγκεκριμένα, το οξυγόνο βρίσκεται σε ποσότητες από 0.3%-4.9% και το θείο από 0.3%-10.3%. Πιθανότατα αυτό συμβαίνει λόγω της έκθεσης των ασφαλτενίων στην ατμόσφαιρα, το οξυγόνο της οποίας μπορεί να μεταβάλει σημαντικά το περιεχόμενο σε αυτό, ενώ η έκθεση του αργού πετρελαίου σε θείο αλλά και μέταλλα που περιέχουν θείο μπορεί κατ'επέκταση να οδηγήσει στην αύξηση του θείου στα ασφαλτένια. Σχετικά με το άζωτο, η

περιεκτικότητά του στα ασφαλτένια είναι συνήθως από 0.6%-3.3% (Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2014). Η χρήση του κ-επτανίου ως διαλύτη στον διαχωρισμό των ασφαλτενίων δίνει ένα αρκετά διαφορετικό προϊόν σε σχέση με το κ-πεντάνιο. Ο λόγος των ατόμων υδρογόνου προς άνθρακα είναι χαμηλότερος από τα ασφαλτένια του κ-πεντανίου, κάτι που σημαίνει ότι είναι περισσότερο αρωματικά, ενώ τα ετεροάτομα βρίσκονται σε μεγαλύτερες αναλογίες (Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2014).



Σχήμα 1-5 Υποθετικές δομές ασφαλτενίων (Chrisman, Lima, & Menechini, 2012)

Πολλές φορές τα στερεά που διαχωρίζονται από το αργό πετρέλαιο αναφέρονται ως ασφαλτένια, ακόμα και αν δεν είναι εντελώς αδιάλυτα σε παραφίνες. Επίσης, οι όροι «πίσσα» και «άσφαλτος» συχνά αποδίδονται σε ουσίες που περιέχουν μεγάλη ποσότητα ασφαλτενίων (Mullins).

Τα ασφαλτένια είναι αιωρούμενα στερεά που βρίσκονται διεσπαρμένα στο πετρέλαιο λόγω των ρητινών και των μαλτενίων, τα οποία περικυκλώνουν τις πολικές ομάδες των ασφαλτενίων, ενώ οι αλκυλικές ομάδες τους αλληλεπιδρούν με την ελαιώδη φάση (Bouts, Wiersma, Muijs, & Samuel, 1995). Οι ρητίνες είναι μη πτητικές, πολικές ενώσεις μικρότερου

μοριακού βάρους από τα ασφαλτένια (Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2014). Επομένως, αν υπάρχουν πολλές ρητίνες, τα ασφαλτένια μένουν διεσπαρμένα και κάτω από μια συγκεκριμένη αναλογία ρητινών/ασφαλτενίων, τα τελευταία αρχίζουν να κατακρημνίζονται (Bouts, Wiersma, Muijs, & Samuel, 1995) (Otzisk & Kempfen, 2009). Κατά τη διάρκεια πυρολύσεων κάποιες ρητίνες πυρολύονται σε ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες και κάποιες μετατρέπονται σε ασφαλτένια (Gary, Handwerk, & Kaiser, 2007).

Τα ασφαλτένια μπορούν να αποσυντεθούν θερμικά σε συνθήκες παρόμοιες με της ιξωδολύσης (περίπου 470 °C), η οποία γίνεται για να μειωθεί το ιξώδες των βαρέων υπολειμμάτων των αποστάξεων.

1.2.1 Προβλήματα

Τα ασφαλτένια αποτελούν το συστατικό του αργού πετρελαίου με τη χαμηλότερη αξία. Περιέχουν βαρέα μέταλλα, με αποτέλεσμα να μην βιοαποικοδομούνται εύκολα και να είναι ανεπιθύμητα από πλευράς διαχείρισης πετρελαϊκών αποβλήτων (Yen & Chilingarian, 2000). Επιπλέον, δημιουργούν προβλήματα στις διεργασίες των βαριών κλασμάτων, όπως η υδρογονοπυρόλυση, καθώς απορροφώνται από τους καταλύτες και τα μέταλλα που περιέχονται σε αυτά φράσσουν τους πόρους των καταλυτών. Επομένως, δεν μπορούν να πραγματοποιηθούν οι επιθυμητές αντιδράσεις αφού τα άλλα μόρια δεν μπορούν να προσδεθούν στα ενεργά κέντρα των καταλυτών (Zou & Liu, 1994). Ακόμη, τα μέταλλα όταν γίνεται καύση σχηματίζουν οξειδία και προκαλούν φθορές στον διυλιστηριακό εξοπλισμό (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2013).

Τα ασφαλτένια έχουν την τάση να διαχωρίζονται από το υπόλοιπο καύσιμο και να καταπίπτουν σε μεταβολές της θερμοκρασίας, της πίεσης και της χημικής σύστασης του πετρελαίου (Chrisman, Lima, & Menecchini, 2012). Τη μεγαλύτερη επίδραση έχει η πίεση, με μείωση της οποίας, το κλάσμα όγκου των αλειφατικών υδρογονανθράκων αυξάνεται και τα ασφαλτένια κροκιδώνονται (Bai & Bai, 2005). Όσον αφορά τη μεταβολή της σύστασης, αυτό μπορεί να συμβεί με την προσθήκη κάποιου ελαφρύτερου κλάσματος, συνήθως για τη μείωση του ιξώδους. Έτσι, αλλάζει η παράμετρος διαλυτότητας του πετρελαίου και κατά συνέπεια και η ανοχή του στα μικκύλια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα πιο ελαφριά συστατικά, να απομακρύνονται και έτσι τα ασφαλτένια να μην έχουν κάτι να τα συγκρατήσει (Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2014). Γίνεται καθίζηση στον εξοπλισμό, οπότε είναι αναγκαία η απενεργοποίηση των μονάδων για την αφαίρεση των ιζημάτων, αυξάνοντας έτσι το κόστος (Chrisman, Lima, & Menecchini, 2012). Ακόμη, τα ασφαλτένια συμβάλλουν στην εναπόθεση στερεών στα συστήματα μεταφοράς πετρελαίου με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της ροής του (Nwadinigwe, Anigbogu, & Ujam, 2015). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα προβλήματα των ασφαλτενίων δεν εξαρτώνται μόνο από την ποσότητά τους αλλά και από το πόσο σταθερά είναι (Asphaltenes, 2016).

Τα ασφαλτένια έχουν αρνητικό αντίκτυπο στην οικονομική αξία του αργού πετρελαίου, καθώς αυξάνουν το ιξώδες και την πυκνότητά του. Η αύξηση του ιξώδους καθιστά δύσκολη τη μεταφορά και επεξεργασία του πετρελαίου (Mullins).

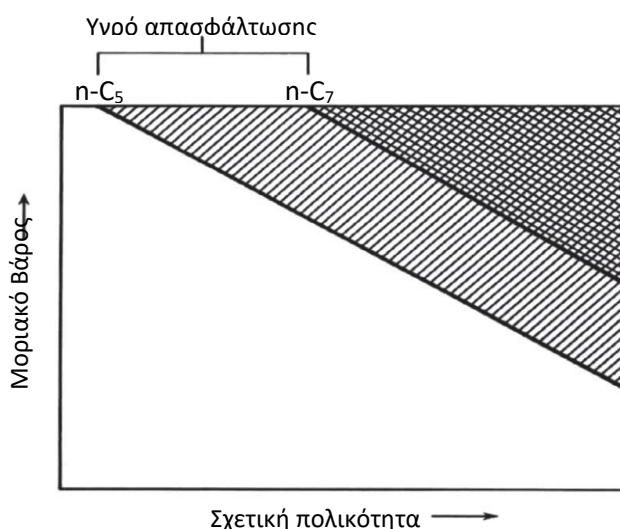


Εικόνα 1-2 Ασφαλτένια έχουν επικαθίσει στον εναλλάκτη (Asphaltenes, 2016)

Παρόλα αυτά, τα αρνητικά στοιχεία των ασφαλτενίων είναι χρήσιμα σε μερικές εφαρμογές. Ένα παράδειγμα αποτελεί η άσφαλτος, η οποία πρέπει να μη ρέει και να προσκολλάται εύκολα, γι' αυτό και χρησιμοποιούνται τα ασφαλτένια για την παραγωγή της (Yen & Chilingarian, 2000).

1.2.2 Απασφάλτωση

Λόγω όλων των προβλημάτων που προκαλούν τα ασφαλτένια τόσο στις εγκαταστάσεις, όσο και στην ποιότητα του πετρελαίου, απαιτείται ο διαχωρισμός τους από αυτό. Ο διαχωρισμός των ασφαλτενίων εργαστηριακά γίνεται συνήθως με κ-επτάνιο, ενώ χρησιμοποιείται και το κ-πεντάνιο και σε ειδικές περιπτώσεις το εξάνιο (Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum, 2014). Το μοριακό βάρος, η πολικότητα και η αρωματικότητα των ασφαλτενίων που διαχωρίζονται αυξάνεται όσο περισσότεροι άνθρακες υπάρχουν στον διαλύτη (Auflem, 2002).



Σχήμα 1-6 Απεικόνιση του είδους των ασφαλτενίων σχετικά με το μοριακό βάρος και την πολικότητα ανάλογα με τον διαλύτη (Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum, 2014)

Προκειμένου να γίνει καλός διαχωρισμός απαιτούνται μεγάλες ποσότητες διαλύτη. Αυτό είναι σημαντικό, ειδικά μπορεί να υπάρξει σφάλμα στον προσδιορισμό των ασφατενίων, καθώς μαζί με τα ασφατένια μπορεί να υπάρχουν και ρητίνες που έχουν προσροφηθεί σε αυτά. Συγκεκριμένα, καλό είναι να χρησιμοποιούνται πάνω από 30 mL ανά g τροφοδοσίας. Στο Σχήμα 1-7 φαίνεται ότι μεγαλύτερος λόγος διαλύτη/πετρελαίου (S/R) αφαιρεί περισσότερα ασφατένια και φτάνει ένα μέγιστο. Μάλιστα όταν η αναλογία του διαλύτη στο μείγμα είναι κάτω από 35% είναι πολύ πιθανό να μη διαχωριστούν καθόλου ασφατένια (Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum, 2014). Από το περιεχόμενο σε διαλύτη επηρεάζεται και το μοριακό βάρος των ασφατενίων (Eser, Solubility Parameter of the Solvent, 2018). Ο διαλύτης, επίσης, θα πρέπει να έχει χαμηλό σημείο βρασμού, έτσι ώστε να γίνει αποτελεσματικότερη η ανάκτησή του και δεν πρέπει να αντιδράει με την τροφοδοσία. Προτιμάται η διάρκεια επαφής του διαλύτη με το πετρέλαιο να είναι μεγάλη (Σχήμα 1-8), περίπου 8-10 ώρες καθώς χρειάζεται χρόνος για να συσσωρευτούν τα σωματίδια των ασφατενίων και να γίνει η διάχυση του διαλύτη. Όσο πιο βαρύ είναι το δείγμα τόσο περισσότερο χρόνο χρειάζεται, καθώς είναι πιο δύσκολο να διαπεράσει ο διαλύτης τη μάζα του (Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum, 2014). Όπως φαίνεται από το Σχήμα 1-9, η παράμετρος διαλυτότητας επηρεάζει την απόδοση της απασφάλτωσης και μάλιστα όσο μικρότερη είναι, τόσο πιο μεγάλη είναι η απόδοση (Eser, Solubility Parameter of the Solvent, 2018). Υπάρχουν δύο παράμετροι διαλυτότητας Hildebrand για μη πολικούς διαλύτες. Η πρώτη παράμετρος εξαρτάται από την επιφανειακή τάση και τον μοριακό όγκο του διαλύτη, ενώ η δεύτερη από την ενέργεια εξάτμισης και τον μοριακό όγκο. Υπάρχει σχέση μεταξύ της εξάτμισης και της παραμέτρου διαλυτότητας καθώς κατά την διάλυση ουσιαστικά πρέπει να υπερνικηθούν οι ίδιες διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις. Η σχέση από την οποία υπολογίζεται η δεύτερη παράμετρος διαλυτότητας (δ) είναι:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}}$$

Όπου:

ΔH_v η ενθαλπία εξάτμισης

R η παγκόσμια σταθερά των αερίων

T η θερμοκρασία

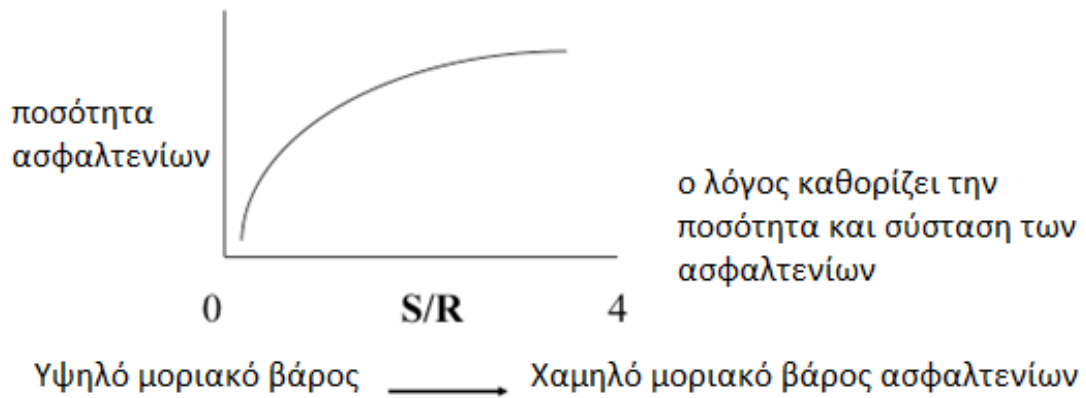
V_m ο μοριακός όγκος

Οι παράμετροι διαλυτότητας για το κ-πεντάνιο, κ-εξάνιο και κ-επτάνιο είναι (Burke, 1984):

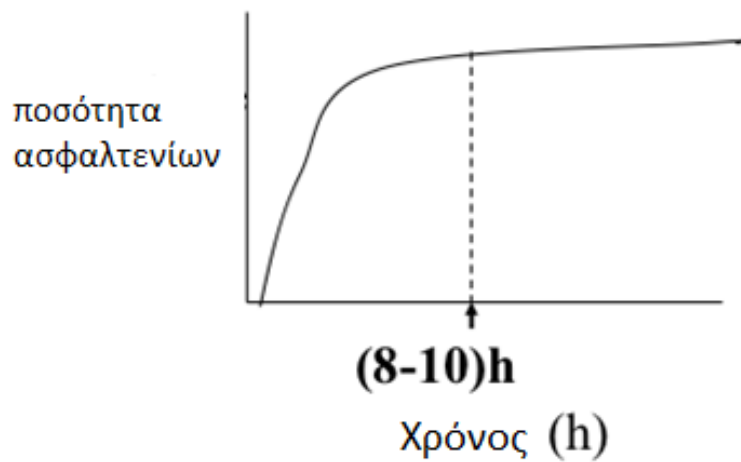
Πίνακας 1-2 Παράμετροι διαλυτότητας Hildebrand για τους τρεις διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν

	δ (MPa ^{1/2})
κ-πεντάνιο	14.4
κ-εξάνιο	14.9
κ-επτάνιο	15.3

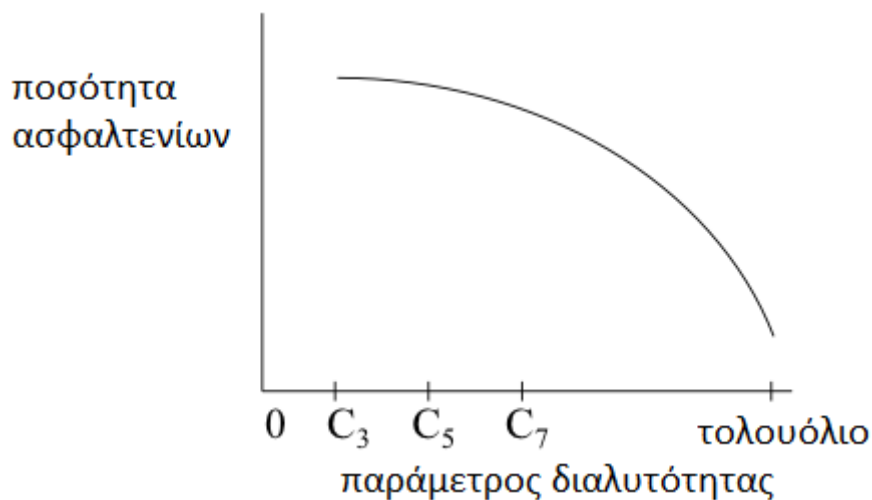
Και οι δύο παράμετροι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εκφράσουν πόσο ισχυρός είναι ένας διαλύτης (Eser, Gradient Solubility Model, 2018). Η θερμοκρασία επίσης παίζει ρόλο στην ποσότητα και τη σύσταση των ασφαλτενίων που διαχωρίζονται (Spreight, The Chemistry and Technology of Petroleum , 2014). Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνεται και η ποσότητα των ασφαλτενίων (Eser, Solubility Parameter of the Solvent, 2018).



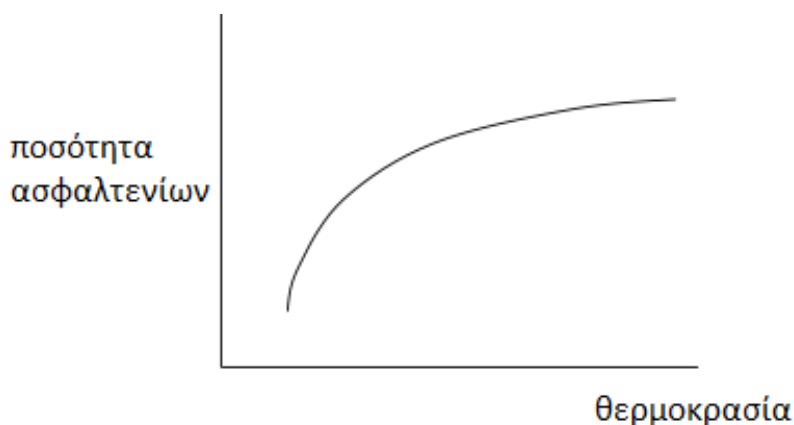
Σχήμα 1-7 Επίδραση του λόγου του διαλύτη προς το υπόλειμμα ποσότητα των ασφαλτενίων και στο μοριακό βάρος των ασφαλτενίων (Eser, Asphaltene Yield, 2018)



Σχήμα 1-8 Επίδραση του χρόνου επαφής διαλύτη-υπολείμματος στην ποσότητα των ασφαλτενίων (Eser, Asphaltene Yield, 2018)



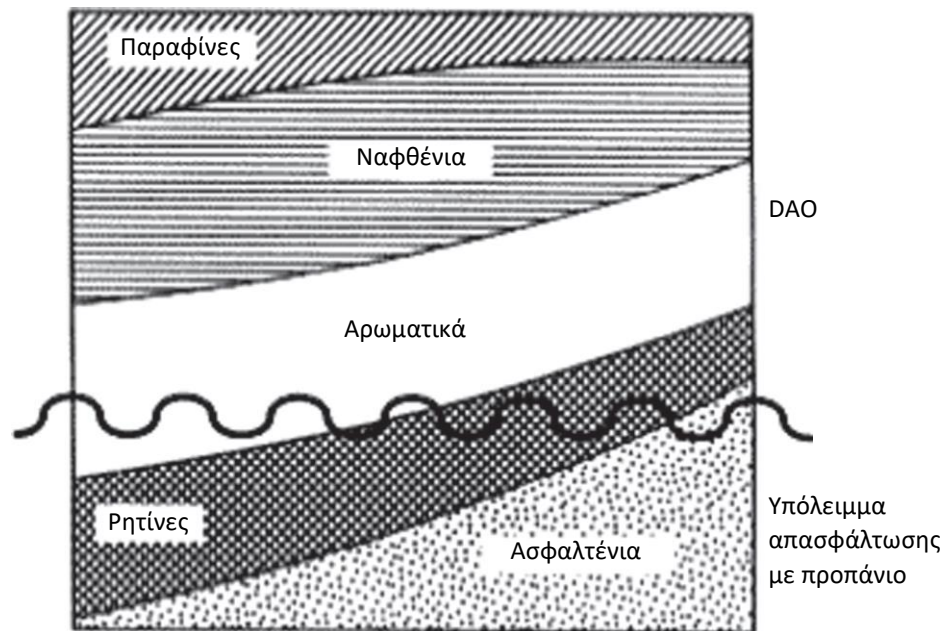
Σχήμα 1-9 Επίδραση της παραμέτρου διαλυτότητας στην ποσότητα των ασφαλτενίων (Eser, Asphaltene Yield, 2018)



Σχήμα 1-10 Επίδραση της θερμοκρασίας στην ποσότητα των ασφαλτενίων (Eser, Asphaltene Yield, 2018)

Απασφάλτωση με προπάνιο

Στα διυλιστήρια χρησιμοποιούνται υδρογονάνθρακες χαμηλού μοριακού βάρους, όπως υγρό προπάνιο, υγρό βουτάνιο ή μείγμα των δύο. Η ιδιαιτερότητα του προπανίου έγκειται στο γεγονός ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες (38-60 °C) διαλύει πολύ καλά τις παραφίνες, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες (περίπου 96.8 °C) δεν διαλύει σχεδόν κανέναν υδρογονάνθρακα (Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum , 2014) (Gary, Handwerk, & Kaiser, 2007). Στο ενδιάμεσο των θερμοκρασιών αυτών τα ασφαλτένια μεγάλου μοριακού βάρους και οι ρητίνες είναι αδιάλυτα στο προπάνιο (Gary, Handwerk, & Kaiser, 2007). Η απασφάλτωση με προπάνιο είναι μια διεργασία που διαχωρίζει με βάση το μοριακό βάρος και τη μοριακή δομή (πολικότητα) (Gary, Handwerk, & Kaiser, 2007) (Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum , 2014).



Σχήμα 1-11 Απεικόνιση της απασφάλτωσης με βάση το μοριακό βάρος και την πολικότητα (Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2014)

Τα προϊόντα είναι ημιστερεή ή στερεή άσφαλτος και απασφαλτωμένο πετρέλαιο (Deasphalted Oil-DAO) (Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2014). Το DAO μπορεί να χρησιμοποιηθεί με διάφορους τρόπους. Μία χρήση του είναι η παραγωγή λιπαντικού λαδιού υψηλού ιξώδους, το οποίο ονομάζεται bright stock. Επίσης, το DAO αποτελεί τροφοδοσία για μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης και υδρογονοπυρόλυσης μαζί με VGO (Dang & Rawat, 1995). Τέλος, μπορεί να αποθεωθεί (Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2014). Η καταλυτική πυρόλυση και η υδρογονοαποθείωση είναι δύο διεργασίες που αυξάνουν την αξία των υπολειμμάτων είτε της ατμοσφαιρικής είτε της υπό κενό απόσταξης. Ωστόσο, το θείο που περιέχεται σε υψηλές ποσότητες στα ασφαλτένια δημιουργεί προβλήματα στους καταλύτες των διεργασιών αυτών, επομένως η απομάκρυνσή τους είναι απαραίτητη. Έτσι, το DAO αποτελεί μια πιο εύκολα διαχειρίσιμη τροφοδοσία για την πυρόλυση και την υδρογονοαποθείωση (Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2014).

Η άσφαλτος που παραλαμβάνεται ως υπόλειμμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για επίστρωση στους δρόμους αλλά μπορεί να είναι και τροφοδοσία σε μονάδες μερικής οξείδωσης για την παραγωγή αερίου πλούσιου σε υδρογόνο (Dang & Rawat, 1995), το οποίο στη συνέχεια χρησιμοποιείται σε διεργασίες υδρογονοαποθείωσης και υδρογονοπυρόλυσης (Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2014). Ό,τι δε γίνεται να χρησιμοποιηθεί όπως αναφέρθηκε, αναμειγνύεται με cycle oil από καταλυτική πυρόλυση προς παραγωγή υπολειμματικού καυσίμου για χρήση στη ναυτιλία ή τη βιομηχανία ή μειώνεται το ιξώδες του σε μονάδες ιξωδολύσης και χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία σε άλλες διεργασίες μετατροπής (Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2014) ή ως καύσιμο του διυλιστηρίου (Dang & Rawat, 1995). Η απόδοση της απασφάλτωσης εξαρτάται από την ποσότητα του διαλύτη και την ποσότητα των αερίων που είναι διαλυμένα στο πετρέλαιο. Με την API μπορεί να μετρηθεί κατά προσέγγιση κατά πόσο απομακρύνθηκαν τα ασφαλτένια, καθώς αυξάνεται με τη μείωση των ασφαλτενίων (Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2014).

Κατά την απασφάλτωση το προπάνιο εισάγεται στον πυθμένα της στήλης και το υπόλειμμα της απόσταξης υπό κενό κοντά στην κορυφή (περίπου στα 2/3 της στήλης). Το κομμάτι πάνω από την τροφοδοσία του υπολείμματος λέγεται ζώνη εμπλουτισμού, ενώ κάτω από την τροφοδοσία ονομάζεται ζώνη απογύμνωσης. Ο όγκος του προπανίου που εισάγεται είναι 4-8 φορές παραπάνω από τον όγκο της τροφοδοσίας πετρελαίου (Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2014). Το προπάνιο καθώς ανεβαίνει διαλύει το πετρέλαιο και εξέρχεται από την κορυφή της στήλης. Ψηλά στην στήλη η θερμοκρασία αυξάνεται με θέρμανση, μειώνοντας έτσι τη διαλυτότητα του πετρελαίου στο προπάνιο, ώστε να αποβληθεί μια ποσότητα και να δημιουργηθεί ένα ρεύμα αναρροής και να γίνει πιο αποδοτικός ο διαχωρισμός. Η διαβάθμιση της θερμοκρασίας κατά μήκος της στήλης επιτυγχάνεται με θερμαινόμενες σπείρες (Gary, Handwerk, & Kaiser, 2007). Στην κορυφή, η θερμοκρασία ρυθμίζεται από τη θερμοκρασία της τροφοδοσίας και από τη ροή του ατμού στις σπείρες, ενώ στον πυθμένα μόνο από τη θερμοκρασία εισόδου του προπανίου (Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2014). Από τον πυθμένα της στήλης εξέρχονται τα ασφαλτένια και οι ρητίνες. Η ανάκτηση του διαλύτη, όπως συμβαίνει συνήθως, είναι πιο περίπλοκη και κοστοβόρα διαδικασία από την απασφάλτωση. Ο διαλύτης απομακρύνεται από το απασφαλωμένο πετρέλαιο με μια σειρά από flash και στη συνέχεια τα ίχνη με strippers. Ακολουθεί συμπύκνωση του προπανίου και επαναχρησιμοποίησή του στη στήλη (Dang & Rawat, 1995). Η ψύξη του προπανίου γίνεται σε δύο στάδια, αρχικά με υψηλή και μετά με χαμηλή πίεση (Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2014).

Η απόδοση της απασφάλτωσης καθορίζεται από τα επιθυμητά προϊόντα και ρυθμίζεται με τις παραμέτρους της διεργασίας. Οι παράμετροι αυτές είναι: ο διαλύτης, ο λόγος διαλύτη/πετρελαίου, η θερμοκρασία λειτουργίας και η διαβάθμιση της θερμοκρασίας.

Η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη είναι πολύ σημαντική για την επίδοση της διεργασίας, καθώς καθορίζει το κλάσμα του πετρελαίου που θα απομακρυνθεί και την ποιότητα του DAO στις θερμοκρασίες εντός των θερμοκρασιακών ορίων λειτουργίας. Εάν η θερμοκρασία είναι πολύ χαμηλή, το ιξώδες της τροφοδοσίας μπορεί να είναι πολύ υψηλό και δεν θα είναι καλή η επαφή με τον διαλύτη. Εάν η θερμοκρασία είναι πολύ υψηλή, η λειτουργία δεν είναι αρκετά αξιόπιστη σχετικά με τα χαρακτηριστικά των προϊόντων. Το υγρό προπάνιο είναι ο πιο εκλεκτικός διαλύτης αφού σε θερμοκρασίες 38-65 °C οι περισσότεροι υδρογονάνθρακες, εκτός από τα ασφαλτένια και τις ρητίνες, είναι διαλυτοί σε αυτό. Το DAO που παράγεται με προπάνιο έχει την καλύτερη ποιότητα, αλλά είναι μικρότερης ποσότητας από το DAO που παράγεται από βαρύτερους διαλύτες. Συνήθως ο λόγος όγκων προπανίου/πετρελαίου είναι 6/1 έως 10/1, ωστόσο μπορεί να φτάσει και 13/1. Η οριακή θερμοκρασία είναι περίπου 82 °C, αφού η κρίσιμη θερμοκρασία του προπανίου είναι γύρω στους 97 °C, όπου παύει να διαλύει τους υδρογονάνθρακες. Αυτό σημαίνει ότι δεν μπορούν να απασφαλωθούν με προπάνιο οι τροφοδοσίες που έχουν πολύ υψηλό ιξώδες, επειδή η θερμοκρασία λειτουργίας είναι χαμηλή. Σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιούνται το ισοβουτάνιο ή το κ-βουτάνιο, αφού οι κρίσιμες θερμοκρασίες τους είναι υψηλότερες, 134°C και 152°C αντίστοιχα. Η θερμοκρασία λειτουργίας έτσι είναι αρκετά υψηλή ώστε να μειωθεί το ιξώδες της τροφοδοσίας στα επιθυμητά πλαίσια. Όσον αφορά το κ-πεντάνιο, δεν είναι αρκετά εκλεκτικό για τα μέταλλα και μπορεί μετά την απασφάλτωση, το πετρέλαιο να έχει υψηλό περιεχόμενο σε μέταλλα και να μην είναι κατάλληλο για τροφοδοσία σε μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης. Τέλος, σε μερικές περιπτώσεις συμφέρει να χρησιμοποιηθεί κάποιο μείγμα διαλυτών, συνήθως προπάνιο με κ-βουτάνιο,

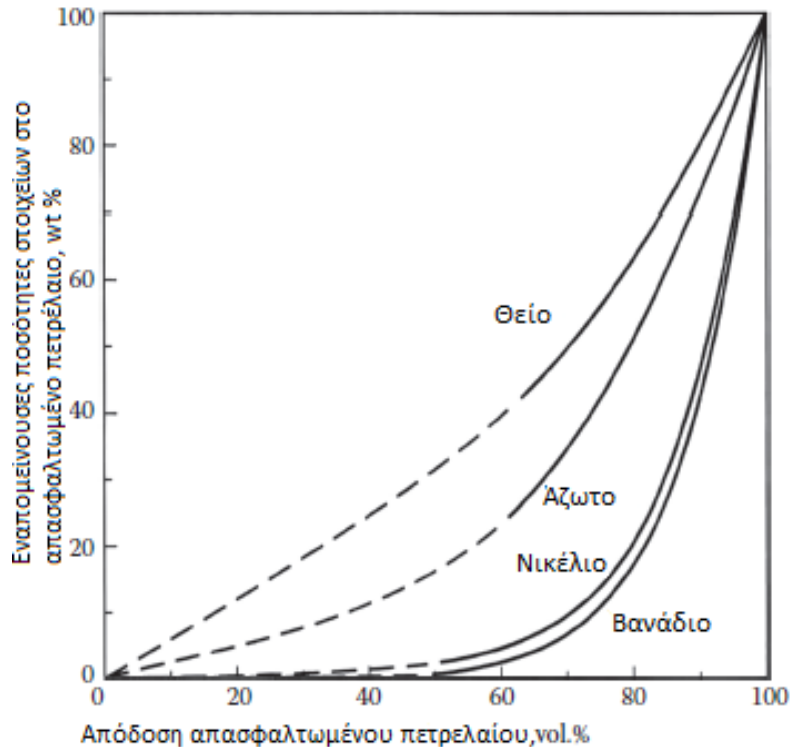
ώστε να μπορεί να υπάρξει μεγαλύτερη ποικιλία στην τροφοδοσία και ρυθμίζοντας τη σύστασή τους το προϊόν έχει την επιθυμητή ποιότητα (Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum , 2014).

Σημαντικό ρόλο παίζει και ο λόγος διαλύτη/πετρελαίου, η βέλτιστη τιμή του οποίου εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας, αλλά και τα επιθυμητά του προϊόντος. Υπάρχει μια ελάχιστη τιμή του λόγου για κάθε τροφοδοσία και αυξάνοντάς την, βελτιώνεται η ποιότητα του DAO (Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum , 2014).

Σχετικά με τη θερμοκρασία λειτουργίας, το κατώτατο όριο καθορίζεται από το ιξώδες της τροφοδοσίας. Όταν η θερμοκρασία είναι κοντά στην κρίσιμη θερμοκρασία του διαλύτη, τότε η διαλυτότητα αλλάζει πάρα πολύ με μεταβολή της θερμοκρασίας και είναι δύσκολος ο έλεγχος της διεργασίας (Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum , 2014).

Χάρη στη διαβάθμιση της θερμοκρασίας υπάρχει αναρροή στη στήλη, καθώς όταν το μείγμα του διαλύτη με το πετρέλαιο φτάνει τη θερμότερη περιοχή κοντά στην κορυφή της στήλης, το πετρέλαιο μεγαλύτερου μοριακού βάρους διαχωρίζεται λόγω της μειωμένης διαλυτότητάς του σε υψηλές θερμοκρασίες. Η εσωτερική αναρροή είναι μεγαλύτερη και οι ποιότητα του DAO καλύτερη όταν η διαφορά θερμοκρασίας ανάμεσα στην κορυφή και τον πυθμένα της στήλης είναι μεγαλύτερη. Ωστόσο, υπάρχει ο κίνδυνος πλημμύρας της στήλης αν η αναρροή είναι πολύ μεγάλη (Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum , 2014).

Η πίεση δεν θεωρείται παράμετρος λειτουργίας καθώς θα πρέπει απλώς να είναι μεγαλύτερη από την τάση ατμών του διαλύτη στη θερμοκρασία λειτουργίας ώστε να παραμένει υγρός.



Σχήμα 1-12 Η ποιότητα του DAO μεταβάλλεται με την ποσότητα (Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum , 2014)

Γενικά, η απασφάλτωση είναι μια αρκετά εκλεκτική διεργασία με σχετικά χαμηλό κόστος. Είναι καταλληλότερη για παραφινικά υπολείμματα και όχι τόσο για ασφαλτούχα. Απομακρύνει αρκετά αποτελεσματικά τα ασφαλτένια και τα μέταλλα, αλλά όχι τόσο το θείο και το άζωτο (Σχήμα 1-12) και η ποιότητα του DAO εξαρτάται κυρίως από την ποιότητα της τροφοδοσίας (Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum , 2014).

2 Πειραματικό μέρος

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει στόχο να μελετήσει την επίδραση τριών διαφορετικών διαλυτών: κ-επτάνιο, κ-εξάνιο, κ-πεντάνιο, στο είδος των ασφαλτενίων που διαχωρίζονται κατά την εκχύλιση τριών κλασμάτων πετρελαίου: ατμοσφαιρικό υπόλειμμα, υπόλειμμα κενού και gasoil κενού, καθώς και στις ιδιότητες των κλασμάτων αυτών. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση κατά την οποία ο διαλύτης διέλυε όλο το πετρέλαιο εκτός των ασφαλτενίων. Τα ασφαλτένια παρέμεναν στο φίλτρο και στη συνέχεια έγινε σε αυτά στοιχειακή ανάλυση για τον προσδιορισμό θείου, άνθρακα και υδρογόνου. Με τον τρόπο αυτό μπόρεσαν να συγκριθούν τα διαφορετικά είδη ασφαλτενίων που διαχωρίστηκαν από τα πετρέλαια με διαφορετικούς διαλύτες. Στο εκχύλισμα, το οποίο αποτελούνταν από τον διαλύτη και το διαλυμένο σε αυτό πετρέλαιο, πραγματοποιήθηκε εξάτμιση υπό κενό με χρήση rotavapor ώστε να γίνει ο διαχωρισμός τους. Στη συνέχεια, στα απασφαλτωμένα πλέον πετρέλαια, αλλά και στα αρχικά δείγματα, έγιναν μετρήσεις κάποιων ιδιοτήτων τους με στόχο στη συνέχεια να αξιολογηθεί ο κάθε διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε. Αρχικά, με χρήση της συσκευής SVM μετρήθηκαν η πυκνότητα και το ιξώδες, δυναμικό και κινηματικό σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα ασφαλτένια, λόγω του υψηλού μοριακού τους βάρους, αυξάνουν το ιξώδες και την πυκνότητα του πετρελαίου. Με τη μέτρηση αυτή, λοιπόν, μελετήθηκε κατά πόσο επηρεάζει η ποσότητα και το είδος των ασφαλτενίων τις συγκεκριμένες ιδιότητες του πετρελαίου, οι οποίες έχουν σημαντικό ρόλο στη μεταφορά του πετρελαίου. Έπειτα, χρησιμοποιώντας τη συσκευή ACR-M3 έγινε προσδιορισμός του ανθρακούχου υπολείμματος για το κάθε κλάσμα πριν και μετά την απασφάλτωση. Τα ασφαλτένια σε υψηλές θερμοκρασίες αποσυντίθενται και σχηματίζουν πτητικά συστατικά και άνθρακα. Συνεπώς, τα ασφαλτένια αυξάνουν το ανθρακούχο υπόλειμμα, το οποίο συμβάλλει στην δημιουργία φθορών στον εξοπλισμό. Για τον λόγο αυτό, εξετάστηκε εάν και πόσο ελαττώθηκε το ανθρακούχο υπόλειμμα στα δείγματα με τη χρήση διαφορετικών διαλυτών στην εκχύλιση. Στη συνέχεια, επειδή τα ασφαλτένια περιέχουν ετεροάτομα, όπως θείο και μέταλλα, με φασματομετρία ακτίνων Χ προσδιορίστηκαν οι περιεκτικότητες σε θείο, βανάδιο και νικέλιο στα κλάσματα πετρελαίου ώστε να διαπιστωθεί εάν με την απομάκρυνση των ασφαλτενίων ελαττώθηκαν οι συγκεντρώσεις αυτές. Τέλος, πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση προκειμένου να ερευνηθεί πώς μεταβάλλονται οι περιεκτικότητες σε άνθρακα και υδρογόνο με τον διαχωρισμό διαφορετικών ειδών ασφαλτενίων. Παρακάτω αναλύονται τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν, οι μέθοδοι και οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν.

2.1 Διαχωρισμός ασφαλτενίων

Σε πρώτο στάδιο γίνεται η απομάκρυνση των ασφαλτενίων από το πετρέλαιο. Αυτό επιτυγχάνεται με εκχύλιση. Τα ασφαλτένια είναι αδιάλυτα σε ελαφρούς παραφινικούς υδρογονάνθρακες. Αυτό που συμβαίνει, λοιπόν, είναι ότι χρησιμοποιείται παραφινικός υδρογονάνθρακας για την εκχύλιση του πετρελαίου, ώστε να αφήσει αδιάλυτα μόνο τα ασφαλτένια. Χρησιμοποιούνται δείγματα από τρία βαριά κλάσματα πετρελαίου για να διαπιστωθεί εάν και σε τι ποσοστό περιέχουν ασφαλτένια.

Όργανα-Συσκευές

- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Κωνική φιάλη 1000mL
- Ογκομετρικός κύλινδρος 250mL

- Κεραμικά φίλτρα

Δείγματα

- Ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (AR)
- Υπόλειμμα υπό κενού (VR)
- Gasoil κενού (VGO)

Διαλύτες

- κ-επτάνιο ($\geq 99\%$)
- κ-εξάνιο ($\geq 98.5\%$)
- κ-πεντάνιο ($\geq 95\%$)



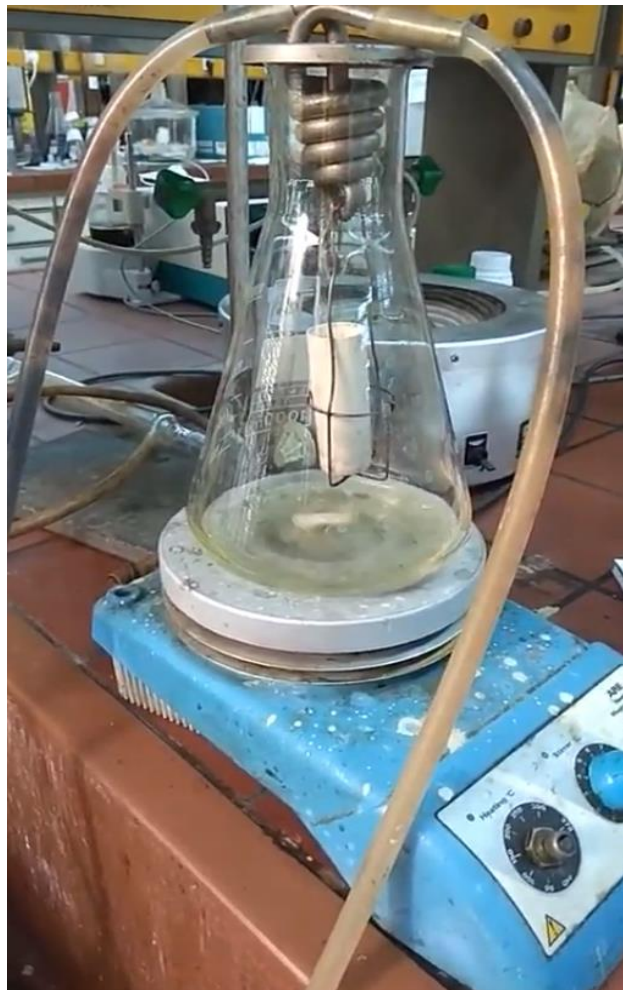
Εικόνα 2-1 Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν

Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία βασίζεται στις πρότυπες μεθοδολογίες IP-143 και ISO 3735, με κάποιες διαφοροποιήσεις. Αρχικά, ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το επτάνιο, όπως αναφέρεται και στη μέθοδο και στη συνέχεια η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τους υπόλοιπους διαλύτες.

1. Το δείγμα θερμαίνεται στον κλίβανο έως ότου να είναι αρκετά λεπτόρρευστο ώστε να γίνει ανάδευση και να πραγματοποιηθεί η δειγματοληψία.
2. Ζυγίζεται το φίλτρο.
3. Ανάλογα με το ποσοστό των ασφαλτενίων που αναμένεται να έχει το δείγμα, τοποθετούνται τα αντίστοιχα γραμμάρια στο φίλτρο.

4. Στην κωνική φιάλη εισάγεται η 30πλάσια σε όγκο (mL) από τη μάζα του δείγματος (g) ποσότητα διαλύτη.
5. Η κωνική φιάλη με το φίλτρο τοποθετείται στον μαγνητικό αναδευτήρα και συνδέεται με ψυκτήρα νερού.
6. Ο διαλύτης θερμαίνεται, βράζει και συμπυκνώνεται πέφτοντας σταγόνη στο φίλτρο.
7. Η θέρμανση σταματάει όταν από το φίλτρο η σταγόνα που πέφτει γίνει διάφανη.
8. Το περιεχόμενο της κωνικής φιάλης ζυγίζεται και εισάγεται σε μπουκάλια δειγματοληψίας.
9. Το φίλτρο με τα ασφατένια τοποθετείται στον κλίβανο ώστε να απομακρυνθεί όλος ο διαλύτης.
10. Το φίλτρο αφήνεται να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ζυγίζεται.
11. Με σπαθίδα γίνεται απόξεση του φίλτρου για την απομάκρυνση των ασφατενίων και τοποθετούνται σε γυάλινο φιαλίδιο.



Εικόνα 2-2 Πειραματική διάταξη διαχωρισμού ασφατενίων

Σημειώσεις

- Η χρονική διάρκεια του πειράματος ήταν αρκετά μεγάλη (από 3 έως και 10 ώρες) μέχρι να γίνει διαυγής η σταγόνα. Πολλές φορές η διαδικασία διακοπτόταν και συνεχιζόταν την επόμενη μέρα.

- Η προθέρμανση στον κλίβανο γινόταν στους 65 °C με ανοιχτή την πόρτα για λόγους ασφαλείας.
- Το δυσκολότερο σε διαχείριση δείγμα ήταν το υπόλειμμα κενού λόγω του πολύ υψηλού ιξώδους του. Παρόλο που προθερμαινόταν στον κλίβανο στους 105 °C έπρεπε να χρησιμοποιηθεί πιστολάκι μαλλιών για να εισαχθεί στο φίλτρο.
- Ανάλογα με τον διαλύτη, η θερμοκρασία στον αναδευτήρα ήταν διαφορετική και προσαρμοζόταν έτσι ώστε ο ρυθμός πτώσης της σταγόνας του διαλύτη να είναι 1-2 σταγόνες το δευτερόλεπτο. Συγκεκριμένα, για τον κάθε διαλύτη οι θερμοκρασίες ήταν οι εξής:
 - Επτάνιο: 160 °C
 - Εξάνιο: 110 °C
 - Πεντάνιο: 60 °C
- Η διαδικασία επαναλήφθηκε αρκετές φορές ώστε να ληφθεί ικανοποιητική ποσότητα πετρελαίου για να πραγματοποιηθούν οι διάφορες μετρήσεις.

2.2 Ανάκτηση διαλύτη και δείγματος

Το εκχύλισμα της αποτελείται από τον διαλύτη και το διαλυμένο σε αυτόν πετρέλαιο. Το δεύτερο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας είναι να ανακτηθεί ο διαλύτης και το δείγμα, ώστε να μπορέσουν να γίνουν αναλύσεις σε αυτό.

Το rotary evaporator είναι μια συσκευή που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση διαλυτών από λιγότερο πτητικά δείγματα υπό ανυψωμένη θερμοκρασία και μειωμένη πίεση (συχνά υπό κενό) (Rotary Evaporation, 2017). Η συσκευή αποτελείται από τον ρότορα που περιστρέφει τη σφαιρική φιάλη με το δείγμα, τον συμπυκνωτήρα, τη φιάλη συλλογής του διαλύτη, θερμαινόμενο λουτρό, παγίδες και αντλία κενού. Το θερμαινόμενο λουτρό χρειάζεται για να αποφευχθεί το πάγωμα του δείγματος κατά τη διάρκεια της εξάτμισης. Το κενό εφαρμόζεται για να μειωθεί το σημείο βρασμού του διαλύτη, ο οποίος αφού εξατμιστεί, ψύχεται στον συμπυκνωτήρα και συγκεντρώνεται στη φιάλη συλλογής και σε περίπτωση που είναι πολύ πτητικός και δεν συμπυκνωθεί πηγαίνει στην παγίδα. Η παγίδα βρίσκεται σε ψυκτικό λουτρό μεθανόλης σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία. Είναι σημαντικό να υπάρχει παγίδα ώστε να μην περάσει ο διαλύτης στην αντλία κενού και προκαλέσει προβλήματα. Η εξάτμιση γίνεται με γρήγορο ρυθμό λόγω της περιστροφής της φιάλης (How to Use a Rotary Evaporator, 2010).



Εικόνα 2-3 Η φιάλη έχει παγώσει εκτός του λουτρού

Όργανα-Συσκευές

- Rotary evaporator
- Σφαιρική φιάλη

Μείγματα

- Επτανίου-AR
- Επτανίου-VR
- Επτανίου-VGO
- Εξανίου-AR
- Εξανίου-VR
- Εξανίου-VGO
- Πεντανίου-AR
- Πεντανίου-VR
- Πεντανίου -VGO

Πειραματική διαδικασία

1. Το σύστημα ψύξης ενεργοποιείται και ρυθμίζεται στους -27 °C.
2. Το θερμαινόμενο λουτρό ρυθμίζεται σε θερμοκρασία 50 °C.
3. Ανοίγεται η βρύση με το νερό που περνάει στον συμπυκνωτήρα.
4. Το δείγμα εισάγεται στη σφαιρική φιάλη, συνδέεται με τον ρότορα και ασφαλίζεται με κλιπ.
5. Ενεργοποιείται η αντλία κενού.
6. Ενεργοποιείται ο ρότορας σε περίπου 80 rpm.
7. Η σφαιρική φιάλη παραμένει έξω από το λουτρό για λίγη ώρα ώστε να μην θερμανθεί απότομα και περάσει πετρέλαιο στον συμπυκνωτήρα και στη συνέχεια βυθίζεται.
8. Η συσκευή παραμένει σε λειτουργία για αρκετή ώρα έως ότου δεν φαίνεται να απομακρύνεται άλλος διαλύτης.
9. Σταματάει ο ρότορας.
10. Ανοίγεται η στρόφιγγα για να σταματήσει το κενό.
11. Κλείνεται η αντλία.
12. Αφαιρείται η σφαιρική φιάλη και εισάγεται κι άλλο δείγμα.
13. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να έχει εισαχθεί όλο το δείγμα.
14. Στο τέλος φιάλη ζυγίζεται.
15. Ξανασυνδέεται στον ρότορα και η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι η διαφορά από δυο διαδοχικές ζυγίσεις να μην υπερβαίνει τα 0.1 g.



Εικόνα 2-4 Πειραματική διάταξη rotαναγορ

2.3 Μέτρηση ιξώδους και πυκνότητας

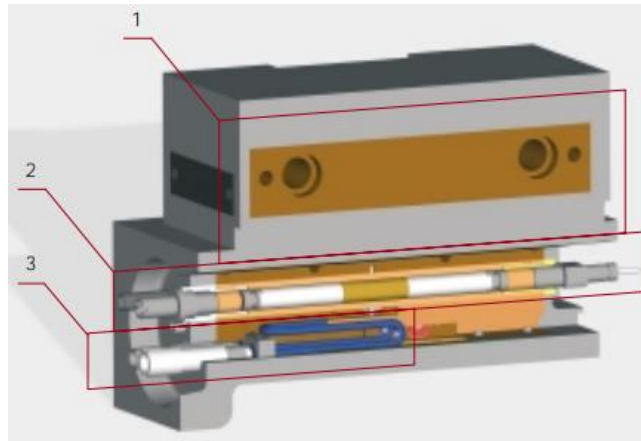
Μετά την απόσταξη το κάθε πετρέλαιο συλλέχθηκε για να γίνουν μερικές αναλύσεις. Η πρώτη μέτρηση που πραγματοποιήθηκε ήταν το ιξώδες και της πυκνότητας. Το ιξώδες είναι σημαντική ιδιότητα για τη μεταφορά κυρίως του πετρελαίου και με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων θα διαπιστωθεί εάν τα ασφαλτένια πράγματι συμβάλλουν και κατά πόσο στο υψηλό ιξώδες του πετρελαίου.

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του ιξώδους και της πυκνότητας είναι η SVM 3000 Stabinger Viscometer από την Anton Paar (Εικόνα 2-5). Η συσκευή χρησιμοποιεί τη μέθοδο EP 0 926 481 A2 και μπορεί να μετρήσει δυναμικά ιξώδη από 0.2 έως 10000 mPa·s και για την πυκνότητα η μέθοδος είναι η EN ISO 12185 και μετρά πυκνότητες από 0.65 έως 2.0 g/cm³. Η αναπαραγωγιμότητα και η επαναληψιμότητα για το ιξώδες είναι το 0.35% και 0.2% της μετρημένης τιμής αντίστοιχα και για την πυκνότητα είναι 0.0005 και 0.0002 g/cm³ αντίστοιχα (Anton Paar, 2003).

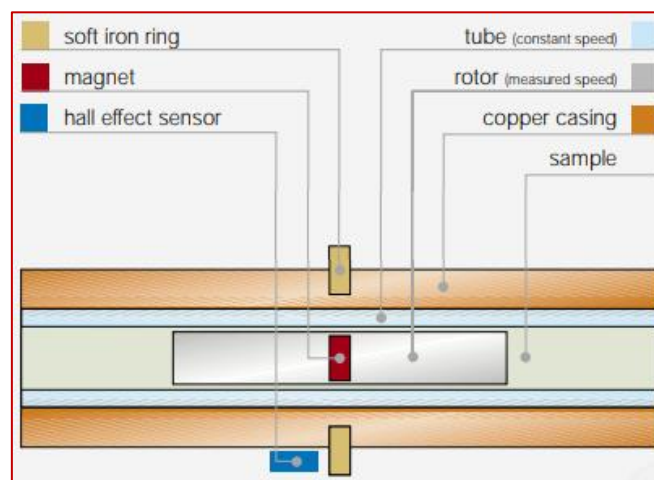


Εικόνα 2-5 Συσκευή SVM 3000 Stabinger Viscometer

Η συσκευή αποτελείται από τρία μέρη (Εικόνα 2-6). Στο 1^ο τμήμα γίνεται η θερμοστάτηση και ο έλεγχος της θερμοκρασίας. Το 2^ο τμήμα είναι το κελί ιξώδους (Σχήμα 2-1) όπου υπάρχει ένας σωλήνας, ο οποίος περιστρέφεται με σταθερή ταχύτητα. Ο σωλήνας πληρώνεται με το δείγμα, όπου επιπλέει ο ρότορας. Λόγω των φυγόκεντρων δυνάμεων που δημιουργούνται και της μικρής πυκνότητάς του, ο ρότορας μένει στο κέντρο του κατακόρυφου άξονα και επομένως δεν υπάρχει τριβή, ενώ οριζόντια κεντράρεται χάρη σε έναν δακτύλιο μαλακού σιδήρου. Στον ρότορα είναι ενσωματωμένος ένας μαγνήτης ο οποίος δημιουργεί δινορεύματα στο χάλκινο περίβλημα (copper casing). Η ροπή των ρευμάτων αυτών, καθώς και οι διαμητικές δυνάμεις του δείγματος καθορίζουν την ταχύτητα που θα φτάσει ο ρότορας. Η ταχύτητα περιστροφής του ρότορα μετρείται με έναν αισθητήρα (hall effect sensor) και από αυτήν υπολογίζεται το δυναμικό ιξώδες του δείγματος. Η κατανομή της θερμοκρασίας στο κελί όπου γίνονται οι μετρήσεις είναι ομοιόμορφη χάρη στον χαλκό του περιβλήματος. Το 3^ο τμήμα είναι το κελί πυκνότητας. Η πυκνότητα μετρείται προκειμένου να υπολογισθεί το κινηματικό ιξώδες του δείγματος (Anton Paar). Στο κελί υπάρχει ένας σωλήνας σε σχήμα U, ο οποίος ταλαντώνεται με ιδιοσυχνότητα που εξαρτάται από την πυκνότητα του δείγματος που έχει εισαχθεί. Για να ξεκινήσει η ταλάντωση χρησιμοποιούνται πιεζοηλεκτρικά στοιχεία. Η πυκνότητα, λοιπόν, μπορεί να υπολογιστεί, αφού μετρηθεί η συχνότητα ταλάντωσης του σωλήνα, μέσω της σχέσης $\rho = A \cdot T^2 - B$, όπου A και B σταθερές του οργάνου και T η περίοδος ταλάντωσης (U-tube technology in digital laboratory density meters, 2019).



Εικόνα 2-6 Εσωτερικό συσκευής SVM 3000 (Anton Paar)



Σχήμα 2-1 Κελί ιξώδους συσκευής SVM 3000 (Anton Paar)

Όργανα-Συσκευές

- SVM 3000

Δείγματα

- AR, AR₇, AR₆, AR₅
- VGO, VGO₇, VGO₆, VGO₅*

Πειραματική Διαδικασία

4 mL δείγματος εισάγονται στη συσκευή με σύριγγα σε θερμοκρασία 100 °C. Γίνονται μετρήσεις ιξώδους και πυκνότητας στις θερμοκρασίες 100, 80, 50 και 40 °C. Λόγω του υψηλού ιξώδους των δειγμάτων η έγχυση γίνεται στους 100 °C ώστε να μπορεί να ρεύσει. Ακολουθεί καθαρισμός με εισαγωγή τολουολίου και στη συνέχεια εξανίου.

Στα πιο βαριά δείγματα η μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους έγινε στα διωλιστήρια. Για την πυκνότητα ακολουθήθηκε η μέθοδος EN ISO 12185, η οποία είναι η ίδια με της συσκευής

* Ο δείκτης υποδηλώνει τον διαλύτη με τον οποίο έγινε η εκχύλιση (7 για το επτάνιο, 6 για το εξάνιο και 5 για το πεντάνιο)

SVM 3000. Η μέθοδος μέτρησης του ιξώδους ήταν η EN ISO 3104, σύμφωνα με την οποία ένα υγρό συγκεκριμένου όγκου ρέει υπό την επίδραση της βαρύτητας σε έναν τριχοειδή σωλήνα ενώ η θερμοκρασία είναι ελεγχόμενη. Για τον υπολογισμό του κινηματικού ιξώδους πολλαπλασιάζεται η σταθερά βαθμονόμησης του ιξωδομέτρου με τον χρόνο ροής του δείγματος.

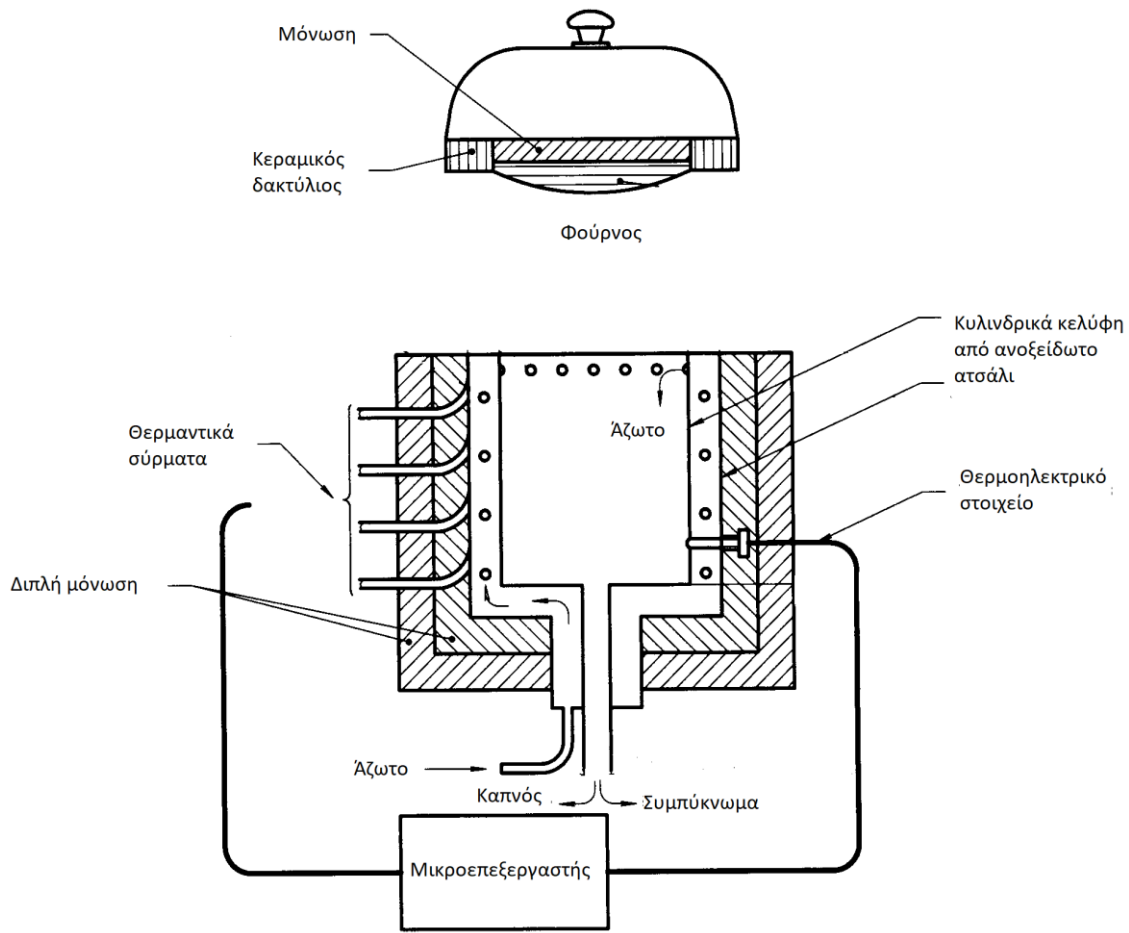
2.4 Προσδιορισμός ανθρακούχου υπολείμματος (carbon residue (micro))

Οι αναλύσεις συνεχίστηκαν με τον προσδιορισμό του ανθρακούχου υπολείμματος (carbon residue) στο κάθε δείγμα. Carbon residue είναι το υπόλειμμα που σχηματίζεται υπό συγκεκριμένες συνθήκες εξάτμισης και πυρόλυσης σύμφωνα με το Διεθνές Πρότυπο. Το carbon residue αποτελεί ένδειξη για την τάση που έχει το δείγμα να σχηματίσει κοκ. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του υπολείμματος είναι η ACR-M3 της Tanaka. Η πρότυπη μέθοδος που ακολουθεί η συσκευή είναι η ISO 10370 και μπορεί να προσδιορίσει ποσότητα υπολείμματος από 0.10 έως 30% κ.β..



Εικόνα 2-7 Συσκευή ACR-M3

Στη συσκευή υπάρχει ένας φούρνος, η θερμοκρασία του οποίου φτάνει τους 500 °C σε αδρανή ατμόσφαιρα, η οποία εξασφαλίζεται με ελεγχόμενη ροή αζώτου (Σχήμα 2-2). Κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων σχηματίζονται ατμοί, οι οποίοι απομακρύνονται με το άζωτο. Για τον έλεγχο της θερμοκρασίας υπάρχει θερμοηλεκτρικός αισθητήρας. Στο μπροστινό μέρος βρίσκεται η παγίδα βινυλίου για το συμπύκνωμα (Tanaka).



Σχήμα 2-2 Σχηματική απεικόνιση του εσωτερικού της συσκευής ACR-M3

Όργανα-Συσκευές

- ACR-M3

Δείγματα

- AR, AR₇, AR₆, AR₅
- VR, VR₇, VR₆, VR₅
- VGO, VGO₇, VGO₆, VGO₅

Πειραματική Διαδικασία

Ανοίγεται η στρόφιγγα της φιάλης αζώτου για να ξεκινήσει η ροή του. Περίπου 0.15 g από κάθε δείγμα εισάγονται σε μικρά γυάλινα φιαλίδια, τα οποία τοποθετούνται στη συσκευή και ξεκινάει η διαδικασία. Στα δείγματα πραγματοποιούνται αντιδράσεις οπτανθρακοποίησης όσο η θερμοκρασία αυξάνεται με ρυθμό 10-15 °C/min. Η διαδικασία διαρκεί 98 λεπτά κι έπειτα, αφού η θερμοκρασία πέσει κάτω από 250 °C τα φιαλίδια αφαιρούνται και αφήνονται έξω να κρυώσουν ώστε να ζυγισθούν. Τέλος, διακόπτεται η ροή αζώτου.



Εικόνα 2-8 Τα γυάλινα φιαλίδια στα οποία έχουν εισαχθεί τα δείγματα

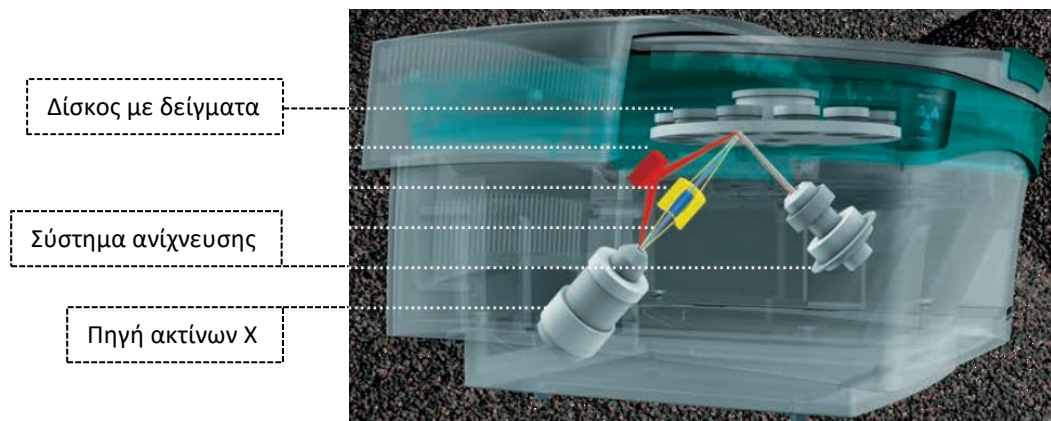
2.5 Προσδιορισμός θείου, βαναδίου, νικελίου

Τα ασφαλτένια είναι ενώσεις που περιέχουν ετεροάτομα. Το θείο, το βανάδιο και το νικέλιο αποτελούν κάποια ετεροάτομα των ασφαλτενίων. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις και στα υγρά δείγματα αλλά και στα ασφαλτένια για τον προσδιορισμό των στοιχείων αυτών για να βρεθεί εάν μειώθηκε η περιεκτικότητα σε αυτά στα υγρά δείγματα και πώς τα ασφαλτένια που είναι αδιάλυτα σε διαφορετικούς υδρογονάνθρακες διαφέρουν μεταξύ τους.

Για τη μέτρηση της περιεκτικότητας σε θείο, βανάδιο και νικέλιο στα δείγματα χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Spectro Xepos της Ametek. Η ανάλυση γίνεται με φθορισμό ακτίνων Χ (X-ray Fluorescence- XRF) σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 8754. Η φασματομετρία ακτίνων Χ είναι μη καταστρεπτική και γρήγορη μέθοδος για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων. Από την πηγή εκπέμπεται ακτινοβολία Χ, η οποία προσπίπτει στα άτομα του δείγματος, από τα οποία απορροφάται, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνιά τους να διεγείρονται. Στη συνέχεια, κατά τη μετάπτωση τους στις εσωτερικές στοιβάδες εκπέμπουν φωτόνια χαρακτηριστικής για το κάθε άτομο ενέργειας. Τα φωτόνια φτάνουν στον ανιχνευτή κι έτσι, μπορούν να προσδιοριστούν ποιοτικά τα στοιχεία του δείγματος (Σχήμα 2-3). Ο ποσοτικός προσδιορισμός γίνεται με βάση την ένταση των στοιχείων, αφού έχει γίνει σωστή βαθμονόμηση του οργάνου. Η ανάλυση γίνεται σε αδρανές περιβάλλον He (Οξενκιουν-Πετροπούλου & Παππά, 2009).



Εικόνα 2-9 Συσκευή Spectro Xepos



Σχήμα 2-3 Απεικόνιση εσωτερικού συσκευής Spectro Xepos (Ametek, 2016)

Όργανα-Συσκευές

- Spectro Xepos

Δείγματα

- AR, AR₇, AR₆
- VGO, VGO₇, VGO₅
- AR_{7ΑΣΦ}, AR_{6ΑΣΦ}, AR_{5ΑΣΦ}
- VR_{7ΑΣΦ}, VR_{6ΑΣΦ}, VR_{5ΑΣΦ}

Πειραματική Διαδικασία

Περίπου 5 mL δείγματος εισάγεται σε ειδικά κυπελλάκια στα οποία έχει τοποθετηθεί ειδική διαφανής μεμβράνη. Τα κυπελλάκια τοποθετούνται στον δίσκο της συσκευής και αυτή ενεργοποιείται. Τα αποτελέσματα εμφανίζονται στον συνδεδεμένο υπολογιστή. Για τα στερεά ακολουθείται η ίδια διαδικασία.



Εικόνα 2-10 Ο δίσκος με τα δείγματα στη συσκευή Spectro Xepos

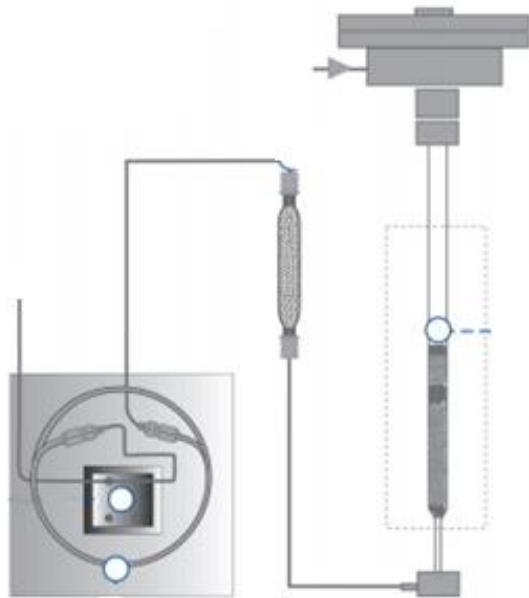
2.6 Στοιχειακή Ανάλυση

Στα δείγματα πετρελαίου και στα ασφαλτένια πραγματοποιήθηκε ανάλυση για προσδιορισμό περιεκτικότητας σε άνθρακα, υδρογόνο και άζωτο. Η μέτρηση αυτή έγινε για να μελετηθεί το πώς μεταβάλλονται οι περιεκτικότητες σε άνθρακα και υδρογόνο και η αναλογία τους ανάλογα

με τον διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε στην εκχύλιση. Η πρότυπη μέθοδος που ακολουθήθηκε για τα υγρά δείγματα είναι η ASTM D5291 και η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι η EuroEA3000 CHNS-O Analyzer της EuroVector.



Εικόνα 2-11 Συσκευή EuroEA3000 CHNS-O Analyzer



Σχήμα 2-4 εσωτερικό της συσκευής (EuroVector)

Όργανα-Συσκευές

- EuroEA3000 CHNS-O Analyzer

Δείγματα

- AR, AR₇, AR₆, AR₅
- VR, VR₇, VR₆, VR₅
- VGO, VGO₇, VGO₆, VGO₅
- AR_{7ΑΣΦ}, AR_{6ΑΣΦ}, AR_{5ΑΣΦ}
- VR_{7ΑΣΦ}, VR_{6ΑΣΦ}, VR_{5ΑΣΦ}

Πειραματική Διαδικασία

Ζυγίζεται περίπου 1mg δείγματος το οποίο τοποθετείται σε ειδικό χαρτί, το οποίο διπλώνεται για να γίνει αρκετά μικρό ώστε να χωρέσει στη στήλη της συσκευής. Αφού εισαχθεί στην κορυφή, μπαίνει στη στήλη στην οποία γίνεται έγχυση οξυγόνου ώστε το δείγμα να καεί. Ως αέριο παράσυρσης χρησιμοποιείται ήλιο. Τα αέρια που μετριοούνται διαχωρίζονται στη στήλη χρωματογραφίας και περνάνε σε ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας ώστε να γίνει ποσοτικοποίηση με βάση τα πρότυπα αναφοράς (EuroVector). Τα αποτελέσματα εμφανίζονται στον συνδεδεμένο υπολογιστή.

3 Αποτελέσματα

3.1 Διαχωρισμός ασφαλτενίων

Για να βρεθεί η ποσότητα των ασφαλτενίων στο κάθε δείγμα ζυγίζονται κάθε φορά το φίλτρο μόνο του στην αρχή ($m_{\text{φιλτ}}$) και μετά τον διαχωρισμό ($m_{\text{φιλτ}'}$). Η μάζα των ασφαλτενίων ($m_{\text{ασφ}}$) υπολογίζεται από τη σχέση:

$$m_{\text{ασφ}} = m_{\text{φιλτ}'} - m_{\text{φιλτ}}$$

και το ποσοστό είναι:

$$\% \text{ασφ} = \frac{m_{\text{ασφ}}}{m_{\text{δείγμα}}} * 100$$

όπου: $m_{\text{δείγμα}}$ η μάζα του πετρελαίου που εισαγόταν στο φίλτρο.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του διαχωρισμού των ασφαλτενίων από το κάθε δείγμα για τον κάθε διαλύτη.

Πίνακας 3-1 Ποσότητα δείγματος και ποσοστό ασφαλτενίων κατά μάζα για κάθε κλάσμα με εκχύλιση με επτάνιο

Επτάνιο	$m_{\text{δείγμα}}$ (g)	Ποσοστό ασφαλτενίων
AR	4.010	1.5
	8.006	1.7
	7.968	2.0
	4.026	1.8
	7.920	1.7
	7.929	1.4
	8.551	1.8
	7.969	1.5
	8.185	1.6
	7.990	1.5
	8.329	1.9
	Σύνολο/ M.O.	80.885
VR	3.278	6.5
	2.350	7.5
	1.793	6.5
	1.574	6.8
	2.362	5.9
	1.750	8.2
	1.905	7.0
	1.930	5.2
	1.493	6.2
	1.902	8.3
	1.483	8.3
	4.195	7.2
	Σύνολο/ M.O.	26.013
VGO	10.105	0.00

	10.131	0.00
	9.353	0.00
	10.000	0.00
Σύνολο/ Μ.Ο.	39.589	0.00

Πίνακας 3-2 Ποσότητα δείγματος και ποσοστό ασφατενίων για κάθε κλάσμα με εκχύλιση με εξάνιο

Εξάνιο	m_{δείγμ} (g)	Ποσοστό ασφατενίων
AR	7.610	3.6
	7.401	3.7
	7.182	4.8
	8.148	3.7
	4.850	3.1
	5.082	3.2
Σύνολο/ Μ.Ο.	40.272	3.7
VR	1.187	13.4
	1.937	17.2
	5.284	9.4
	4.973	12.2
	3.065	10.2
	3.050	13.4
	1.687	-
Σύνολο/ Μ.Ο.	21.183	12.6
VGO	9.963	0.00
	7.098	0.00
	10.240	0.00
Σύνολο/ Μ.Ο.	27.302	0.00

Πίνακας 3-3 Ποσότητα δείγματος και ποσοστό ασφατενίων για κάθε κλάσμα με εκχύλιση με πεντάνιο

Πεντάνιο	m_{δείγμ} (g)	Ποσοστό ασφατενίων
AR	8.189	-
	6.201	10.3
	2.795	10.2
	1.996	9.0
Σύνολο/ Μ.Ο.	19.181	9.9
VR	1.760	22.1
VGO	9.558	0.00
	8.252	0.00
Σύνολο/ Μ.Ο.	17.810	0.00

Σε μερικά δείγματα δεν ολοκληρώθηκε η διαδικασία, καθώς δεν διαλύθηκε όλο το περιεχόμενο του φίλτρου που θα μπορούσε να διαλυθεί, γι' αυτό και στο ποσοστό των ασφατενίων υπάρχει “-”.

Στους παρακάτω πίνακες φαίνονται η τυπική απόκλιση των μετρήσεων (σ), η επαναληψιμότητα (r) και η αναπαραγωγικότητα (R) της μεθόδου.

Πίνακας 3-4 Τυπική απόκλιση, επαναληψιμότητα και αναπαραγωγικότητα κατά την εκχύλιση με επτάνιο

	σ	r	R
AR	0.2	0.2	0.3
VR	1.0	0.7	1.4

Στο ατμοσφαιρικό υπόλειμμα η τυπική απόκλιση των μετρήσεων είναι στο όριο της επαναληψιμότητας, ενώ στο υπόλειμμα κενού ξεπερνάει την επαναληψιμότητα αλλά είναι κάτω από το όριο της αναπαραγωγικότητας.

Πίνακας 3-5 Τυπική απόκλιση, επαναληψιμότητα και αναπαραγωγικότητα κατά την εκχύλιση με εξάνιο

	σ	r	R
AR	0.6	0.4	0.7
VR	2.8	1.3	2.5

Με το εξάνιο η τυπική απόκλιση των μετρήσεων είναι πάνω από την επαναληψιμότητα αλλά εντός ορίων αναπαραγωγικότητας για το ατμοσφαιρικό υπόλειμμα, ενώ στο κενού είναι λίγο πιο πάνω από το όριο της αναπαραγωγικότητας.

Πίνακας 3-6 Τυπική απόκλιση, επαναληψιμότητα και αναπαραγωγικότητα κατά την εκχύλιση με πεντάνιο

	σ	r	R
AR	0.7	1.0	2.0

Στην εκχύλιση με πεντάνιο η τυπική απόκλιση είναι μικρότερη από το όριο τις επαναληψιμότητας για το ατμοσφαιρικό υπόλειμμα, ενώ στο υπό κενό έγινε μόνο μια μέτρηση.

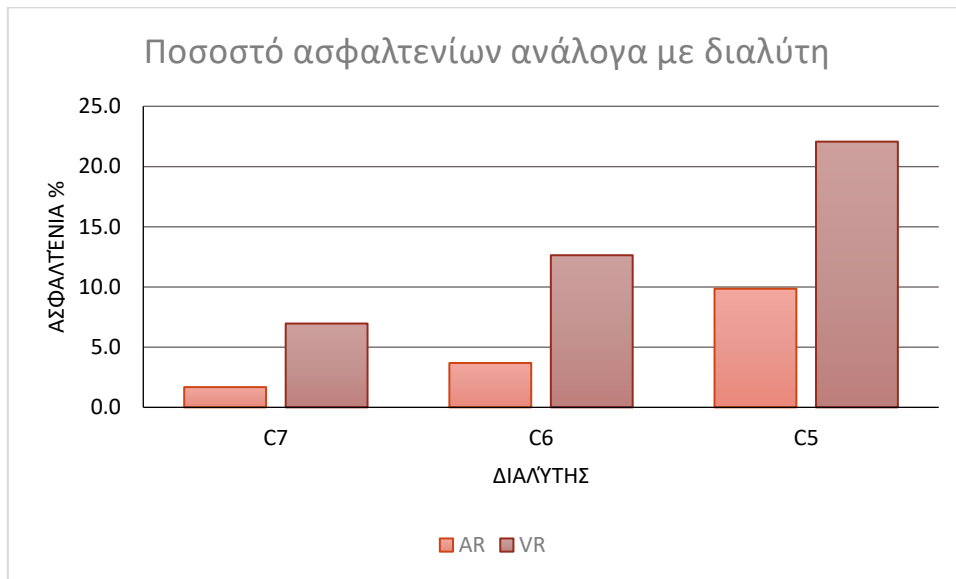
Παρατηρείται ότι στο VR το ποσοστό των ασφατενίων, τόσο στην περίπτωση εκχύλισης με επτάνιο, όσο και με εξάνιο η τυπική απόκλιση είναι μεγάλη, κάτι που οφείλεται στο γεγονός ότι το δείγμα δεν ήταν εύκολα διαχειρίσιμο και δεν είχε γίνει καλή ανάμιξη. Επιπλέον, στην εκχύλιση με εξάνιο η τυπική απόκλιση δεν είναι εντός επαναληψιμότητας κάτι που ενδεχομένως πηγάζει από το γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκε και μια άλλη κωνική φιάλη με διαφορετικό σύρμα στήριξης του φίλτρου, αλλά και λόγω σφαλμάτων που δημιουργούνται από τις πολλές μεταγίσεις και ζυγίσεις.

Τα αποτελέσματα για τα ποσοστά των ασφατενίων στα δείγματα συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3-7 Ποσοστό ασφατενίων στα AR, VR

Διαλύτης	AR _{ΑΣΦ}	VR _{ΑΣΦ}
Επτάνιο	1.7	7.0
Εξάνιο	3.7	12.6
Πεντάνιο	9.9	22.1

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται η ποσότητα των ασφαλτενίων που διαχωρίζεται ανάλογα με τον διαλύτη που χρησιμοποιείται.



Διάγραμμα 3-1 Ποσοστό κατά μάζα ασφαλτενίων σε κάθε δείγμα για κάθε διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε

Το ποσοστό των ασφαλτενίων που διαχωρίζονται από το πετρέλαιο αυξάνεται με τη μείωση των ανθράκων του διαλύτη.

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3-3 στο φίλτρο δεν υπάρχουν καθόλου ασφαλτένια από το VGO.



Εικόνα 3-1 Το φίλτρο έπειτα από την εκχύλιση δείγματος AR με επτάνιο

Τα ασφαλτένια, λοιπόν, συγκεντρώνονται στο υπόλειμμα κενού. Αναμένεται, επομένως, να υπάρχει σχέση μεταξύ του λόγου VR/AR και του ποσοστού των ασφαλτενίων στο καθένα από

αυτά. Δεδομένου ότι το υπόλειμμα κενού αποτελεί το 37% του ατμοσφαιρικού, το ποσοστό των ασφατενίων στο VR θα έπρεπε να είναι 2.7 φορές υψηλότερο από το AR. Στον παρακάτω πίνακα έχει υπολογιστεί ο λόγος των ασφατενίων του υπολείμματος κενού προς του ατμοσφαιρικού, όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του Πίνακας 3-7. Φαίνεται ότι οι λόγοι είναι αρκετά κοντά στο 2.7, ιδίως όταν χρησιμοποιήθηκε εξάνιο και πεντάνιο. Οι διαφορές ενδεχομένως οφείλονται στην εκλεκτικότητα του διαλύτη ως προς το κλάσμα του πετρελαίου που εκχυλίζεται.

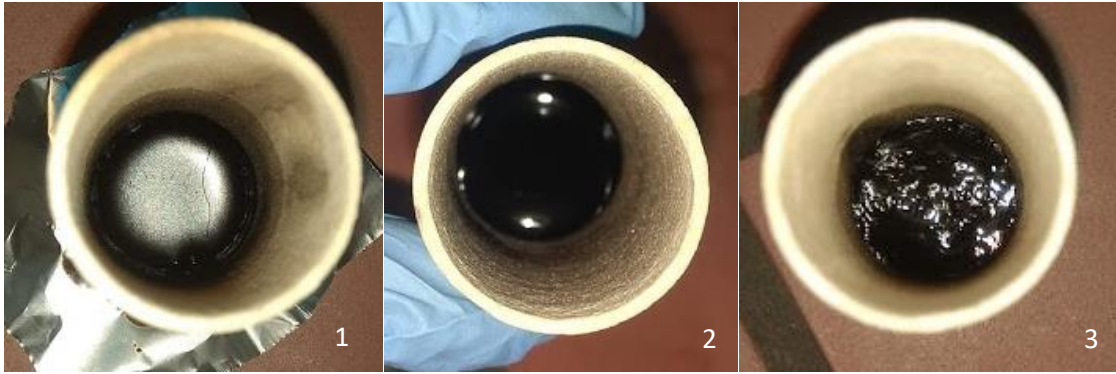
Πίνακας 3-8 Λόγος ασφατενίων υπολείμματος κενού/ατμοσφαιρικού για τον κάθε διαλύτη

	$VR_{ΑΣΦ} / AR_{ΑΣΦ}$
Επτάνιο	4.1
Εξάνιο	3.4
Πεντάνιο	2.2



Εικόνα 3-2 Το φίλτρο μετά από εκχύλιση VR με εξάνιο Εικόνα 3-3 Το φίλτρο μετά από εκχύλιση VGO με πεντάνιο

Με το πεντάνιο ήταν πολύ δύσκολο να γίνει ο διαχωρισμός και η διαδικασία ήταν πολύ χρονοβόρα. Συγκεκριμένα, η σταγόνα γινόταν διαφανής σε περίπου 4 ώρες, χωρίς όμως να έχει διαλυθεί όλη η ποσότητα του δείγματος (Εικόνα 3-4). Η διαδικασία επαναλήφθηκε τις επόμενες μέρες για τα δείγματα αυτά και κάθε φορά στην αρχή το χρώμα της σταγόνας ήταν μαύρο ενώ σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα (2-3 h) γινόταν διαφανής, παρόλο που ακόμα δεν είχε διαλυθεί όλο το δείγμα. Για τα δείγματα των 6.2 και 2.8 g η διαδικασία επαναλήφθηκε έως ότου δεν γινόταν να διαλυθεί άλλο το περιεχόμενο, ενώ στο δείγμα των 8.2 g η διαδικασία διακόπηκε εφόσον η ποσότητα AR ήταν επαρκής για να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις.



Εικόνα 3-4 Τα δείγματα στα φίλτρα μετά την πρώτη εκχύλιση (1) AR 6.2g (2) AR 8.2g (3) VR 1.8g

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι μετά την αφαίρεση του φίλτρου από την κωνική φιάλη με το πεντάνιο, το φίλτρο πάγωνε (Εικόνα 3-5). Αυτό γινόταν λόγω της εξάτμισης του πεντανίου που είχε μείνει μέσα στο φίλτρο και της υγρασίας του περιβάλλοντος.



Εικόνα 3-5 Στο φίλτρο έχουν σχηματιστεί χιονονιφάδες

Στις παρακάτω εικόνες απεικονίζονται τα ασφατένια του κάθε είδους δείγματος έπειτα από εκχύλιση με τον καθένα από τους τρεις διαλύτες. Παρατηρείται ότι τα ασφατένια του υπολείμματος κενού είναι μεγαλύτερα σε μέγεθος από του υπολείμματος ατμοσφαιρικής απόσταξης και με τους τρεις διαλύτες. Ακόμη, με το επτάνιο τα ασφατένια έχουν περισσότερο μορφή σκόνης σε αντίθεση με το εξάνιο και το πεντάνιο που οι κόκκοι είναι μεγαλύτεροι.



Εικόνα 3-6 Ασφαλτένια από AR με χρήση επτανίου



Εικόνα 3-7 Ασφαλτένια από VR με χρήση επτανίου



Εικόνα 3-8 Ασφαλτένια από AR με χρήση εξανίου



Εικόνα 3-9 Ασφαλτένια από VR με χρήση εξανίου



Εικόνα 3-10 Ασφαλτένια από AR με χρήση πεντανίου



Εικόνα 3-11 Ασφαλτένια από VR με χρήση πεντανίου

Μετά τις εκχυλίσεις, οι συνολικές ποσότητες του κάθε κλάσματος πετρελαίου που διαλύθηκαν ήταν οι παρακάτω:

Πίνακας 3-9 Διαλυμένες ποσότητες πετρελαίου στον κάθε διαλύτη

Διαλύτης	AR (g)	VR (g)	VGO (g)
Επτάνιο	79.52	24.21	35.68
Εξάνιο	38.77	18.61	27.18
Πεντάνιο	16.02	1.37	17.77

3.2 Ανάκτηση διαλύτη και δείγματος

Μετά τον διαχωρισμό του διαλύτη από το κάθε κλάσμα οι ποσότητες πετρελαίου που λήφθηκαν ήταν οι εξής:

Πίνακας 3-10 Ποσότητες πετρελαίου που ανακτήθηκαν με rotanapor

Διαλύτης	AR (g)	VR (g)	VGO (g)
Επτάνιο	79.14	24.17	35.57
Εξάνιο	37.96	18.22	26.98
Πεντάνιο	15.42	1.35	17.65

Από τους Πίνακες: Πίνακας 3-9 και Πίνακας 3-10 φαίνεται ότι οι ποσότητες του πετρελαίου που ανακτήθηκαν ήταν μικρότερες από αυτές που είχαν διαλυθεί. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς υπάρχουν απώλειες κατά τις μεταγγίσεις των υγρών.

Κάνοντας το ισοζύγιο μάζας για το κάθε δείγμα τα αποτελέσματα είναι τα παρακάτω:

Πίνακας 3-11 Μάζες και ποσοστά δειγμάτων που χάθηκαν κατά τις μεταγγίσεις

Διαλύτης	AR (g)	Απώλειες	VR (g)	Απώλειες	VGO (g)	Απώλειες
Επτάνιο	0.38	0.48%	0.04	0.17%	0.11	0.31%
Εξάνιο	0.81	2.08%	0.39	2.07%	0.20	0.73%
Πεντάνιο	0.60	3.77%	0.02	1.57%	0.12	0.66%

3.3 Μέτρηση ιξώδους και πυκνότητας

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων ιξώδους και πυκνότητας δείχνουν ότι οι ιδιότητες αυτές βελτιώθηκαν και στα δύο κλάσματα πετρελαίου στα οποία απομακρύνθηκαν τα ασφαλτένια. Μάλιστα, στην περίπτωση που η εκχύλιση έγινε με πεντάνιο, η μείωση του ιξώδους ήταν πολύ σημαντική.

Μετρήσεις για το ιξώδες και την πυκνότητα έγιναν δύο φορές στα ατμοσφαιρικά και στα gasoil κενού. Τα αποτελέσματα είναι τα παρακάτω (με δείκτη 1 είναι τα αποτελέσματα της 1^{ης} μέτρησης, με 2 της 2^{ης} και χωρίς δείκτη ο μέσος όρος):

VGO:

Πίνακας 3-12 Δυναμικό ιξώδες, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες για το VGO

$T (^{\circ}C)$	$\eta_1 (cP)$	$\eta_2 (cP)$	$\eta (cP)$	$\rho_1 (g/cm^3)$	$\rho_2 (g/cm^3)$	$\rho (g/cm^3)$	$\nu_1 (cSt)$	$\nu_2 (cSt)$	$\nu (cSt)$
40	70.229	70.134	70.181	0.9079	0.9080	0.9080	77.350	77.240	77.295
50	32.553	32.477	32.515	0.9009	0.9010	0.9010	36.134	36.045	36.089
80	10.798	10.789	10.794	0.8816	0.8817	0.8817	12.248	12.237	12.243
100	6.3266	6.3277	6.3272	0.8686	0.8688	0.8687	7.2837	7.2833	7.2835

VGO₇:

Πίνακας 3-13 Δυναμικό ιξώδες, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες για το VGO₇

$T (^{\circ}C)$	$\eta_1 (cP)$	$\eta_2 (cP)$	$\eta (cP)$	$\rho_1 (g/cm^3)$	$\rho_2 (g/cm^3)$	$\rho (g/cm^3)$	$\nu_1 (cSt)$	$\nu_2 (cSt)$	$\nu (cSt)$
40	52.903	53.056	52.979	0.9012	0.9013	0.9013	58.700	58.866	58.783
50	24.992	25.069	25.031	0.8942	0.8943	0.8943	27.949	28.032	27.991
80	8.9148	8.9295	8.9222	0.8751	0.8751	0.8751	10.188	10.204	10.196
100	5.4189	5.4217	5.4203	0.8620	0.8621	0.8621	6.2864	6.2890	6.2877

VGO₆:

Πίνακας 3-14 Δυναμικό ιξώδες, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες για το VGO₆

$T (^{\circ}C)$	$\eta_1 (cP)$	$\eta_2 (cP)$	$\eta (cP)$	$\rho_1 (g/cm^3)$	$\rho_2 (g/cm^3)$	$\rho (g/cm^3)$	$\nu_1 (cSt)$	$\nu_2 (cSt)$	$\nu (cSt)$
40	63.615	63.815	63.715	0.9069	0.9070	0.9070	70.146	70.358	70.252
50	30.397	30.441	30.419	0.8999	0.9000	0.9000	33.777	33.823	33.800
80	10.339	10.363	10.351	0.8807	0.8808	0.8808	11.739	11.766	11.753
100	6.1265	6.1323	6.1294	0.8676	0.8678	0.8677	7.0618	7.0665	7.0642

VGO₅:

Πίνακας 3-15 Δυναμικό ιξώδες, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες για το VGO₅

T (°C)	η_1 (cP)	η_2 (cP)	η (cP)	ρ_1 (g/cm ³)	ρ_2 (g/cm ³)	ρ (g/cm ³)	ν_1 (cSt)	ν_2 (cSt)	ν (cSt)
40	63.78 4	63.555	63.670	0.9065	0.9066	0.9066	70.360	70.103	70.232
50	30.74 0	30.722	30.731	0.8997	0.8998	0.8998	34.167	34.143	34.155
80	10.45 2	10.461	10.456	0.8805	0.8806	0.8806	11.870	11.879	11.875
100	6.185 2	6.1782	6.1817	0.8676	0.8675	0.8676	7.1295	7.1219	7.1257

Για τα δείγματα αυτά, τα αποτελέσματα ήταν εντός επαναληψιμότητας, η οποία για το ιξώδες είναι το 0.35% της τιμής, ενώ για την πυκνότητα είναι 0.0002 g/cm³.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η επαναληψιμότητα (r) και η διαφορά των τιμών (d) για το κάθε μέγεθος.

Πίνακας 3-16 Επαναληψιμότητα και διαφορά τιμών για ιξώδη και πυκνότητα σε κάθε θερμοκρασία (VGO)

	r η (cP)	d η (cP)	r ρ (g/cm ³)	d ρ (g/cm ³)	r ν (cSt)	d ν (cSt)	T (°C)
VGO	0.2456	0.0951	0.0002	0.0001	0.2705	0.1100	40
	0.1138	0.0765	0.0002	0.0001	0.1263	0.0889	50
	0.0378	0.0086	0.0002	0.0001	0.0428	0.0112	80
	0.0221	0.0011	0.0002	0.0002	0.0255	0.0004	100
VGO ₇	0.1854	0.1529	0.0002	0.0001	0.2057	0.1660	40
	0.0876	0.0770	0.0002	0.0001	0.0980	0.0830	50
	0.0312	0.0147	0.0002	0.0000	0.0357	0.0160	80
	0.0190	0.0028	0.0002	0.0001	0.0220	0.0026	100
VGO ₆	0.2230	0.1997	0.0002	0.0001	0.2459	0.2120	40
	0.1065	0.0437	0.0002	0.0001	0.1183	0.0460	50
	0.0362	0.0245	0.0002	0.0001	0.0411	0.0270	80
	0.0215	0.0058	0.0002	0.0002	0.0247	0.0047	100
VGO ₅	0.2228	0.2286	0.0002	0.0001	0.2458	0.2570	40
	0.1076	0.0181	0.0002	0.0001	0.1195	0.0240	50
	0.0366	0.0086	0.0002	0.0001	0.0416	0.0090	80
	0.0216	0.0070	0.0002	0.0001	0.0249	0.0076	100

AR:

Πίνακας 3-17 Δυναμικό ιξώδες, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες για το AR

$T (^{\circ}C)$	$\eta_1 (cP)$	$\eta_2 (cP)$	$\eta (cP)$	$\rho_1 (g/cm^3)$	$\rho_2 (g/cm^3)$	$\rho (g/cm^3)$	$\nu_1 (cSt)$	$\nu_2 (cSt)$	$\nu (cSt)$
40	969.7 5	977.8 3	973.7 9	0.9510	0.9511	0.9511	1019.7	1028.1	1023.9
50	391.4 5	394.6 4	393.0 5	0.9438	0.9438	0.9438	414.74	418.14	416.44
80	77.03 6	78.06 7	77.55 2	0.9242	0.9243	0.9243	83.350	84.461	83.906
100	35.07 5	35.52 8	35.30 1	0.9106	0.9108	0.9107	38.517	39.007	38.762

AR₇:

Πίνακας 3-18 Δυναμικό ιξώδες, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες για το AR₇

$T (^{\circ}C)$	$\eta_1 (cP)$	$\eta_2 (cP)$	$\eta (cP)$	$\rho_1 (g/cm^3)$	$\rho_2 (g/cm^3)$	$\rho (g/cm^3)$	$\nu_1 (cSt)$	$\nu_2 (cSt)$	$\nu (cSt)$
40	691.45	683.99	687.72	0.9432	0.9430	0.9431	733.12	725.33	729.23
50	260.72	248.06	254.39	0.9362	0.9360	0.9361	278.50	265.02	271.76
80	56.850	54.999	55.925	0.9175	0.9173	0.9174	61.965	59.958	60.962
100	26.502	26.342	26.422	0.9053	0.9050	0.9052	29.274	29.107	29.191

AR₆:

Πίνακας 3-19 Δυναμικό ιξώδες, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες για το AR₆

$T (^{\circ}C)$	$\eta_1 (cP)$	$\eta_2 (cP)$	$\eta (cP)$	$\rho_1 (g/cm^3)$	$\rho_2 (g/cm^3)$	$\rho (g/cm^3)$	$\nu_1 (cSt)$	$\nu_2 (cSt)$	$\nu (cSt)$
40	895.20	903.65	899.43	0.9451	0.9453	0.9452	947.16	955.94	951.55
50	284.70	291.49	288.09	0.9381	0.9382	0.9382	303.49	310.69	307.09
80	60.255	61.644	60.950	0.9195	0.9196	0.9196	65.533	67.034	66.284
100	28.227	28.756	28.491	0.9068	0.9069	0.9069	31.129	31.708	31.419

AR₅:

Πίνακας 3-20 Δυναμικό ιξώδες, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες για το AR₅

$T (^{\circ}C)$	$\eta_1 (cP)$	$\eta_2 (cP)$	$\eta (cP)$	$\rho_1 (g/cm^3)$	$\rho_2 (g/cm^3)$	$\rho (g/cm^3)$	$\nu_1 (cSt)$	$\nu_2 (cSt)$	$\nu (cSt)$
50	182.6 0	179.61	181.10	0.9282	0.9282	0.9282	196.60	193.50	195.05
80	41.74 2	41.730	41.736	0.9096	0.9097	0.9097	45.891	45.872	45.882
100	20.50 3	20.499	20.501	0.8968	0.8969	0.8969	22.868	22.855	22.862

Σημειώνεται ότι για το AR₅ δεν ήταν εφικτή η μέτρηση των ιδιοτήτων στους 40 °C από τη συσκευή.

Για τα υπολείμματα το ιξώδες δεν ήταν εντός επαναληψιμότητας, κυρίως στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπου το δείγμα δεν ήταν αρκετά ρευστό και μάλιστα χρειαζόταν περισσότερη ώρα το όργανο για να μετρήσει το ιξώδες. Η πυκνότητα όμως ήταν εντός των ορίων.

Πίνακας 3-21 Επαναληψιμότητα και διαφορά τιμών για ιξώδη και πυκνότητα σε κάθε θερμοκρασία (AR)

	<i>ρη (cP)</i>	<i>δη (cP)</i>	<i>ρρ (g/cm³)</i>	<i>δρ (g/cm³)</i>	<i>rv (cSt)</i>	<i>dv (cSt)</i>	<i>T (°C)</i>
AR	3.4083	8.0759	0.0002	0.0001	3.5837	8.4000	40
	1.3757	3.1905	0.0002	0.0000	1.4575	3.4000	50
	0.2714	1.0313	0.0002	0.0001	0.2937	1.1110	80
	0.1236	0.4526	0.0002	0.0002	0.1357	0.4900	100
AR ₇	2.4070	7.4638	0.0002	0.0002	2.5523	7.7900	40
	0.8904	12.661	0.0002	0.0002	0.9512	13.480	50
	0.1957	1.8505	0.0002	0.0002	0.2134	2.0070	80
AR ₆	0.0925	0.1602	0.0002	0.0003	0.1022	0.1670	100
	3.1480	8.4501	0.0002	0.0002	3.3304	8.7800	40
	1.0083	6.7894	0.0002	0.0001	1.0748	7.2000	50
	0.2133	1.3895	0.0002	0.0001	0.2320	1.5010	80
AR ₅	0.0997	0.5290	0.0002	0.0001	0.1100	0.5790	100
	0.6339	2.9933	0.0002	0.0000	0.6827	3.1000	50
	0.1461	0.0122	0.0002	0.0001	0.1606	0.0190	80
	0.0718	0.0044	0.0002	0.0001	0.0800	0.0130	100

Με βάση τα αποτελέσματα αυτά κατασκευάστηκαν και τα διαγράμματα που βασίζονται στη σχέση του Walther (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2013):

$$\log\log(v + 0.7) = A + B \cdot \log T$$

Όπου:

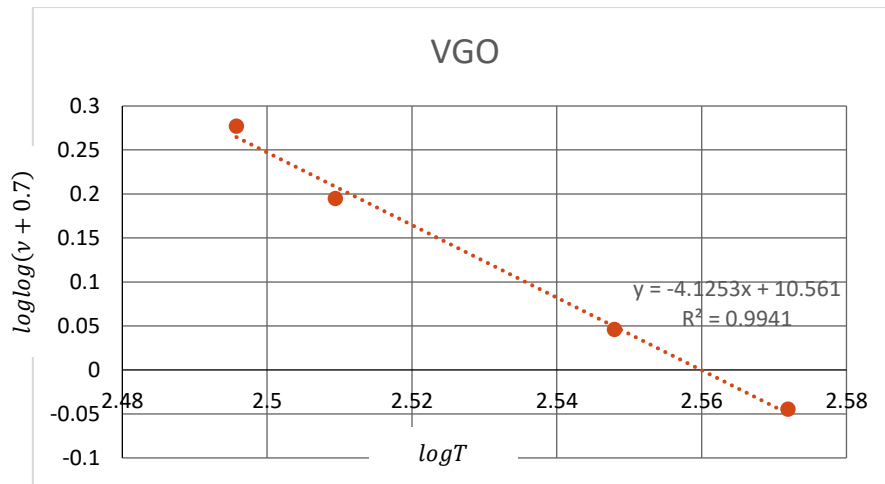
v το κινηματικό ιξώδες (cSt)

T η θερμοκρασία (K)

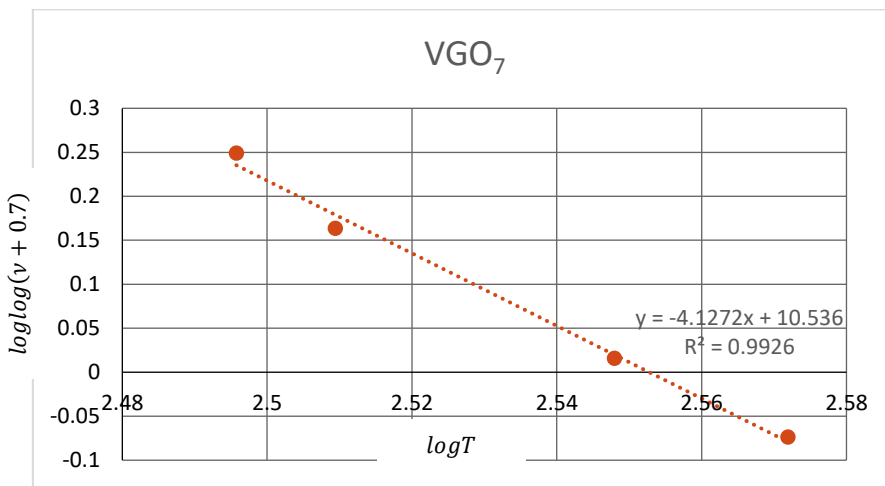
A,B σταθερές

προκειμένου να διαπιστωθεί κατά πόσο συμβαδίζουν τα αποτελέσματα με αυτήν.

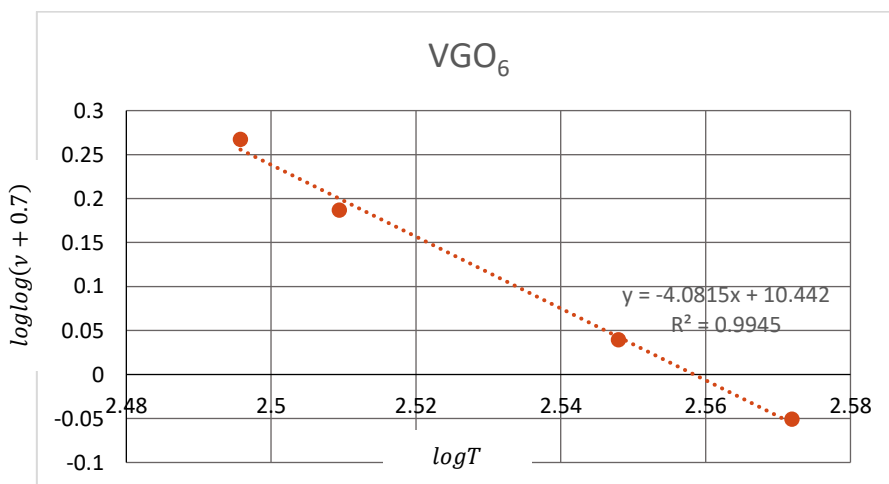
Ο άξονας *y* στα διαγράμματα είναι το $\log\log(v + 0.7)$ και ο *x* το $\log T$. Η κλίση και η τομή με τον άξονα *y* είναι οι σταθερές A και B αντίστοιχα.



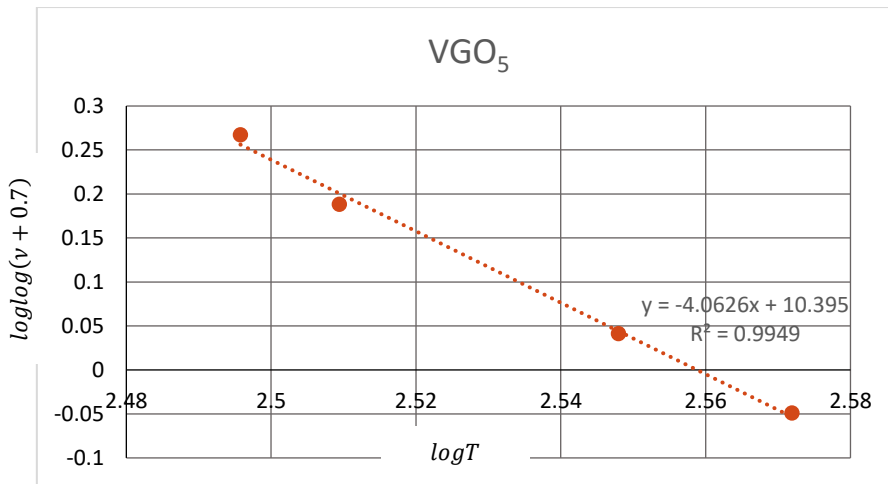
Διάγραμμα 3-2 Σχέση ιξώδους-θερμοκρασίας (Walther) για το VGO



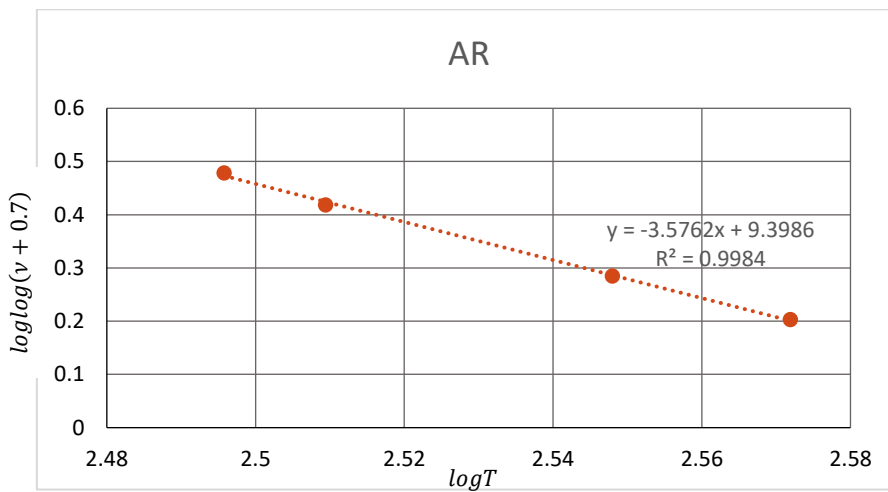
Διάγραμμα 3-3 Σχέση ιξώδους-θερμοκρασίας (Walther) για το VGO₇



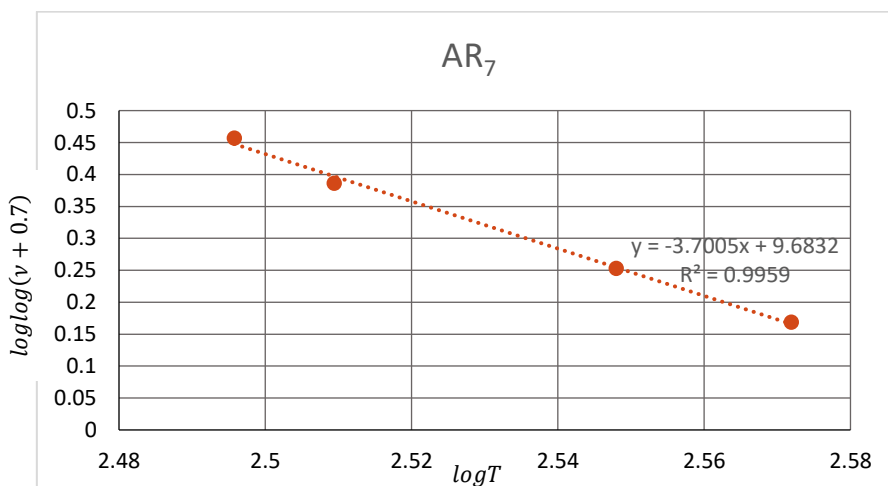
Διάγραμμα 3-4 Σχέση ιξώδους-θερμοκρασίας (Walther) για το VGO₆



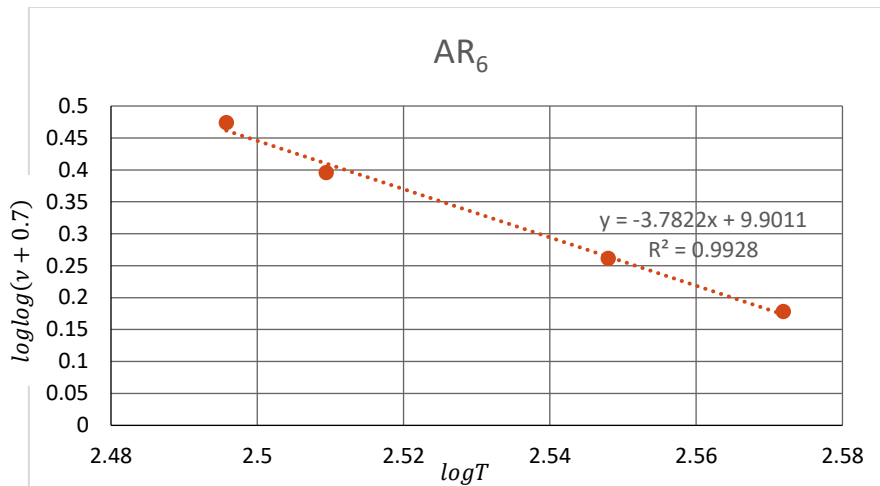
Διάγραμμα 3-5 Σχέση ιξώδους-θερμοκρασίας (Walther) για το VGO₅



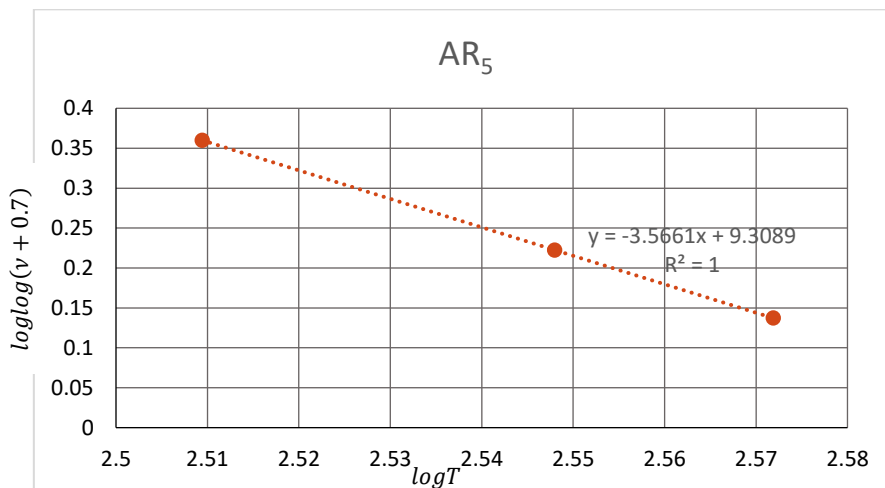
Διάγραμμα 3-6 Σχέση ιξώδους-θερμοκρασίας (Walther) για το AR



Διάγραμμα 3-7 Σχέση ιξώδους-θερμοκρασίας (Walther) για το AR₇



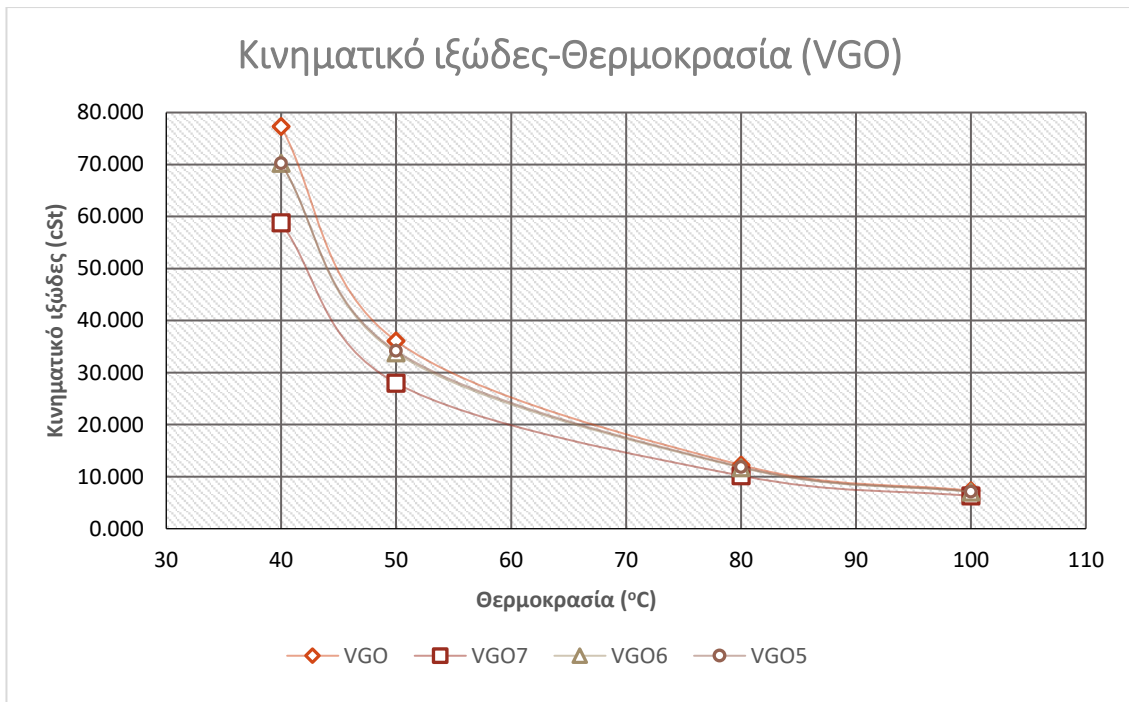
Διάγραμμα 3-8 Σχέση ιξώδους-θερμοκρασίας (Walther) για το AR₆



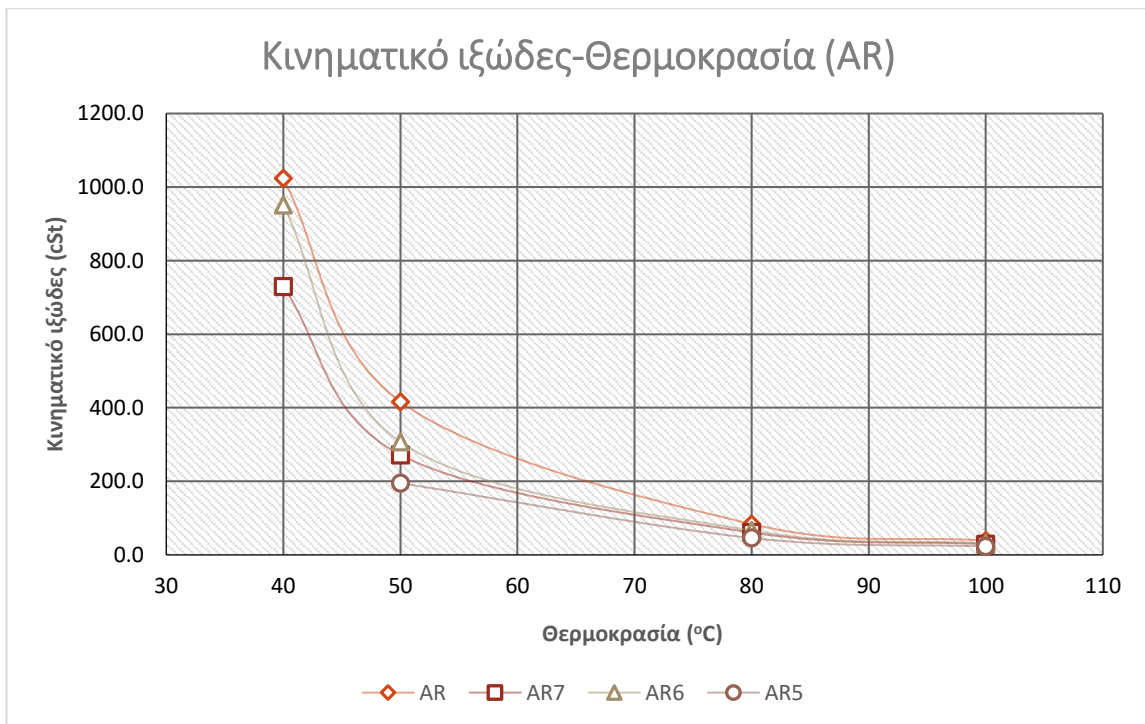
Διάγραμμα 3-9 Σχέση ιξώδους-θερμοκρασίας (Walther) για το AR₅

Από τα διαγράμματα εξακριβώνεται ότι οι τιμές του κινηματικού ιξώδους ακολουθούν τη σχέση του Walther, καθώς το R^2 είναι πάνω από 0.9900 σε όλες τις περιπτώσεις. Επίσης, οι σταθερές A και B είναι κοντά μεταξύ τους στα VGO και είναι γύρω στις τιμές -4.1 και 10.4 αντιστοίχως, και στα AR είναι περίπου -3.7 και 9.5, αλλά διαφέρουν περισσότερο. Αυτό είναι λογικό, καθώς για το VGO πρόκειται για το ίδιο δείγμα, αφού δεν υπήρχαν ασφατένια για να απομακρυνθούν, ενώ στο AR στο κάθε δείγμα έχει διαχωριστεί διαφορετική ποσότητα και είδος ασφατενίων, οπότε αναμένεται οι σταθερές να είναι πιο διαφορετικές.

Κατασκευάστηκαν επιπλέον τα διαγράμματα για το κινηματικό ιξώδες συναρτήσει της θερμοκρασίας συγκεντρωτικά για όλα τα δείγματα VGO πριν και μετά την εκχύλιση και για τα AR αντίστοιχα.



Διάγραμμα 3-10 Κινηματικό ιξώδες των δειγμάτων VGO συναρτήσει της θερμοκρασίας



Διάγραμμα 3-11 Κινηματικό ιξώδες των δειγμάτων AR συναρτήσει της θερμοκρασίας

Παρατηρείται ότι η διαφορά στο κινηματικό ιξώδες είναι πιο μεγάλη σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Συνοπτικά, στους 50 °C το κινηματικό ιξώδες είναι:

Πίνακας 3-22 Κινηματικό ιξώδες στους 50 °C για τα VGO

Δείγμα

Κινηματικό Ιξώδες (cSt)

VGO	36.089
VGO ₇	27.991
VGO ₆	33.800
VGO ₅	34.155

Πίνακας 3-23 Κινηματικό ιξώδες στους 50 °C για τα AR

Δείγμα	Κινηματικό Ιξώδες (cSt)
AR	416.44
AR ₇	271.76
AR ₆	307.09
AR ₅	195.05

Η πυκνότητα υπολογίζεται στους 15°C μέσω των τιμών της πυκνότητας στις γνωστές θερμοκρασίες χρησιμοποιώντας γραμμική σχέση και βρίσκοντας τις σταθερές μέσω των διαγραμμάτων ρ-T (Παράρτημα 2).

Στους 15°C η πυκνότητα είναι:

Πίνακας 3-24 Πυκνότητες VGO στους 15 °C

Δείγμα	Πυκνότητα (g/cm ³)
VGO	0.9240
VGO ₇	0.9172
VGO ₆	0.9230
VGO ₅	0.9225

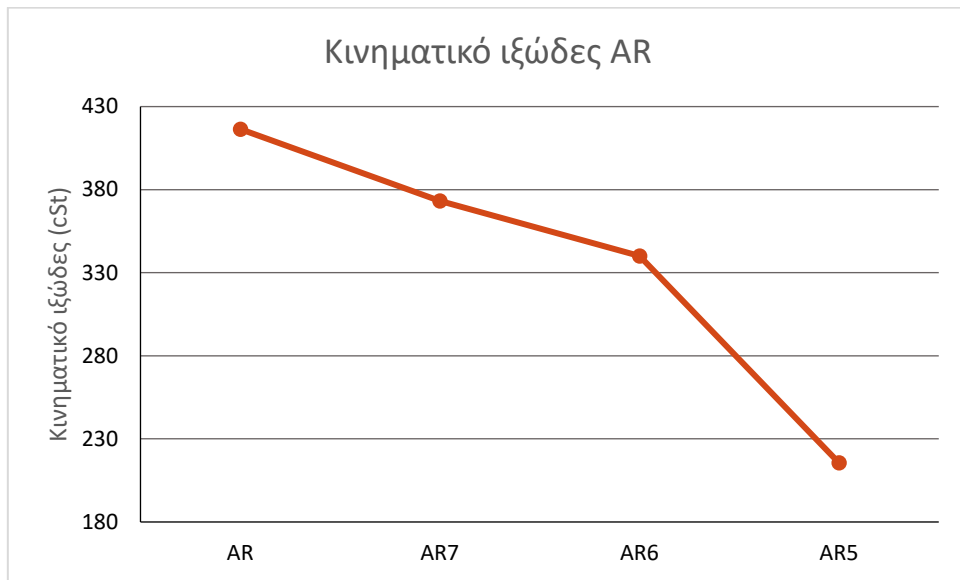
Πίνακας 3-25 Πυκνότητες AR στους 15 °C

Δείγμα	Πυκνότητα (g/cm ³)
AR	0.9675
AR ₇	0.9586
AR ₆	0.9607
AR ₅	0.9502

Παρατηρείται ότι στο δείγμα VGO υπάρχει διαφορά στο ιξώδες, ειδικά στην περίπτωση που η εκχύλιση έγινε με επτάνιο. Κανονικά η διαφορά θα έπρεπε να είναι αμελητέα, καθώς δεν υπήρχαν καθόλου ασφαλτένια. Αυτό πιθανότατα οφείλεται σε κάποια ποσότητα διαλύτη που έχει παραμείνει στο δείγμα μετά τη χρήση του rotanapor. Χρησιμοποιώντας λοιπόν το VGO ως αναφορά, έγιναν υπολογισμοί για την εύρεση της ποσότητας διαλύτη που ενδέχεται να έχει παραμείνει στο καύσιμο και με βάση αυτήν υπολογίστηκαν τα ιξώδη και οι πυκνότητες των δειγμάτων. Ο τρόπος που υπολογίστηκαν βρίσκεται στο παράρτημα 3. Τα αποτελέσματα είναι τα παρακάτω:

Πίνακας 3-26 Κινηματικό ιξώδες στους 50 °C για τα AR

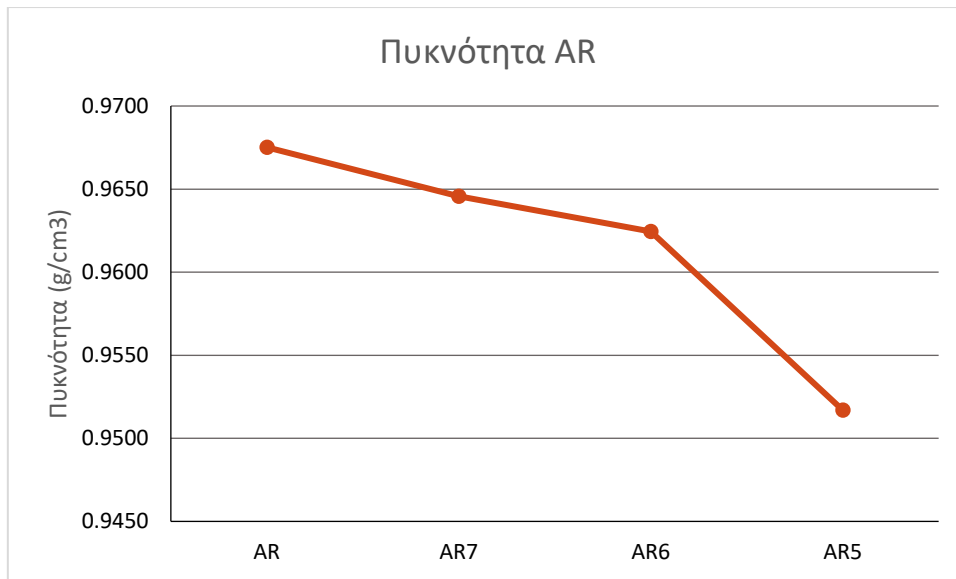
Δείγμα	Κινηματικό Ιξώδες (cSt)
AR	416.44
AR ₇	373.27
AR ₆	340.01
AR ₅	215.58



Διάγραμμα 3-12 Κινηματικό ιξώδες των δειγμάτων AR στους 50°C

Πίνακας 3-27 Πυκνότητες AR στους 15 °C

Δείγμα	Πυκνότητα (g/cm³)
AR	0.9675
AR ₇	0.9646
AR ₆	0.9624
AR ₅	0.9517



Διάγραμμα 3-13 Πυκνότητα των δειγμάτων AR στους 15°C

Το κινηματικό ιξώδες είχε σημαντική μείωση, ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιήθηκε πεντάνιο, όπου ελαττώθηκε στο μισό. Ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι τα αδιάλυτα στο επτάνιο ασφαλένια έχουν θεωρητικά υψηλότερο μοριακό βάρος κατά μέσο όρο από τα αδιάλυτα στο εξάνιο και αυτά υψηλότερο από τα αδιάλυτα στο πεντάνιο. Το ιξώδες όμως που εξαρτάται και από το μοριακό βάρος μειώθηκε περισσότερο όταν αφαιρέθηκαν τα αδιάλυτα στο πεντάνιο ασφαλένια. Επομένως, μεγαλύτερη σημασία φαίνεται να έχει η ποσότητα που απομακρύνεται. Ως προς την πυκνότητα, υπήρξε και σε αυτήν μείωση, ωστόσο δεν είναι μεγάλη η διαφορά. Αυτό ίσως συμβαίνει επειδή τα ποσοστά των ασφαλενίων που βρέθηκαν και διαχωρίστηκαν ήταν αρκετά χαμηλά (<10%) για να επηρεάσουν σημαντικά την πυκνότητα του ατμοσφαιρικού υπολείμματος.

3.4 Προσδιορισμός ανθρακούχου υπολείμματος

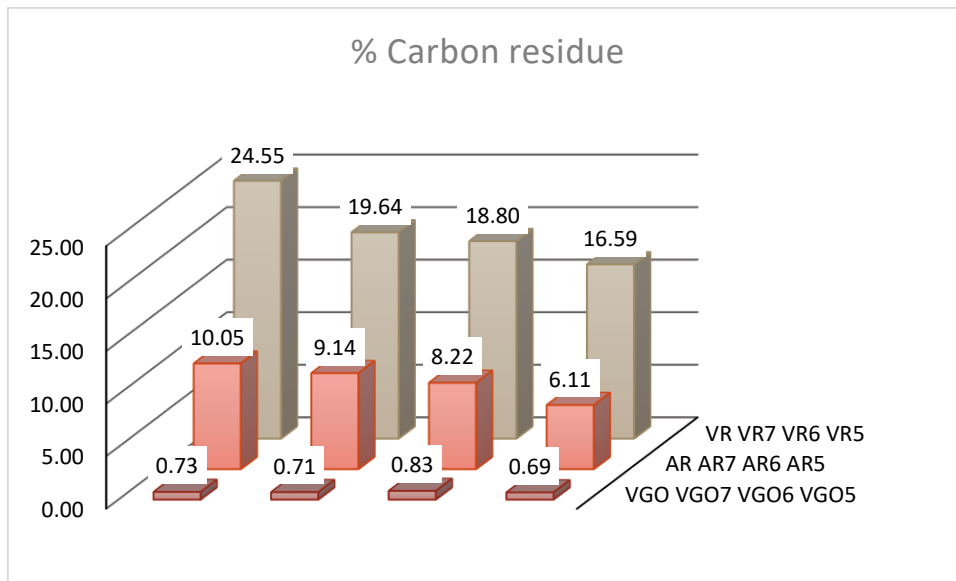
Από την ανάλυση για τον προσδιορισμό ανθρακούχου υπολείμματος προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

Πίνακας 3-28 Ποσοστό ανθρακούχου υπολείμματος στο κάθε δείγμα

Δείγμα	Carbon Residue (%κ.β.)
AR	10.05
AR ₇	9.14
AR ₆	8.22
AR ₅	6.11
VR	24.55
VR ₇	19.64
VR ₆	18.80
VR ₅	16.59
VGO	0.73
VGO ₇	0.71
VGO ₆	0.81
VGO ₅	0.69

Όπως ήταν αναμενόμενο, το υπόλειμμα μειώθηκε στα δείγματα στα οποία τα ασφαλτένια είχαν απομακρυνθεί. Μεγαλύτερη μείωση υπήρχε στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε το πεντάνιο ως διαλύτης για τον διαχωρισμό. Συγκεκριμένα, και στα δύο υπολείμματα το ποσοστό έφτασε περίπου τα 2/3 του αρχικού. Στο VGO το ανθρακούχο υπόλειμμα είναι πολύ μικρό και δε διαφέρει σημαντικά ανάμεσα στα δείγματα, αν ληφθεί υπόψη η επαναληψιμότητα της μεθόδου, η οποία για τα ποσοστά αυτής της τάξης μεγέθους είναι 0.08%. Οι αναλύσεις για το ανθρακούχο υπόλειμμα γίνονται για να βρεθεί κατά πόσο δημιουργούνται ανθρακούχες αποθέσεις από το καύσιμο στις μηχανές και έτσι μειώνεται η απόδοσή τους. Για τα υπολειμματικά καύσιμα οι προδιαγραφές για το ανθρακούχο υπόλειμμα είναι 15% κ.β. και 17% κ.β. για το μαζούτ No.1 και το No.3 αντίστοιχα. Είναι αξιοσημείωτο ότι με την απασφάλτωση με πεντάνιο κατορθώθηκε να πληροί τις προδιαγραφές για το ανθρακούχο υπόλειμμα του μαζούτ No.3 το υπόλειμμα κενού. Επίσης, στα βαριά υπολειμματικά καύσιμα της ναυτιλίας, για το RMG το μέγιστο όριο για το ανθρακούχο υπόλειμμα είναι 20.00% κ.β., οπότε με την απασφάλτωση ήδη με το επτάνιο το VR είναι εντός προδιαγραφών. Όσον αφορά το ατμοσφαιρικό υπόλειμμα, έχει εξ' αρχής εντός ορίων ποσοστό ανθρακούχου υπολείμματος για το μαζούτ, αλλά και για τα περισσότερα υπολειμματικά

ναυτιλιακά καύσιμα. Μετά την απασφάλτωση, όμως, είναι εντός προδιαγραφών και για το RMB, το όριο του οποίου είναι 10.00% κ.β..



Διάγραμμα 3-14 Ποσοστό ανθρακούχου υπολείμματος κατά μάζα για το κάθε δείγμα

3.5 Προσδιορισμός θείου, βαναδίου, νικελίου

3.5.1 Υγρά δείγματα

Για τα κλάσματα πετρελαίου που πραγματοποιήθηκε ανάλυση με XRF τα αποτελέσματα για το θείο είναι τα παρακάτω:

Πίνακας 3-29 Περιεκτικότητα σε θείο και μέταλλα στα υγρά δείγματα

Δείγμα	S (% κ.β.)	V (ppm)	Ni (ppm)
AR	2.56	83.1	21.5
AR ₇	2.39	66.4	15.5
AR ₆	2.44	54.0	13.4
VGO	1.86	<5.1	<2.0
VGO ₇	1.77	<5.1	<2.0
VGO ₅	1.79	<5.1	<2.0

Παρατηρείται ότι στο ατμοσφαιρικό υπόλειμμα η περιεκτικότητα σε θείο και μέταλλα είναι μεγαλύτερη από το gasoil κενού. Αυτό είναι λογικό, καθώς το gasoil κενού αποτελεί ένα μέρος του ατμοσφαιρικού υπολείμματος, οπότε κάποια ποσότητα βρίσκεται και στο υπόλειμμα κενού. Στο ατμοσφαιρικό υπόλειμμα παρά την απομάκρυνση των ασφαλτενίων, τα οποία περιέχουν θείο, δεν μειώθηκε πολύ η περιεκτικότητα σε αυτό. Ο λόγος για τον οποίο συμβαίνει αυτό είναι επειδή στο αργό πετρέλαιο το θείο βρίσκεται και σε μορφή ενώσεων, όπως το υδρόθειο ή οι μερκαπτάνες, οι οποίες παραμένουν στο πετρέλαιο και μετά την απασφάλτωση. Αντίθετα, το βανάδιο και το νικέλιο μειώθηκαν κατά 25% και 35% περίπου με το επτάνιο και το εξάνιο αντίστοιχα. Η περιεκτικότητα σε βανάδιο είναι σημαντικό να είναι χαμηλή καθώς μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στον εξοπλισμό. Ακόμη, στο VGO η περιεκτικότητα στα μέταλλα αυτά είναι μηδαμινή. Αυτό δείχνει ότι πράγματι στα ασφαλτένια περιέχονται σημαντικές ποσότητες των μετάλλων αυτών κάτι που επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση με XRF που έγινε σε αυτά.

3.5.2 Ασφαλτένια

Τα αποτελέσματα της φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων Χ για θείο, βανάδιο και νικέλιο στα ασφαλτένια είναι τα παρακάτω:

Πίνακας 3-30 Περιεκτικότητα σε θείο, βανάδιο και νικέλιο στα ασφαλτένια

Δείγμα	S (% κ.β.)	V (ppm)	Ni (ppm)
AR _{7ΑΣΦ}	2.70	364	86
AR _{6ΑΣΦ}	3.73	519	161
AR _{5ΑΣΦ}	3.22	351	53
VR _{7ΑΣΦ}	3.54	537	124
VR _{6ΑΣΦ}	3.76	539	130
VR _{5ΑΣΦ}	3.23	419	76

Παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα σε θείο είναι περίπου η ίδια σε όλα τα είδη ασφαλτενίων και είναι περίπου 3.5 %. Εξάιρεση αποτελούν μόνο τα ασφαλτένια του ατμοσφαιρικού υπολείμματος μετά από εκχύλιση με επτάνιο, στο οποίο το θείο βρίσκεται σε μικρότερη περιεκτικότητα. Όσον αφορά το βανάδιο και το νικέλιο, η περιεκτικότητα σε αυτά είναι μικρότερη στα ασφαλτένια που διαχωρίστηκαν με πεντάνιο και μεγαλύτερη στα αδιάλυτα στο εξάνιο. Είναι αρκετά μεγάλη όμως, ιδίως στο βανάδιο, γι' αυτό άλλωστε υπήρξε και μεγάλη μείωσή του στο απασφαλτωμένο πετρέλαιο. Ωστόσο, δεν μπορεί να συναχθεί κάποιο βέβαιο συμπέρασμα σχετικά με τη σχέση του διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε με τη σύσταση των ασφαλτενίων σε θείο και μέταλλα.

3.6 Στοιχειακή ανάλυση

3.6.1 Υγρά δείγματα

Στα δείγματα τα αποτελέσματα της ανάλυσης για την περιεκτικότητα κατά μάζα των στοιχείων C, H, N είναι τα εξής:

Πίνακας 3-31 Περιεκτικότητα κατά μάζα των C, H, N σε κάθε δείγμα και λόγος H/C

Δείγμα	C (% κ.β.)	H (% κ.β.)	N (% κ.β.)	H/C (m/m)
AR	85.17	11.75	0.26	0.138
AR ₇	84.87	11.95	0.36	0.141
AR ₆	85.01	11.85	0.29	0.139
AR ₅	85.90	12.17	0.26	0.142
VR	85.80	10.53	0.39	0.123
VR ₇	85.58	11.08	0.38	0.129
VR ₆	85.46	11.08	0.36	0.130
VR ₅	85.85	11.30	0.36	0.132
VGO	85.96	12.62	0.14	0.147
VGO ₇	84.88	12.55	0.12	0.148
VGO ₆	84.96	12.50	0.17	0.147
VGO ₅	85.61	12.62	0.13	0.147

Παρατηρείται ότι ο λόγος H/C κατά μάζα αυξήθηκε, κυρίως στο VR, όταν αφαιρέθηκαν τα ασφαλτένια, κάτι που είναι λογικό, αφού απομακρύνθηκαν αρωματικές ενώσεις. Στο VGO παρόλο που φαίνεται πάλι μια αύξηση στην περίπτωση του επτανίου, αυτή είναι πολύ μικρή για να ληφθεί υπόψη. Η περιεκτικότητα του υδρογόνου σε σχέση με του άνθρακα αυξήθηκε περισσότερο όταν χρησιμοποιήθηκε πεντάνιο στα AR και VR. Στην περίπτωση του εξανίου στο AR, ο λόγος H/C είναι μικρότερος από του επτανίου, ενώ στο VR είναι ανάμεσα στο επτάνιο και του πεντανίου. Όσον αφορά το άζωτο, στη συγκεκριμένη περιοχή τιμών πρέπει να γίνει η κατάλληλη βαθμονόμηση, επομένως, οι τιμές με βάση τα όρια αβεβαιότητας των μετρήσεων δεν μπορούν να αξιοποιηθούν για την εξαγωγή αξιόπιστων συμπερασμάτων.

3.6.2 Ασφαλτένια

Από τη στοιχειακή ανάλυση των ασφαλτενίων τα αποτελέσματα είναι τα παρακάτω:

Πίνακας 3-32 Περιεκτικότητα κατά μάζα σε C, H, N, λόγος μαζών H/C και λόγος ατόμων H/C

Δείγμα	C (% κ.β.)	H (% κ.β.)	N (% κ.β.)	H/C (m/m)	H/C
AR _{7ΑΣΦ}	81.57	7.39	0.22	0.0906	1.088
AR _{6ΑΣΦ}	83.74	7.94	0.28	0.0948	1.137
AR _{5ΑΣΦ}	81.76	8.00	0.37	0.0978	1.174
VR _{7ΑΣΦ}	84.44	7.79	0.27	0.0923	1.107
VR _{6ΑΣΦ}	84.40	7.75	0.34	0.0918	1.102
VR _{5ΑΣΦ}	84.79	8.03	0.36	0.0948	1.137

Στα ασφαλτένια παρατηρείται ότι ο λόγος H/C είναι μεγαλύτερος στην περίπτωση που διαλύτης ήταν το πεντάνιο και μικρότερος όταν χρησιμοποιήθηκε το επτάνιο. Αυτό σημαίνει ότι όσο μικρότερος είναι ο παραφινικός υδρογονάνθρακας που χρησιμοποιείται τόσο έχει την τάση να μειώνεται και ο αρωματικός χαρακτήρας των αδιαλύτων σε αυτόν ασφαλτένια. Ο λόγος ατόμων υδρογόνου/άνθρακα είναι σε όλες τις περιπτώσεις κοντά στο 1.15, όπως έχει παρατηρηθεί και στη βιβλιογραφία.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι τόσο στα υγρά όσο και στα στερεά δείγματα η αρωματικότητα δείχνει να ελαττώνεται όσο ελαφρύτερος είναι ο υδρογονάνθρακας που χρησιμοποιείται ως διαλύτης κατά την εκχύλιση. Η μείωση της αρωματικότητας στα απασφαλτωμένα κλάσματα δεν είναι τόσο εμφανής. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι απομακρύνεται μεγαλύτερη ποσότητα ασφαλτενίων όσο μικρότερη η ανθρακική αλυσίδα του υδρογονάνθρακα του διαλύτη, τα οποία όμως είναι λιγότερο αρωματικά.

Ένα παράδειγμα ότι η αναλογία H/C αποτελεί ένδειξη αρωματικού χαρακτήρα αποτελεί το εξής: Ένας παραφινικός υδρογονάνθρακας 6 ατόμων άνθρακα είναι το κ-εξάνιο κι ένας αρωματικός το βενζόλιο. Ο λόγος H/C κ.β. στο κ-εξάνιο είναι $14/(6 \cdot 12) = 0.194$ ενώ στο βενζόλιο είναι $1/12 = 0.083$, αφού στο εξάνιο είναι 14 άτομα υδρογόνου ενώ στο βενζόλιο 6.

Ένα άλλο παράδειγμα είναι η ναφθαλίνη και το δεκάνιο, τα οποία έχουν 10 άτομα άνθρακα, αλλά η ναφθαλίνη έχει 8 άτομα υδρογόνου και το δεκάνιο 22, επομένως η ναφθαλίνη έχει

μικρότερη αναλογία H/C. Συγκεκριμένα, για τη ναφθαλίνη είναι 0.067 ενώ για το δεκάνιο 0.183.

Επιβεβαιώνεται λοιπόν ότι όσο μικρότερη είναι η αναλογία H/C τόσο περισσότερες αρωματικές ενώσεις αναμένεται να υπάρχουν.

4 Συμπεράσματα

Κατά τη διαδικασία διαχωρισμού των ασφατενίων από τα υπολείμματα παρατηρήθηκε ότι ο κάθε διαλύτης χρειαζόταν διαφορετικό χρονικό διάστημα για να ολοκληρωθεί η εκχύλιση. Συγκεκριμένα, με το επτάνιο χρειάστηκαν κατά μέσο όρο τέσσερις ώρες για το κάθε δείγμα, με το εξάνιο έξι, ενώ με το πεντάνιο πάνω από δέκα. Το πεντάνιο επομένως διέλυε με πολύ περισσότερη δυσκολία το πετρέλαιο. Αυτό έγκειται στο γεγονός ότι τα όμοια διαλύουν όμοια και το πετρέλαιο, αποτελούμενο από πολλά βαριά συστατικά, διαλύεται πιο εύκολα σε διαλύτες βαρύτερων υδρογονανθράκων. Επιπλέον, λόγω της πολύ υψηλής πηκτικότητας του πεντανίου, οι απώλειες του διαλύτη κατά την εκχύλιση ήταν μεγαλύτερες σε σχέση με το εξάνιο και το επτάνιο. Φαίνεται, λοιπόν, να μη συμφέρει η χρήση του πεντανίου ως διαλύτη για τον διαχωρισμό των ασφατενίων. Ωστόσο, με βάση την ποσότητα των ασφατενίων που απομακρύνθηκε, το πεντάνιο είχε τη μεγαλύτερη απόδοση. Αυτό γίνεται εμφανές από το ότι απομάκρυνε περίπου τέσσερις φορές περισσότερα ασφατένια από το επτάνιο.

Επιπροσθέτως, το gasoil κενού δεν περιείχε καθόλου ασφατένια, παρόλο που προέρχεται από το ατμοσφαιρικό υπόλειμμα. Αυτό σημαίνει ότι ήδη με την απόσταξη κατορθώνεται η εξ' ολοκλήρου απομάκρυνση των ασφατενίων στα πλευρικά προϊόντα.

Η αξιολόγηση των διαλυτών γίνεται επίσης βάσει των ιδιοτήτων των υπολειμμάτων που προκύπτουν μετά από την εκχύλιση. Αρχικά μελετήθηκε το κινηματικό ιξώδες, το οποίο παρατηρήθηκε να μειώνεται αρκετά με τη χρήση και των τριών διαλυτών και περισσότερο στο υπόλειμμα που προέκυψε από την εκχύλιση με πεντάνιο. Αυτό επί της ουσίας συμβαίνει λόγω μεγαλύτερης απομάκρυνσης ασφατενίων, η οποία οδηγεί σε μεγαλύτερη μείωση του ιξώδους στο συγκεκριμένο δείγμα σε σχέση με τα υπόλοιπα. Τα αδιάλυτα σε επτάνιο ασφατένια έχουν μεγαλύτερο μοριακό βάρος, το οποίο επηρεάζει το ιξώδες, από τα αδιάλυτα στο πεντάνιο. Το ιξώδες όμως μειώθηκε περισσότερο όταν αφαιρέθηκαν περισσότερα ασφατένια χαμηλού μοριακού βάρους παρά λιγότερα ασφατένια υψηλού μοριακού βάρους. Επίσης, μελετήθηκε η πυκνότητα, η οποία ελαττώθηκε στα απασφαλτωμένα δείγματα. Ωστόσο, δεν παρατηρήθηκε μεγάλη διαφορά, εφόσον το ποσοστό των ασφατενίων ήταν πολύ μικρό στο ατμοσφαιρικό υπόλειμμα. Συνεπώς, το ιξώδες επηρεάζεται πολύ πιο εύκολα από μια μικρή ποσότητα συγκριτικά με την πυκνότητα, διότι ο τύπος υπολογισμού ιξώδους σε μείγματα περιέχει διπλό λογάριθμο, ο οποίος οδηγεί σε πιο αισθητή μείωση με την απομάκρυνση των ασφατενίων.

Το ανθρακούχο υπόλειμμα μειώθηκε μετά την απασφάλτωση, ιδιαίτερα στο υπόλειμμα κενού. Και σε αυτήν την περίπτωση το ανθρακούχο υπόλειμμα ήταν λιγότερο όσο ελαφρύτερος ήταν ο διαλύτης της εκχύλισης. Για το ανθρακούχο υπόλειμμα υπάρχουν προδιαγραφές στο μαζούτ αλλά και στα υπολειμματικά ναυτιλιακά καύσιμα, καθώς λόγω των αποθέσεων μειώνεται η απόδοση των κινητήρων. Μετά την απασφάλτωση, το ανθρακούχο υπόλειμμα του υπολείμματος κενού ήταν εντός προδιαγραφών για τα περισσότερα ναυτιλιακά καύσιμα, ενώ το ατμοσφαιρικό υπόλειμμα από την αρχή είχε χαμηλό ανθρακούχο υπόλειμμα. Μετά την απασφάλτωση όμως ήταν κατάλληλο για ένα επιπλέον είδος ναυτιλιακού καυσίμου. Η απασφάλτωση, λοιπόν είναι αρκετά σημαντική διεργασία που πρέπει να πραγματοποιηθεί για τη μείωση του ανθρακούχου υπολείμματος στα βαριά κλάσματα πετρελαίου.

Σχετικά με την περιεκτικότητα σε θείο, δεν υπήρξε μεγάλη μείωση (περίπου 0.1%) στα υγρά δείγματα του ατμοσφαιρικού υπολείμματος, παρόλο που τα ασφαλτένια περιέχουν θείο. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της ύπαρξης του θείου σε διάφορες μορφές στο πετρέλαιο, όπως είναι το υδρόθειο, αλλά και σε υδρογονάνθρακες, όπως είναι οι θειόλες. Παρά την απομάκρυνση των ασφαλτενίων, οι ενώσεις αυτές μένουν στο πετρέλαιο διατηρώντας υψηλά τα ποσοστά θείου στο υπόλειμμα.

Σε αντίθεση με το θείο, τα μέταλλα όπως είναι το βανάδιο και το νικέλιο βρίσκονται κυρίως στα ασφαλτένια. Για τον λόγο αυτό, τα επίπεδά τους μειώθηκαν έως και 35% με χρήση του εξανίου ως διαλύτη στην εκχύλιση. Είναι επιθυμητό επομένως να γίνεται απασφάλτωση ώστε να είναι χαμηλές οι περιεκτικότητες στα μέταλλα αυτά, τα οποία μειώνουν τον χρόνο ζωής των καταλυτών σε μονάδες πυρόλυσης δηλητηριάζοντάς τους. Ακόμη, λόγω του βαναδίου αναφύονται προβλήματα σε κινητήρες βαριών καυσίμων και παρουσία νατρίου δημιουργούνται ευτηκτικά άλατα, τα οποία είναι διαβρωτικά. Η απομάκρυνση μεγαλύτερης ποσότητας ασφαλτενίων οδήγησε και σε μεγαλύτερη μείωση της περιεκτικότητας σε μέταλλα στα απασφαλωμένα δείγματα.

Η στοιχειακή ανάλυση έδειξε ότι η περιεκτικότητα σε άνθρακα σε σχέση με το υδρογόνο ήταν μεγαλύτερη στο αρχικό δείγμα και ελαττωνόταν μετά την απασφάλτωση. Η αναλογία H/C αποτελεί μια ένδειξη της περιεκτικότητας σε αρωματικές ενώσεις, καθώς αυτές έχουν μικρή αναλογία. Συγκρίνοντας τους διαλύτες, στο υπόλειμμα κενού ήταν πιο εμφανής η μείωση της αρωματικότητας, δηλαδή η αύξηση της αναλογίας H/C, όσο πιο ελαφρύς ήταν ο διαλύτης κι αυτό διότι απομακρύνθηκε μεγαλύτερη ποσότητα ασφαλτενίων, άρα και αρωματικών ενώσεων. Η διαφορά ήταν μικρή όμως, ειδικά στο ατμοσφαιρικό υπόλειμμα. Η εξήγηση για αυτό αποδίδεται στην παρατήρηση ότι ο αρωματικός χαρακτήρας στα ασφαλτένια που διαχωρίστηκαν με πεντάνιο ήταν μικρότερος από ό,τι με το εξάνιο, και με το εξάνιο μικρότερος από ό,τι με το επτάνιο. Επομένως, με το πεντάνιο αυξήθηκε η ποσότητα των ασφαλτενίων που απομακρύνθηκε, ωστόσο τα ασφαλτένια αυτά ήταν λιγότερο αρωματικά από τα αδιάλυτα σε εξάνιο ή επτάνιο.

Συμπερασματικά, ο κάθε διαλύτης έχει τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματά του. Όσο βαρύτερους υδρογονάνθρακες έχει, τόσο πιο γρήγορη είναι η διαδικασία της απασφάλτωσης και τόσο λιγότερες απώλειες υπάρχουν σε αυτήν. Παρόλα αυτά, η ανάκτησή του απαιτεί περισσότερη ενέργεια, αφού έχει υψηλότερο σημείο ζέσης. Επιπλέον, η βελτίωση στις ιδιότητες που μελετήθηκαν στα υπολειμματικά πετρέλαια είναι μικρότερη. Ακόμη, τα ασφαλτένια που απομακρύνονται είναι διαφορετικής σύστασης στην κάθε περίπτωση. Η περιεκτικότητα σε ετεροάτομα όπως το βανάδιο και το νικέλιο ήταν μικρότερη στα αδιάλυτα στο πεντάνιο ασφαλτένια σε σχέση με τα υπόλοιπα. Επομένως, η επιλογή του διαλύτη εξαρτάται κάθε φορά από τον στόχο της απασφάλτωσης.

Κάποιες επιπλέον αναλύσεις που θα μπορούσαν να γίνουν σε μια τέτοια μελέτη για τα ασφαλτένια είναι ο προσδιορισμός του σημείου ροής στα δείγματα πριν και μετά την απασφάλτωση. Όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα σε παραφίνες τόσο υψηλότερο είναι το σημείο ροής, οπότε λόγω της μείωσης των αρωματικών ενώσεων αναμένεται να είναι υψηλότερο το σημείο ροής αφού απομακρυνθούν τα ασφαλτένια. Ακόμη, ενδιαφέρον θα αποτελούσε περαιτέρω ανάλυση των ασφαλτενίων, καθώς λόγω της πολυπλοκότητάς τους η δομή τους δεν είναι βέβαιη. Μπορεί να γίνει ανάλυση FT-IR για προσδιορισμό των

χαρακτηριστικών ομάδων που υπάρχουν σε αυτά και NMR για τον προσδιορισμό του υδρογόνου και του άνθρακα. Επιπλέον, το σοβαρότερο πρόβλημα των ασφατενίων είναι ότι δημιουργούν εναποθέσεις, κάτι που οφείλεται στο πόσο σταθερά είναι στο πετρέλαιο. Θα ήταν ενδιαφέρον, λοιπόν, να μετρηθεί αυτή η σταθερότητα και εάν πράγματι μετά την απασφάλτωση με διαφορετικούς διαλύτες απομακρύνονται ολοκληρωτικά τα ασφατένια και αυξάνεται αυτή η σταθερότητα. Όσον αφορά τους διαλύτες, θα μπορούσε να ερευνηθεί εάν κάποιο μείγμα διαλυτών είναι πιο αποτελεσματικό και σε ποια αναλογία.

Βιβλιογραφία

- Ametek. (2016). Spectro Xepos. Ανάκτηση από https://xrf.spectro.com/wp-content/uploads/brochure_spectro-xepos.pdf
- And. (2009, 9 26). *Atmospheric Residue*. Ανάκτηση 4 26, 2019, από Oil and Gas Separator: <http://www.oilngasseparator.info/petroleum-refinery/petroleum-product/fractions-from-atmospheric-and-vacuum-distillation/atmospheric-residue.html>, <http://www.oilngasseparator.info/petroleum-refinery/petroleum-product/fractions-from-atmospheric-and-vacuum->
- Anton Paar. (2003). *SVM 3000 Stabinger Viscometer Instruction Manual*. Graz, Austria: Anton Paar GmbH.
- Anton Paar. (χ.χ.). SVM 3000 Stabinger Viscometer. Austria. Ανάκτηση 2019, από <http://www.rofa.at/rofawien/Leaflets/Apaar/SVM3000.pdf>
- Asphaltene problems in production*. (2016, 1 19). (SPE International) Ανάκτηση 4 24, 2019, από PetroWiki: https://petrowiki.org/Asphaltene_problems_in_production
- Asphaltenes*. (2016). Ανάκτηση 4 25, 2019, από OilfieldWiki: <http://www.oilfieldwiki.com/wiki/Asphaltenes>
- Auflem, I. H. (2002). *Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability*. Norwegian University of Science and Technology, Department of Chemical Engineering, Trondheim. Ανάκτηση από <https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/20501082>
- Bai, Y., & Bai, Q. (2005). Chapter 21 - Wax and Asphaltenes. Στο Y. Bai, & Q. Bai, *Subsea Pipelines and Risers*. Oxford: Elsevier Science Ltd. doi:10.1016/B978-008044566-3.50023-3
- Barker, C. (1985). Chapter 2 Origin, Composition and Properties of Petroleum. Στο *Developments in Petroleum Science* (Τόμ. 17, σσ. 11-45). Elsevier. doi:10.1016/S0376-7361(08)70564-8
- Bouts, M. N., Wiersma, R. J., Muijs, H. M., & Samuel, A. J. (1995, September 1). An Evaluation of New Asphaltene Inhibitors; Laboratory Study and Field Testing. *Journal of Petroleum Technology*, 47(09), 782-787. doi:10.2118/28991-PA
- Burke, J. (1984, August). *Part 2 - The Hildebrand Solubility Parameter*. Ανάκτηση από Solubility Parameters: Theory and Application: <http://cool.conservation-us.org/byauth/burke/solpar/solpar2.html>
- CAS DataBase List* . (χ.χ.). Ανάκτηση από Chemical Book: https://www.chemicalbook.com/CASDetailList_1900_EN.htm
- Chrisman, E., Lima, V., & Menechini, P. (2012). Asphaltenes – Problems and Solutions in E&P of Brazilian Crude Oils. Στο M.-S. Abdul-Raouf (Επιμ.), *Crude Oil Emulsions- Composition Stability and Characterization*. Rio de Janeiro: InTech. doi:10.5772/34699
- Dang, G. S., & Rawat, B. S. (1995, September). Role of Solvent Deasphalting in Processing Petroleum Residues in Refineries. *Chemical Engineering World*, 30(9), 85-88. Ανάκτηση από

- <http://library.iip.res.in:8080/dspace/bitstream/123456789/557/1/10Role%20of%20solvent.pdf>
- Elert, G. (2019). *Viscosity*. Ανάκτηση May 4, 2019, από The Physics Hypertextbook: <https://physics.info/viscosity/>
- Eser, S. (2018). *Asphaltene Yield*. Ανάκτηση από FSC 432: Petroleum Processing: <https://www.e-education.psu.edu/fsc432/content/asphaltene-yield>
- Eser, S. (2018). *Gradient Solubility Model*. Ανάκτηση από FSC 432 Petroleum Processing: <https://www.e-education.psu.edu/fsc432/content/gradient-solubility-model>
- Eser, S. (2018). *Solubility Parameter of the Solvent*. Ανάκτηση April 26, 2019, από FSC 432: Petroleum Processing: <https://www.e-education.psu.edu/fsc432/content/solubility-parameter-solvent>
- EuroVector. (χ.χ.). EA3000 Series of CHNS-O. Pavia, Italy.
- Gary, J. H., Handwerk, G. E., & Kaiser, M. J. (2007). *Petroleum Refining: Technology and Economics*. Boca Raton: Taylor & Francis Group.
- How to Use a Rotary Evaporator*. (2010, 4 1). Ανάκτηση 4 25, 2019, από <http://www.chem.ucla.edu/~bacher/Specialtopics/rotavap.html>
- Liquids - Kinematic Viscosities*. (χ.χ.). Ανάκτηση από The Engineering Toolbox: https://www.engineeringtoolbox.com/kinematic-viscosity-d_397.html
- Mullins, O. C. (χ.χ.). Asphaltenes. Ανάκτηση από https://www.slb.com/-/media/Files/resources/oilfield_review/defining_series/Defining-Asphaltenes.pdf?la=en&hash=460908401734B2799BE4652EA301AAF594293B2E
- Nwadinigwe, C. A., Anigbogu, I. V., & Ujam, O. T. (2015, 12 1). Studies on precipitation performance of n-heptane and n-pentane/n-heptane on C7 and C5/C7 asphaltenes and maltenes from 350 °C atmospheric residuum of three Nigerian light crudes. 5(4). doi:10.1007/s13202-014-0150-x
- Oil Transport*. (χ.χ.). Ανάκτηση από Student Energy: <https://www.studentenergy.org/topics/ff-transport>
- Otzisk, B., & Kempen, H. (2009). Stabilisation of Asphaltenes. *Petroleum Technology Quarterly*, σσ. 31-35. Ανάκτηση από https://www.digitalrefining.com/data/digital_magazines/file/1430011333.pdf
- Rotary Evaporation*. (2017, 11 27). Ανάκτηση 4 25, 2019, από Chemistry LibreTexts: https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Demos%2C_Techniques%2C_and_Experiments/General_Lab_Techniques/Rotary_Evaporation
- Silva, F. B., Guimarães, M. J., Seidl, P. R., & Garcia, M. E. (2013, October 2). Extraction and Characterization (Compositional and Thermal) of Asphaltenes from Brazilian Vacuum Residues. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 7(3), 107-118. doi:10.5419/bjpg2013-0009
- Society, N. G. (2013, 1 15). *National Geographic Society*. Ανάκτηση 4 10, 2019, από Petroleum: <http://www.nationalgeographic.org/encyclopedia/petroleum/>

- Speight, J. G. (2014). *The Chemistry and Technology of Petroleum* .
- Speight, J. G., & Moschopedis, S. E. (1982). On the Molecular Nature of Petroleum Asphaltenes. Στο J. G. Speight, S. E. Moschopedis, J. W. Bunger, & N. C. Li (Επιμ.), *Chemistry of Asphaltenes* (Τόμ. 195, σσ. 1-15). Washington, D.C.: American Chemical Society. doi:10.1021/ba-1981-0195.ch001
- Stewart, M., & Arnold, K. (2009). Chapter 2 - Crude Stabilization. Στο M. Stewart, & K. Arnold, *Emulsions and Oil Treating Equipment* (σσ. 95-96). Elsevier . doi:10.1016/B978-0-7506-8970-0.00002-5
- Tanaka. (χ.χ.). *Micro Carbon Residue Tester ACR-M3*. Tokyo: Tanaka Scientific . Ανάκτηση June 15, 2019, από <https://www.tanaka-sci.com/en/products/pdf/acr-m3.pdf>
- U-tube technology in digital laboratory density meters*. (2019). Ανάκτηση June 9, 2019, από Anton Paar Wiki: <https://wiki.anton-paar.com/en/u-tube-technology-in-digital-laboratory-density-meters/>
- Yen, T. F., & Chilingarian, G. V. (2000). *Asphaltenes and Asphalts*. Elsevier.
- Zou, R., & Liu, L. (1994). Chapter 14 Role of Asphaltenes in Petroleum Cracking and Refining. Στο R. Zou, & L. Liu, *Developments in Petroleum Science*. Elsevier. doi:10.1016/S0376-7361(09)70261-4
- Λόης, Ε., Ζαννίκος, Φ., & Καρώνης, Δ. (2013). *Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Όξενκιουν-Πετροπούλου, Μ., & Παππά, Α. (2009). *Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης Εργαστηριακές Ασκήσεις*. Αθήνα: ΕΜΠ.

Παράρτημα 1: Υπολογισμός ανθρακούχου υπολείμματος

Το ποσοστό του ανθρακούχου υπολείμματος στο κάθε δείγμα υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$\%carbon\ residue\ (m/m) = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} * 100$$

Όπου:

m_1 η μάζα του κενού φιαλιδίου (g)

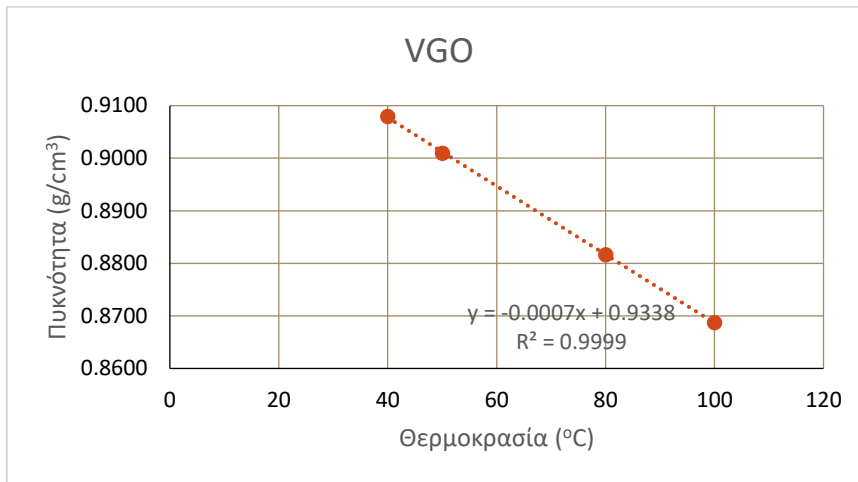
m_2 η μάζα του φιαλιδίου μαζί με την ποσότητα δείγματος (g)

m_3 η μάζα του φιαλιδίου μαζί με το υπόλειμμα (g)

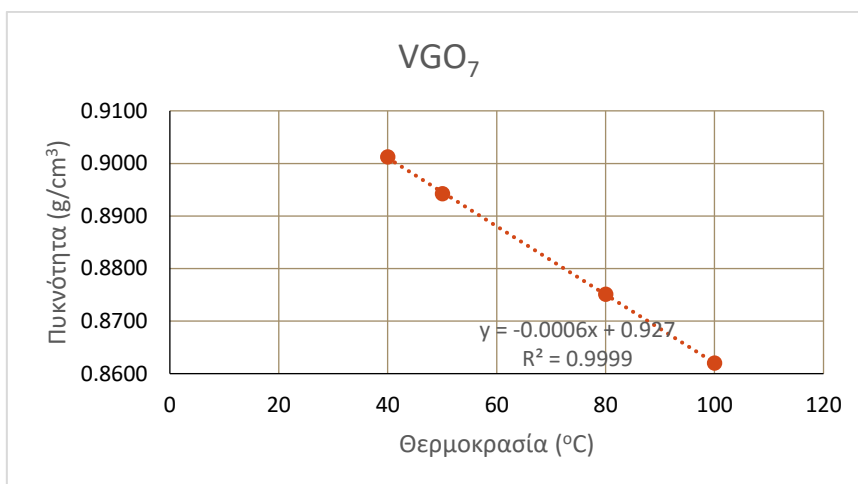
Για να είναι ακριβέστερα τα αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκε και κενό φιαλίδιο το οποίο ζυγίστηκε μετά την αφαίρεση των δειγμάτων από τη συσκευή. Η διαφορά μάζας από την αρχική προστέθηκε στην m_2 ώστε να διορθωθεί το σφάλμα.

Παράρτημα 2: Υπολογισμός πυκνότητας στους 15°C

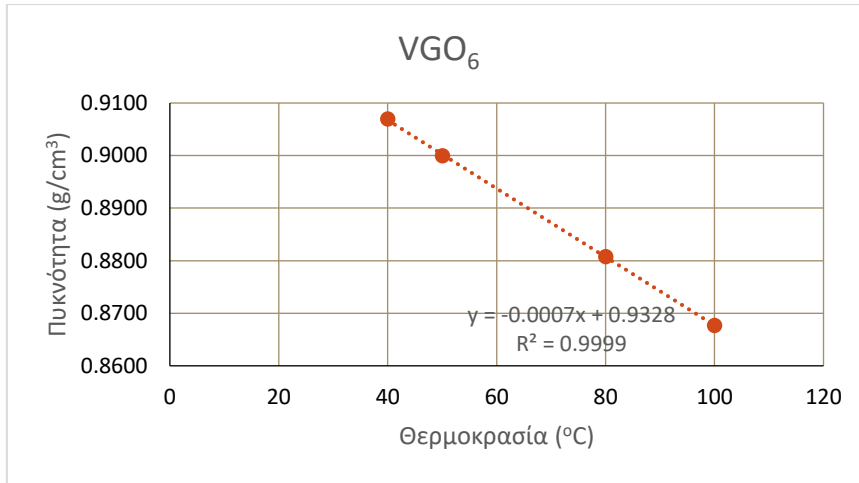
Σηματίστηκαν τα διαγράμματα πυκνότητας-θερμοκρασίας για το κάθε δείγμα, από τα οποία βρέθηκε η εξίσωση της ευθείας για τον υπολογισμό της πυκνότητας στους 15 °C.



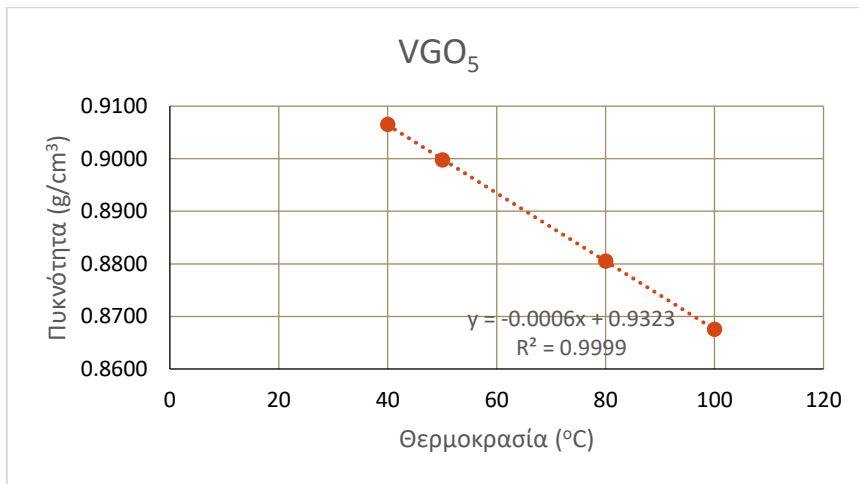
Διάγραμμα 0-1 Σχέση πυκνότητας-θερμοκρασίας για το VGO



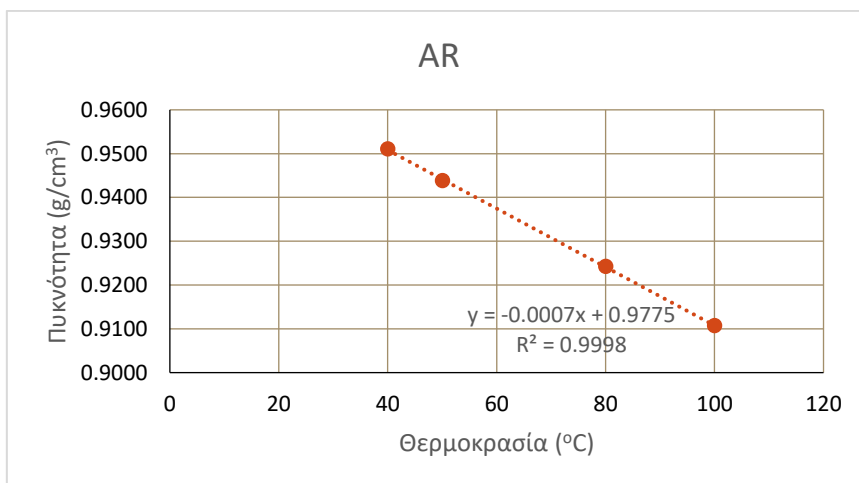
Διάγραμμα 0-2 Σχέση πυκνότητας-θερμοκρασίας για το VGO₇



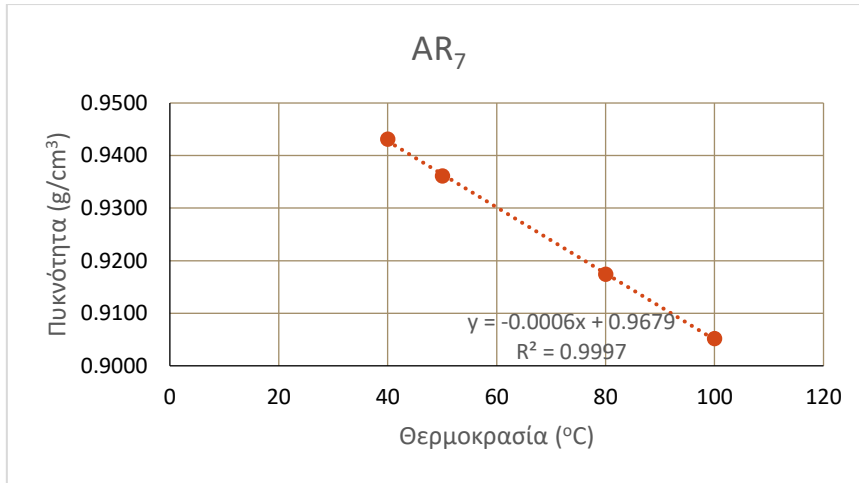
Διάγραμμα 0-3 Σχέση πυκνότητας-θερμοκρασίας για το VGO₆



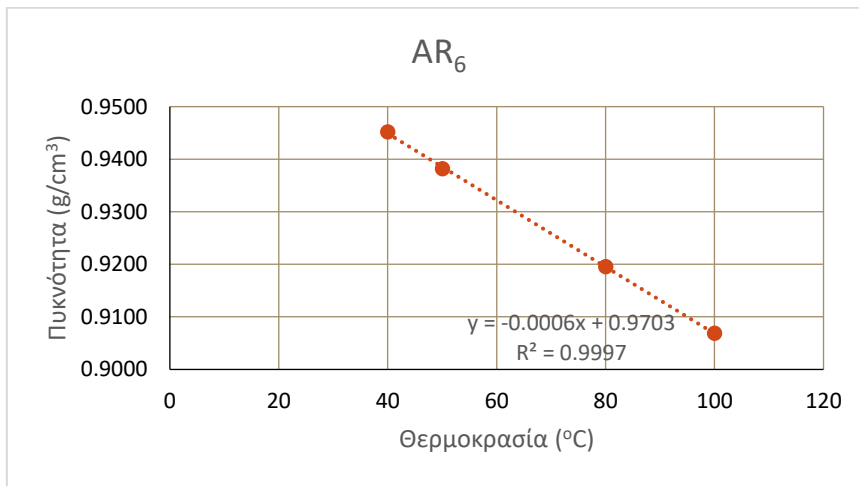
Διάγραμμα 0-4 Σχέση πυκνότητας-θερμοκρασίας για το VGO₅



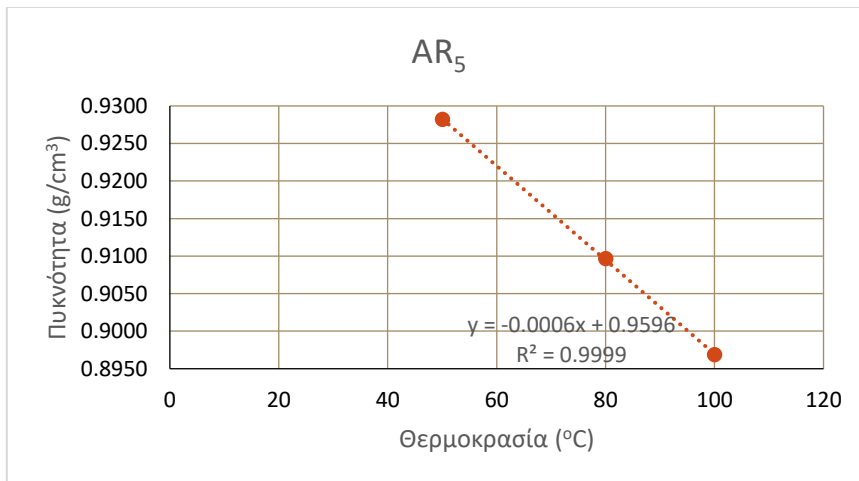
Διάγραμμα 0-5 Σχέση πυκνότητας-θερμοκρασίας για το AR



Διάγραμμα 0-6 Σχέση πυκνότητας-θερμοκρασίας για το AR₇



Διάγραμμα 0-7 Σχέση πυκνότητας-θερμοκρασίας για το AR₆



Διάγραμμα 0-8 Σχέση πυκνότητας-θερμοκρασίας για το AR₅

Παράρτημα 3: Υπολογισμός εναπομείναντος διαλύτη στα απασφαλωμένα δείγματα

Για τους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα για το ιξώδες και τη θερμοκρασία είναι τα παρακάτω:

Πίνακας 0-1 Ιξώδη διαλυτών (Liquids - Kinematic Viscosities, n.d.)

	Θερμοκρασία (°C)	Ιξώδες (cSt)
κ-επτάνιο	37.8	0.511
κ-εξάνιο	37.8	0.401
κ-πεντάνιο	26.7	0.342

Πίνακας 0-2 Πυκνότητα διαλυτών (CAS DataBase List, n.d.)

	Θερμοκρασία (°C)	Πυκνότητα (g/cm ³)
κ-επτάνιο	20	0.684
κ-εξάνιο	25	0.659
κ-πεντάνιο	25	0.626

Για να υπολογισθεί η ποσότητα διαλύτη που έμεινε μετά την ανάκτηση διαλύτη με το Rotanarog χρησιμοποιήθηκε το ιξώδες.

Για το κάθε δείγμα λήφθηκαν μετρήσεις για το ιξώδες στις θερμοκρασίες 100, 80, 50 και 40 °C.

Γνωρίζοντας για το ιξώδες τη σχέση του Walther:

$$\log\log(v + 0.7) = A + B \cdot \log T$$

Όπου:

v το κινηματικό ιξώδες (cSt)

T η θερμοκρασία (K)

A,B σταθερές

Βρέθηκαν οι σταθερές A και B για το κάθε δείγμα μέσω της ευθείας που σχηματίζεται από τα σημεία που έχουν (x,y) το (loglog(v+0.7),logT). Η σταθερά A είναι το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y, ενώ η σταθερά B είναι η κλίση της ευθείας. Μέσω της σχέσης του Walther και γνωρίζοντας πια τις σταθερές A και B υπολογίστηκε η τιμή του ιξώδους στις θερμοκρασίες των 37.8 και 26.7 °C, για τις οποίες ήταν γνωστά τα κινηματικά ιξώδη των διαλυτών.

Στη συνέχεια, από τη σχέση για το ιξώδες ενός μείγματος:

$$x \cdot \log\log(v_A + 0.7) + (1 - x) \cdot \log\log(v_B + 0.7) = \log\log(v_M + 0.7)$$

Όπου:

v_A το κινηματικό ιξώδες του συστατικού A (cSt)

v_B το κινηματικό ιξώδες του συστατικού B (cSt)

v_M το κινηματικό ιξώδες του μείγματος (cSt)

x το κατ' όγκον ποσοστό του συστατικού A στο μείγμα

υπολογίστηκε η ποσότητα % κατ' όγκο του διαλύτη στο μείγμα.

Πίνακας 0-3 Ποσοστό του διαλύτη στο μείγμα

x_7	2.167%
x_6	0.552%
x_5	0.465%

Έπειτα, αφού βρέθηκε το ιξώδες του μείγματος στην κατάλληλη θερμοκρασία, από την ίδια σχέση, γνωρίζοντας το x βρέθηκε το κινηματικό ιξώδες του πετρελαίου και με τη σχέση του Walther υπολογίστηκε στους 50°C.

Η πυκνότητα των μειγμάτων υπολογίζεται ως εξής:

$$\rho_M = x \cdot \rho_A + (1 - x) \cdot \rho_B$$

Όπου:

ρ_A η πυκνότητα του συστατικού A (g/cm³)

ρ_B η πυκνότητα του συστατικού B (g/cm³)

ρ_M η πυκνότητα του μείγματος (g/cm³)

x το κατ' όγκον ποσοστό του συστατικού A στο μείγμα

Επομένως γνωρίζοντας το ποσοστό του διαλύτη από πριν, αλλά και την πυκνότητα του μείγματος και του διαλύτη, μπορεί να βρεθεί η πυκνότητα του πετρελαίου. Αυτό έγινε για κάθε θερμοκρασία και με τον τρόπο του παραρτήματος 2 βρέθηκαν εκ νέου οι πυκνότητες στους 15°C.