



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διεργασιών
Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

Προσδιορισμός Ασφατενίων σε Υπολείμματα Διεργασιών
Επεξεργασίας Πετρελαίου

Αλεξόπουλος Χρήστος
Επιβλέπων καθηγητής: Δρ. Καρώνης Δημήτριος

Ιούνιος 2023

Για την διεξαγωγή της διπλωματικής μου εργασίας ευχαριστώ τον καθηγητή κ. Δρ. Καρώνη Δ. για την συμβολή του και την αμέριστη συμπαράστασή του. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Δρ. Ζαννίκου Υ., την κ. Δρ. Κομιώτου Μ. και τον κ. Σωτηρόπουλο Ν. που με βοήθησαν σε ό,τι χρειάστηκα εντός του εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Δρ. Κορδάτο Κ. και την κ. Δρ. Ντζιούνη Α. που με βοήθησαν στην ανάλυση των ασφατενίων με φασματομετρία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier.

Ευχαριστώ θερμά την οικογένειά μου για την συμπαράστασή της στην προσπάθειά μου να πετύχω τους στόχους μου.

Αλεξόπουλος Χρήστος

Περίληψη

Ένα από τα συστατικά του αργού πετρελαίου είναι τα ασφαλτένια. Τα ασφαλτένια ορίζονται ως το κλάσμα του αργού πετρελαίου που είναι κανονικά διαλυτό σε αρωματικούς διαλύτες και αδιάλυτο σε ελαφριούς παραφινικούς διαλύτες. Τα μόρια των ασφαλτενίων περιβάλλονται από αλειφατικές και ετεροατομικές αλυσίδες (N, O, S) και μέταλλα (Fe, Ni, V). Η παρουσία ασφαλτενίων καθιστά δύσκολη την καύση του καυσίμου και προκαλεί πτώση της δραστηριότητας των καταλυτών υδρογονοκατεργασίας εξαιτίας των μετάλλων και της συσώρευσης κωκ. Κατά την ιξωδόλυση και την καταλυτική υδρογονοπυρόλυση η παρουσία των ασφαλτενίων προκαλεί τους σχηματισμούς ιλύος και ιζήματος. Τα ασφαλτένια αποφράζουν σωλήνες και εναποτίθενται σε βαλβίδες ασφαλείας εμποδίζοντας τη λειτουργία τους και αποσταθεροποιούν τα μείγματα καυσίμων στη ναυτιλία. Επομένως είναι επιθυμητή η απομάκρυνση των ασφαλτενίων. Η απασφάλτωση με διαλύτη απομακρύνει από το πετρέλαιο συστατικά πλούσια σε άνθρακα, ρητίνες και ασφαλτένια, έτσι το απασφαλτωμένο πετρέλαιο είναι κατάλληλο για περαιτέρω επεξεργασία.

Στόχος της διπλωματικής εργασίας είναι ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε ασφαλτένια βαρέων κλασμάτων του πετρελαίου και η μελέτη της επίδρασης των ασφαλτενίων στις ιδιότητες αυτών των κλασμάτων. Εφαρμόζεται η πρότυπη μέθοδος ASTM D6560 όπου διαχωρίζονται τα ασφαλτένια από τα κλάσματα πετρελαίου και παραλαμβάνεται το απασφαλτωμένο κλάσμα πετρελαίου.

Τα δείγματα κλασμάτων πετρελαίου που υποβάλλονται σε επεξεργασία και αναλύσεις είναι υπόλειμμα ατμοσφαιρικής απόσταξης, vacuum gasoil, υπόλειμμα απόσταξης υπό κενό, cracked heavy fuel oil (μαζούτ) και υπόλειμμα καταλυτικής πυρόλυσης (FCC Slurry oil). Τόσο τα αρχικά δείγματα πετρελαίου όσο και τα απασφαλτωμένα, υποβάλλονται σε μέτρηση πυκνότητας και ιξώδους. Με φασματομετρία ακτίνων X και φασματομετρία ατομικής απορρόφησης προσδιορίζονται οι περιεκτικότητες των κλασμάτων πετρελαίου σε θείο και μέταλλα. Τέλος με φασματομετρία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT – IR) ταυτοποιούνται οι δραστικές ομάδες τόσο στα δείγματα, πριν και μετά την απασφάλτωση, όσο και στα ασφαλτένια που συλλέχθηκαν από το κάθε δείγμα.

Από τα δείγματα που μελετώνται, το υπόλειμμα κενού αποδεικνύεται ότι έχει την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ασφαλτένια, το vacuum gasoil δεν περιέχει σχεδόν καθόλου ασφαλτένια και το FCC Slurry oil περιέχει και ουσίες αδιάλυτες στο τολουόλιο. Η απασφάλτωση βελτιώνει σημαντικά τις φυσικές ιδιότητες των κλασμάτων μειώνοντας το ιξώδες τους και την πυκνότητά τους. Η ποσοστιαία μείωση του ιξώδους είναι μικρότερη όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Τα διαγράμματα και οι εξισώσεις του Walther δίνουν τη δυνατότητα προσδιορισμού του ιξώδους σε οποιαδήποτε θερμοκρασία. Η ανάλυση των δειγμάτων πριν και μετά την απασφάλτωση με φθορισμό ακτίνων X και φασματομετρία ατομικής απορρόφησης δείχνει ότι το υπόλειμμα κενού έχει την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε θείο και μέταλλα αφού είναι το πιο βαρύ κλάσμα που μελετήθηκε. Κατά την απασφάλτωση απομακρύνεται σημαντική ποσότητα θείου και μετάλλων. Οι περιεκτικότητες των κλασμάτων σε βανάδιο και νικέλιο μειώνονται αρκετά περισσότερο σε σχέση με το θείο, γιατί κυρίως αυτά τα μέταλλα βρίσκονται στα ασφαλτένια. Παράλληλα, η απασφάλτωση μειώνει και την περιεκτικότητα σε νάτριο. Τα κλάσματα, πριν και μετά την απασφάλτωση, που μελετήθηκαν έχουν παραπλήσια διαγράμματα IR. Τα προβλήματα λόγω της παρουσίας ασφαλτενίων που αφορούν τις αποθέσεις σε εναλλάκτες θερμότητας, τη δηλητηρίαση των καταλυτών υδρογονοκατεργασίας και τη συμβατότητα συστατικών ανάμιξης για την παραγωγή μαζούτ μπορούν να περιοριστούν με την απασφάλτωση.

Λέξεις κλειδιά

Ασφαλτένια, απασφάλτωση, ASTM D 6560, εκχύλιση, F-AAS, FT-IR, XFR, βαριά κλάσματα πετρελαίου, επτάνιο, τολουόλιο.

Abstract

Asphaltenes are among the components of crude oil. They are defined as the fraction of crude oil that is soluble in aromatic solvents and insoluble in light paraffinic solvents. Asphaltene molecules contain aliphatic and heteroatomic chains (N, O, S) and metals (Fe, Ni, V). Their presence makes the combustion of the fuel difficult and causes a reduction in the activity of hydrotreating catalysts due to metals and coke. During visbreaking and catalytic hydrocracking, the presence of asphaltenes causes the formation of sludge and sediment. Asphaltenes clog pipes and deposit in safety valves preventing their operation. Also, they destabilise residual marine fuel oils. Therefore, the removal of asphaltenes would be desirable. Solvent deasphalting process removes carbon-rich components, resins and asphaltenes from the oil, and as a result the deasphalted oil becomes suitable for further processing.

The aim of the thesis is the determination of the asphaltene content in heavy oil fractions and the study of their effect on the properties of these fractions. The ASTM D6560 standard method is implemented based on which the asphaltenes are removed from the oil fractions and the deasphalted oil fraction is obtained.

The oil fraction samples that are being processed and analysed are atmospheric residue, vacuum gasoil, vacuum residue, cracked heavy fuel oil and FCC Slurry oil. The density and viscosity are measured in both the original oil samples and the deasphalted ones. X-ray fluorescence and atomic absorption spectrometry determine the sulfur and metal contents of the oil fractions. Furthermore, with Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) the active groups are identified in the samples, before and after deasphalting, as well as in the asphaltenes that are collected from each sample.

In conclusion, the vacuum residue is found having the highest content of asphaltenes, the vacuum gasoil contains almost no asphaltenes and the FCC Slurry oil contains substances insoluble in toluene. Deasphalting process significantly improves the physical properties of the fractions by reducing their viscosity and density. The percentage of viscosity decrease is lower as the temperature increases. Walther's charts and equations enable viscosity to be determined at any temperature. The analysis of the samples before and after deasphalting by X-ray fluorescence and atomic absorption spectrometry shows that the vacuum residue has the highest content of sulfur and metals since it is the heaviest fraction studied. During deasphalting, a significant amount of sulfur and metals is removed. The vanadium and nickel contents of the fractions decrease much more than sulfur content because these metals are mainly found in the asphaltenes. Additionally, deasphalting also reduces the sodium content. The samples, before and after deasphalting, have got almost identical IR charts. The problems due to the presence of asphaltenes such as deposition in heat exchangers, poisoning of hydrotreating catalysts and instability of marine fuel oils can be reduced by deasphalting.

Keywords

Asphaltenes, deasphalting process, ASTM D6560, extraction, F-AAS, FT-IR, XFR, heavy petroleum fractions, heptane, toluene.

Περιεχόμενα

1. Θεωρητικό μέρος	1
1.1. Ορισμός ασφατενίων	1
1.2. Χημική σύνθεση και δομή των ασφατενίων.....	1
1.3. Τα ασφατενία σε διαλύτες.....	4
1.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την κατακρήμνιση ασφατενίων.....	7
1.5. Προβλήματα εξαιτίας της παρουσίας των ασφατενίων	9
1.6. Απασφάλτωση	12
1.7. Δείγματα προς επεξεργασία (απασφάλτωση).....	14
1.7.1. Atmospheric Residue (AR)	14
1.7.2. Vacuum Gas Oil (VGO).....	15
1.7.3. Vacuum Residue (VR).....	15
1.7.4. Cracked Heavy Fuel Oil (Μαζούτ)	15
1.7.5. FCC Slurry Oil	17
2. Πειραματικό μέρος	19
2.1. Προσδιορισμός ποσοστού ασφατενίων και απομάκρυνση τους από τα εξεταζόμενα δείγματα.....	20
2.2. Ανάκτηση διαλυτών και απασφαλωμένων δειγμάτων.....	28
2.3. Μέτρηση ιξώδους και πυκνότητας.....	31
2.4. Προσδιορισμός θείου και μετάλλων.....	34
2.4.1. Ανάλυση με φθορισμό ακτίνων Χ (XRF)	34
2.4.2. Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS)	36
2.5. Φασματομετρία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT – IR).....	38
2.5.1. Ανάλυση υγρών δειγμάτων πριν και μετά την απασφάλτωση	40
2.5.2. Ανάλυση των ασφατενίων	41
3. Αποτελέσματα και υπολογισμοί	43
3.1. Προσδιορισμός ποσοστού ασφατενίων και απομάκρυνση τους από τα εξεταζόμενα δείγματα.....	43
3.2. Ανάκτηση διαλύτη και απασφαλωμένων δειγμάτων	48
3.3. Μέτρηση ιξώδους και πυκνότητας.....	54
3.4. Προσδιορισμός θείου και μετάλλων.....	62
3.4.1. Ανάλυση με φθορισμό ακτίνων Χ (XRF)	62
3.4.2. Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS)	63
3.5. Φασματομετρία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT – IR).....	64
3.5.1. Ανάλυση υγρών δειγμάτων πριν και μετά την απασφάλτωση.....	64
3.5.2. Ανάλυση των ασφατενίων	68

4. Συμπεράσματα και σχολιασμός αποτελεσμάτων.....	72
5. Βιβλιογραφία.....	75

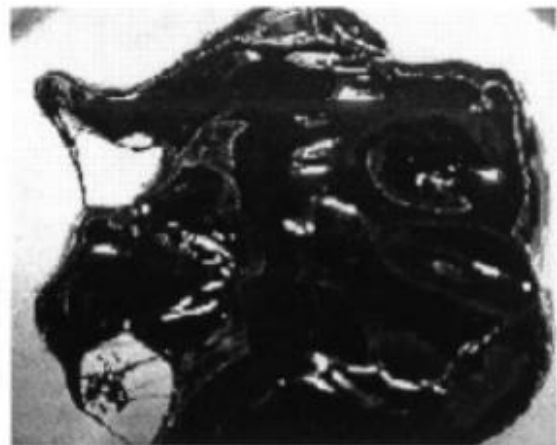
1. Θεωρητικό μέρος

1.1. Ορισμός ασφαλτενίων

Το αργό πετρέλαιο σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος έχει τρία κύρια συστατικά: έλαια (κορεσμένους και αρωματικούς υδρογονάνθρακες), ρητίνες και ασφαλτένια [1]. Τα ασφαλτένια είναι τα πιο πολικά, βαριά [1-3] και πολύπλοκα συστατικά του αργού πετρελαίου με συνέπεια να σχετίζονται με βιομηχανικά προβλήματα σε όλα τα στάδια της παραγωγής, μεταφοράς και διύλισης πετρελαίου [2]. Τα ασφαλτένια ορίζονται ως το κλάσμα του αργού πετρελαίου που είναι κανονικά διαλυτό σε αρωματικούς διαλύτες όπως το τολουόλιο και το βενζόλιο, και αδιάλυτο σε ελαφριές παραφίνες όπως το κ-επτάνιο και το κ-πεντάνιο [1-4]. Τέτοια χαρακτηριστικά διαλυτότητας οφείλονται στην ιδιαίτερα πολύπλοκη δομή των μορίων των ασφαλτενίων [5]. Τα ασφαλτένια [1,3] χαρακτηρίζονται από μια ευρεία κατανομή τύπων μορίων, χημικές δομές και ιδιότητες. Το μοριακό βάρος [1,2] των μεμονωμένων μορίων ποικίλλει από 500 έως 1000 Da, έχουν πυκνότητα μεταξύ 1,1 και 1,20 g/mL και παράμετρο διαλυτότητας μεταξύ 19 και 24 MPa^{0.5} σε συνθήκες περιβάλλοντος.



Asphaltenes



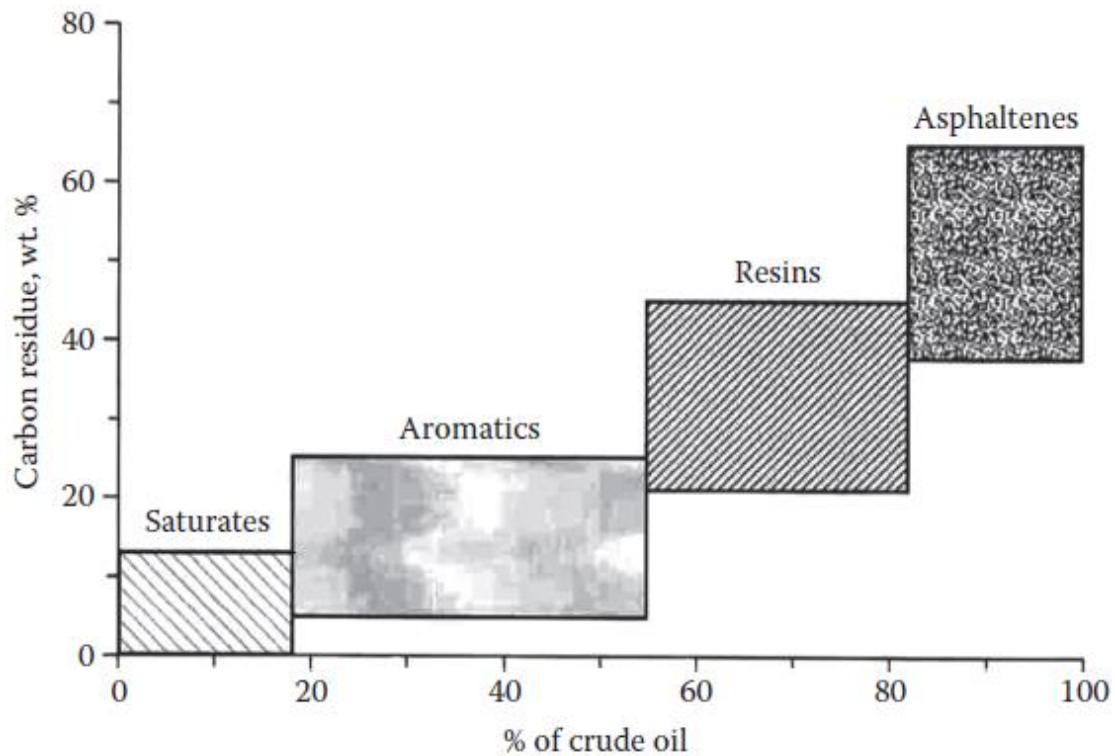
Resins

Εικόνα 1. Ασφαλτένια και ρητίνες διαχωρισμένες από ακατέργαστο πετρέλαιο

1.2. Χημική σύνθεση και δομή των ασφαλτενίων

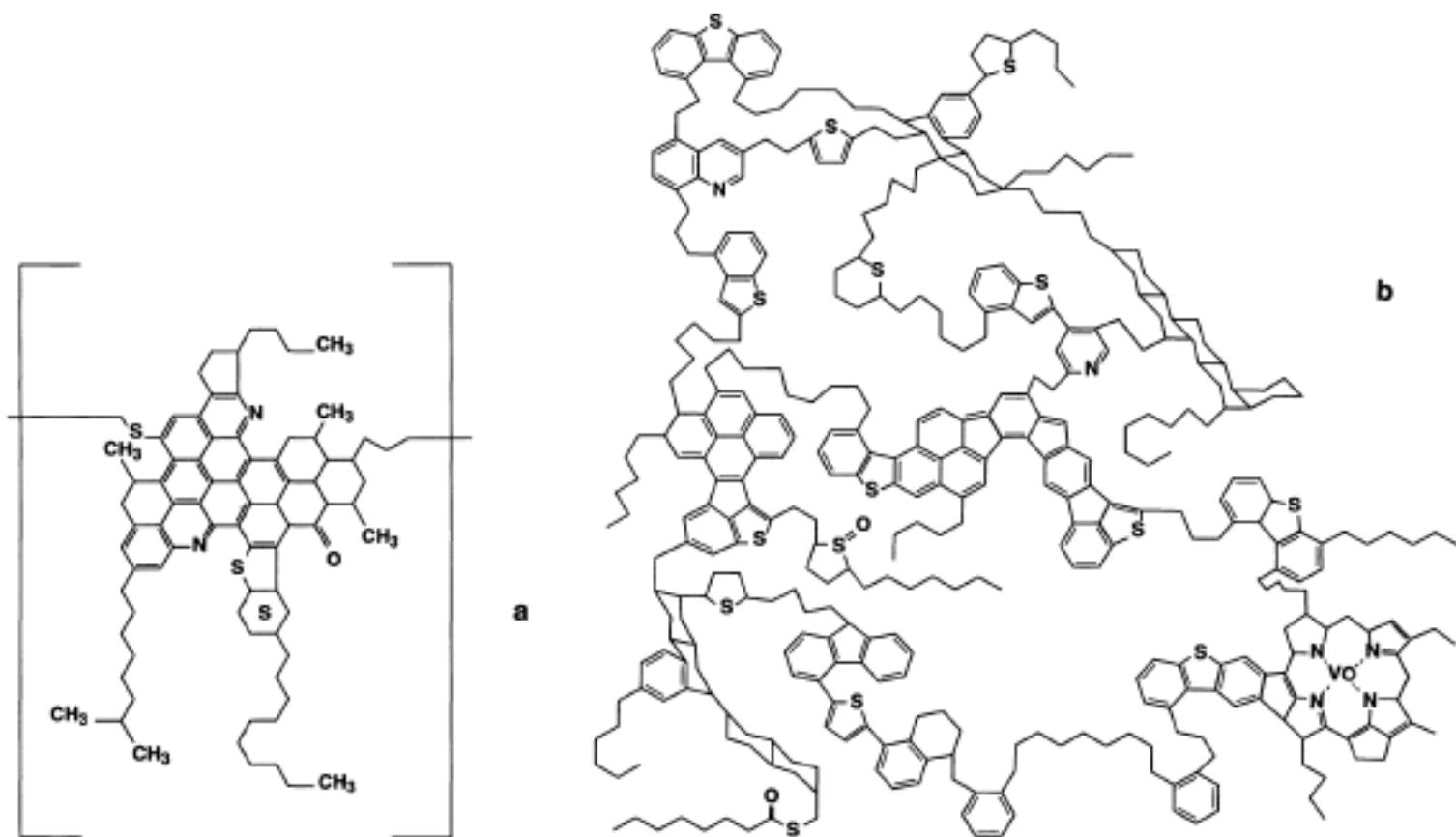
Η αναλογία των διαφορετικών κλασμάτων (κορεσμένα, αρωματικά, ρητίνες) και των ασφαλτενίων [6,7] ποικίλλει στο εκάστοτε αργό πετρέλαιο με βάση τον τόπο εξόρυξής του. Τα πολύπλοκα μόρια των ασφαλτενίων έχουν μελετηθεί αρκετά χρησιμοποιώντας αναλυτικές και φασματοσκοπικές μεθόδους μετά την απομόνωσή τους από το αργό πετρέλαιο ή από διαφορετικούς τύπους βαρέων κλασμάτων που προέρχονται από διεργασίες διύλισης. Η στοιχειακή ανάλυση δείχνει μια κυρίαρχη ποσότητα άνθρακα και υδρογόνου, μαζί με ετεροάτομα όπως θείο, οξυγόνο, άζωτο, νικέλιο και βανάδιο, η αναλογία των οποίων μπορεί να ποικίλλουν σημαντικά για κλάσματα ασφαλτενίων που έχουν διαφορετικές πηγές. Η αναλογία των κύριων μετάλλων (νικέλιο και βανάδιο), που απασχολούν την παρούσα εργασία, δεν υπερβαίνει γενικά τις μερικές εκατοντάδες ppm. Ο μαγνητικός πυρηνικός συντονισμός άνθρακα παρέχει πληροφορίες για τους διαφορετικούς τύπους μορίων άνθρακα (π.χ. αρωματικά ή παραφινικά) που περιέχονται, οι οποίες είναι χρήσιμες για τον προσδιορισμό της αρωματικότητας. Ομοίως, διαφορετικοί τύποι υδρογόνου μπορούν να παρατηρηθούν με μαγνητικό πυρηνικό συντονισμό πρωτονίων.

Διακρίνει κανείς έτσι τα αρωματικά, τα ναφθενικά, τα μεθυλениκά, τα α-υποκατεστημένα δίπλα στα αρωματικά και τα τερματικά μεθυλικά υδρογόνα.



Διάγραμμα 1. Υποκλασμάτωση των διάφορων κλασμάτων αργού πετρελαίου με διαφορετικά υπολείμματα άνθρακα [8].

Η καταλυτική οξείδωση με ρουθίνιο [7] έχει χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των διαφορετικών δομικών μονάδων των ασφαλτενίων. Έχει παρατηρηθεί ότι η έκταση της αρωματικής συμπύκνωσης είναι χαμηλή και ότι οι εξαιρετικά περικυκλικές αρωματικές δομές υπάρχουν σε πολύ μικρές ποσότητες. Η διαδικασία της πυρόλυσης παρέχει δεδομένα για το μήκος και την ποσότητα των αλειφατικών/ναφθενικών αλυσίδων, οι περιοχές των οποίων έχουν μεγάλη έκταση. Μετά τον προσδιορισμό της δομής άνθρακα-υδρογόνου έχουν διεξαχθεί πολλές εργασίες για τη διερεύνηση της θέσης των ετεροατόμων και του ρόλου τους στον επηρεασμό της πολικότητας, του οξεοβασικού χαρακτήρα και συνεπώς του ορισμού των ιδιοτήτων διαλυτότητας των ασφαλτενίων. Επίσης, η υπέρυθρη φασματοσκοπία έχει παράσχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τις χημικές ενώσεις που υπάρχουν στα ασφαλτένια ή σε άλλα προϊόντα πετρελαίου. Έχουν αναγνωριστεί καρβοξυλικές, φαινολικές, κετονικές και εστερικές ενώσεις. Φασματοσκοπίες μάζας και EXAFS/XANES έχουν δείξει ότι το μεγαλύτερο μέρος του αζώτου βρίσκεται σε ετεροκυκλικά είδη (π.χ. πυρρόλη, καρβαζόλη ή πυριδίνη), ενώ η εύκολη απομάκρυνση του οξυγόνου κατά τη διάρκεια πειραμάτων πυρόλυσης οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το οξυγόνο δεν περιλαμβάνεται πλήρως στα κυκλικά μόρια. Αντίθετα, το θείο περιλαμβάνεται σε δομές που μοιάζουν με θειοφάνιο όπως τα βενζοθειοφάνια, διβενζοθειοφάνια ή ακόμη περισσότερα συμπυκνωμένα μόρια.

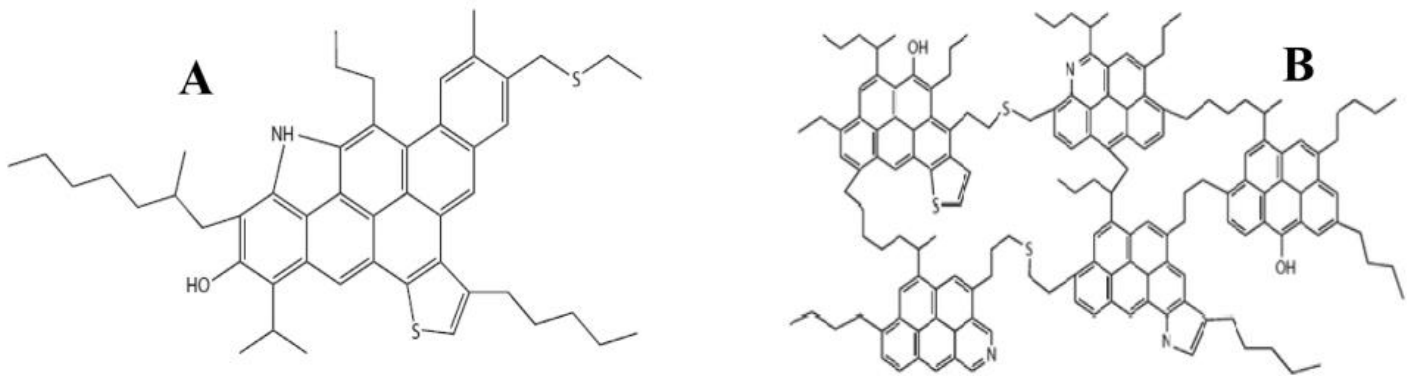


Σχήμα 1. Απεικόνιση μέσης δομής για δύο διαφορετικά ασφαλτένια - (α) αργό πετρέλαιο της Βενεζουέλας (β) ασφαλτένιο Athabasca [7]

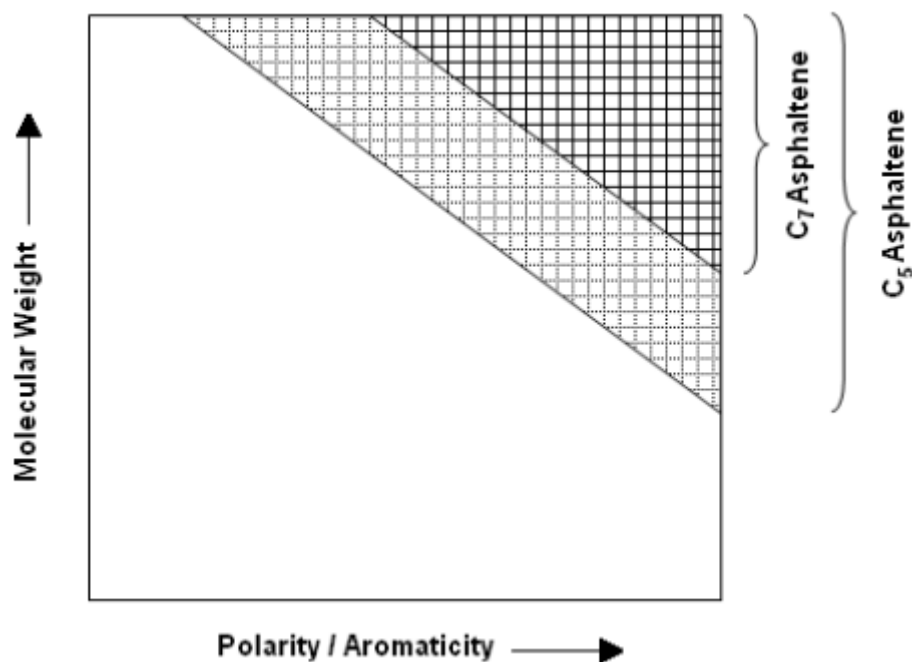
Η χημική σύνθεση του αργού πετρελαίου [6] παίζει σημαντικό ρόλο στην αξιολόγηση της σταθερότητας. Τα ασφαλτένια ενός σταθερού αργού πετρελαίου χαρακτηρίζονται από χαμηλή αρωματικότητα (χαμηλή συμπύκνωση αρωματικών δακτυλίων) και υψηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο. Ωστόσο, στο ασταθές αργό πετρέλαιο τα ασφαλτένια χαρακτηρίζονται από χαμηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο και υψηλή αρωματικότητα. Στα ασφαλτένια [9] υπάρχει αλληλεπίδραση δεσμού υδρογόνου, αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου και λειτουργία μεταφοράς φορτίου. Οι αλληλεπιδράσεις που προκαλούνται από την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων ασφαλτενίου οδηγούν σε συσσωμάτωση και η συσσωμάτωση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την καθίζηση ασφαλτενίων.

Η χημική δομή των ασφαλτενίων είναι δύσκολο να εξακριβωθεί λόγω της πολύπλοκης φύσης τους [1]. Ως επί το πλείστον, τα ασφαλτένια αναφέρονται ως μόρια που αποτελούνται από έναν συζευγμένο πυρήνα άνθρακα, με ετεροάτομα, με πλευρικές αλυσίδες προσκολλημένες απευθείας σε αυτούς τους πυρήνες. Εάν υπάρχει μόνο ένας πυρήνας ανά μόριο ασφαλτενίου, κάποιος τον ονομάζει «νησί» (ή, επίσης, «ήπειρος»), αλλά εάν υπάρχουν δύο ή περισσότεροι συζευγμένοι πυρήνες που συνδέονται μεταξύ τους με αλειφατικές αλυσίδες, ονομάζονται «αρχιπέλαγος» [6,10,11]. Στα μοντέλα [1] του «αρχιπελάγους» πολλά αρωματικά τμήματα γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω αλειφατικών αλυσίδων. Στα μοντέλα «νησιών» υπάρχει κυρίως ένα σύστημα δακτυλίου συντηγμένου πολυκυκλοαρωματικού υδρογονάνθρακα (PAH) ανά μόριο ασφαλτενίου με διακλαδώσεις αλειφατικών. Νέες μελέτες κατακερματισμού με φασματομετρία μάζας εκρόφησης με λείζερ δύο σταδίων (L2MS) και FTICR-MS επιβεβαιώνουν τον ισχυρισμό ότι ο κυρίαρχος δομικός

χαρακτήρας των ασφαλτενίων μοιάζει με «νησί». Αυτά τα αποτελέσματα συμφωνούν με άλλες μεθόδους όπως η TRFD, οι υπέρηχοι υψηλής Q και η NMR.



Σχήμα 2. Δομές ενός προτεινόμενου μορίου ασφαλτενίου. A: ηπειρωτικό και B: αρχιπέλαγος [6]



Διάγραμμα 2. Αναπαράσταση κ-αλκανικών ασφαλτενίων με χρήση μοριακού βάρους και πολικότητας/αρωματικότητας [1]

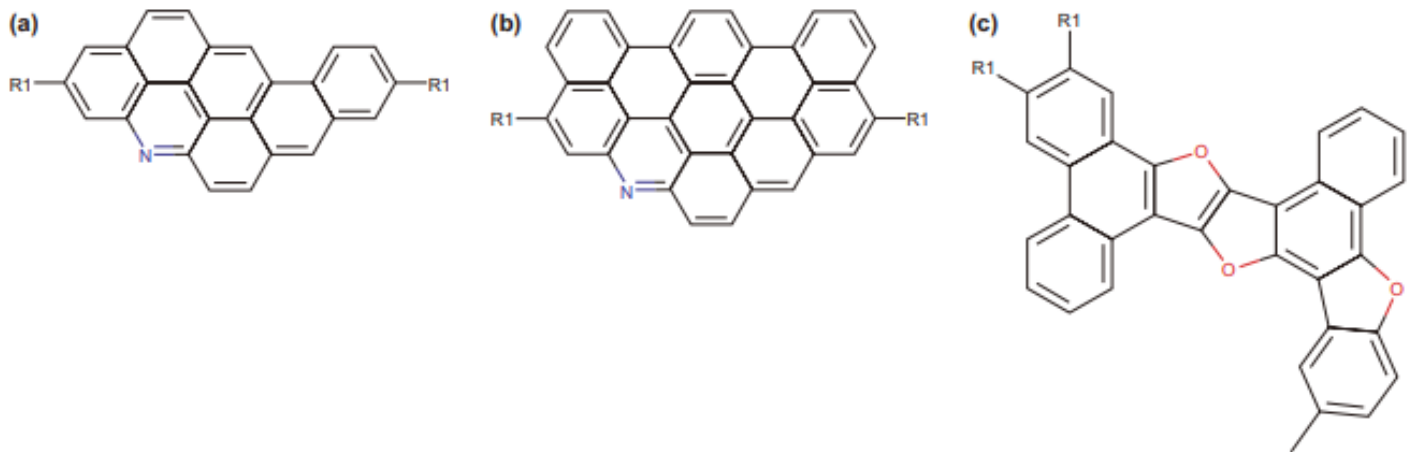
1.3. Τα ασφαλτένια σε διαλύτες

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τα ασφαλτένια [11,12] αποτελούνται από πολυαρωματικούς πυρήνες με αλειφατικές πλευρικές αλυσίδες και δακτυλίους. Αυτές οι ενώσεις συνδέονται και σχηματίζουν μικκυλιακά συσσωματώματα. Πολικά μόρια ρητίνης του αργού πετρελαίου προσροφώνται στον πυρήνα των μικκυλίων αυτών και σταθεροποιούν αυτά τα μικκύλια ασφαλτενίων, τεντώνοντας την αλειφατική τους ομάδα προς τα έξω για να σχηματίσουν ένα στρώμα γύρω από τα ασφαλτένια. Όσο τα ασφαλτένια διατηρούνται σταθερά στα μικκύλια, δεν υπάρχει καθίζηση. Όταν προστίθεται ένας κανονικός παραφινικός διαλύτης, η ισορροπία μεταξύ των μικκυλίων και της ελαιώδους φάσης διαταράσσεται, προκαλώντας την ανάπτυξη συσσωματωμάτων ασφαλτενίων καθώς και τη συμπίκνωση της εσωτερικής τους δομής σε ένα ευρύ φάσμα (2,5 nm έως 1 μm). Η συμπαγής οργάνωση των

μεγάλων συστάδων επιτρέπει στις βαρυτικές δυνάμεις να προκαλέσουν μια γρήγορη καθίζηση, με αποτέλεσμα έναν ορατό μακροσκοπικό διαχωρισμό φάσεων. Η έναρξη της κατακρήμνισης πραγματοποιείται μετά από την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας του παραφινικού διαλύτη ώστε να επιτευχθεί η συγκέντρωση σημείου έναρξης.

Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη κ-επτανίου, που είναι ένα γνωστό κροκιδωτικό [13] για τα προϊόντα πετρελαίου, προκαλεί μια διαδικασία συσσωμάτωσης μεταξύ των σωματιδίων των ασφατενίων. Οι αλληλεπιδράσεις ασφατενίου/κ-επτανίου [11] είναι επιλεκτικές σε σχέση με το μήκος της πλευρικής αλυσίδας. Μεγαλύτερες πλευρικές αλυσίδες αλληλεπιδρούν περισσότερο με μόρια κ-επτανίου. Με την προσθήκη κ-επτανίου, τα πρώτα νανοσυσσωματώματα που σχηματίζουν συστάδες και καθιζάνουν, πιθανότατα περιέχουν τα περισσότερα ασφατένια με κοντές πλευρικές αλυσίδες. Τα προϊόντα πετρελαίου [13] χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη ενός κατωφλίου κροκιδωσης που αντιστοιχεί στην ελάχιστη αναλογία κ-επτανίου που απαιτείται για την πρόκληση διαχωρισμού φάσης ασφατενίων. Πάνω από αυτό το όριο, η προσθήκη κ-επτανίου αυξάνει την ποσότητα του διαχωρισμένου κλάσματος μέχρι μια ορισμένη αναλογία. Η προσθήκη ενός κροκιδωτικού μειώνει την ικανότητα του διαλύτη σε ασφατένια αυξάνοντας έτσι την ένταση, καθώς και το εύρος των ελκυστικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων των ασφατενίων. Επομένως, μπορεί να συμβεί μια μαζική αναδιοργάνωση των αδρανών από μια ανοιχτή σε μια πυκνή δομή.

Οι εικόνες 2, 3 παρουσιάζουν [11] τα τελικά σπιγμιότυπα για κάθε σύστημα διαλυτών για οκτώ μόρια ασφατενίων που μελετήθηκαν στο παρελθόν. Στο τολουόλιο, τα μόρια που έχουν μεγαλύτερους συζευγμένους πυρήνες τείνουν να σχηματίζουν μεγαλύτερα νανοσυσσωματώματα από τα ισοδύναμά τους με μικρότερους συζευγμένους πυρήνες και τις ίδιες πλευρικές αλυσίδες. Από την άλλη πλευρά, τα μόρια που έχουν τον ίδιο συζευγμένο πυρήνα αλλά διαφορετικές πλευρικές αλυσίδες συμπεριφέρονται διαφορετικά σε σχέση με τη μακροσυσσωμάτωση. Τα μόρια που έχουν μικρότερες πλευρικές αλυσίδες, όπως το AAC, τείνουν να σχηματίζουν νανοσυσσωματώματα πιο συσκευασμένα από τα μόρια που έχουν μεγαλύτερες πλευρικές αλυσίδες, όπως το AAF. Το ίδιο ισχύει και για τα άλλα ζεύγη: ADC/ADF, AAH/AAI και ADH/ADI. Αυτές οι παρατηρήσεις ισχύουν επίσης για το κ-επτάνιο, παρόλο που σε αυτήν την κατάσταση το μέγεθος του συζευγμένου πυρήνα φαίνεται να έχει λιγότερο σημαντικό ρόλο. Τα μόρια που έχουν μακριές πλευρικές αλυσίδες σχηματίζουν σαφώς καθορισμένα νανοσυσσωματώματα, πιο διαχωρισμένα από αυτά που σχηματίζονται από μόρια που έχουν μικρότερες πλευρικές αλυσίδες. Αυτό συμβαίνει επίσης όταν η πλευρική αλυσίδα έχει μια πολική ομάδα. Σε γενικές γραμμές, τα νανοσυσσωματώματα είναι λιγότερο αραιά στο κ-επτάνιο από ότι στα διαλύματα τολουολίου, δηλαδή, το τολουόλιο φαίνεται να είναι καλύτερος διαλύτης για τα ασφατένια, παρόλο που η διαλυτότητα στο κ-επτάνιο αυξάνεται με την αύξηση του μήκους της πλευρικής αλυσίδας του ασφατενίου.

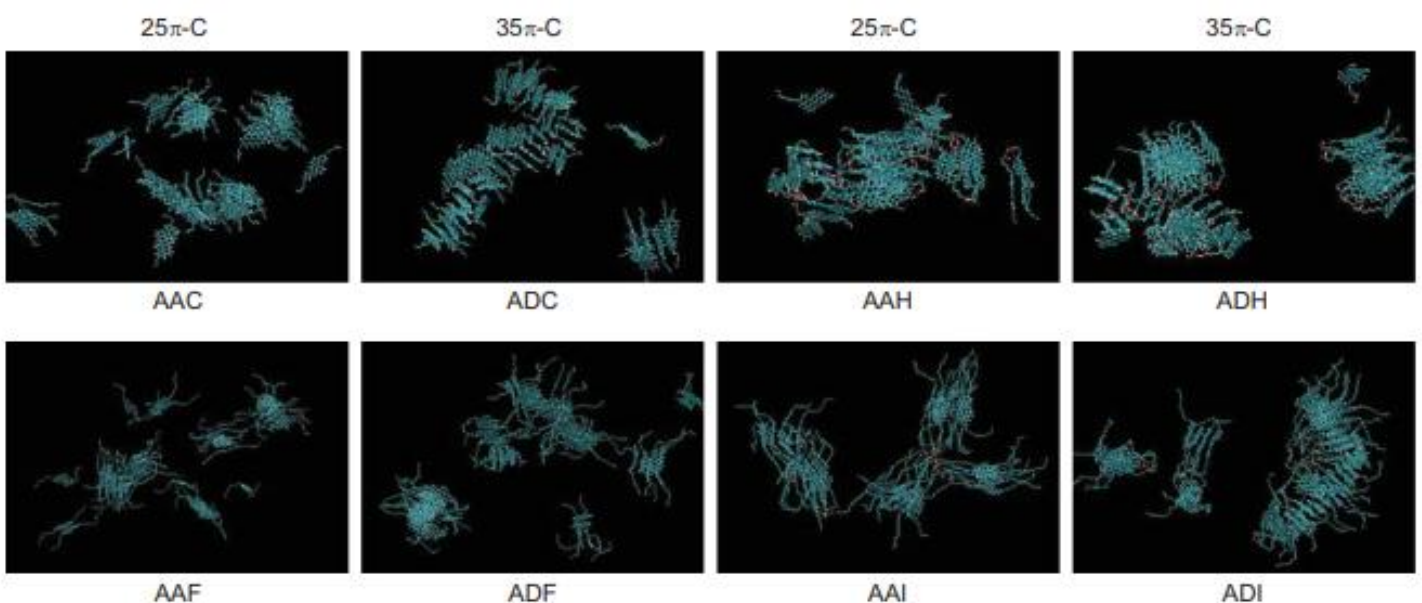


Σχήμα 3. Μοριακή δομή των μορίων που μελετήθηκαν με αυξανόμενο μέγεθος συζευγμένου πυρήνα και μήκος πλευρικής αλυσίδας. α) Αντιπροσωπεύει μόρια του τύπου AAX, που έχουν 25 π-συζευγμένα άτομα άνθρακα, β) μόρια ADX, 35 π-συζευγμένα άτομα άνθρακα. Τέλος, γ) το μόριο τύπου PA3, που έχει 32 π-συζευγμένα άτομα άνθρακα (A13 και A14). Οι αλυσίδες R1 ορίζονται στον Πίνακα 1.

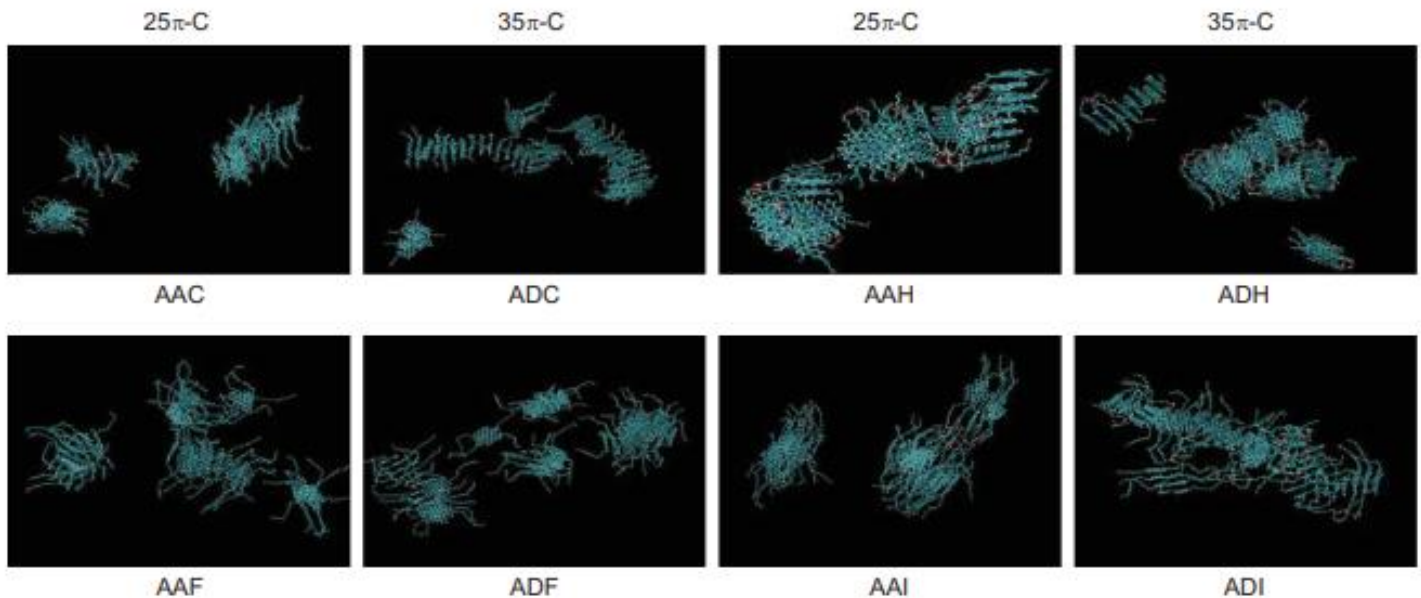
Πίνακας 1. Ορισμός και σύστημα σήμανσης των δέκα μορίων

NC	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ / <i>n</i> -C ₅ H ₁₀ COOH	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ / <i>n</i> -C ₁₅ H ₃₀ COOH
25	AAC	AAF	AAH	AAI
35	ADC	ADF	ADH	ADI
32	A13	A14	–	–

Το NC σημαίνει τον αριθμό των συζευγμένων ατόμων άνθρακα. Τα AAX και ADX δηλώνουν μόρια που έχουν 25 και 35 π-συζευγμένα άτομα άνθρακα, αντίστοιχα. Τα μόρια τύπου PA3 σημειώνονται A13 και A14



Εικόνα 2. Στιγμιότυπα 45 μορίων ασφατενίου μετά από 60 ns προσομοίωσης σε τολουόλιο



Εικόνα 3. Στιγμιότυπα 45 μορίων ασφαλτενίου μετά από 60 ns προσομοίωσης σε κ-επτάνιο.

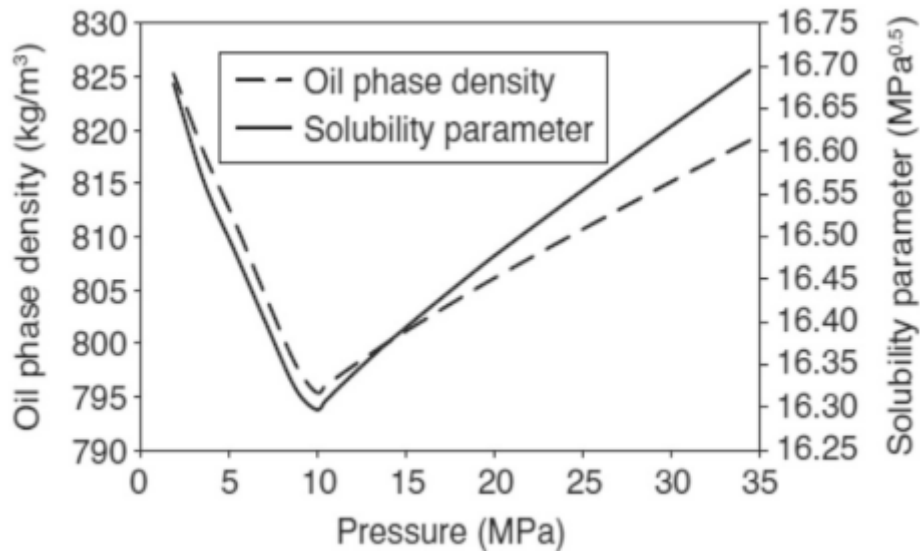
1.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την κατακρήμνιση ασφαλτενίων

Η κατακρήμνιση ασφαλτενίων [1] παρατηρείται συχνά σε ελαφρά αργά πετρέλαια που περιέχουν πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε ασφαλτένια. Αυτό συμβαίνει επειδή τα ελαφριά κλάσματα πετρελαίου περιέχουν μεγάλες ποσότητες ελαφρών αλκανίων στα οποία τα ασφαλτένια έχουν περιορισμένη διαλυτότητα. Τα βαρέα κλάσματα, τα οποία είναι συνήθως πλούσια σε ασφαλτένια, περιέχουν μεγάλες ποσότητες ενδιάμεσων συστατικών που είναι καλοί διαλύτες ασφαλτενίων. Ωστόσο, η διύλιση των βαρέων πετρελαίων σε διεργασίες μετατροπής είναι πολύ δύσκολη επειδή μπορεί να οδηγήσει σε εξανθράκωση, μόλυνση και απενεργοποίηση καταλύτη και κατά την επεξεργασία ή την αναβάθμιση απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες και συνθήκες ελαττωμένης πίεσης (κενό).

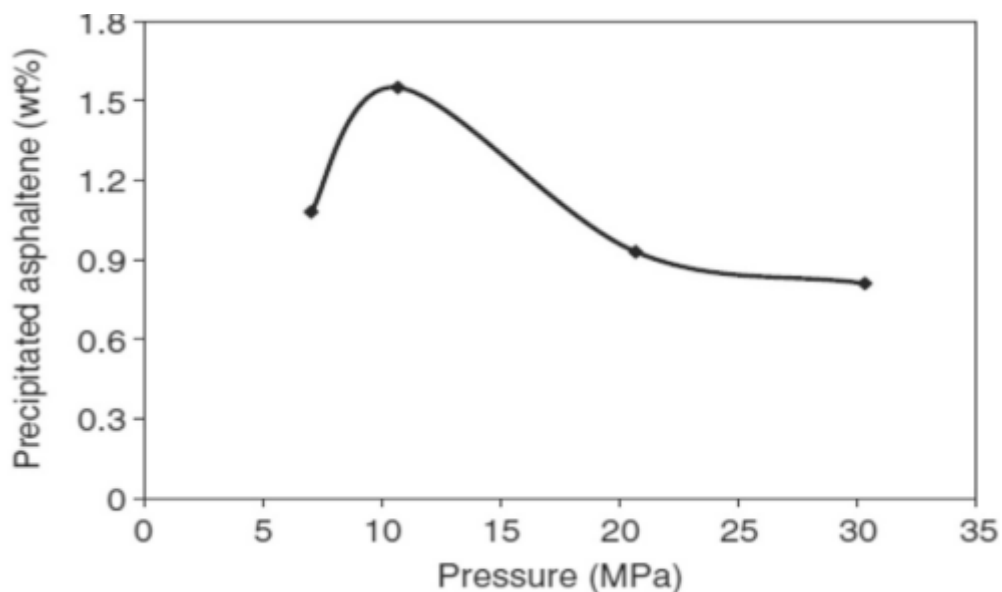
Η καθίζηση των ασφαλτενίων [6] συμβαίνει κατά τη μείωση της πίεσης πάνω από το σημείο φυσαλίδας. Με μείωση της πίεσης, μειώνεται η διαλυτότητά τους και το πετρέλαιο γίνεται ανεπαρκής διαλύτης για τα ασφαλτένια. Κάτω από το σημείο φυσαλίδας, η αλλαγή της χημικής σύνθεσης του πετρελαίου λόγω της απελευθέρωσης αερίου βελτιώνει τη διαλυτότητα των ασφαλτενίων, και ενώ η πίεση συνεχίζει να μειώνεται, το πετρέλαιο γίνεται καλός διαλύτης για τα ασφαλτένια (Διάγραμμα 3). Ο υπολογισμός της παραμέτρου πυκνότητας και διαλυτότητας για ένα αργό πετρέλαιο κατά τη διάρκεια μιας δοκιμής φυσικής εξάντλησης σε θερμοκρασία ταμιευτήρα έδειξε ότι κατά τη μείωση της πίεσης πάνω από το σημείο φυσαλίδας, η παράμετρος πυκνότητας και διαλυτότητας του αργού πετρελαίου μειώνεται και καθιστά τα ασφαλτένια λιγότερο σταθερά με αποτέλεσμα την καθίζησή τους (Διάγραμμα 3). Ωστόσο, η μείωση της πίεσης κάτω από το σημείο φυσαλίδας απελευθερώνει το διαλυμένο αέριο από το αργό πετρέλαιο και αυξάνει την πυκνότητα και την παράμετρο διαλυτότητας. Σε αυτή την περίπτωση τα κατακρημνισμένα ασφαλτένια διαλύονται ξανά στο πετρέλαιο του ταμιευτήρα (Διάγραμμα 4).

Η επίδραση της θερμοκρασίας [6] στη σταθερότητα των ασφαλτενίων μπορεί να είναι πολύπλοκη και διάφοροι παράγοντες είναι δυνατόν να ταυτοποιηθούν. Ο πρώτος παράγοντας είναι η διαλυτότητα των ασφαλτενίων που αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και κατά συνέπεια μια μικρή μάζα ασφαλτενίων καθιζάνει σε υψηλές

θερμοκρασίες. Ο δεύτερος παράγοντας είναι η αλλαγή της σύνθεσης του αργού πετρελαίου λόγω θέρμανσης. Όταν το μείγμα του πετρελαίου θερμαίνεται, ελαφρά κλάσματα, κυρίως τα αλκάνια, διαστέλλονται και μειώνουν την παράμετρο διαλυτότητας του αργού πετρελαίου καθιστώντας τα ασφαλτένια λιγότερο διαλυτά. Για αυτό το λόγο σε υψηλότερες θερμοκρασίες η χαμηλή διαλυτότητα των ασφαλτενίων θα οδηγήσει σε γρήγορη συσσωμάτωση και μικρότερο χρόνο αντίδρασης για ανίχνευση κατακρημνίσεων. Ο τελευταίος παράγοντας είναι ο ρόλος του ιζώδους στον ρυθμό συσσωμάτωσης. Το ιζώδες του πετρελαίου μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Παράλληλα, η διαχυτικότητα των σωματιδίων των ασφαλτενίων αυξάνεται και οδηγεί σε ταχύτερη συσσωμάτωση.



Διάγραμμα 3. Εξέλιξη των παραμέτρων πυκνότητας και διαλυτότητας του αργού πετρελαίου συναρτήσει της πίεσης κατά τη διάρκεια μιας δοκιμής φυσικής εξάντλησης σε θερμοκρασία δεξαμενής



Διάγραμμα 4. Ποσότητα κατακρημνισμένων ασφαλτενίων κατά τη διάρκεια μιας πειραματικής δοκιμής φυσικής εξάντλησης σε θερμοκρασία δεξαμενής

1.5. Προβλήματα εξαιτίας της παρουσίας των ασφατενίων

Τα ασφατενία [14] είναι το πιο αρωματικό κλάσμα βαρέων καυσίμων όπως τα υπολείμματα κενού και τα βαριά μαζούτ, αυξάνοντας έτσι το ιξώδες του καυσίμου. Αυτό απαιτεί την προσθήκη διαλυτών ή την προθέρμανση του καυσίμου για τη βελτίωση των ιδιοτήτων ροής. Η παρουσία ασφατενίων καθιστά δύσκολη την καύση του καυσίμου και παρατηρείται σχηματισμός κενοσφαιρών, δηλαδή κοίλων ανθρακούχων σφαιρών που σχηματίζονται κατά την καύση σταγονιδίων βαρέων καυσίμων. Πειραματική μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης των ασφατενίων στην καύση σταγονιδίων βαρέων μαζούτ έδειξε ότι η προσθήκη ασφατενίων στο καύσιμο είχε ως αποτέλεσμα αυξημένο χρόνο καύσης και καθυστέρηση ανάφλεξης.

Η υδρογονοκατεργασία βαρέος αργού πετρελαίου και υπολειμμάτων απαιτεί καταλύτες [15,16] με ειδικά χαρακτηριστικά λόγω των αυξημένων συγκεντρώσεων θείου, αζώτου και μετάλλων μαζί με υψηλή αναλογία πρόδρομων ουσιών κωκ σε αυτού του είδους τις πρώτες ύλες. Για την επεξεργασία ογκωδών μορίων όπως οι μεταλλοπορφυρίνες και τα ασφατενία, απαιτούνται καταλύτες με επαρκές μέγεθος πόρων. Οι διεργασίες υδρογονοκατεργασίας (HDT) περιλαμβάνουν αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης (HDS), υδρογόνωσης, υδρογονοαπομετάλλωσης (HDM) και αντιδράσεις υδρογονοαπαζώτωσης (HDN) που περιέχουν καταλύτες που βασίζονται σε σουλφίδια μετάλλων. Επιπλέον, απαιτούνται οξέα για την εκτέλεση αντιδράσεων υδρογονοπυρόλυσης και ισομερισμού. Ως εκ τούτου, τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας, η περιεκτικότητα σε μέταλλα και η οξύτητα είναι οι βασικές ιδιότητες για αυτούς τους καταλύτες υδρογονοκατεργασίας.

Η πτώση της δραστηριότητας [15] στην υδρογονοκατεργασία βαρέων πρώτων υλών συνήθως οφείλεται σε δηλητηρίαση και πυροσυσσώματωση ενεργού φάσης και απόφραξη πόρων από μέταλλα και συσσωρευση κωκ. Όλα αυτά τα φαινόμενα συμβαίνουν ταυτόχρονα, αλλά ο ρυθμός και η έκτασή τους συχνά είναι συνάρτηση των ιδιοτήτων της τροφοδοσίας και των συνθηκών υδρογονοκατεργασίας. Τα υπολείμματα και τα βαρέα κλάσματα [17] περιέχουν υψηλή συγκέντρωση ρύπων και αυτοί οι ρύποι έχουν δυσμενή επίδραση στον καταλύτη. Αυτά τα βαριά κλάσματα έχουν υψηλό ποσοστό ασφατενίων. Κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων υδρογονοκατεργασίας σε υψηλή θερμοκρασία, ως επί το πλείστον αυτά τα μόρια ασφατενίων μετατρέπονται σε κωκ. Κατά την ιξωδολύση [18] και την καταλυτική υδρογονοπυρόλυση μπορούν να σχηματιστούν μεγάλες ποσότητες ιλύος και ιζήματος, φαινομενικά λόγω της κροκίδωσης των ασφατενίων κατά την επεξεργασία. Η παραγωγή κωκ και η προσρόφηση ασφατενίων εντός των κλινών καταλυτικής υδρογονοπυρόλυσης μπορεί να μειώσει την ενεργή επιφάνεια του καταλύτη και επομένως την αποτελεσματικότητά του.

Η συσσωρευση κωκ είναι υψηλή στην αρχή της λειτουργίας, και στη συνέχεια επιβραδύνεται και φτάνει σε μια κατάσταση ισορροπίας [15]. Η απενεργοποίηση του καταλύτη από βαρύ παραφινικό ακατέργαστο πετρέλαιο [17] υποδηλώνει ότι μακριές παραφινικές ή ναφθενικές ή αρωματικές υποκατεστημένες παραφινικές αλυσίδες συμμετέχουν στον σχηματισμό κωκ κατά την υδρογονοκατεργασία με πολυμερισμό μηχανισμού ελευθέρων ριζών. Το κωκ που προέρχεται από αυτές τις μακριές παραφινικές ή υποκατεστημένες παραφινικές ενώσεις καλύπτει κυρίως τις ενεργές θέσεις, αλλά δεν καθιζάνει ως στερεό κωκ, σε αντίθεση με το κωκ που σχηματίζεται εξαιτίας της παρουσίας ασφατενίων. Παρατηρήθηκε [15,17] ότι το κωκ και τα μέταλλα συνέβαλαν στην απώλεια δραστηριότητας για αντιδράσεις HDM και η απώλεια δραστηριότητας για αντιδράσεις HDS συμβαίνει μόνο με την εναπόθεση μετάλλων.

Τα βαριά κλάσματα πετρελαίου περιέχουν διάφορες οργανομεταλλικές ενώσεις [19,20] με μέταλλα όπως το βανάδιο, το νικέλιο, ο σίδηρος και το τιτάνιο. Η συνολική περιεκτικότητα σε μέταλλα ενός κλάσματος μπορεί να κυμαίνεται από μερικά ppm έως αρκετές εκατοντάδες ppm. Μεταξύ αυτών των μετάλλων, οι συγκεντρώσεις βαναδίου και νικελίου είναι υψηλές. Η παρουσία ενώσεων βαναδίου και νικελίου είναι ιδιαίτερα ανησυχητική λόγω της δηλητηριώδους επίδρασης τους κατά τις αντιδράσεις υδρογονοκατεργασίας. Αυτά τα δύο μέταλλα κατανέμονται συνήθως μεταξύ δομών πορφυρίνης και μη-πορφυρίνης. Αυτές οι ενώσεις που περιέχουν μέταλλο εναποτίθενται μέσα στον πόρο του καταλύτη όπου εντοπίζονται το ενεργό μολυβδαινίο και ο προαγωγός καταλύτης Co και Ni. Το βανάδιο μπορεί να καταλάβει τις ακραίες θέσεις μιας πλάκας δισουλφιδίου του μολυβδαινίου (MoS_2) όπως ακριβώς μπορεί να κάνει ένας προαγωγός καταλύτης νικελίου ή κοβαλτίου. Ωστόσο, το βανάδιο αντικαθιστά το νικέλιο από τις ακραίες θέσεις στην πλάκα μολυβδαινίου και στη συνέχεια γίνεται πηγή απενεργοποίησης, δεδομένου ότι η προώθηση από το βανάδιο είναι μικρότερη από αυτή του νικελίου.

Το πρόβλημα της εναπόθεσης ασφαλτενίων [6] δεν περιορίζεται μόνο στον ταμιευτήρα. Μπορεί να φτάσει ακόμη και στη στήλη παραγωγής με μερική ή ολική απόφραξη των σωλήνων όπου τα ασφαλτένια σχηματίζουν εναποθέσεις στη σωλήνωση. Τα ασφαλτένια έχουν την τάση να εναποτίθενται και στις βαλβίδες ασφαλείας (DHSV) και κατά συνέπεια να εμποδίζουν τη λειτουργία τους. Τα ασφαλτένια τείνουν να εναποτίθενται στις βαλβίδες της κεφαλής του φρεατίου και των διαχωριστών, γιατί η πίεση είναι χαμηλότερη από την πίεση του σημείου φυσαλίδας. Το κύριο πρόβλημα είναι η ασφάλεια του εξοπλισμού ελέγχου του διαχωριστή, καθώς τα ασφαλτένια μπορούν να βουλώσουν τις συσκευές ασφαλείας και τις βαλβίδες και στη συνέχεια να εμποδίσουν το άνοιγμα και το κλείσιμό τους όταν είναι απαραίτητο.



Εικόνα 4. Ασφαλτένια που φράζουν έναν σωλήνα [1].

Οι τροφοδοσίες αργού πετρελαίου στο διυλιστήριο περιέχουν νερό και ανόργανα άλατα (νάτριο, μαγνήσιο και χλωριούχο ασβέστιο). Ο κύριος παράγοντας που προκαλεί τη διάβρωση [21] στις μονάδες αργού πετρελαίου είναι το υδροχλωρικό οξύ. Ένας τρόπος για να ελεγχθεί η διάβρωση που προκαλείται από το υδροχλωρικό οξύ είναι διαχείριση του χλωρίου στο εισερχόμενο αργό πετρέλαιο. Η διαχείριση του χλωρίου επιτυγχάνεται με καλό χειρισμό των δεξαμενών με αργό πετρέλαιο, αφαλάτωση και εξουδετέρωση με υδατικό υδροξείδιο του νατρίου. Η υδρόλυση των χλωριούχων ασβεστίου και μαγνησίου (MgCl_2 και

CaCl₂) λαμβάνει χώρα όταν το αργό πετρέλαιο θερμαίνεται στους εναλλάκτες προθέρμανσης και στους φούρνους θέρμανσης. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι παρακάτω:

- $\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$ ($T > 120\text{ }^\circ\text{C}$)
- $\text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$ ($T > 205\text{ }^\circ\text{C}$)
- $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{HCl}$ ($T > 480\text{ }^\circ\text{C}$)

Οι θερμοκρασίες στο φούρνο θέρμανσης κυμαίνονται συνήθως από 360 έως 380 °C [21]. Σε αυτό το εύρος θερμοκρασίας, το χλωριούχο νάτριο είναι ως επί το πλείστον σταθερό, αλλά η περισσότερη ποσότητα χλωριούχου μαγνησίου και μεταξύ 20 έως 50% του χλωριούχου ασβεστίου υδρολύεται. Στο ακατέργαστο πετρέλαιο προστίθεται καυστικό νάτριο μετά τον αφαλατωτή, για να αντιδράσει με το χλωριούχο ασβέστιο και μαγνήσιο, σχηματίζοντας το πιο σταθερό χλωριούχο νάτριο. Το καυστικό νάτριο αντιδρά επίσης με οποιοδήποτε παραγόμενο HCl σε μορφή ατμού. Το προϊόν της αντίδρασης, το χλωριούχο νάτριο, είναι πιο σταθερό στις θερμοκρασίες του φούρνου θέρμανσης και συσσωρεύεται στον πυθμένα της στήλης απόσταξης. Ενώ το υδατικό καυστικό νάτριο που εγχέεται στο ρεύμα του ακατέργαστου πετρελαίου μπορεί να είναι εξαιρετικά ωφέλιμο, μπορεί επίσης να είναι επιζήμιο. Τα συμπυκνωμένα καυστικά διαλύματα μπορούν να προκαλέσουν γενική διάβρωση του εξοπλισμού από χάλυβα σε αυτές τις θερμοκρασίες. Εάν αφεθούν να κατακρημνιστούν, τα προϊόντα αντίδρασης καυστικού νατρίου/άλατος (υδροξείδιο ασβεστίου και μαγνησίου) μπορεί να προκαλέσουν απόφραξη των αυλών των εναλλακτών θερμότητας. Τέλος, το καυστικό νάτριο μπορεί επίσης να μολύνει τις κλίνες καταλύτη, εάν υπάρχει σε υψηλότερα επίπεδα σε βαριά πλευρικά κλάσματα.

Τα περισσότερα διυλιστήρια εγχέουν καυστικό νάτριο [21] στην τροφοδοσία του πύργου ατμοσφαιρικής απόσταξης για να ελέγξουν τη συμπύκνωση υδροχλωρικού οξέος. Η έγχυση καυστικού νατρίου είναι προσεκτικά ισορροπημένη με τα επίπεδα χλωρίου. Συνήθως, οι χειριστές καθορίζουν τα επίπεδα χλωρίου να είναι μεταξύ 10 και 30 ppm. Το κατώτερο όριο έχει οριστεί για να αποφευχθεί η υπερβολική επεξεργασία με καυστικό. Η υπερβολική επεξεργασία με καυστικό μπορεί να οδηγήσει σε μόλυνση των βαρέων προϊόντων από τον πύργο ατμοσφαιρικής απόσταξης με νάτριο, το οποίο μπορεί να επηρεάσει τις μονάδες εξανθράκωσης, ιξωδόλυσης και καταλυτικής πυρόλυσης ρευστής κλίνης (FCC). Μια βέλτιστη πρακτική περιορίζει το νάτριο στα 25 ppm στην τροφοδοσία της ιξωδόλυσης.

Το μαζούτ με μεγάλη περιεκτικότητα σε θείο χρησιμοποιούταν ως υπολειμματικό καύσιμο για πολλά χρόνια [22], αλλά λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε θείο, στις μέρες μας δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Ο Διεθνής Οργανισμός Ναυτιλίας έχει κάνει αυστηρότερες τις απαιτήσεις περιεκτικότητας σε θείο στο 0,50% w/w σε όλα τα καύσιμα πλοίων με σκοπό τη μείωση των εκπομπών SO_x. Ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος και ταυτόχρονα φθηνότερος τρόπος χρησιμοποίησης υπολειμματικών καυσίμων σε πλοία με περιεκτικότητα σε θείο μικρότερη από 0,50% w/w είναι ανάμειξή τους με κλάσματα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο. Το κύριο πρόβλημα είναι να εξασφαλιστεί η σταθερότητα καθίζησης του αναμεμιγμένου υπολειμματικού καυσίμου ναυτιλίας κατά την αποθήκευση, τη μεταφορά και τη χρήση. Η αστάθεια στα καύσιμα ναυτιλίας μπορεί να προκύψει από την ανάμειξη μη συμβατών συστατικών. Τα υπολειμματικά κλάσματα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για καύσιμα ναυτιλίας είναι το υπόλειμμα απόσταξης υπό κενό, το υπόλειμμα μονάδας ιξωδόλυσης κ.λπ. Τα υπολειμματικά κλάσματα είναι αρκετά φθηνά, αλλά περιέχουν επίσης πολλές ενώσεις θείου και ασφαλένια, τα οποία μπορεί να

προκαλέσουν αστάθεια λόγω καταβύθισης ασφαλτενίων του καυσίμου. Σημαντική είναι και η δομή των ασφαλτενίων, τα οποία μπορεί να καταβυθιστούν ενώ μεταβάλλεται η αναλογία των υδρογονανθράκων του καυσίμου. Τα ασφαλτένια γίνονται κέντρα συσσωμάτωσης και προκαλούν καθίζηση, ενώ η σύσταση υδρογονανθράκων του συστήματος αλλάζει.

1.6. Απασφάλτωση

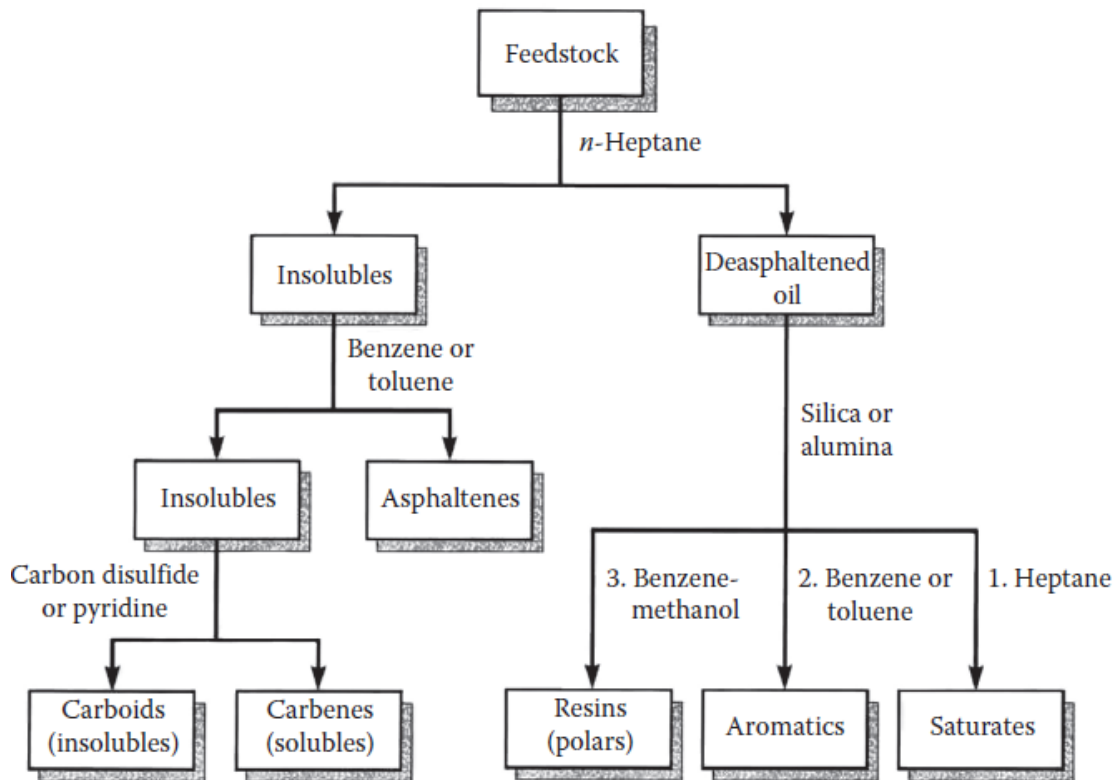
Η απασφάλτωση με διαλύτη (solvent deasphalting process, SDA) [4] είναι ουσιαστικά μια διεργασία εκχύλισης με βάση διαλύτες που είναι συνήθως διαθέσιμοι στο διυλιστήριο. Η διαδικασία απομακρύνει από το πετρέλαιο συστατικά πλούσια σε άνθρακα, ρητίνες και ασφαλτένια και καθιστά δυνατή τη μετατροπή του σε λιπαντικό υλικό ή σε πρώτη ύλη για άλλες εγκαταστάσεις δευτερογενούς επεξεργασίας. Οι ακαθαρσίες της πρώτης ύλης όπως το θείο και τα μέταλλα συγκεντρώνονται στην αδιάλυτη φάση. Η ευελιξία της διεργασίας απασφάλτωσης επιτρέπει ευρεία ποικιλία στην ποιότητα του προϊόντος για την κάλυψη συγκεκριμένων προδιαγραφών της μεταγενέστερης διαδικασίας επεξεργασίας. Η διεργασία διαδραματίζει σημαντικό ρόλο ως μία από τις βασικές μονάδες διεργασίας του σύγχρονου συγκροτήματος διυλιστηρίων. Οι διεργασίες SDA [8] δεν έχουν αξιοποιήσει τις μέγιστες δυνατότητές τους. Με τις συνεχείς βελτιώσεις στην ενεργειακή απόδοση, τέτοιες διεργασίες έχουν την δυνατότητα να αναβαθμίσουν τα αποτελέσματά τους.

Επί του παρόντος, η απασφάλτωση [8] και η εξανθράκωση χρησιμοποιούνται συχνά για τη μετατροπή υπολειμμάτων που προέρχονται από τις διεργασίες ενός διυλιστηρίου. Η υψηλή ζήτηση για πετρελαϊκό κωκ, κυρίως για χρήση στη βιομηχανία αλουμινίου, έχει κάνει την εξανθράκωση μια σημαντική διαδικασία μετατροπής υπολειμμάτων. Ωστόσο, αρκετά ακατέργαστα πετρέλαια δεν παράγουν κωκ που πληρούν τις προδιαγραφές θείου και μετάλλων για ηλεκτρόδια αλουμινίου και τα κλάσματα εξανθράκωσης είναι λιγότερο επιθυμητές πρώτες ύλες για καταλυτική πυρόλυση ρευστής κλίνης με στόχο την παραγωγή καυσίμων για μηχανές εσωτερικής καύσης. Συγκριτικά, η απασφάλτωση με διαλύτη (SDA) μπορεί να εφαρμοστεί στα περισσότερα υπολείμματα κενού. Δεδομένου ότι είναι σχετικά λιγότερο δαπανηρή η αποθείωση του απασφαλτωμένου πετρελαίου από το βαρύ υπόλειμμα κενού, η διεργασία απασφαλτώσεως με διαλύτη προσφέρει μια πιο οικονομική οδό για την αναβάθμιση υπολειμμάτων κενού από αργό πετρέλαιο υψηλής περιεκτικότητας σε θείο. Ωστόσο, το ζήτημα της διάθεσης της ασφάλτου ως παραπροϊόν παραμένει. Η χρήση της ως ασφαλτος οδοποιίας είναι συνηθέστερη από ότι ως καύσιμο διυλιστηρίου, καθώς ενδέχεται να απαιτούνται ακριβές εγκαταστάσεις καθαρισμού καυσαερίων όταν χρησιμοποιείται ως καύσιμο.

Στις διεργασίες απασφαλτώσεως [4,8] με διαλύτες, ένα αλκάνιο εγχέεται στην πρώτη ύλη (όπως ένα υπόλειμμα) για να διαταράξει τη διασπορά των συστατικών και να προκαλέσει την καθίζηση των πολικών συστατικών του. Το προπάνιο, ή μερικές φορές μίγματα προπανίου/βουτανίου, χρησιμοποιείται εκτενώς για την απασφάλτωση και παράγει ένα απασφαλτωμένο πετρέλαιο (DAO) και μια άσφαλτο προπανίου (PDA ή άσφαλτο PD) η οποία, ως υπολειμματικό κλάσμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί [8] μόνο για την παραγωγή ασφάλτου ή ως τροφοδοσία ή ιξωδόλυσης για παραγωγή χαμηλής ποιότητας μαζούτ. Η άσφαλτος της μονάδας απασφάλτωσης [4] περιέχει τους περισσότερους από τους ρύπους που υπήρχαν αρχικά στην πρώτη ύλη. Αυτό το απασφαλτωμένο πετρέλαιο [6,8] χρησιμοποιείται συνήθως ως πρώτη ύλη για μια μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης ρευστής κλίνης ή για μια μονάδα υδρογονοπυρόλυσης. Τα τελευταία χρόνια, η προσοχή έχει επικεντρωθεί στη μεγιστοποίηση της απόδοσης του απασφαλτωμένου ελαίου και της ποιότητας της ασφάλτου για χρήση ως καύσιμο σε λέβητα κυκλοφορίας ρευστοποιημένης κλίνης (circulating fluidized bed boiler,

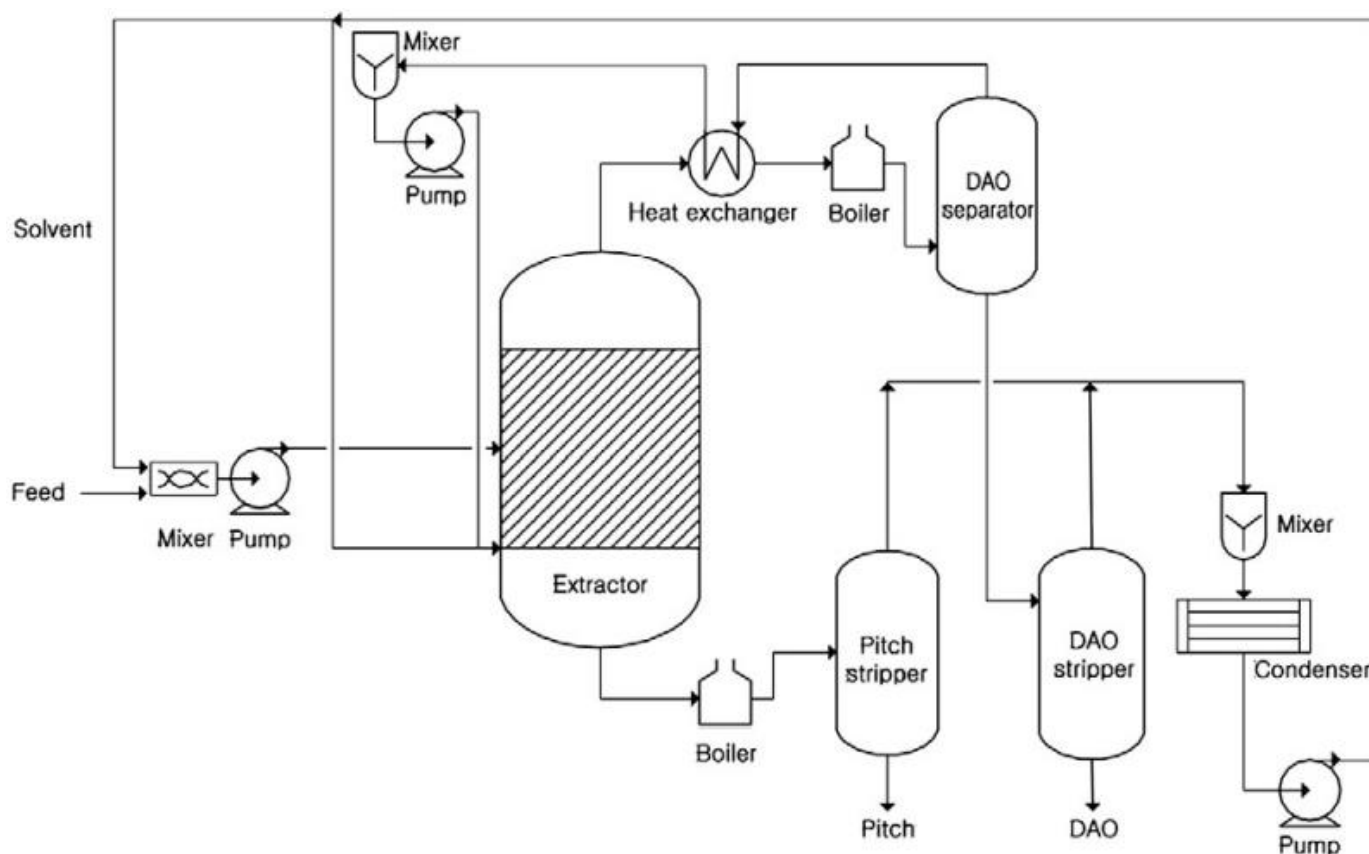
CFBB). Η απασφάλτωση [14] αποτρέπει τον σχηματισμό κωκ και τη συσώρευση μετάλλων (Ni, V) στους καταλύτες όταν το DAO χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία σε καταλυτική πυρόλυση ρευστή κλίνης (Fluid catalytic cracking, FCC) ή σε άλλες επακόλουθες διεργασίες επεξεργασίας. Η αφαίρεση της ασφάλτου οδηγεί σε σημαντική μείωση του ιξώδους κατά 2-3 τάξεις. Τα βαρέα μέταλλα όπως το Ni και το V μειώνονται επίσης καθώς συγκεντρώνονται στα ασφαλτένια.

Η SDA έχει το πλεονέκτημα [8,23] ότι είναι μια διεργασία με σχετικά χαμηλό επενδυτικό και λειτουργικό κόστος που έχει την ευελιξία να ανταποκρίνεται σε ένα ευρύ φάσμα ποιότητας του DAO. Η διεργασία έχει πολύ καλή επιλεκτικότητα για τα συστατικά των ασφαλτενίων και την απόρριψη μετάλλων, κάποια επιλεκτικότητα για την απόρριψη των πρόδρομων ενώσεων σχηματισμού κωκ, αλλά μικρότερη επιλεκτικότητα για το θείο και το άζωτο. Η διεργασία αυτή είναι η καταλληλότερη για τα πιο παραφινικά υπολείμματα κενού σε αντίθεση με τα υπολείμματα κενού με υψηλή περιεκτικότητα σε ασφαλτένια, μέταλλα και άνθρακα των συστατικών που σχηματίζουν κωκ. Ο κύριος περιορισμός της SDA είναι ότι για να ληφθεί DAO με χαμηλή περιεκτικότητα σε ετεροάτομα (ιδίως σε θείο, άζωτο, μέταλλα και συστατικά που σχηματίζουν κωκ), η απόδοση πρέπει να είναι μικρή. Ως αποτέλεσμα, παράγονται σημαντικές ποσότητες υποπροϊόντων (συστατικά ασφαλτίνης συν συστατικά ρητίνης) που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συστατικά καυσίμων χαμηλής ποιότητας ή ως πηγές άνθρακα για την παραγωγή αερίου σύνθεσης και υδρογόνου σε κατάλληλες μονάδες αεριοποίησης. Τα μειονεκτήματα της διεργασίας διαχωρισμού είναι ότι δεν πραγματοποιεί καμία μετατροπή και παράγει ως υποπροϊόν άσφαλτο υψηλού ιξώδους. Όταν απαιτείται DAO υψηλής ποιότητας, η SDA είναι περιοριστική στην ποιότητα της πρώτης ύλης που μπορεί οικονομικά να επεξεργαστεί.



Σχήμα 4. Σχηματική απεικόνιση του διαχωρισμού μιας πρώτης ύλης σε διάφορα κλάσματα [8].

Η απασφάλτωση με την χρήση διαλύτη (SDA) [23] θεωρείται μια βιώσιμη λύση στο πρόβλημα της υπερκατανάλωσης ενέργειας. Το κόστος λειτουργίας της SDA μπορεί να μειωθεί χρησιμοποιώντας συνθήκες σχετικά χαμηλής θερμοκρασίας και πίεσης. Μια υψηλή απόδοση απασφαλτωμένου ελαίου (DAO) μπορεί να επιτευχθεί στη διεργασία SDA με την αφαίρεση των ασφαλτενίων με βάση τη συσσωμάτωση και την καθίζηση. Επιπλέον, ο σχεδιασμός της διαδικασίας SDA είναι σχετικά απλός και σε βιομηχανική κλίμακα μπορεί να πραγματοποιηθεί εύκολα. Το Σχ. 5 απεικονίζει τη απασφάλτωση με διαλύτη. Ο εξοπλισμός περιλαμβάνει έναν εκχυλιστήρα (extractor), διαχωριστή DAO/διαλύτη (DAO separator) και απογυμνωτή (pitch stripper). Οι ενώσεις διαλύονται μέσα στον εκχυλιστήρα, εκτός από τα ασφαλτένια, και ένα μίγμα DAO και διαλύτη λαμβάνεται ανάντη, ενώ άσφαλτος πλούσια σε ασφαλτένια που περιέχει μικρή ποσότητα διαλύτη αναρροφάται προς τα κάτω. Το μίγμα DAO και διαλύτη διαχωρίζεται στον διαχωριστή DAO/διαλύτη για να παραχθεί DAO και ο ανακτημένος διαλύτης ανακυκλώνεται στον εκχυλιστήρα. Στον απογυμνωτή, μια μικρή ποσότητα υπολειμματικού διαλύτη διαχωρίζεται για ανακύκλωση και παράγονται συμπυκνωμένα ασφαλτένια.



Σχήμα 5. Διαγραμματική απεικόνιση διαδικασίας απασφάλτωσης με διαλύτη [23].

1.7. Δείγματα προς επεξεργασία (απασφάλτωση)

1.7.1. Atmospheric Residue (AR)

Το ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (atmospheric residue, AR) είναι το βαρύτερο προϊόν [19,24,25] του πύργου ατμοσφαιρικής απόσταξης. Μια μονάδα ατμοσφαιρικής απόσταξης [8,25] περιέχει μεγάλο αριθμό θεωρητικών δίσκων και τα πλευρικά ρεύματα απομακρύνονται σε διαφορετικά ύψη πάνω από τον πύργο απόσταξης. Το πετρέλαιο εξατμίζεται εν μέρει ή πλήρως σε έναν κλίβανο και στη συνέχεια τροφοδοτείται στον

πυθμένα του ατμοσφαιρικού αποστακτήρα. Ο πύργος απόσταξης διαχωρίζει το πετρέλαιο με βάση το σημείο βρασμού, δηλαδή το μοριακό βάρος. Τα πιο πτητικά συστατικά, δηλαδή με το χαμηλότερο μοριακό βάρος, συγκεντρώνονται στην κορυφή της στήλης και τα λιγότερο πτητικά συστατικά, δηλαδή με το υψηλότερο μοριακό βάρος, συγκεντρώνονται στο κάτω μέρος της στήλης. Το ατμοσφαιρικό υπόλειμμα έχει ένα αρχικό σημείο βρασμού της τάξης των 350°C (660°F). Τα κλάσματα υδρογονανθράκων [8,26] που βράζουν πάνω από τους 360°C δεν πρέπει να ανακτηθούν από την ατμοσφαιρική απόσταξη επειδή πάνω από αυτήν την θερμοκρασία αρχίζει η πυρόλυση των βαρύτερων προϊόντων. Επομένως, το ατμοσφαιρικό υπόλειμμα πρέπει να υποβληθεί σε απόσταξη υπό κενό. Το ατμοσφαιρικό υπόλειμμα [25] πρέπει πρώτα να αναβαθμιστεί για να αυξηθεί η αναλογία H:C στο υγρό προϊόν μέσω διαφόρων διαδικασιών αναβάθμισης όπως η θερμική πυρόλυση, η καθυστερημένη εξανθράκωση και η υδρογονοπυρόλυση.

1.7.2. Vacuum Gas Oil (VGO)

Το VGO [27,28] είναι μία από τις δύο εξόδους του πύργου απόσταξης κενού (μαζί με το υπόλειμμα κενού). Το VGO είναι το ελαφρύτερο κλάσμα από τα δύο. Η κύρια χρήση του VGO είναι ως τροφοδοσία σε μονάδες πυρόλυσης όπως η καταλυτική πυρόλυση ρευστής κλίνης (FCC) ή η υδρογονοπυρόλυση. Αυτές οι μονάδες αναβαθμίζουν το VGO σε πιο πολύτιμα προϊόντα, δηλαδή βενζίνη και ντίζελ. Εάν δεν αναβαθμιστεί, το VGO αναμιγνύεται με υπολειμματικό μαζούτ. Ωστόσο, αυτό είναι αρκετά σπάνιο, καθώς η αξία του VGO είναι πολύ μεγαλύτερη ως τροφοδοσία σε μια μονάδα αναβάθμισης. Συχνά, εάν ένα διυλιστήριο δεν διαθέτει αρκετή δυναμικότητα πυρόλυσης [24,27,28] για να αναβαθμίσει το VGO που παράγει, θα το πουλήσει ως ενδιάμεσο σε άλλο διυλιστήριο, αντί να το υποβαθμίσει αναμειγνύοντάς το με υπολειμματικό μαζούτ. Το VGO συχνά υποδιαιρείται σε ένα ελαφρύτερο και βαρύτερο κλάσμα που ονομάζεται LVGO και HVGO, αντίστοιχα.

1.7.3. Vacuum Residue (VR)

Το υπόλειμμα κενού (VR) είναι το [29] βαρύ κλάσμα που παραμένει στο αργό πετρέλαιο μετά την απόσταξη υπό κενό που έχει εύρος ατμοσφαιρικού ισοδύναμου σημείου βρασμού (ΑΕΒΡ) πάνω από 540°C. Η αποτελεσματική [30,31] μετατροπή του σε ελαφριά συστατικά είναι εξαιρετικά σημαντική εν όψει της περιορισμένης παγκόσμιας επάρκειας πετρελαίου. Ωστόσο, το VR είναι δύσκολο να βελτιωθεί λόγω της ποιότητάς του. Έχει υψηλή πυκνότητα 0,93-1,0 g/cm³, μεγάλο μοριακό βάρος 800-1000 g/mol και χαμηλή ατομική αναλογία H/C 1,4:1. Επιπλέον, η περιεκτικότητα σε ετεροάτομα και μέταλλα μπορεί να είναι εξαιρετικά υψηλή. Το θείο είναι περίπου 5,4 wt %, το άζωτο είναι περίπου 1,0 wt % και το βανάδιο και το νικέλιο είναι στην περιοχή των 245 και 75 ppm, αντίστοιχα. Για να ληφθούν ελαφριά κλάσματα, τα μεγάλα μόρια, όπως η άσφαλτος και η ρητίνη, θα πρέπει να σπάσουν σε μικρά, όπως [30-32] με την καταλυτική πυρόλυση ρευστής κλίνης, εξανθράκωση, υδρογονοπυρόλυση, ιξωδόλυση και την απασφάλτωση. Το VR είναι ένα ετερογενές σύστημα, το οποίο χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη μικκυλίων ασφαλτενίων διασκορπισμένα στο διάλυμα παραφίνης και αρωματικών. Στην μονάδα εξανθράκωσης υφίσταται επεξεργασία για την παραγωγή κωκ για χρήση στην παραγωγή χάλυβα και αλουμινίου.

1.7.4. Cracked Heavy Fuel Oil (Μαζούτ)

Η υδρογονοεπεξεργασία των υπολειμμάτων κενού (VR) και των ατμοσφαιρικών υπολειμμάτων (AR) αποτελεί προτεραιότητα για τα διυλιστήρια [33], είτε για την παραγωγή τροφοδοσίας καταλυτικής πυρόλυσης ρευστής κλίνης (FCC) είτε για περισσότερο ντίζελ και

καύσιμα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο. Αυτές οι προτεραιότητες κατευθύνουν την αύξηση της ικανότητας υδρογονοκατεργασίας και υδρογονοπυρόλυσης των διυλιστηρίων. Τα βαριά κλάσματα περιέχουν πολλά ετεροάτομα όπως θείο και άζωτο, υψηλό ποσοστό εξανθρακώματος (MCR), ασφαλτένια και διάφορες ακαθαρσίες μετάλλων όπως Ni, V και Fe. Ως εκ τούτου, η αναβάθμιση αυτών των πρώτων υλών χρειάζεται προσεκτική διαχείριση από το διυλιστήριο. Η ιξωδόλυση είναι μια διαδικασία κατά την οποία τα υπολείμματα πυρολύονται ήπια για να παραχθεί ναυτιλιακό μαζούτ.

Οι τύποι πετρελαίου ναυτιλίας που [34] διατίθενται στην αγορά σήμερα είναι:

- Distillate Marine Fuel Oil (DM) - είναι συστατικά (components) του αργού πετρελαίου που εξατμίζονται σε κλασματική απόσταξη και στη συνέχεια συμπυκνώνονται σε υγρά κλάσματα. Αυτά τα καύσιμα είναι κοινώς γνωστά ως Marine Gas Oil (MGO) και δεν χρειάζονται θέρμανση.
- Residual Marine Fuel Oil (RM) - είναι ένας τύπος μαζούτ που απαιτεί εντονότερο φιλτράρισμα και χρειάζεται θέρμανση για χρήση. Γενικά θεωρούνται ως καύσιμα χαμηλής ποιότητας. Τα υπολειμματικά καύσιμα αντιπροσωπεύουν τις μεγάλες αποδόσεις (heavy yields) από τις διεργασίες διύλισης.
- Τα Straight-run fuel oils παράγονται αποκλειστικά από ατμοσφαιρική απόσταξη και γενικά χρησιμοποιούνται ως ενδιάμεση πρώτη ύλη για περαιτέρω επεξεργασία εντός του διυλιστηρίου για να αυξηθούν οι αποδόσεις ελαφρύτερων προϊόντων.
- Τα Cracked fuel oils [34,35] χρησιμοποιούνται ως καύσιμο για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, καύσιμα διεθνούς ναυσιπλοΐας και μεγάλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις θέρμανσης.

Τα βαρέα μαζούτ (Heavy Fuel Oils, HFO) είναι μια κατηγορία καυσίμων [36] που προέρχονται κυρίως από το κλάσμα υπολειμμάτων του εξευγενισμένου αργού πετρελαίου. Υποδηλώνονται επίσης ως υπολειμματικά καύσιμα και χρησιμοποιούνται κυρίως ως καύσιμο χαμηλού κόστους για μεγάλα πλοία. Ως υπόλειμμα, αυτά τα καύσιμα αποτελούνται σε μεγάλο βαθμό από υψηλού μοριακού βάρους αρωματικούς και παραφινικούς υδρογονάνθρακες με σημεία βρασμού άνω των 350 °C. Τα μαζούτ είναι γνωστό ότι περιέχουν σημαντικές ποσότητες τέφρας και θείου και είναι πολύ παχύρρευστα. Για καλύτερη διευκόλυνση του χειρισμού και της επεξεργασίας, αναμιγνύονται περαιτέρω με συστατικά χαμηλότερου ιξώδους. Τα HFO ορίζονται συνήθως από το κινηματικό τους ιξώδες στους 50°C, το οποίο μπορεί να κυμαίνεται από 180 έως 700 cSt.

Η κατηγοριοποίηση [37] των βαρέων μαζούτ είναι η παρακάτω:

- No. 6 Καύσιμο (Υπολειμματικό μαζούτ ή βαρύ μαζούτ)

Τα καύσιμα κατηγορίας No. 6, γνωστά ως υπολειμματικό μαζούτ (RFO) ή βαρύ μαζούτ (HFO), είναι το υπόλειμμα του αργού πετρελαίου μετά την εξαγωγή της βενζίνης και των ορυκτελαίων απόσταξης (distillate fuel oils). Χρησιμοποιείται για την τροφοδοσία αργόστροφων κινητήρων.

- Μείγματα καυσίμων (Κλάσεις No. 4 και No. 5)

Οι κλάσεις No. 4 και No. 5 είναι μείγματα No. 2 και No. 6. Τα βαρέα καύσιμα απόσταξης ή τα μείγματα μεσαίου αποστάγματος/υπολειμματικού καυσίμου αποτελούν τα καύσιμα No. 4.

Χρησιμοποιούνται σε εμπορικούς ή βιομηχανικούς καυστήρες που έχουν εξοπλιστεί για το κατάλληλο εύρος ιξώδους. Τα καύσιμα No. 5 έχουν μεγαλύτερο ιξώδες και γενικά αποτελούνται από 75% έως 80% από το No. 6 και από 25% έως 20% από το No. 2.

1.7.5. FCC Slurry Oil

Η μονάδα FCC [38,39] στοχεύει στην παραγωγή βενζίνης και ελαφρών ολεφινών. Η διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης ρευστής κλίνης (FCC) αποτελείται από ένα αντιδραστήρα και ένα δοχείο αναγέννησης που διασυνδέονται με γραμμές μεταφοράς για να επιτρέψουν τη ροή σκόνης καταλύτη μεταξύ τους. Η τροφοδοσία του FCC είναι συνήθως μια ποικιλία βαρέων gasoil όπως: ατμοσφαιρικό υπόλειμμα, vacuum gasoil. Στην παρούσα εργασία η τροφοδοσία του FCC, σύμφωνα με το διυλιστήριο, αποτελούταν από 80% αποθειωμένο vacuum gasoil και 20% ατμοσφαιρικό υπόλειμμα. Ο καταλύτης η τροφοδοσία [38,39] είναι διασκορπισμένα στον ανυψωτήρα έτσι ώστε η επαφή μεταξύ τους να είναι πολύ υψηλή εκθέτοντας μεγάλο μέρος της τροφοδοσίας στον καυτό καταλύτη. Η πυρόλυση ολοκληρώνεται στον αντιδραστήρα της καταλυτικής πυρόλυσης ρευστής κλίνης. Η ρευστότητα του καταλύτη διατηρείται με έγχυση ατμού στον πυθμένα του δοχείου. Εδώ τα προϊόντα απόσταξης της πυρόλυσης διαχωρίζονται με κλασμάτωση και προωθούνται σε αποθήκευση ή περαιτέρω επεξεργασία. Το FCC Slurry oil, που είναι του υπόλειμμα της διεργασίας του FCC, επιστρέφεται στον αντιδραστήρα ως ανακύκλωση.

Ως ένα βαρύ πετρέλαιο κακής ποιότητας [40], το υπόλειμμα καταλυτικής πυρόλυσης ρευστής κλίνης (FCC slurry oil) χρησιμοποιείται κυρίως ως συστατικό ανάμειξης για την παραγωγή μαζούτ ναυτιλίας. Η υψηλή περιεκτικότητα σε θείο και άζωτο του FCC slurry oil επηρεάζει το ποσοστό ανάμειξης του για μαζούτ πλοίων, λόγω των αυστηρών προτύπων εκπομπών για τα πλοία. Το FCC slurry oil αποτελείται από πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες και περιέχει μια ορισμένη ποσότητα αζώτου, θείου και ενώσεων βαρέων μετάλλων. Το FCC slurry oil έχει τα μειονεκτήματα [41,42] της εύκολης εξανθράκωσης και της δύσκολης πυρόλυσης. Περίπου το 5–10 wt% που παράγεται σε μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης ρευστής κλίνης (FCC) πρέπει να απορριφθεί για να διασφαλιστεί η σταθερή λειτουργία του εξοπλισμού.

Η υδρογονοκατεργασία [40] είναι μία από τις πιο σημαντικές οδούς για την αποτελεσματική χρήση των βαρέων πετρελαίων. Κατά τη διάρκεια της υδρογονοκατεργασίας του FCC slurry oil, οι ακαθαρσίες της πρώτης ύλης όπως το θείο και το άζωτο μπορούν να αφαιρεθούν. Εν τω μεταξύ, τα μεγάλα μόρια μπορούν να μετατραπούν σε υγρά κλάσματα προστιθέμενης αξίας ελαφρών και μεσαίων αποσταγμάτων με αντιδράσεις υδρογονοπυρόλυσης. Το FCC slurry oil [41,43] θεωρείται ελκυστική πρώτη ύλη για την καταλυτική πυρόλυση λόγω της υψηλής απόδοσης πυρόλυσης των κορεσμένων υδρογονανθράκων διακλαδισμένης αλυσίδας. Το FCC slurry oil χρησιμοποιείται ως συμπληρωματική τροφοδοσία για εξανθράκωση ή συστατικό ανάμειξης μαζούτ (carbonaceous fuel oil) για χρήση σε λέβητες, τα οποία χαρακτηρίζεται από χαμηλή απόδοση σε υγρό κλάσμα κακής ποιότητας, υψηλή απόδοση σε πετρελαϊκό κωκ, σοβαρή ατμοσφαιρική ρύπανση και χαμηλά οικονομικά οφέλη. Η απόρριψη άνθρακα και η προσθήκη υδρογόνου, ως δύο τυπικές τεχνικές αναβάθμισης βαρέος πετρελαίου, είναι επίσης δύσκολο να ανταποκριθούν στις απαιτήσεις καθαρής και αποτελεσματικής χρήσης του FCC slurry oil. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή προϊόντων υψηλής αξίας, όπως ανθρακονήματα, φούμο (carbon black) και βελονοειδές κωκ (needle coke) [44] (μια ειδική κατηγορία pet coke που η κρυσταλλική δομή του το καθιστά καλό υλικό για την κατασκευή ηλεκτροδίων) λόγω των υψηλών πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων του. Ως εκ

τούτου, είναι λογικό και εφικτό να εμπλουτιστούν τα αρωματικά συστατικά χρησιμοποιώντας τη θερμική πυρόλυση για να πραγματοποιηθεί η αξιοποίηση υψηλής αξίας του.

Εκτός από τους πολυκυκλικούς [41,43] αρωματικούς υδρογονάνθρακες, το FCC slurry oil περιέχει πολυάριθμα λεπτά σωματίδια καταλύτη και λεπτόκοκκο κωκ των οποίων η συγκέντρωση κυμαίνεται από 1000 έως 5000 $\mu\text{g/g}$, γεγονός που περιορίζει την εφαρμογή του στη βιομηχανία. Τα πρότυπα περιεκτικότητας σε στερεά σωματίδια της πρώτης ύλης υδρογονοκατεργασίας, του needle coke και των ελαίων επεξεργασίας καουτσούκ (rubber filling oil) είναι μικρότερα από 20, 100 και 500 $\mu\text{g/g}$, αντίστοιχα. Έτσι, η απομάκρυνση στερεών σωματιδίων είναι απαραίτητη για την αποτελεσματική χρήση του FCC slurry oil. Τα βαριά συστατικά του FCC slurry oil (ρητίνες και ασφαλτένια) δρουν ως φυσικά συνδετικά μεταξύ των λεπτών σωματιδίων του καταλύτη και του λεπτόκοκκου κωκ διευκολύνοντας τη συσσωμάτωση και το σχηματισμό συσάδων.

2. Πειραματικό μέρος

Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε ασφαλένια βαρέων κλασμάτων του πετρελαίου που προέρχονται από διαφορετικές διεργασίες και η μελέτη της επίδρασης των ασφαλενίων στις ιδιότητες αυτών των κλασμάτων. Τα κλάσματα πετρελαίου που μελετώνται είναι:

- Δείγμα μαζούτ από διεργαστηριακό έλεγχο (του 2015) με γνωστή περιεκτικότητα σε ασφαλένια (7,4%).
- Ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (AR).
- Υπόλειμμα κενού (VR).
- Vacuum gasoil (VGO).
- Cracked heavy fuel oil (HFO/μαζούτ).
- FCC Slurry oil.

Αρχικά, εφαρμόζεται η πρότυπη μέθοδος ASTM D6560–00 ή αλλιώς IP143/01 κατά την οποία το κλάσμα πετρελαίου υποβάλλεται σε μια σειρά από φυσικές διεργασίες ώστε να διαχωριστούν τα ασφαλένια και να παραληφθεί το απασφαλτωμένο πλέον κλάσμα πετρελαίου. Συγκεκριμένα πραγματοποιείται ομογενοποίηση του κλάσματος πετρελαίου με επτάνιο σε θερμοκρασία πάνω από το σημείο βρασμού του επτανίου, δηλαδή μεγαλύτερη των 98,42°C, ώστε να επιτευχθεί η κατακρήμνιση των ασφαλενίων. Το μείγμα, αφού κρυώσει, διηθείται. Τα ασφαλένια όντας αδιάλυτα στο επτάνιο μαζί με μεγαλομοριακές παραφίνες (κηροί) παραμένουν πάνω στο φίλτρο που χρησιμοποιείται για την διήθηση. Το φίλτρο υποβάλλεται σε δυο διαδοχικές εκχυλίσεις. Αρχικά με επτάνιο ώστε να απομακρυνθούν οι μεγαλομοριακές παραφίνες (κηροί) και ύστερα με τολουόλιο για να απομακρυνθούν τα ασφαλένια από το διηθητικό χαρτί. Το τολουόλιο συλλέγεται εξατμίζοντας το υπό κενό και παραλαμβάνονται τα ασφαλένια.

Στην συνέχεια, απομακρύνεται το επτάνιο από το διήθημα εξατμίζοντας το υπό κενό με χρήση rotavapor και παραλαμβάνεται το απασφαλτωμένο κλάσμα. Το εκχύλισμα της εκχύλισης με επτάνιο εισάγεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και παραλαμβάνεται επτάνιο, για επαναχρησιμοποίηση, και οι μεγαλομοριακές παραφίνες (κηροί).

Τόσο τα αρχικά δείγματα πετρελαίου όσο και τα απασφαλτωμένα, υποβάλλονται σε μια σειρά από αναλύσεις κάποιων ιδιοτήτων τους με στόχο να αξιολογηθεί η επίδραση της παρουσίας των ασφαλενίων. Αρχικά, με χρήση της συσκευής SVM 3000 Stabinger Viscometer μετρήθηκαν η πυκνότητα και το ιξώδες, δυναμικό και κινηματικό. Τα ασφαλένια, λόγω του υψηλού μοριακού τους βάρους, αυξάνουν το ιξώδες και την πυκνότητα του πετρελαίου. Με τη μέτρηση αυτή μελετήθηκε κατά πόσο επηρεάζει η ποσότητα και το είδος των ασφαλενίων τις συγκεκριμένες ιδιότητες του πετρελαίου, οι οποίες έχουν σημαντικό ρόλο στη μεταφορά του.

Επειδή τα ασφαλένια περιέχουν ετεροάτομα, όπως θείο και μέταλλα, με φασματομετρία ακτίνων X και φασματομετρία ατομικής απορρόφησης προσδιορίστηκαν οι περιεκτικότητες σε θείο, βανάδιο, νικέλιο, σίδηρος και νάτριο στα κλάσματα πετρελαίου ώστε να διαπιστωθεί εάν μετά την απομάκρυνση των ασφαλενίων ελαττώθηκαν οι περιεκτικότητες αυτές.




Τέλος με φασματομετρία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT – IR) ταυτοποιούνται οι δραστικές ομάδες τόσο στα υγρά δείγματα, πριν και μετά την απασφάλτωση, όσο και στα ασφαλένια που συλλέχθηκαν από το κάθε δείγμα.

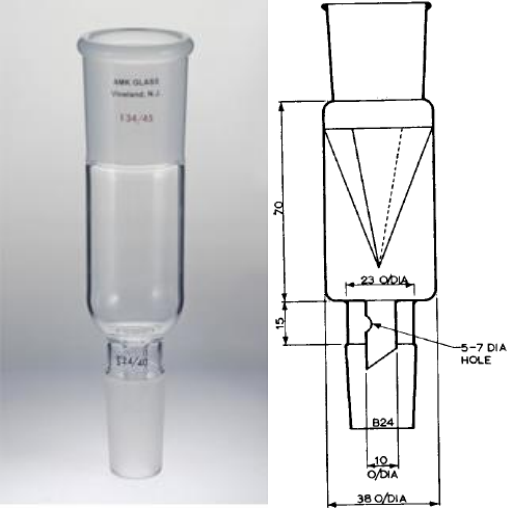



Σημείωση: επειδή παρατηρήθηκε ότι το ισοζύγιο μάζας του απασφαλτωμένου VGO είναι αρνητικό (βλ. πίνακα 17), για τις περαιτέρω αναλύσεις συλλέχθηκε εκ νέου ποσότητα απασφαλτωμένο VGO.




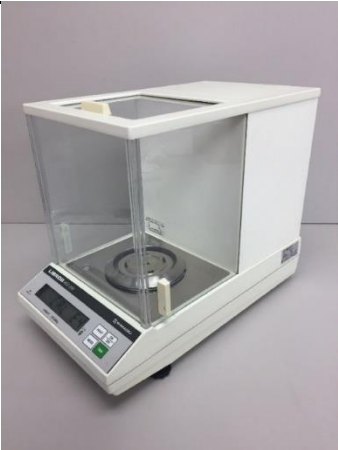

2.1. Προσδιορισμός ποσοστού ασφατενίων και απομάκρυνση τους από τα εξεταζόμενα δείγματα




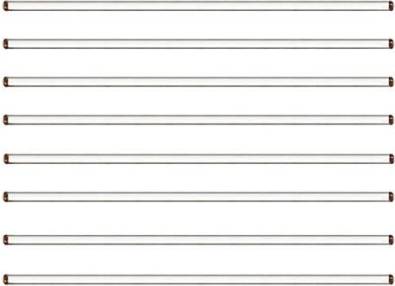

Η πειραματική διαδικασία ακολουθεί τις οδηγίες της πρότυπης μεθόδου ASTM D6560 – 00 ή αλλιώς της IP 143/01. Αυτή η μέθοδος [45] καλύπτει μια διαδικασία για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε αδιάλυτα σε επτάνιο ασφαλτένια πετρελαίου εσωτερικής καύσης, καυσίμου ντίζελ, των υπολειμματικών μαζούτ, λιπαντικών, ασφάλτου και αργού πετρελαίου που έχει βράσει σε θερμοκρασία έως 260°C. Η ακρίβεια της μεθόδου ισχύει για περιεκτικότητες σε ασφαλτένια μεταξύ 0,50 και 30,0 % w/w. Οι τιμές εκτός αυτού του εύρους μπορεί να εξακολουθούν να είναι έγκυρες αλλά μπορεί να μην δίνουν τις ίδιες τιμές ακριβείας. Τα δείγματα που περιέχουν πρόσθετα μπορεί να δώσουν εσφαλμένα αποτελέσματα. Οι τιμές που αναφέρονται στις μονάδες SI πρέπει να θεωρούνται ως πρότυπες.

2.1.1. Όργανα και συσκευές

(1)	Γυάλινοι σύνδεσμοι με εσμύρισμα. Για τους σκοπούς αυτής της μεθόδου το αρσενικό και το θηλυκό τμήμα κάθε συνδέσμου πρέπει να είναι από την ίδια σειρά ώστε να υπάρχει καλή εφαρμογή.	
(2)	Πλάκα θέρμανσης με χειροκίνητη ρύθμιση θερμοκρασίας και δυνατότητα μαγνητικής ανάδευσης με ράβδο και σφιγκτήρα για τη στήριξη γυαλικών.	
(3)	Συμπυκνωτήρας, με σπείρα ή διπλή επιφάνεια, εφοδιασμένος με εσμύρισμα στο κάτω μέρος για να ταιριάζει το πάνω μέρος του εκχυλιστήρα. Το ελάχιστο μήκος είναι 300 mm	

<p>(4)</p>	<p>Εκχυλιστήρας υπό αναρροή, σύμφωνα με τις διαστάσεις που αναφέρονται στην διπλανή εικόνα. Τα όρια ανοχής είναι ± 1 mm για το ύψος και την εξωτερική διάμετρο (OD) του σώματος του εκχυλιστήρα και $\pm 0,5$ mm σε όλες τις άλλες διαστάσεις. Ο πάνω εσφυρισμένος σύνδεσμος του εκχυλιστήρα θα πρέπει ταιριάζει με το κάτω μέρος του συμπυκνωτήρα και η ένωση από εσφυρισμένο γυαλί στο κάτω μέρος του εκχυλιστήρα πρέπει να ταιριάζει με την κεφαλή της κωνικής φιάλης.</p>	
<p>(5)</p>	<p>Κωνικές φιάλες, από βοριοπυριτικό γυαλί κατάλληλης χωρητικότητας (Πίνακας 2), με αρμούς από εσφυρισμένο γυαλί για εφαρμογή στο κάτω μέρος του συμπυκνωτήρα και του εκχυλιστήρα.</p>	
<p>(6)</p>	<p>Πώμα, από βοριοπυριτικό γυαλί μεγέθους που να ταιριάζει στην κωνική φιάλη.</p>	
<p>(7)</p>	<p>Δοχείο εξάτμισης, από βοριοπυριτικό γυαλί. Είτε ημισφαιρικό πιάτο διαμέτρου περίπου 90 mm ή άλλο κατάλληλο δοχείο που χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με περιστροφικό εξατμιστήρα (ένας περιστροφικός εξατμιστήρας σε συνδυασμό με μια ατμόσφαιρα αζώτου μειώνει τον κίνδυνο εξάτμισης τολουολίου)</p>	

(8)	Περιστροφικός εξατμιστήρας	
(9)	Διηθητικό χωνί, από βοριοπυριτικό γυαλί με διάμετρο περίπου 100 mm.	
(10)	Διηθητικά χαρτιά, Whatman Grade 42 με διάμετρο 110 ή 125 mm	
(11)	Αναλυτικός ζυγός, ικανός να ζυγίζει με ακρίβεια 0,1 mg	
(12)	Λαβίδα, από ανοξείδωτο χάλυβα	

(13)	Συσκευή χρονισμού, ηλεκτρονική ή χειροκίνητη, με ακρίβεια 1,0 s	
(14)	Φούρνος, ικανός να διατηρεί θερμοκρασία από 60 έως 110°C	
(15)	Ογκομετρικοί κύλινδροι, χωρητικότητας 50 και 100 mL	
(16)	Ράβδοι ανάδευσης, από γυαλί ή πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), διάμετρος 150 επί 3 mm	
(17)	Δοχείο ψύξης, που αποτελείται είτε από ξηραντήρα χωρίς ξηραντικό ή άλλο κατάλληλο δοχείο με ερμητικό πώμα	



Εικόνα 5. Συνολική απεικόνιση ορισμένων συσκευών που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του ποσοστού των ασφαλτενίων

2.1.2. Διαλύτες

- (1) Επτάνιο.
- (2) Τολουόλιο.

2.1.3. Δείγματα

- (1) Δείγμα μαζούτ από διεργαστηριακό έλεγχο (του 2015) με γνωστή περιεκτικότητα σε ασφαλτένια (7,4%).
- (2) Ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (AR).
- (3) Υπόλειμμα κενού (VR).
- (4) Vacuum gasoil (VGO).
- (5) Cracked heavy fuel oil (μαζούτ).
- (6) FCC Slurry oil.

2.1.4. Πειραματική διαδικασία

1) Το δείγμα προθερμαίνεται:

- a) Τα Διεργαστηριακό 2015, AR, VGO, Μαζούτ και FCC Slurry oil προθερμαίνονται στους 60°C.
- b) Το VR προθερμαίνεται, εξαιτίας του μεγάλου ιξώδους του, στους 90°C.

Η προθέρμανση των δειγμάτων σταματάει όταν το ιξώδες των δειγμάτων επιτρέπει την καλή ανάδευση ώστε το δείγμα που θα ληφθεί να είναι αντιπροσωπευτικό.

- 2) Εκτιμάται η περιεκτικότητα του δείγματος ή του υπολείμματος που ελήφθη σε ασφαλένια και ζυγίζεται η κατάλληλη ποσότητα (πίνακας 2), με ακρίβεια 1 mg για μάζες άνω του 1 g και με ακρίβεια 0,1 mg για μάζες 1 g και κάτω, σε φιάλη κατάλληλης χωρητικότητας.

Πίνακας 2. Ποσότητα δείγματος, όγκοι φιάλης και επτανίου [41]

Εκτιμώμενη περιεκτικότητα σε ασφαλένια (% w/w)	Ποσότητα δείγματος (g)	Όγκος κωνικής φιάλης (mL)	Όγκος επτανίου (mL)
Μικρότερη από 0,5	10 ± 2	1000	300 ± 60
0,5 έως 2,0	8 ± 2	500	240 ± 60
Πάνω από 2,0 έως 5,0	4 ± 1	250	120 ± 30
Πάνω από 5,0 έως 10,0	2 ± 1	150	60 ± 15
Πάνω από 10,0 έως 25,0	$0,8 \pm 0,2$	100	25 έως 30
Πάνω από 25,0	$0,5 \pm 0,2$	100	25 ± 1

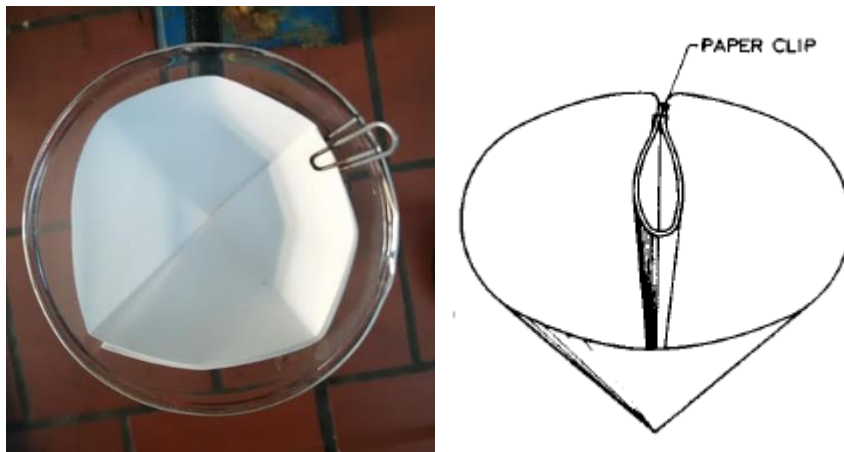
- 3) Γίνεται προσθήκη επτανίου στο προς εξέταση δείγμα στη φιάλη σε αναλογία 30 mL προς κάθε 1 g δείγματος εάν η αναμενόμενη περιεκτικότητα σε ασφαλένια είναι κάτω από 25 % w/w. Για δείγματα με αναμενόμενη περιεκτικότητα σε ασφαλένια άνω του 25 % w/w, χρησιμοποιείται ελάχιστος όγκος επτανίου 25 mL.
- 4) Το μείγμα βράζει υπό αναρροή για 60 έως 65 λεπτά (εικόνα 6). Αφαιρείται η φιάλη και το περιεχόμενο στο τέλος αυτής της περιόδου, ψύχεται, σφραγίζεται με πώμα και αποθηκεύεται σε σκοτεινό ντουλάπι για 90 έως 150 λεπτά, υπολογιζόμενο από τη στιγμή της αφαίρεσης από την αναρροή.



Εικόνα 6. Η διάταξη εκχύλισης όπως απαθανάτιστηκε στο εργαστήριο.

- 5) Τοποθετείται το διηθητικό χαρτί, διπλωμένο όπως φαίνεται στην εικόνα 7 (έτσι ώστε να αποτραπεί η απώλεια ασφαλενίων λόγω ερπυσμού), στη διηθητική χοάνη, χρησιμοποιώντας λαβίδες. Ο χειρισμός του διηθητικού χαρτιού γίνεται μόνο με λαβίδα. Χωρίς ανάδευση, το υγρό της φιάλης του βήματος 4) μεταγγίζεται στο διηθητικό χαρτί και στη συνέχεια το υπόλειμμα της φιάλης μεταφέρεται όσο το δυνατόν πληρέστερα με διαδοχικές ποσότητες θερμού επτανίου, χρησιμοποιώντας τη ράβδο ανάδευσης όποτε

χρειάζεται. Πραγματοποιείται ξέπλυμα της φιάλης με θερμό επτάνιο και οι εκπλύσεις εκχύνονται μέσα από το φίλτρο. Η φιάλη αφήνεται στην άκρη, χωρίς πλύσιμο, για χρήση όπως ορίζεται στο βήμα 7).



Εικόνα 7. Απεικόνιση του φίλτρου και η τοποθέτησή του, όπως ορίζει η πρότυπη μέθοδος.

- 6) Το διηθητικό χαρτί, μαζί με τα περιεχόμενα, αφαιρείται από τη χοάνη και τοποθετείται στον εκχυλιστήρα αναρροής (εικόνα 8). Χρησιμοποιώντας μια φιάλη διαφορετική από αυτή που χρησιμοποιήθηκε αρχικά, πραγματοποιείται εκχύλιση υπό αναρροή με επτάνιο με ρυθμό 2 σταγόνες/δευτερόλεπτο έως 4 σταγόνες/δευτερόλεπτο από το τέλος του συμπυκνωτή για περίοδο εκχύλισης όχι μικρότερη από 60 λεπτά ή μέχρι μερικές σταγόνες επτανίου από τον πυθμένα του εκχυλιστήρα να μην αφήνουν κατάλοιπα κατά την εξάτμιση σε μια γυάλινη πλάκα.



Εικόνα 8. Η διάταξη εκχύλισης με επτάνιο.

- 7) Γίνεται αντικατάσταση της φιάλης με αυτή που χρησιμοποιήθηκε αρχικά και στην οποία έχουν προστεθεί 30 έως 60 mL τολουολίου και συνεχίζεται η εκχύλιση υπό αναρροή μέχρι να διαλυθούν όλα τα ασφαλτένια από το διηθητικό χαρτί (εικόνα 9).



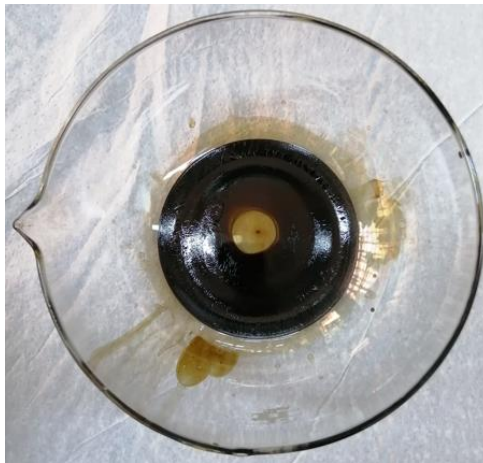
Εικόνα 9. Η διάταξη εκχύλισης με τολουόλιο.

- 8) Η φιάλη μετά το πέρας της εκχύλισης με τολουόλιο μεταφέρεται στο rotavapor για απομάκρυνση του διαλύτη με εξάτμιση υπό κενό (εικόνα 10). Η φιάλη, μέσα στην οποία έχουν παραμείνει τα ασφαλτένια, μπαίνει στον φούρνο στους 105°C και ανά τακτά χρονικά διαστήματα αφαιρείται και μπαίνει σε δοχείο ψύξης ή αλλιώς ξηραντήρα. Μετά από 15 λεπτά παραμονής στον ξηραντήρα ζυγίζεται. Η διαδικασία φούρνου και ξηραντήρα επαναλαμβάνεται μέχρι σταθερού βάρους. Υπολογίζεται το ποσοστό ασφαλτενίων.



Εικόνα 10. Αριστερά το εκχύλισμα της εκχύλισης με τολουόλιο στον περιστροφικό εξατμιστήρα και δεξιά μετά την απομάκρυνση του τολουολίου οπύ φαίνονται τα ασφαλτένια.

- 9) Η φιάλη του βήματος (8) ξεπλένεται με διαδοχικές μικρές ποσότητες τολουολίου σε σύνολο που δεν υπερβαίνει τα 30 mL. Το περιεχόμενο της φιάλης μεταφέρεται σε ένα καθαρό και στεγνό δοχείο εξάτμισης, ζυγισμένο με ακρίβεια 0,2 mg ανά απόβαρο σε παρόμοιο δίσκο. Το τολουόλιο αφαιρείται με εξάτμιση σε λουτρό ζέοντος νερού (πρέπει να εκτελείται εντός απαγωγού) ή με εξάτμιση σε περιστροφικό εξατμιστήρα σε ατμόσφαιρα αζώτου.
- 10) Το σκεύος (εικόνα 11) και το περιεχόμενο στεγνώνεται στο φούρνο στους 100 έως 110°C μέχρι σταθερού βάρους. Ψύχεται στο ξηραντήρα για 30 έως 60 λεπτά και ζυγίζεται ξανά με απόβαρο το πιάτο που χρησιμοποιήθηκε προηγουμένως για το σκοπό αυτό και το οποίο έχει υποβληθεί στην ίδια διαδικασία θέρμανσης και ψύξης με το δίσκο που περιέχει ασφαλτένια. Τα στερεά ασφαλτένια συλλέγονται σε φιαλίδια.



Εικόνα 11. Ασφαλτένια στο δοχείο εξάτμισης, από βοριοπυριτικό γυαλί.

Σημείωση: Η παραπάνω πειραματική διαδικασία (βήματα 1 έως 10) εφαρμόζεται 3 διαδοχικές φορές αρχικά με το δείγμα μαζούτ από διεργαστηριακό έλεγχο (του 2015) ώστε να ελεγχθεί η αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου.

2.2. Ανάκτηση διαλυτών και απασφαλτωμένων δειγμάτων

Η συνήθης μέθοδος για την απομάκρυνση ενός διαλύτη στο εργαστήριο είναι η χρήση ενός περιστροφικού εξατμιστήρα [46]. Ένας περιστροφικός εξατμιστήρας είναι ουσιαστικά μια απόσταξη μειωμένης πίεσης. Ένα διάλυμα σε μια φιάλη με στρογγυλό πυθμένα τοποθετείται στο λουτρό νερού της συσκευής και περιστρέφεται ενώ το σύστημα εκκενώνεται μερικώς (με αναρροφητή νερού ή αντλία κενού). Η μειωμένη πίεση στη συσκευή προκαλεί τον βρασμό του διαλύτη σε χαμηλότερη θερμοκρασία από την κανονική (όπως η απόσταξη υπό κενό) και η περιστροφή της φιάλης αυξάνει την επιφάνεια του υγρού και συνεπώς τον ρυθμό εξάτμισης. Ο ατμός του διαλύτη συμπυκνώνεται όταν έρχεται σε επαφή με έναν συμπυκνωτή νερού και στάζει σε μια φιάλη υποδοχής. Όταν αφαιρεθεί ο διαλύτης, η συμπυκνωμένη φάση παραμένει στη φιάλη (απασφαλτωμένο δείγμα πετρελαίου). Μια διαφορά μεταξύ της απόσταξης και της περιστροφικής εξάτμισης είναι ότι το απόσταγμα διατηρείται συχνότερα στην απόσταξη ενώ το υπόλειμμα διατηρείται στην περιστροφική εξάτμιση. Μεταξύ της αντλίας κενού και του συμπυκνωτή στον οποίο συνδέεται υπάρχει ένα ψυχρό λουτρό κηροζίνης στο οποίο είναι καταβυθισμένες δυο γυάλινες «παγίδες». Εντός του λουτρού κηροζίνης υπάρχει ένας σπειροειδής σωλήνας. Ο σπειροειδής σωλήνας συνδέεται με μια ψυκτική μονάδα μεθανόλης ώστε το λουτρό να διατηρείται σε πολύ χαμηλή

θερμοκρασία (-30°C). Οι «παγίδες» στοχεύουν στην συμπύκνωση διαφυγόντων ατμών που δεν κατάφεραν να συμπυκνωθούν στον συμπυκνωτή νερού και να μην κατευθυνθούν προς την αντλία.

Επειδή με τον περιστροφικό εξατμιστήρα δεν απομακρύνεται όλος ο διαλύτης κρίνεται απαραίτητη η παραμονή της φιάλης με το απασφαλτωμένο δείγμα, μετά την αφαίρεση τους από τον εξατμιστήρα, σε φούρνο στους 60°C (ώστε να μην υπάρξει θερμική καταπόνηση του δείγματος) μέχρι σταθερού βάρους.

2.2.1. Όργανα και συσκευές

- (1) Περιστροφικός εξατμιστήρας.
- (2) Φούρνος ικανός να διατηρεί την θερμοκρασία τους 60°C .
- (3) Αναλυτικός ζυγός, ικανός να ζυγίζει με ακρίβεια $0,1\text{ mg}$.
- (4) Πώματα, από βοριοπυριτικό γυαλί μεγέθους που να ταιριάζει στις φιάλες.
- (5) Δοχείο ψύξης (ξηραντήρας).

2.2.2. Δείγματα

Διήθημα του μείγματος επτανίου με:

- (1) Διεργαστηριακό 2015.
- (2) Vacuum gasoil (VGO).
- (3) Ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (AR).
- (4) Υπόλειμμα κενού (VR).
- (5) Μαζούτ.
- (6) FCC Slurry oil.

Εκχύλισμα που προέκυψε από την εκχύλιση με επτάνιο του φίλτρου της διήθησης του μείγματος επτανίου με:

- (7) Διεργαστηριακό 2015.
- (8) Vacuum gasoil (VGO).
- (9) Ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (AR).
- (10) Υπόλειμμα κενού (VR).
- (11) Μαζούτ.
- (12) FCC Slurry oil.

Εκχύλισμα που προέκυψε από την εκχύλιση με τολουόλιο του φίλτρου της διήθησης του μείγματος επτανίου με:

- (13) Διεργαστηριακό 2015.
- (14) Vacuum gasoil (VGO).

- (15) Vacuum gasoil (VGO).
- (16) Ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (AR).
- (17) Μαζούτ.
- (18) FCC Slurry oil.

2.2.3. Πειραματική διαδικασία

- 1) Ενεργοποιείται η ψυκτική μονάδα και ρυθμίζεται στους - 35°C.
- 2) Όταν η θερμοκρασία πλησιάσει στους – 30°C, το θερμαινόμενο λουτρό ρυθμίζεται περίπου σε θερμοκρασία 45°C (η θερμοκρασία του λουτρού εξαρτάται και από το κενό που δημιουργεί η αντλία).
- 3) Ανοίγεται η βρύση με το νερό που περνάει στον συμπυκνωτήρα.
- 4) Η κωνική φιάλη που βρίσκεται το μείγμα διαλύτη – δείγμα συνδέεται με το εσφυρισμένο άκρο του συμπυκνωτήρα (αν χρειαστεί χρησιμοποιείται επιπλέον εσφυρισμένος σύνδεσμος) και ασφαλίζεται με κλιπ.
- 5) Έχοντας ελέγξει ότι η στρόφιγγα κενού είναι ανοιχτή, ενεργοποιείται η αντλία κενού.
- 6) Ενεργοποιείται ο ρότορας σε περίπου 80 rpm.
- 7) Η σφαιρική φιάλη βυθίζεται ελαφρώς εντός του λουτρού.
- 8) Κλείνεται η στρόφιγγα κενού.
- 9) Η συσκευή παραμένει σε λειτουργία για αρκετή ώρα έως ότου δεν φαίνεται να απομακρύνεται άλλος διαλύτης (δεν παρατηρείται συμπύκνωση διαλύτη).
- 10) Σταματάει ο ρότορας.
- 11) Ανοίγεται η στρόφιγγα ώστε να «σπάσει» το κενό.
- 12) Κλείνεται η αντλία.
- 13) Αφαιρείται η φιάλη και κλείνεται με κατάλληλο πώμα.
- 14) Κλείνεται η ψυκτική μονάδα, η αντλία, το λουτρό και η βρύση και συλλέγεται ο διαλυτής ώστε να επαναχρησιμοποιηθεί.
- 15) Η φιάλη με το απασφαλτωμένο πλέον δείγμα μεταφέρεται σε έναν ξηραντήρα για περίπου 15 λεπτά και ύστερα ζυγίζεται.
- 16) Μετά την ζύγιση η φιάλη τοποθετείται σε φούρνο (χωρίς το πώμα) στους 60°C και ανά τακτά χρονικά διαστήματα τοποθετείται σε ξηραντήρα και ζυγίζεται. Η διαδικασία του φούρνου και ξηραντήρα επαναλαμβάνεται έως ότου η φιάλη να έχει σταθερό βάρος.

Ακολουθεί ο πίνακας με τα προϊόντα της παραπάνω πειραματικής διαδικασίας.

Πίνακας 3. Δείγματα και προϊόντα περιστροφικής εξάτμισης.

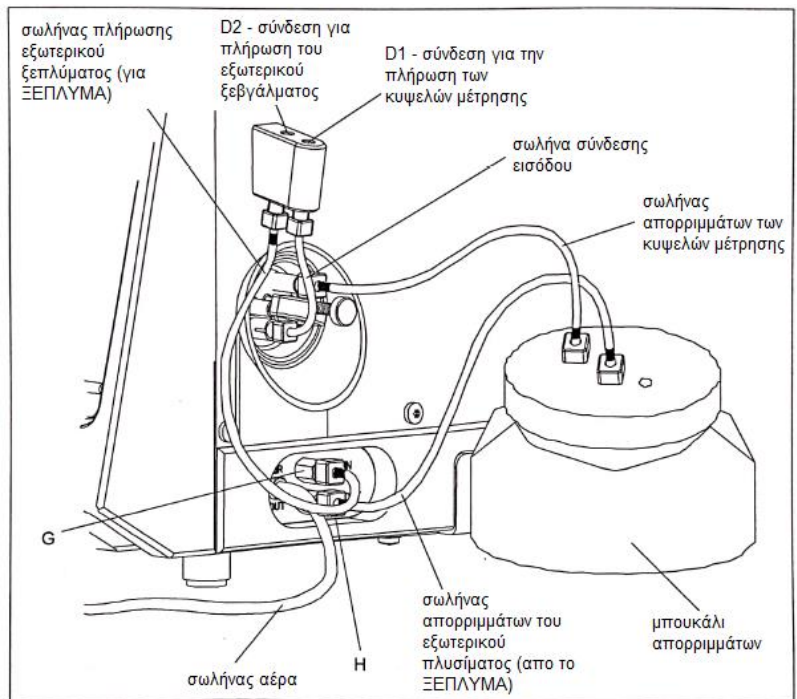
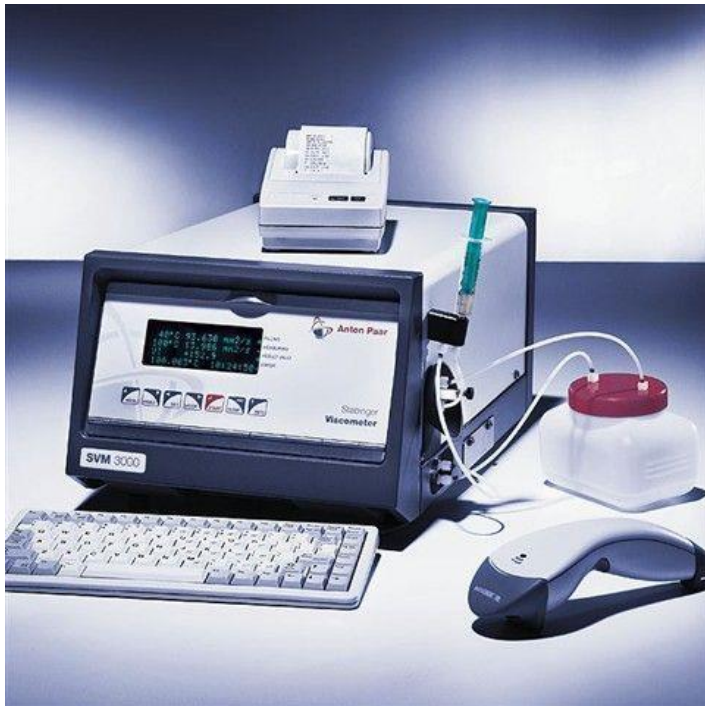
Αριθμός δείγματος	Δείγμα	Προϊόντα περιστροφικής εξάτμισης	
(1)	Διήθημα επτανίου – διεργαστηριακό 2015	Επτάνιο	Απασφαλωμένο διεργαστηριακό 2015
(7)	Εκχύλισμα επτανίου – διεργαστηριακό 2015		Μεγαλομοριακές παραφίνες (κηροί) του διεργαστηριακού 2015
(13)	Εκχύλισμα τολουολίου – διεργαστηριακό 2015	Τολουόλιο	Ασφαλτένια του διεργαστηριακού 2015
(2)	Διήθημα επτανίου – VGO	Επτάνιο	Απασφαλωμένο VGO (DA-VGO)
(8)	Εκχύλισμα επτανίου – VGO		Μεγαλομοριακές παραφίνες (κηροί) του VGO
(14)	Εκχύλισμα τολουολίου – VGO	Τολουόλιο	Ασφαλτένια του VGO
(3)	Διήθημα επτανίου – AR	Επτάνιο	Απασφαλωμένο AR (DA-AR)
(9)	Εκχύλισμα επτανίου – AR		Μεγαλομοριακές παραφίνες (κηροί) του AR
(15)	Εκχύλισμα τολουολίου – AR	Τολουόλιο	Ασφαλτένια του AR
(4)	Διήθημα επτανίου – VR	Επτάνιο	Απασφαλωμένο VR (DA-VR)
(10)	Εκχύλισμα επτανίου – VR		Μεγαλομοριακές παραφίνες (κηροί) του VR
(16)	Εκχύλισμα τολουολίου – VR	Τολουόλιο	Ασφαλτένια του VR
(5)	Διήθημα επτανίου – Μαζούτ	Επτάνιο	Απασφαλωμένο Μαζούτ (DA-Μαζούτ)
(11)	Εκχύλισμα επτανίου – Μαζούτ		Μεγαλομοριακές παραφίνες (κηροί) του μαζούτ
(17)	Εκχύλισμα τολουολίου – Μαζούτ	Τολουόλιο	Ασφαλτένια του μαζούτ
(6)	Διήθημα επτανίου – FCC Slurry oil	Επτάνιο	Απασφαλωμένο FCC Slurry oil (DA-Slurry)
(12)	Εκχύλισμα επτανίου – FCC Slurry oil		Μεγαλομοριακές παραφίνες (κηροί) του FCC Slurry oil
(18)	Εκχύλισμα τολουολίου – FCC Slurry oil	Τολουόλιο	Ασφαλτένια του FCC Slurry oil

2.3. Μέτρηση ιξώδους και πυκνότητας

Μετά την ανάκτηση των απασφαλωμένων δειγμάτων με την χρήση του περιστροφικού εξατμιστήρα, το κάθε δείγμα απασφαλωμένου ελαίου συλλέχθηκε σε φιαλίδια ώστε να γίνουν οι περαιτέρω αναλύσεις. Η πρώτη ανάλυση που υποβλήθηκαν τα απασφαλωμένα δείγματα είναι η μέτρηση του ιξώδους και της πυκνότητας. Όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος, τα ασφαλτένια [14] είναι το πιο αρωματικό κλάσμα βαρέων καυσίμων όπως τα υπολείμματα κενού και τα βαριά μαζούτ, αυξάνοντας έτσι το ιξώδες του καυσίμου. Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων θα διαπιστωθεί εάν τα ασφαλτένια πράγματι συμβάλλουν και κατά πόσο στο υψηλό ιξώδες του πετρελαίου.

Για την μέτρηση του ιξώδους και της πυκνότητας χρησιμοποιείται η συσκευή SVM 3000 Stabinger Viscometer [47,48]. Το ιξωδόμετρο SVM 3000 Stabinger είναι ένα περιστροφικό ιξωδόμετρο με γεωμετρία κυλίνδρου. Το ιξωδόμετρο SVM 3000 Stabinger

μετρά το δυναμικό ιξώδες και την πυκνότητα των λιπαντικών και των καυσίμων σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D7042. Βασίζεται σε μια τροποποιημένη αρχή Couette με έναν ταχέως περιστρεφόμενο εξωτερικό σωλήνα και έναν εσωτερικό κύλινδρο μέτρησης που περιστρέφεται πιο αργά. Συνδυάζει την απαιτούμενη ακρίβεια για την ASTM D7042 και τη μέτρηση του δείκτη ιξώδους σύμφωνα με την ASTM D2270/ISO 2909. Το ιξωδόμετρο SVM 3000 χρησιμοποιεί μια νέα, κατοχυρωμένη με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας αρχή μέτρησης (EP 0 926 481 A2). Από αυτό το αποτέλεσμα, το ιξωδόμετρο υπολογίζει αυτόματα το κινηματικό ιξώδες και παρέχει αποτελέσματα μέτρησης που είναι ισοδύναμα με τη μέθοδο ISO 3104 ή τη μέθοδο ASTM D445. Η αρχή μέτρησης του ιξωδομέτρου Stabinger με θερμοστάτη Peltier επιτρέπει ένα ασύγκριτα μεγάλο εύρος ιξώδους και θερμοκρασίας με ένα μόνο σύστημα. Το ιξωδόμετρο SVM 3000 είναι γρήγορο και εξοικονομεί ενέργεια, ευέλικτο στη χρήση, με μικρές μόνο ποσότητες δείγματος και διαλυτών να απαιτούνται.



Εικόνα 12. Απεικόνιση της συσκευής SVM 3000 [47]

Το ιξωδόμετρο SVM 3000 [47,48] μετρά δυναμικό και κινηματικό ιξώδες από <1 έως 20.000 mm²/s και πυκνότητα σε εύρος θερμοκρασίας από -56 °C έως 105 °C σε μία κυψέλη μέτρησης. Έχει την δυνατότητα να μετρήσει έως 30 δείγματα την ώρα. Διαθέτει αυτόματο γέμισμα και καθαρισμό με εναλλάκτες δειγμάτων Xsample, αυτόματη επεξεργασία δεδομένων με το λογισμικό VisioLab και αποδεδειγμένη ποιότητα σε δοκιμές δακτυλίου ASTM. Η πρότυπη μέθοδος ASTM D7042 παρέχει αποτελέσματα ισοδύναμα με το ISO 3104 / ASTM D445. Ο θερμοστάτης υψηλής ακρίβειας έχει σταθερότητα 0,005 °C. Το λογισμικό διαχειρίζεται σταθερές βαθμονόμησης - για την αποφυγή σφαλμάτων χρήστη. Η ελάχιστη ποσότητα δείγματος που μπορεί να δεχθεί το όργανο είναι 2,5 mL (1 mL χωρίς μέτρηση πυκνότητας). Η ελάχιστη απαίτηση σε διαλύτη για τον καθαρισμό με το πέρας των μετρήσεων είναι 2,5 mL. Δεν απαιτείται θερμοστατικό λουτρό ενώ η θερμοκρασία μέτρησης μπορεί να αλλάξει σε λίγα λεπτά. Δεν επηρεάζεται από τη βαρύτητα και τους κραδασμούς. Επίσης το SVM 3000 λειτουργεί χωρίς υπολογιστή.

Πίνακας 4. Χαρακτηριστικά του SVM 3000 [47,46].

Εύρος μέτρησης			
Δυναμικό ιξώδες (mPa.s)	0,2 έως 20,000		
Πυκνότητα (g/cm ³)	0,65 έως 3		
Θερμοκρασία	15 °C έως 105 °C		
Επαναληψιμότητα (95%)	15 °C	40 °C	100 °C
Δυναμικό ιξώδες (mPa.s)	-	0,001009	0,0003516
Κινηματικό ιξώδες (mm ² /s)	-	0,000943	0,0003473
Πυκνότητα (g/cm ³)	0,000455	0,000297	0,000332
Θερμοκρασία (°C)	0,005	0,005	0,005
Αναπαραγωγιμότητα (95%)	15 °C	40 °C	100 °C
Δυναμικό ιξώδες (mPa.s)	-	0,005404	0,002563
Κινηματικό ιξώδες (mm ² /s)	-	0,005843	0,002889
Πυκνότητα (g/cm ³)	0,001766	0,001474	0,001314
Συστηματικό σφάλμα της ASTM D 445	15 °C	40 °C	100 °C
Κινηματικό ιξώδες (mm ² /s)	-	1,000	0,998
Πυκνότητα (g/cm ³)	0,000	0,0046	-

2.3.1. Όργανα και συσκευές

- (1) SVM 3000 Stabinger Viscometer.
- (2) Φούρνος ικανός να διατηρεί την θερμοκρασία στους 60°C.

2.3.2. Δείγματα

- (1) Vacuum gasoil (VGO).
- (2) Απασφαλτωμένο Vacuum gasoil (DA-VGO).
- (3) Ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (AR).
- (4) Απασφαλτωμένο ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (DA-AR).
- (5) Cracked heavy fuel oil (μαζούτ).
- (7) Απασφαλτωμένο Cracked heavy fuel oil (DA-μαζούτ).
- (6) FCC Slurry oil.
- (7) Απασφαλτωμένο FCC Slurry oil.

2.3.3. Πειραματική διαδικασία

- 1) Τα δείγματα προθερμαίνονται στους 60°C μέχρι να μπορούν να ανακινηθούν ώστε να ομογενοποιηθούν.
- 2) Σε μια σύριγγα των 5 mL λαμβάνεται ποσότητα δείγματος με προσοχή ώστε να μην υπάρχουν φυσαλίδες εντός της σύριγγας.
- 3) Σχεδόν όλη η ποσότητα δείγματος εγχέεται στη συσκευή, η οποία έχει ρυθμιστεί να βρίσκεται στους 70°C.
- 4) Λαμβάνονται οι μετρήσεις ιξώδους στους 50, 60, 70, 80, 90, 100°C.
- 5) Η συσκευή καθαρίζεται με τολουόλιο (σημείο βρασμού 105°C) και υστέρα με εξάνιο (σημείο βρασμού 67°C). Η θερμοκρασία της συσκευής την στιγμή της έγχυσης των

διαλυτών πρέπει να είναι μικρότερη από το σημείο βρασμού τους. Η πυκνότητα μετά το καθάρισμα πρέπει να είναι $<0,0020 \text{ g/cm}^3$.

2.4. Προσδιορισμός θείου και μετάλλων

Όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος, τα πολύπλοκα μόρια [7] των ασφατενίων, σύμφωνα με πολλές αναλυτικές και φασματοσκοπικές μεθόδους μετά την απομόνωσή τους, αποτελούνται από μια κυρίαρχη ποσότητα άνθρακα και υδρογόνου, μαζί με ετεροάτομα όπως θείο, οξυγόνο, άζωτο, νικέλιο και βανάδιο, η αναλογία των οποίων μπορεί να ποικίλλουν σημαντικά για κλάσματα ασφατενίων που έχουν διαφορετικές πηγές διύλισης. Η αναλογία μετάλλων (νικέλιο και βανάδιο) δεν υπερβαίνει γενικά μερικές εκατοντάδες ppm.

2.4.1. Ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (XRF)

Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε θείο των δειγμάτων πετρελαίου, πριν και μετά την απασφάλτωση τους χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Spectro Xepos της Ametek. Η συσκευή Spectro Xepos χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του θείου σε πετρελαϊκά προϊόντα [45]. Η μέθοδος που εφαρμόζεται για τη συγκεκριμένη μέτρηση περιεκτικότητας θείου είναι η ASTM D4294 και τα δείγματα προς μέτρηση μπορεί να είναι diesel κίνησης, diesel θέρμανσης, βενζίνη, ναυτιλιακό diesel, μαζούτ αλλά και λιπαντικά, που έχουν περιεκτικότητα θείου από 0-50.000 ppm.

Η επίδραση του φθορισμού ακτίνων X βασίζεται [49] στη διέγερση των ατόμων στο δείγμα. Μια πρωτογενής ακτίνα X, που δημιουργείται συνήθως σε ένα σωλήνα ακτίνων X, χτυπά ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικού ηλεκτρονιακού φλοιού του ατόμου και εκτοξεύει την ενέργεια από το άτομο. Η ανοιχτή θέση γεμίζεται από ένα ηλεκτρόνιο από ένα περαιτέρω εξωτερικό ηλεκτρονιακό φλοιό και εκπέμπεται ακτινοβολία φθορισμού. Η ενέργεια φθορισμού είναι ίση με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο ενεργειακών κελυφών. Επομένως, η ενέργεια αυτής της ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστική και δείχνει ποιο άτομο υπάρχει στο δείγμα. Όσα άτομα υπάρχουν στο δείγμα, τόσες ακτίνες X με διαφορετική ενέργεια θα εκπέμπονται. Σε ένα όργανο XRF διασποράς ενέργειας, η ακτινοβολία φθορισμού συλλέγεται από έναν ανιχνευτή ημιαγωγών. Οι ακτίνες X δημιουργούν σήματα στον ανιχνευτή, τα οποία εξαρτώνται από την ενέργεια της εισερχόμενης ακτινοβολίας. Τα σήματα συλλέγονται σε έναν πολυκαναλικό αναλυτή.

Αυτή η διαδικασία χειρίζεται την κάθε ακτινογραφία [49] μία προς μία αλλά με μεγάλη ταχύτητα. Ένας ανιχνευτής μιας σύγχρονης μηχανής XRF μπορεί να χειριστεί 1 εκατομμύριο μετρήσεις ανά δευτερόλεπτο. Αυτό την καθιστά μια σχεδόν ταυτόχρονη μέτρηση. Ακόμη και με σύντομο χρόνο μέτρησης, το φάσμα μπορεί να δώσει επαρκείς πληροφορίες για τον υπολογισμό των εντάσεων, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της σύνθεσης του δείγματος. Η χρήση μεγαλύτερου χρόνου μέτρησης επιτρέπει καλύτερα στατιστικά στοιχεία με αποτέλεσμα καλύτερη ακρίβεια και καλύτερη απόκρυψη προς το υπόβαθρο, με αποτέλεσμα βελτιωμένα όρια ανίχνευσης. Για μια εξαιρετικά ακριβή ανάλυση ενός στοιχείου που υπάρχει στο δείγμα θα πρέπει να συλλεχθούν τουλάχιστον μερικά εκατομμύρια μετρήσεις. Αυτό είναι αρκετά εύκολο εάν το δείγμα περιέχει υψηλή συγκέντρωση ενός στοιχείου και ο ανιχνευτής μπορεί να χειριστεί υψηλό ρυθμό μέτρησης, αλλά θα είναι πιο δύσκολο εάν οι συγκεντρώσεις είναι χαμηλές και το σύστημα ανίχνευσης μπορεί να χειριστεί μόνο χαμηλό ρυθμό καταμέτρησης.



Εικόνα 13. Η συσκευή Spectro Xepos.

2.4.1. Όργανα και συσκευές

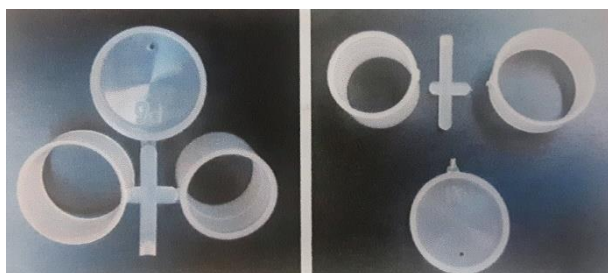
- (1) Spectro Xepos της Ametek.
- (2) Φούρνος ικανός να διατηρεί την θερμοκρασία στους 60°C.

2.4.2. Δείγματα

- (1) Vacuum gasoil (VGO)
- (2) Απασφαλωμένο vacuum gasoil (DA-VGO)
- (3) Ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (AR).
- (4) Απασφαλωμένο ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (DA-AR).
- (5) Υπόλειμμα κενού (VR).
- (6) Απασφαλωμένο υπόλειμμα κενού (DA-VR).
- (7) Cracked heavy fuel oil (μαζούτ).
- (8) Απασφαλωμένο Cracked heavy fuel oil (DA-μαζούτ).
- (8) FCC Slurry oil.
- (9) Απασφαλωμένο FCC Slurry oil.

2.4.3. Πειραματική διαδικασία

- 1) Τα δείγματα προθερμαίνονται στου 60°C μέχρι να μπορούν να ανακινηθούν ώστε να ομογενοποιηθούν.
- 2) Αποσυναρμολόγηση των μερών του πλαστικού υποδοχέα του δείγματος και τοποθέτησή τους πάνω σε καθαρή μεμβράνη (Prolene Thin-Film) (εικόνα 14).



Εικόνα 14. Τα μέρη του πλαστικού υποδοχέα.

- 3) Εφαρμόζεται η μεμβράνη Prolene Thin-Film (τετραγωνικού σχήματος) στον πλαστικό κύλινδρο με τη μεγαλύτερη διάμετρο και πιέζεται προς τα κάτω με τη βοήθεια του μικρότερης διαμέτρου κυλίνδρου. Η παραπάνω ενέργεια γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή, έτσι ώστε η μεμβράνη να καλύψει ομοιόμορφα το κάτω μέρος του κυλίνδρου και να μην παρατηρηθεί οποιαδήποτε σχισμή (εικόνα 15).



Εικόνα 15. Ο υποδοχέας μαζί με την μεμβράνη.

- 4) Σε μια σύριγγα των 5 mL λαμβάνεται ποσότητα δείγματος με προσοχή ώστε να μην υπάρχουν φυσαλίδες εντός της σύριγγας και μεταγγίζεται στον παραπάνω υποδοχέα.
- 5) Ο υποδοχέας με το δείγμα τοποθετείται στο XRF και λαμβάνονται δυο διαδοχικές μετρήσεις στην κλίμακα που προσδιορίζει θείο, βανάδιο και νικέλιο (εικόνα 16).



Εικόνα 16. Το εσωτερικό της συσκευής όπου τοποθετείται ο υποδοχέας με το δείγμα.

- 6) Απομακρύνεται ο υποδοχέας και κλείνεται το μηχάνημα

2.4.2. Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS)

Με την χρήση της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης προσδιορίζεται η περιεκτικότητα των κλασμάτων πριν και μετά την απασφάλτωση σε βανάδιο, νικέλιο, σίδηρο και νάτριο. Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης [50] βασίζεται στην απορρόφηση της ακτινοβολίας από άτομα που βρίσκονται στην θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση. Όταν ένα διάλυμα του δείγματος περνάει μέσα από μια φλόγα με τη βοήθεια κατάλληλων αερίων, αφού προηγουμένως εκνεφωθεί, πραγματοποιούνται μια σειρά από αλληλοσυνδεόμενες

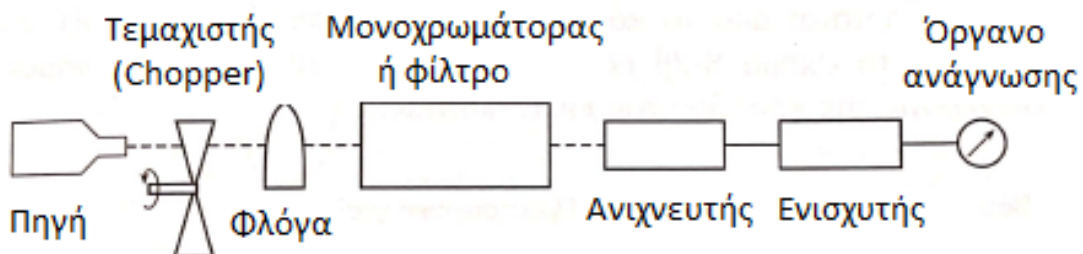
διεργασίες. Συγκεκριμένα πραγματοποιούνται η εξάτμιση, η διάσπαση (ατομοποίηση), η διέγερση και ο ιονισμός. Στην αρχή εξατμίζεται ο διαλύτης και προκύπτει ένα μοριακό αερόλυμα, κατόπιν διίστανται τα μόρια σε άτομα (ατομοποίηση). Ένα κλάσμα των ατόμων διεγείρεται από τη θερμότητα της φλόγας, ενώ μερικά από τα σχηματιζόμενα άτομα ιονίζονται και δίνουν ιόντα και ηλεκτρόνια. Ενώ στην AAS επιτυγχάνονται με τη φλόγα οι ισορροπίες της εξάτμισης και της διάσπασης, στην φλογωμετρία η ίδια φλόγα προκαλεί περαιτέρω και τις αντιδράσεις διέγερσης και ιονισμού των ατόμων. Στην AAS η διέγερση των ατόμων επιτυγχάνεται με μια εξωτερική πηγή. Από τη θερμοκρασία της φλόγας εξαρτάται η διάσπαση των μορίων σε άτομα, όπως εν μέρει και ο βαθμός ιονισμού, Στην AAS ο ιονισμός είναι ανεπιθύμητο φαινόμενο, διότι οδηγεί σε ιοντικά φάσματα που διαφέρουν από τα ατομικά. Ο βαθμός ιονισμού εξαρτάται από την συγκέντρωση του στοιχείου στο διάλυμα, αυξανόμενος με την ελάττωση της συγκέντρωσης του. Επίσης αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας της φλόγας και την ελάττωση του δυναμικού ιονισμού του μετάλλου.

Στην AAS [50] χρειάζεται μια ξεχωριστή πηγή ακτινοβολίας (λυχνία κοίλης μεθόδου) για κάθε μετρούμενο στοιχείο, γεγονός που αποτελεί μειονέκτημα της μεθόδου. Η εκπεμπόμενη από την πηγή ακτινοβολία σχάζεται με έναν περιστρεφόμενο κατοπτρικό τεμαχιστή (Chopper) έτσι ώστε να διακρίνεται από τη συνεχή εκπεμπόμενη ακτινοβολία της φλόγας. Για αυτό το λόγο ο ανιχνευτής που χρησιμοποιείται στην AAS είναι εναλλασσόμενου ρεύματος για να δέχεται μόνον το παλμικό σήμα της πηγής ακτινοβολίας και όχι το συνεχές σήμα της φλόγας.

Η πηγή ακτινοβολίας [50] ανάλογα με το προσδιοριζόμενο στοιχείο αλλάζει. Συγκεκριμένα χρησιμοποιούνται καθοδικές λυχνίες κατάλληλες για τα περισσότερα στοιχεία, λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια για τα πολύ πτητικά στοιχεία και πηγές συνεχούς ακτινοβολίας για την διόρθωσή της μη ατομικής απορρόφησης που προέρχεται από τα άλατα ή την φλόγα.

Η ατομική απορρόφηση ακολουθεί τον νόμο του Beer [50], όπου η ένδειξη δίνεται σε απορρόφηση $A = \log(I_0/I)$ ή εκατοστιαία διαπερατότητα % T. Η πρότυπη μέθοδος που εφαρμόζεται για τη συγκεκριμένη μέτρηση περιεκτικότητας είναι η IP-288 - ASTM 5863.

Στο παρακάτω διάγραμμα ροής απεικονίζονται τα στοιχεία που αποτελούν τον φασματογράφο ατομικής απορρόφησης.



Διάγραμμα 5. Διάγραμμα ροής οργάνων του AAS [50].

2.4.2.1. Δείγματα

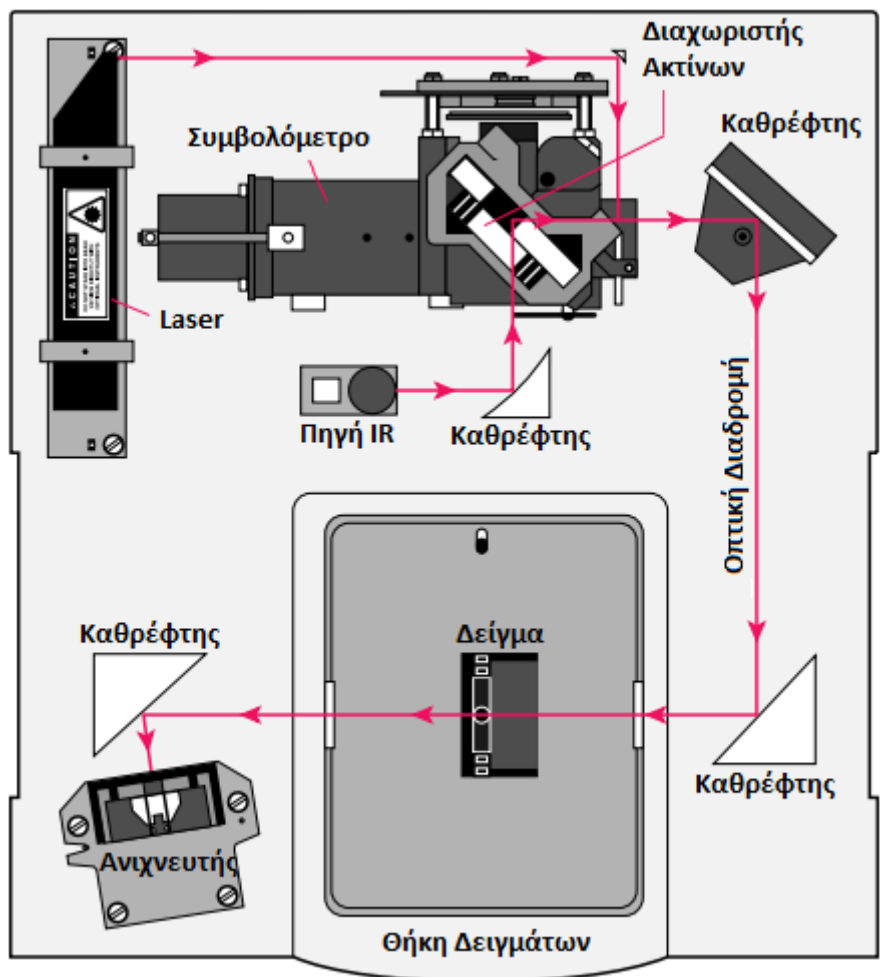
- (1) Vacuum gasoil (VGO).
- (2) Απασφαλωμένο vacuum gasoil (DA-VGO).

- (3) Ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (AR).
- (4) Απασφαλτωμένο ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (DA-AR).
- (5) Υπόλειμμα κενού (VR).
- (6) Απασφαλτωμένο υπόλειμμα κενού (DA-VR).
- (7) Cracked heavy fuel oil (μαζούτ).
- (8) Απασφαλτωμένο Cracked heavy fuel oil (μαζούτ).
- (9) FCC Slurry oil.
- (10) Απασφαλτωμένο FCC Slurry oil.

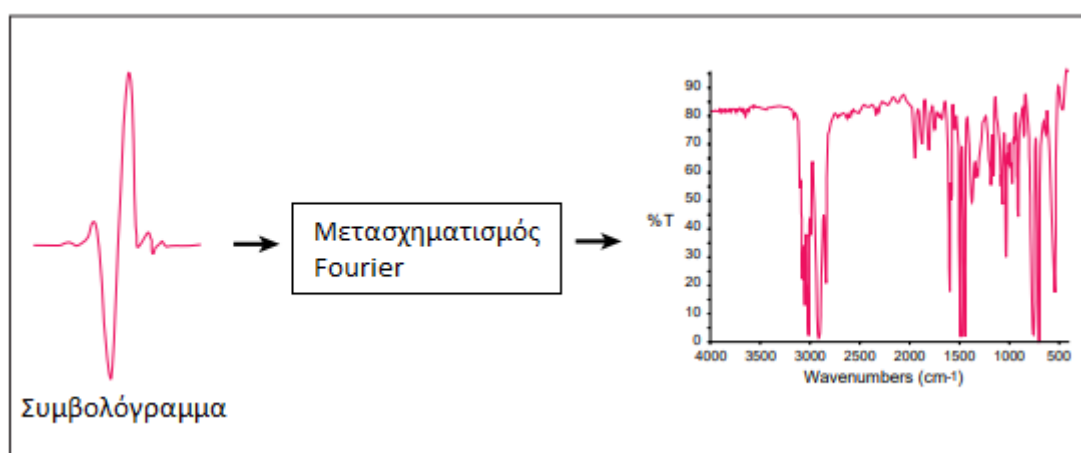
Σημείωση: επειδή οι μετρήσεις έγιναν στο Χημείο των Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ασπροπύργου των ΕΛΠΕ δεν έγινε η γνωστή η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε και η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.

2.5. Φασματομετρία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT – IR)

Σε ένα φασματόμετρο IR μετασχηματισμού Fourier [50-52], η ακτινοβολία από την πηγή προσπίπτει σε έναν διαχωριστή δέσμης που αποτελείται από ένα φιλμ γερμανίου σε υπόστρωμα KBr, διαπερατό στο κυρίως IR. Λόγω της ημιδιαπερατότητας του δημιουργούνται δυο δέσμες, από τις οποίες η μια προσκρούει (ανακλάται) σε ένα σταθερό κάτοπτρο και η άλλη ανακλάται σε ένα κινητό κάτοπτρο, του οποίου μεταβάλλεται η απόσταση κατά ολίγα mm από το διαχωριστή δέσμης. Οι δυο αυτές δέσμες ενώνονται κατόπιν, διασχίζουν το δείγμα και προσκρούουν ως σύνολο στον ανιχνευτή. Το σήμα που εξέρχεται καταγράφεται ως συμβολόγραμμα. Για την αποκωδικοποίηση των συμβολογραμμάτων και μετατροπή τους σε συμβατικά φάσματα IR (διαπερατότητα T% ή ένταση εξερχόμενης από τον ανιχνευτή ακτινοβολίας, έναντι κυματαριθμού $\bar{\nu}$) τα οποία μπορούν να αξιολογηθούν, χρησιμοποιείται ο μαθηματικός σχηματισμός Fourier. Για τη μετατροπή της έντασης του εξερχόμενου σήματος σε διαπερατότητα, μετριέται πρώτα με το όργανο FTIR το φάσμα του τυφλού δείγματος και κατόπιν του προς μελέτη δείγματος, οπότε υπολογίζεται ο λόγος των δυο σημάτων, που αντιστοιχεί στη διαπερατότητα T.



Σχήμα 6. Απεικόνιση εσωτερικό του οργάνου FTIR [52].



Εικόνα 17. Μετατροπή του συμβολογράμματος σε συμβατικό φάσμα IR [50-52].

Ένα από τα πλεονεκτήματα των FTIR [50] οργάνων έναντι των συμβατικών φασματομέτρων IR διασποράς είναι η ταχύτητα. Επειδή μετρούνται όλες οι συχνότητες ταυτόχρονα, οι περισσότερες μετρήσεις με την τεχνική FTIR γίνονται σε λίγα δευτερόλεπτα, σε σύγκριση με τα 10 – 15 λεπτά που χρειάζονται για την καταγραφή ενός φάσματος με την συμβατική IR, όπου μετριέται ξεχωριστά κάθε συχνότητα. Όσον αφορά την ευαισθησία αυξάνει τουλάχιστον κατά μια τάξη μεγέθους σε σχέση με τα καλής ποιότητας

φασματόμετρα. Το κινούμενο κάτοπτρο του συμβολομέτρου είναι το μόνο κινητό εξάρτημα του οργάνου, έτσι ώστε να υπάρχει μικρή δυνατότητα μηχανικών βλαβών. Τα όργανα FTIR χρησιμοποιούν ένα λέιζερ HeNe ως εσωτερικό πρότυπο βαθμονόμησης του μήκους κύματος. Με αυτόν τον τρόπο αυτοβαθμονομούνται και δεν χρειάζονται βαθμονόμηση από τον χρήστη.

2.5.1. Ανάλυση υγρών δειγμάτων πριν και μετά την απασφάλτωση

Για την ανάλυση των υγρών δειγμάτων χρησιμοποιείται το IRAffinity-1S [51], το οποίο είναι ένα συμπαγές υπέρυθρο φασματόμετρο μετασχηματισμού Fourier. Το συμβολόμετρο βελτιστοποιείται συνεχώς από έναν μηχανισμό δυναμικής ευθυγράμμισης και ένα ενσωματωμένο αυτόματο στεγνωτήριο βοηθά στη διασφάλιση της ευκολίας συντήρησης. Το IRAffinity-1S προσφέρει την υψηλή αναλογία S/N (30.000:1, συσσώρευση 1 λεπτού, γειτονιά δύο 100 cm^{-1} , κορυφή σε κορυφή), μέγιστη ανάλυση 0,5 cm^{-1} και συμπαγείς διαστάσεις. Επιπλέον, το υψηλής απόδοσης λογισμικό LabSolutions IR, που δίνει έμφαση στη λειτουργικότητα, και τα προγράμματα υποστήριξης ανάλυσης (πρόγραμμα ανάλυσης ρύπων και πρόγραμμα Pharma Report) διευκολύνουν την εκτέλεση επεξεργασίας και ανάλυσης δεδομένων.



Εικόνα 18. Το φασματόμετρο IRAffinity-1S [51].

2.5.1.1. Όργανα και συσκευές

- (1) FTIR Spectrophotometer IRAffinity-1S.
- (2) Φούρνος ικανός να διατηρεί την θερμοκρασία στους 60°C.

2.5.1.2. Δείγματα

- (1) Vacuum gasoil (VGO).
- (2) Απασφαλτωμένο vacuum gasoil (DA-VGO).
- (3) Ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (AR).
- (4) Απασφαλτωμένο ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (DA-AR).
- (5) Υπόλειμμα κενού (VR).
- (6) Απασφαλτωμένο υπόλειμμα κενού (DA-VR).

- (7) Cracked heavy fuel oil (μαζούτ).
- (8) Απασφαλτωμένο Cracked heavy fuel oil (DA-μαζούτ) .
- (9) FCC Slurry oil.
- (10) Απασφαλτωμένο FCC Slurry oil.

2.5.1.3. Πειραματική διαδικασία

- 1) Τα δείγματα προθερμαίνονται στους 60°C μέχρι να μπορούν να ανακινηθούν ώστε να ομογενοποιηθούν.
- 2) Σε μια σύριγγα των 5 mL λαμβάνεται ποσότητα δείγματος με προσοχή ώστε να μην υπάρχουν φυσαλίδες εντός της σύριγγας.
- 3) Κατάλληλη ποσότητα υγρού δείγματος εγχέεται με την σύριγγα πάνω στην κυψελίδα της συσκευής.
- 4) Λαμβάνονται τα διαγράμματα IR και ταυτοποιούνται οι δραστικές ομάδες.
- 5) Η παραπάνω πειραματική διαδικασία επαναλαμβάνεται για όλα τα δείγματα.

2.5.2. Ανάλυση των ασφατενίων

Για την ανάλυση των ασφατενίων χρησιμοποιείται η συσκευή Jasco Inc. - FT/IR-4200. Το Jasco FT/IR-4200 [53,54] σχεδιάστηκε για να παρέχει λειτουργικά χαρακτηριστικά και επίπεδα ευαισθησίας που εντοπίζονται σε πιο ακριβά όργανα. Η καινοτόμος τεχνολογία που ενσωματώνεται σε αυτό το όργανο έχει ως αποτέλεσμα εξαιρετικά υψηλές προδιαγραφές αναλογίας σήματος προς θόρυβο. Το μοντέλο προσφέρει εξαιρετική ευελιξία και μπορεί εύκολα να αναβαθμιστεί ώστε να ανταποκρίνεται στις νέες απαιτήσεις. Η προαιρετική δυνατότητα επέκτασης περιλαμβάνει μικροανάλυση με μικροσκόπιο IR, απεικόνιση υπερύθρων με πολυκαναλικό μικροσκόπιο και επιλογή ταχείας σάρωσης. Το σύστημα γρήγορης εκκίνησης Jasco επιτρέπει την μέτρηση δειγμάτων και την εκτέλεση λειτουργιών επεξεργασίας δεδομένων γρήγορα και εύκολα. Το FT/IR-4200 προσφέρει εξαιρετικά επίπεδα ανάλυσης και ευαισθησίας για να καλύψει μια ποικιλία σύνθετων απαιτήσεων υπερύθρων. Είναι κατάλληλο για εφαρμογές έρευνας, ανάπτυξης και ποιοτικού ελέγχου όπου απαιτούνται υψηλά επίπεδα ακρίβειας. Το FT/IR-4200 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση τόσο στερεών όσο και αέριων δειγμάτων. Χαρακτηρίζεται από ισχυρά και υψηλής ευαισθησίας συστήματα FT-IR, υψηλότερος λόγος σήματος προς θόρυβο από τα ανταγωνιστικά συστήματα, εύκολη ανάλυση και επεξεργασία δεδομένων, απεικόνιση υπερύθρων με πολυκαναλικό μικροσκόπιο και επιλογή ταχείας σάρωσης, μέγιστη ανάλυση: 0,5 cm⁻¹ και αναλογία S/N: 30.000:1.

2.5.2.1. Όργανα και συσκευές

- (1) Jasco Inc. - FT/IR-4200 Spectrophotometer.
- (2) Δοχείο ψύξης (ξηραντήρας).
- (3) Υδραυλική πρέσα Specac.

2.5.2.2. Δείγματα

- (1) Ασφαλτένια του δείγματος μαζούτ από διεργαστηριακό έλεγχο (του 2015) με γνωστή περιεκτικότητα σε ασφαλτένια (7,4%).
- (2) Ασφαλτένια του ατμοσφαιρικού υπολείμματος (A-AR).
- (3) Ασφαλτένια του υπολείμματος κενού (A-VR).
- (4) Ασφαλτένια του cracked heavy fuel oil (A-MAZ).
- (5) Ασφαλτένια του FCC Slurry oil (A-FCC).

2.5.2.3. Πειραματική διαδικασία

- 1) Ζυγίζεται ποσότητα βρωμιούχου καλίου και ποσότητα του δείγματος ασφατενίων. Το βρωμιούχο κάλιο πρέπει να είναι απαλλαγμένο από υγρασία και για αυτόν τον λόγο βρίσκεται μέσα σε ξηραντήρα.
- 2) Σε ένα γουδί λιωτριβείται το μείγμα βρωμιούχου καλίου και του δείγματος ασφατενίων μέχρι να είναι λεπτόκοκκο και ομογενοποιημένο.
- 3) Χρησιμοποιώντας έναν δειγματοφορέα και την υδραυλική πρέσα παρασκευάζεται η παστίλια του μείγματος βρωμιούχου καλίου και του δείγματος ασφατενίων.
- 4) Η παραπάνω παστίλια τοποθετείται στη συσκευή FT-IR.
- 5) Λαμβάνονται τα διαγράμματα IR και ταυτοποιούνται οι δραστικές ομάδες των ασφατενίων.
- 6) Η παραπάνω πειραματική διαδικασία επαναλαμβάνεται για όλα τα δείγματα ασφατενίων.

3. Αποτελέσματα και υπολογισμοί

3.1. Προσδιορισμός ποσοστού ασφατενίων και απομάκρυνση τους από τα εξεταζόμενα δείγματα

Εφαρμόζοντας την πρότυπη μέθοδο ASTM D6560 – 00 [45] υπολογίστηκε το ποσοστό των ασφατενίων για τα δείγματα που μελετήθηκαν και συλλέχθηκαν. Εξαιτίας της ελάχιστης ποσότητας ασφατενίων του δείγματος vacuum gasoil (VGO), δεν κατέστη δυνατή η συλλογή τους και περαιτέρω ανάλυσή τους. Το αποτέλεσμα του δείγματος μαζούτ από διεργαστηριακό έλεγχο (του 2015) ελέγχεται αν βρίσκεται εντός ή εκτός ορίου επαναληψιμότητας. Ακόμα εξετάστηκε αν τα ποσοστά των ασφατενίων βρίσκονται εντός ή εκτός ορίου επαναληψιμότητας. Τέλος, παρουσιάζονται οι μέσοι χρόνοι που απαιτήθηκαν για τις εκχυλίσεις με επτάνιο και τολουόλιο. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και οι υπολογισμοί.

Το ποσοστό των ασφατενίων, A, σε % w/w, των δειγμάτων πετρελαίου υπολογίζεται ως εξής:

$$A = 100 * (M/G) \text{ όπου,}$$

M = η μάζα των ασφατενίων, σε γραμμάρια, όπως υπολογίστηκε σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D6560 – 00 και

G = η μάζα της ποσότητας δείγματος που χρησιμοποιήθηκε, σε γραμμάρια.

Επιπροσθέτως, υπολογίζεται η τυπική απόκλιση των μετρήσεων κάθε δείγματος.

Η τυπική απόκλιση [55] δείγματος δίνεται από τον τύπο:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \text{ όπου,}$$

x_i = η τιμή του μέτρησης i,

\bar{x} = η μέση τιμή του δείγματος,

$n - 1$ = οι βαθμοί ελευθερίας του δείγματος με n να είναι το σύνολο των μετρήσεων.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα ποσοστά των δειγμάτων σε ασφατένια, οι μέσοι όροι και η τυπικές αποκλίσεις όλων των δειγμάτων που εξετάστηκαν.

3.1.1. Δείγμα μαζούτ από διεργαστηριακό έλεγχο (του 2015 με 7,4% ασφατένια)

Πίνακας 5. Ποσοστό ασφατενίων στο διεργαστηριακό δείγμα του 2015.

Διεργαστηριακό 2015				
Πείραμα	Δείγμα (g)	Ποσοστό ασφατενίων (%)	Μέσος όρος (%)	Τυπική απόκλιση (σ)
1	2,1040	7,7	7,8	0,09
2	2,0215	7,9		
3	2,0186	7,8		

3.1.2. Vacuum Gasoil

Πίνακας 6. Ποσοστό ασφατενίων στο vacuum gasoil.

VGO				
Πείραμα	Δείγμα (g)	Ποσοστό ασφατενίων (%)	Μέσος όρος (%)	Τυπική απόκλιση (σ)
1	10,0318	0,02	0,02	0,001
2	10,0191	0,02		
3	10,0346	0,03		

3.1.3. Ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (AR)

Πίνακας 7. Ποσοστό ασφατενίων στο ατμοσφαιρικό υπόλειμμα.

AR				
Πείραμα	Δείγμα (g)	Ποσοστό ασφατενίων (%)	Μέσος όρος (%)	Τυπική απόκλιση (σ)
1	2,0342	4,4	4,4	0,12
2	1,9496	4,3		
3	2,0055	4,3		
4	2,0262	4,3		
5	2,0158	4,5		
6	3,0506	4,3		
7	3,0352	4,5		
8	3,0627	4,6		
9	3,0136	4,4		
10	3,0689	4,2		

3.1.4. Υπόλειμμα κενού (VR)

Πίνακας 8. Ποσοστό ασφατενίων στο υπόλειμμα κενού.

VR				
Πείραμα	Δείγμα (g)	Ποσοστό ασφατενίων (%)	Μέσος όρος (%)	Τυπική απόκλιση (σ)
1	1,0564	14,5	13,9	0,47
2	0,946	13,7		
3	1,1118	14,2		
4	0,8874	13,4		
5	0,9531	14,0		
6	0,9581	13,4		
7	0,9935	14,2		
8	0,9924	14,7		
9	0,9474	13,3		
10	0,9025	13,7		

3.1.5. Cracked heavy fuel oil (Μαζούτ)

Πίνακας 9. Ποσοστό ασφατενίων στο cracked heavy fuel oil (Μαζούτ).

Μαζούτ				
Πείραμα	Δείγμα (g)	Ποσοστό ασφατενίων (%)	Μέσος όρος (%)	Τυπική απόκλιση (σ)
1	1,3544	11,5	11,4	0,05
2	1,2253	11,5		
3	1,0367	11,3		
4	0,9893	11,4		
5	1,0702	11,5		

3.1.6. FCC Slurry oil

Πίνακας 10. Ποσοστό ασφατενίων στο FCC Slurry oil.

FCC Slurry Oil				
Πείραμα	Δείγμα (g)	Ποσοστό ασφατενίων (%)	Μέσος όρος (%)	Τυπική απόκλιση (σ)
1	3,5028	2,5	2,5	0,07
2	4,1279	2,4		
3	4,1044	2,3		
4	4,1667	2,5		
5	4,1959	2,5		

Όσον αφορά τον έλεγχο της επαναληψιμότητας (r), από την πρότυπη μέθοδο [45] ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ δύο διαδοχικών αποτελεσμάτων δοκιμής που λαμβάνονται από τον ίδιο χειριστή με την ίδια συσκευή υπό σταθερές συνθήκες λειτουργίας σε πανομοιότυπο υλικό δοκιμής. Στην κανονική και σωστή λειτουργία της μεθόδου δοκιμής, αυτή η διαφορά, θα υπερέβαινε την παρακάτω τιμή μόνο σε μία περίπτωση στις είκοσι.

$r = 0,1 * A$, όπου A είναι το μέσο ποσοστό ασφατενίων, σε % w/w.

Προκειμένου να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα αρκεί η διαφορά της μέγιστης και της ελάχιστης τιμής του ποσοστού ασφατενίων ενός δείγματος, να είναι μικρότερη από το r όπως ορίστηκε παραπάνω: $Max(A_i) - Min(A_i) < r_i$

Ακολουθεί ο συγκεντρωτικός πίνακας για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας:

Πίνακας 11. Αποτελέσματα ελέγχου επαναληψιμότητας.

Δείγμα	Επαναληψιμότητα	Ποσοστό ασφατενίων (%)		Max(A _i) – Min(A _i)	Εντός /Εκτός ορίου επαναληψιμότητας
		Max	Min		
Διεργαστηριακό του 2015	0,8	7,9	7,7	0,2	Εντός
Vacuum Gasoil	0,003	0,026	0,024	0,0	Εντός
Ατμοσφαιρικό υπόλειμμα	0,4	4,6	4,2	0,37	Εντός
Υπόλειμμα κενού	1,4	14,7	13,3	1,36	Εντός
Μαζούτ	1,1	11,5	11,3	0,17	Εντός
FCC Slurry Oil	0,2	2,5	2,3	0,2	Εντός

Όσον αφορά τον έλεγχο της αναπαραγωγιμότητας (R), για τα αποτελέσματα του δείγματος μαζούτ από τον διεργαστηριακό έλεγχο (του 2025), από την πρότυπη μέθοδο [45] ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ δύο μονών και ανεξάρτητων αποτελέσματα που λαμβάνονται από διαφορετικούς χειριστές που εργάζονται σε διαφορετικά εργαστήρια σε ονομαστικά πανομοιότυπο δοκιμαστικό υλικό κατά την κανονική και σωστή λειτουργία της μεθόδου δοκιμής, πρέπει να υπερβαίνει την παρακάτω τιμή σε μία μόνο περίπτωση στις είκοσι.

$R = 0,2 * A$, όπου A είναι το μέσο ποσοστό ασφατενίων, σε % w/w.

1^ο αποτέλεσμα: η περιεκτικότητα του δείγματος μαζούτ του διεργαστηριακού ελέγχου είναι 7,4% w/w.

2^ο αποτέλεσμα: ο μέσος όρος της περιεκτικότητας των ασφατενίων, που προέκυψε εφαρμόζοντας την πρότυπη μέθοδο ASTM D6560, είναι 7,8 % w/w.

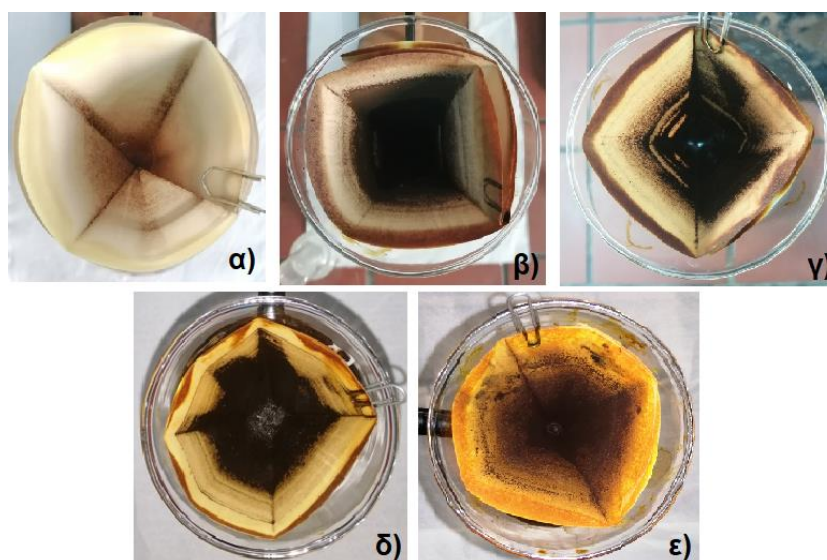
Αναπαραγωγιμότητα (R) = $0,2 * 7,8 = 1,6\%$ w/w.

Διαφορά μεταξύ των παραπάνω δύο ποσοστών είναι:

Διαφορά = $0,4 < 1,6$.

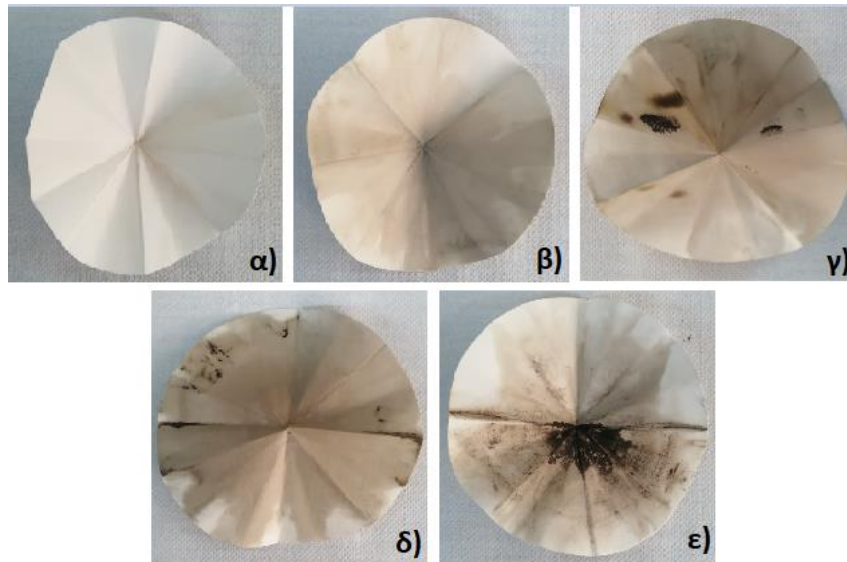
Εφόσον η διαφορά των δύο αποτελεσμάτων είναι μικρότερη από την αναπαραγωγιμότητα, τα αποτελέσματα του δείγματος μαζούτ από τον διεργαστηριακό έλεγχο (του 2025) βρίσκονται εντός του ορίου αναπαραγωγιμότητας.

Στην παρακάτω σειρά εικόνων απεικονίζονται τα φίλτρα όπως προέκυψαν μετά την διήθηση των υπό εξέταση δειγμάτων.



Εικόνα 19. Φίλτρα διήθησης: α) vacuum gasoil (VGO), β) ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (AR), γ) υπόλειμμα κενού (VR), δ) Μαζούτ, ε) FCC Slurry oil.

Ακολουθεί σειρά εικόνων όπου απεικονίζονται τα φίλτρα όπως προέκυψαν μετά το πέρας της εκχύλισης με τολουόλιο των υπό εξέταση δειγμάτων.



Εικόνα 20. Τα φίλτρα μετά την εκχύλιση με τολουόλιο: α) vacuum gasoil (VGO), β) ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (AR), γ) υπόλειμμα κενού (VR), δ) μαζούτ, ε) FCC Slurry oil.

Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζονται τα φιαλίδια με τα ασφαλτένια που συλλέχθηκαν από το κάθε δείγμα που μελετήθηκε.



Εικόνα 21. Τα φιαλίδια με τα ασφαλτένια από: α) ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (A-AR), β) διεργαστηριακό 2015 (A-2015), γ) υπόλειμμα κενού (A-VR), δ) FCC Slurry oil (A-FCC), ε) μαζούτ (A-MAZ).



Εικόνα 22. Τα ασφαλτένια του vacuum gasoil που παρέμεναν στον πυθμένα της φιάλης μετά την απομάκρυνση του τολουόλιου με την μέθοδο της περιστροφικής εξάτμισης.

Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται οι μέσοι χρόνοι που απαιτήθηκαν για την ολοκλήρωση των εκχυλίσεων.

Πίνακας 12. Μέσοι χρόνοι εκχύλισης.

Δείγμα	Μέσος χρόνος εκχύλισης (min)	
	Επτάνιο	Τολουόλιο
Διεργαστηριακό 2015	180	180
Vacuum gasoil	90	120
Ατμοσφαιρικό υπόλειμμα	180	200
Υπόλειμμα κενού	114	180
Cracked heavy fuel oil (μαζούτ)	120	180
FCC Slurry oil	132	220

3.2. Ανάκτηση διαλύτη και απασφαλτωμένων δειγμάτων

Αξιοποιώντας τον περιστροφικό εξατμιστήρα, οι διαλύτες (επτάνιο και τολουόλιο) συλλέγονται και επαναχρησιμοποιούνται. Παρά το γεγονός ότι πρακτικά τα διηθήματα επτανίου με τα δείγματα υποβλήθηκαν σε περιστροφική εξάτμιση για συλλογή του επτανίου και των απασφαλτωμένων δειγμάτων, δεν κατέστη δυνατή η αξιοποίηση των αποτελεσμάτων των όγκων επτανίου που συλλέχθηκαν. Αυτό συνέβη καθώς, όπως περιγράφεται στην πρότυπη μέθοδο, θερμές ποσότητες επτανίου (που ήταν αδύνατη η καταγραφή του όγκου) χρησιμοποιούνταν για τον καθαρισμό της φιάλης που πραγματοποιήθηκε η ομογενοποίηση (βλ. παράγραφο 2.1.4, βήμα 5). Για αυτό το λόγο οι όγκοι συλλογής επτανίου θα ήταν αρκετά μεγαλύτεροι σε σχέση με αυτούς που έχουν καταγραφεί. Όσον αφορά το επτάνιο και το τολουόλιο που χρησιμοποιήθηκαν για τις δυο εκχυλίσεις, ήταν εφικτή η καταγραφή των όγκων που χρησιμοποιήθηκαν και που ανακτήθηκαν. Το εκχύλισμα του επτανίου συγκεντρώθηκε σε φιάλη και ανακτήθηκε στο τέλος. Υπολογίστηκε το ποσοστό ανάκτησης των διαλυτών. Τέλος, μετά την απομάκρυνση των διαλυτών, καταγράφηκε η μάζα των απασφαλτωμένων δειγμάτων και των παραφινών. Υπολογίστηκε το ισοζύγιο μάζας και το ποσοστό απόκλισής του.

Επειδή κατά την διάρκεια της μελέτης των δύο πρώτων πειραμάτων (διεργαστηριακό 2015 και vacuum gasoil), δημιουργήθηκαν προβλήματα με την χρήση του περιστροφικού εξατμιστήρα, δεν καταμετρήθηκαν οι ανακτημένοι όγκοι των διαλυτών (επτάνιο και τολουόλιο).

$$\text{Ποσοστό ανάκτησης (\%)} = \frac{\text{Συνολική ποσότητα διαλύτη που ανακτήθηκε}}{\text{Συνολική ποσότητα διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε}} * 100.$$

$$\text{Μάζα ασφατενίων (g)} = (\text{ποσοστό ασφατενίων}) * (\text{μάζα δείγματος}) / 100.$$

$$\text{Ισοζύγιο μάζας (g)} = (\text{Συνολική μάζα δείγματος}) - (\text{Συνολική μάζα ασφατενίων}) - (\text{Απασφαλτωμένο δείγμα}) - (\text{Παραφίνες ή κηροί}).$$

$$\text{Απόκλιση (\%)} = (\text{Ισοζύγιο μάζας}) / (\text{Συνολική μάζα δείγματος}) * 100$$

Στους παρακάτω πίνακες αναγράφονται τα αποτελέσματα και οι υπολογισμοί.

3.2.1. Ανάκτηση διαλυτών

Πίνακας 13. Ανάκτηση διαλυτών για το ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (AR).

AR				
Πείραμα	Εκχύλιση με επτάνιο (mL)		Εκχύλιση με τολουόλιο (mL)	
	Χρησιμοποιήθηκε	Ανακτήθηκε	Χρησιμοποιήθηκε	Ανακτήθηκε
1	50	433	50	42
2	50		50	47
3	50		50	46
4	50		50	49
5	50		50	41
6	50		50	48
7	50		50	46
8	50		50	43
9	50		50	45
10	50		50	48
Ποσοστό ανάκτησης (%)	86,6		91	

Πίνακας 14. Ανάκτηση διαλυτών για το υπόλειμμα κενού (VR).

VR				
Πείραμα	Εκχύλιση με επτάνιο (mL)		Εκχύλιση με τολουόλιο (mL)	
	Χρησιμοποιήθηκε	Ανακτήθηκε	Χρησιμοποιήθηκε	Ανακτήθηκε
1	50	479	50	47
2	50		50	48
3	50		50	46
4	50		50	49
5	50		50	48
6	50		50	48
7	50		50	46
8	50		50	49
9	50		50	45
10	50		50	48
Ποσοστό ανάκτησης (%)	95,8		94,8	

Πίνακας 15. Ανάκτηση διαλυτών για το cracked heavy fuel oil (Μαζούτ).

Μαζούτ				
Πείραμα	Εκχύλιση με επτάνιο (mL)		Εκχύλιση με τολουόλιο (mL)	
	Χρησιμοποιήθηκε	Ανακτήθηκε	Χρησιμοποιήθηκε	Ανακτήθηκε
1	50	243	50	47
2	50		50	48
3	50		50	46
4	50		50	49
5	50		50	48
Ποσοστό ανάκτησης (%)	97,2		95,2	

Πίνακας 16. Ανάκτηση διαλυτών για το FCC Slurry oil.

FCC Slurry oil				
Πείραμα	Εκχύλιση με επτάνιο (mL)		Εκχύλιση με τολουόλιο (mL)	
	Χρησιμοποιήθηκε	Ανακτήθηκε	Χρησιμοποιήθηκε	Ανακτήθηκε
1	50	241	50	47
2	50		50	48
3	50		50	44
4	50		50	49
5	50		50	47
Ποσοστό ανάκτησης (%)	96,4		94	

3.2.2. Απασφαλωμένα δείγματα

Πίνακας 17. Ισοζύγιο μάζας για το vacuum gasoil (VGO).

VGO							
Πείραμα	Δείγμα (g)	Ποσοστό ασφατενίων (%)	Μάζα ασφατενίων (g)	Απασφαλωμένο δείγμα (g)	Παραφίνες ή κηροί (g)	Ισοζύγιο μάζας (g)	Απόκλιση (%)
1	10,0318	0,0239	0,0024	30,521	0,5003	- 0,9432	- 3,14
2	10,0191	0,0240	0,0024				
3	10,0346	0,0259	0,0026				
Άθροισμα	30,0855		0,0074				

Πίνακας 18. Ισοζύγιο μάζας για το ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (AR).

AR							
Πείραμα	Δείγμα (g)	Ποσοστό ασφατενίων (%)	Μάζα ασφατενίων (g)	Απασφαλωμένο δείγμα (g)	Παραφίνες ή κηροί (g)	Ισοζύγιο μάζας (g)	Απόκλιση (%)
1	2,0342	4,3506	0,0885	22,0503	1,8192	0,2862	1,13
2	1,9496	4,2727	0,0833				
3	2,0055	4,3082	0,0864				
4	2,0262	4,2641	0,0864				
5	2,0158	4,4697	0,0901				
6	3,0506	4,2942	0,131				
7	3,0352	4,4939	0,1364				
8	3,0627	4,6038	0,141				
9	3,0136	4,4366	0,1337				
10	3,0689	4,2295	0,1298				
Άθροισμα	25,2623		1,1066				

Πίνακας 19. Ισοζύγιο μάζας για το υπόλειμμα κενού (VR).

VR							
Πείραμα	Δείγμα (g)	Ποσοστό ασφατενίων (%)	Μάζα ασφατενίων (g)	Απασφαλωμένο δείγμα (g)	Παραφίνες ή κηροί (g)	Ισοζύγιο μάζας (g)	Απόκλιση (%)
1	1,0564	14,4832	0,1530	7,1080	0,8819	0,4016	4,12
2	0,946	13,6998	0,1296				
3	1,1118	14,1932	0,1578				
4	0,8874	13,3649	0,1186				
5	0,9531	13,9859	0,1333				
6	0,9581	13,4433	0,1288				
7	0,9935	14,1520	0,1406				
8	0,9924	14,6816	0,1457				
9	0,9474	13,3207	0,1262				
10	0,9025	13,6842	0,1235				
Άθροισμα	9,7486		1,3571				

Πίνακας 20. Ισοζύγιο μάζας για το cracked heavy fuel oil (Μαζούτ).

Μαζούτ							
Πείραμα	Δείγμα (g)	Ποσοστό ασφαλτενίων (%)	Μάζα ασφαλτενίων (g)	Απασφαλτωμένο δείγμα (g)	Παραφίνες ή κηροί (g)	Ισοζύγιο μάζας (g)	Απόκλιση (%)
1	1,3544	11,4516	0,1551	4,6780	0,1821	0,1669	2,94
2	1,2253	11,4666	0,1405				
3	1,0367	11,3340	0,1175				
4	0,9893	11,3919	0,1127				
5	1,0702	11,5025	0,1231				
Άθροισμα	5,6759		0,6489				

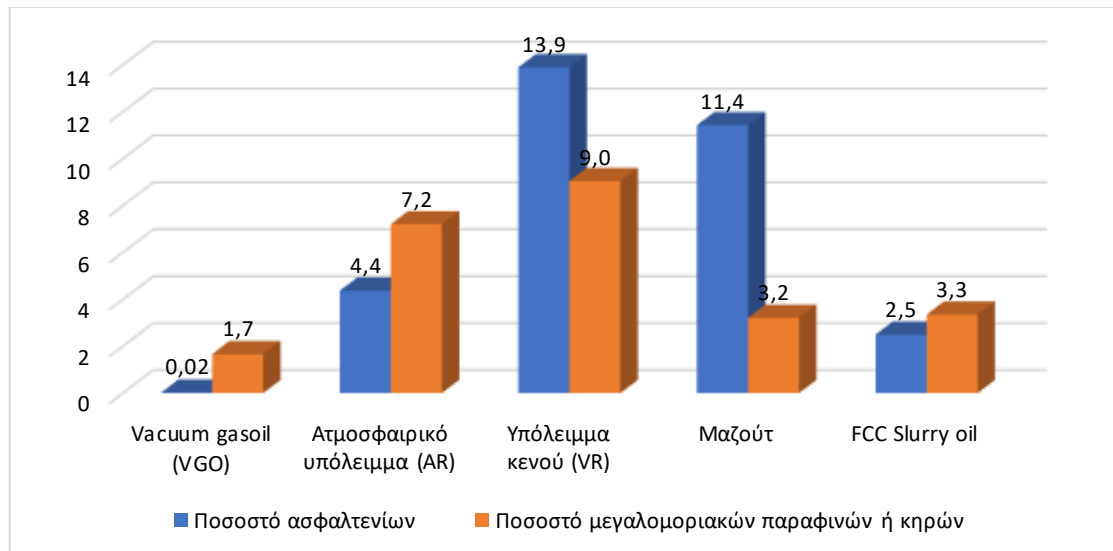
Πίνακας 21. Ισοζύγιο μάζας για το FCC Slurry oil.

FCC Slurry Oil							
Πείραμα	Δείγμα (g)	Ποσοστό ασφαλτενίων (%)	Μάζα ασφαλτενίων (g)	Απασφαλτωμένο δείγμα (g)	Παραφίνες ή κηροί (g)	Ισοζύγιο μάζας (g)	Απόκλιση (%)
1	3,5028	2,4913	0,0873	18,7979	0,6732	0,1313	0,65
2	4,1279	2,6012	0,0995				
3	4,1044	2,2902	0,096				
4	4,1667	2,5464	0,1061				
5	4,1959	2,5358	0,1064				
Άθροισμα	20,0977		0,4953				

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα ποσοστά των ασφαλτενίων και μεγαλομοριακών παραφινών ή κηρών για κάθε δείγμα που εξετάστηκε. Επίσης, παρατίθεται και το αντίστοιχο διάγραμμα ώστε να είναι πιο ευκρινής η σύγκριση.

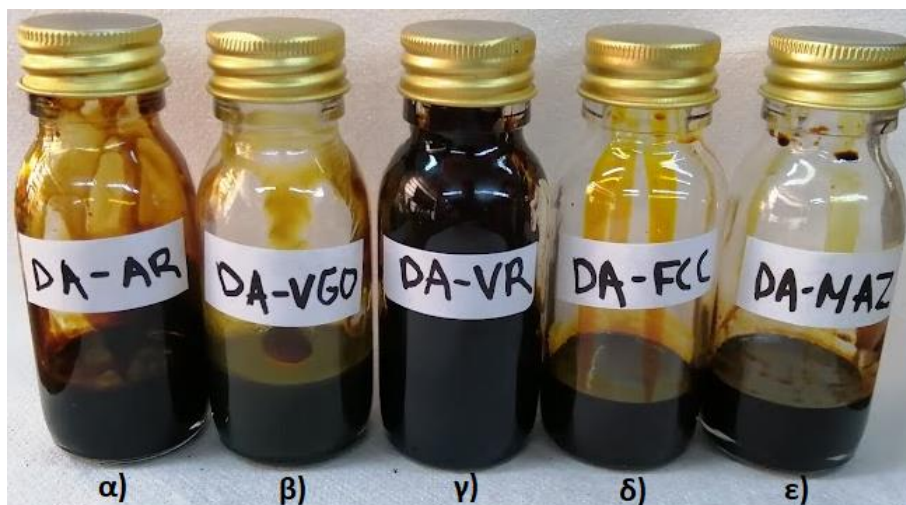
Πίνακας 22. Ποσοστά των ασφαλτενίων και μεγαλομοριακών παραφινών ή κηρών.

Δείγμα	Vacuum gasoil (VGO)	Ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (AR)	Υπόλειμμα κενού (VR)	Μαζούτ	FCC Slurry oil
Ποσοστό ασφαλτενίων	0,02	4,4	13,9	11,4	2,5
Ποσοστό μεγαλομοριακών παραφινών ή κηρών	1,7	7,2	9,0	3,2	3,3



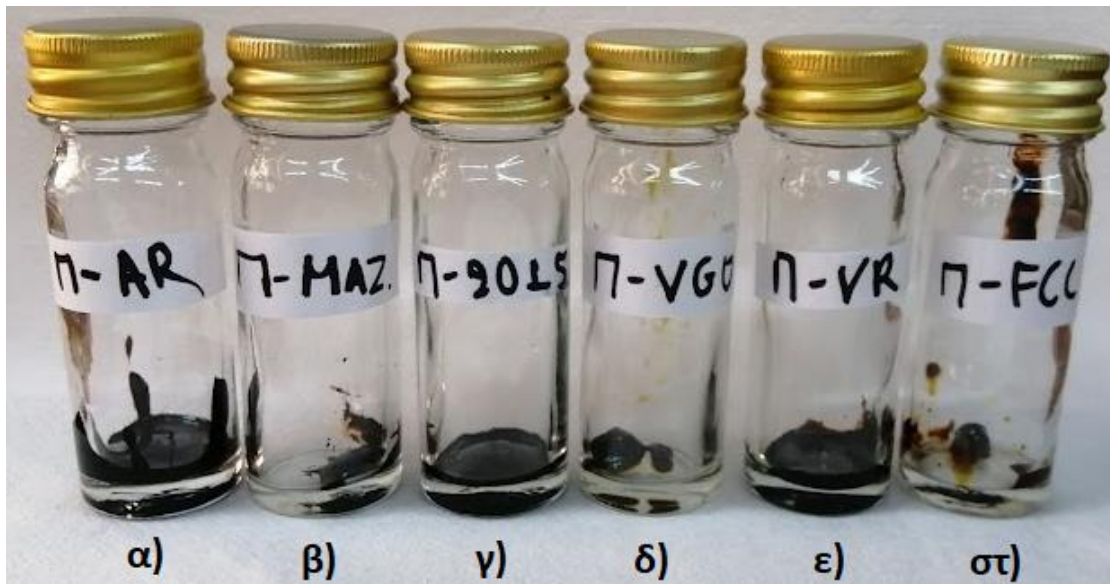
Διάγραμμα 6. Ποσοστά των ασφαλτενίων και μεγαλομοριακών παραφινών ή κηρών.

Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζονται τα απασφαλτωμένα δείγματα που συλλέχθηκαν.



Εικόνα 23. Τα απασφαλτωμένα δείγματα: α) ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (DA-AR), β) Vacuum Gasoil (VGO), γ) υπόλειμμα κενού (DA-VR), δ) FCC Slurry oil (DA-FCC), ε) cracked heavy fuel oil / μαζούτ (DA-MAZ).

Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζονται τα φιαλίδια με τις μεγαλομοριακές παραφίνες (κηροί) που συλλέχθηκαν.



Εικόνα 24. Οι κηροί που προέρχονται από: α) ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (Π-AR), β) μαζούτ (Π-MAZ) γ) διεργαστηριακό 2015 (Π-2015), δ) Vacuum Gasoil (Π-VGO), ε) υπόλειμμα κενού (Π-VR) ε) FCC Slurry oil (Π-FCC)

3.3. Μέτρηση ιξώδους και πυκνότητας

Χρησιμοποιώντας τις μετρήσεις ιξώδους και πυκνότητας που εξήχθησαν από το SVM 3000 για κάθε δείγμα, κατασκευάζονται τα διαγράμματα πυκνότητας – θερμοκρασίας, ώστε να εξεταστεί η σχέση τους πριν και μετά την απασφάλτωση. Επίσης, ελέγχεται ο συντελεστής συσχέτισης (R^2). Ο συντελεστής συσχέτισης [55] αποτελεί ένα μέτρο του ποσοστού της διακύμανσης που εμπεριέχεται στο μοντέλο προσαρμογής. Τέλος, παρατίθεται ο συγκεντρωτικός πίνακας με την ποσοστιαία μείωση του ιξώδους εξαιτίας της απασφάλτωσης.

Η ποσότητα του απασφαλωμένου υπολείμματος κενού που συλλέχθηκε δεν επαρκούσε για την μέτρηση του ιξώδους του από το Χημείο των Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ασπροπύργου των ΕΛΠΕ.

$$\text{Ποσοστιαία μείωση (\%)} = \frac{(\text{Ιξώδες ή πυκνότητα αρχικά}) - (\text{Ιξώδες ή πυκνότητα τελικά})}{(\text{Ιξώδες ή πυκνότητα αρχικά})} * 100.$$

Η εξίσωση του Walther [56] αποτελεί τη βάση για το διάγραμμα ASTM ιξώδους – θερμοκρασίας στην, μια από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους για τον προσδιορισμό του ιξώδους ενός λαδιού:

$$\log \log(v + 0,7) = A + B * \log(T), \text{ όπου:}$$

v: κινηματικό ιξώδες (cSt).

T: θερμοκρασία (K).

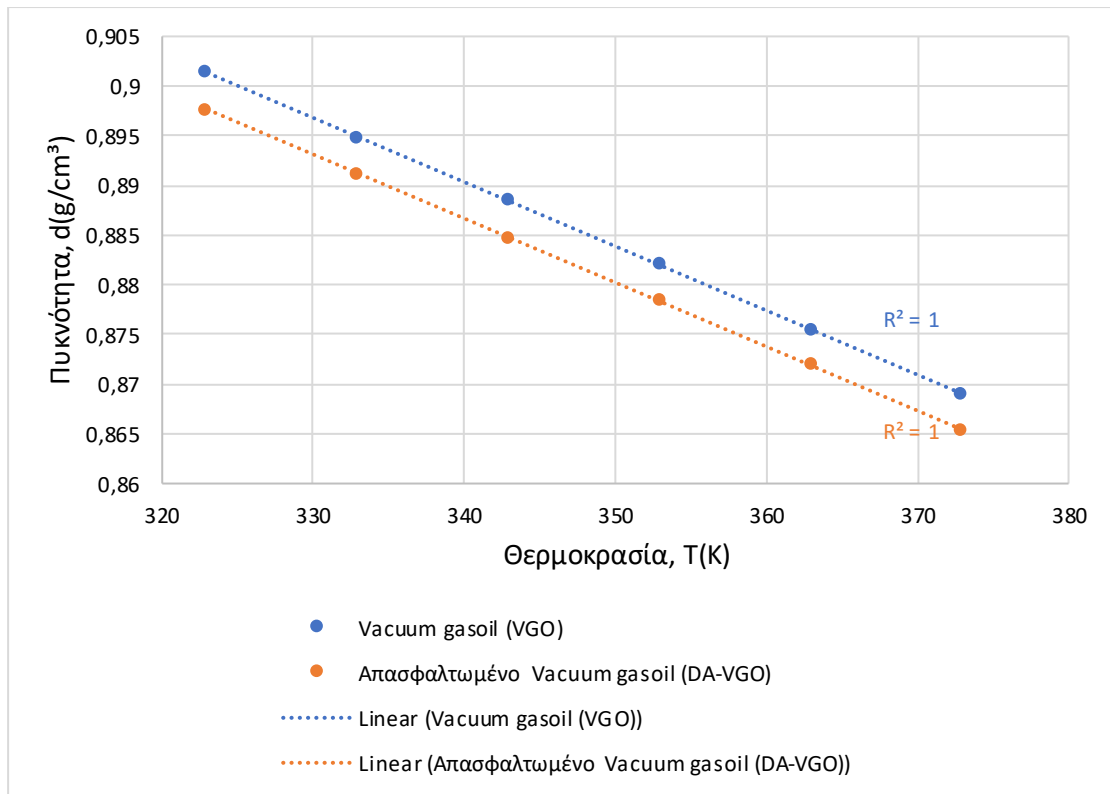
A, B: σταθερές του Walther.

Ακολουθούν τα διαγράμματα Walther για κάθε δείγμα, πριν και μετά την απασφάλτωση που εξετάστηκε ώστε να προσδιοριστούν οι σταθερές A και B.

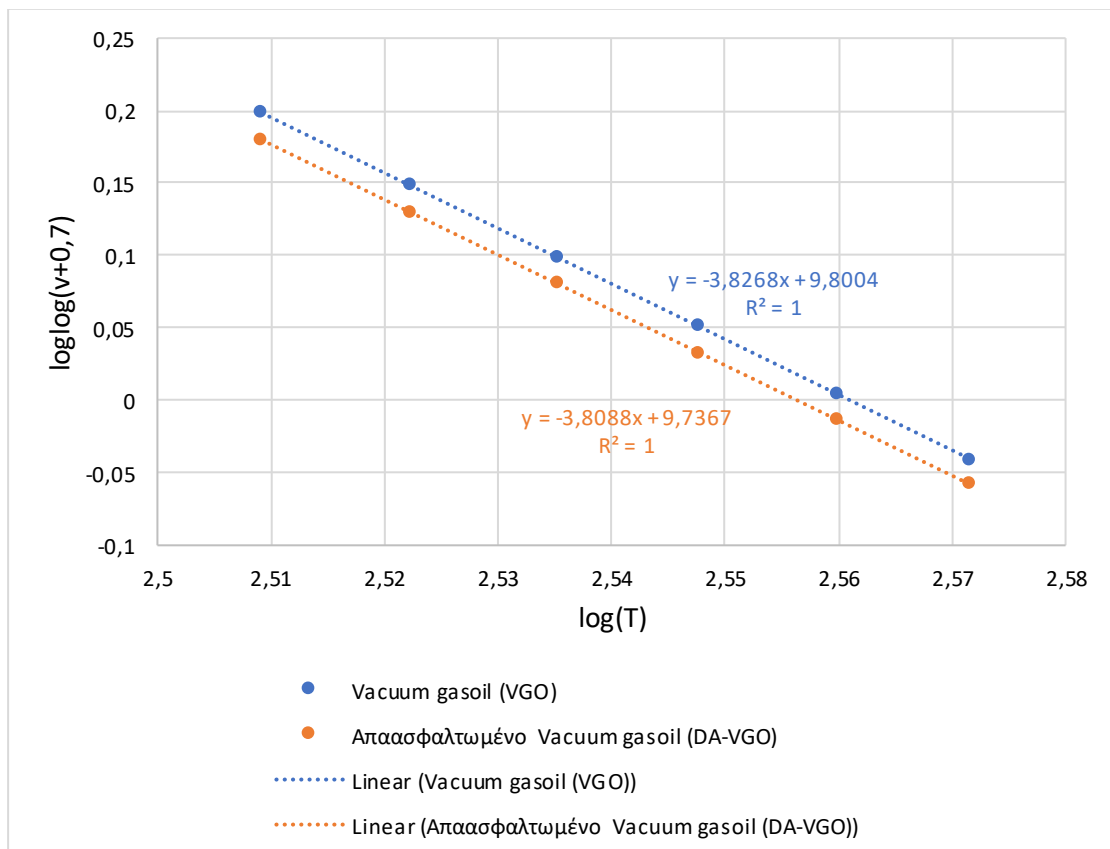
3.3.1. Vacuum gasoil (VGO)

Πίνακας 23. Μετρήσεις ιξώδους και πυκνότητας για το vacuum gasoil πριν και μετά την απασφάλτωση

Vacuum gasoil (VGO)					
Μέτρηση ιξώδους και πυκνότητας				Walther	
T (°C)	T (K)	ν (mm ² /s)	d (g/cm ³)	loglog($\nu + 0,7$)	log(T)
50	323	37,113	0,9013	0,198008221	2,509202522
60	333	24,802	0,8948	0,14816266	2,522444234
70	343	17,260	0,8885	0,098403615	2,53529412
80	353	12,590	0,882	0,050582733	2,547774705
90	363	9,5249	0,8754	0,004174751	2,559906625
100	373	7,434	0,869	-0,04080328	2,571708832
Απασφαλτωμένο Vacuum gasoil (VGO)					
Μέτρηση ιξώδους και πυκνότητας				Walther	
T (°C)	T (K)	ν (mm ² /s)	d (g/cm ³)	loglog($\nu + 0,7$)	log(T)
50	323	31,831	0,8976	0,179637209	2,509202522
60	333	21,467	0,8912	0,128950486	2,522444234
70	343	15,324	0,8847	0,080904482	2,53529412
80	353	11,248	0,8784	0,03233473	2,547774705
90	363	8,6252	0,8719	-0,013381346	2,559906625
100	373	6,7832	0,8653	-0,058445164	2,571708832



Διάγραμμα 7. Πυκνότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας για το vacuum gasoil πριν και μετά την απασφάλτωση.

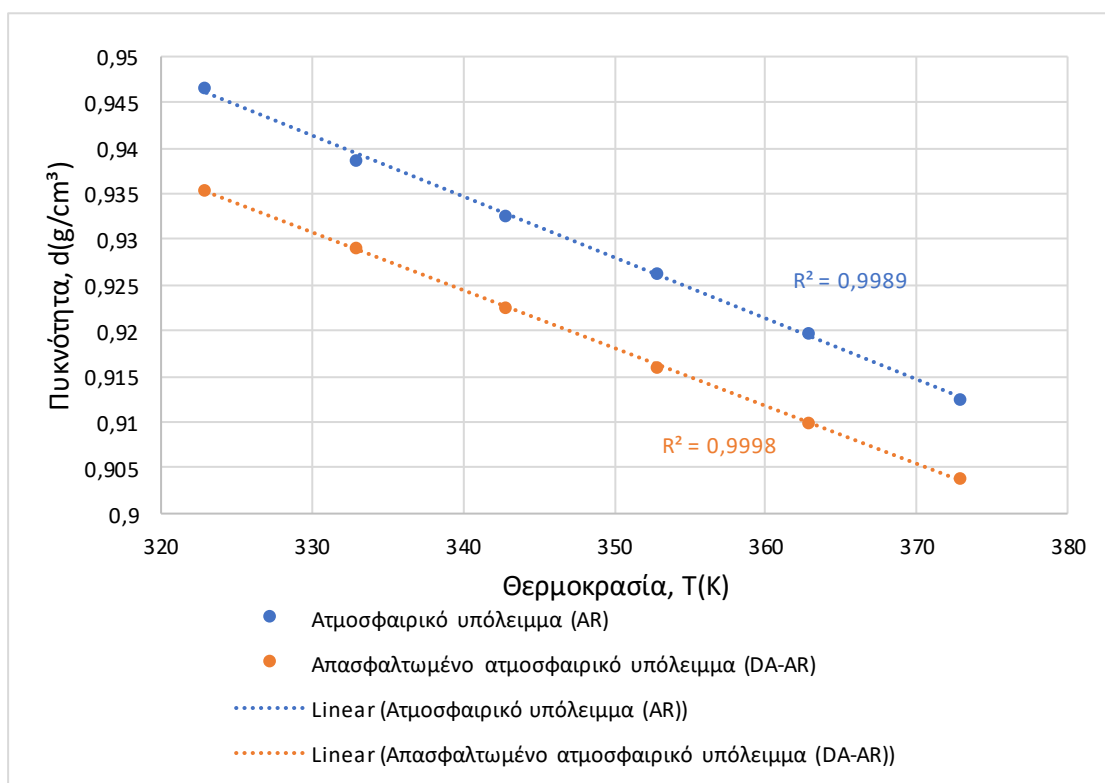


Διάγραμμα 8. Διάγραμμα Walther (σχέση ιξώδους – θερμοκρασίας) για το vacuum gasoil πριν και μετά την απασφάλτωση.

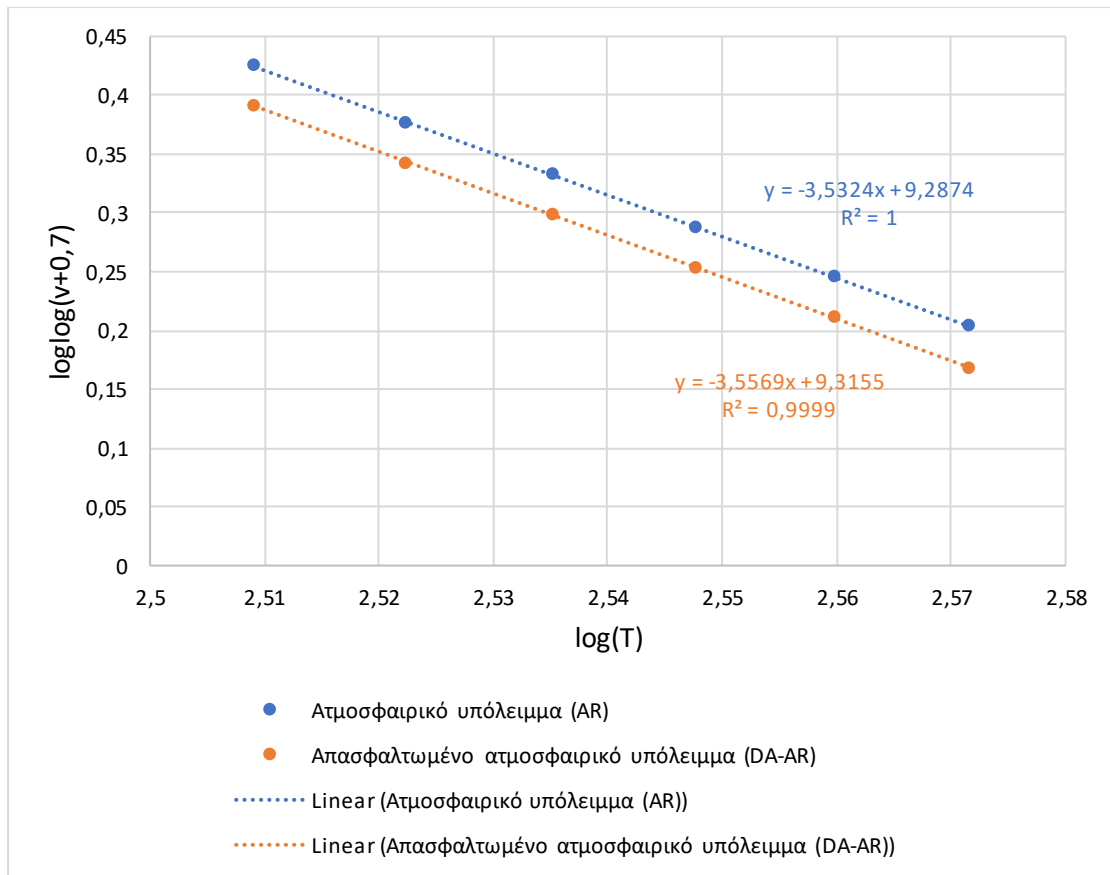
3.3.2. Ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (AR)

Πίνακας 24. Μετρήσεις ιξώδους και πυκνότητας για το ατμοσφαιρικό υπόλειμμα πριν και μετά την απασφάλτωση

Ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (AR)					
Μέτρηση ιξώδους και πυκνότητας				Walther	
T (°C)	T (K)	ν (mm ² /s)	d (g/cm ³)	loglog($\nu + 0,7$)	log(T)
50	323	452,7	0,9465	0,424306798	2,509202522
60	333	237,69	0,9387	0,376081804	2,522444234
70	343	139,91	0,9326	0,332037554	2,535294120
80	353	85,878	0,9262	0,287220988	2,547774705
90	363	56,448	0,9197	0,244772018	2,559906625
100	373	38,752	0,9125	0,203051669	2,571708832
Απασφαλτωμένο ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (AR)					
Μέτρηση ιξώδους και πυκνότητας				Walther	
T (°C)	T (K)	ν (mm ² /s)	d (g/cm ³)	loglog($\nu + 0,7$)	log(T)
50	323	287,29	0,9353	0,390825179	2,509202522
60	333	157,59	0,929	0,342314781	2,522444234
70	343	96,585	0,9224	0,298426404	2,535294120
80	353	61,114	0,916	0,253116645	2,547774705
90	363	41,163	0,9098	0,210005423	2,559906625
100	373	28,996	0,9038	0,168113684	2,571708832



Διάγραμμα 9. Πυκνότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας για το ατμοσφαιρικό υπόλειμμα πριν και μετά την απασφάλτωση.

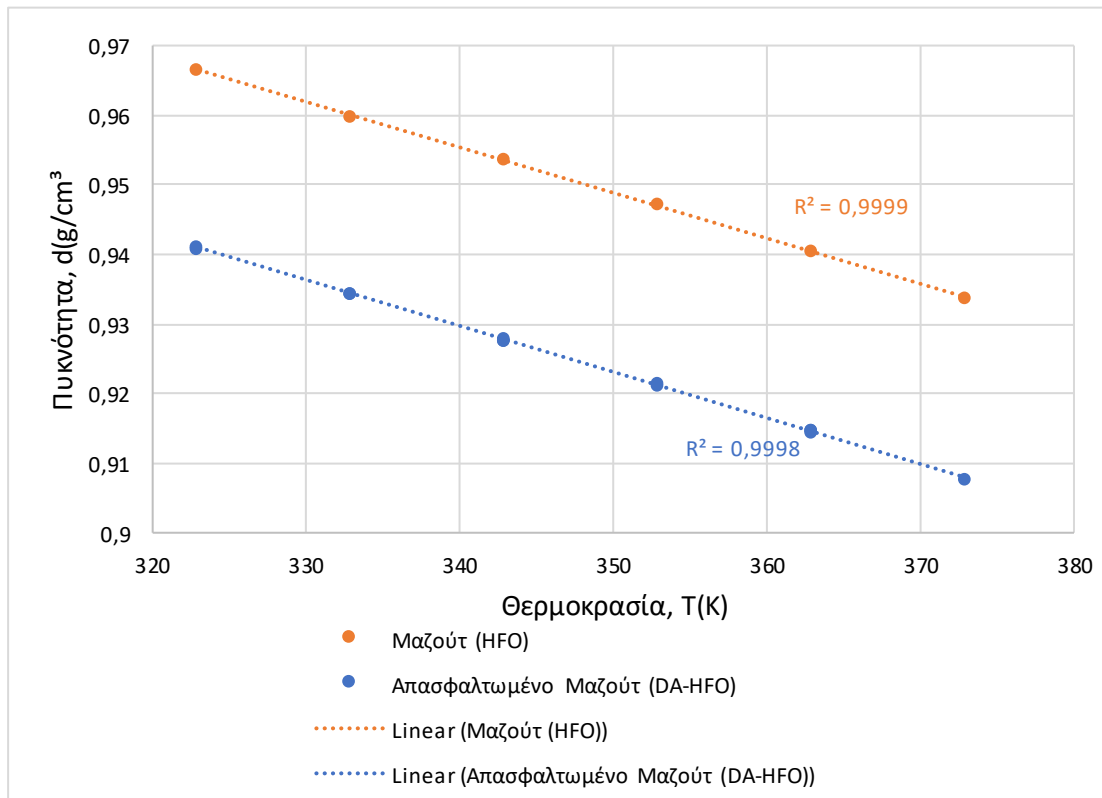


Διάγραμμα 10. Διάγραμμα Walther (σχέση ιξώδους – θερμοκρασίας) για το ατμοσφαιρικό υπόλειμμα πριν και μετά την απασφάλτωση.

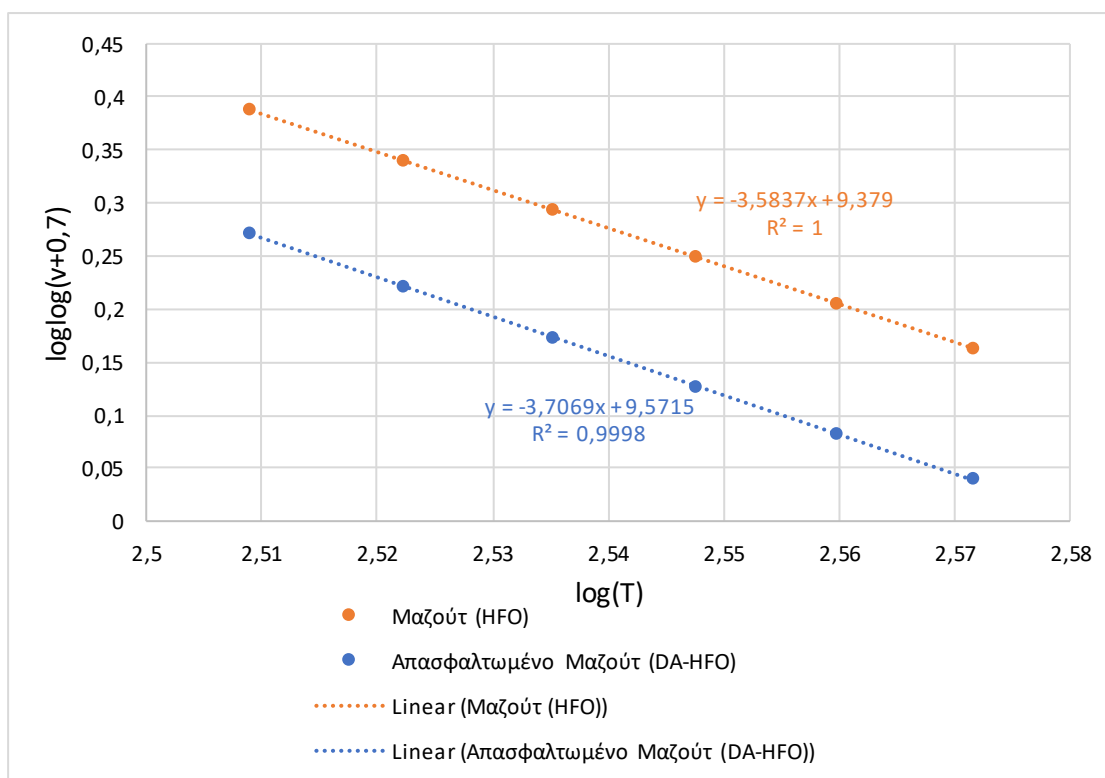
3.3.3. Cracked heavy fuel oil (Μαζούτ)

Πίνακας 25. Μετρήσεις ιξώδους και πυκνότητας για το cracked heavy fuel oil (Μαζούτ) πριν και μετά την απασφάλτωση

Cracked heavy fuel oil (Μαζούτ)					
Μέτρηση ιξώδους και πυκνότητας				Walther	
T (°C)	T (K)	ν (mm ² /s)	d (g/cm ³)	loglog($\nu + 0,7$)	log(T)
50	323	274,60	0,9664	0,387355333	2,509202522
60	333	151,84	0,9599	0,339130072	2,522444234
70	343	90,914	0,9535	0,292690557	2,53529412
80	353	58,188	0,9471	0,247979843	2,547774705
90	363	39,382	0,9403	0,204919809	2,559906625
100	373	27,920	0,9337	0,163361066	2,571708832
Απασφαλτωμένο cracked heavy fuel oil (DA-Μαζούτ)					
Μέτρηση ιξώδους και πυκνότητας				Walther	
T (°C)	T (K)	ν (mm ² /s)	d (g/cm ³)	loglog($\nu + 0,7$)	log(T)
50	323	73,392	0,9411	0,271788493	2,509202522
60	333	45,044	0,9344	0,220195497	2,522444234
70	343	29,784	0,9277	0,171454958	2,53529412
80	353	21,042	0,9211	0,126228679	2,547774705
90	363	15,482	0,9146	0,082437866	2,559906625
100	373	11,737	0,9076	0,039301321	2,571708832



Διάγραμμα 11. Πυκνότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας για το cracked heavy fuel oil (Μαζούτ, HFO) πριν και μετά την απασφάλτωση.

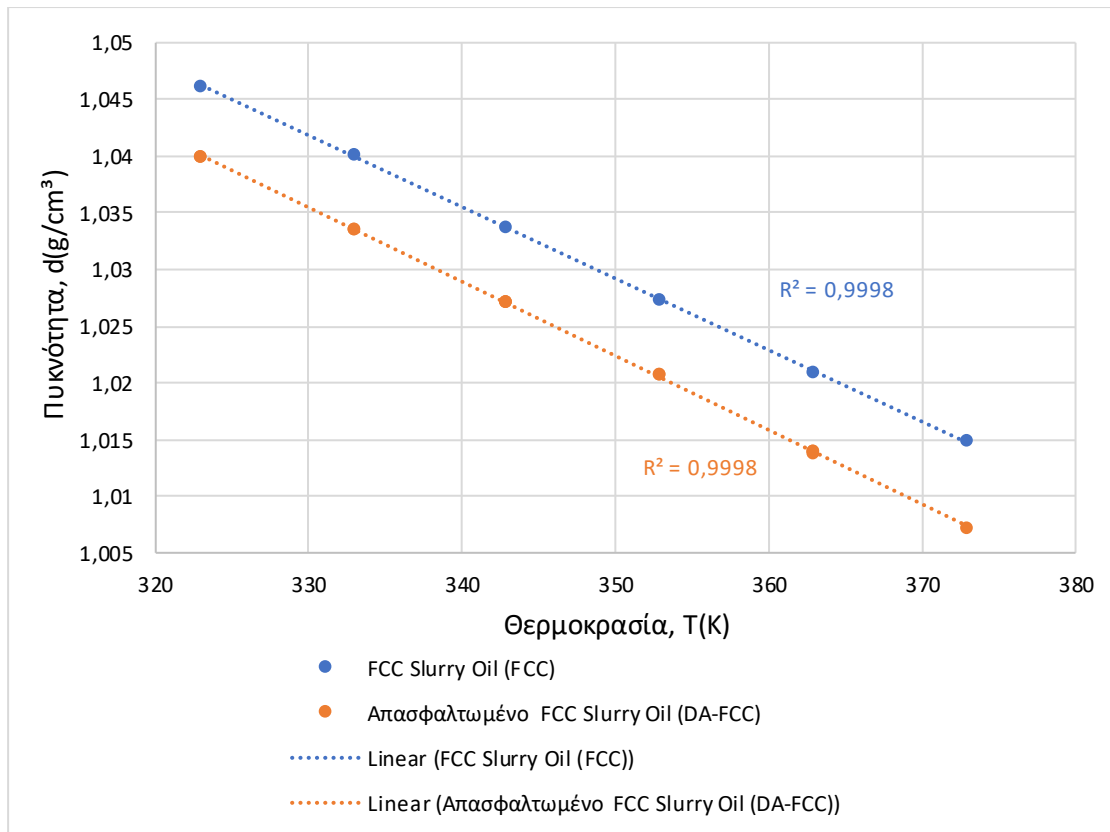


Διάγραμμα 12. Διάγραμμα Walther (σχέση ιξώδους – θερμοκρασίας) για το cracked heavy fuel oil (Μαζούτ, HFO) πριν και μετά την απασφάλτωση.

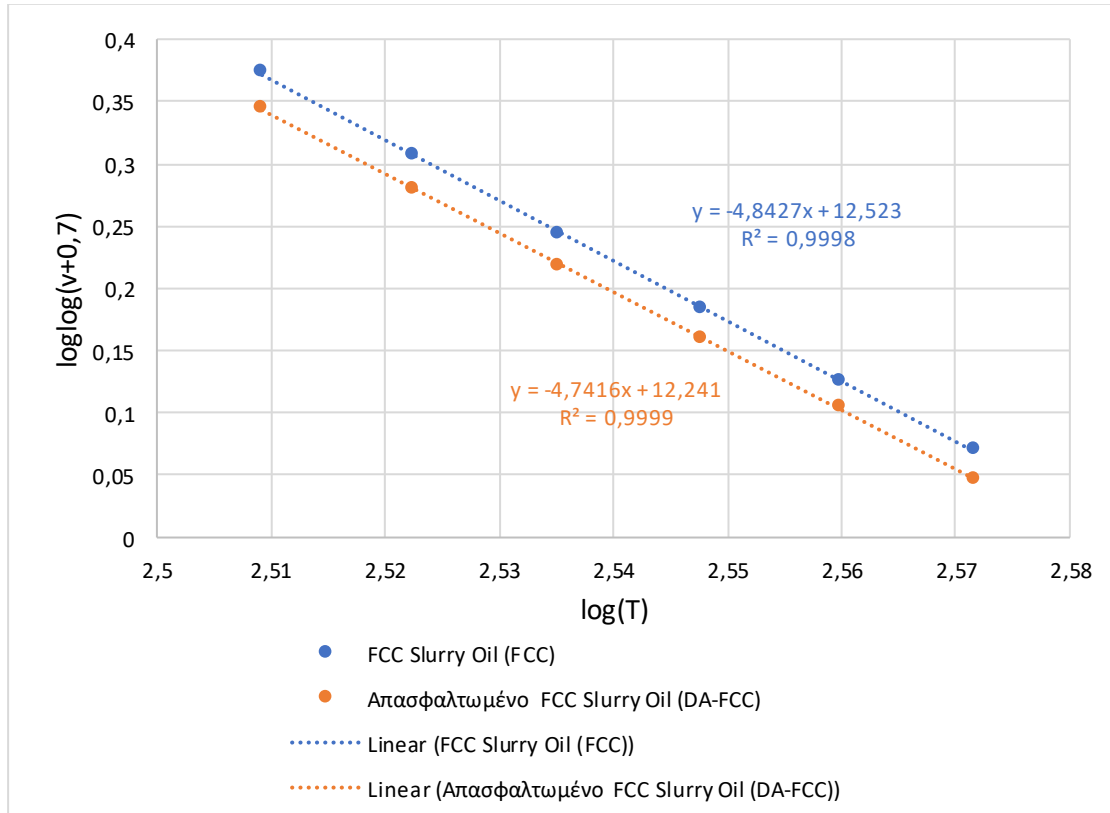
3.3.4. FCC Slurry oil

Πίνακας 26. Μετρήσεις ιξώδους και πυκνότητας για το FCC Slurry Oil πριν και μετά την απασφάλτωση

FCC Slurry Oil					
Μέτρηση ιξώδους και πυκνότητας				Walther	
T (°C)	T (K)	v (mm ² /s)	d (g/cm ³)	loglog(v + 0,7)	log(T)
50	323	229,83	1,0461	0,373413627	2,509202522
60	333	105,43	1,0401	0,306604748	2,522444234
70	343	55,505	1,0337	0,242982195	2,53529412
80	353	32,676	1,0272	0,182823726	2,547774705
90	363	21,022	1,0208	0,126098861	2,559906625
100	373	14,281	1,0148	0,070237708	2,571708832
Απασφαλτωμένο FCC Slurry Oil					
Μέτρηση ιξώδους και πυκνότητας				Walther	
T (°C)	T (K)	v (mm ² /s)	d (g/cm ³)	loglog(v + 0,7)	log(T)
50	323	160,67	1,0399	0,343964214	2,509202522
60	333	79,943	1,0335	0,280251998	2,522444234
70	343	44,181	1,027	0,21802648	2,53529412
80	353	26,988	1,0206	0,15905307	2,547774705
90	363	17,99	1,0137	0,104353696	2,559906625
100	373	12,276	1,0071	0,046550116	2,571708832



Διάγραμμα 13. Πυκνότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας για το FCC Slurry Oil πριν και μετά την απασφάλτωση.



Διάγραμμα 14. Διάγραμμα Walther (σχέση ιξώδους – θερμοκρασίας) για το FCC Slurry oil πριν και μετά την απασφάλτωση.

Ακολουθεί ο συγκεντρωτικός πίνακας με τις εξισώσεις του Walther για κάθε δείγμα που εξετάστηκε με το SVM 3000.

Πίνακας 27. Αποτελέσματα της εξίσωσης του Walther

Δείγμα	Εξίσωση του Walther	Συντελεστής συσχέτισης (R ²)
Vacuum gasoil	$y = -3,8268x + 9,8004$	1
Απασφαλτωμένο vacuum gasoil	$y = -3,8088x + 9,7367$	1
Ατμοσφαιρικό υπόλειμμα	$y = -3,5324x + 9,2874$	1
Απασφαλτωμένο ατμοσφαιρικό υπόλειμμα	$y = -3,5569x + 9,3155$	0,9999
Cracked heavy fuel oil (Μαζούτ)	$y = -3,5837x + 9,379$	1
Απασφαλτωμένο Cracked heavy fuel oil	$y = -3,7069x + 9,5715$	0,9998
FCC Slurry oil	$y = -4,8427x + 12,523$	0,9998
Απασφαλτωμένο FCC Slurry oil	$y = -4,7416x + 12,241$	0,9999

Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται οι ποσοστιαίες μειώσεις του ιξώδους και της πυκνότητας εξαιτίας της απασφάλτωσης για κάθε δείγμα που μελετήθηκε στο SVM 3000.

Πίνακας 28. Ποσοστιαίες μειώσεις ιξώδους και πυκνότητας.

T (°C)	Ποσοστιαία μείωση (%)							
	Vacuum gasoil		Ατμοσφαιρικό υπόλειμμα		Μαζούτ		FCC Slurry Oil	
	Ιξώδους	Πυκνότητας	Ιξώδους	Πυκνότητας	Ιξώδους	Πυκνότητας	Ιξώδους	Πυκνότητας
50	14,23	0,41	36,54	1,18	73,27	2,62	30,09	0,59
60	13,45	0,40	33,70	1,03	70,33	2,66	24,17	0,63
70	11,22	0,43	30,97	1,09	67,24	2,71	20,40	0,65
80	10,66	0,41	28,84	1,10	63,84	2,75	17,41	0,64
90	9,45	0,40	27,08	1,08	60,69	2,73	14,42	0,70
100	8,76	0,43	25,18	0,95	57,96	2,80	14,04	0,76

3.4. Προσδιορισμός θείου και μετάλλων

3.4.1. Ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (XRF)

Με την χρήση της συσκευής XRF Spectro Xeros προσδιορίζεται η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε θείο (S, %) πριν και μετά την απασφάλτωσή τους. Σημειώνεται ότι η βαθμονόμηση του οργάνου δεν είναι πρόσφατη. Για αυτόν τον λόγο, έγινε διόρθωση των τιμών της περιεκτικότητας χρησιμοποιώντας δείγματα γνωστής περιεκτικότητας σε θείο διαθέσιμα στο εργαστήριο. Παρακάτω παρουσιάζονται τα διορθωμένα αποτελέσματα και η ποσοστιαία μείωση της περιεκτικότητας σε θείο των δειγμάτων.

Πίνακας 29. Αποτελέσματα και υπολογισμοί της ανάλυσης του XRF.

XRF		VGO	AR	VR	Μαζούτ	FCC Slurry oil
S(%)	Πριν	2,84	4,11	5,32	3,86	0,61
	Μετά	2,77	2,96	4,06	3,31	0,60
	Ποσοστιαία μείωση (%)	2,45	27,94	23,67	14,31	1,50

3.4.2. Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS)

Με την χρήση της συσκευής προσδιορίζεται η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε νικέλιο (Ni, mg/L), σίδηρο (Fe, mg/Kg), νάτριο (Na, mg/Kg) και βανάδιο (V, ppm) πριν και μετά την απασφάλτωσής τους. Υπολογίζεται και η ποσοστιαία μεταβολή των περιεκτικότητων μπορεί να υπολογιστεί και δεν επηρεάζεται από την βαθμονόμηση. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα όπως ελήφθησαν από το όργανο καθώς και η μείωση των περιεκτικότητων.

Τα αποτελέσματα της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης του VGO είναι στο όριο ανίχνευσης της μεθόδου.

Πίνακας 30. Αποτελέσματα και υπολογισμοί της ανάλυσης του AAS.

AAS				
Δείγμα	Ni (ppm)	Fe (ppm)	Na (ppm)	V (ppm)
VGO	0,3	1,5	0,5	1,8
DA-VGO	0,0	0,9	0,2	1,2
Ποσοστιαία μείωση (%)	100,00	40,00	60,00	33,33
AR	32,9	34,2	43,0	105,0
DA-AR	18,7	11,3	13,3	52,7
Ποσοστιαία μείωση (%)	43,16	66,96	69,07	49,81
Μαζούτ /HFO	37,8	11,1	30,9	95,9
DA-(Μαζούτ /HFO)	13,7	6,1	3,2	27,4
Ποσοστιαία μείωση (%)	63,76	45,05	89,64	71,43
FCC Slurry oil	0,9	16,8	0,9	1,6
DA-FCC Slurry oil	0,7	14,3	0,1	1,6
Ποσοστιαία μείωση (%)	22,22	14,88	88,89	0,00
VR	77,6	67,4	63,9	275,1
DA-VR	47,3	20,6	11,1	140,9
Ποσοστιαία μείωση (%)	39,05	69,44	82,63	48,78

3.5. Φασματομετρία υπεράυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT – IR)

3.5.1. Ανάλυση υγρών δειγμάτων πριν και μετά την απασφάλτωση

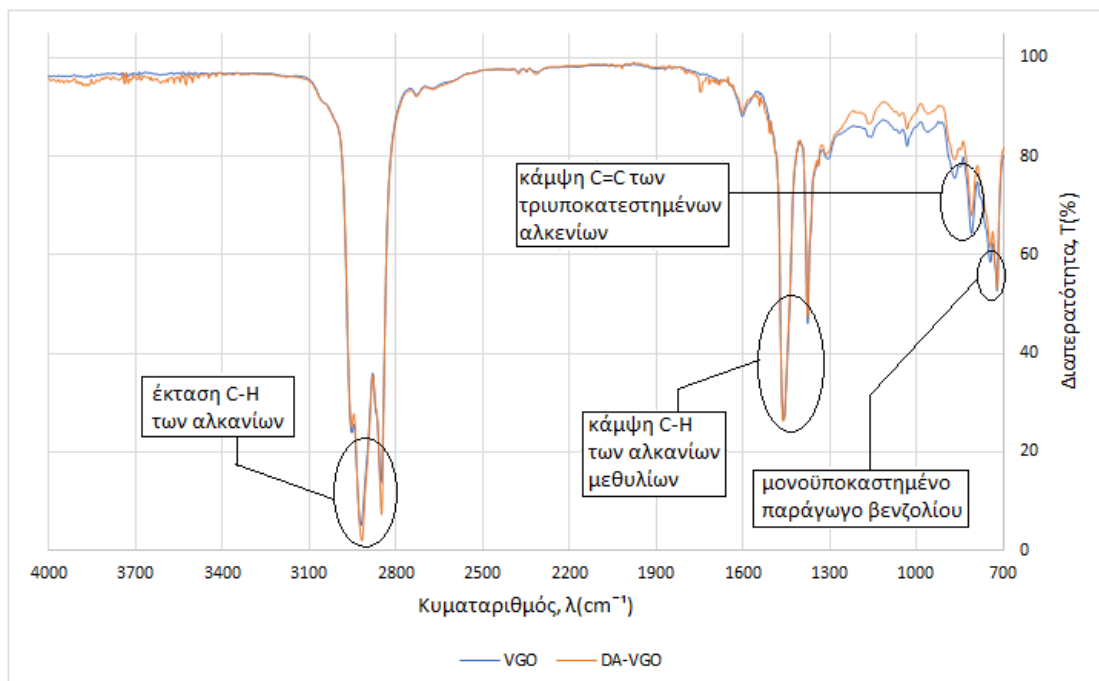
Χρησιμοποιώντας το IRAffinity-1S εξάγονται τα διαγράμματα FT – IR για τα δείγματα πετρελαίου πριν και μετά την απασφάλτωσή τους. Με την βοήθεια βιβλιογραφικών πηγών γίνεται η ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων [50,57].

Συγκεκριμένα:

- για συχνότητες $700 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ εντοπίζονται τα μονοϋποκαταστημένα παράγωγα βενζολίου,
- για συχνότητες $755 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ εντοπίζονται κάμπεις C-H 1,2-διυποκατεστημένων,
- για συχνότητες $810 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ εντοπίζονται κάμπεις C-H 1,4-διυποκατεστημένων ή 1,2,3,4-τετραυποκατεστημένων,
- για συχνότητες 840 έως 790 cm^{-1} εντοπίζονται κάμπεις C=C των τριυποκατεστημένων αλκενίων,
- για συχνότητες 1450 cm^{-1} και 1375 cm^{-1} εντοπίζονται κάμπεις των μεθυλίων αλκανίων (C-H),
- για συχνότητες 1650 έως 1566 cm^{-1} εντοπίζονται κάμπεις C=C των κυκλοαλκενίων,
- για συχνότητες 3000 έως 2840 cm^{-1} εντοπίζονται κάμπεις C-H αλκανίων.

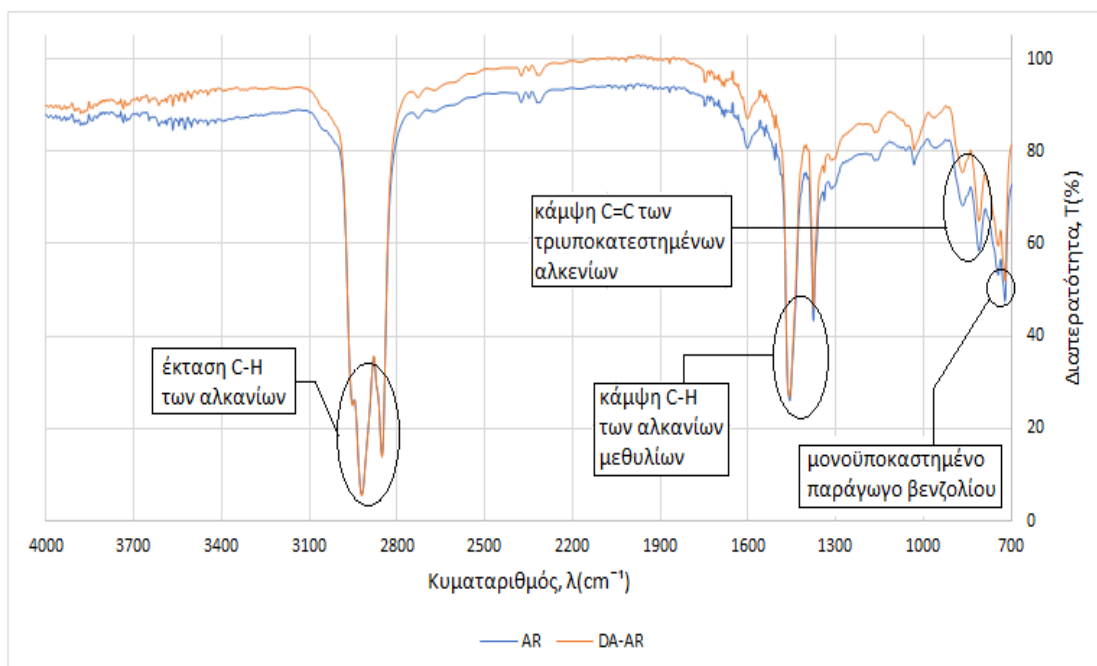
Παρακάτω απεικονίζονται τα διαγράμματα IR καθώς και οι χαρακτηριστικές ομάδες που ταυτοποιήθηκαν.

i) Vacuum gasoil (VGO) και απασφαλτωμένο vacuum gasoil (DA-VGO).



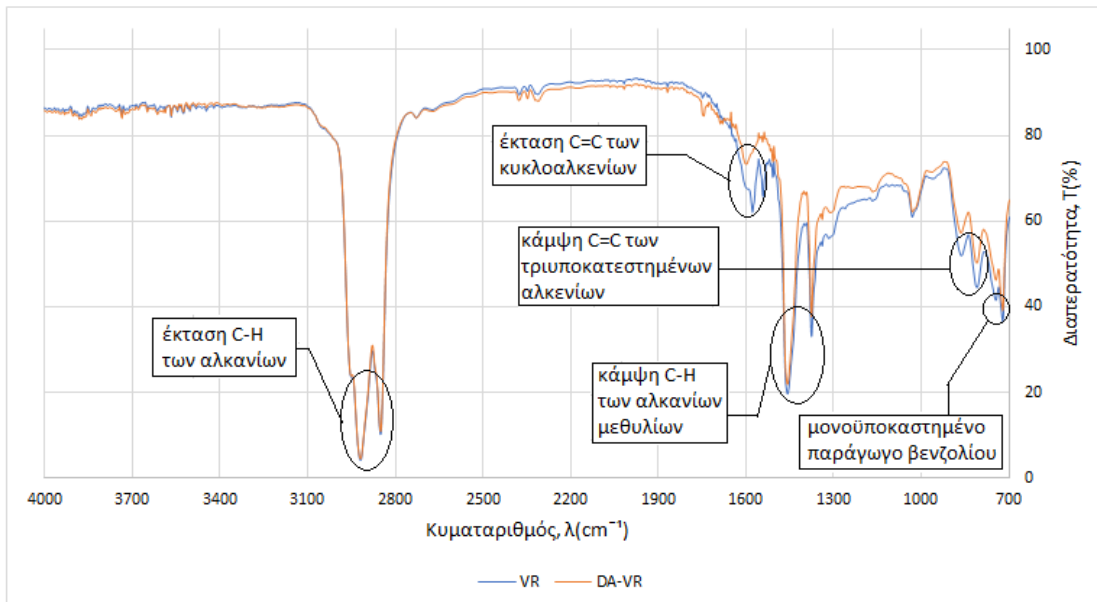
Διάγραμμα 15. Διάγραμμα FT – IR για το VGO πριν και μετά την απασφάλτωση.

ii) Ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (AR) και απασφαλτωμένο ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (DA-AR).



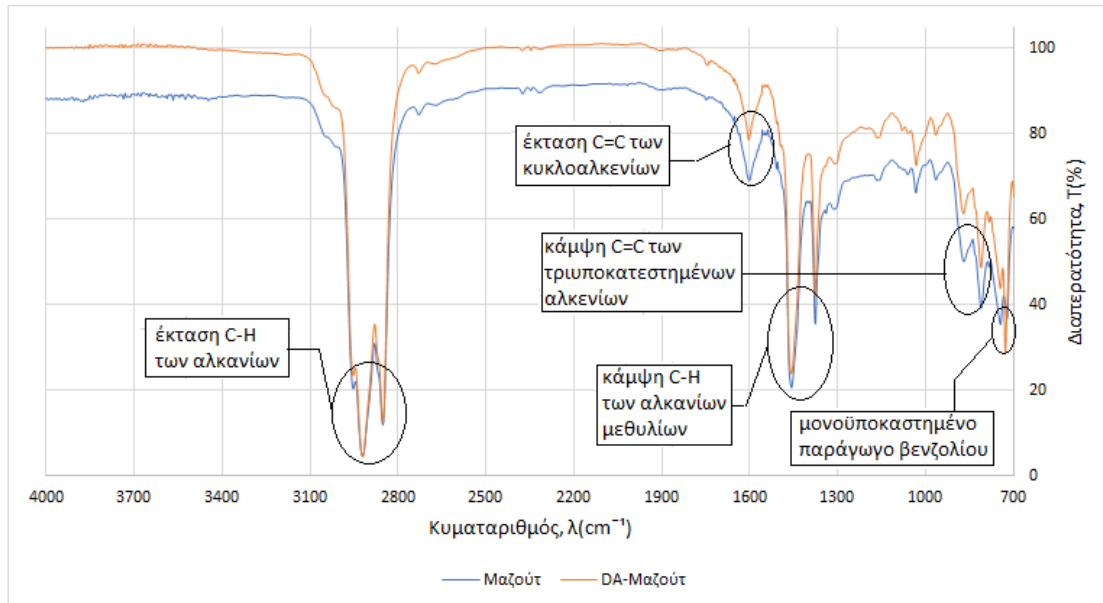
Διάγραμμα 16. Διάγραμμα FT – IR για το ατμοσφαιρικό υπόλειμμα πριν και μετά την απασφάλτωση.

iii) Υπόλειμμα κενού (VR) και απασφαλτωμένο υπόλειμμα κενού (DA-VR).



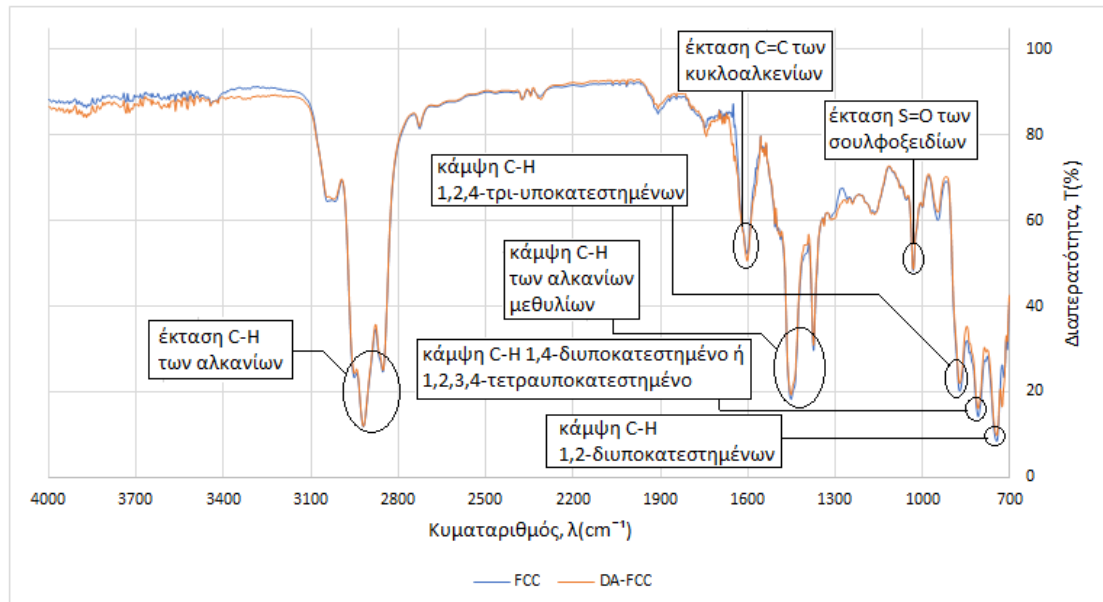
Διάγραμμα 17. Διάγραμμα FT – IR για το υπόλειμμα κενού πριν και μετά την απασφάλτωση.

iv) Cracked heavy fuel oil (μαζούτ) και απασφαλτωμένο cracked heavy fuel oil (DA-μαζούτ).



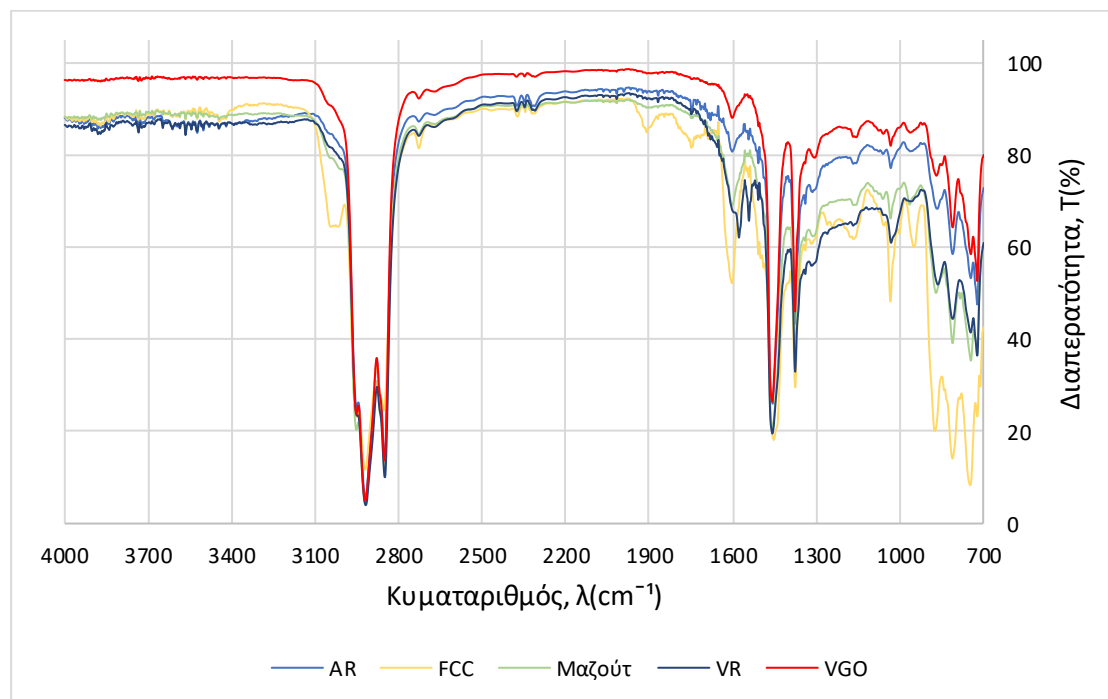
Διάγραμμα 18. Διάγραμμα FT – IR για το cracked heavy fuel oil (μαζούτ) πριν και μετά την απασφάλτωση.

v) FCC Slurry oil (FCC) και απασφαλτωμένο FCC Slurry oil (DA-FCC).

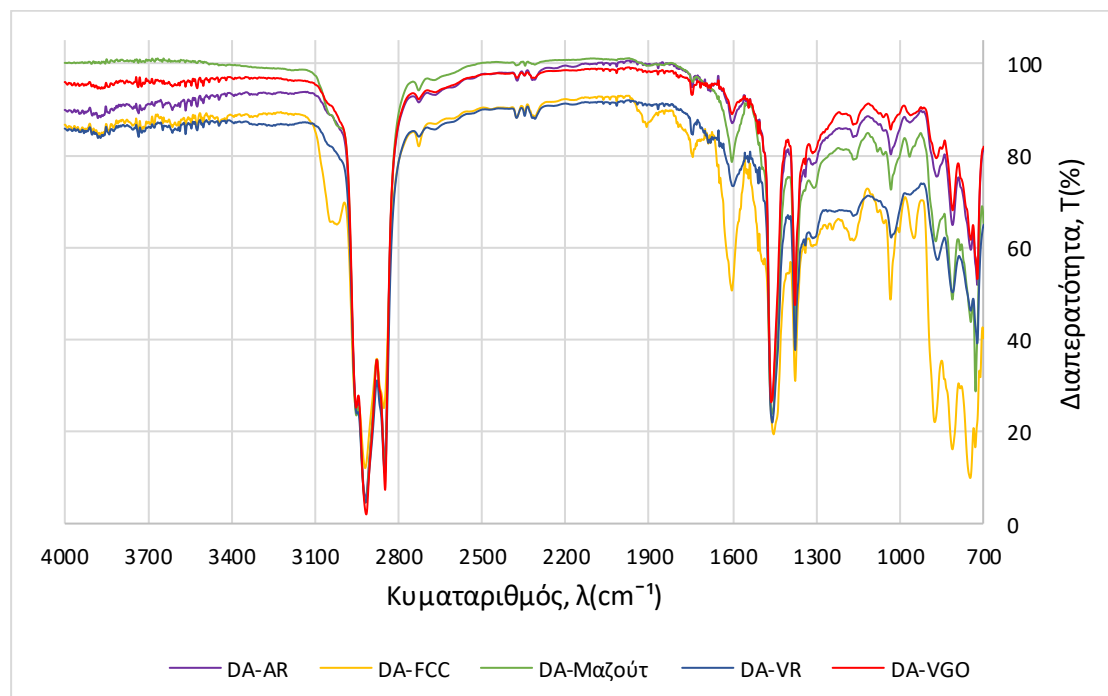


Διάγραμμα 19. Διάγραμμα FT – IR για το FCC Slurry oil πριν και μετά την απασφάλτωση.

Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζονται τα δείγματα που μελετήθηκαν με την υπέρυθρη φασματογραφία πριν και μετά την απασφάλτωση με σκοπό τη μεταξύ τους σύγκριση.



Διάγραμμα 20. Διαγράμματα FT – IR πριν την απασφάλτωση.



Διάγραμμα 21. Διαγράμματα FT – IR μετά την απασφάλτωση.

3.5.2. Ανάλυση των ασφαλτενίων

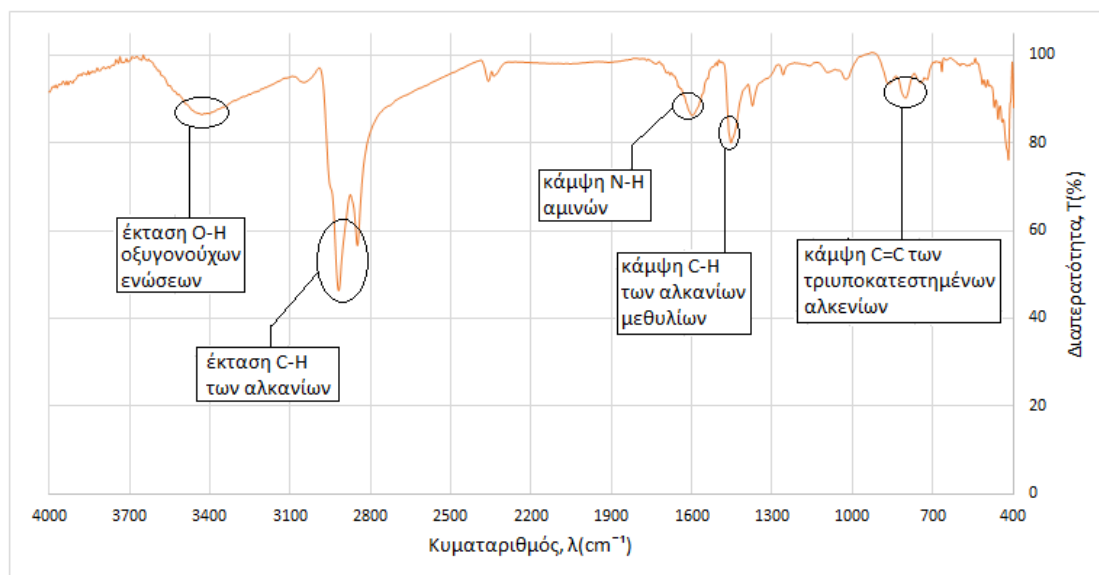
Χρησιμοποιώντας το Jasco FT/IR-4200 εξάγονται τα διαγράμματα FT – IR για τα δείγματα ασφαλτενίων που συλλέχθηκαν από τα δείγματα πετρελαίου μελετήθηκαν. Με την βοήθεια βιβλιογραφικών πηγών γίνεται η ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων [50,57].

Συγκεκριμένα:

- για συχνότητες 840 έως 790 cm^{-1} εντοπίζονται κάμψεις C=C των τριποκαταστημένων αλκενίων,
- για συχνότητες 1450 cm^{-1} και 1375 cm^{-1} εντοπίζονται κάμψεις των μεθυλίων αλκανίων (C-H),
- για συχνότητες 1650 έως 1580 cm^{-1} εντοπίζονται κάμψεις N-H των αμινών,
- για συχνότητες 2000 έως 1650 cm^{-1} εντοπίζονται κάμψεις C-H των αρωματικών ενώσεων,
- για συχνότητες 3000 έως 2840 cm^{-1} εντοπίζονται κάμψεις C-H αλκανίων,
- για συχνότητες 3550 έως 3200 cm^{-1} εντοπίζονται κάμψεις O-H οξυγονούχων ενώσεων.

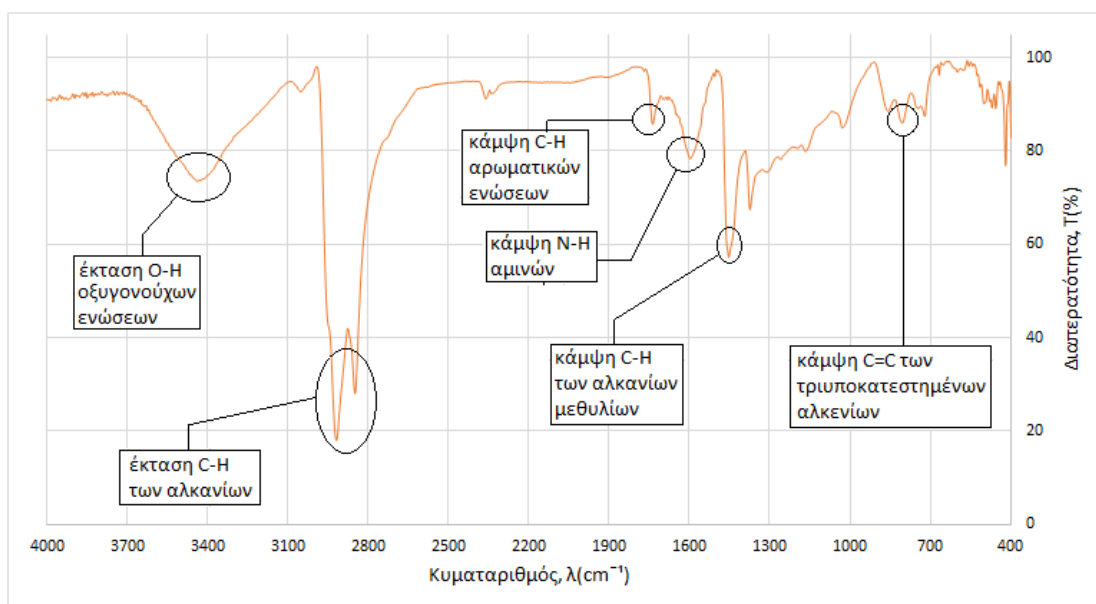
Παρακάτω απεικονίζονται τα διαγράμματα IR καθώς και οι χαρακτηριστικές ομάδες που τακτοποιήθηκαν.

i) Ασφαλτένια του δείγματος μαζούτ από διεργαστηριακό έλεγχο (του 2015)



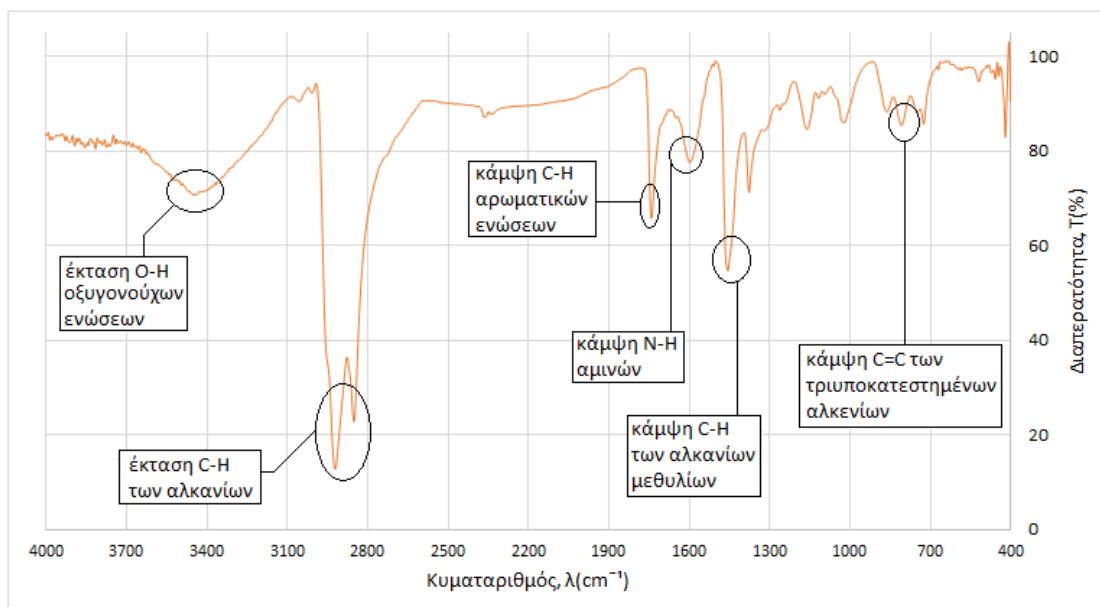
Διάγραμμα 22. Διάγραμμα FT – IR για τα ασφαλτένια του δείγματος μαζούτ από διεργαστηριακό έλεγχο (του 2015).

ii) Ασφαλτένια ατμοσφαιρικού υπολείμματος (A-AR)



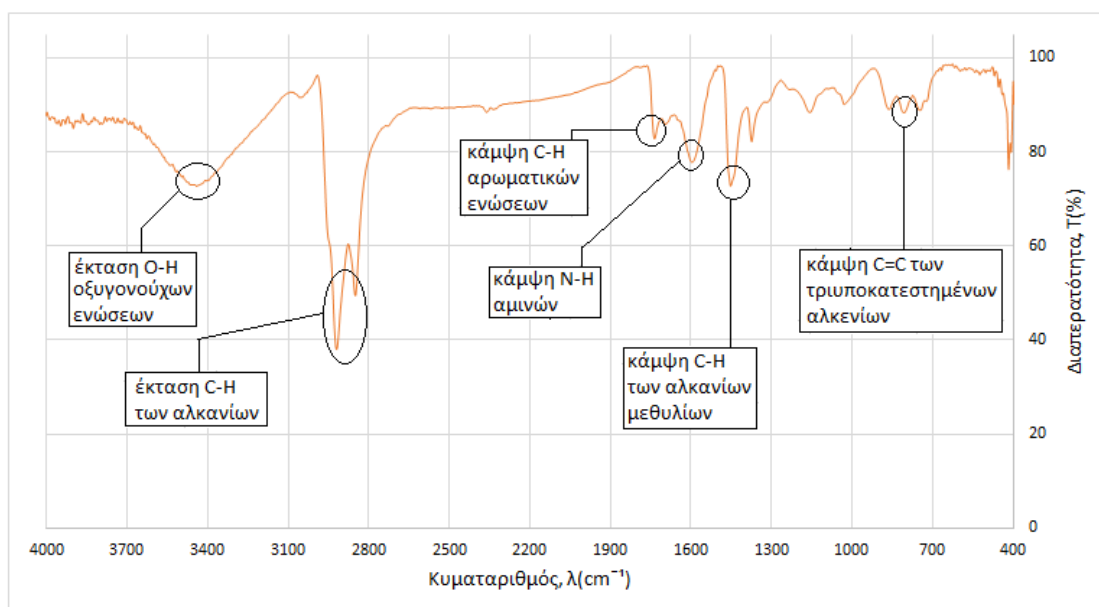
Διάγραμμα 23. Διάγραμμα FT – IR για τα ασφαλτένια του ατμοσφαιρικού υπολείμματος.

iii) Ασφαλτένια υπολείμματος κενού (A-VR)



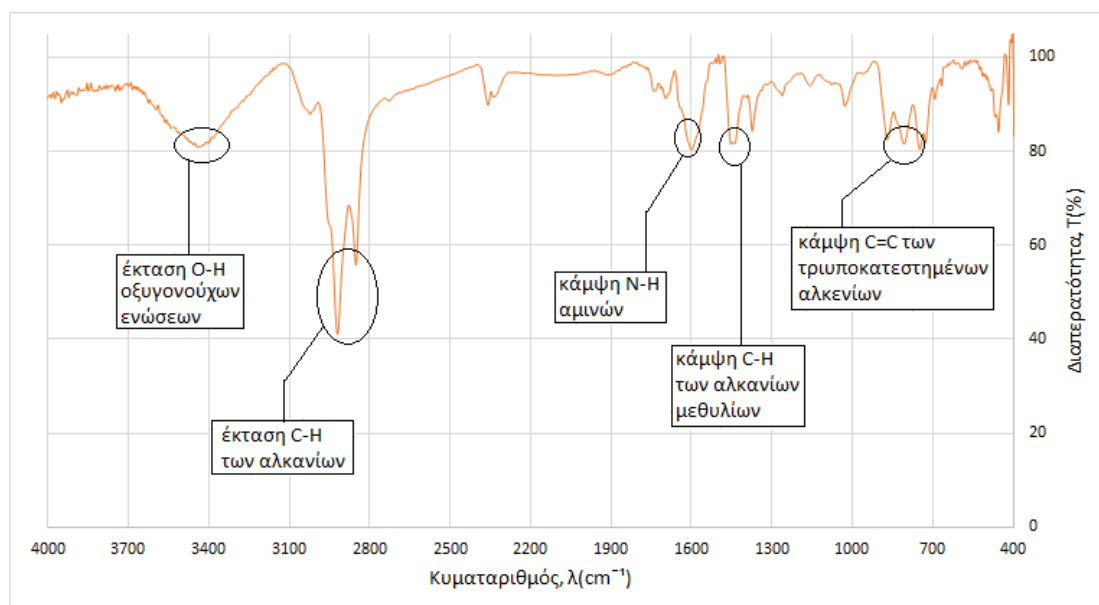
Διάγραμμα 24. Διάγραμμα FT – IR για τα ασφαλτένια του υπολείμματος κενού.

iv) Ασφαλτένια του cracked heavy fuel oil (A-MAZ)



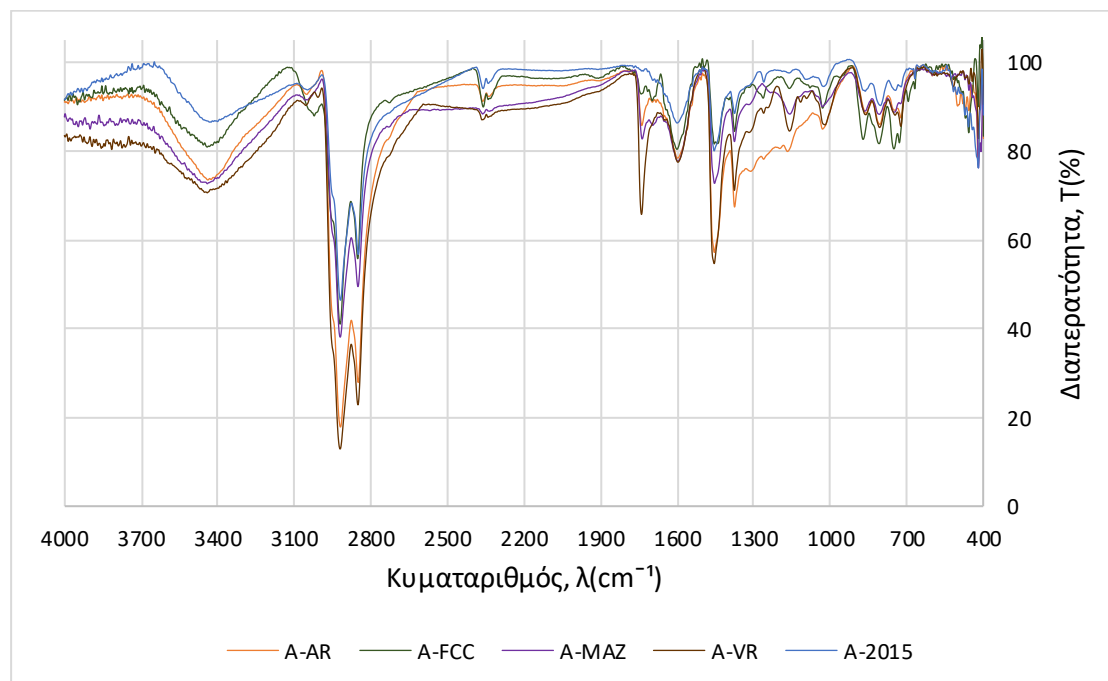
Διάγραμμα 25. Διάγραμμα FT – IR για τα ασφαλτένια του cracked heavy fuel oil.

v) Ασφαλτένια του FCC Slurry oil (A-FCC)



Διάγραμμα 26. Διάγραμμα FT – IR για τα ασφαλτένια του FCC Slurry oil.

Στο παρακάτω συγκεντρωτικό διάγραμμα απεικονίζονται τα φάσματα των ασφαλτενίων όλων των δειγμάτων με σκοπό την μεταξύ τους σύγκριση.



Διάγραμμα 27. Διαγράμματα FT – IR όλων των δειγμάτων ασφαλτενίων.

4. Συμπεράσματα και σχολιασμός αποτελεσμάτων

Υπολογίστηκε το ποσοστό των ασφατενίων σε προϊόντα πετρελαίου εφαρμόζοντας την πρότυπη μέθοδο ASTM D 6560. Συγκεκριμένα, το ποσοστό των ασφατενίων του διεργαστηριακού δείγματος μαζούτ του 2015, υπολογίστηκε ότι είναι 7,77%, ενώ στο εργαστήριο έχει δοθεί ότι είναι 7,4%. Το αποτέλεσμα που προέκυψε μέσω της πρότυπης μεθόδου είναι εντός του ορίου αναπαραγωγιμότητας. Επιπλέον, τα αποτελέσματα που ελήφθησαν ήταν όλα εντός των ορίων επαναληψιμότητας που ορίζει η πρότυπη μέθοδος. Όσον αφορά τα υπόλοιπα δείγματα που μελετήθηκαν το υπόλειμμα κενού αποδείχτηκε ότι έχει την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ασφατένια, κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο γιατί είναι το υπόλειμμα δυο διαδοχικών αποστάξεων, της ατμοσφαιρικής και της υπό κενό απόσταξης.

Το vacuum gasoil δεν περιέχει σχεδόν καθόλου ασφατένια παρά το γεγονός ότι είναι ένα από τα κλάσματα της απόσταξης υπό κενό. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το VGO είναι ελαφρύτερο κλάσμα από το υπόλειμμα κενού. Η κύρια χρήση του VGO είναι ως τροφοδοσία σε μονάδες πυρόλυσης όπως η καταλυτική πυρόλυση ρευστής κλίνης (FCC) ή η υδρογονοπυρόλυση. Αυτές οι μονάδες αναβαθμίζουν το VGO σε πιο πολύτιμα προϊόντα, δηλαδή βενζίνη και ντίζελ. Η δηλητηρίαση και καταστροφή των καταλυτών των παραπάνω διεργασιών αποφεύγεται χωρίς την παρουσία των ασφατενίων.

Το FCC Slurry oil περιέχει 2,5% w/w ασφατένια. Το ποσοστό αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η τροφοδοσία της μονάδας αποτελούταν από 20% περίπου υπόλειμμα ατμοσφαιρικής απόσταξης και σε πολυαρωματικά μόρια που σχηματίζονται κατά την πυρόλυση. Επιπλέον, μετά το τέλος της εκχύλισης με τολουόλιο περιέχει και ουσίες αδιάλυτες στο τολουόλιο, κάτι το οποίο συνάδει και με τις βιβλιογραφικές αναφορές. Αρκεί να παρατηρήσει κάποιος την εικόνα του φίλτρου μετά την εκχύλιση με τολουόλιο (Εικόνα 20, ε).

Όπως παρατηρείται στους πίνακες 13 έως 16 οι ποσότητες των διαλυτών που ανακτώνται με την μέθοδο της περιστροφικής εξάτμισης είναι αρκετά κοντά με αυτές που χρησιμοποιούνται. Συγκεκριμένα, τα ποσοστά ανάκτησης διαλυτών κυμαίνονται από 86,6% έως 97,2%. Αυτό σημαίνει ότι μπορεί να επιτευχθεί σε μεγάλο βαθμό μια κυκλική οικονομία με τους διαλύτες να επαναχρησιμοποιούνται συνεχώς και το κόστος απασφάλτωσης να περιορίζεται. Επίσης, κατά μέσο όρο απαιτούνται 2 ώρες για την ολοκλήρωση της εκχύλισης με επτάνιο και 3 ώρες για την ολοκλήρωση της εκχύλισης με τολουόλιο.

Τα ισοζύγια μάζας, με εξαίρεση αυτό του VGO, ήταν όλα θετικά (πίνακες 17 έως 21). Στην περίπτωση του VGO, πιθανόν να έχει παραμείνει ποσότητα επτανίου στο απασφαλτωμένο VGO και στις μεγαλομοριακές παραφίνες του VGO. Για αυτόν τον λόγο συλλέχθηκε εκ νέου ποσότητα απασφαλτωμένου VGO ώστε να υποβληθεί σε περαιτέρω αναλύσεις. Τα θετικά ισοζύγια μάζας σημαίνουν ότι έχει παραληφθεί μικρότερη ποσότητα απασφαλτωμένου δείγματος και μεγαλομοριακών παραφινών από το αναμενόμενο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα διηθήματα επτανίου – δείγματος και τα εκχυλίσματα επτανίου μεταγγίζονταν σε φιάλη μικρότερης χωρητικότητας ώστε να υποβληθούν σε περιστροφική εξάτμιση. Κατά την μετάγγιση πιθανόν να υπήρξαν απώλειες. Οι αποκλίσεις από το απόλυτο ισοζύγιο μάζας κυμάνθηκαν από 0,65% έως 4,12%.

Το ατμοσφαιρικό υπόλειμμα έχει το υψηλότερο κινηματικό ιξώδες (452,7 cSt) στους 50°C από τα δείγματα που εξετάστηκαν με το ιξωδόμετρο SVM 3000. Από την άλλη μεριά το

VGO έχει το μικρότερο ιξώδες και την μικρότερη πυκνότητα καθώς είναι το κλάσμα με τα ελαφρύτερα συστατικά. Υπάρχει καλή συσχέτιση μεταξύ του ιξώδους των βαρέων κλασμάτων και της σχετικής περιεκτικότητας, της μοριακής δομής και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ασφατενίων που τα αποτελούν. Η απασφάλτωση έχει σημαντική βελτίωση στις φυσικές ιδιότητες των κλασμάτων. Το κινηματικό ιξώδες στους 50°C μειώνεται κατά 14,23% για το VGO, 36,54% για το ατμοσφαιρικό υπόλειμμα, 73,27% για το cracked heavy fuel oil (μαζούτ) και 30,09% για το FCC Slurry oil. Επειδή κατά την απασφάλτωση του VGO απομακρύνεται πάρα πολύ μικρή ποσότητα ασφατενίων και μεγαλομοριακών παραφινών, μικρή είναι και η μείωση του ιξώδους και της πυκνότητάς του. Η απασφάλτωση είναι αποτελεσματικότερη ως προς τη βελτίωση του ιξώδους και τη μείωση της πυκνότητας στο cracked heavy fuel oil.

Όπως παρατηρείται από τον πίνακα 28, η ποσοστιαία μείωση του ιξώδους είναι μικρότερη όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Αυτό πολύ πιθανόν να οφείλεται στην πολύπλοκη δομή των ασφατενίων, τα οποία παρεμποδίζουν την ροή του καυσίμου στις χαμηλές θερμοκρασίες καθώς και στο γεγονός ότι η διαλυτότητα των ασφατενίων αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η πυκνότητα των απασφαλωμένων δειγμάτων είναι επίσης χαμηλότερη από τα αρχικά δείγματα επειδή τα ασφατένια έχουν υψηλότερη πυκνότητα λόγω των μεγάλων μοριακών μεγεθών και της υψηλότερης περιεκτικότητας σε αρωματικά.

Όσον αφορά τα διαγράμματα πυκνότητας συναρτήσεως της θερμοκρασίας, ο συντελεστής R^2 πλησιάζει την μονάδα και για τα τέσσερα διαγράμματα που σχεδιάστηκαν. Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις του Walther, όπως προέκυψαν από τα διαγράμματα, δίνεται η δυνατότητα προσδιορισμού του ιξώδους σε οποιαδήποτε θερμοκρασία. Οι τιμές των σταθερών Walther A και B είναι διαφορετικές για κάθε κλάσμα πετρελαίου που μελετήθηκε. Η μελέτη της διακύμανσης του ιξώδους με τη θερμοκρασία προσφέρει μια βοήθεια σε σχεδιαστές/κατασκευαστές σχετικά με τη χρήση των δειγμάτων για συγκεκριμένες εφαρμογές όπως κινητήρες εσωτερικής καύσης ή καταλυτικές διεργασίες διυλιστηρίου.

Η ανάλυση των δειγμάτων πριν και μετά την απασφάλτωση με φθορισμό ακτίνων X και φασματομετρία ατομικής απορρόφησης έδειξε ότι το υπόλειμμα κενού έχει την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε θείο και μέταλλα. Οι περιεκτικότητες του υπολείμματος κενού σε θείο και μέταλλα είναι σχεδόν διπλάσιες από το ατμοσφαιρικό υπόλειμμα. Αυτό είναι αναμενόμενο γιατί το υπόλειμμα κενού προέρχεται από το ατμοσφαιρικό υπόλειμμα χωρίς τα ελαφρύτερα συστατικά με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των βαρύτερων συστατικών, όπως τα ασφατένια να έχουν παραμείνει στο υπόλειμμα. Η καταλυτική πυρόλυση ρευστής κλίνης τροφοδοτείται με VGO, του οποίου οι περιεκτικότητες σε θείο και μέταλλα είναι χαμηλές. Επομένως, και τα προϊόντα πυρόλυσης του VGO, μεταξύ άλλων και το FCC Slurry oil, έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο και μέταλλα. Για αυτόν τον λόγο, κατά την απασφάλτωση του FCC Slurry oil, η μείωση των περιεκτικότητων σε θείο και μέταλλα, με εξαίρεση το νάτριο, είναι αμελητέα. Συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα του FCC Slurry oil σε θείο μειώνεται μόλις 1,5%. Οι περιεκτικότητες των κλασμάτων σε βανάδιο και νικέλιο μειώθηκαν αρκετά περισσότερο σε σχέση με το θείο, γιατί τα μέταλλα όπως είναι το βανάδιο και το νικέλιο βρίσκονται κυρίως στα ασφατένια. Η μείωση της περιεκτικότητας σε μέταλλα είναι επιθυμητή γιατί η παρουσία ενώσεων βαναδίου και νικελίου είναι ιδιαίτερα ανησυχητική λόγω της δηλητηριώδους επίδρασής τους κατά τις αντιδράσεις υδρογονοκατεργασίας με όφελος την προστασία του εξοπλισμού του διυλιστηρίου.

Επιπροσθέτως, η φασματομετρία με ατομική απορρόφηση έδειξε ότι η απασφάλτωση συμβάλει στην απομάκρυνση ενώσεων νατρίου και σιδήρου. Ειδικότερα, η

μείωση της περιεκτικότητας σε νάτριο είναι επιθυμητή, πόσο μάλλον στο κλάσμα του ατμοσφαιρικού υπολείμματος καθώς εκεί γίνεται η κατακρήμνιση των προϊόντων αντίδρασης καυστικού νατρίου/άλατος (υδροξείδιο ασβεστίου και μαγνησίου). Συνεπώς με τη μείωση της περιεκτικότητας σε νάτριο υπάρχει ελαχιστοποίηση του κινδύνου απόφραξης των σωλήνων εναλλακτών θερμότητας και μόλυνσης κλινών καταλύτη στις διεργασίες που έπονται. Όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος, τα βαριά συστατικά του FCC slurry oil (ρητίνες και ασφαλένια) δρουν ως φυσικά συνδετικά μεταξύ των λεπτών σωματιδίων του καταλύτη και του λεπτόκοκκου κωκ διευκολύνοντας τη συσσωμάτωση και το σχηματισμό συσάδων. Με την απομάκρυνση των ασφαλενίων από το FCC Slurry oil διευκολύνεται η αναγέννηση των σωματιδίων καταλύτη.

Η φασματομετρία IR μετασχηματισμού Fourier δείχνει ότι τα κλάσματα που μελετήθηκαν έχουν παραπλήσια διαγράμματα IR (διάγραμμα 20 και 21) εμφανίζοντας τις βασικές κορυφές στις ίδιες συχνότητες. Εξαιρέση αποτελεί η έντονη παρουσία σουλφοξειδίων στο κλάσμα του FCC Slurry oil. Η απασφάλτωση, όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα 15 έως 19, έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση των παραγώγων βενζολίου. Αυτό δικαιολογείται από το γεγονός ότι τα ασφαλένια είναι πολυαρωματικά μόρια που περιβάλλονται από αλειφατικές, ετεροατομικές αλυσίδες (N, O, S) και μέταλλα (Fe, Ni, V). Όσον αφορά τα ασφαλένια, τα φάσματα IR έδειξαν ότι ακόμα κι αν προέρχονται από διαφορετικά κλάσματα περιλαμβάνουν τις ίδιες χαρακτηριστικές ομάδες.

Τέλος, στο μέλλον, λόγω των αυξανόμενων ποιοτικών απαιτήσεων των προϊόντων πετρελαίου και εφόσον είναι οικονομικά βιώσιμη, η απασφάλτωση πολύ πιθανόν να βοηθήσει στη διαδικασία αναβάθμισης διάφορων πρώτων υλών. Τα προβλήματα λόγω της παρουσίας των ασφαλενίων που αφορούν τις αποθέσεις σε εναλλάκτες θερμότητας, τη δηλητηρίαση των καταλυτών υδρογονοκατεργασίας, τη συμβατότητα συστατικών ανάμιξης για την παραγωγή μαζούτ και την έμφραξη φίλτρων κινητήρων πλοίων μπορούν να περιοριστούν. Σε μια μελλοντική ερευνητική εργασία θα μπορούσε να αξιολογηθεί η χρήση διαφορετικών διαλυτών για την εκχύλιση των ασφαλενίων. Επίσης, θα ήταν ενδιαφέρουσα η μελέτη δειγμάτων που προέρχονται από διεργασίες θερμικής πυρόλυσης όπως η ιξωδόλυση και η εξανθράκωση. Η γνώση των χαρακτηριστικών του υπολείμματος της ιξωδόλυσης είναι χρήσιμη αφού είναι το βασικό συστατικό των μαζούτ.

5. Βιβλιογραφία

- [1] Goual, L. Petroleum Asphaltenes. Crude Oil Emulsions- Composition Stability and Characterization 2012. <https://doi.org/10.5772/35875>
- [2] Romero Yanes, J. F.; Feitosa, F. X.; do Carmo, F. R.; de Sant'Ana, H. B. Paraffin Effects on the Stability and Precipitation of Crude Oil Asphaltenes: Experimental Onset Determination and Phase Behavior Approach. Fluid Phase Equilibria 2018, 474, 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.07.017>
- [3] Ahmadbaygi, A.; Bayati, B.; Mansouri, M.; Rezaei, H.; Riazi, M. Chemical Study of Asphaltene Inhibitors Effects on Asphaltene Precipitation of an Iranian Oil Field. Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles 2020, 75, 6. <https://doi.org/10.2516/ogst/2019063>
- [4] Speight, J. G. Refinery of the Future.; 2020
- [5] Salehzadeh, M.; Husein, M. M.; Ghotbi, C.; Dabir, B.; Taghikhani, V. In-Depth Characterization of Light, Medium and Heavy Oil Asphaltenes as Well as Asphaltenes Subfractions. Fuel 2022, 324, 124525. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124525>
- [6] Gharbi, K.; Benyounes, K.; Khodja, M. Removal and Prevention of Asphaltene Deposition during Oil Production: A Literature Review. Journal of Petroleum Science and Engineering 2017, 158, 351–360. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.08.062>
- [7] Mullins, O. C.; Sheu, E. Y. Structures and Dynamics of Asphaltenes; Springer Science & Business Media, 2013
- [8] Speight, J. G. The Chemistry and Technology of Petroleum; Crc Press: Boca Raton; London; New York, 2014
- [9] Jiguang, L.; Xin, G.; Haiping, S.; Xinheng, C.; Ming, D.; Huandi, H. The Solubility of Asphaltene in Organic Solvents and Its Relation to the Molecular Structure. Journal of Molecular Liquids 2021, 327, 114826. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114826>
- [10] Li, X.; Lu, S.; Niu, M.; Cheng, R.; Gong, Y.; Xu, J. Asphaltene Inhibition and Flow Improvement of Crude Oil with a High Content of Asphaltene and Wax by Polymers Bearing Ultra-Long Side Chain. Energies 2021, 14 (24), 8243. <https://doi.org/10.3390/en14248243>
- [11] Santos Silva, H.; Alfarrá, A.; Vallverdu, G.; Bégué, D.; Bouyssiere, B.; Baraille, I. Asphaltene Aggregation Studied by Molecular Dynamics Simulations: Role of the Molecular Architecture and Solvents on the Supramolecular or Colloidal Behavior. Petroleum Science 2019, 16 (3), 669–684. <https://doi.org/10.1007/s12182-019-0321-y>
- [12] Al-Sahhaf, T. A.; Fahim, M. A.; Elkilani, A. S. Retardation of Asphaltene Precipitation by Addition of Toluene, Resins, Deasphalted Oil and Surfactants. Fluid Phase Equilibria 2002, 194-197, 1045–1057. [https://doi.org/10.1016/s0378-3812\(01\)00702-6](https://doi.org/10.1016/s0378-3812(01)00702-6)
- [13] Savvidis, T. G.; Fenistein, D.; Barré, L.; Béhar, E. Aggregated Structure of Flocculated Asphaltenes. AIChE Journal 2001, 47 (1), 206–211. <https://doi.org/10.1002/aic.690470120>

- [14] Abdul Jameel, A. G.; Khateeb, A.; Elbaz, A. M.; Emwas, A. -H.; Zhang, W.; Roberts, W. L.; Sarathy, S. M. Characterization of Deasphalted Heavy Fuel Oil Using APPI (+) FT-ICR Mass Spectrometry and NMR Spectroscopy. *Fuel* 2019, 253, 950–963. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.061>
- [15] Torres-Mancera, P.; Ancheyta, J.; Martínez, J. Deactivation of a Hydrotreating Catalyst in a Bench-Scale Continuous Stirred Tank Reactor at Different Operating Conditions. *Fuel* 2018, 234, 326–334. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.122>
- [16] Torres-Mancera, P.; Rayo, P.; Ancheyta, J.; Marroquín, G.; Centeno, G.; Alonso, F. Catalyst Deactivation Pattern along a Residue Hydrotreating Bench-Scale Reactor. *Catalysis Today* 2014, 220-222, 153–158. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.024>
- [17] Kohli, K.; Prajapati, R.; Maity, S. K.; Sau, M.; Garg, M. O. Deactivation of Hydrotreating Catalyst by Metals in Resin and Asphaltene Parts of Heavy Oil and Residues. *Fuel* 2016, 175, 264–273. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.036>
- [18] Spiecker, P. Matthew.; Gawrys, K. L.; Kilpatrick, P. K. Aggregation and Solubility Behavior of Asphaltenes and Their Subfractions. *Journal of Colloid and Interface Science* 2003, 267 (1), 178–193. [https://doi.org/10.1016/s0021-9797\(03\)00641-6](https://doi.org/10.1016/s0021-9797(03)00641-6)
- [19] Rodríguez, E.; Félix, G.; Ancheyta, J.; Trejo, F. Modeling of Hydrotreating Catalyst Deactivation for Heavy Oil Hydrocarbons. *Fuel* 2018, 225, 118–133. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.085>
- [20] Kohli, K.; Prajapati, R.; Maity, S. K.; Sau, M.; Sharma, B. K. Deactivation of a Hydrotreating Catalyst during Hydroprocessing of Synthetic Crude by Metal Bearing Compounds. *Fuel* 2019, 243, 579–589. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.153>
- [21] Al-Omari, A. . S.; Al-Zahrani, A.; Lobley, G. R.; Tems, R. D.; Dias, O. Refinery Caustic Injection Systems: Design, Operation, and Case Studies. *Corrosion* 2008. <https://onepetro.org/NACECORR/proceedings-abstract/CORR08/All-CORR08/NACE-08551/119048>.
- [22] Smyshlyaeva, K. I.; Rudko, V. A.; Kuzmin, K. G.; Vladimir Petrovich Povarov. Asphaltene Genesis Influence on the Low-Sulfur Residual Marine Fuel Sedimentation Stability. 2022, 328, 125291–125291. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125291>.
- [23] Lee, J. M.; Shin, S.; Ahn, S.; Chun, J. H.; Lee, K. B.; Mun, S.; Jeon, S. G.; Na, J. G.; Nho, N. S. Separation of Solvent and Deasphalted Oil for Solvent Deasphalting Process. *Fuel Processing Technology* 2014, 119, 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.11.014>
- [24] Atmospheric bottoms <https://www.mckinseyenergyinsights.com/resources/refinery-reference-desk/atmospheric-bottoms/> (accessed 27-02 -2023)
- [25] Shi, X.; Liu, Z.; Nie, H.; Liu, Q.; Shi, L.; Lin, W.; Han, W.; Zhang, L.; Li, M. Behavior of Coking and Stable Radicals Formation during Thermal Reaction of an Atmospheric Residue. *Fuel Processing Technology* 2019, 192, 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.04.002>.
- [26] Λόης, Ε.; Ζαννίκος, Φ.; Καρώνης, Δ; Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2013, 109

- [27] VGO <https://www.mckinseyenergyinsights.com/resources/refinery-reference-desk/vgo/> (accessed 27-02 -2023)
- [28] Gaikwad, R. W.; Warade, A. R.; Bhagat, S. L.; Bhasarkar, J. B. Optimization and Simulation of Refinery Vacuum Column with an Overhead Condenser. *Materials Today: Proceedings* 2022, 57, 1593–1597. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.175>.
- [29] K. Rajender Reddy; Wei, B.; Song, C. High-Temperature Simulated Distillation GC Analysis of Petroleum Resids and Their Products from Catalytic Upgrading over Co – Mo/Al₂O₃ Catalyst. 1998, 43 (3-4), 187–202. [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(98\)00148-5](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(98)00148-5).
- [30] Cheng, Z.-M.; Ding, Y.; Zhao, L.-Q.; Yuan, P.-Q.; Yuan, W.-K. Effects of Supercritical Water in Vacuum Residue Upgrading. *Energy & Fuels* 2009, 23 (6), 3178–3183. <https://doi.org/10.1021/ef900132z>.
- [31] Torabi Esfahani, F.; Ehsani, M. R.; Ivakpour, J. Effects of Binary Vacuum Residue Blending Ratios on the Product Yields in a Delayed Coking Process. *Petroleum Science and Technology* 2017, 35 (11), 1166–1173. <https://doi.org/10.1080/10916466.2017.1314304>.
- [32] Vacuum resid <https://www.mckinseyenergyinsights.com/resources/refinery-reference-desk/vacuum-resid/> (accessed 27-02 -2023)
- [33] Prajapati, R.; Kohli, K.; Maity, S. K. Slurry Phase Hydrocracking of Heavy Oil and Residue to Produce Lighter Fuels: An Experimental Review. *Fuel* 2021, 288, 119686. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119686>.
- [34] Manager, C. O. Y., APC Global Marine. Marine Fuel Oil: Current Fuel Options and the Impact on the Industry. <https://www.adv-polymer.com/blog/marine-fuel-oil>.
- [35] Cracked Fuel Oil (C.F.O.), World wide energy. <https://worldwideenergyoil.com/portfolio/2055/> (accessed 2023-04-11).
- [36] Kass, M. D.; Armstrong, B. L.; Kaul, B. C.; Connatser, R. M.; Lewis, S.; Keiser, J. R.; Jun, J.; Warrington, G.; Sulejmanovic, D. Stability, Combustion, and Compatibility of High-Viscosity Heavy Fuel Oil Blends with a Fast Pyrolysis Bio-Oil. *Energy & Fuels* 2020, 34 (7), 8403–8413. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00721>.
- [37] Kelechava, B. ASTM Fuel Oils Standard Specification. The ANSI Blog. <https://blog.ansi.org/astm-d396-fuel-oils-standard-specification/#gref>.
- [38] Palos, R.; Gutiérrez, A.; Fernández, M. L.; Trueba, D.; Bilbao, J.; Arandes, J. M. Upgrading of Heavy Coker Naphtha by Means of Catalytic Cracking in Refinery FCC Unit. *Fuel Processing Technology* 2020, 205, 106454. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106454>.
- [39] Handbook of Petroleum Processing, Second Edition.; Treese, S. A., Pujadó, P. R., Jones, D. S. J., Eds.; Springer International Publishing, 2015.
- [40] Liu, C.; Tu, C.; Chen, Q.; Zhang, Q.; Huang, W. Promotion of Boron Phosphate on the NiMoAl Catalyst for Hydroprocessing FCC Slurry Oil. *Carbon Resources Conversion* 2022, 5 (3), 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2022.07.001>.

- [41] Li, J.; Chen, X.; Zhang, Y.; Xu, J.; Liu, Y.; Wang, L.; Zhang, W.; Guo, J.; Zhang, W.; Sun, Q.; Qi, Y. Characterization of FCC Slurry Oil Products Thermally Converted over Modified Coke Powder. *Energy* 2022, 261, 125257. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125257>.
- [42] Feng, Y.; Sun, Y.; Zhang, S. Composition Analysis of Aromatics-Rich Extraction Oil from FCC Slurry. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 2021, 49 (6), 766–770. [https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(21\)60027-0](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(21)60027-0).
- [43] Cui, L.; Xu, J.; Cen, L.; Ren, M.; Cao, F. Molecular Engineering and Modification of FCC Slurry Oil Residue for Improving Ageing Resistance of High Quality Paving Asphalt. *Construction and Building Materials* 2021, 299, 124234. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124234>.
- [44] FCC slurry <https://www.mckinseyenergyinsights.com/resources/refinery-reference-desk/fcc-slurry/> (accessed 27-02 -2023)
- [45] American. D 6560 - 00; IP 143/01: Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products; 2000.
- [46] Nichols, L. 5.6A: Overview of Rotary Evaporation. Chemistry LibreTexts. [https://chem.libretexts.org/Courses/SUNY_Oneonta/Chem_221%3A_Organic_Chemistry_I_\(Bennett\)/2%3ALab_Textbook_\(Nichols\)/05%3A_Distillation/5.06%3A_Rotary_Evaporation/5.6A%3A_Overview_of_Rotary_Evaporation](https://chem.libretexts.org/Courses/SUNY_Oneonta/Chem_221%3A_Organic_Chemistry_I_(Bennett)/2%3ALab_Textbook_(Nichols)/05%3A_Distillation/5.06%3A_Rotary_Evaporation/5.6A%3A_Overview_of_Rotary_Evaporation) (accessed 2023-04-18).
- [47] Kinematic Viscosity: SVM 3000 Stabinger Viscometer. [www.sisc.com.vn. http://www.sisc.com.vn/en/detail.php?module=product&iCat=1460&iData=345&#page=page-3](http://www.sisc.com.vn/en/detail.php?module=product&iCat=1460&iData=345&#page=page-3) (accessed 2023-04-18).
- [48] SVM 3000 Stabinger Viscometer; Anton Paar; 2001; 1-8.
- [49] XRF Explained. www.spectro.com. <https://www.spectro.com/xrf-principle> (accessed 2023-04-18).
- [50] Όξενκιουν - Πετροπούλου, Μ; Φασματομετρικές μέθοδοι, Γ' Έκδοση; Εκδόσεις Συμμετρία: Αθήνα, 2012; pp. 321–350.
- [51] IRAffinity-1S, SHIMADZU EUROPA. www.shimadzu.eu. <https://www.shimadzu.eu/iraffinity-1s#:~:text=The%20IRAffinity%2D1S%20is%20a>. (accessed 2023-04-18).
- [52] Nicolet, T; Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry, Thermo Nicolet Corporation, 2001, <https://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Fundamentals/FTIR%20principles.pdf>
- [53] Instrument Database: Jasco Inc. - FT/IR-4200. European Virtual Institute for Speciation Analysis. <https://speciation.net/Database/Instruments/Jasco-Inc/FTIR4200-;i996> (accessed 2023-06-09).
- [54] Fourier Transform Infrared Spectrometers FT/IR-4000 Series. JASCO Inc. http://jascoinc.com/docs/product-spec-sheets/FTIR_4000_Spec_Sheet.pdf (accessed 2023-06-09).
- [55] Walpole, R. E.; Myers, R. H.; Myers, S. L.; Keying Ye. *Probability & Statistics for Engineers & Scientists : MyStatLab Update*; Pearson: Boston, 2017.

- [56] Sánchez-Rubio, M.; Chinas-Castillo, F.; Ruiz-Aquino, F.; Lara-Romero, J. A New Focus on the Walther Equation for Lubricant Viscosity Determination. *Lubrication Science* 2006, 18 (2), 95–108. <https://doi.org/10.1002/lis.9>.
- [57] IR Spectrum Table & Chart. Merck. <https://www.sigmaaldrich.com/GR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table> (accessed 2023-06-09).