

# *Τεχνολογίες Εκμετάλλευσης και Αξιοποίησης Υδρογονανθράκων*

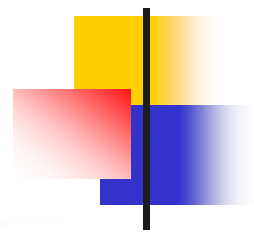
## *Μάθημα 2<sup>ο</sup>*

---

*Αργό Πετρέλαιο  
Χαρακτηρισμός Ποιότητας Αργού Πετρελαίου  
Κριτήρια Επιλογής*

*Δρ. Στέλλα Μπεζεργιάννη*

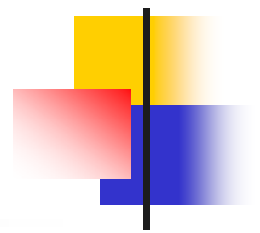
# Χαρακτηριστικά Αργού Πετρελαίου



- Το αργό πετρέλαιο (crude oil) αποτελείται από υδρογονάνθρακες
  - $\text{CH}_4$  –  $\text{C}_{80}^+$ 
    - Παραφινικοί, ισοπαραφινικοί, ναφθениκοί, αρωματικοί κτλ
  - Ενώσεις οξυγόνου, θείου, αζώτου,  $\text{H}_2\text{S}$
  - Μέταλλα (Ni, V, Fe)
  - Άλατα

Συστατικά	Περιεκτικότητα (wt%)
Άνθρακας (C)	83.9 – 86.8
Υδρογόνο (H)	11.4 - 14.00
Θείο (S)	0.06 - 8.00
Άζωτο (N)	0.1 – 1.70
Οξυγόνο (O)	0.50
Μέταλλα (Ni, V, Fe, κτλ)	0.03

# Είδη Υδρογονανθράκων - Παραφίνες



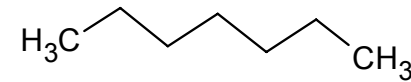
- Μόρια κορεσμένων υδρογονανθράκων ευθείας ή διακλαδισμένης αλυσίδας -  $C_nH_{2n+2}$

- Κανονικές παραφίνες

- $CH_4$   $\Rightarrow$  φυσικό αέριο

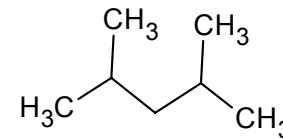
- $n-C_6H_{14}$   $\Rightarrow$  βενζίνη

- $n-C_{16}H_{34}$   $\Rightarrow$  ντίζελ

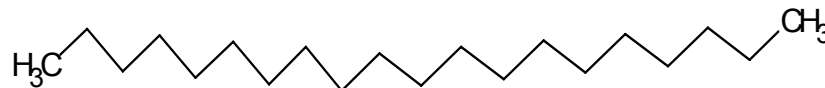


- Διακλαδισμένες παραφίνες (ισοπαραφίνες)

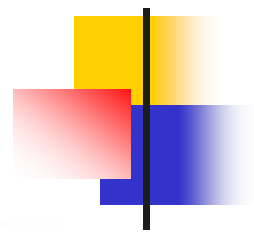
- $i-C_8H_{18}$   $\Rightarrow$  βενζίνη



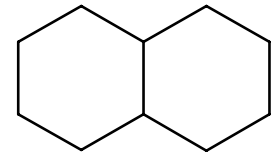
- Κηροί



# Είδη Υδρογονανθράκων - Ναφθένια

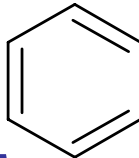


- Μόρια κυκλικών κορεσμένων υδρογονανθράκων -  $C_nH_{2n}$
- Κυκλοπεντάνιο  $\Rightarrow$  βενζίνη
- Δεκαλίνη  $\Rightarrow$  βενζίνη
- Οι μονο- και δικυκλο- ενώσεις απαντώνται στη βενζίνη και στο ντίζελ
- Στα βαρύτερα κλάσματα, όπως αεριέλαιο, υπόλειμμα, απαντώνται ενώσεις μέχρι 6 δακτυλίου

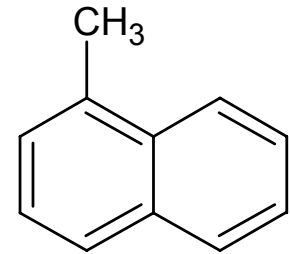
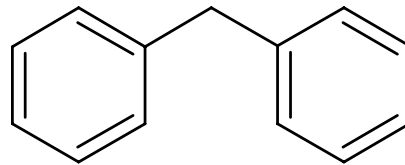
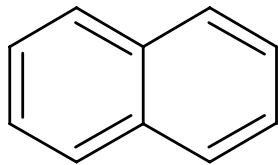


# Είδη Υδρογονανθράκων - Αρωματικοί

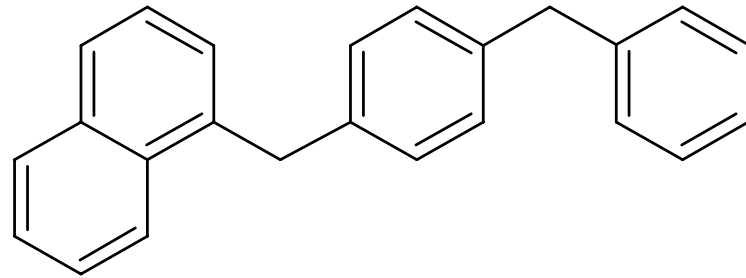
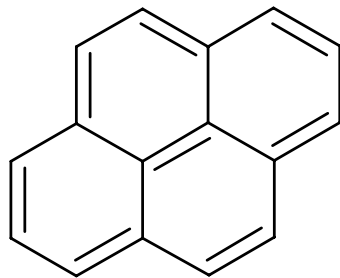
- Περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους -  $C_nH_{2n-6}$

- Βενζόλιο  $\Rightarrow$  βενζίνη 

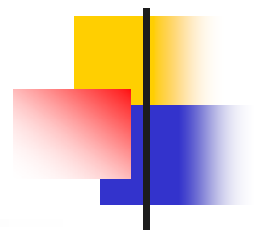
- Δι-πυρηνικοί  $\Rightarrow$  ντίζελ



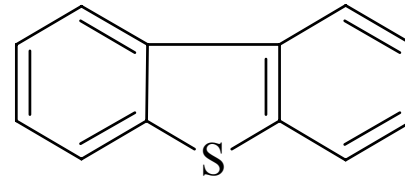
- Πολυπυρηνικοί  $\Rightarrow$  υπόλειμμα



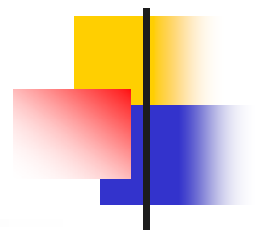
# Άλλοι Υδρ/κες – Θειούχες Ενώσεις



- Υδρ/κες που περιέχουν S ή στοιχειακό S
  - Στοιχειακό S
  - $H_2S$
  - Σουλφίδια (R-S-R)
  - Δισουλφίδια (R-S-S-R)
  - Θειόλες (R-S-H)
  - Θειοφαίνια
- Προκαλούν διάβρωση σε σωληνώσεις και σε ολόκληρο τον εξοπλισμό διυλιστηρίου
  - Η επεξεργασία τέτοιων μορίων απαιτεί ειδικά σχεδιασμένο εξοπλισμό
- Προσδίδουν έντονη οσμή
- Πρέπει να απομακρύνονται (καύση δίνει  $SO_x$ )
- Δηλητηριάζουν τους καταλύτες

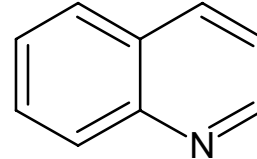
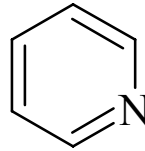


# Αζωτούχες Ενώσεις



- Υδρ/κες που περιέχουν N
- Συναντώνται κυρίως στα βαριά κλάσματα του πετρελαίου

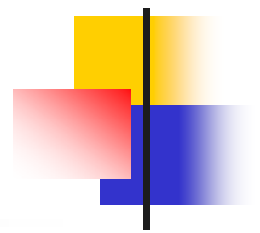
- Αμίνες
- Πυριδίνη
- Πορφυρίνες



(V, Ni σε μορφή οργανομεταλλικών ενώσεων)

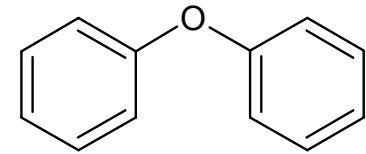
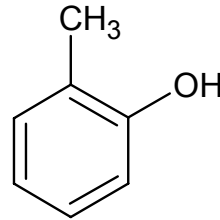
- Πρέπει να απομακρύνονται (καύση δίνει  $\text{NO}_x$ )
- Δηλητηριάζουν τους καταλύτες
- Σχηματίζουν ιζήματα

# Οξυγονούχες Ενώσεις



- Υδρ/κες που περιέχουν Ο

- Φαινόλες
- Φουράνια
- Καρβοξυλικά οξέα
- Εστέρες



- Προκαλούν διάβρωση (ιδιαίτερα τα καρβοξυλικά οξέα)

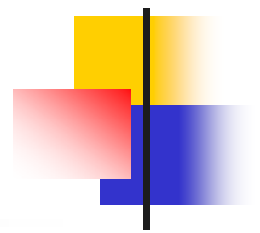


# Είδη Υδρογονανθράκων - Ολεφίνες



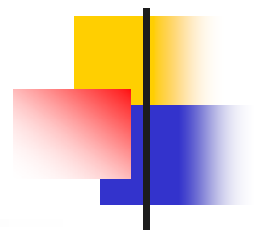
- Μόρια ακόρεστων υδρογονανθράκων (με διπλούς ή και τριπλούς δεσμούς) -  $C_nH_{2n}$
- Συνήθως δεν απαντώνται στο αργό πετρέλαιο
- Η παρουσία τους δηλώνει την ύπαρξη αντιδράσεων διάσπασης

# Κατηγορίες Αργών Πετρελαίων



- Η ποιότητα των αργών πετρελαίων χαρακτηρίζουν την τιμή τους
- Κάθε αργό πετρέλαιο αποτελείται από αντιπροσωπευτικό όνομα όπως:
  - Arabian Light, Bonito Sour, Qatar Marine, West Texas Sour, Bonny Light κτλ
  - Brent τύπος αργού πετρελαίου που χρησιμοποιείται σαν βάση για τις τιμές του πετρελαίου στα χρηματιστήρια
    - Μίγμα αργών πετρελαίων από 28 πηγές της Βόρειας Θάλασσας
- Χαρακτηρίζονται με βάση
  - Προέλευση (West Texas, Arabian, κτλ)
  - Πυκνότητα / απόσταξη (heavy, light, intermediate)
  - Περιεκτικότητα S (sour, sweet)
  - Μοριακή δομή (παραφινικά, αρωματικά, ναφθενικά)

# Κατηγορίες Αργών Πετρελαίων



- Ανάλογα με την πυκνότητά τους
  - Ελαφριά ή Παραφινικά (light)
    - Μικρή πυκνότητα
    - Μεγάλη περιεκτικότητα παραφινών
    - Μικρή πυκνότητα ναφθενικών και αρωματικών Υδρ/κων
  - Βαριά ή Ασφαλτούχα ή Ναφθενικής βάσης (heavy)
    - Μεγάλη πυκνότητα
    - Ελάχιστες ή καθόλου παραφινικές ενώσεις
    - Κυρίως ναφθετικοί και αρωματικοί Υδρ/κες
  - Μικτής βάσης (Intermediate)
    - Ενδιάμεσες τιμές πυκνότητας
    - Περιέχουν και άσφαλο και παραφίνες
- Ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε θείο
  - Μικρής περιεκτικότητας S (sweet)
  - Μεγάλης περιεκτικότητας S (sour)



CHARACTERISTIC	SOUR <sup>b</sup>	SWEET <sup>c</sup>	PRIMARY ASTM TEST METHOD <sup>d</sup>
API Gravity [ <sup>o</sup> API]	30 – 45	30 - 45	D 1298 or D 5002
Total Sulfur [Mass %], max.	1.99	0.50	D 4294
Pour Point [ <sup>o</sup> C], max.	10	10	D 97
Salt Content [Mass %], max.	0.050	0.050	D 6470
Viscosity [cSt @ 15.6 <sup>o</sup> C], max.	32	32	D 445
[cSt @ 37.8 <sup>o</sup> C], max.	13	13	
Reid Vapor Pressure [kPa @ 37.8 <sup>o</sup> C], max.	76	76	D 323 or D 5191
Total Acid Number [mg KOH/g], max.	1.00	1.00	D 664
Water and Sediment [Vol. %], max.	1.0	1.0	D 473 & D 4006 or D4928
Yields [Vol. %]			D 2892 & D 5236
Naphtha [28-191 <sup>o</sup> C]	24 - 30	21 - 42	
Distillate [191-327 <sup>o</sup> C]	17 - 31	19 - 45	
Gas Oil [327-566 <sup>o</sup> C]	26 - 38	20 - 42	
Residuum [>566 <sup>o</sup> C]	10 – 19	14 max.	

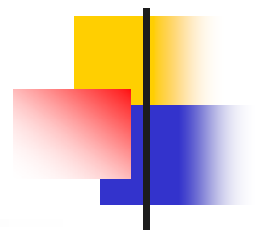


*Χαρακτηρισμός Αργού Πετρελαίου  
και Προϊόντων*

---

# Στοιχεία Χαρακτηρισμού Πετρελαίου

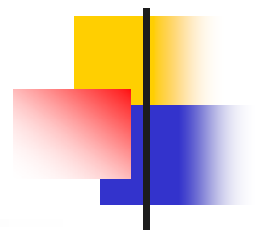
---



- Ιστορικά μετριοούνται μόνο οι φυσικές ιδιότητες
  - Πυκνότητα, καμπύλη απόσταξης, %S, %N, κτλ
- Σύγχρονες τάσεις τείνουν στην μοριακή ανάλυση των διαφόρων τύπων αργού πετρελαίου
- Καταχώρηση σε βάσεις δεδομένων
  - Επιλογή αργών πετρελαίων σε διυλιστήρια
  - Καθορισμό κυρίων παραμέτρων λειτουργίας των διυλιστηρίων

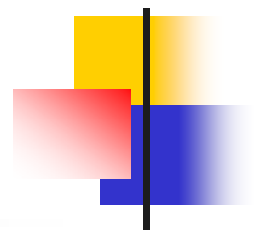
# Πυκνότητα (Density)

---



- $d = m / V$
- Μέθοδος ASTM D-1298 (πυκνόμετρο)
- Μετριέται σε χαμηλή θερμοκρασία
  - Αποφυγή εξάτμισης πτητικών υδρ/κων
  - Αναγωγή σε πρότυπη θερμοκρασία 15°C (ή 60F)
- Μονάδες μέτρησης
  - $\text{gr/cm}^3$  ,  $\text{gr/ml}$  ,  $\text{kgr/lit}$
- Τυπικές τιμές  $< 1 \text{ gr/cm}^3$
- Υψηλή  $d \Rightarrow$  Βαρύ Πετρέλαιο

# Σχετικό Ειδικό Βάρος (*Specific Gravity*)



- Σχετικό Ειδικό βάρος:  $SG = d_{oil} / d_{H_2O}$ 
  - Μετριέται στους  $15^{\circ}C$  ή  $60^{\circ}F$
- Αδιάστατο μέγεθος
- Υπολογισμός API βάρους
- $API > 10$
- Υψηλό API => Ελαφρύ πετρέλαιο

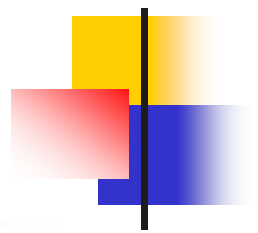
$$^{\circ}API = \frac{141.5}{SG_{60^{\circ}F}} - 131.5$$

όπου  $SG_{60^{\circ}F}$  είναι το σχετικό ειδικό βάρος 60/60°F



# Χρώμα

---



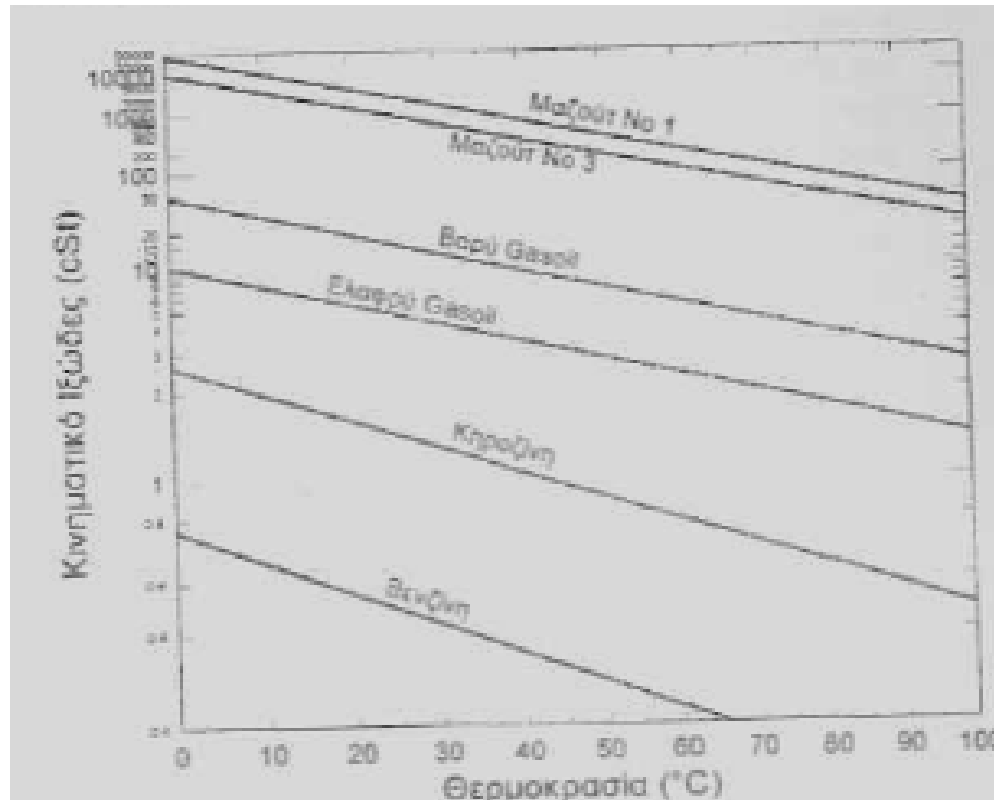
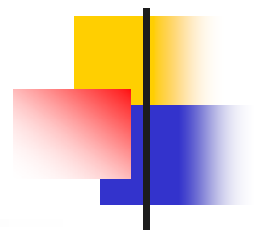
- Οπτική εκτίμηση
- Ανοιχτό αχυρόχρωμο ... Μαύρο
- Εξαρτάται από το είδος των υδρ/κων, περιεκτικότητα θειούχων και αζωτούχων ενώσεων

# Ιξώδες (Viscosity)

- Δείχνει την αντίσταση στη ροή ενός ρευστού
- Μέθοδος ASTM D-445
  - Η μέτρηση γίνεται με ιξωδόμετρα σε σταθερή θερμοκρασία 60°F, 100°F
- Κινηματικό ( $\nu$ ) ή δυναμικό ( $\eta$ ) ιξώδες
- Μονάδες μέτρησης
  - cP, cSt
- Τυπικές τιμές
  - $10^3$ - $10^7$  για πετρέλαιο
- Υψηλές τιμές => Παχύρευστο ρευστό
- Σημαντική παράμετρος για λιπαντικά

$$\nu = \frac{\eta}{d}$$

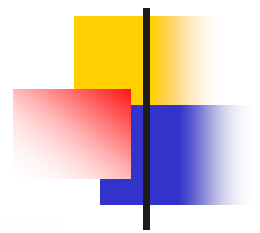
# Ιξώδες vs Θερμοκρασίας



Πηγή: Στούρνας Σ., Λόης Ε. και Ζαννίκος Φ., Σημειώσεις Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, 2002

# Σημείο Ροής (Pour Point)

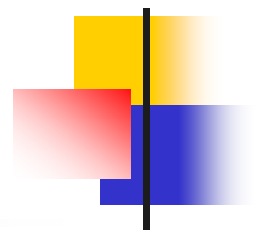
---



- Χαμηλότερη θερμοκρασία που ρέει το πετρέλαιο
- Μέθοδος ASTM D-97
- Τυπικές τιμές  $< 0^{\circ}\text{C}$
- Υψηλό σημείο ροής  $\Rightarrow$  Υψηλή συγκέντρωση παραφινών
- Σημαντική παράμετρος για μεταφορές

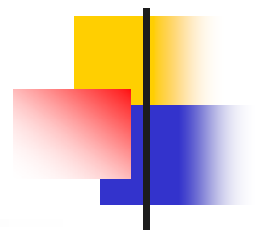
# Τάση Ατμών (Vapor Pressure)

---

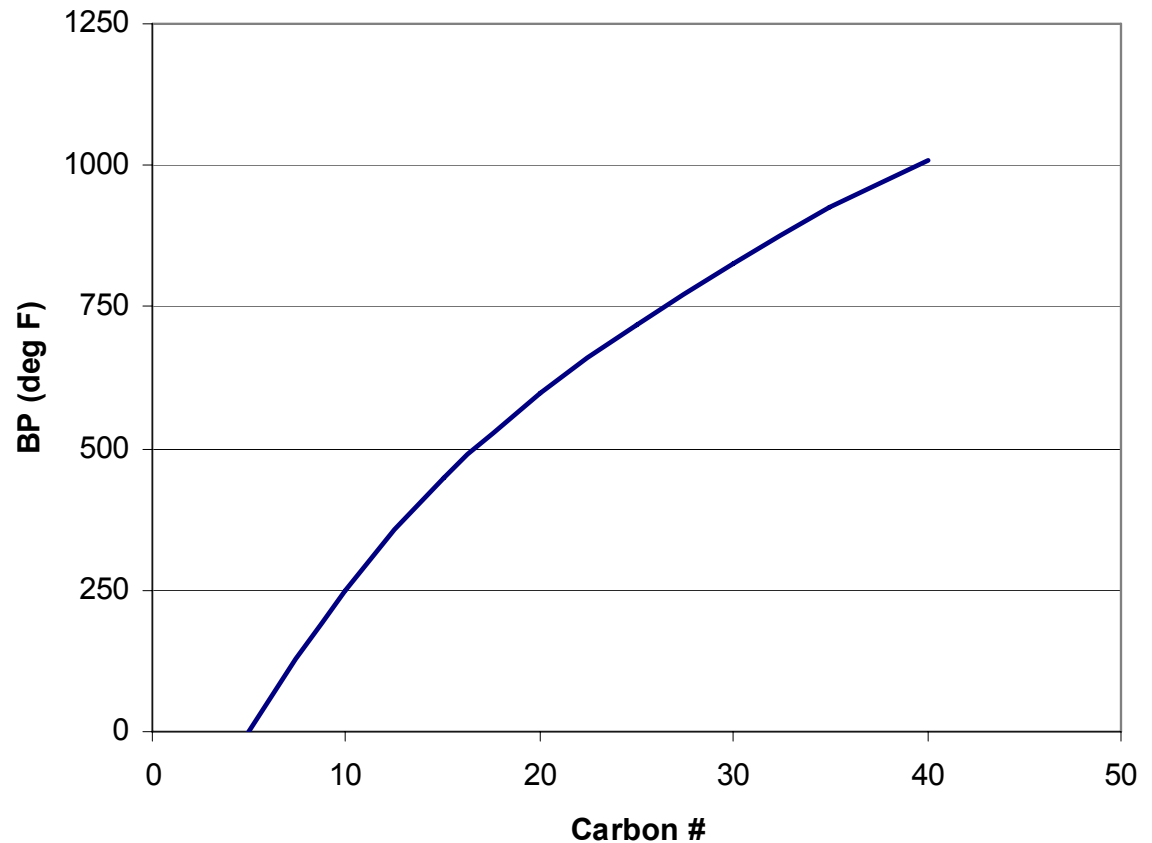


- Ένδειξη πτητικότητας πετρελαίου
  - Περιεκτικότητα ελαφρών υδρ/κων
- Μέθοδος ASTM D-323
  - Τάση ατμών Reid στους 100°F (37.8°C)
- Σημαντική παράμετρος για:
  - μεταφορά των καυσίμων
  - σχεδιασμό συστημάτων αποθήκευσης
  - συμπεριφορά της βενζίνης στον κινητήρα

# Αριθμός C και Σημείο Βρασμού

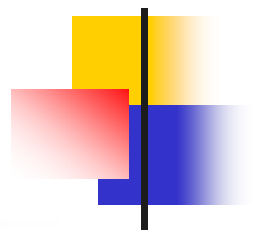


- Τα μικρά μόρια είναι περισσότερο πτητικά
- Τα μεγάλα μόρια βράζουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες



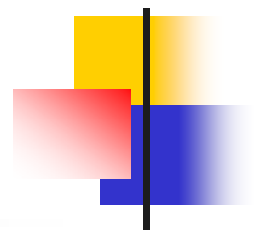
# Απόσταξη

---



- Βασική διεργασία διαχωρισμού του αργού πετρελαίου σε προϊόντα
- Βασίζεται στην διαφορά του σημείου βρασμού (σημείο ζέσης) των διαφόρων μορίων του πετρελαίου
  - Μικρά και ελαφριά μόρια έχουν μικρό σ.ζ.
  - Μεγάλα και βαριά μόρια έχουν μεγάλο σ.ζ.
- Διάφορες μέθοδοι ASTM ανάλογα με δείγμα
  - ASTM D-2892, ASTM D-86, ASTM D-1160

# Απόσταξη ASTM D-2892 (TBP)

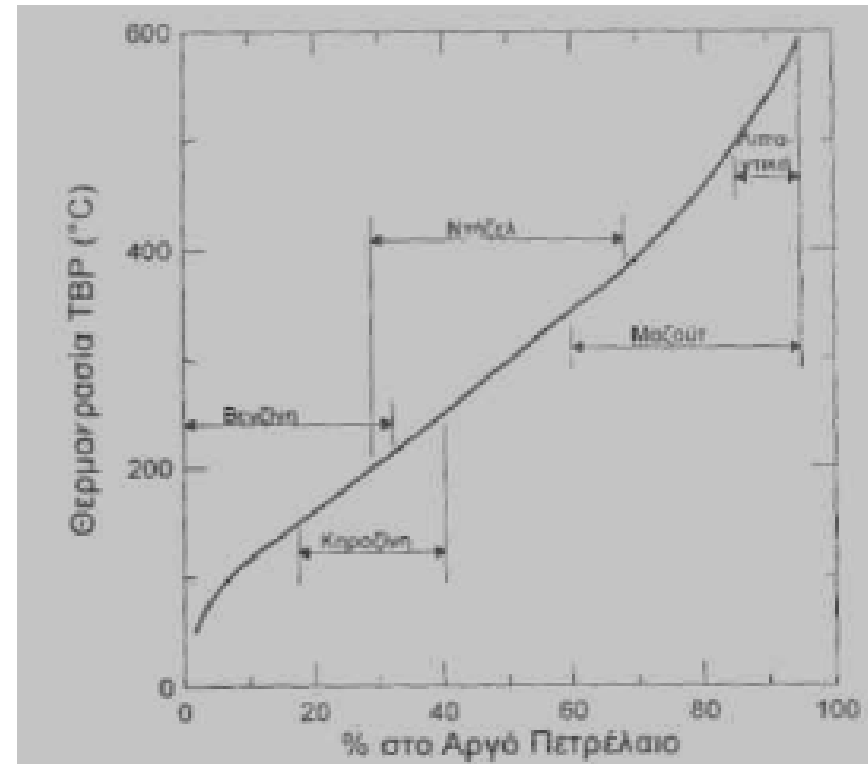


- Απόσταξη αληθούς σημείου ζέσης (True Boiling Point, TBP) ή 15/5
  - Χρήση 15 θεωρητικών βαθμιδών και λόγου αναρροής (5/1)
  - Προσεγγίζει πραγματικές συνθήκες στην ατμοσφαιρική στήλη του διυλιστηρίου
- Εφαρμόζεται για έλεγχο ποιότητας αργού πετρελαίου
  - Εκτίμηση ποσότητας κάθε προϊόντος που μπορεί να παραχθεί από το συγκεκριμένο αργό πετρέλαιο
  - υγροποιημένων αερίων, ενδιάμεσων κλασμάτων και υπολείμματος
- Απόσταξη σε ατμοσφαιρική πίεση και στο τέλος υπό κενό (2 mmHg)
  - Ποσότητα δείγματος 0.5-10 lit



# Απόσταξη ASTM D-2892 (TBP)

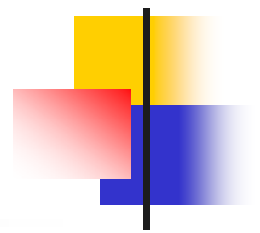
- Προσδιορισμός των αποδόσεων κ.β. ή κ.ο. των κλασμάτων
- Καμπύλη απόσταξης (θερμοκρασία σαν συνάρτηση του % κ.ο. ή % κ.β. του αποσταχθέντος υλικού)



Πηγή: Στούρνας Σ., Λόης Ε. και Ζαννίκος Φ., Σημειώσεις Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, 2002

# Απόσταξη ASTM D-86

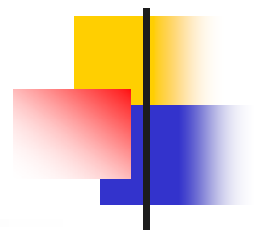
---



- Εφαρμόζεται για χαρακτηρισμό μεσαίων κλασμάτων (mid-distillates)
  - βενζίνη, κηροζίνη και ντίζελ
- Απλούστερη απόσταξη
  - Χρήση μίας θεωρητικής βαθμίδας και χωρίς αναρροή
  - Ατμοσφαιρική πίεση
  - Μικρός βαθμός κλασμάτωσης των υδρογονανθράκων
- Ταυτόχρονη καταγραφή θερμοκρασίας και όγκου συμπυκνώματος
- Ταχύτερη ανάλυση από την TBP

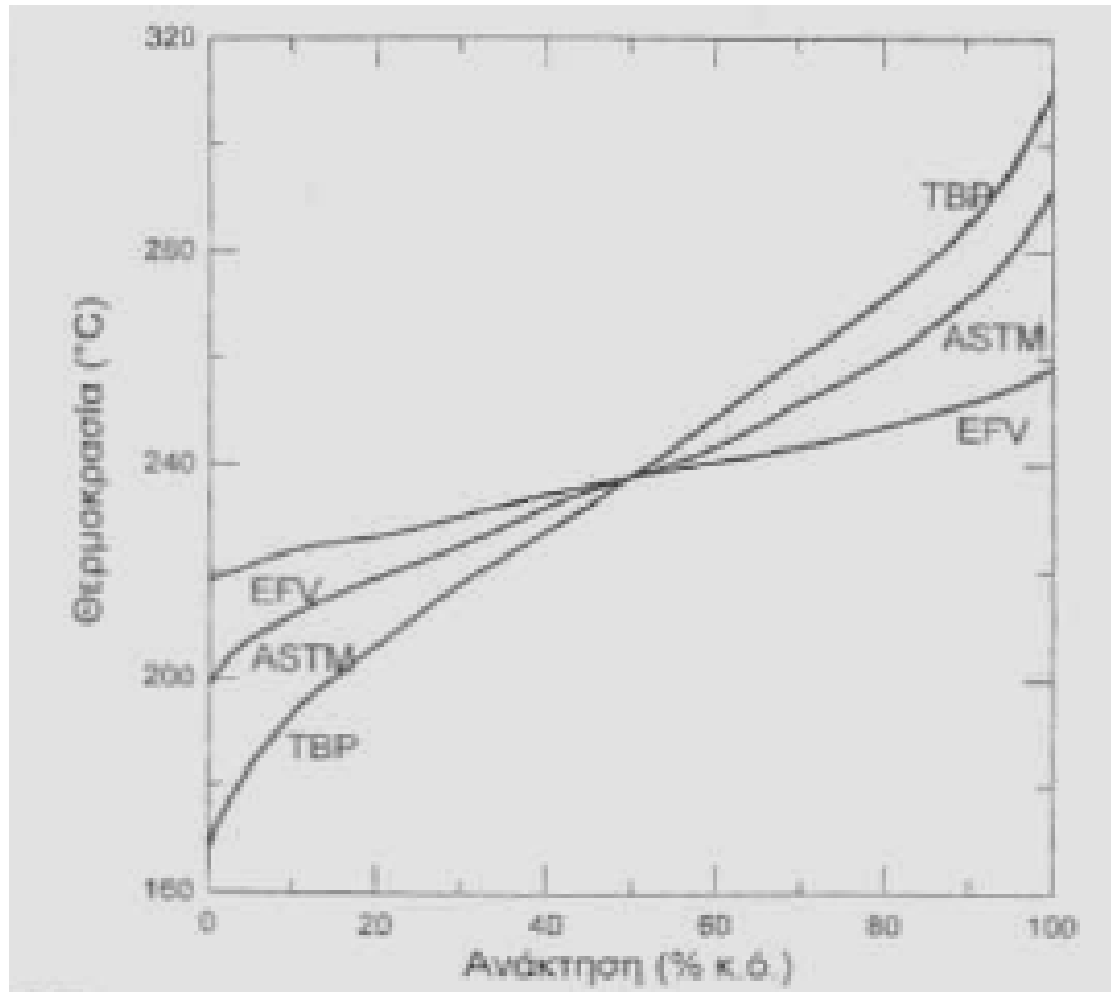
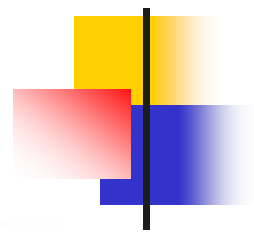
# Άλλες Αποστάξεις

---



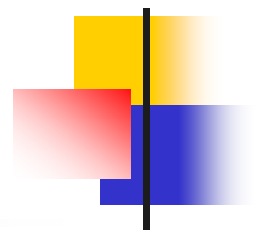
- Απόσταξη στιγμιαίας ισορροπίας (Equilibrium Flash Vaporization, EFV)
  - Παρόμοια με ASTM D-86
  - Φτωχότερος διαχωρισμός από ASTM D-86
- Απόσταξη ASTM D-1160
  - Εφαρμόζεται σε βαριά κλάσματα με αρχικό σ.ζ.  $>350^{\circ}\text{C}$
  - Απόσταξη υπό χαμηλή πίεση (1 – 50 mmHg)
- Προσομοιωμένη απόσταξη ASTM D-2887 (SimDist)
  - Επιτυγχάνεται με χρωματογράφο
  - Γρηγορότερη από όλες τις αποστάξεις

# Συσχετισμός Καμπύλων Απόσταξης



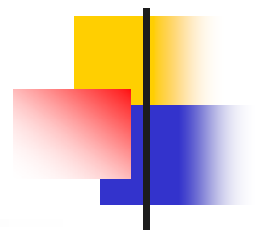
Πηγή: Στούρνας Σ., Λόης Ε. και Ζαννίκος Φ., Σημειώσεις Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, 2002

# Περιεκτικότητα S



- Μέτρηση της συγκέντρωσης του S στο αργό πετρέλαιο ή στα προϊόντα του
- Μέθοδος ASTM D-4222
  - Προσδιορισμός με φθορισμό ακτίνων X
  - Ανίχνευση μέχρι 0.1 ppm
- Εφαρμόζεται για λόγους
  - Περιβαλλοντικούς (περιορισμός εκπομπών  $SO_x$ )
  - Λειτουργικούς (δηλητηρίαση καταλυτών)
  - Ασφαλείας (διάβρωση, δηλητηρίαση από  $H_2S$ )
- Υψηλή περιεκτικότητα S => χαμηλή τιμή πετρελαίου

# Άλλες Ιδιότητες Αργού Πετρελαίου



Ανάλυση	Χρήση
Υπόλειμμα ανθρακούχο	Δυνατότητα παραγωγής ασφάλτου και μαζούτ
Άλατα, N, Μέταλλα (Ni, V)	Λειτουργικές απαιτήσεις διυλιστηρίου
Αριθμός εξουδετέρωσης	Διάβρωση
Ελαφρύ υδρογονάνθρακες	Αποθήκευση, μεταφορά και διύλιση

## Crude

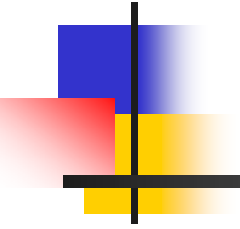
Specific Gravity, 60/60° F	0.8454	Ni, ppm	3.41	RVP, psi @ 100° F	5.28
API Gravity	35.9	V, ppm	4.12	Acid number, mg KOH/g	0.10
Sulfur, Wt. %	0.33	Fe, ppm	0.822	Mercaptan Sulfur, ppm	7.26
Nitrogen, Wt. %	0.111			H <sub>2</sub> S Sulfur, ppm	5
Micro Car. Res., Wt. %	2.21	Org. Cl, ppm	0.3	Viscosity: 77° F	6.99 cSt
Four Point, °F	25	UOP "K"	11.96	100° F	4.666 cSt



Fraction	Gas	1	2	3	4	5	6	Residuum	Residuum
	C <sub>2</sub> - C <sub>4</sub>	C5 - 175° F	175° - 250° F	250° - 375° F	375° - 530° F	530° - 650° F	650° - 1050° F	650° F+	1050° F+
Cut Temp.									
Vol. %	1.9	7.0	8.2	14.1	16.8	12.5	28.8	39.5	10.8
Vol. Sum %	1.9	8.8	17.0	31.1	47.9	60.4	89.2	100.0	100.0
Wt. %	1.3	5.5	7.2	12.9	16.5	12.7	31.1	43.9	12.8
Wt. Sum %	1.3	6.8	14.0	26.9	43.4	56.1	87.2	100.0	100.0
Specific Gravity, 60/60° F	0.6747	0.7391	0.7774	0.8275	0.8604	0.9143	0.9371	0.998	
API Gravity	78.2	60.0	50.5	39.5	33.0	23.3	19.5	10.4	
Sulfur, Wt. %	0.0013	0.0018	0.0113	0.07	0.25	0.51	0.65	0.98	
Molecular Weight	96	111	134	185	245	403			
Hydrogen, Wt. %	15.88	14.73	na					12.91	10.82
Mercaptan Sulfur, ppm	3.6	8.8	27.8	19.4					
H <sub>2</sub> S Sulfur, ppm	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1					
Organic Cl, ppm	4.1	1.0	0.1	< 0.1					
Research Octane Number*	89.9	62.4	46.7						
Motor Octane Number*	67.5	60.0	44.8						
Flash Point, ° F			77	172	246	301			
Aniline Point, ° F			123.0	143.2	163.0	194.1			
Add Number, mg KOH/g				0.04	0.10				
Cetane Index				45.5	51.0				
Diesel Index				62.1	56.5	53.7			
Naphthalenes, Vol. %				4.83	10.24				
Smoke point, mm				19.9	15.6				
Nitrogen, Wt. %				0.0006	0.010	0.154	0.276	0.572	
Viscosity, cSt	77° F			2.537					
	100° F			1.990	5.691				
	130° F				3.814	39.07	109.5		
	180° F					14.77	32.12	2923	
	210° F							920.6	
	275° F							143.5	
Freezing Point, °F				-28.1					
Cloud Point, °F					31.1	105			
Pour Point, °F					27.0	101	85		
Ni, ppm							7.66	25.8	
V, ppm							9.29	31.4	
Fe, ppm							6.41	21.6	
Micro Car. Res., Wt. %							5.00	17.25	

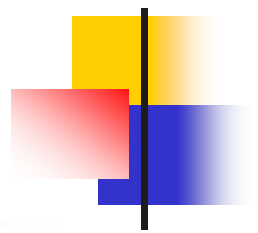
\* = calculated from gas chromatographic data

*Επιλογή Αργών Πετρελαίων  
στο Διυλιστήριο*





# Κριτήρια Επιλογής Αργού Πετρελαίου



- Κάθε διυλιστήριο επεξεργάζεται ένα ή μίγματα περισσότερων τύπων αργού πετρελαίου
- Η βέλτιστη επιλογή του αργού πετρελαίου στηρίζεται:
  - Οικονομικά κριτήρια
    - κόστος αργού πετρελαίου, κόστος διύλισης, κόστη μεταφοράς αργού πετρελαίου και προϊόντων, τιμή πώλησης προϊόντων κτλ)
  - Πολιτικές παραμέτρους
  - Τεχνικού περιορισμούς διυλιστηρίου
  - Διαθεσιμότητα
- Στόχος επιλογής: μεγιστοποίηση κέρδους/ζημίας
  - Λαμβάνοντας υπ' όψη μακροπρόθεσμο σχεδιασμό

# Απόδοση Προϊόντων και Ζήτηση

