

# *Τεχνολογίες Εκμετάλλευσης και Αξιοποίησης Υδρογονανθράκων*

## *Μάθημα 3<sup>ο</sup>*

---

*Εισαγωγή στο διυλιστήριο*

*Τύποι διεργασιών*

*Απόσταξη (ατμοσφαιρική και υπό κενό)*

*Δρ. Στέλλα Μπεζεργιάννη*

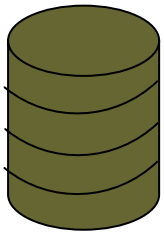
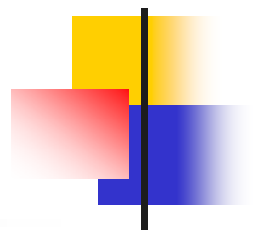
# Διύλιση



- Το αργό πετρέλαιο δεν χρησιμοποιείται ως έχει
  - Σύγχρονοι κινητήρες οχημάτων απαιτούν εξειδικευμένα προϊόντα καθορισμένων ιδιοτήτων (προδιαγραφές)
  - Οι τύποι αργών πετρελαίων διαφέρουν πολύ μεταξύ τους
  - Λόγοι ασφαλείας
- Διύλιση:
  - Διαχωρισμός του αργού πετρελαίου με φυσικές διεργασίες για παρασκευή νέων προϊόντων
  - Αναβάθμιση / εξευγενισμός ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων
  - Διαμόρφωση τελικού προϊόντος
- Διυλιστήρια
  - Απλά: παραγωγή καυσίμων
  - Σύνθετα: καύσιμα + χημικά



# Κλάσματα Πετρελαίου



Ελαφρά αέρια (-162...-42°C)

Υγραέρια (-32...0°C)

Ελαφριά νάφθα (25...130°C)

Βαριά νάφθα (80...200°C)

Κηροζίνη (150...250°C)

Ντίζελ (250...360°C)

Ελαφρύ Αερίελαιο (200...320°C)

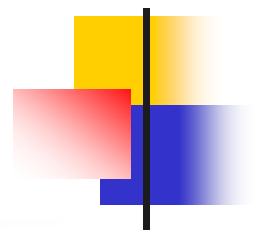
Βαρύ Αερίελαιο (260...400°C)

Αερίελαιο Κενού (400...600°C)

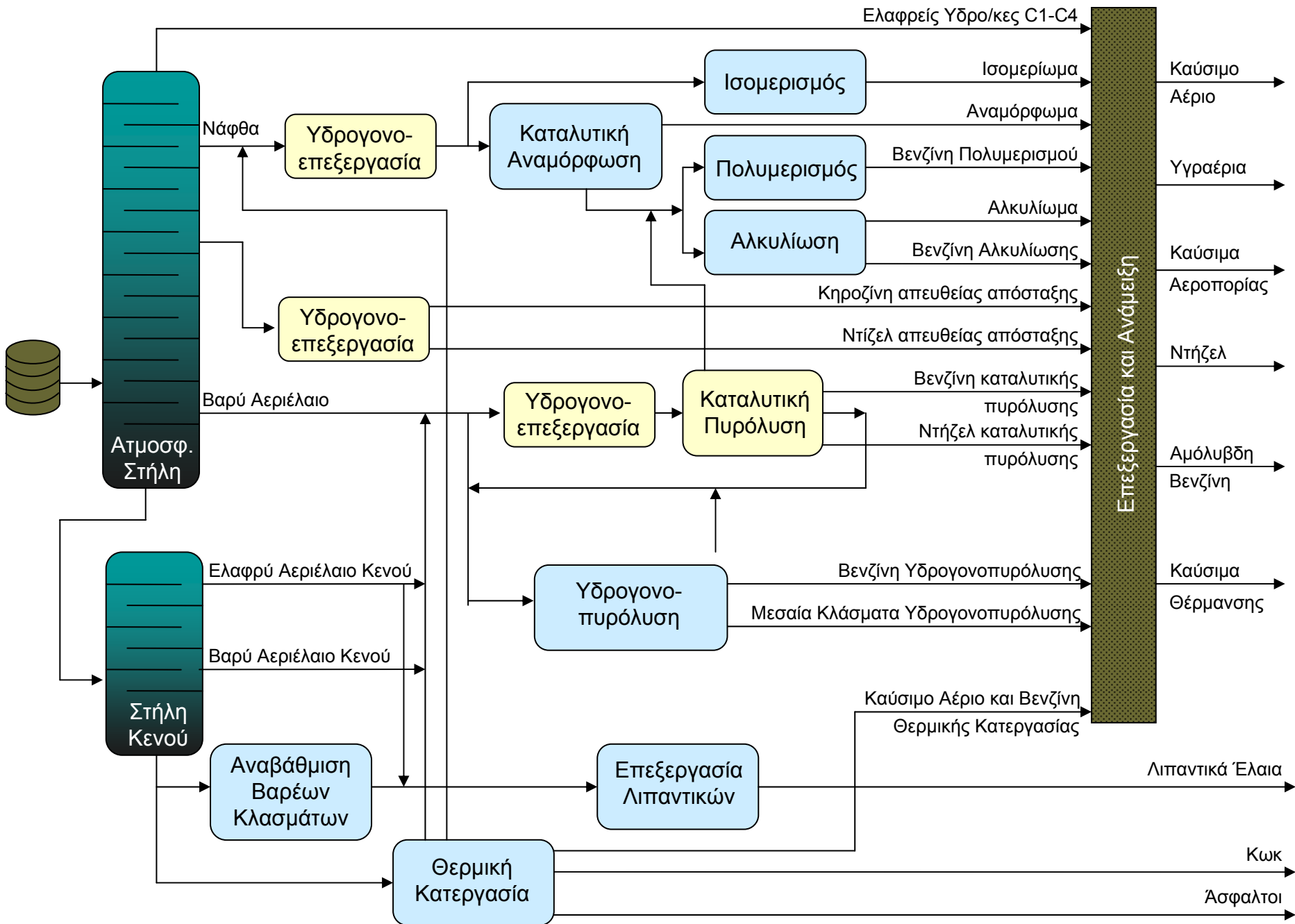
Ατμοσφαιρικό Υπόλειμμα (>400°C)

Υπόλειμμα Κενού (600°C)

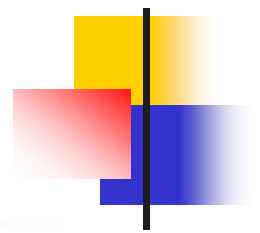
# Διεργασίες Διυλιστηρίου



- Πρωτογενείς ή βασικές
  - Διαχωρισμός ή μετατροπή αργού πετρελαίου σε προϊόντα
  - Αναβάθμιση / εξευγενισμός προϊόντων
  - Διεργασίες φυσικές ή μετατροπής
    - Απόσταξη, πυρόλυση κτλ
- Δευτερογενής ή τελικές
  - Εξευγενισμός πρώτων υλών για να πληρούνται οι προδιαγραφές τελικών προϊόντων
    - Αποπαραφίνωση λιπαντικών
- Δευτερεύουσες διεργασίες
  - Παρασκευή τελικών προϊόντων
    - Ανάμιξη προϊόντων (blending), προσθήκη προσθέτων

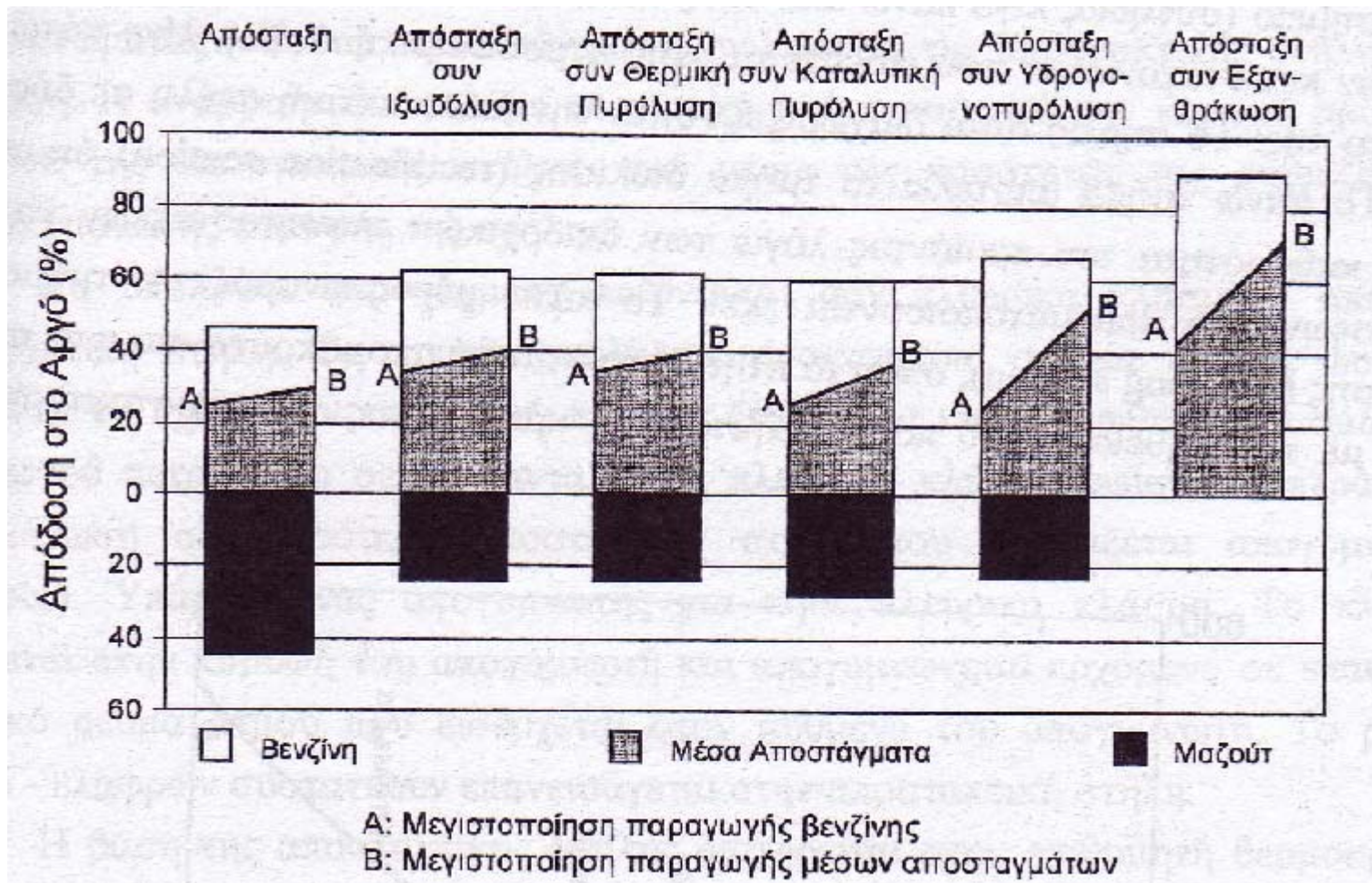
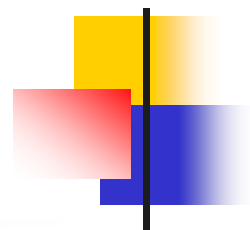


# Διεργασίες Παραγωγής Υγρών Καυσίμων



- Φυσικές διεργασίες
  - Διαχωρισμός αργού πετρελαίου σε ενδιάμεσα προϊόντα σταθερών ιδιοτήτων (πυκνότητα, καμπύλη απόσταξης)
  - Αφαλάτωση, Ατμοσφαιρική απόσταξη, απόσταξη υπό κενό
- Διεργασίες μετατροπής
  - Μετατροπή των αρχικών μορίων
    - Διάσπαση μεγάλων μορίων, κορεσμός ακόρεστων δεσμών, ισομερίωση, απομάκρυνση S, N, μετάλλων
  - Καταλυτική πυρόλυση, υδρογονοαποθείωση, αλκυλίωση
  - Διεργασίες θερμικές ή/και καταλυτικές

# Βελτίωση Προϊόντων από Διεργασίες



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



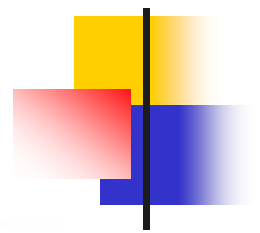
# *Αφαλάτωση*

---



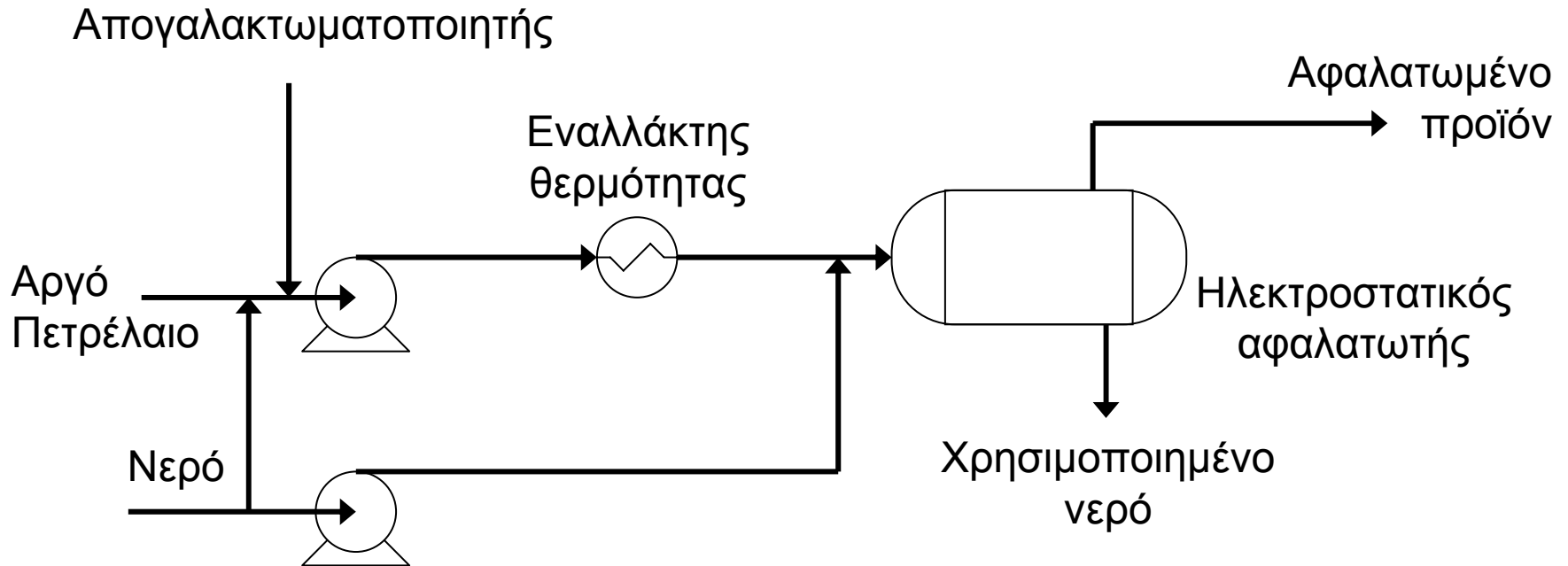
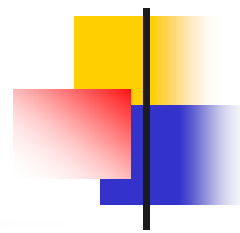
# Αφαλάτωση (*Desalting*)

---



- Πρώτη διεργασία επεξεργασίας του αργού πετρελαίου
- Απομάκρυνση αλάτων από το αργό πετρέλαιο
  - Ύπαρξη θαλασσινού νερού (NaCl)
- Θέρμανση αργού πετρελαίου και προσθήκη απογαλακτωματοποιητή
- Απομάκρυνση αλάτων σε ηλεκτροστατικό αφαλατωτή
  - Ανάπτυξη ισχυρού εναλλασσόμενου πεδίου (4kV)
  - Συνεχόμενη κίνηση μορίων νερού διασπούν το γαλάκτωμα με τη βοήθεια του γαλακτοματοποιητή και διαχωρίζονται λόγω βαρύτητας από το αργό πετρέλαιο

# Διεργασία Αφαλάτωσης



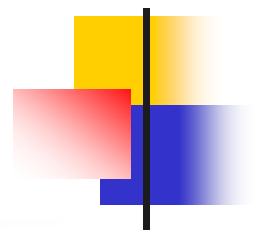


*Απόσταση  
ατμοσφαιρική και υπό κενό*

---

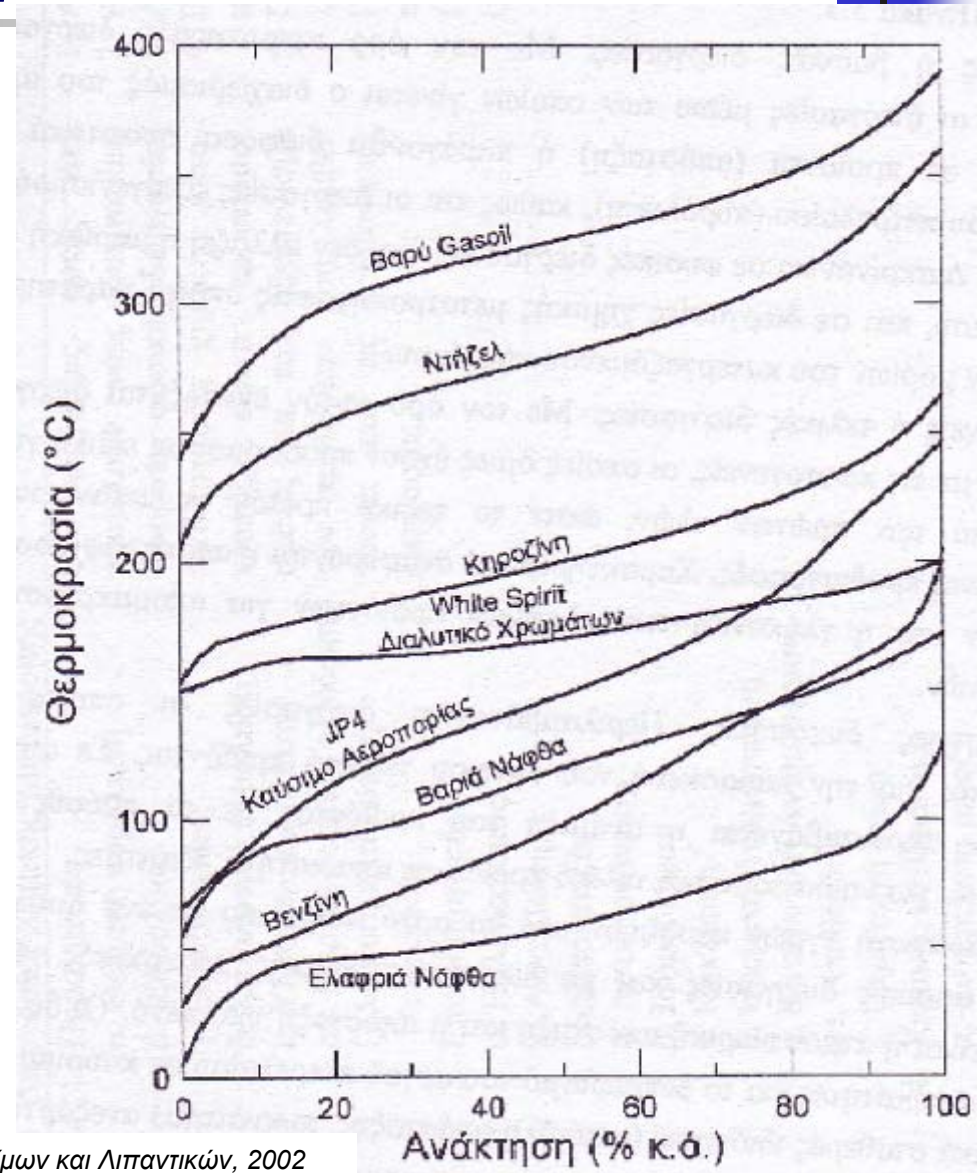
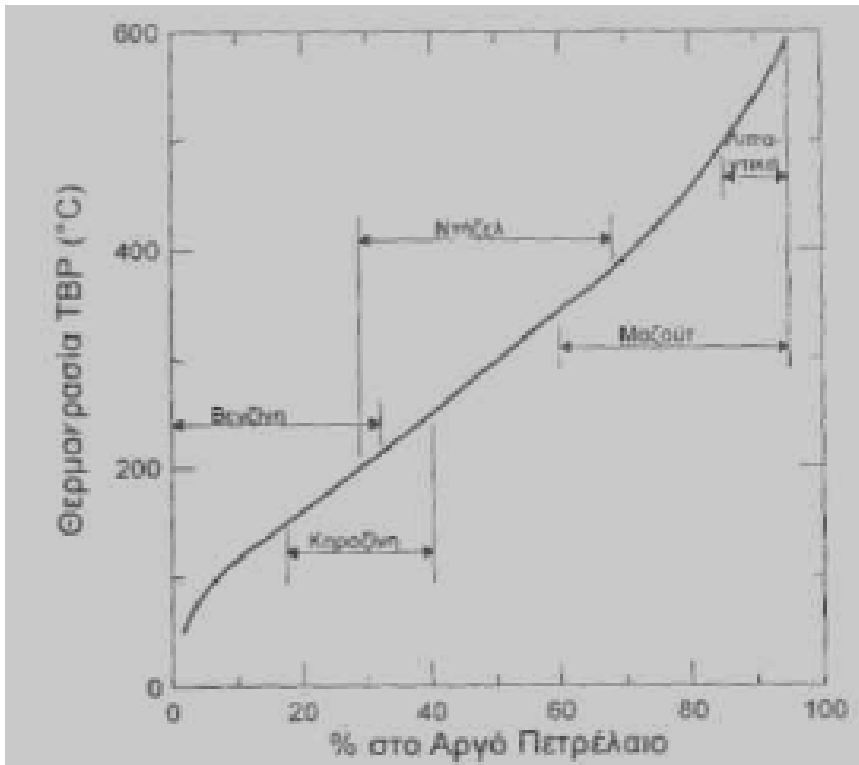
# Απόσταξη

---



- Φυσικός διαχωρισμός δύο ή περισσότερων συστατικών μίγματος χρησιμοποιώντας την διαφορά του σημείου βρασμού τους
- Στόχοι απόσταξης σε διυλιστήριο
  - Ικανοποιητική ποιότητα προϊόντος
  - Μεγιστοποίηση ανάκτησης προϊόντων
  - Ελαχιστοποίηση κατανάλωσης ενέργειας

# TBP Πετρελαίου & Προϊόντων



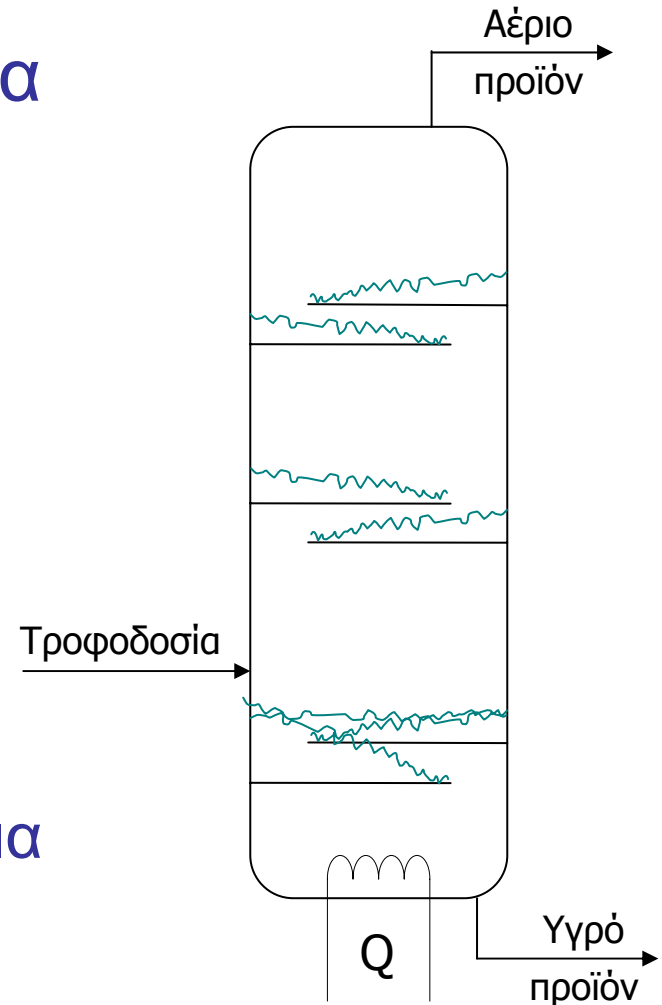
Πηγή: Στούρνας Σ., Λόης Ε. και Ζαννίκος Φ., Σημειώσεις Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, 2002

Τεχνολογίες Εκμετάλλευσης και Αξιοποίησης Υδρογονανθράκων

© Στέλλα Μπεζεργιάννη 2009

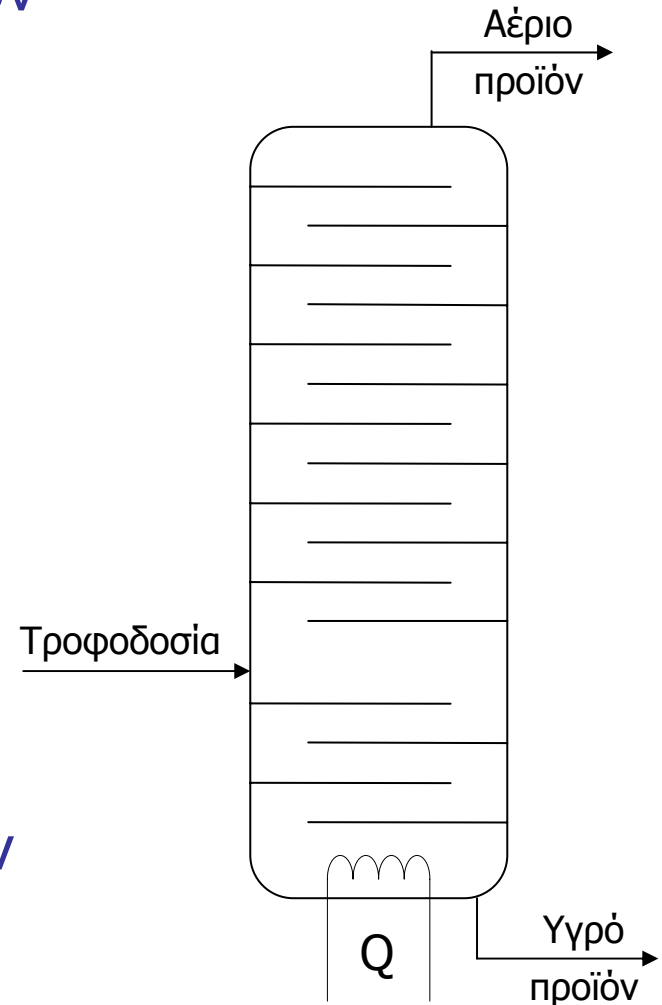
# Βασικές Αρχές Απόσταξης

- Σύστημα διαχωρισμού συστατικών μίγματος σύμφωνα με το σημείο ζέσεώς τους
- Ενέργεια εισέρχεται στην ατμοσφαιρική στήλη για διαχωρισμό:
  - Ελαφριά μόρια τείνουν να βρίσκονται στην αέρια φάση
  - Βαριά μόρια τείνουν να βρίσκονται στην υγρή φάση
  - Λόγω βαρύτητας η υγρή φάση πέφτει προς τα κάτω ενώ η αέρια ανεβαίνει προς τα επάνω



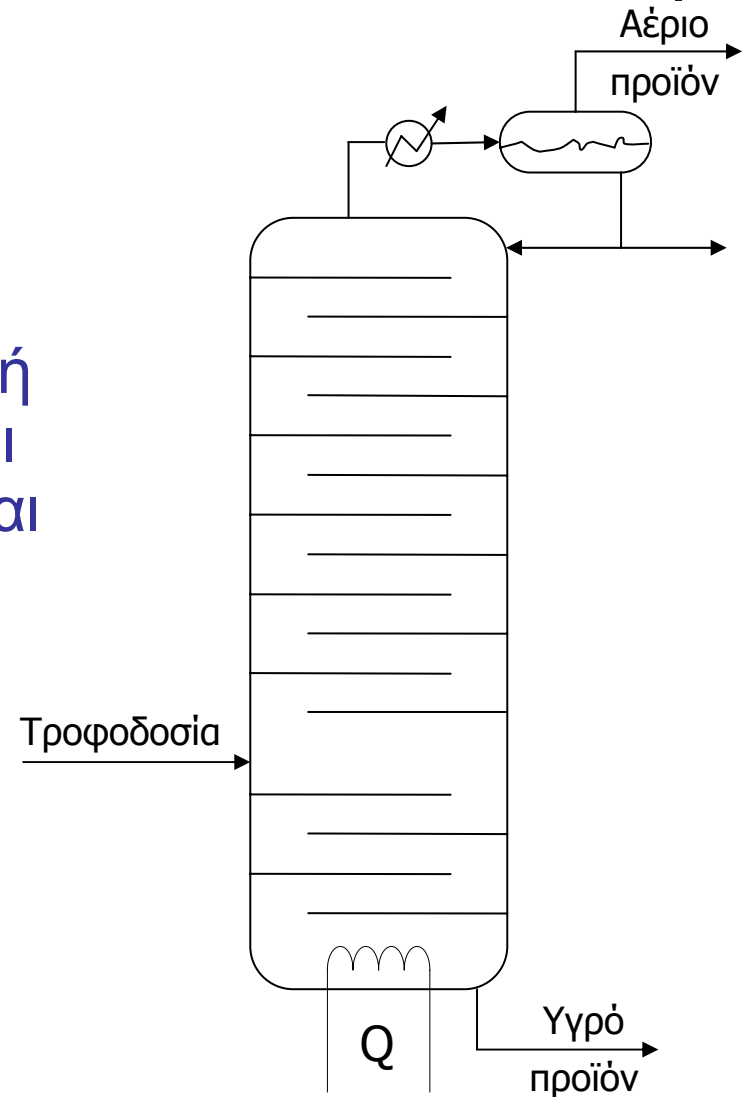
# Αριθμός Βαθμίδων (Trays)

- Όσο αυξάνει ο αριθμός των σταδίων ή βαθμίδων απόσταξης (trays) αυξάνει και η απόδοση της απόσταξης
- Για τροφοδοσίες που περιέχουν πολλά συστατικά ή συστατικά με πολύ κοντινά σημεία ζέσεως συνίσταται μεγάλος αριθμός βαθμίδων απόσταξης
- Αποστακτικές στήλες αργού πετρελαίου περιέχουν αρκετές βαθμίδες (>60) λόγω του μεγάλου εύρους μορίων και των αντιστοίχων σημείων ζέσεώς τους



# Συμπυκνωτής - Επαναρροή

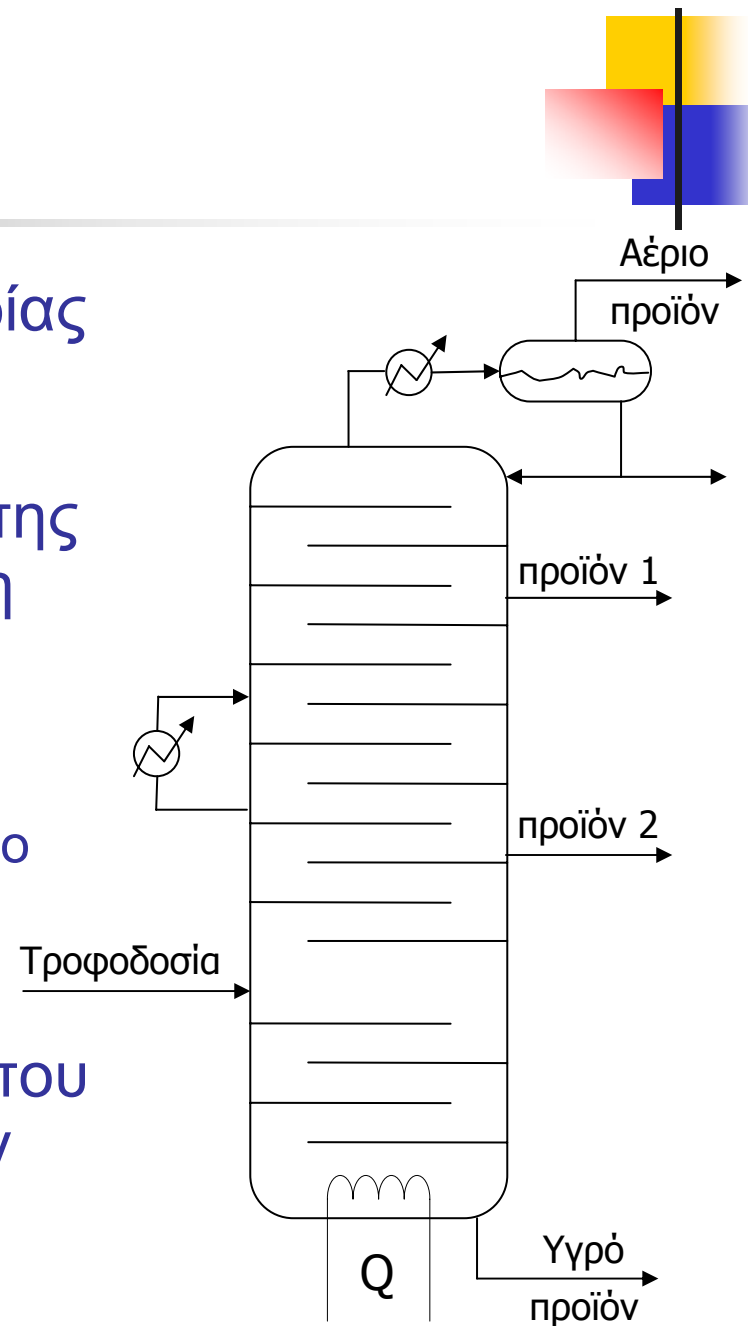
- Τα αέρια που φεύγουν από το επάνω μέρος της στήλης συμπαρασύρουν και κάποια βαρύτερα μόρια
- Τα αέρια ψύχονται στο συμπυκνωτή (condenser) όπου συμπυκνώνονται τα βαρύτερα μόρια και επανέρχονται στη στήλη
- Ο ρυθμός επαναρροής (reflux) επηρεάζει την απόδοση της απόσταξης
- Όσο μεγαλύτερος ο ρυθμός επαναρροής τόσο μικρότερος αριθμός βαθμίδων απαιτείται





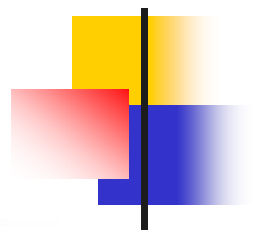
# Υγρή Ανακυκλοφορία

- Τα συστήματα υγρής ανακυκλοφορίας (rumparounds) δίνουν επιπλέον θερμότητα στη στήλη
- Αποτελούν μοχλό εξισορρόπησης της κατανομής υγρού-αερίου στη στήλη
- Αυξάνοντας την ενέργεια που προσθέτουν
  - ελαττώνουν το έργο του συμπυκνωτή
  - ελαττώνουν το βαθμό διαχωρισμού στο επάνω μέρος του συστήματος υγρής ανακυκλοφορίας
    - αλλά όχι στο κάτω μέρος τους
- Χρησιμοποιούνται και για ρύθμιση του σημείου απόσταξης των πλευρικών προϊόντων (side streams)



# Παράμετροι Απόσταξης

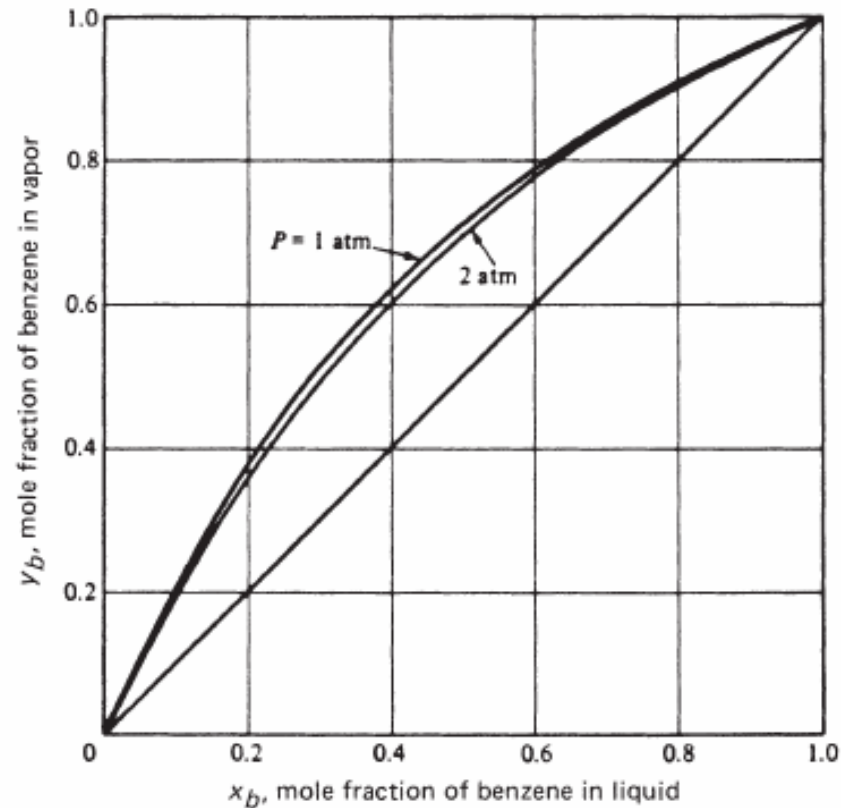
---



- Πίεση και  $\Delta P$ 
  - Βαθμός εξαέρωσης
  - Θερμοκρασιακό προφίλ
  - Σχετική πτητικότητα συστατικών
  - Διαχωρισμό
- Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης
- Ενέργεια που εισάγεται
- Σχεδιασμός στήλης
  - Αριθμός βαθμίδων, σημείο τροφοδοσίας κτλ
- Ρυθμός εξαγωγής προϊόντων

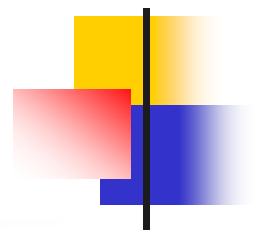
# Ισορροπία Υγρού - Αερίου

- Για απλά δυαδικά μίγματα η ισορροπία μεταξύ υγρού και αερίου ( $x, y$ ) καθορίζεται από την  $T$  και  $P$  του συστήματος
  - Πίνακες που δίνουν σύσταση αέριας / υγρής φάσης για διάφορες θερμοκρασίες και πιέσεις
- Για την απόσταξη χρησιμοποιούνται ισοβαρή (υπό σταθερή  $P$ ) διαγράμματα



Πηγή: Perry's Chemical Engineer's Handbook, McGraw-Hill, 1999

# Νόμος του Raoult



- Για ένα σύστημα χαμηλών πιέσεων (<10 atm) όπου η υγρή φάση θεωρείται τέλειο μίγμα και βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς της ισχύει η σχέση:

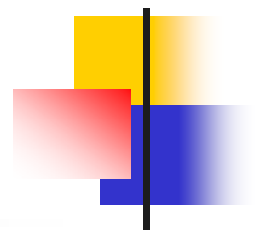
$$P_i = x_i P^o$$

$P_i$ : Μερική πίεση του συστατικού  $i$  στην αέρια φάση

$x_i$ : Μοριακό κλάσμα του συστατικού  $i$  στην υγρή φάση

$P^o$ : Τάση ατμών του συστατικού  $i$  στην θερμοκρασία του μίγματος

# Νόμος του Dalton



- Για ένα τέλειο αέριο μίγμα, σε χαμηλές πιέσεις ( $<10\text{atm}$ ) ισχύει η σχέση

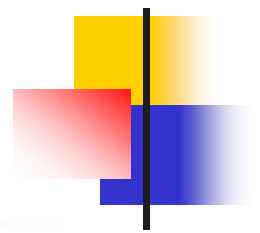
$$P_i = y_i P$$

- $P_i$ : Μερική πίεση του συστατικού  $i$  στην αέρια φάση
- $y_i$ : Μοριακό κλάσμα του συστατικού  $i$  στην αέρια φάση
- $P$ : Συνολική πίεση του μίγματος

- Ο συνδυασμός των νόμων των Raoult και Dalton δίνει:

$$x_i P^o = y_i P$$

# Εξίσωση Antoine



- Στην κατάσταση ισορροπίας αερίου-υγρού μίγματος ισχύει:

$$\ln P^o = A - \frac{B}{C + T}$$

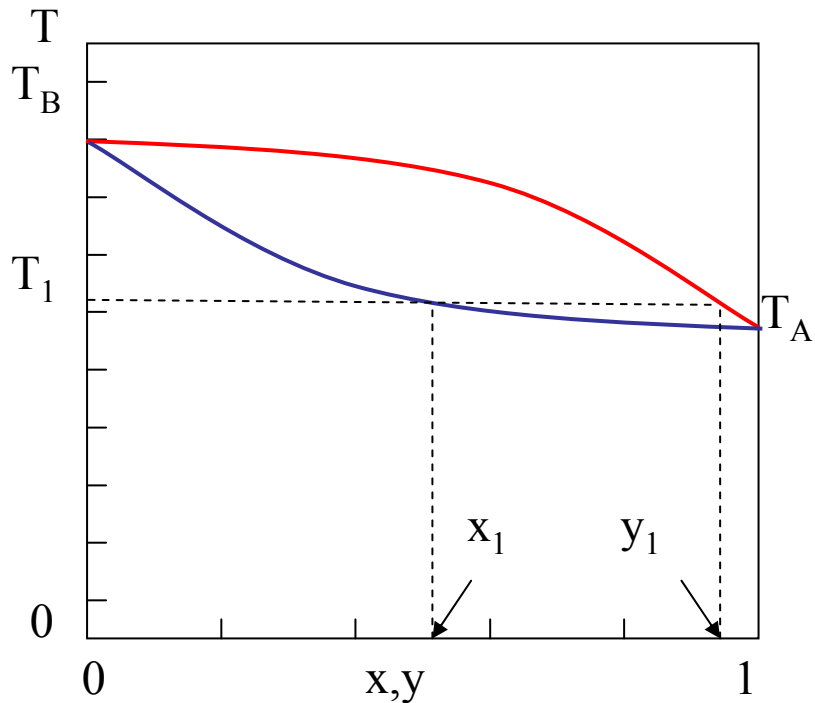
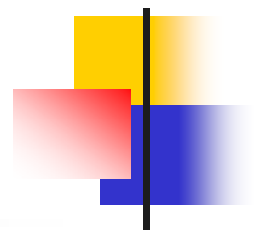
$P^o$ : Τάση ατμών του συστατικού  $i$  στην αέρια φάση  
 $T$ : Θερμοκρασία μίγματος  
 $A, B, C$ : Σταθερές για συστατικό  $i$

- Εξίσωση Clausius-Clapeyron:

$$\ln P^o = -\frac{\lambda}{RT} + D$$

$\lambda$ : Ενθαλπία εξάτμισης  
 $D$ : Σταθερά για συστατικό  $i$

# Διαγράμματα Ισορροπίας

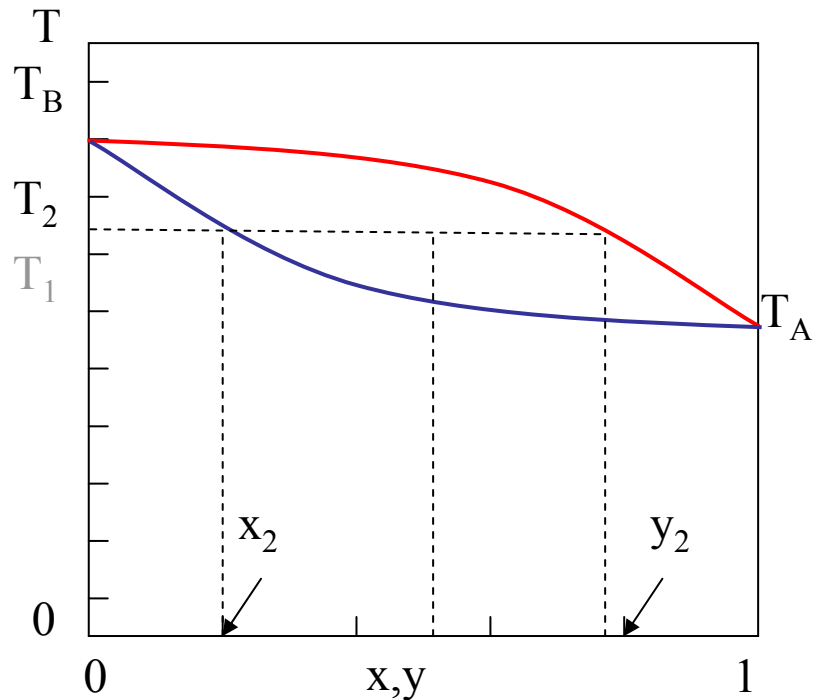
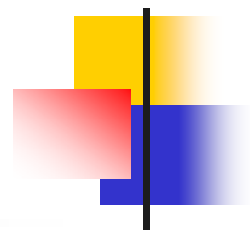


- Σημεία φυσαλίδας (bubble points)
- Σημεία υγροποίησης (dew points)
- $T_A$  Σημείο βρασμού A
- $T_B$  Σημείο βρασμού B

- Αρχικό μίγμα συστατικών A και B 50:50 ( $x_1$ )
- Θέρμανση σε θερμοκρασία  $T_1$  (σε σταθερή πίεση)
  - Πρώτη φυσαλίδα (αέρια φάση)
    - Σύσταση 95% A και 5% B ( $y_1$ )
  - Σύσταση υγρής φάσης η ίδια με την αρχική ( $x_1$ )

Πηγή: Ασσαέλ, Μ.Ι., Μαγγιλιώτου, μ.Χ., Εισαγωγή στις Φυσικές Διεργασίες, Δεδούζης, 1990

# Διαγράμματα Ισορροπίας

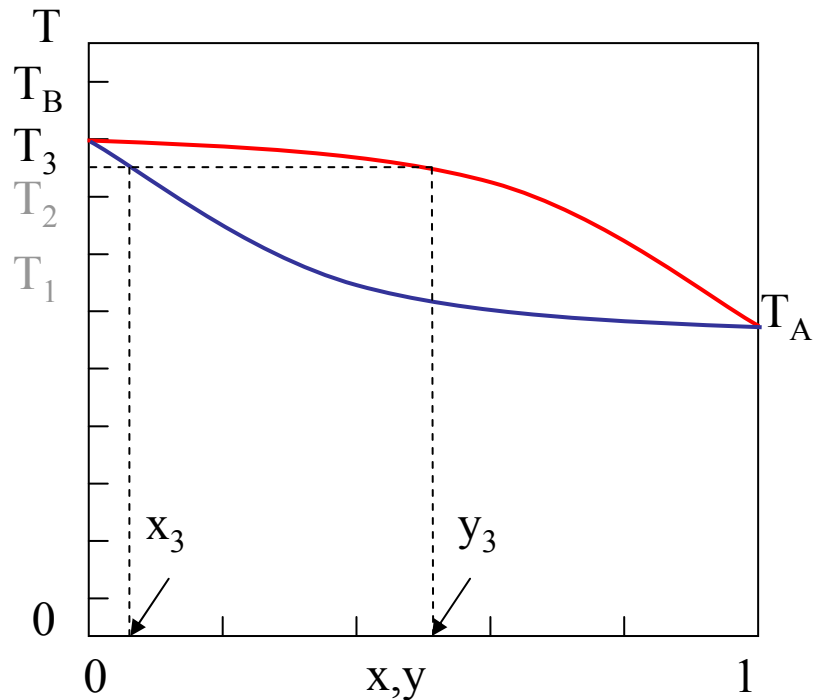
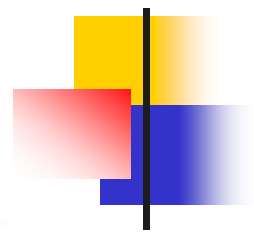


— Σημεία φουσαλίδας (bubble points)  
— Σημεία υγροποίησης (dew points)

- Θέρμανση σε θερμοκρασία  $T_2$ 
  - Συνεχίζει ο σχηματισμός αέριας φάσης
    - Σύσταση 75% A και 25% B ( $y_2$ )
  - Υγρή φάση ελαττώνεται
    - Σύσταση 20% A και 80% B ( $x_2$ )



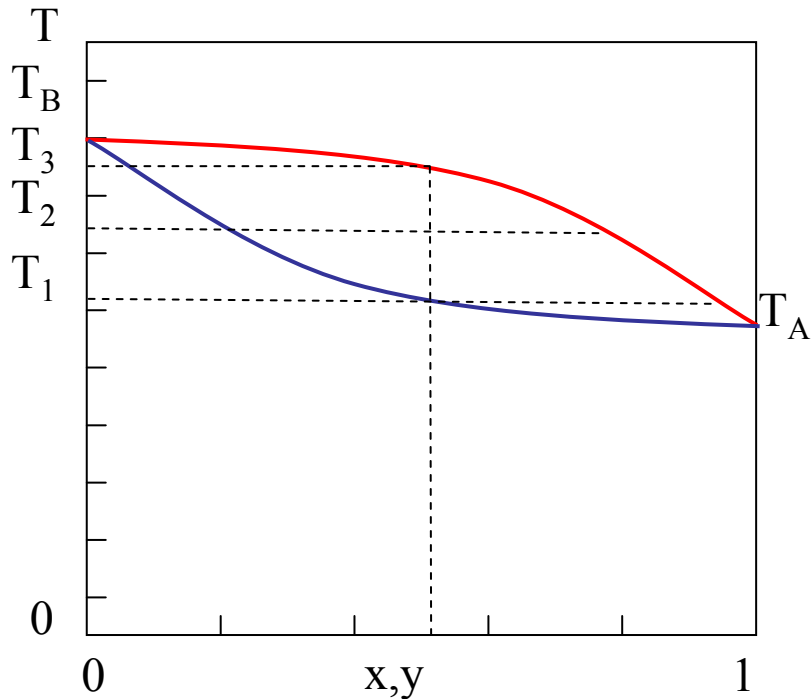
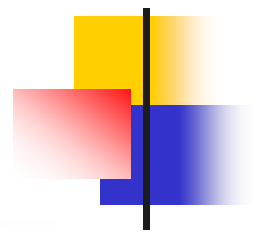
# Διαγράμματα Ισορροπίας



- Σημεία φυσαλίδας (bubble points)
- Σημεία υγροποίησης (dew points)

- Θέρμανση σε θερμοκρασία  $T_3$ 
  - Πλήρης ατμοποίηση μίγματος
    - Σύσταση 50% A και 50% B ( $y_3$ )
  - Υγρή φάση σε μορφή μεμονωμένης φυσαλίδας
    - Σύσταση 5% A και 95% B ( $x_3$ )

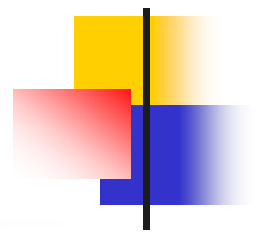
# Διαγράμματα Ισορροπίας



- Σημεία φουσαλίδας (bubble points)
- Σημεία υγροποίησης (dew points)

- Εξαέρωση υγρού από  $T_1$  μέχρι  $T_3$
- Δεν υπάρχει ένα μόνο σημείο βρασμού μίγματος (όπως στις καθαρές ουσίες) παρά ένα εύρος σημείων βρασμού

# Σχετική Πτητικότητα



- Σχετική πτητικότητα (relative volatility) συστατικού A προς B ορίζεται:

$$a_{AB} = \frac{K_A}{K_B} = \frac{(y_A / x_A)}{(y_B / x_B)}$$

$K_A$ : Συντελεστής ισορροπίας συστατικού A  
 $K_B$ : Συντελεστής ισορροπίας συστατικού B

- Για τέλεια μίγματα ισχύουν οι νόμοι των Raoult και Dalton:

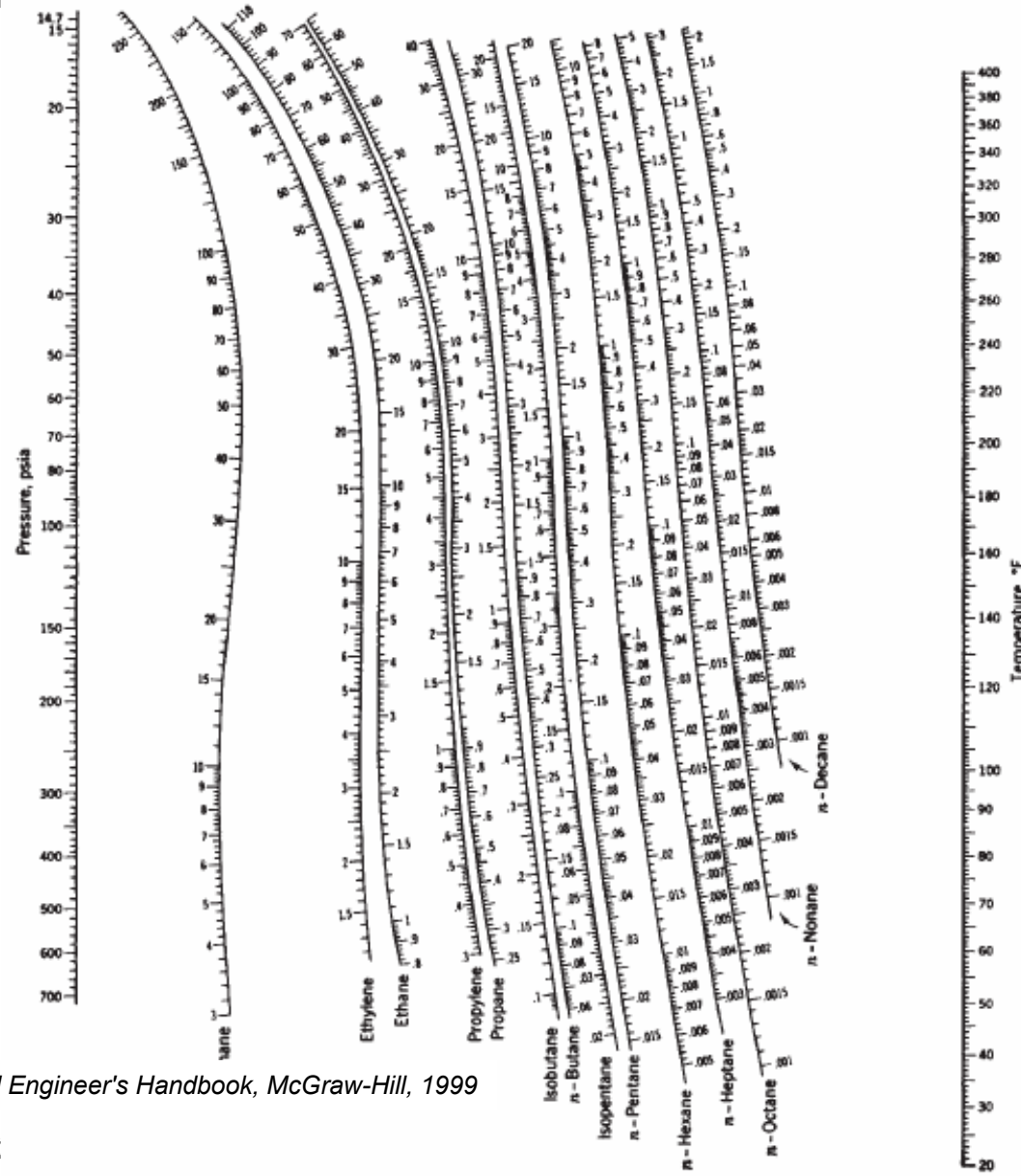
$$a_{AB} = \frac{P_A^o}{P_B^o}$$

$P_A^o$ : Τάση ατμών συστατικού A στην θερμοκρασία του μίγματος  
 $P_B^o$ : Τάση ατμών συστατικού B στην θερμοκρασία του μίγματος

# Σχετική Πτητικότητα (Συνέχεια)

- Για μίγματα περισσότερων συστατικών
  - Δεδομένα ισορροπίας  $(x_i, y_i)$  δεν απεικονίζονται γραφικά
  - Χρησιμοποιούνται οι συντελεστές ισορροπίας  $K_i$  για το  $i$ -συστατικό
    - Πίνακες ή διαγράμματα  $K_i(T, P)$

$$K_i(T, P) = \frac{y_i}{x_i}$$



Πηγή: Perry's Chemical Engineer's Handbook, McGraw-Hill, 1999

# Ισοζύγια Μάζας και Ενέργειας

- Ισοζύγια μάζας

- Για ολόκληρη την στήλη

$$F = D + B$$

$$Fx_F = Dx_D + Bx_B$$

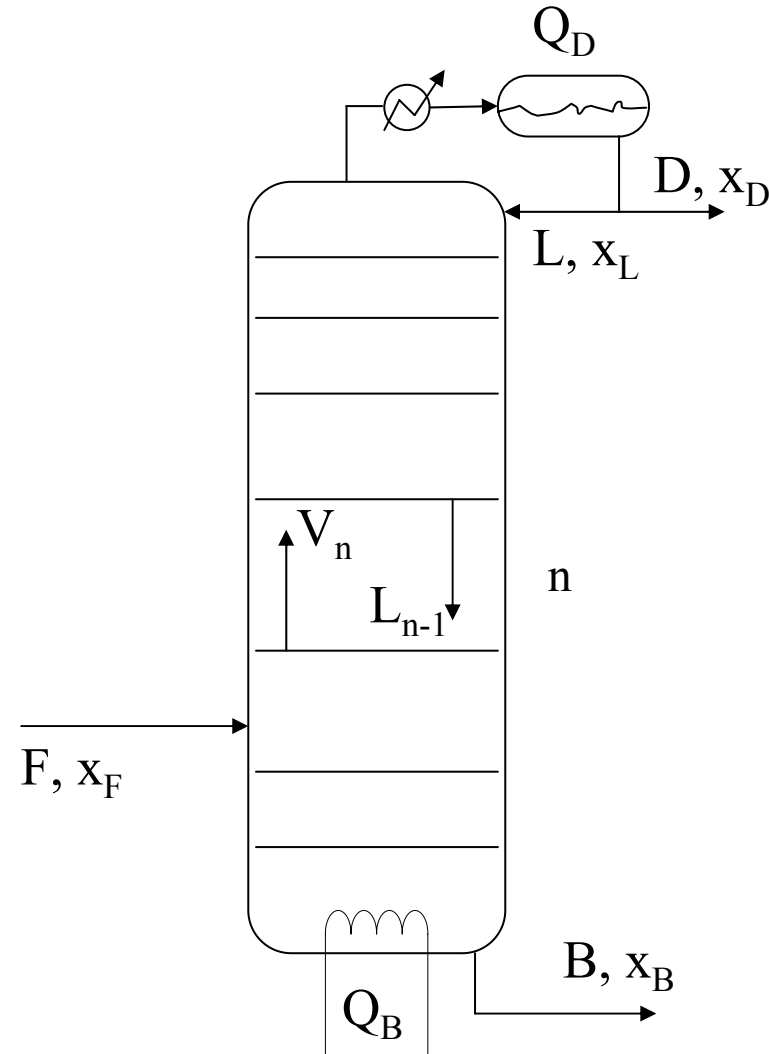
- Για επιμέρους βαθμίδες της στήλης

$$V_n = L_{n-1} + D$$

$$V_n y_n = L_{n-1} x_{n-1} + Dx_D$$

- Ισοζύγια ενέργειας

$$F \cdot H_F + Q_B = D \cdot H_D + B \cdot H_B + Q_D$$

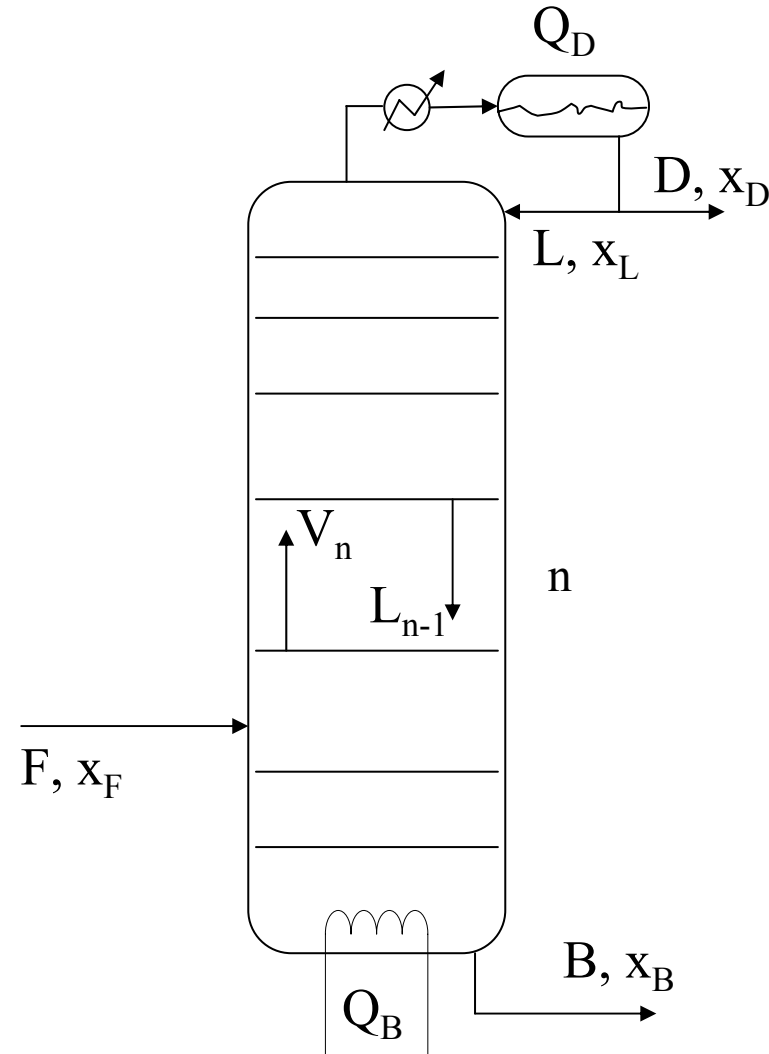


# Λόγος Επαναρροής (Reflux)

- Κλάσμα προϊόντος κορυφής που επιστρέφει στην στήλη αφού υγροποιηθεί στον συμπυκνωτή

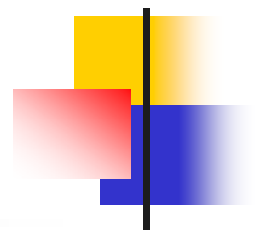
$$r = L / D$$

$$y_n = \frac{r}{r+1} x_{n-1} + \frac{1}{r+1} x_D$$



# Αποστάξεις στο Διυλιστήριο

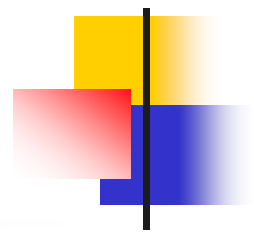
---



- ❶ Ατμοσφαιρική απόσταξη (atmospheric distillation)
  - Πρώτος διαχωρισμός αργού πετρελαίου
- ❷ Απόσταξη υπό κενό (vacuum distillation)
  - Διαχωρισμός βαρύτερου προϊόντος ατμοσφαιρικής απόσταξης
- ❸ Διαχωρισμός προϊόντων ενδιάμεσων διεργασιών (fractionation)
  - Υδρογονοεπεξεργασίας, καταλυτικής πυρόλυσης κτλ
- ❹ Διαχωρισμός αερίων προϊόντων (stabilizer)

# 1. Ατμοσφαιρική Απόσταξη

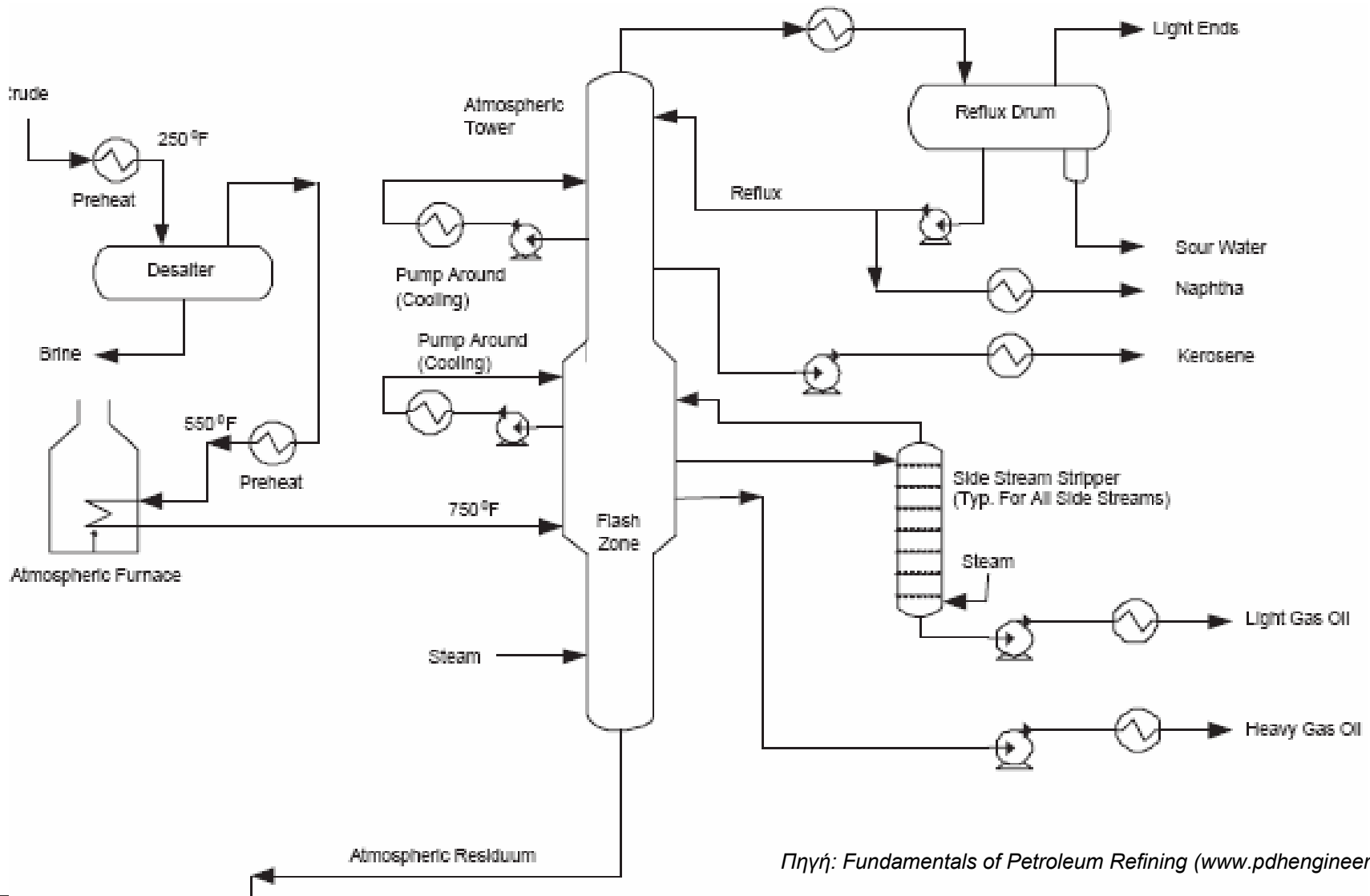
---



- Πρώτο στάδιο διαχωρισμού αργού πετρελαίου
  - Προηγείται η αφαλάτωση και προθέρμανση αργού πετρελαίου
- Προϊόντα
  - Ελαφριά αέρια, νάφθα, κηροζίνη, ελαφρύ και βαρύ ατμοσφαιρικό αερίελλαιο (gasoil)
- Λειτουργικές συνθήκες
  - Θερμοκρασία τροφοδοσίας: 340-380°C
  - Πίεση: 25-30 psi



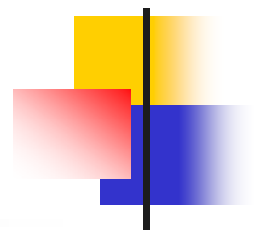
# 1. Ατμοσφαιρική Απόσταξη



Πηγή: *Fundamentals of Petroleum Refining* ([www.pdengineer.com](http://www.pdengineer.com))

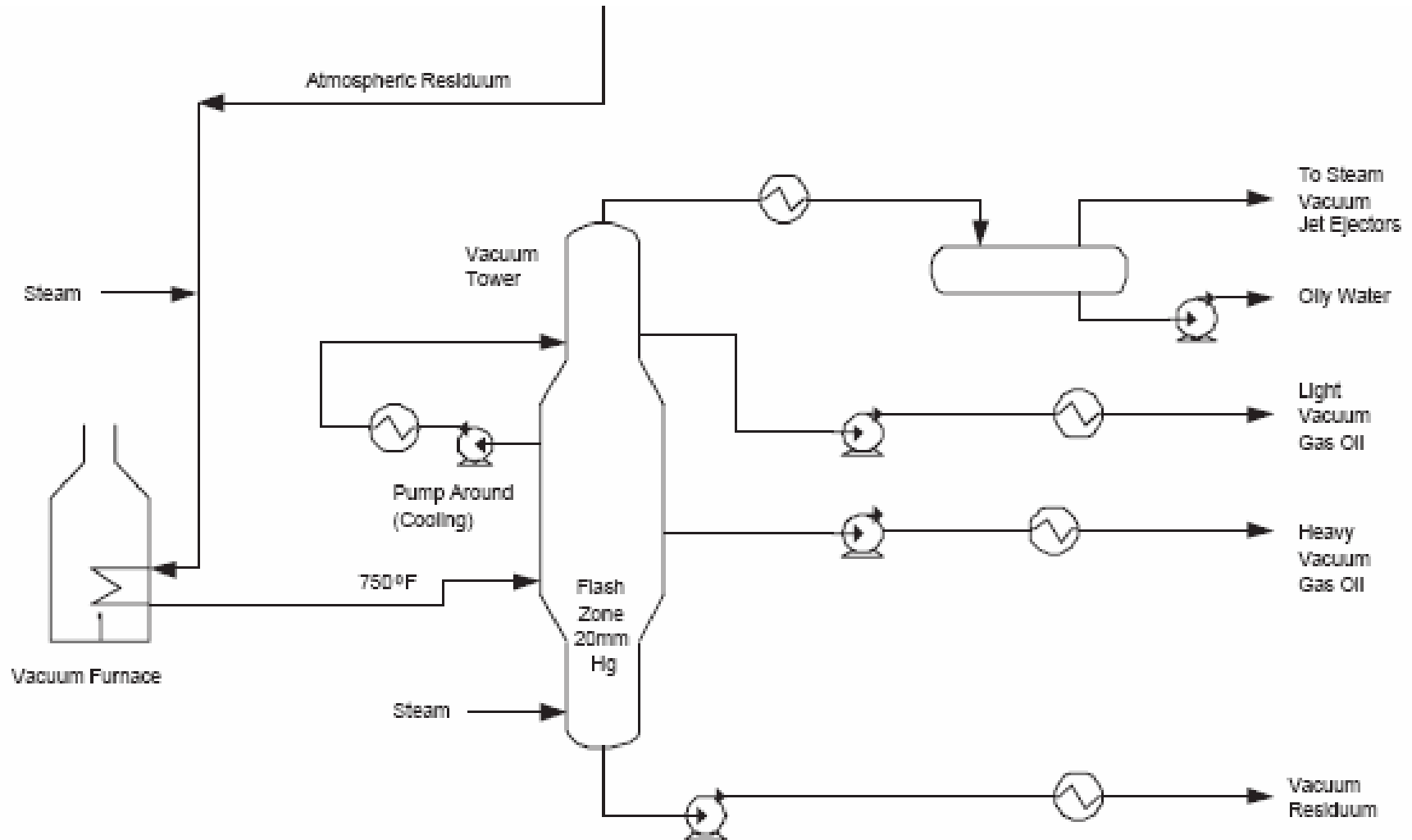
## 2. Απόσταξη Υπό Κενό

---



- Διαχωρισμός των βαρύτερων κλασμάτων του αργού πετρελαίου
  - Υπόλειμμα ατμοσφαιρικής απόσταξης (atmospheric resid)
- Προϊόντα
  - Αέρια, ελαφρύ και βαρύ αεριέλαιο κενού (VGO), υπόλειμμα (vacuum bottoms)
- Λειτουργικές συνθήκες
  - Θερμοκρασία τροφοδοσίας:  $> 400^{\circ}\text{C}$
  - Πίεση: 15-30 mmHg

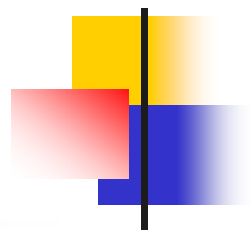
## 2. Απόσταξη Υπό Κενό



Πηγή: *Fundamentals of Petroleum Refining* ([www.pdengineer.com](http://www.pdengineer.com))

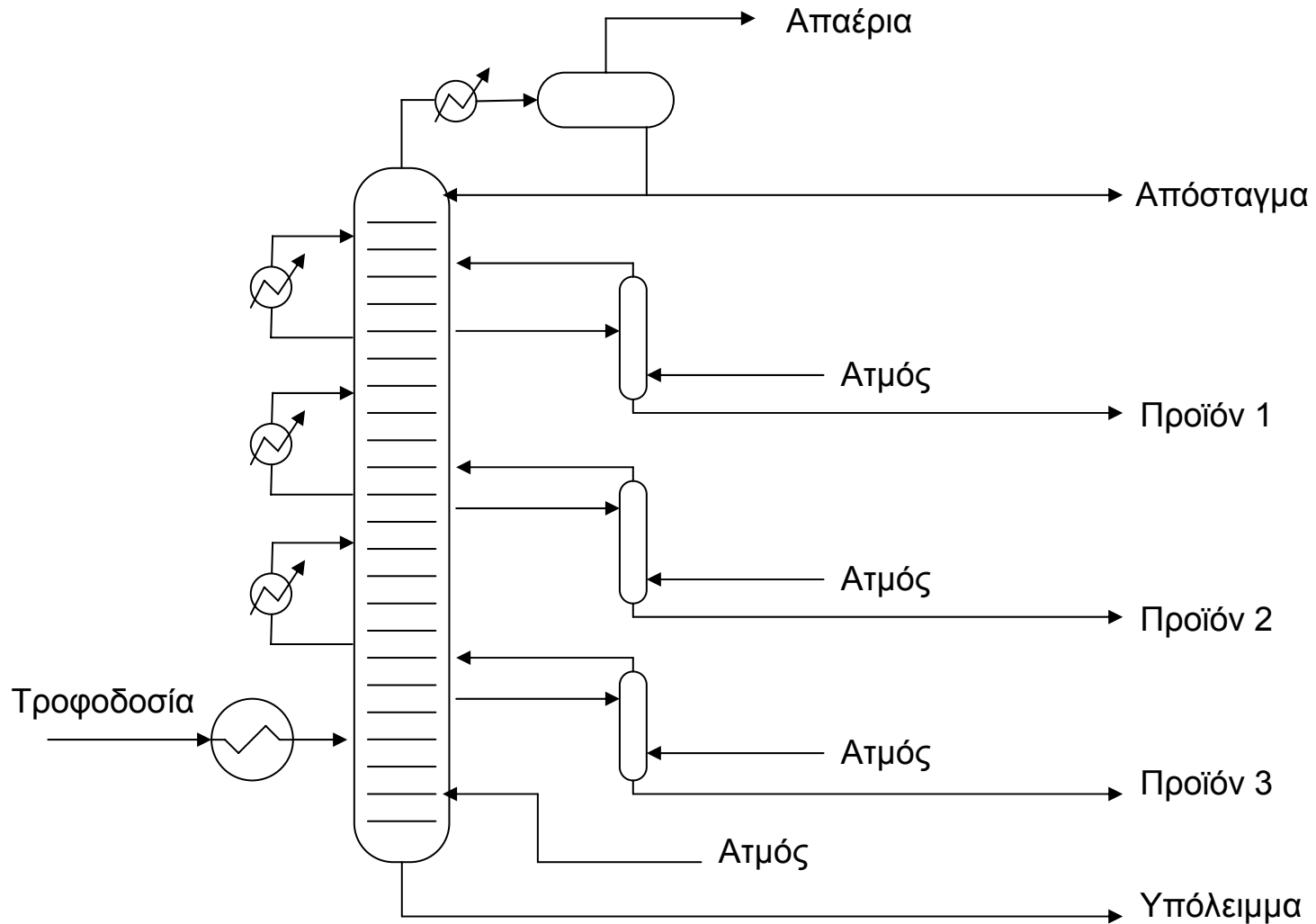
### 3. Απόσταξης Προϊόντων Διεργασιών

---



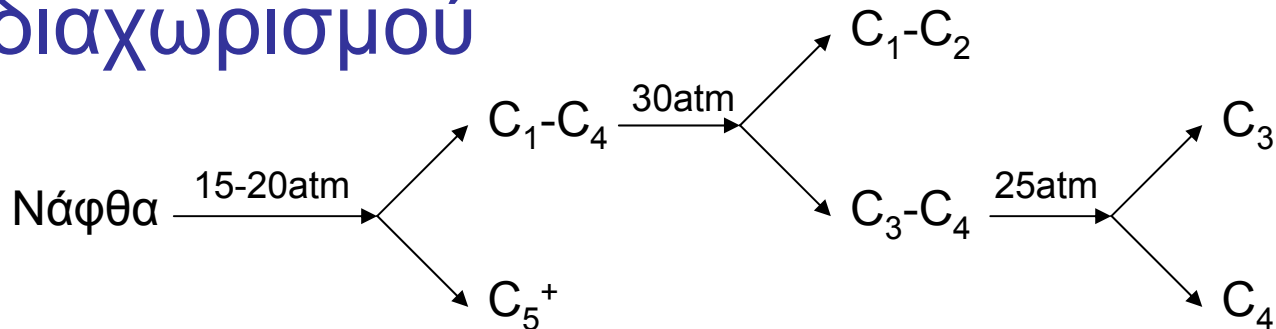
- Διαχωρισμός του συνολικού προϊόντος διεργασιών μετατροπής
  - Υδρογονοεπεξεργασία, καταλυτική πυρόλυση κτλ
- Μικρές ή μεγάλες στήλες ανάλογα με το προϊόν προς διαχωρισμό
- Προϊόντα
  - Αέρια, ενδιάμεσα, υπόλειμμα
- Λειτουργικές συνθήκες
  - Θερμοκρασία ανάλογη με το προϊόν
  - Ατμοσφαιρική πίεση

# 3. Απόσταξη Προϊόντων Διεργασιών

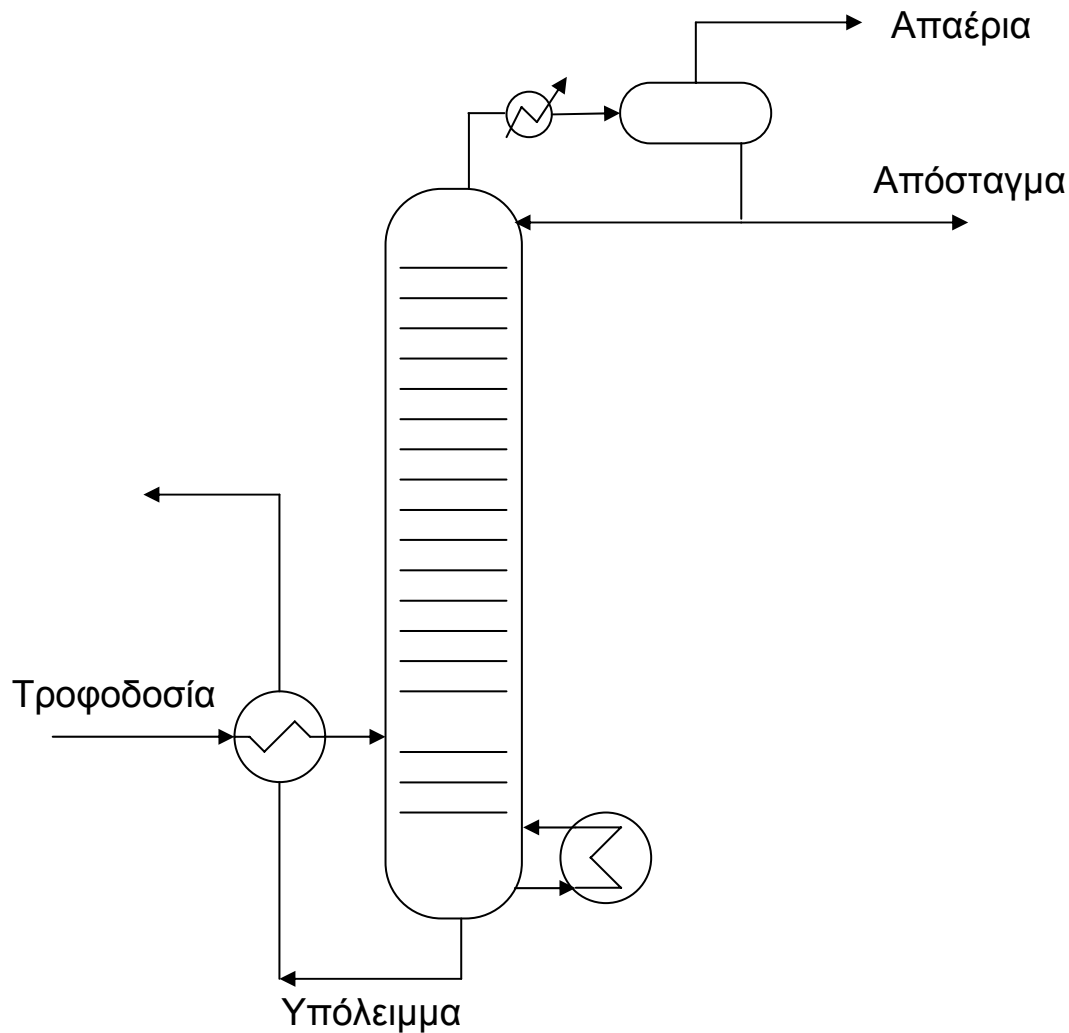


## 4. Απόσταξη Αερίων Προϊόντων

- Διαχωρισμός των ελαφρύτερων κλασμάτων που λαμβάνονται από το αργό πετρέλαιο
  - Μίγμα αερίων και νάφθας
- Στήλες μικρής διαμέτρου
- Έχουν μεγάλο αριθμό βαθμίδων
- Λειτουργούν υπό υψηλή πίεση (15-20 atm)
- Φάσεις διαχωρισμού

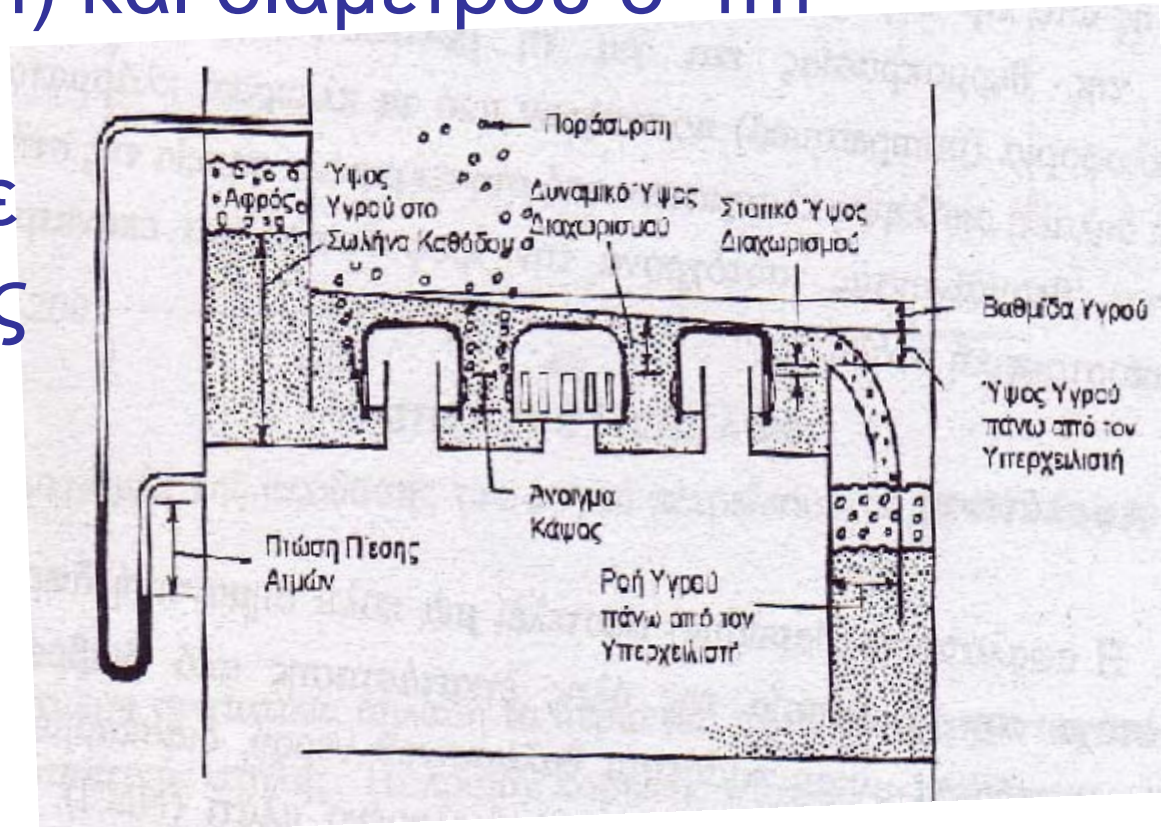


# 4. Απόσταξη Αερίων Προϊόντων



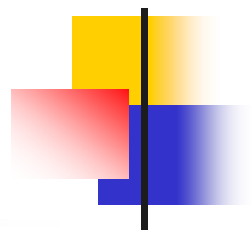
# Αποστακτικές Στήλες - Βαθμίδες

- Κατακόρυφοι χαλύβδινοι κύλινδροι μεγάλου ύψους (π.χ. 30m) και διαμέτρου 3-4m
- Διαχωρισμός επιτυγχάνεται με πολλές βαθμίδες
  - Ορίζονται με δίσκους πάνω στους οποίους γίνεται η κλασμάτωση



Πηγή: Στούρας Σ., Λόης Ε. και Ζανίκος Φ., Σημειώσεις Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, 2002





- Μεγιστοποίηση οικονομικών κριτηρίων ρυθμίζοντας ροή τροφοδοσίας, αποδόσεις και ποιότητα προϊόντων και ενεργειακές απαιτήσεις, λαμβάνοντας υπ' όψη τους σχεδιαστικούς περιορισμούς της μονάδας
- Αύξηση απόδοσης προϊόντων
  - Αύξηση της ενέργειας του καυστήρα (reboiler)
  - Μείωση κατανάλωσης ενέργειας από συστήματα υγρής ανακυκλοφορίας
  - Αύξηση του ατμού διαχωρισμού (stripping steam)



Πηγή: ExxonMobil Refinery ([www.exxonmobil.com](http://www.exxonmobil.com))

© Στέλλα Μπεζεργιάννη 2009