ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΑΣΙΚΩΝ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ ΥΨΗΛΟΥ ΔΕΙΚΤΗ ΙΞΩΔΟΥΣ

Παπαδοπούλου Μαρία

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ : ΚΑΡΩΝΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΑΘΗΝΑ, 2019

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος 6

Περίληψη 7

Abstract 8

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Λίπανση 9

1.1 Η Ιστορία της 9

1.2 Μηχανισμός 11

1.2.1 Υδροδυναμική 12

1.2.2 Υδροστατική 13

1.2.3 Ελαστοϋδροδυναμική 13

1.2.4 Οριακή 14

1.2.5 Ενδιάμεση 14

1.3 Ιδιότητες Λιπαντικών 17

1.3.1 Ιξώδες 18

1.3.2 Δείκτης Ιξώδους 19

1.3.3 Πυκνότητα 20

1.3.4 Σημείο Ροής 20

1.3.5 Πτητικότητα 21

1.3.6 Σημείο ανάφλεξης 21

1.3.7 Αφρισμός 22

1.3.8 Οξύτητα 22

1.3.9 Αλκαλικότητα 22

1.3.10 Οξειδωτική Σταθερότητα 23

1.3.11 Διαχωρισμός νερού 23

1.3.12 Περιεκτικότητα σε νερό 23

1.3.13 Διαβρωτικότητα 24

1.3.14 Εξανθράκωμα 24
1.3.15 Τέφρα 24
1.3.16 Χρώμα 24
1.3.17 Δείκτης διάθλασης 25
1.3.18 Θερμικές ιδιότητες 25
1.3.19 Σημείο ανιλίνης 25
1.3.20 Συντελεστής ιξώδους/πίεσης 26
1.4 Συσχέτιση Ιδιοτήτων – Συστατικών 26
1.4.1 Δείκτης Ιξώδους 26
1.4.2 Ιξώδες 27
1.4.3 Σημείο Ροής 27
1.4.4 Πάχος στρώματος 27
1.4.5 Οξειδωτική σταθερότητα 28
1.5 Κατάταξη Λιπαντικών 28
1.5.1 Χρήση 28
1.5.1.1 Μηχανέλαια 28
1.5.1.2 Κυκλοφοριακά 29
1.5.1.3 Μειωτήρων 29
1.5.1.4 Ρευστά κοπής 29
1.5.1.5 Συμπιεστών 29
1.5.1.6 Μονωτικά 30
1.5.1.7 Σκλήρυνσης 30
1.5.1.8 Βιομηχανίας τροφίμων 30
1.5.2 Ιξώδες 30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Μέθοδοι Παραγωγής Λιπαντικών 34
2.1 Περιγραφή διυλιστηρίου 34
2.1.1 Αργό πετρέλαιο 34

2.1.2 Αφαλάτωση 36
2.1.3 Ατμοσφαιρική απόσταξη 37
2.1.4 Απόσταξη υπό κενό 37
2.2 Παραγωγή Λιπαντικών 39
2.2.1 Ορυκτέλαια 39
2.2.2 Κατάταξη βασικών λιπαντικών 40
2.3 Μέθοδοι παραγωγής βασικών λιπαντικών 41
2.3.1 Φυσικοχημικές μέθοδοι 44
2.3.2 Εκχύλιση με διαλύτες 44
2.3.2.1 DUO-SOL 46
2.3.2.2 Φουρφουράλη 46
2.3.2.3 Φαινόλη 47
2.3.2.4 NMP 48
2.3.2.5 Παράμετροι 49
2.3.2.6 Σύγκριση διαλυτών 50
2.3.3 Αποπαραφίνωση 51
2.3.3.1 Κλασική (MEK/TOL) 52
2.3.3.2 Dilchill 52
2.3.3.3 Ουρία 53
2.3.3.4 Di/Me 53
2.3.3.5 Προπάνιο 54
2.3.3.6 Σύγκριση 54
2.3.3.7 Παράμετροι 55
2.3.4 Μέθοδοι Χημικής Μετατροπής 56
2.3.4.1 Υρογονοκατεργασία 56
2.3.4.2 Καταλυτική αποπαραφίνωση 57
2.3.4.3 Υδρογονοπυρόλυση 57
2.3.4.4 Ισομερισμός παραφινών 58

2.4 Υδρογονοπυρόλυση καυσίμων 59
2.4.1 Αντιδράσεις 60
2.4.2 Προϊόντα 61
2.4.3 Αξιοποίηση υπολείμματος 62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Πειραματικό μέρος 64
3.1 Απόσταξη Υπό Κενό 68
3.2 Εκχύλιση με διαλύτη 74
3.3 Αποπαραφίνωση 81
3.4 Έλεγχος Ιδιοτήτων 86
3.4.1 Ιξώδες-πυκνότητα-δείκτης ιξώδους 86
3.4.2 Σημείο Ροής 89
3.4.3 Δείκτης διάθλασης 92
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Αποτελέσματα 93
4.1 Έλεγχος παραμέτρων 93
4.1.1 Εκχύλιση 93
4.1.2 Αποπαραφίνωση 96
4.1.3 Ιδιότητες 99
4.2 Βέλτιστες Συνθήκες 103
4.2.1 Απόσταξη υπό κενό 103
4.2.2 Εκχύλιση 110
4.2.3 Αποπαραφίνωση 112
4.2.4 Ιδιότητες 114
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Συμπεράσματα - Προτάσεις 122
5.1 Συμπεράσματα 122
5.2 Προτάσεις 124
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 125

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Αξιολόγηση Υπολείμματος Υδρογονοπυρόλυσης για την Παραγωγή Βασικών Λιπαντικών Υψηλού Δείκτη Ιξώδους» εκπονήθηκε κατά το εαρινό εξάμηνο του ακαδημαϊκού έτους 2018 – 2019, στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Στόχος της εργασίας είναι η διερεύνηση της δυνατότητας παραγωγής βασικών λιπαντικών υψηλού δείκτη ιξώδους χρησιμοποιώντας υπόλειμμα μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων ως πρώτη ύλη. Έγινε προσπάθεια εξευγενισμού της πρώτης ύλης με στόχο την προσέγγιση των προδιαγραφών βασικών λιπαντικών υψηλής ποιότητας. Η αξιολόγηση των προϊόντων στηρίχθηκε στη μεταβολή του σημείου ροής και του δείκτη ιξώδους αυτών.

Η σκοπιμότητα της διερεύνησης του συγκεκριμένου θέματος κρίνεται μεγάλη, καθώς τα λιπαντικά αποτελούν προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας, η ζήτηση των οποίων αυξάνεται με την ανάπτυξη της βιομηχανίας. Ταυτόχρονα αυξάνονται οι απαιτήσεις ως προς τις επιδόσεις των λιπαντικών λόγω της αυξημένης εξειδίκευσης και δυναμικότητας της βιομηχανίας. Το υπόλειμμα της υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων λόγω των πολυκυκλικών αρωματικών μορίων που περιέχει, τα οποία είναι δύσκολο να υδρογονωθούν, είναι δύσκολο να αξιοποιηθεί ικανοποιητικά για την παραγωγή καυσίμων υψηλής αξίας. Ωστόσο η απουσία ετεροατόμων και ολεφινών από αυτό, το καθιστούν καλό υποψήφιο ως πρώτη ύλη παραγωγής βασικών λιπαντικών. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται και η παραγωγή προϊόντων υψηλής αξίας και αυξανόμενης ζήτησης αλλά και η αξιοποίηση ενός «δύσκολου» υλικού.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της εργασίας, Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών κ. Καρώνη Δημήτριο για την ανάθεση του θέματος και την επιστημονική καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων και την ολοκλήρωση της συγκεκριμένης εργασίας. Παράλληλα ευχαριστώ την κ. Κομιώττου για την πολύτιμη συμβολή της στην εκπόνηση και ολοκλήρωση της εργασίας αυτής. Τέλος ευχαριστώ το σύνολο του προσωπικού του εργαστηρίου για τη βοήθεια και τη συνεργασία τους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η αξιολόγηση του υπολείμματος μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων (UCO) ως τροφοδοσία για την παραγωγή βασικών λιπαντικών υψηλού Δείκτη Ιξώδους. Χρησιμοποιήθηκε δείγμα από τη Μονάδα Υδρογονοπυρόλυσης Καυσίμων του διυλιστηρίου των ΕΛΠΕ στην Ελευσίνα.

Το υπόλειμμα μίας μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων χαρακτηρίζεται από απουσία ετεροατόμων και απουσία ολεφινών. Η σύστασή του περιλαμβάνει παραφινικά μόρια μεγάλου μοριακού βάρους και πολυκυκλικά αρωματικά μόρια τα οποία δεν έχουν υδρογονωθεί κατά την υδρογονοπυρόλυση. Χαρακτηρίζεται από υψηλό Σημείο Ροής και χαμηλό Δείκτη Ιξώδους. Για την προσέγγιση των ιδιοτήτων των βασικών λιπαντικών υψηλής ποιότητας κρίθηκε απαραίτητη η ελάττωση του Σημείου Ροής και η αύξηση του Δείκτη Ιξώδους της τροφοδοσίας μέσω της επεξεργασίας της με μεθόδους επεξεργασίας βασικών λιπαντικών της Ομάδας Ι, δηλαδή με φυσικό διαχωρισμό αυτής από τα πολυκυκλικά αρωματικά μόρια και τα μεγάλα παραφινικά μόρια που περιέχει. Για την απομάκρυνση των αρωματικών μορίων η τροφοδοσία υποβλήθηκε σε εκχύλιση με διαλύτη N-μεθυλο-2-πυρολιδόνη (NMP) και για την απομάκρυνση των παραφινών σε κλασική αποπαραφίνωση με μίγμα διαλυτών βουτανόνης/τολουολίου (MEK/TOL). Στα πλαίσια της εργασίας εκπονήθηκε πρώτα σειρά δοκιμαστικών πειραμάτων με στόχο την εξακρίβωση των βέλτιστων παραμέτρων κάθε διεργασίας για τη συγκεκριμένη τροφοδοσία. Μετά την αξιολόγηση αυτών η τροφοδοσία κλασματώθηκε σε τρία κλάσματα εκ των οποίων το ελαφρύ απορρίφθηκε ως ακατάλληλο για την παραγωγή βασικών λιπαντικών, ενώ το μεσαίο και το βαρύ κλάσμα υποβλήθηκαν στη βέλτιστη διαδικασία αφαρωμάτωσης και αποπαραφίνωσης. Τα προϊόντα της διαδικασίας αξιολογήθηκαν ως προς το ιξώδες τους, το Σημείο Ροής τους, το Δείκτη Ιξώδους τους και το δείκτη διάθλασης αυτών.

Διαπιστώθηκε ότι τα τελικά δείγματα προσεγγίζουν τις ιδιότητες ενός βασικού λιπαντικού, με το μεσαίο κλάσμα της τροφοδοσίας να δίνει καλύτερα αποτελέσματα. Το προϊόν του μεσαίου κλάσματος έδωσε Δείκτη Ιξώδους που συμμορφώνεται με τις προδιαγραφές της Ομάδας ΙΙΙ (>120) και Σημείο Ροής σημαντικά ελαττωμένο σε σύγκριση με την τροφοδοσία, το οποίο όμως επιδέχεται βελτίωσης. Το προϊόν που προέκυψε από το βαρύ κλάσμα χαρακτηρίζεται από σημαντική αύξηση του Δείκτη Ιξώδους, ο οποίος όμως παρέμεινε εκτός προδιαγραφών της Ομάδας ΙΙΙ και Σημείο Ροής σημαντικά χαμηλότερο, το οποίο επίσης χρήζει βελτίωσης. Συνολικά το υπόλειμμα μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων κρίνεται ευνοϊκή τροφοδοσία για την παραγωγή λιπαντικών υψηλού Δείκτη Ιξώδους.

Λέξεις-Κλειδιά : Υπόλειμμα υδρογονοπυρόλυσης;βασικά λιπαντικά

ABSTRACT

The present thesis aims at the evaluation of fuel hydrocracking residue (UCO) as feedstock for the production of base lubricants of high Viscosity Index. The sample used was residue from the Hydrocracking Unit of «ΕΛΠΕ» refinery.

The residue of a hydrocracking unit is characterized by the absence of heteroatoms and olefins. It is composed by heavy paraffins and polycyclic aromatic molecules that were not hydrogenated during the hydrocracking process. The feedstock displays a high Pour Point value and a relatively low Viscosity Index. It was therefore attempted to lower Pour point and increase Viscosity Index of feedstock through treating it with the processes followed for the production of Group I base oils. The processes used comprise of physical separation of feed from heavy paraffin and aromatic compounds. Dearomatization of feed was attempted via liquid extraction with solvent NMP and dewaxing was attempted through treatment with solvent mixture of MEK/TOL. A series of test experiments was conducted first in order to determine the optimal parameters for each process. After parameter optimization the feedstock was put through vacuum distillation which produced three sets of fractions, the lightest of which was discarded as inappropriate for lubricant production. The middle and heaviest fractions were put through the optimal dearomatisation and dewaxing process as determined by the test experiments. Products were evaluated mainly through measuring their Pour Point temperature, Viscosity Index and refractive index.

The middle fraction yielded better results than the heaviest one. Its Viscosity Index was in compliance with the requirements of Group III base oils (>120) and its Pour Point was reduced in comparison with feed. The heaviest fraction also displayed an increase in Viscosity Index (though its value remained below 120) and a reduction of Pour Point. Both fractions require further reduction of Pour Point. It was concluded that the residue of a fuel hydrocracking unit is suitable feedstock for the production of high viscosity index base lubricants.

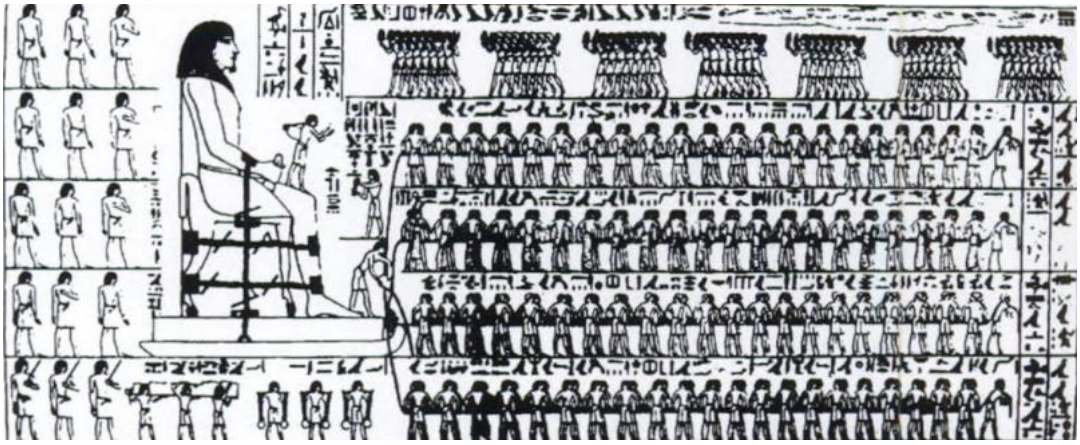
Keywords : Hydrocracker residue;base oils

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΛΙΠΑΝΣΗ

1.1Η ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΗΣ

Πριν καν ξεκινήσει η καταγραφή της ιστορίας ο πρωτόγονος άνθρωπος παρατήρησε τις επιπτώσεις της τριβής στη ζωή του και προσπάθησε να τις εξαλείψει. Παρατήρησε πως η μεταφορά ενός κορμού είναι πιο εύκολη όταν αυτός έχει απογυμνωθεί από το εξωτερικό ξύλωμά του με αποτέλεσμα το νερό και το ρετσίνι που εκλύονται να λιπαίνουν τον κορμό. Η μεταφορά υλικών για τις πρώτες κατασκευές της ανθρωπότητας διευκολύνθηκε με τη χρήση λάσπης και η κύλιση των πρώτων τροχών, ξύλινων μηχανών και αρμάτων κατέστη ομαλότερη με τη χρήση ζωικού λίπους στα σημεία που κινούνταν με δυσκολία και θόρυβο. Απόδειξη αυτού αποτελούν αρχαία αιγυπτιακά άρματα στον κύριο άξονα των οποίων έχουν ανιχνευθεί ίχνη λίπους, καθώς και αιγυπτιακή τοιχογραφία από το 1800 π.Χ. όπου φαίνεται ένας «εργάτης» να περιχύνει λιπαντικό για τη διευκόλυνση της μεταφοράς του αγάλματος (Εικ. 1.1.1). Με το πέρασμα στην εποχή του χαλκού, η λίπανση άρχισε να επιτυγχάνεται με μίγματα ζωικών και φυτικών ελαίων μέχρι να αντικατασταθούν από το λίπος της φάλαινας το 16^{ο} αιώνα. Κατά τη Βιομηχανική Επανάσταση χρησιμοποιήθηκαν επίσης ελαιόλαδο και λίπος χοίρου. [1,2]



Εικόνα 1.1.1: Χρήση λιπαντικού για τη μεταφορά του αγάλματος – από τον τάφο του Tehuti – Hetep, El Bershed (1880 π.Χ.) [1]

Το πετρέλαιο και τα παράγωγά του, παρότι είχαν ήδη ανακαλυφθεί, άργησαν να χρησιμοποιηθούν με στόχο τη λίπανση αφού η πρώτη καταγεγραμμένη χρήση ορυκτελαίου ως λιπαντικό έγινε το 1845 στην Pennsylvania από ένα μυλωνά. Από το 1859 και μετά τα ορυκτέλαια άρχισαν να αντικαθιστούν εναλλακτικές λιπαντικές ουσίες στη βιομηχανία. Με την αύξηση της πολυπλοκότητας των μηχανών, της

δυναμικότητας της βιομηχανίας, των τριβών και της φθοράς των μηχανών τα λιπαντικά άρχισαν να υφίστανται περισσότερη επεξεργασία, να εξειδικεύονται και να ενισχύονται με πρόσθετα. [2]

Φαίνεται λοιπόν πως η ανθρωπότητα στράφηκε ενστικτωδώς στη λίπανση κινούμενων επιφανειών και την ελάττωση των τριβών μεταξύ τους, χωρίς όμως να αντιλαμβάνεται τις αρχές λειτουργίας της. Η πρώτη καταγεγραμμένη μελέτη τριβολογίας αποδίδεται στον Leonardo da Vinci, ο οποίος πριν καν διατυπωθεί η έννοια της δύναμης, εκτίμησε την αντίσταση στην κίνηση μεταξύ δύο επιφανειών δένοντας τη μία με σχοινί το οποίο περνούσε από τροχαλία και στου οποίου την άκρη έδενε βαρίδια, συσχετίζοντας έτσι την τριβή μεταξύ τους με το βάρος που χρειαζόταν να προσθέσει στο σχοινί για να κινηθεί η δεμένη επιφάνεια. [1]

Περίπου 3 αιώνες μετά τον da Vinci ο Rennie, στηριζόμενος στο νόμο του Newton και τις δουλειές των Amontons, Coulomb παρατήρησε ότι η μείωση της δύναμης της τριβής μεταξύ δύο επιφανειών μέσω της χρήσης λιπαντικού επηρεάζεται από τις ιδιότητες του λιπαντικού παρά από τη φύση των επιφανειών. Η μελέτη της τριβολογίας συνεχίστηκε από τους Morin, Hirn και Thurston ενώ ο Petroff το 1883 παρουσίασε την υπεροχή των ρωσικών ορυκτελαίων ως λιπαντικά έναντι των ζωικών και φυτικών ελαίων που χρησιμοποιούνταν ως τότε, διατυπώνοντας παράλληλα τη σημασία της επιλογής κατάλληλου εύρους ιξώδους για την εκάστοτε χρήση ανακαλύπτοντας τη συσχέτιση μεταξύ τριβής και ιξώδους. Περεταίρω πειράματα διεξήγαγε ο Tower δοκιμάζοντας διαφορετικούς τρόπους εφαρμογής διαφορετικών λιπαντικών σε εύρος συνθηκών λειτουργίας και καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι είναι απαραίτητη η εφαρμογή μεγάλης ποσότητας λιπαντικού ακόμα και σε σημεία που δεν υφίστανται υψηλές τάσεις.[3]

1.2 Ο ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ

Κατά τη σχετική κίνηση επιφανειών που βρίσκονται σε επαφή αναπτύσσεται μία δύναμη η οποία αντιστέκεται στην κίνησή τους. Πρόκειται για τη δύναμη της τριβής, η οποία επιφέρει απώλεια ενέργειας με τη μορφή θερμότητας και καταπόνηση των επιφανειών που βρίσκονται σε επαφή. Η λίπανση έχει ως στόχο την ελάττωση των απωλειών και της φθοράς, τη διευκόλυνση της κίνησης και την πιο αποτελεσματική παραγωγή έργου. [4,5]

Ο λόγος για την ανάπτυξη τριβής μεταξύ δυο επιφανειών μπορεί να είναι η δημιουργία ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων μεταξύ αντίθετα φορτισμένων ατόμων των δύο σωμάτων ή οι μικροσκοπικές κορυφές και κοιλάδες στο υλικό της επιφάνειας. Εκτίμηση της «ποιότητας» μίας επιφάνειας επιτυγχάνεται με τα μεγέθη της κυμάτωσης ή της τραχύτητας, δηλαδή το μέσο όρο των αποστάσεων από μία νοητή ευθεία αναφοράς τέτοια ώστε όλος ο όγκος του υλικού πάνω από την ευθεία να ισούται με τον όγκο κάτω από αυτήν. Μπορεί να εκτιμηθεί επίσης η μέγιστη απόσταση από την ψηλότερη κορυφή ως τη χαμηλότερη κοιλάδα και η μέση τιμή των δέκα μεγαλύτερων αποκλίσεων από τη γραμμή αναφοράς. [4,5]

Κατά την αρχική επαφή δυο επιφανειών, η πραγματική επιφάνεια επαφής είναι πολύ μικρότερη από το συνολικό εμβαδόν των δύο επιφανειών, αφού αποτελείται από την επαφή των κορυφών του ενός υλικού με του άλλου. Αποτέλεσμα αυτού είναι, με την επιβολή τάσεων στις μικρές αυτές επιφάνειες, να αναπτύσσονται πολύ μεγάλα φορτία αρκετά ώστε να προκαλέσουν παραμόρφωσή τους ή ακόμα και κάποιες συγκολλήσεις μεταξύ των δύο επιφανειών. Για να επιτευχθεί κίνηση μεταξύ των επιφανειών απαιτείται δύναμη τέτοια ώστε να υπερβεί αυτή της τριβής δηλαδή την πρόσφυση μεταξύ αυτών των κορυφών και τη σύμπλεξη μεταξύ κοιλάδων και κορυφών. Είναι προφανές ότι κάτι τέτοιο καταναλώνει αρκετή ενέργεια καθώς και προκαλεί σημαντικές φθορές στις κινούμενες επιφάνειες. [4,5]

Η δύναμη της τριβής δίνεται από το γινόμενο της κάθετης δύναμης μεταξύ των δύο επιφανειών και ενός συντελεστή τριβής,

$$F_T = \mu N$$

όπου, F_T : η δύναμη της τριβής
μ : ο συντελεστής της τρίβης
N : η κάθετη δύναμη μεταξύ των επιφανειών

Πριν την έναρξη της κίνησης, η τριβή αναφέρεται ως στατική τριβή και ο συντελεστής ως συντελεστής στατικής τριβής και δίνεται από το λόγο της απαιτούμενης δύναμης για να ξεκινήσει η κίνηση προς την κανονική κάθετη δύναμη μεταξύ των επιφανειών. Αφού η κίνηση ξεκινήσει, για να διατηρηθεί η ολίσθηση σε μία σταθερή ταχύτητα απαιτείται λιγότερη δύναμη και η τριβή πλέον αναφέρεται ως

κινηματική τριβή ολίσθησης. Στην περίπτωση κύλισης κυρτής επιφάνειας σε επίπεδη η τριβή αναφέρεται ως τριβή κύλισης, η οποία δε διακρίνεται σε στατική και κινηματική και είναι μικρότερη από την τριβή ολίσθησης [5]

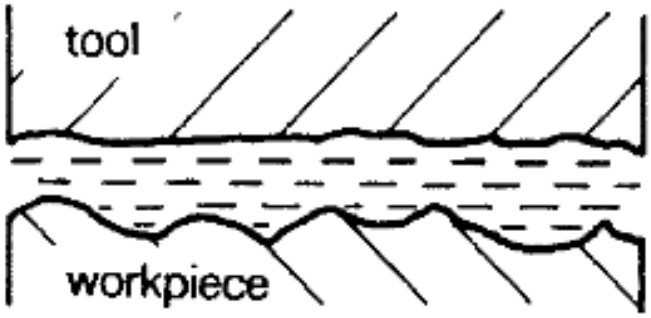
Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η επιβολή κίνησης μεταξύ δύο επιφανειών προκαλεί φθορές σε αυτές. Οι κυριότερες μορφές φθοράς κατά την ολίσθηση διακρίνονται σε φθορά λόγω πρόσφυσης, λειαντική φθορά, φθορά επιφανειακής κόπωσης και οξειδωτική φθορά. Η φθορά πρόσφυσης οφείλεται στις τοπικές συγκολλήσεις μεταξύ των σημείων επαφής των δύο επιφανειών. Κατά την επιβολή της κίνησης, η αποκόλληση αυτών των σημείων έχει αποτέλεσμα τη θραύση και τη μεταφορά τμημάτων του υλικού. Στη μεταφορά τέτοιων θραυσμάτων μεταξύ των επιφανειών και στις σκληρές ατέλειες του υλικού οφείλεται η λειαντική φθορά, η οποία είναι η αφαίρεση υλικού από την επιφάνεια με το «όργωμα» αυτής από μία σκληρότερη ή με τη δράση των σκληρών παγιδευμένων θραυσμάτων που αναφέρθηκαν. Η φθορά επιφανειακής κόπωσης προκαλείται από συγκεντρωμένη εφαρμογή τάσης μεγαλύτερης της αντοχής κόπωσης του υλικού σε συνδυασμό με ολίσθηση ή κύλιση, κυρίως σε περιπτώσεις γραναζιών, ρουλεμάν και λοιπών εξαρτημάτων και έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ρηγμάτων και την απόσπαση υλικού. [4,5]

Για να αντιμετωπιστούν αυτές οι φθορές καθώς και να ελαττωθούν οι ενεργειακές απώλειες επιβάλλεται η λίπανση όλων των κινούμενων εξαρτημάτων και επιφανειών. Στις εφαρμογές πλήρους υγρής λίπανσης, δηλαδή σε αυτές όπου μεταξύ των επιφανειών παρεμβάλλεται στρώμα λιπαντικού πάχους μεγαλύτερου από το ύψος των προεξοχών, οι κινούμενες επιφάνειες διαχωρίζονται πλήρως και πλέον η τριβή που παρατηρείται οφείλεται στην εσωτερική τριβή του λιπαντικού, ενώ εξαλείφεται η φθορά πρόσφυσης. Μέτρο της εσωτερικής τριβής ενός υγρού αποτελεί το ιξώδες αυτού, δηλαδή (σύμφωνα με τον Newton) ο λόγος της διατμητικής τάσης προς το ρυθμό παραμόρφωσης. Η τάση που επιβάλλεται στο ρευστό μεταξύ δύο πλακών εκ των οποίων η μία βρίσκεται σε κίνηση δίνεται από το λόγο της δύναμης που διατηρεί την πλάκα σε κίνηση προς την επιφάνειά της και είναι ανάλογη με τη βαθμίδα της ταχύτητας του ρευστού με συντελεστή αναλογίας το δυναμικό ιξώδες αυτού. Φαίνεται επομένως ότι, όπως θα αναπτυχθεί και παρακάτω, το ιξώδες αποτελεί μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες ενός λιπαντικού. [5,6,7]

1.2.1 ΥΔΡΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Κύριος τύπος πλήρους υγρής λίπανσης είναι η υδροδυναμική λίπανση. Η εφαρμογή της στηρίζεται στο σχηματισμό ενός παχέως σφηνοειδούς στρώματος λιπαντικού μεταξύ των επιφανειών, το οποίο σχηματίζεται και μορφοποιείται μέσω της κίνησης τους και θα είναι αρκετό για να διατηρήσει τις επιφάνειες πλήρως διαχωρισμένες. Η λειτουργία του συγκεκριμένου τύπου λίπανσης, ξεκινά με τις επιφάνειες σε επαφή όσο βρίσκονται σε ακινησία. Με την έναρξη της κίνησης το

λιπαντικό εισέρχεται στο χώρο κίνησης του έκκεντρου και καθώς συμπιέζεται από το κινούμενο εξάρτημα (κάποια άτρακτος ή άξονας αφού συνήθως εφαρμόζεται σε έδρανα) σχηματίζει μία σφήνα από λιπαντικό, η εσωτερική πίεση της οποίας εμποδίζει τις δύο επιφάνειες να πλησιάσουν. Όσο συνεχίζεται η κίνηση το πάχος του στρώματος που σχηματίζεται είναι αρκετό ώστε να μην υπάρχει ποτέ επαφή μεταξύ των δύο επιφανειών με αποτέλεσμα να παρατηρούνται πολύ μικροί συντελεστές τριβής της τάξεως του 0.001 ως 0.03. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.2.1 το πάχος του λαδιού είναι μεγαλύτερο από το ύψος των κορυφών. [6,7,8]



Εικόνα 1.2.1 : Σχηματική απεικόνιση πλήρους υγρής λίπανσης [8]

1.2.2 ΥΔΡΟΣΤΑΤΙΚΗ

Οι περιπτώσεις στις οποίες το παχύ στρώμα λιπαντικού της πλήρους λίπανσης σχηματίζεται με συνεχή τροφοδοσία λιπαντικού στα σημεία φόρτισης, αποτελούν εφαρμογές υδροστατικής λίπανσης. Οι δύο επιφάνειες δεν έρχονται καθόλου σε επαφή, και το λιπαντικό τροφοδοτείται στο σύστημα ύπο πίεση. Η υδροστατική λίπανση εφαρμόζεται σε έδρανα αλλά και για την εκκίνηση της λειτουργίας βαριών συστημάτων που πρόκειται να λειτουργήσουν με υδροδυναμική λίπανση αφού τεθούν σε κίνηση. [5,6]

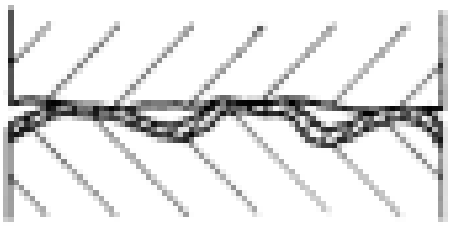
1.2.3. ΕΛΑΣΤΟΫΡΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Κατά τη λίπανση εξαρτημάτων όπως γρανάζια, ρουλεμάν και έκκεντρα, η επαφή μεταξύ των επιφανειών είναι συγκεντρωμένη σε μικρές περιοχές επαφής με αποτέλεσμα την ανάπτυξη πολύ μεγάλων φορτίων. Στις περιπτώσεις αυτές το ιξώδες του λιπαντικού αυξάνεται τόσο ώστε να επιφέρει ελαστική παραμόρφωση στις λιπαινόμενες επιφάνειες και ο συγκεκριμένος τύπος λίπανσης αναφέρεται ως ελαστοϋδροδυναμική λίπανση. Το λιπαντικό οδηγείται στο σημείο επαφής και κρατάει τις δύο επιφάνειες διαχωρισμένες δρώντας σα στερεό. Κατά τη διάρκεια της επαφής το λιπαντικό συμπεριφέρεται σαν ελαστικό στερεό με αποτέλεσμα να μην μπορεί να κινηθεί παρά μόνο προς την κατεύθυνση της κύλισης. Αυτό έχει ως

αποτέλεσμα να παραμένει λιπαντικό μεταξύ των δύο επιφανειών στα στοιχειώδη σημεία επαφής και να λιπαίνεται το εξάρτημα. [5]

1.2.4 ΟΡΙΑΚΗ

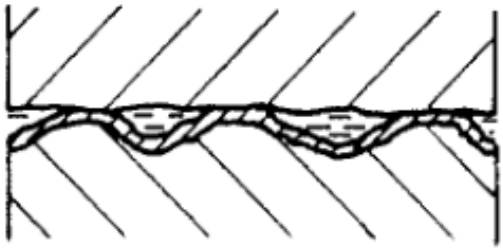
Όταν το πάχος του λιπαντικού είναι της τάξης μονομοριακού στρώματος, πρόκειται για οριακή λίπανση. Σε αυτήν την περίπτωση υπάρχει επαφή μεταξύ των λιπαινόμενων επιφανειών. Τα λιπαντικά που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές οριακής λίπανσης περιέχουν πρόσθετα τα οποία προσφύονται στις επιφάνειες όπως σάπωνες, λιπαρά οξέα όταν οι θερμοκρασία δεν προβλέπεται να ξεπεράσει το σημείο τήξης των μορίων αυτών ενώ για υψηλότερες θερμοκρασίες προστίθενται ουσίες που περιέχουν φώσφορο θείο ή χλώριο τα οποία θα σχηματίσουν ενώσεις με τις επιφάνειες με μορφή υμενίων προστατεύοντάς τες. Οι συντελεστές τριβής σε αυτές τις περιπτώσεις είναι της τάξης του 0,05 ως 0,15, [5, 7]



Εικόνα 1.2.2 : Σχηματική απεικόνιση οριακής λίπανσης [8]

1.2.5 ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ

Σε αυτή την περίπτωση δεν υπάρχει πλήρης διαχωρισμό των δύο επιφανειών αλλά λεπτή μεμβράνη λιπαντικού η οποία επιτρέπει την περιοδική επαφή τους.[7]



Εικόνα 1.2.3 : Σχηματική απεικόνιση ενδιάμεσης λίπανσης [8]

Εκτός από τον έλεγχο της φθοράς κατά τη σχετική κίνηση δύο επιφανειών, η λίπανση ενός εξαρτήματος σε κάποια μηχανή επιτελεί επιπλέον σκοπούς. Η επαρκής λίπανση μιας μηχανής ελαττώνει το θόρυβο που προκαλεί κατά τη λειτουργία της, εμποδίζει την ανεξέλεγκτη άνοδο της θερμοκρασίας που θα παρατηρούνταν εάν το λιπαντικό δε μείωνε την τριβή μεταξύ των επιφανειών και μειώνει τις απώλειες

ενέργειας προς θερμότητα λόγω των τριβών. Η μείωση των απωλειών καθιστά τις μηχανές ποιο αποτελεσματικές καθώς καταναλώνουν λιγότερο καύσιμο για τη λειτουργία τους και υπολογίζεται ότι με κατάλληλη λίπανση μπορεί να εξοικονομηθεί το 4,5% της απαιτούμενης ενέργειας, κάτι το οποίο για τα ελληνικά δεδομένα μεταφράζεται σε 720000 τόνους ισοδυνάμου πετρελαίου. Με την προσθήκη κατάλληλων απορρυπαντικών ουσιών, το λιπαντικό μπορεί να αυξήσει το χρόνο ζωής μίας μηχανής διασκορπίζοντας την ιλύ που μπορεί να συσσωρεύεται σε αυτήν κατά τη λειτουργία της καθώς και αναστέλλοντας την οξείδωση των υλικών της. Αναλύσεις του χρησιμοποιούμενου λιπαντικού κατά τη λειτουργία μίας μηχανής και ταυτοποίηση των ουσιών που περιέχει μπορεί να αποτελέσει μία μορφή παρακολούθησης της λειτουργίας της και διάγνωσης της γήρανσης και των φθορών της. Με αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται η απενεργοποίηση της μηχανής για τη διάγνωση της υγείας της και αντιθέτως λαμβάνεται δείγμα από το λιπαντικό και αυτό εξετάζεται στο εργαστήριο ή εγκαθίστανται ανιχνευτές εντός της μηχανής οι οποίοι εξετάζουν το κυκλοφορούν λιπαντικό τη στιγμή της λειτουργίας του. Η ύπαρξη μικρών θραυσμάτων στο λιπαντικό και η μελέτη της ποσότητας και του μεγέθους τους είναι ζωτική για την πρόβλεψη βλαβών. Επίσης αλλαγές στο ιξώδες του λιπαντικού αποτελούν ένδειξη μόλυνσης αυτού από διαρροή καυσίμου, οξειδώσεις του λιπαντικού ή καταστροφή των πρόσθετων ουσιών του. Η ανίχνευση υγρασίας στο λιπαντικό υποδεικνύει την πιθανή διαρροή ψυκτικού ενώ η παρακολούθηση της οξύτητας και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του λιπαντικού ενημερώνουν για την κατάσταση και του λιπαντικού και της μηχανής. [7,9]

Συνοπτικά, φαίνεται ότι η χρήση ενός λιπαντικού επικεντρώνεται στα εξής σημεία

- Ελαχιστοποίηση της ξηρής τριβής μεταξύ κινούμενων εξαρτημάτων
- Παρεμβολή του ελαίου ανάμεσα στα κινούμενα εξαρτήματα και αποφυγή της φθοράς τους
- Ελάττωση των απωλειών με τη μορφή θερμικής ενέργειας
- Ελάττωση του θορύβου κατά τη λειτουργία μιας μηχανής
- Ελάττωση του ρυθμού οξείδωσης των λιπαινόμενων τμημάτων
- Ψύξη των λιπαινόμενων επιφανειών
- Διάγνωση πιθανών αστοχιών λειτουργίας της μηχανής και πρόληψη μελλοντικών βλαβών
- Καθαρισμός και διασκορπισμός αποθέσεων

Φαίνεται από τα παραπάνω ότι είναι αδιανόητη η λειτουργία οποιασδήποτε μηχανής χωρίς κατάλληλη λίπανση των κινούμενων εξαρτημάτων της. Παράλληλα υποδεικνύεται η σημασία της ποιότητας και των ιδιοτήτων του λιπαντικού αλλά και η επιλογή κατάλληλου τρόπου λίπανσης για την κάθε εφαρμογή.

1.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η λειτουργία οποιασδήποτε μηχανής χωρίς επαρκή και κατάλληλη λίπανση είναι αδιανόητη, αφού η λίπανση είναι απαραίτητη για την ασφαλή, αποτελεσματική λειτουργία της αλλά και την αύξηση του χρόνου ζωής της. Πέραν όμως της κατάλληλης χρήσης ενός λιπαντικού, είναι απαραίτητο αυτό να έχει τις κατάλληλες ιδιότητες για την κάθε εφαρμογή. Η αύξηση της δυναμικότητας της βιομηχανίας, τα αυξημένα φορτία που δέχονται οι μηχανές, οι ακραίες συνθήκες στις οποίες το λιπαντικό θα πρέπει να παραμείνει λειτουργικό αλλά και η επιτέλεση λειτουργιών πέραν της λίπανσης καθιστά απαραίτητη την κατηγοριοποίηση των λιπαντικών, την «εξειδίκευσή» τους και την πρόβλεψη της συμπεριφοράς τους στο εύρος συνθηκών λειτουργίας της διεργασίας στην οποία θα εφαρμοστούν. Έτσι υπάρχει μία σειρά φυσικοχημικών χαρακτηριστικών που προσδιορίζονται για κάθε λιπαντική ουσία με σκοπό την κατάταξή τους σε ομάδες και τον προσδιορισμό της καταλληλότητας και της ποιότητάς τους.

Καταρχήν οι απαραίτητες ιδιότητες ενός λιπαντικού είναι η λιπαντική του ικανότητα, η ψυκτική του ικανότητα, η σταθερότητά του, η παθητικότητά του και λοιπές μονωτικές και καθαριστικές ιδιότητες. [7]

Η λιπαντική ικανότητα ενός λιπαντικού αναφέρεται στην ικανότητά του να ελαχιστοποιεί τις τριβές μεταξύ των λιπαινόμενων επιφανειών και να τις προστατεύει από τη φθορά και τις απώλειες με τη μορφή θερμότητας. Στηρίζεται στο σχηματισμό μεμβράνης κατάλληλου πάχους και κατάλληλης εσωτερικής πίεσης ώστε να ανταποκρίνεται στις συνθήκες λειτουργίας κάθε εφαρμογής. [7]

Πέραν της λίπανσης, εκτιμάται και η ψυκτική ικανότητα ενός λιπαντικού. Στηρίζεται στην ικανότητα του λιπαντικού να απάγει θερμότητα από τις λιπαινόμενες επιφάνειες, διατηρώντας της θερμοκρασία της μηχανής σε επιθυμητό επίπεδο. Σχετίζεται με θερμική αγωγιμότητα και τη θερμοχωρητικότητα του λιπαντικού.

Η σταθερότητα του λιπαντικού είναι απαραίτητη για τη χρήση του. Ένα λιπαντικό θα πρέπει να παραμένει λειτουργικό σε όλο το εύρος των συνθηκών λειτουργίας της κάθε εφαρμογής. Θα πρέπει οι λειτουργικές του ιδιότητες να επηρεάζονται όσο το δυνατόν λιγότερο από τις μεταβολές της θερμοκρασίας και της πίεσης για το εύρος στο οποίο εφαρμόζεται έτσι ώστε μα μην αλλοιώνεται η λιπαντική του ικανότητα κατά τα λειτουργία του λιπαινόμενου εξαρτήματος.

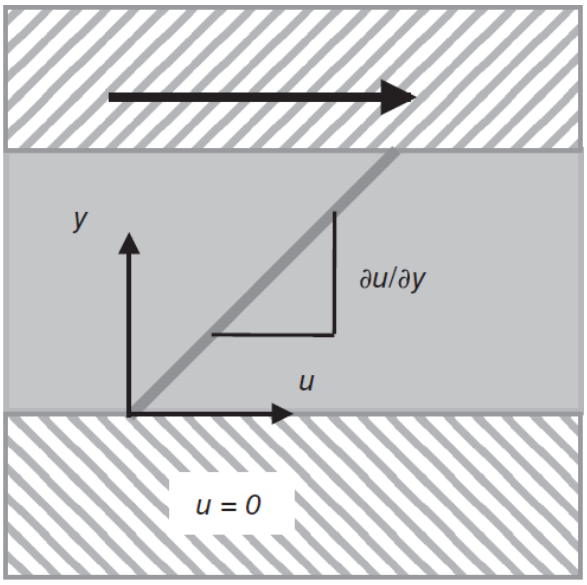
Απαραίτητο είναι επίσης το λιπαντικό να μην αντιδρά με τα υλικά με τα οποία έρχεται σε επαφή, να μη διαβρώνει τις λιπαινόμενες επιφάνειες αλλά αντίθετα να τις προστατεύει από τη διάβρωση. Τα λιπαντικά είναι απαραίτητο να είναι αδρανή στις θερμοκρασίες στις οποίες εφαρμόζονται.

Επιπρόσθετες ιδιότητες ενός λιπαντικού, όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, αποτελούν οι απορρυπαντικές του ικανότητες, ο διασκορπισμός της ιλύος που μπορεί να σχηματιστεί κατά τη διάρκεια της μηχανής, η απομάκρυνση θραυσμάτων και άλλων συσσωρεύσεων από πιθανή διαρροή καυσίμου, γαλακτωματοποιητικές και απογαλακτωματοποιητικές ιδιότητες. [7]

Πιο συγκεκριμένα αναφέρονται παρακάτω οι λειτουργικές ιδιότητες που προσδιορίζονται στα λιπαντικά έτσι ώστε αυτά να κατηγοριοποιηθούν και να μπορεί να επιλεγεί το κατάλληλο λιπαντικό για κάθε εφαρμογή.

1.3.1 ΙΞΩΔΕΣ

Το ιξώδες αποτελεί μία από τις σημαντικότερες λειτουργικές ιδιότητες ενός λιπαντικού. Το ιξώδες είναι εντατική ιδιότητα ενός ρευστού και αποτελεί μέτρο της αντίστασής του στη ροή. Εξαρτάται από τη συνεκτικότητα μεταξύ των μορίων του ρευστού και είναι μέτρο της εσωτερικής τριβής του. Σύμφωνα με το Νεύτωνα το δυναμικό ιξώδες είναι ο λόγος της διατμητικής τάσης που δέχεται το ρευστό προς το ρυθμό παραμόρφωσής του. ρευστά για οποία ο λόγος αυτός παραμένει σταθερός καλούνται Νευτώνεια. Το δυναμικό ιξώδες μετράται σε centipoises ή Pa·s [1P = 0.1 Pa s][4,7]



Εικόνα 1.3.1 : Σχηματική απεικόνιση της διατμητικής τάσης που δέχεται ένα λιπαντικό (η μεσαία περιοχή) από την κινούμενη επιφάνεια (διαγραμμισμένη περιοχή) και της παραμόρφωσής του [10]

Όσο μεγαλύτερο το ιξώδες ενός λιπαντικού τόσο πιο παχύρευστο είναι αυτό και τόσο πιο παχύ το στρώμα του λιπαντικού στη λιπαινόμενη επιφάνεια. [7]

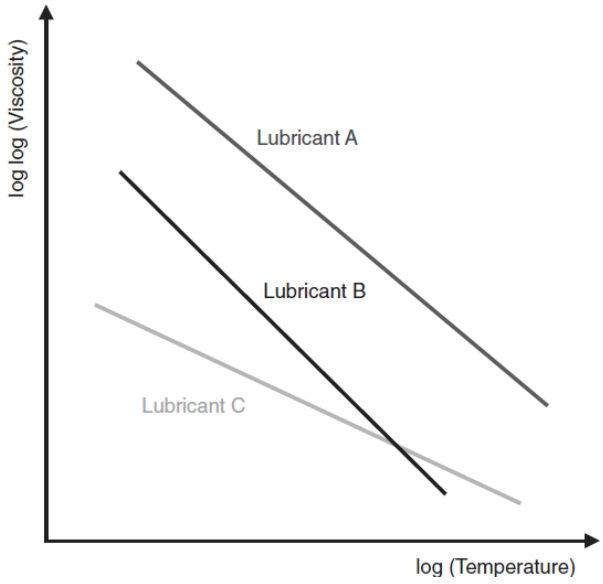
Το ιξώδες επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, αυξάνεται με ελάττωσή της και μειώνεται με αύξησή της. Η σχέση του με την πίεση είναι πιο πολύπλοκή, όμως κατά κύριο λόγο στα λιπαντικά το ιξώδες αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης. [4]

Τα λιπαντικά κατατάσσονται στα διάφορα συστήματα τυποποίησης (SAE, ISO) με βάση τα ιξώδες τους. όμως για να μην υπεισέρχεται σε αυτό το μέγεθος της πυκνότητας, χρησιμοποιείται το μέγεθος του κινηματικού ιξώδους, το οποίο δίνεται από το λόγο του δυναμικού ιξώδους προς την πυκνότητα του ρευστού σε κάθε θερμοκρασία. Το κινηματικό ιξώδες μετράται σε centistokes [1 cSt = 1 mm^2/s]. [4]

Η σημασία του ιξώδους ενός λιπαντικού αναφέρθηκε και παραπάνω και είναι πολύ μεγάλη (ειδικά στην περίπτωση της πλήρους υγρής λίπανσης) καθώς η τιμή του ιξώδους του θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να μπορεί να σχηματιστεί και να διατηρηθεί στρώμα λιπαντικού αρκετά παχύ και με αρκετή εσωτερική πίεση που να μπορεί να κρατά σε απόσταση τις λιπαινόμενες επιφάνειες χωρίς όμως να είναι τόσο μεγάλο που θα προκαλεί μεγάλες απώλειες ενέργειας λόγω τριβής. Πρότυπες μέθοδοι προσδιορισμού του είναι οι ASTM D445, IP71, EN ISO 3104, DIN 5150. (Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εφαρμόστηκε η μέθοδος ASTM D445 για τον προσδιορισμό του ιξώδους.) [4,5,7]

1.3.2 ΔΕΙΚΤΗΣ ΙΞΩΔΟΥΣ

Αναφέρθηκε προηγουμένως η σημασία της σταθερότητας των ιδιοτήτων του λιπαντικού στις διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Ο δείκτης ιξώδους αποτελεί μέτρο της μεταβολής του ιξώδους ενός λιπαντικού σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Όσο υψηλότερος ο δείκτης ιξώδους ενός λιπαντικού τόσο λιγότερο επηρεάζεται το ιξώδες του λιπαντικού με τις μεταβολές της θερμοκρασίας.[4]



Εικόνα 1.3.2 : Διαγραμματική απεικόνιση της μεταβολής του κινηματικού ιξώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας τριών λιπαντικών με διαφορετικούς Δ.Ι. [10]

Ο προσδιορισμός του δείκτη ιξώδους γίνεται μέσω του προσδιορισμού του κινηματικού ιξώδους στους 40° C και στους 100° C. Τα εμπορικά λιπαντικά έχουν δείκτες ιξώδους από 85 εώς 150, ενώ τα βασικά έλαια από 75 εώς 95. Για εφαρμογές όπως στους κινητήρες εσωτερικής καύσης, στα κιβώτια μετάδοσης και ειδικά υδραυλικά όπου λειτουργούν σε μεγάλο έυρος θερμοκρασιών απαιτούνται λιπαντικά πολλαπλής ρευστότητας με δείκτες ιξώδους 120 – 135. [4,7]

Η επίτευξη τόσο μεγάλου δείκτη ιξώδους γίνεται κυρίως με τη χρήση προσθέτων που τον αυξάνουν όπως πολυμερή, εστέρες του μεθακρυλικού οξέος και πολυισοβουτυλένια. [7]

1.3.3 ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ

Η πυκνότητα είναι η έκφραση της μάζας ενός υλικού ανά μονάδα όγκου σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Στα λιπαντικά προσδιορίζεται συνήθως σε μία πρότυπη θερμοκρασία αναφοράς 15° C με τη βοήθεια πυκνομέτρου. Η πρότυπη μέθοδος που ακολουθείται είναι η ASTM D- 1298. [7]

Έχει διαπιστωθεί ότι τα μονοκυκλικά αρωματικά μόρια έχουν χαμηλότερες πυκνότητες από τα δικυκλικά ναφθένια

1.3.4 ΣΗΜΕΙΟ ΡΟΗΣ

Το σημείο ροής ανήκει στις ιδιότητες που σχετίζονται με το εύρος της θερμοκρασίας στο οποίο το λιπαντικό παραμένει λειτουργικό. Ως σημείο ροής ορίζεται η ελάχιστη θερμοκρασία στην οποία το λιπαντικό παραμένει ρευστό. Κάτω από τη θερμοκρασία αυτή η κρυστάλλωση των παραφινών εμποδίζει τη ροή του λιπαντικού.[7,10]

Το σημείο ροής αποτελεί ένδειξη της χαμηλότερης θερμοκρασίας στην οποία το λιπαντικό παραμένει αντλήσιμο. Πλησιάζοντας το σημείο ροής αυξάνεται ο κίνδυνος το λιπαντικό να μην μπορεί να φτάσει το σημείο εφαρμογής του και να προκληθεί βλάβη. [10]

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής ο προσδιορισμός του έγινε σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D-97 η οποία θα αναλυθεί εκτενέστερα παρακάτω.

Το σημείο ροής ενός βασικού ελαίου ελαττώνεται με διαδικασίες αποπαραφίνωσης και με την προσθήκη μεθακρυλικών συμπολυμερών τα οποία αλλοιώνουν το κρυσταλλικό πλέγμα των παραφινών με αποτέλεσμα αυτό να μην παγιδεύει μέσα το το υπόλοιπο έλαιο ή ναφθαλίνες και φαινόλες που εμποδίζουν τη

συγκόλληση των κρυσταλλιτών μεταξύ τους με αποτέλεσμα οι σχηματιζόμενοι κρύσταλλοι να είναι τόσο μικροί ώστε να μην εμποδίζουν τη ροή. [7]

1.3.5. ΠΤΗΤΙΚΟΤΗΤΑ

Η τάση του λιπαντικού να εξατμιστεί σε κάποια θερμοκρασία εξαρτάται από την τάση ατμών του στη θερμοκρασία αυτή. Υψηλή τάση ατμών σημαίνει ότι το λιπαντικό εξατμίζεται εύκολα με αποτέλεσμα σε εφαρμογές με υψηλές θερμοκρασίες να μειώνεται η ποσότητά του, κάτι το οποίο καθιστά απαραίτητη τη χρήση επαρκούς ποσότητας λιπαντικού ώστε να διατηρείται το απαραίτητο στρώμα ελαίου σε κάθε θερμοκρασία. Η εκτίμηση της πτητικότητας του λιπαντικού είναι σημαντική και για περιπτώσεις με πολύ υψηλές θερμοκρασίες όπου υπάρχει ο κίνδυνος ανάφλεξης. [10]

Ο προσδιορισμός της γίνεται με θέρμανση του δείγματος στους 250° για 60 λεπτά και ζύγιση του πριν και μετά τη θέρμανση. Η απώλεια μάζας είναι ενδεικτική της πτητικότητάς του. [10]

1.3.6 ΣΗΜΕΙΟ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ/ΚΑΥΣΗΣ

Το σημείο ανάφλεξης είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία οι ατμοί του λιπαντικού (οι οποίοι αναφέρθηκαν παραπάνω) σχηματίζουν αναφλέξιμο μείγμα με τον αέρα, όταν αυτό θερμαίνεται κάτω από πρότυπες συνθήκες . Ο προσδιορισμός του σημείου ανάφλεξης του λιπαντικού είναι θέμα ασφαλείας, έτσι ώστε να αποφευχθεί ανάφλεξη του λιπαντικού κατά τη χρήση ή την αποθήκευση και τη μεταφορά του, αλλά και ένδειξη επιμόλυνσης του με ελαφρύτερα κλάσματα (στην περίπτωση που αυτό βρεθεί χαμηλότερο από το αναμενόμενο – συνήθως περίπου $>200^{o}$ C). [7,10]

Γενικά μεγαλύτερο ιξώδες σχετίζεται με λιγότερη πτητικότητα και υψηλότερο σημείο ανάφλεξης. [7,10]

Ο προσδιορισμός του γίνεται με τις πρότυπες μεθόδους ASTM D-93 ή ASTM D-92.[7]

Στο σημείο ανάφλεξης η θερμοκρασία δεν είναι αρκετή ώστε οι ατμοί να διατηρήσουν φλόγα. Το σημείο στο οποίο μπορεί να διατηρηθεί φλόγα για τουλάχιστον 5 s αποτελεί το σημείο καύσης και είναι συνήθως 5 – 20° C πάνω από τη θερμοκρασία ανάφλεξης. [7]

Προφανώς είναι απαραίτητο το λιπαντικό που επιλέγεται για κάθε διεργασία να έχει σημείο ανάφλεξης επαρκώς ανώτερο του εύρους θερμοκρασιών της κάθε εφαρμογής. [10]

1.3.7 ΑΦΡΙΣΜΟΣ

Αφρισμός προκαλείται όταν παγιδεύεται αέρας στο λιπαντικό. Έντονος αφρισμός μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα το πλημμύρισμα της διεργασίας και τη μείωση της ποσότητας διαθέσιμου λιπαντικού, αφού στη θέση του λιπαντικού κυκλοφορεί αέρας. [10]

Ο προσδιορισμός της τάσης ενός λιπαντικού για αφρισμό γίνεται με την πρότυπη μέθοδο ASTM D – 892 , κατά την οποία διασκορπίζεται αέρας σε συγκεκριμένη ποσότητα λιπαντικού και μετράται η αλλαγή του όγκου του. [7]

Η ρύθμιση του αφρισμού ενός λιπαντικού γίνεται με αντιαφριστικά πρόσθετα όπως σιλικόνες που προκαλούν τη «συσσωμάτωση » των φυσαλίδων με αποτέλεσμα αυτές να ανεβαίνουν στην επιφάνεια και να απομακρύνονται από τα λάδι. [7]

1.3.8 ΟΞΥΤΗΤΑ (TAN)

Η οξύτητα ενός λιπαντικού αποτελεί ένδειξη της ποιότητας και διάγνωση της γήρανσής του. Αχρησιμοποίητα λιπαντικά μπορεί να εμφανίζουν όξινο χαρακτήρα λόγω της περιεκτικότητάς τους σε οργανικά ή ανόργανα οξέα, εστέρες ή όξινα βελτιωτικά πρόσθετα. Ωστόσο ο ολικός αριθμός οξύτητας του λιπαντικού αυξάνεται κατά τη χρήση του καθώς αυτό οξειδώνεται παράγοντας ουσίες με όξινο χαρακτήρα. Έτσι ο TAN αποτελεί ένδειξης του εναπομείναντα χρόνου ζωής ενός λιπαντικού. [10]

Ο προσδιορισμός του TAN γίνεται μετρώντας την ποσότητα καυστικού καλίου (KOH) σε mg που απαιτείται για την εξουδετέρωσή 1 g λιπαντικού. Προσδιορίζεται με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση με τη μέθοδο ASTM D-3339. [7]

1.3.9 ΑΛΚΑΛΙΚΟΤΗΤΑ (TBN)

Η αλκαλικότητα ενός αχρησιμοποίητου λιπαντικού αποδίδεται σε απορρυπαντικά και διασκορπιστικά πρόσθετα βασικού χαρακτήρα. Με την κατανάλωση των προσθέτων αυτών κατά τη χρήση του λιπαντικού, ο ολικός βασικός αριθμό ελαττώνεται , επομένως αποτελεί ακόμα μια ένδειξη του χρόνου ζωής του ελαίου. [10]

Προσδιορίζεται συνήθως μετρώντας την ποσότητα οξέος που απαιτείται για την εξουδετέρωσή 1 g λιπαντικού, με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D - 4739.[7]

1.3.10 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ

Κατά τη διάρκεια της χρήσης του ένα λιπαντικό έρχεται σε επαφή με τον αέρα σε υψηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα την αυξημένη ταχύτητα οξείδωσής του. η οξείδωση του λιπαντικού είναι εντονότερη σε ναφθενικής βάσης έλαια λόγω της παρουσίας αρωματικών δακτυλίων, σε αντίθεση με εξευγενισμένα παραφινικά έλαια. [7,10]

Καθυστέρηση της οξείδωσης του λιπαντικού θα μπορούσε να επιτευχθεί με ελάττωση της επαφής του ελαίου με τον αέρα, με ψύξη του λιπαντικού και με απομάκρυνση των μεταλλικών θραυσμάτων. Ταυτόχρονα μπορεί να βελτιωθεί η εγγενής του οξειδωτική σταθερότητα με τη χρήση αντιοξειδωτικών προσθέτων. [10]

Η οξειδωτική σταθερότητα του λιπαντικού προσδιορίζεται με τη μέθοδο ASTM D-943, διατηρώντας το δείγμα σε θερμοκρασία 99° C και πίεση 75,5 atm σε αυτόκλειστο για 100 ώρες και μετρώντας την κατανάλωση οξυγόνου [7].

1.3.11 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΝΕΡΟΥ (ΑΠΟΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ)

Σε εφαρμογές κατά τις οποίες το λιπαντικό έρχεται σε επαφή με υγρασία είναι απαραίτητο να αποφευχθεί ο σχηματισμός γαλακτωμάτων που έχουν οξειδωτική δράση και να είναι εύκολος και αποτελεσματικός ο διαχωρισμός του νερού από το λιπαντικό. Η παραμονή της υγρασίας στο λιπαντικό και ο σχηματισμός γαλακτώματος προκαλεί οξειδώσεις, αποφράσσει τα φίλτρα και φθείρει τον εξοπλισμό. [4,10]

Η ικανότητα διαχωρισμού του νερού από το λιπαντικό προσδιορίζεται με ανάμειξη 40 ml λιπαντικού με νερό στους 54° C για 5 λεπτά. Ο χρόνος διαχωρισμού είναι η στιγμή όπου ο όγκος του εναπομείναντος γαλακτώματος είναι λιγότερος ή ίσος με 3 ml. Η πρότυπη μέθοδος για τον προσδιορισμό της απογαλακτωματοποίησης είναι ASTM D1401 [7,10]

1.3.12 ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΝΕΡΟ

Όπως αναφέρθηκε η παραμονή νερού στο λιπαντικό προκαλεί προβλήματα αφού διαβρώνει τον εξοπλισμό, συμβάλλει στην οξείδωση και μειώνει τη λιπαντική ικανότητα του ελαίου. Η ύπαρξη νερού στο λιπαντικό μπορεί να οφείλεται είτε σε κακές συνθήκες αποθήκευσής του είτε σε διαρροή νερού στη γραμμή κυκλοφορίας του λιπαντικού. [7,10]

Προσδιορίζεται με απόσταξη σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D-95 όταν η περιεκτικότητα του ελαίου σε νερού ξεπερνάει το 0.05 % ή με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D-1744.

1.3.13 ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΤΗΤΑ

Σημαντική ιδιότητα του ελαίου είναι η παθητικότητά του και η αποφυγή της διάβρωσης της λιπαινόμενης μεταλλικής επιφάνειας. Η τάση του λιπαντικού να διαβρώνει μεταλλικές επιφάνειες εκτιμάται με τη μέθοδο διάβρωσης χάλκινου ελάσματος, ASTM D-130.

1.3.14 ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ

Η τιμή εξανθρακώματος ενός καυσίμου είναι ένδειξη της τάσης του να σχηματίζει επικαθίσεις κατά την πυρόλυσή του. Στην περίπτωση των λιπαντικών η τιμή εξανθρακώματος συσχετίζεται με επικαθίσεις στο θάλαμο καύσης. Η παρουσία προσθέτων στα λιπαντικά ωστόσο αλλοιώνουν τη σημασία της μέτρησης τιμής εξανθρακώματος, καθώς ενώ μπορεί να αυξάνουν την τιμή εξανθρακώματος του ελαίου ταυτόχρονα ελαττώνουν την τάση του να σχηματίσει επικαθίσεις κατά τη χρήση του. [11]

Προσδιορίζεται με τη μέθοδο ASTM D – 189 ή ASTM D – 524, και οι δύο από τις οποίες στηρίζονται στην πυρόλυση του δείγματος και προσδιορισμό του εξανθρακώματος που παραμένει στον υποδοχέα. [7]

1.3.15 ΤΕΦΡΑ

Η τέφρα αποτελείται από τα ανόργανα συστατικά του λιπαντικού τα όποια δεν καίγονται και εκφράζεται σε περιεκτικότητα επί τοις εκατό στη συνολική μάζα του λιπαντικού. Τα ανόργανα συστατικά ενός λιπαντικού αποδίδονται σε πρόσθετα που περιέχουν μεταλλικά στοιχεία, ενώ τα βασικά έλαια έχουν ελάχιστες ποσότητες τέφρας. [7, 12]

Προσδιορίζεται με τη μέθοδο ASTM D-482 για τα βασικά έλαια και τη μέθοδο ASTM D-874 για δείγματα εμπορικών λιπαντικών με πρόσθετα στα οποία περιέχονται μεταλλικά στοιχεία. [12]

1.3.16 ΧΡΩΜΑ

Το χρώμα των λιπαντικών διαφέρει ανάλογα με την πετρελαϊκή βάση από την οποία παρήχθησαν και τα πρόσθετα τα οποία περιέχου, χωρίς να αποτελεί σημαντική ένδειξη της ποιότητας ή των ιδιοτήτων τους. [4]

Για το βασικό έλαιο το χρώμα προσδιορίζεται με τη μέθοδο ASTM 1500.[7]

Η μεταβολή του χρώματος του λιπαντικού κατά τη λειτουργία του αποτελεί ένδειξη της κατάστασής του. Σκουρότερο ή ανοιχτότερο χρώμα από το αρχικό μπορεί να αποτελεί ένδειξη οξείδωσης, επιμολύνσεων με χημικές ουσίες ή ανάμειξη με άλλο λιπαντικό. [4]

1.3.17 ΔΕΙΚΤΗΣ ΔΙΑΘΛΑΣΗΣ

Ο δείκτης διάθλασης είναι ένδειξη της ταχύτητας με την οποία περνάει το φως μέσα από το δείγμα σε σχέση με την ταχύτητα που περνάει μέσα από τον αέρα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση του λόγου παραφινικών και ναφθενικών συστατικών σε ένα λιπαντικό (και γενικά σε μίγματα υδρογονανθράκων). Υπάρχει επίσης συσχέτιση μεταξύ της αρωματικότητας και της ακορεστότητας του ελαίου και του δείκτη διάθλασής του, καθώς τα αρωματικά μόρια όπως και οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες αυξάνουν το δείκτη διάθλασης. [13]

Προσδιορίζεται με τη μέθοδο ASTM D 1218.

1.3.18 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Σημαντική είναι η εκτίμηση της θερμοχωρητικότητας και της θερμικής αγωγιμότητας ενός λιπαντικού ειδικά κατά τη σχεδίαση ενός συστήματος ψύξης λαδιού ή για την εκτίμηση της θερμοκρασίας του λιπαινόμενου σημείου. [10]

Η ειδική θερμότητα , Cp, σε μονάδες J/kg K είναι μέτρο της ενέργειας που απαιτείται για τη μεταβολή της θερμοκρασίας συγκεκριμένης ποσότητας δείγματος λιπαντικού κατά 1° C. Χαμηλή τιμή ειδικής θερμότητας ενός λιπαντικού σημαίνει πως η θερμοκρασία του μεταβάλλεται με μικρά ποσά θερμικής ενέργειας και άρα μεταβολή των ιδιοτήτων του που αποτελούν συναρτήσεις της θερμοκρασίας (π.χ. ιξώδες) [10]

Η θερμική αγωγιμότητα ενός λιπαντικού , λ , σε μονάδες W/m K εκφράζει την ικανότητα του λιπαντικού να απάγει θερμότητα από το σημείο εφαρμογής του. [10]

1.3.19 ΣΗΜΕΙΟ ΑΝΙΛΙΝΗΣ

Το σημείο ανιλίνης προσδιορίζει τη σύσταση ενός λιπαντικού σε υδρογονανθρακικά συστατικά. Είναι η ελάχιστη θερμοκρασία κατά την οποία είναι δυνατή η πλήρης ανάμιξη ανιλίνης με το λιπαντικό σε ίσους όγκους και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της αρωματικότητας των λιπαντικών και την

εκτίμηση της θερμότητας καύσης. Χαμηλό σημείο ανιλίνης υποδεικνύει υψηλή αρωματικότητα του λιπαντικού. [14]

Προσδιορίζεται με τη μέθοδο ASTM D 611-12.

1.3.20 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΙΞΩΔΟΥΣ - ΠΙΕΣΗΣ

Πολύ σημαντική ιδιότητα των λιπαντικών (ειδικά όταν πρόκειται να εφαρμοστεί ελαστοϋδροδυναμική λίπανση) είναι η εξάρτηση του ιξώδους από την πίεση, ώστε να είναι δυνατή η ακριβής εκτίμηση του πάχους του στρώματος του λιπαντικού κατά τη λειτουργία του λιπαινόμενου εξαρτήματος. Επηρεάζεται από τη φύση κάθε λιπαντικού, την πίεση, τη θερμοκρασία και τη διατμητική τάση κάθε εφαρμογής. [15]

Μεγαλύτερες τιμές του συντελεστή εξάρτησης ιξώδους – πίεσης σχετίζεται με μεγαλύτερο πάχος του λιπαντικού κατά την εφαρμογή του, ενώ αύξηση της θερμοκρασίας σχετίζεται με μείωση του συντελεστή. [16]

1.4 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ – ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

1.4.1 ΔΕΙΚΤΗΣ ΙΞΩΔΟΥΣ

Όπως αναφέρθηκε ο δείκτης ιξώδους του λιπαντικού υποδεικνύει την ευαισθησία αυτού στις μεταβολές της θερμοκρασίας. Χαμηλός δείκτης ιξώδους σημαίνει μεγάλη μεταβολή του ιξώδους του ελαίου συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Έχει διαπιστωθεί συσχέτιση μεταξύ της περιεκτικότητας του λιπαντικού σε κυκλικά μόρια και του δείκτη ιξώδους του, καθώς μεγάλες περιεκτικότητες σε κυκλικά μόρια, είτε ναφθενικά είτε αρωματικά συνοδεύονται με χαμηλές τιμές δείκτη ιξώδους Γενικά μόρια μεγάλου μεγέθους με λίγες θέσεις διακλάδωσες τείνουν να δίνουν υψηλές τιμές του δείκτη ιξώδους (τεταρτοταγείς άνθρακες ελαττώνουν το δείκτη ιξώδους). [13, 17, 18]

Έχει διαπιστωθεί επίσης συσχέτιση μεταξύ της θέσης των διακλαδώσεων και των χαρακτηριστικών του ελαίου, καθώς μόρια με διακλαδώσεις πιο κοντά στα άκρα τους έχουν βελτιωμένη ροή και ευκινησία σε χαμηλές θερμοκρασίες σε σχέση με μόρια που εμφανίζουν διακλαδώσεις κοντά στο κέντρο της αλυσίδας τους. [19]

Σε έλαια παραφινικής βάσης οι μεγαλύτερες μεταβολές του ιξώδους παρατηρούνται σε θερμοκρασίες κοντινές στο σημείο ροής τους, λόγω της στερεοποίησης των παραφινών. Αντίθετα σε έλαια ναφθενικής βάσης, η μεταβολή στο ιξώδες δε σχετίζεται με το σημείο ροής. Σε αυτά το σημείο ροής είναι που επηρεάζεται από το ιξώδες, αφού η ροή τους σταματά λόγω αύξησης ιξώδους και όχι λόγω σχηματισμού ξεχωριστής στερεής φάσης.[17]

Επίσης υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της ακορεστότητας του ελαίου και της μεταβολής στη ροή του, καθώς αύξηση της ακορεστότητας συνοδεύεται με χαμηλότερες θερμοκρασίες μεταβολής των ρεολογικών χαρακτηριστικών. [17]

Μία κατάταξη της βαρύτητας της επιρροής των συστατικών ενός λιπαντικού στο δείκτη ιξώδους του είναι η εξής [18] :

ν– παραφίνες > ισοπαραφίνες με λίγες διακλαδώσεις > ισοπαραφίνες με πολλές διακλαδώσεις = ναφθένια = μονοαρωματικα > διαρωματικά > πολυαρωματικά = πολυκυκλικά ναφθένια

1.4.2 ΙΞΩΔΕΣ

Αύξηση του μέσου μοριακού βάρους του λιπαντικού καθώς και αύξηση της περιεκτικότητας του σε κυκλικά μόρια σχετίζεται με αύξηση του ιξώδους του. Ιδιαίτερα, υψηλή περιεκτικότητα σε αρωματικά μόρια προσδίδει μεγάλες τιμές ιξώδους σε ένα υδρογονανθρακικό μίγμα. [13,17]

1.4.3 ΣΗΜΕΙΟ ΡΟΗΣ

Καθώς τα παραφινικά μόρια τείνουν να κρυσταλλώνονται με την πτώση της θερμοκρασίας, μεγάλες περιεκτικότητες σε παραφίνες αυξάνουν το σημείο ροής ενός ελαίου. Όσο μεγαλύτερη η περιεκτικότητα του λιπαντικού σε παραφινικά μόρια τόσο περισσότερο επηρεάζει τη ροή του ελαίου η κρυστάλλωση τους. [17]

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω χαμηλότερα σημεία ροής παρατηρούνται σε δείγματα με υψηλότερη περιεκτικότητα σε μόρια στα οποία οι διακλαδώσεις βρίσκονται πιο κοντά στα άκρα της κύριας αλυσίδας τους. Χαμηλότερα σημεία ροής επίσης παρατηρούνται σε δείγματα λιπαντικών με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε κανονικές παραφίνες και υψηλότερη περιεκτικότητα σε ισοπαραφίνες. [19]

1.4.4 ΠΑΧΟΣ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

Το πάχος του στρώματος που σχηματίζει το λιπαντικό κάτω από μεγάλες πιέσης (σχετίζεται με το συντελεστή ιξώδους – πίεσης που αναφέρθηκε παραπάνω) , παρουσιάζει αύξηση με αύξηση της περιεκτικότητας του λιπαντικού σε πολικά συστατικά (αρωματικά) τα οποία εμφανίζουν μεγάλη πρόσφυση σε στερεές επιφάνειες. Ωστόσο υψηλή περιεκτικότητα σε αρωματικά αποδίδει χαμηλούς δείκτες ιξώδους, δηλαδή μεγάλη ελάττωση του ιξώδους με πτώση της θερμοκρασίας επομένως σε υψηλές θερμοκρασίες ο συντελεστής εξάρτησης ιξώδους – πίεσης μιγμάτων πλούσιων σε αρωματικά ελαττώνεται σημαντικά με αποτέλεσμα να ελαττώνεται και το πάχος του φιλμ. [19]

Αντίθετα σε μίγματα πλούσια σε παραφίνες, μόρια με μεγαλύτερη ευκινησία, το αρχικό στρώμα που σχηματίζεται είναι μικρότερο, διατηρείται όμως σταθερό με αύξηση της θερμοκρασίας. [19]

1.4.5 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ

Η ύπαρξη παραφινών στο έλαιο σχετίζεται με αυξημένη οξειδωτική και θερμική σταθερότητα, σε σχέση με τα αντίστοιχα ακόρεστα μόρια. [17]

Η αφαίρεση των παραφινών από το έλαιο με διαδικασίες αποπαραφίνωσης με σκοπό τη βελτίωση ορισμένων ιδιοτήτων του θα πρέπει να λάβει υπόψη την επίδραση που θα έχει αυτό στην οξειδωτική και θερμική σταθερότητα του λιπαντικού. Πολλές φορές είναι προτιμότερη η βελτίωση των ιδιοτήτων που ευνοούνται χαμηλές περιεκτικότητες σε παραφίνες με τη χρήση προσθέτων. [17]

Πίνακας 1.3.1 :Συνοπτική συσχέτιση σύστασης – επίδρασης στις ιδιότητες

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	ΔΕΙΚΤΗΣ ΙΞΩΔΟΥΣ	ΣΗΜΕΙΟ ΡΟΗΣ	ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ
ΠΑΡΑΦΙΝΕΣ	θετική (↑)	αρνητική (↑)	θετική (↑)
ΝΑΦΘΕΝΙΑ	αρνητική (↓)	θετική (↓)	αρνητική (↓)
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ	αρνητική (↓)	θετική (↓)	αρνητική (↓)

1.5 ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ - ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ

1.5.1 ΧΡΗΣΗ

Μία πρώτη κατάταξη των τελικών βιομηχανικών υγρών λιπαντικών μπορεί να γίνει με βάση τα πεδία εφαρμογής τους.

1.5.1.1 ΜΗΧΑΝΕΛΑΙΑ

Αφορούν συνήθεις βιομηχανικές εφαρμογές, ανοιχτών λιπάνσεων, ολικής απώλειας. Για περιπτώσεις εφαρμογών με εξειδικευμένες απαιτήσεις χρησιμοποιούνται μηχανέλαια που περιέχουν κατάλληλα βελτιωτικά πρόσθετα. Με μηχανέλαια επιτυγχάνεται η λίπανση εξαρτημάτων όπως κουζινέτων, ρουλεμάν, αξόνων, οδηγών και εργαλειομηχανών. Συνηθέστερα η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει λιπαντικά της κατάταξης ISO : 32, 46, 68. [7]

1.5.1.2 ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑΚΑ

Αφορούν τη λίπανση κυκλοφοριακών συστημάτων. Οι απαιτήσεις τιμών ιξώδους και λοιπών λειτουργικών χαρακτηριστικών διαφέρουν ανάλογα με την εφαρμογή. Συνήθη συστήματα που λιπαίνονται με τέτοια λιπαντικά είναι τα υδραυλικά συστήματα, συστήματα λίπανσης κινητήρων και γραναζοκιβώτια. Τα λιπαντικά που αφορούν τη συγκεκριμένη κατηγορία αντιστοιχούν συνήθως σε κατάταξη κατά ISO : 100, 150, 220.

1.5.1.3 ΜΕΙΩΤΗΡΩΝ

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, στις περιπτώσεις εξαρτημάτων που εμπλέκονται μεταξύ τους όπως στην περίπτωση των γραναζιών, αναπτύσσονται ισχυρές τάσεις λόγω της μικρής επιφάνειας επαφής των λιπαινόμενων επιφανειών. Τα λιπαντικά που προορίζονται για τέτοιες εφαρμογές θα πρέπει να μπορούν να ανταποκριθούν στα υψηλά αυτά φορτία. Απαιτείται υψηλό ιξώδες ώστε να σχηματιστεί επαρκές φιλμ λιπαντικού μεταξύ των οδόντων των λιπαινόμενων γραναζιών, και εμπλουτισμός με αντιτριβικά πρόσθετα και πρόσθετα υψηλής πίεσης. Κατά κύριο λόγο για τέτοιες εφαρμογές χρησιμοποιούνται λιπαντικά που αντιστοιχούν στην κατάταξη ISO: 150, 220 ,320, 460 [7]

1.5.1.4 ΡΕΥΣΤΑ ΚΟΠΗΣ

Ως ρευστά κοπής χαρακτηρίζονται τα ρευστά που χρησιμοποιούνται σε διεργασίες επεξεργασίας μετάλλων με σκοπό τη λίπανση, απαγωγή θερμότητας και μείωση τριβών μεταξύ των εργαλείων και του μετάλλου που βρίσκεται υπό επεξεργασία. Λίπανση είναι απαραίτητη σε διεργασίες κοπής μετάλλων, λείανσης και μορφοποίησης μετάλλων. Επιτυγχάνει την αύξηση του χρόνου ζωής των εργαλείων, τη βελτίωση του φινιρίσματος του επεξεργαζόμενου μετάλλου και την ελάττωση των απωλειών ενέργειας.

1.5.1.5 ΣΥΜΠΙΕΣΤΩΝ

Στην περίπτωση λίπανσης των κινούμενων μεταλλικών τμημάτων συμπιεστών, η καταλληλότητα του λιπαντικού εξαρτάται από τον τύπο του συμπιεστή αλλά και από το ρευστό που συμπιέζεται. Όταν πρόκειται για συμπίεση χημικά δραστικών αερίων (οξυγόνο) δε χρησιμοποιούνται εύφλεκτα υδρογονανθρακικής βάσης λιπαντικά. Το λιπαντικό που χρησιμοποιείται σε μία τέτοια εφαρμογή θα πρέπει να μην αντιδρά καθόλου με το αέριο που συμπιέζεται. Οι ειδικές απαιτήσεις κάθε τύπου συμπιεστή καλύπτονται με τα εκάστοτε κατάλληλα βελτιωτικά πρόσθετα. Το σύνηθες εύρος ιξώδους λιπαντικών αεροσυμπιεστών είναι 32 – 220 cSt.

1.5.1.6 ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΤΩΝ (ΜΟΝΩΤΙΚΑ ΕΛΑΙΑ)

Στους μετασχηματιστές χρησιμοποιούνται μονωτικά λιπαντικά τα όποια εμφανίζουν αυξημένη διηλεκτρική αντοχή σε σχέση με τον αέρα και επιτελούν την απαγωγή θερμότητας από τα ενεργά τμήματα του μετασχηματιστή προς τα μεταλλικά τοιχώματα.

1.5.1.7 ΣΚΛΗΡΥΝΣΗΣ / ΑΠΑΓΩΓΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

Η σκλήρυνση των μετάλλων κατά την επεξεργασία τους μπορεί να επιτευχθεί με λιπαντικά μεγάλης ειδικής θερμότητας τα οποία προσδίδουν υψηλό ρυθμό ψύξης της μεταλλικής επιφάνειας αφού η αύξηση της θερμοκρασίας τους απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας. Σε εφαρμογές που είναι επιθυμητοί χαμηλοί ρυθμοί απαγωγής θερμότητας χρησιμοποιούνται λιπαντικά χαμηλότερης ειδικής θερμότητας.

1.5.1.8 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Τα λιπαντικά που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές της βιομηχανίας τροφίμων απαιτείται να είναι μη τοξικά, φυσιολογικά αδρανή, άοσμα, άγευστα και να συμμορφώνονται με τα αντίστοιχα νομικά πλαίσια.

1.5.2 ΙΞΩΔΕΣ

Ο διεθνής οργανισμός τυποποίησης (International Standard Organisation - ISO) το 1970 διέκρινε την κατάταξη των βιομηχανικών λιπαντικών με βάση το ιξώδες τους, δηλαδή το βαθμό ρευστότητάς τους (ISO Viscosity Grades – ISO VG). Η κατάταξη στηρίζεται στο κινηματικό ιξώδες του λιπαντικού στη θερμοκρασία αναφοράς των 40° C και η τιμή του δίνεται σε μονάδες centistokes [cSt = mm^2/s][7]

Η κατάταξη κατά ISO αφορά βιομηχανικά λιπαντικά. Για να καταταγεί σε μία βαθμίδα το ιξώδες του λιπαντικού θα πρέπει να έως ±10% από τη μέση τιμή ιξώδους της βαθμίδας αυτής.

Στον Πίνακα 1.5.2.1 δίνεται ενδεικτικά μία αντιστοίχιση των τιμών ISO VG με τις αντίστοιχες τιμές δυναμικού και κινηματικού ιξώδους για τα βιομηχανικά λιπαντικά.

Πίνακας 1.5.2.1 :Κατάταξη βιομηχανικών λιπαντικών κατά ISO VG

Βαθμίδα ISO 3448	Κινηματικό ιξώδες (40o C) [cSt]		
	Mid - point	Min	Max
ISO VG 2	2.2	1.98	2.42
ISO VG 3	3.2	2.88	3.52
ISO VG 5	4.6	4.14	5.06
ISO VG 7	6.8	6.12	7.48
ISO VG 10	10	9.0	11.0
ISO VG 15	15	13.5	16.5
ISO VG 22	22	19.8	24.2
ISO VG 32	32	28.8	35.2
ISO VG 46	46	41.4	50.6
ISO VG 68	68	61.2	74.8
ISO VG 100	100*	90	110
ISO VG 150	150	135	165
ISO VG 220	220	198	242
ISO VG 320	320	288	352
ISO VG 460	460	414	506
ISO VG 680	680	612	748
ISO VG 1000	1000	900	1100
ISO VG 1500	1500	1350	1650

Στην περίπτωση λιπαντικών που εφαρμόζονται σε κινητήρες εσωτερικής κάυσης και γραναζοκιβλωτια οχημάτων (βαλβολίνες), η κατάταξη σε βαθμίδες ως προς το ιξώδες έχει γίνει από την Society of Automotive Engineers (SAE) το Σεπτέμβριο του 1980. Μπορούν να διακριθούν σε πολύτυπα και μονότυπα λιπαντικά. Τα πολύτυπα λιπαντικά βρίσκουν εφαρμογή σε μεγάλα εύρη θερμοκρασιών και ικανοποιούν δύο βαθμίδες ιξώδους. Στην περίπτωση αυτή περιγράφονται κατά SAE από δύο τιμές π.χ. 10W /40 εκ των οποίων η πρώτη αναφέρεται στη συμπεριφορά του σε χαμηλές θερμοκρασίες και η δεύτερη στη συμπεριφορά του σε υψηλές. [7]

Λιπαντικά τα οποία περιέχουν το W στην κωδικοποίηση τους κατά SAE μπορούν να εφαρμοστούν σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ λιπαντικά χωρίς το W στην περιγραφή τους προορίζονται για υψηλές θερμοκρασίες.

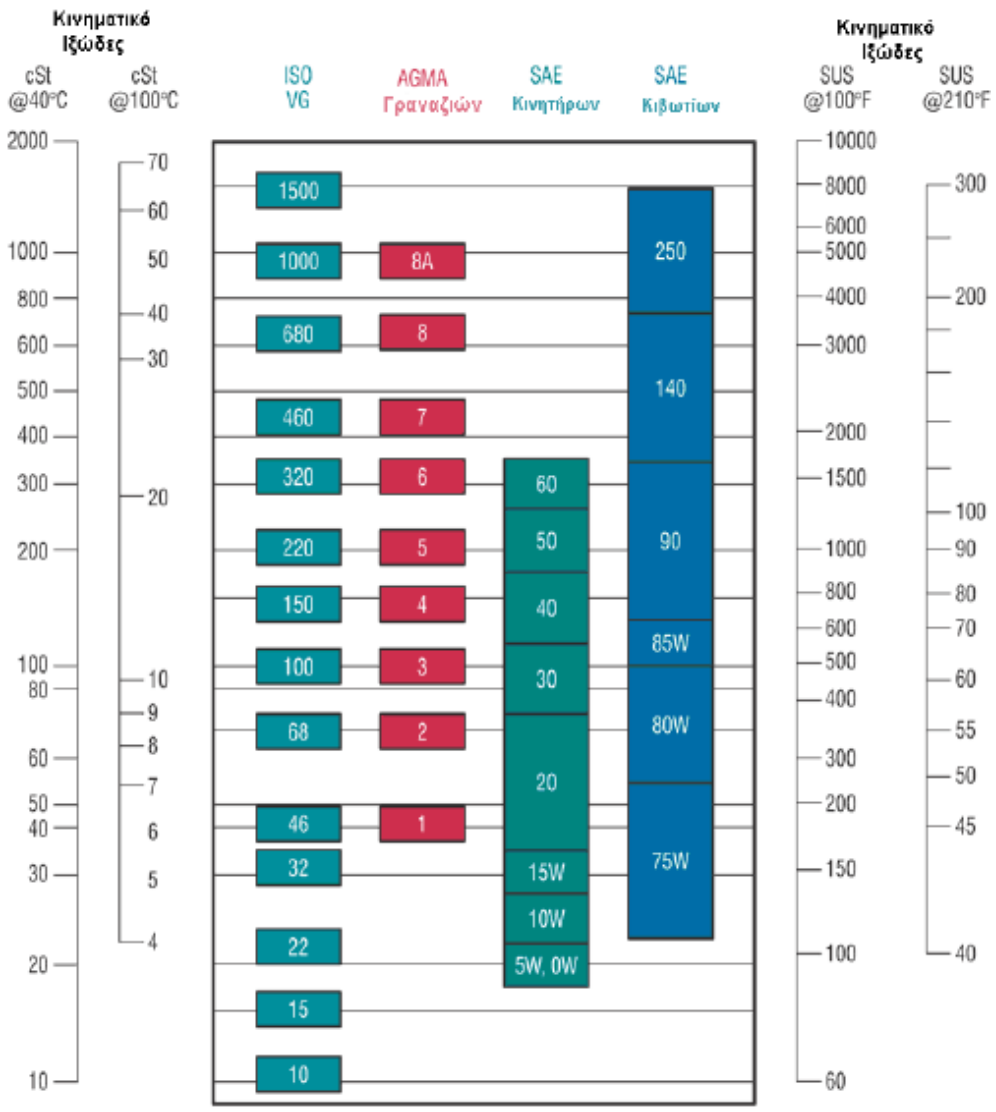
Στον Πίνακα 1.5.2.2 δίνονται οι βαθμίδες λιπαντικών κατά SAE J300

Πίνακας 1.5.2.2:Κατάταξη βιομηχανικών λιπαντικών κατά SAE J300

SAE Βαθμίδα ιξώδους	Κινηματικό ιξώδες [cSt]	
	Min. (100 °C)	Max. (100 °C)
0W	3.8	--
10W	4.1	--
15W	5.6	--
20	5.6	<9.3
20W	5.6	--
25W	9.3	--
30	9.3	<12.5
40	12.5	<16.3
40	12.5	<16.3
50	16.3	<21.9
5W	3.8	--
60	21.9	<26.1

Στην περίπτωση λιπαντικών που εφαρμόζονται σε γραναζοκιβώτια ο αμερικανικός οργανισμός American Gear Manufacturers Association (AGMA). Ωστόσο η χρήση της συγκεκριμένης κατάταξης περιορίζεται στην Αμερική [7]

Στην Εικόνα 1.5.2.1 φαίνεται μία αντιστοίχιση των χαρακτηριστικών των λιπαντικών κάθε βαθμίδας σύμφωνα με τα διάφορα συστήματα κατάταξης.



Εικόνα 1.5.2.1: Αντιστοίχιση προδιαγραφών ιξώδους [4]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

Πρώτη ύλη για την παραγωγή των μη συνθετικών λιπαντικών αποτελεί το φυσικό πετρέλαιο και λόγω της προέλευσής τους από το αργό πετρέλαιο ονομάζονται «ορυκτέλαια».

2.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΥΛΗΣΤΗΡΙΟΥ

2.1.1 ΑΡΓΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ

Το αργό πετρέλαιο αποτελεί κατά κύριο λόγο μίγμα υδρογονανθράκων με μεγάλο εύρος μοριακών μαζών. Οι υδρογονάνθρακες που περιέχονται στο αργό πετρέλαιο κυμαίνονται από μεθάνιο, με 1 άτομο άνθρακα έως και μόρια με περισσότερα από 80 άτομα άνθρακα. Λόγω της προέλευσής του από το υπέδαφος στο φυσικό πετρέλαιο αμέσως μετά την εξόρυξή του περιέχεται νερό, το οποίο έχει σχηματίσει γαλάκτωμα με το πετρέλαιο, οξυγονούχες, αζωτούχες και θειούχες ενώσεις, μέταλλα διαλυμένα σε θαλασσινό νερό, άλατα οργανικών οξέων ή οργανομεταλλικά σύμπλοκα. [7]

Τα υδρογονανθρακικά μόρια που περιέχονται στο αργό πετρέλαιο μπορεί να είναι παραφινικά μόρια, κανονικές παραφίνες ή ισοπαραφίνες, ναφθενικά μόρια και αρωματικά μόρια ενώ απουσιάζουν οποιασδήποτε μορφής ακόρεστα μόρια (ολεφίνες) λόγω της αστάθειάς τους. Η περιεκτικότητα του φυσικού πετρελαίου σε κάθε ένα από τα παραπάνω είδη μορίων διαφέρει με την περιοχή αποθήκευσής και δημιουργίας του και του προσδίδει διαφορετικές ιδιότητες και αποτελεί έναν τρόπο κατάταξης του. [7]

Στον Πίνακα 2.1.1.1 παρουσιάζεται η συνήθης σύσταση του αργού πετρελαίου[20].

Πίνακας 2.1.1.1 :Σύσταση αργού πετρελαίου[20]

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ %w/w
‘Ανθρακας	83 – 87
Υδρογόνο	10 – 14
Άζωτο	0,1 – 2,0
Οξυγόνο	0,05 – 1,5
Θείο	0,05 – 6,0
Μέταλλα	<1000 ppm

Ανάλογα με τη σύστασή του το αργό πετρέλαιο χαρακτηρίζεται ως παραφινικής βάσης, ασφαλτούχου βάσης ή μικτής βάσης. [7]

ΠΑΡΑΦΙΝΕΣ

Παραφινικοί υδρογονανθρακες ή αλκάνια ονομάζονται οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες που σχηματίζουν γραμμικές αλυσίδες και έχουν γενικό τύπο C*n*H2*n*+2 (όπου n ο αριθμός ατόμων άνθρακα στο μόριο). Είναι αδρανή μόρια με μεγάλη σταθερότητα σε συνήθεις θερμοκρασίες.

Μόρια με περισσότερα από 15 άτομα άνθρακα τείνουν να βρίσκονται σε στερεή μορφή σε κανονικές συνθήκες (θυμίζοντας κερί) και καλούνται παραφίνες. Μόρια με 5 έως 15 άτομα άνθρακα στην αλυσίδα τους είναι συνήθως υγρά και μόρια με λιγότερα από 5 άτομα άνθρακα είναι αέρια. Ο απλούστερος κορεσμένος υδρογονάνθρακας είναι το μεθάνιο, με ένα άτομο άνθρακα. Σε στερεή μορφή οι παραφίνες τείνουν να έχουν λευκό χρώμα και κρυσταλλική υφή. [7,21]

ΝΑΦΘΕΝΙΑ

Ναφθενικοί υδρογονανθρακες ή κυκλοπαραφίνες ονομάζονται τα κορεσμένα υδρογονανθρακικά όρια που σχηματίζουν κυκλικές αλυσίδες. Ο γενικός τύπος τους είναι C*n*H2*n*. [21]

ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ

Αρωματικοί υδρογονάνθρακες ονομάζονται τα μόρια που περιέχουν έναν συμμετρικό δακτύλιο με 6 άτομα άνθρακα τα οποία κατά προσέγγιση θεωρείται ότι συνδέονται με εναλλασσόμενους μονούς και διπλούς δεσμούς. Ο απλούστερος αρωματικός υδρογονάνθρακας είναι το βενζόλιο, με χημικό τύπο C6H6.

ΑΣΦΑΛΤΟΣ

Ως άσφαλτος χαρακτηρίζονται υδρογονανθρακικά μίγματα που αποτελούνται κυρίως από πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες και οξειδωμένους υδρογονάνθρακες. Είναι μη κρυσταλλικές ή ημιστέρεες ενώσεις με χρώμα σκούρο, μαύρο ή καστανό. [7]

ΠΕΤΡΕΛΑΙΑ ΠΑΡΑΦΙΝΙΚΗΣ ΒΑΣΗΣ

Ως πετρέλαια παραφινικής βάσης χαρακτηρίζονται τα πετρέλαια με μεγάλες περιεκτικότητες σε γραμμικά ή διακλαδισμένα παραφινικά μόρια και ελάχιστα κυκλικά, εκ των οποίων τα περισσότερα είναι ναφθενικά ενώ η ποσότητα αρωματικών είναι αμελητέα. Έχουν μικρές πυκνότητες. [7]

ΠΕΤΡΕΛΑΙΑ ΑΣΦΑΛΤΟΥΧΟΥ ΒΑΣΗΣ

Ως πετρέλαια ναφθενικής ή ασφαλτούχου βάσης χαρακτηρίζονται τα πετρέλαια που προέρχονται από αργό με μεγάλη περιεκτικότητα σε άσφαλτο και ελάχιστη παραφίνη. Κατά κύριο λόγο αποτελούνται από κυκλοπαραφίνες με κάποια ποσότητα αρωματικών μορίων και σχεδόν καθόλου παραφίνες. Τείνουν να έχουν μεγάλες πυκνότητες .[7]

ΠΕΤΡΕΛΑΙΑ ΜΙΚΤΗΣ ΒΑΣΗΣ

Ως πετρέλαια μικτής βάσης χαρακτηρίζονται πετρέλαια με ενδιάμεσες ιδιότητες, τα οποία περιέχουν και ασφαλτικά και παραφινικά μόρια. Το 90% των αργών πετρελαίων ανήκει σε αυτήν την κατηγορία. [7]

Μετά την εξόρυξη του το φυσικό πετρέλαιο υποβάλλεται σε διεργασίες εξευγενισμού και διαχωρισμού με σκοπό την εξαγωγή λειτουργικών κλασμάτων. Οι διεργασίες αυτές αποτελούν τη διύλιση του πετρελαίου και από αυτή προκύπτουν οι τροφοδοσίες για τα καύσιμα και τα λιπαντικά που διατίθενται στην αγορά και χρησιμοποιούνται για παραγωγή ενέργειας και λίπανση αντίστοιχα.

2.1.2 ΑΦΑΛΑΤΩΣΗ

Όπως αναφέρθηκε στο αργό πετρέλαιο περιέχεται θαλασσινό νερό που έχει σχηματίσει γαλάκτωμα με το πετρέλαιο και το οποίο πρέπει να απομακρυνθεί για την προστασία του εξοπλισμού από διαβρώσεις αλλά και την απομακρύσνη των αλάτων και των στοιχείων που βρίσκονται διαλυμένα στο νερό. Πρώτο βήμα στον εξευγενισμό του αργού πετρελαίου είναι ο μηχανικός διαχωρισμός μίας ποσότητας νερού και στερεών υπολειμμάτων τα οποία σχηματίζουν ξεχωριστές φάσεις από το πετρέλαιο όταν το μίγμα αφεθεί σε ηρεμία. Η διεργασία στηρίζεται στο διαφορετικό ειδικό βάρος του πετρελαίου και του νερό, που οδηγεί το νερό και τα στερεά υπολείμματα στα χαμηλότερα στρώματα ενώ το υδρογονανθρακικό μίγμα παραμένει στα πρώτα στρώματα.

Για ην ολική απομάκρυνση του νερού το μίγμα θερμαίνεται με σκοπό την ελάττωση του ιξώδους του και προστίθεται σε αυτό απογαλακτωματοποιητής. Το μίγμα εισάγεται στον αφαλατωτή, ο οποίος αποτελείται από ηλεκτρόδια που δημιουργούν εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο το οποίο αναγκάζει τα μορία του νερού σε ταλάντωση με αποτέλεσμα αυτά να συγκρούονται μεταξύ τους σχηματίζοντας σταγονίδια μη αναμίξιμα με το πετρέλαιο, τα οποία οδηγούνται στον πυθμένα.[7]

2.1.3 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗ

Η πρώτη κλασμάτωση του πετρελαίου γίνεται στην αποστακτική στήλη σε ατμοσφαιρική πίεση. Πριν την είσοδό του στη στήλη το αργό πετρέλαιο θερμαίνεται ως τους 360° C και εισέρχεται στο μέσο της στήλης. Εκεί το υγρό συγκεντρώνεται στο δίσκο μέχρι συγκεκριμένο ύψος που καθορίζεται από την κατασκευή της στήλης. Το υπόλοιπο υγρό περνά στους κατώτερους δίσκους ενώ τα ελαφριά κλάσματα εξατμίζονται προς την κορυφή της στήλης. Σε κάθε δίσκο αποκαθίσταται ισορροπία μεταξύ αέριας και υγρής φάσης. Οι ατμοί έρχονται σε επαφή με το υγρό σε κάθε δίσκο με αποτέλεσμα τα βαρύτερα συστατικά των ατμών να συμπυκνώνονται και τα ελαφρύτερα συστατικά του υγρού να εξατμίζονται και να παρασύρονται στους ανώτερους δίσκους. Οι συνήθεις διαστάσεις μίας τέτοιας στήλης είναι 30 m ύψος, 3,5 – 4 m διάμετρος με 30 – 35 δίσκους. [7]

Από την κορυφή της αποστακτικής στήλης συλλέγονται τα ελαφρύτερα κλάσματα του αργού πετρελαίου, δηλαδή μόρια με εύρος από 1 έως 10 άτομα άνθρακα. Αυτό το ελαφρύ μίγμα οδηγείται σε σταθεροποιητές, όπου διαχωρίζονται τα αέρια συστατικά (από ένα άτομα άνθρακα –μεθάνιο- έως τέσσερα –βουτάνιο-) από τη νάφθα (από πέντε έως δέκα άτομα άνθρακα στο μόριο). Από αυτά το μεθάνιο και το αιθάνιο απομακρύνονται με στήλες αποαιθανίωσης και αξιοποιούνται για τις ενεργειακές ανάγκες του ίδιου του διυλιστηρίου ενώ το προπάνιο και το βουτάνιο διαχωρίζονται, εκπλένονται από το υδρόθειο που περιέχουν με αλκανολαμίνη και διατίθενται στο εμπόριο. Η νάφθα αποτελεί μία από τις πρώτες ύλες της βενζίνης. [7]

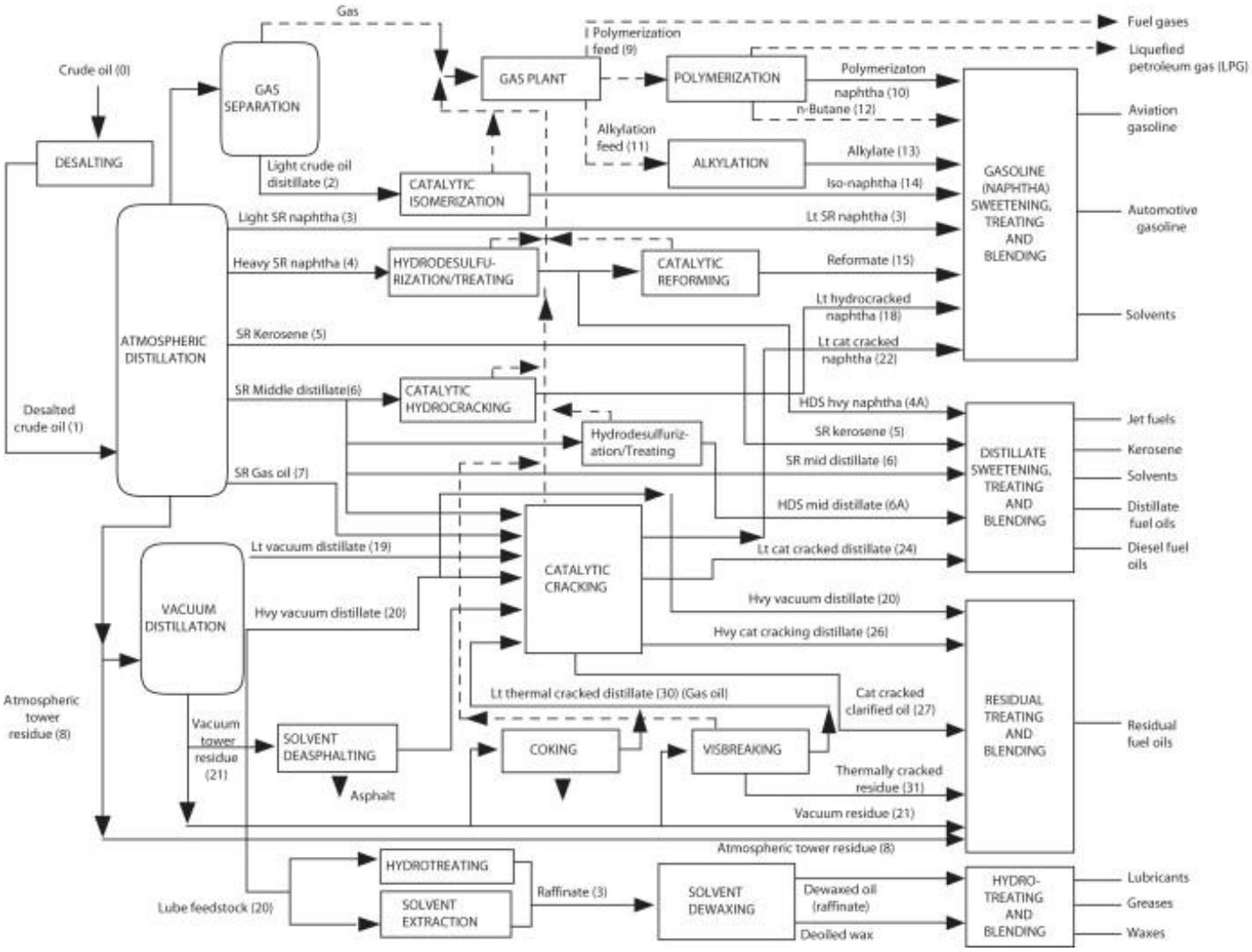
Τα πλευρικά συστατικά της ατμοσφαιρικής απόσταξης αποτελούν η κηροζίνη με μόρια που περιέχουν από 8 έως 14 άτομα άνθρακα και αποτελεί περίπου το 10% της τροφοδοσίας, το ελαφρύ gasoil με μόρια δώδεκα έως δεκαέξι ατόμων άνθρακα και το βαρύ gasoil με μόρια από δεκατέσσερα έως είκοσι τέσσερα άτομα άνθρακα. Από τον πυθμένα λαμβάνεται τα υπόλειμμα με μόρια που περιέχουν άνω των εικοσιτεσσάρων ατόμων άνθρακα. [7]

2.1.4 ΑΠΟΣΤΑΞΗ ΥΠΟ ΚΕΝΟ

Το υπόλειμμα που λαμβάνεται από την ατμοσφαιρική απόσταξη αποτελεί το 45-50% της τροφοδοσίας και είναι πολύ βαρύ για να αξιοποιηθεί χωρίς επεξεργασία. Μπορεί να αναμιχθεί με ελαφρύτερα συστατικά και να πωληθεί ως μαζούτ ή να οδηγηθεί σε διεργασίες ιξωδόλυσης. Διαφορετικά εισάγεται σε δεύτερη αποστακτική στήλη, στην οποία εφαρμόζεται κενό, δηλαδή ελαττωμένη πίεση σε σχέση με την ατμοσφαιρική. Ο λόγος που εφαρμόζεται κενό είναι η αποφυγή της αύξησης της θερμοκρασίας άνω των 360° C καθώς σε αυτές τις θερμοκρασίες λαμβάνει χώρα πυρόλυση των βαρύτερων υδρογονανθράκων η οποία δίνει ανεξέλεγκτα και ανεπιθύμητα προϊόντα. Το κενό δημιουργείται με ακροφύσια ατμού τα οποία «τραβάνε» τους μη συμπυκνούμενους ατμούς. [7]

Η απόσταξη υπό κενό δε δίνει προϊόν κορυφής. Τα πλευρικά προϊόντα αποτελούνται από ελαφρύ και βαρύ gasoil κενού (με μόρια από 24 εώς 50 άτομα άνθρακα), ενώ από τον πυθμένα λαμβάνεται το υπόλειμμα κενού. Το υπόλειμμα αυτό είναι χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλό ιξώδες και μπορεί είτε να γίνει άσφαλτος είτε να υποβληθεί σε διεργασίες ιξωδόλυσης το προϊόν των οποίων μπορεί να αναμιχθεί ε ελαφρύτερα κλάσματα ώστε να παραχθεί τελικά μαζούτ.

Στην Εικόνα 2.1.1 παρουσιάζεται ένα συνοπτικό διάγραμμα ροής ενός διυλιστηρίου.



Εικόνα 2.1.1 : Διάγραμμα ροής διυλυστηρίου[22]

Τα προϊόντα της ατμοσφαιρικής και της υπό κενό απόσταξης δεν αποτελούν εμπορικά καύσιμα ή λιπαντικά, αλλά τροφοδοσίες για την παραγωγή αυτών. Πριν την ανάμιξή τους υποβάλλονται σε διεργασίες αναμόρφωσης, ισομερισμού, αλκυλίωσης, πολυμερισμού, αποθείωσης και πυρόλυσης με σκοπό τον καθαρισμό τους από

διάφορα ετεροάτομα που περιέχονται στο αργό πετρέλαιο, την ελάττωση του ιξώδους τους, την αύξηση του αριθμού οκτανίου των συστατικών που προορίζονται για την παραγωγή βενζίνης ή τη σταθεροποίηση ολεφινών που δημιουργήθηκαν κατά την επεξεργασία του φυσικού πετρελαίου.

Η παρούσα διπλωματική εξετάζει τη δυνατότητα αξιοποίησης του υπολείμματος μίας από αυτές τις διεργασίες, συγκεκριμένα της υδρογονοπυρόλυσης, για την παραγωγή. Η διεργασία της υδρογονοπυρόλυση θα εξετασθεί εκτενέστερα στο Κεφάλαιο 2.

2.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

Όταν ξεκίνησε η διύλιση του πετρελαίου, υπήρχε ζήτηση από την αγορά για παραφίνες με σκοπό την παραγωγή κεριών. Τα ορυκτέλαια προέκυψαν ως παραπροϊόντα της παραγωγής κεριών και αντικατέστησαν τα φυτικά και ζωικά λίπη μετά το 1890. [23]

Από τις διεργασίες διύλισης του πετρελαίου, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, δεν προκύπτουν τελικά καύσιμα ούτε τελικά λιπαντικά. Τα λιπαντικά που διατίθενται προκύπτουν από την ανάμιξη μίας πρώτης ύλης με διάφορα βελτιωτικά πρόσθετα. Η πρώτη ύλη μπορεί να αναφέρεται σε πρωτογενή συστατικά, δηλαδή τα βασικά λιπαντικά ή δευτερογενή συστατικά δηλαδή προϊόντα αναγέννησης χρησιμοποιημένων λιπαντικών.

Τα λιπαντικά προκύπτουν από το 1% της αρχικής ποσότητας αργού πετρελαίου που επεξεργάζεται ένα διυλιστήριο. Η πρώτη ύλη για την παραγωγή βασικών λαδιών προκύπτει από τα gasoil κενού, δηλαδή τα πλευρικά συστατικά της απόσταξης υπό κενό. Ένα μέρος του gasoil κενού απομακρύνεται από τη γραμμή επεξεργασίας για την παραγωγή καυσίμων και αξιοποιείται για την παραγωγή διαφορετικών τύπων βασικών λαδιών, τα οποία ανάλογα με τους τρόπους επεξεργασίας τους και τα χαρακτηριστικά τους διακρίνονται σε διαφορετικές ομάδες.

Εκτός από τα βασικά λάδια που προκύπτουν από τα αργό πετρέλαιο, διακρίνονται και τα συνθετικά βασικά λιπαντικά που παράγονται από συνθετικούς υδρογονάνθρακες ή άλλες συνθετικές ενώσεις.

2.2.1 ΟΡΥΚΤΕΛΑΙΑ

Τα ορυκτέλαια αποτελούν μίγματα υδρογονανθράκων με μόρια που μπορεί να περιέχουν από είκοσι έως εβδομήντα άτομα άνθρακα και αποστάζουν σε θερμοκρασίες άνω των 400° C. Οι δομές των μορίων αυτών είναι αυτές που συναντώνται και στο αργό πετρέλαιο, δηλαδή, παραφίνες, ναφθένια και αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Έκτος από αυτές μπορεί να περιέχονται και υδρογονανθρακικές

ενώσεις με ετεροάτομα όπως θείο, άζωτο ή οξυγόνο. Η σύσταση των βασικών λιπαντικών στα παραπάνω εξαρτάται από την ποιότητα της τροφοδοσίας αργού πετρελαίου από την οποία προέκυψαν.[7,23]

Ορυκτέλαια που προκύπτουν από αργό παραφινικής βάσης είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα για γενικές χρήσεις και αποτελούν το 85% της παγκόσμιας αγοράς ορυκτελαίων . Λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς τους σε παραφίνες, εμφανίζουν προβλήματα σε χαμηλές θερμοκρασίες καθώς σε αυτές κρυσταλλώνονται τα παραφινικά μόρια και εμποδίζουν τη ροή και την άντληση του λιπαντικού. [7]

Ορυκτέλαια που προκύπτουν από αργό ναφθενικής βάσης χαρακτηρίζονται από μεγάλες περιεκτικότητες σε ναφθένια και κάποιες μικρότερες ποσότητες αρωματικών, ενώ δεν περιέχουν σχεδόν καθόλου παραφίνες. Αποτέλεσμα της σύστασής τους αυτής είναι οι σχετικά μικρές τιμές δείκτη ιξώδους με πολύ χαμηλά σημεία ροής.

Τα ορυκτέλαια αρωματικής βάσης παράγονται κυρίως από τροφοδοσίες που προκύπτουν ως υπόλειμμα από την επεξεργασία του αργού ή των ορυκτελαίων παραφινικής και ναφθενικής βάσης. Η μεγάλη περιεκτικότητά τους σε αρωματικά μόρια τους προσδίδει υψηλό ιξώδες, με αποτέλεσμα να μπορούν να αξιοποιηθούν σε εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων (γραναζοκιβώτια ή ως γράσσα), όμως παράλληλα σημαίνει πως έχουν χαμηλή οξειδωτική σταθερότητα και δείκτη ιξώδους και μεγάλη τάση για το σχηματισμό ανεπιθύμητων επικαθίσεων κατά τη χρήση τους. [7]

2.2.2 ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΒΑΣΙΚΩΝ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

Το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (API) κατατάσσει τα βασικά λιπαντικά σε πέντε ομάδες, σύμφωνα με τη δημοσίευσή του API 1509. Η κατάταξη γίνεται με σκοπό τη διάκριση της ποιότητας και των χαρακτηριστικών των βασικών λιπαντικών ώστε να μπορεί να επιλεγεί το κατάλληλο για την εκάστοτε χρήση. Από τις ομάδες αυτές οι πρώτες τρεις αναφέρονται στα ορυκτέλαια παραφινικής βάσης ενώ η τέταρτη στα συνθετικά βασικά λάδια και η Πέμπτη σε έλαια που δεν εμπίπτουν σε καμία από τις παραπάνω κατηγορίες. Οι ιδιότητες στις οποίες στηρίζεται η κατάταξη των ελαίων σε κάθε ομάδα είναι ο δείκτης ιξώδους, το ποσοστό κορεσμένων υδρογονανθράκων και η περιεκτικότητα σε θείο. [7]

ΟΜΑΔΑ Ι

Σύμφωνα με τη δημοσίευση του API 1509 τα ορυκτέλαια του group I έχουν τιμές δείκτη ιξώδους μεταξύ 80 και 120, και συνήθως χαρακτηρίζονται από περιεκτικότητα σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες μικρότερη από 90% κ.β. και σε θείο μεγαλύτερη από 0,03% κ.β. Ουσιαστικά η συγκεκριμένη ομάδα, αποτελεί τα «λιγότερο εξευγενισμένα» έλαια σε σύγκριση με τις υπόλοιπες και περιλαμβάνει κατά κύριο

λόγο έλαια που εξευγενίζονται μέσω εκχύλισης με διαλύτη. Τελικά στην αγορά οι τιμές δείκτη ιξώδους βασικών ελαίων του group I που απαντώνται είναι μεταξύ 95 και 105, καθώς είναι οικονομικά ασύμφορο να γίνει προσπάθεια περεταίρω αύξησης του δείκτη ιξώδους μέσω εκχύλισης λόγω σημαντικής ελάττωσης της απόδοσης της διεργασίας. Αποτελούν τη φθηνότερη κατηγορία βασικών ελαίων στην αγορά.[7]

ΟΜΑΔΑ ΙΙ

Τα βασικά έλαια του group II σύμφωνα με το API 1509 έχουν παρόμοιο εύρος δείκτη ιξώδους 80 εώς 120, ωστόσο η πλειοψηφία των εμπορικών βασικών ελαίων της ομάδας αυτής έχει τιμές δείκτη ιξώδους 95 – 105. Η περιεκτικότητα σε αρωματικά μόρια της ομάδας ΙΙ καθορίζεται να είναι μικρότερη από 10% -και επομένως περιεκτικότητα σε κορεσμένα συστατικά >90% κ.β.- και η περιεκτικότητα σε θείο μικρότερη ή ίση με 0,03% κ.β. Τα βασικά έλαια της κατηγορίας αυτής προέρχονται συνήθως από μονάδες καταλυτικής υδρογονοπυρόλυσης.

Ανεπίσημη υποκατηγορία της ομάδας αυτής αποτελεί η ομάδα ΙΙ+, η οποία περιλαμβάνει έλαια με δείκτη ιξώδους μεταξύ 110 – 120, ενώ εμφανίζει βελτιωμένη ροή σε χαμηλές θερμοκρασίες και χαμηλή πτητικότητα.

ΟΜΑΔΑ ΙΙΙ

Τα λιπαντικά του group III χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλές τιμές δείκτη ιξώδους, δηλαδή ανώτερες του 120. Οι προδιαγραφές περιεκτικότητας κορεσμένων συστατικών και θείου είναι παρόμοιες με αυτές της ομάδας ΙΙ και προκύπτουν κυρίως από μονάδες υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων και ισομερείωσης παραφινών.

Ανεπίσημη υποκατηγορία της ομάδας ΙΙΙ είναι η ομάδα ΙΙΙ+ η οποία χαρακτηρίζεται από δείκτη ιξώδους ανώτερο του 130 και προέρχονται κυρίως από μονάδες gas to liquid.

ΟΜΑΔΑ IV

Η ομάδα IV περιλαμβάνει όλες τις πολύ-αλφα ολεφίνες.

ΟΜΑΔΑ V

Περιλαμβάνει έλαια που δεν καλύπτονται από τις προηγούμενες 4 ομάδες, όπως τα βασικά έλαια ναφθενικής βάσης

Στον Πίνακα 2.2.2.1 παρουσιάζονται συνοπτικά οι 5 ομάδες βασικών ελαίων όπως αυτές ορίζονται από το API 1509 και οι ανεπίσημες υποκατηγορίες ΙΙ+ και ΙΙΙ+.

Πίνακας 2.2.2.1 :Ομάδες βασικών λιπαντικών[API 1509]

ΟΜΑΔΑ	ΘΕΙΟ % κ.β.	ΚΟΡΕΣΜΕΝΟΙ HC % κ.β.	ΔΕΙΚΤΗΣ ΙΞΩΔΟΥΣ
I	>0.03	<90	≥80 εώς <120
II	≤0.03	≥90	≥80 έως <120
II+	≤0.03	≥90	≥110 έως <119
III	≤0.03	≥90	≥120
III+	≤0.03	>90	≥130 έως <150
IV	ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ – ΠΟΛΥ-ΑΛΦΑ-ΟΛΕΦΙΝΕΣ (PAO)		
V	ΕΛΑΙΑ ΕΚΤΟΣ ΤΩΝ ΟΜΑΔΩΝ I-IV		

2.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΑΣΙΚΩΝ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω τα ορυκτέλαια παράγονται από την επεξεργασία μέρους του gasoil κενού που προκύπτει από την απόσταξη υπό κενό. Οι ιδιότητες των κλασμάτων αυτών δεν είναι σε αυτό το σημείο κατάλληλες ώστε αυτά να χρησιμοποιηθούν ως βασικά λιπαντικά, καθώς πρώτα πρέπει να βελτιωθούν τα χαρακτηριστικά της ροής του σε χαμηλές θερμοκρασίες (ελάττωση σημείου ροής), να βελτιωθεί η χημική και οξειδωτική τους σταθερότητα και να αυξηθεί ο δείκτης ιξώδους τους. Επομένως η επεξεργασία των κλασμάτων του vacuum gasoil που προορίζονται για λιπαντικά αποσκοπεί στα εξής :

- Αύξηση δείκτη ιξώδους
- Ελάττωση σημείου ροής
- Βελτίωση σταθερότητας

Ανάλογα με την επεξεργασία που θα υποστεί κάθε τροφοδοσία θα οδηγηθεί στην παραγωγή βασικού λιπαντικού κάποιας από τις 4 κατηγορίες βασικών ελαίων στις οποίες μπορούν να καταταγούν τα μη συνθετικά βασικά λιπαντικά.

Ο εξευγενισμός επιτυγχάνεται είτε με φυσικοχημικές μεθόδους διαχωρισμού με διαλύτες είτε με διεργασίες χημικής μετατροπής. Στον Πίνακα 2.3.1 παρουσιάζονται συνοπτικά οι κυριότερες διεργασίες που οδηγούν στην παραγωγή βασικών ελαίων. [7]

Πίνακας 2.3.1 :Διεργασίες παραγωγής βασικών λιπαντικών

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	ΧΗΜΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ
• ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΔΙΑΛΥΤΕΣ • ΑΠΟΠΑΡΑΦΙΝΩΣΗ ΜΕ ΔΙΑΛΥΤΕΣ	• ΜΟΝΑΔΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ • ΜΟΝΑΔΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ • ΙΣΟΜΕΡΕΙΩΣΗ ΠΑΡΑΦΙΝΩΝ • ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΠΑΡΑΦΙΝΩΣΗ • ΥΔΡΟΓΟΝΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ

2.3.1 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

Οι συγκεκριμένες μέθοδοι εξευγενισμού δεν επιτυγχάνουν μετατροπή των ανεπιθύμητων συστατικών της τροφοδοσίας σε επιθυμητά, αλλά μόνο την απομάκρυνση τους. Τα προϊόντα αυτών των διεργασιών εξαρτώνται , επομένως, σε μεγάλο βαθμό από τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας, καθώς δε μεταβάλλεται η δομή των συστατικών της αλλά μόνο η περιεκτικότητά της σε αυτά. Από φυσικοχημικές μεθόδους επεξεργασίας προκύπτουν αποκλειστικά τα βασικά έλαια του group I. [7]

Αναφέρθηκε ότι σκοπός του εξευγενισμού του gasoil κενού ή του απασφαλτωμένου υπολείμματος για την παραγωγή βασικών λιπαντικών είναι η αύξηση τους δείκτη ιξώδους και η ελάττωση του σημείου ροής, επομένως ο εξευγενισμός θα πρέπει να στοχεύσει στην απομάκρυνση των αρωματικών μορίων τα οποία τείνουν να ταπεινώνουν το δείκτη ιξώδους, την απομάκρυνση των παραφινών που αυξάνουν το σημείο ροής και την απομάκρυνση δραστικών ενώσεων όπως οι ολεφίνες και ετεροατόμων για τη βελτίωση της σταθερότητας του λιπαντικού.

- Αύξηση δείκτη ιξώδους → Απομάκρυνση αρωματικών μορίων → Εκχύλιση με διαλύτες

- Ελάττωση σημείου ροής → Απομάκρυνση παραφίνων → Διεργασίες αποπαραφίνωσης

2.3.2 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Γενικά η εκχύλιση υγρού – υγρού είναι μία μέθοδος φυσικού διαχωρισμού σύμφωνα με την οποία διαχωρίζονται ενώσεις με βάση τις σχετικές διαλυτότητές τους σε δύο μη αναμίξιμους διαλύτες. Για την απομάκρυνση ενός συστατικού από μίγμα, το μίγμα έρχεται σε επαφή με διαλύτη εκλεκτικό στο προς απομάκρυνση συστατικό ο οποίος είναι μη αναμίξιμος με το αρχικό μίγμα με σκοπό το συστατικό που απομακρύνεται να «περάσει» στη φάση του διαλύτη. Οι δύο φάσεις θα πρέπει να έχουν δραστικά διαφορετικές πυκνότητες ώστε να είναι δυνατός ο γρήγορος πλήρης διαχωρισμός τους.

Οι πρώτες εφαρμογές του εξευγενισμού λιπαντικών μέσω εκχυλίσεων με διαλύτες ξεκίνησαν το 1930 και συνεχίζονται να χρησιμοποιούνται. Παρότι τα βασικά έλαια που παράγονται με τέτοιες φυσικοχημικές διεργασίες απομάκρυνσης είναι αποκλειστικά λιπαντικά της ομάδας I, δηλαδή είναι τα λιγότερο «εξευγενισμένα» σε σχέση με τις υπόλοιπες ομάδες βασικών λιπαντικών, αποτελούν την πλειοψηφία (τα

2/3 βασικών λιπαντικών που παράγονται είναι λιπαντικά του group I) βασικών λιπαντικών που παράγεται και διατίθεται στην αγορά. [23]

Οι τροφοδοσίες διεργασιών εκχύλισης με διαλύτες για την παραγωγή βασικών λιπαντικών αποτελούνται από παραφινικά ή ναφθενικά απασφαλτωμένα αποστάγματα. Τα τελικά προϊόντα είναι βασικά έλαια της ομάδας I και τα παραπροϊόντα είναι αρωματικά εκχυλίσματα που μπορούν να αξιοποιηθούν για την παρασκευή λάστιχου, διάφορων πετροχημικών και ασφάλτου. [21]

Η διαδικασία περιλαμβάνει [7] :

- Εκχύλιση με διαλύτη σε πύργο κατ' αντιρροή
- Ανάκτηση του διαλύτη από το εξευγενισμένο υπόλειμμα
- Ανάκτηση του διαλύτη από το αρωματικό εκχύλισμα
- Διαχωρισμός διαλύτη/νερού

Η αφαίρεση των αρωματικών μορίων είναι απαραίτητη για την αναβάθμιση της ποιότητας του λιπαντικού, καθώς αυτά, ενώ αποτελούν πολύ καλούς διαλύτες, δεν είναι όμως επιθυμητά συστατικά σε ένα λιπαντικό. Τα αρωματικά μόρια είναι από τα πιο δραστικά συστατικά της τροφοδοσίας για λιπαντικά, ενώ παράλληλα ταπεινώνουν το δείκτη ιξώδους του λιπαντικού, αφού η επιρροή των μεταβολών της θερμοκρασίας στο ιξώδες τους είναι αρκετά μεγάλη.[23]

Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι διαλύτες είναι N-μεθυλο-πυρολιδόνη (NMP), η φουρφουράλη και προπάνιο κατά τη μέθοδο DUO-SOL^{TM}, ενώ παλιότερα χρησιμοποιούνταν φαινόλη, νιτροβενζόλιο, β,β διχλωρο αιθυλαιθέρας (chlorex) και υγρό διοξείδιο του θείου. Με εκχύλιση μπορεί να αφαιρεθεί συνήθως το 50-80% των ανεπιθύμητων συστατικών. [21,23]

Παρότι το νιτροβενζόλιο, το chlorex και το διοξείδιο του θείου είναι ισχυροί διαλύτες, απαιτούν χαμηλές θερμοκρασίες εκχύλισης. Αυτό αποτελεί πρόβλημα για τον εξευγενισμό παραφινικών αποσταγμάτων, αφού σε χαμηλές θερμοκρασίες δεν έχουν καλή ροή λόγω τη κρυστάλλωσης των παραφινών. Πλέον οι συγκεκριμένοι διαλύτες δε χρησιμοποιούνται για την παρασκευή βασικών ελαίων. Επίσης το διοξείδιο του θείου είναι έντονα τοξικό.[24]

Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται σε τέτοιες διεργασίες είναι απαραίτητο να εμφανίζει μεγάλη εκλεκτικότητα στα αρωματικά μόρια και να μη διαλύει ναφθενικά και παρφινικά συστατικά, υψηλή «χωρητικότητα» για αρωματικά μόρια, γρήγορο πλήρη διαχωρισμό από την πετρελαϊκή φάση στις θερμοκρασίες τη εκχύλισης, καλή θερμική σταθερότητα και να είναι αδρανής. Για να μπορεί να είναι οικονομικά βιώσιμη η διεργασία θα πρέπει ο διαλύτης να μην είναι διαβρωτικός και κυρίως να είναι εύκολη η ανάκτησή του και η ανακύκλωσή του στο σύστημα. [24]

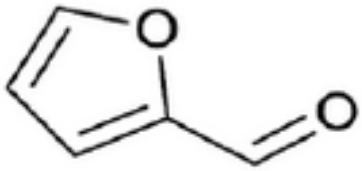
Οι κύριες παράμετροι της διαδικασίας, μετά την επιλογή του διαλύτη, είναι η αναλογία διαλύτη/τροφοδοσίας, η θερμοκρασία εκχύλισης και ο χρόνος ανάμιξης.

2.3.2.1 DUO-SOL

Η διαδικασία απομάκρυνσης αρωματικών μορίων με τη διεργασία Duo-Sol περιλαμβάνει ένα πρώτο στάδιο όπου η τροφοδοσία έρχεται σε επαφή με έναν παραφινικό διαλύτη (συνήθως προπάνιο) κατ'αντιρροή που θα απομονώσει κυρίως τα παραφινικά συστατικά και την επαφή της τροφοδοσίας με έναν πολικό διαλύτη στο τελικό στάδιο ο οποίος θα απομακρύνει τα αρωματικά μόρια και τα ασφαλτένια. Το βαρύ εκχύλισμα, το οποίο είναι πλούσιο σε ασφαλτένια, απομακρύνεται από το πρώτο στάδιο και εισάγεται πάλι στη διεργασία σε επόμενα στάδια με σκοπό την ελάττωση των απωλειών σε παραφινικά συστατικά από το τελικό προϊόν. Ο πολικός διαλύτης ανακτάται με απόσταξη και ανακυκλώνεται πίσω στη διεργασία. Ωστόσο η διεργασία παρουσιάζει προβλήματα καθώς η παρουσία του προπανίου προκαλεί την κατακρήμνιση των ασφαλτενίων σε πολύ αρχικό στάδιο της διαδικασίας και δυσχεραίνει το διαχωρισμό των φάσεων, με αποτέλεσμα η μέθοδος να μην μπορεί να εφαρμοσθεί σε τροφοδοσίες με υψηλό ασφαλτικό περιεχόμενο. Η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται από μικρή δυναμικότητα και το αρκετά μεγάλο κόστος εξοπλισμού, με αποτέλεσμα να μην εφαρμόζεται πλέον. [25]

2.3.2.2 ΦΟΥΡΦΟΥΡΑΛΗ

Ως διαλύτης για την απομάκρυνση των αρωματικών και πολυαρωματικών μορίων της τροφοδοσίας κατά την παρασκευή βασικών λιπαντικών μπορεί να χρησιμοποιηθεί η φουρφουράλη. Η φουρφουράλη είναι ένα από τα συχνότερα παραγόμενα χημικά, ενώ η παραγωγή της ξεκίνησε το 1921 χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα. Η φουρφουράλη σε συνήθεις θερμοκρασίες είναι ένα ιξώδες άχρωμο υγρό, με ευχάριστη οσμή. Το μόριό της (όπως φαίνεται στο Σχήμα) αποτελείται από ένα φουρανικό δακτύλιο με μία αλδεϋδομάδα ως υποκαταστάτη στο δεύτερο άνθρακα και έχει χημικό τύπο $C_5H_4O_2$ [26]



Εικόνα 2.3.1 : Μόριο φουρφουράλης[26]

Κατά τη διεργασία του εξευγενισμού η πετρελαϊκή τροφοδοσία εισάγεται στον πυθμένα πύργου εκχύλισης και η φουρφουράλη στην κορυφή. Αύξηση της θερμοκρασίας εκχύλισης συνδέεται με αυξημένη καθαρότητα του προϊόντος. Αύξηση της αναλογίας διαλύτη/τροφοδοσίας επίσης συνδέεται με καλύτερης ποιότητας

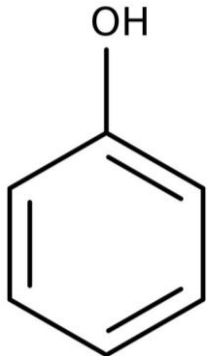
προϊόν ως ένα μέγιστο πέρα από το οποίο η απόδοση μειώνεται υπερβολικά. Η ελάττωση της θερμοκρασίας στον πυθμένα του πύργου αυξάνει την απόδοση της διεργασίας με ελάττωση της ποιότητας του προϊόντος, ενώ η ελάττωση της θερμοκρασίας στην κορυφή ελαττώνει και την απόδοση και την ποιότητα του προϊόντος. Στον Πίνακα 2.3.2 παρουσιάζονται οι βασικές ιδιότητες της φουρφουράλης. [27,28]

Πίνακας 2.3.2 : Ιδιότητες φουρφουράλης[28]

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΦΟΥΡΦΟΥΡΑΛΗ
Δυναμικό Ιξώδες (cP)	1,46
Δείκτης Διάθλασης	1,5235
Ειδικό βάρος	1,153
Σημείο Ζέσεως (ο C)	161
Σημείο Τήξης (ο C)	-36
Σημείο Ανάφλεξης COC (ο C)	66

2.3.2.3 ΦΑΙΝΟΛΗ

Η φαινόλη είναι αρωματική οργανική ένωση με χημικό τύπο C6H5OH. Το μόριο της αποτελείται από ένα βενζολικό δακτύλιο και μία υδροξυλομάδα ως υποκαταστάτη, όπως φαίνεται στον Σχήμα.



Εικόνα 2.3.2 : Μόριο φαινόλης[26]

Κατά τη διαδικασία αφαίρεσης των αρωματικών κατά τον εξευγενισμό των βασικών ελαίων η φαινόλη, όπως και στην περίπτωση της φουρφουράλης εισάγεται στην κορυφή του πύργου και η τροφοδοσία τον πυθμένα. Η βαρύτερη φάση της φαινόλης κατευθύνεται προς τον πυθμένα και η φάση του ελαίου προς την κορυφή, ενώ η επιφάνεια επαφής των δύο φάσεων αυξάνεται με τη χρήση πληρωτικού υλικού ή με την εγκατάσταση περιστρεφόμενων δίσκων ή τη χρήση φυγοκεντρικών εκχυλιστών. Η θερμοκρασία στην κορυφή της στήλης διατηρείται υψηλότερη από τη θερμοκρασία του πυθμένα.

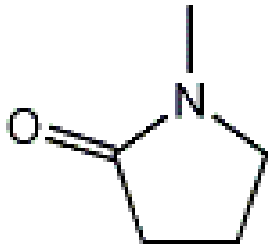
Καθώς έρχονται σε επαφή οι δύο φάσεις, η φαινόλη διαλύει κυρίως τα αρωματικά συστατικά αλλά και κάποια παραφινικά και ναφθενικά μόρια. Η εκλεκτικότητα της φαινόλης μπορεί να αυξηθεί με την ανάμιξη της με μικρή ποσότητα νερού και με μείωση τη θερμοκρασίας εκχύλισης. Η αύξηση της αναλογίας διαλύτη/ελαίου βελτιώνει το διαχωρισμό μειώνει όμως την απόδοση της διεργασίας. Η φαινόλη ανακτάται εύκολα με απόσταξη Στον Πίνακα 2.3.3 παρουσιάζονται οι κυριότερες ιδιότητες της φαινόλης. [28,29]

Πίνακας 2.3.3 : Ιδιότητες φαινόλης[28]

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΦΑΙΝΟΛΗ
Δυναμικό Ιξωδες (cP)	1,57
Δείκτης Διάθλασης	1,5424
Ειδικό βάρος	1,06
Σημείο Ζέσεως (ο C)	181
Σημείο Τήξης (ο C)	-
Σημείο Ανάφλεξης COC (ο C)	79

2.3.2.4 N-ΜΕΘΥΛΟ-2-ΠΥΡΟΛΙΔΟΝΗ (NMP)

Η NMP είναι μια οργανική ένωση με χημικό τύπο C5H9NO. Είναι ισχυρός πολικός διαλύτης, πλήρως αναμίξιμος με το νερό με υψηλό σημείο ζέσεως και χαμηλό σημείο τήξης (όπως φαίνεται στον Πίνακα). Εμφανίζει υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ασφάλεια σε πολλές εφαρμογές.



Εικόνα 2.3.3: Μόριο NMP[26]

Κατά την απομάκρυνση αρωματικών από πετρελαϊκά αποστάγματα όπως και στην περίπτωση της φαινόλης και της φουρφουράλης, η NMP εισάγεται σε υψηλή θερμοκρασία στην κορυφή της στήλης εκχύλισης και η καινούρια τροφοδοσία στον πυθμένα. Στο τέλος της διεργασίες η NMP ανακτάται από το επιθυμητό υπόλειμμα και το αρωματικό εκχύλισμα με απόσταξη και απογύμνωση με ατμό. Η αύξηση της αναλογίας διαλύτη/ελαίου έχει θετική επίδραση στο διαχωρισμό και την ποιότητα του προϊόντος, καθώς και στην απόδοση σε εξευγενισμένο προϊόν. Η προσθήκη νερού στο σύστημα μπορεί να αυξήσει την απόδοση σε υπόλειμμα και να μειώσει την

απόδοση se εκχύλισμα, κάτι το οποίο υποδεικνύει ελάττωση της εκλεκτικότητας της NMP και ελάττωση της ποιότητας του προϊόντος. Λόγω της πλήρους αναμιξιμότητας της NMP με το νερό το σύστημα είναι πιο ευαίσθητο στην προσθήκη νερού σε σχέση με τη φαινόλη. [29,30]

Πίνακας 2.3.4 : Ιδιότητες NMP[28]

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	NMP
Δυναμικό Ιξωδες (cP)	1,66
Δείκτης Διάθλασης	1,4688
Ειδικό βάρος	1,028
Σημείο Ζέσεως (ο C)	202
Σημείο Τήξης (ο C)	-23
Σημείο Ανάφλεξης COC (ο C)	91

2.3.2.5.ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ

Λόγω της μεγάλης διαφοροποίησης των χαρακτηριστικών και της σύστασης της τροφοδοσίας για την παραγωγή βασικών ελαίων δεν είναι δυνατή η μελέτη της θερμοδυναμικής ισορροπίας μεταξύ των δυο φάσεων της εκχύλισης υγρού-υγρού με αποτέλεσμα να μην μπορεί να γίνει σωστός θεωρητικός σχεδιασμός της διεργασίας. Για το λόγο αυτό η βελτιστοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων της διεργασίας, όπως ο αριθμός των σταδίων εκχύλισης, η θερμοκρασία εκχύλισης και ανάμιξης, ο χρόνος παραμονής και η αναλογία τροφοδοσίας/διαλύτη επιτυγχάνεται μέσω δοκιμαστικών ερευνητικών πειραμάτων σε εργαστηριακή κλίμακα με τη χρήση διαχωριστικών χοανών. [27]

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Γενικά το ιξώδες του εξευγενισμένου υπολείμματος τείνει να ελαττώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας εκχύλισης. Αυξημένη θερμοκρασία εκχύλισης συνδέεται με αυξημένο Δείκτη Ιξώδους του προϊόντος. Σε υψηλότερη θερμοκρασία αυξάνεται η διαλυτότητα των αρωματικών μορίων στον εκάστοτε διαλύτη και έτσι βελτιώνεται ο Δείκτης Ιξώδους του προϊόντος αφού έχει γίνει καλύτερος διαχωρισμός. [30]

ΑΝΑΛΟΓΙΑ

Με αύξηση της αναλογίας διαλύτη/ελαίου έχει παρατηρηθεί ελάττωση του ιξώδους του εξευγενισμένου προϊόντος. Αυτό αποδίδεται στην καλύτερη απομάκρυνση των αρωματικών μορίων και την αυξημένη περιεκτικότητα του προϊόντος σε παραφινικά συστατικά τα οποία έχουν σχετικά χαμηλότερο ιξώδες. Ταυτόχρονα μεγάλες αναλογίες διαλύτη/τροφοδοσίας δυσχεραίνουν το διαχωρισμό του διαλύτη από το προϊόν με αποτέλεσμα να παραμένει κάποια ποσότητα διαλύτη

του σε αυτό να ελαττώνει την τιμή του ιξώδους του. Αύξηση της αναλογίας του διαλύτη συνδέεται με αύξηση του Δείκτη Ιξώδους του εξευγενισμένου προϊόντος [30]

Γενικά η θερμοκρασία εκχύλισης έχει πολύ μικρότερη βαρύτητα ως παράμετρος της διεργασίας σε σχέση με την αναλογία διαλύτη/τροφοδοσίας, όμως τείνει να αυξάνει την εκλεκτικότητα του διαλύτη και την ποιότητα του προϊόντος ελαττώνοντας την απόδοση. Η επίδραση των δύο παραπάνω παραμέτρων στις ιδιότητες του προϊόντος φαίνονται συνοπτικά στον Πίνακα 2.3.5.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, εξετάσθηκαν διαφορετικές αναλογίες τροφοδοσίας/διαλύτη και διαφορετικοί χρόνοι παραμονής και επιλέχθηκαν οι βέλτιστες παράμετροι για τη συγκεκριμένη τροφοδοσία και το διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε (NMP).

Πίνακας 2.3.5 : Παράμετροι εκχύλισης – ιδιότητες προϊόντος[28]

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΙΔΙΟΤΗΤΑ
↑ Αναλογίας διαλύτη/τροφοδοσίας	↓↓Ιξώδους ↑↑Δείκτη Ιξώδους
↑Θερμοκρασίας	↓Ιξώδους ↑Δείκτη Ιξώδους

2.3.2.6 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΔΙΑΛΥΤΩΝ

Έχει παρατηρηθεί ότι διατηρώντας ίδιες τις υπόλοιπες παραμέτρους της διεργασίας το ιξώδες του εξευγενισμένου προϊόντος είναι χαμηλότερο κατά την εκχύλιση με φουρφουράλη σε σχέση με την εκχύλιση με NMP ή φαινόλη. Η NMP και η φαινόλη δίνουν παραπλήσια ιξώδη εξευγενισμένου προϊόντος για τις ίδιες παραμέτρους [30]

Όσον αφορά το Δείκτη Ιξώδους για τις ίδιες παραμέτρους, το εξευγενισμένο προϊόν είχε υψηλότερο Δείκτη Ιξώδους μετά από κατεργασία του με NMP και χαμηλότερο με φουρφουράλη και φαινόλη. Μικρότερες αναλογίες διαλύτη/ελαίου για την NMP έδωσαν αποτελέσματα παραπλήσια με τα αποτελέσματα της χρήσης φαινόλης σε μεγαλύτερες αναλογίες. Η φουρφουράλη τείνει να δίνει παραπλήσιας ποιότητας προϊόν, όμως η NMP πλεονεκτεί λόγω της χημικής και θερμικής σταθερότητάς της και του χαμηλού ιξώδους της. [30]

Συμπερασματικά η φαινόλη τείνει να δίνει χαμηλότερης ποιότητας προϊόν και να απαιτεί υψηλότερες αναλογίες διαλύτη και υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ παράλληλα δημιουργεί προβλήματα λόγω της υψηλής τοξικότητάς της. η NMP και η φουρφουράλη δίνουν παραπλήσιες ποιότητες προϊόντος όμως τελικά πλεονεκτεί η NMP καθώς απαιτεί ηπιότερες συνθήκες εκχύλισης και δεν επιβαρύνει τον εξοπλισμό.

Πλεονεκτήματα NMP :

- Αυξημένος Δείκτης Ιξώδους του εξευγενισμένου προϊόντος σε σχέση με τη φαινόλη και τη φουρφουράλη
- Χαμηλό ιξώδες → καλύτερη ανάμιξη, λιγότερη επιβάρυνση του εξοπλισμού, δυνατότητα επεξεργασίας μεγαλύτερων ποσοτήτων
- Απαίτηση μικρότερων αναλογιών διαλύτη/τροφοδοσίας σε σχέση με φαινόλη και φουρφουράλη
- Μειωμένη τοξικότητα

Επομένως στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε NMP για την εκχύλιση της τροφοδοσίας με σκοπό την απομάκρυνση των αρωματικών και αφού εξετάσθηκαν διαφορετικές παράμετροι (αναλογία διαλύτη/ελαίου και χρόνος ανάμιξη) επιλέχθηκαν οι βέλτιστες για το συγκεκριμένο διαλύτη και τη συγκεκριμένη τροφοδοσία.

2.3.3 ΑΠΟΠΑΡΑΦΙΝΩΣΗ

Το εξευγενισμένο προϊόν της εκχύλισης με διαλύτες ενώ έχει αποδεκτές τιμές Δείκτη Ιξώδους τείνει να έχει πολύ υψηλά σημεία ροής, με αποτέλεσμα να μην είναι λειτουργικό ως λιπαντικό καθώς δημιουργούνται προβλήματα με τη ροή και την άντλησή του κάτω από κάποια θερμοκρασία. Το υψηλό σημείο ροής οφείλεται στα βαριά παραφινικά μόρια που περιέχει τα οποία κρυσταλλώνονται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Για να είναι αποδεκτό το έλαιο ως βασικό λιπαντικό θα πρέπει να ελαττωθεί το σημείο ροής του, δηλαδή να απομακρυνθούν από αυτό τα βαριά παραφινικά μόρια που περιέχει. Αυτό επιτυγχάνεται με τις διάφορες διεργασίες αποπαραφίνωσης

Γενικά οι μέθοδοι αποπαραφίνωσης με διαλύτες ακολουθούν τα εξής βήματα :

- Ανάμιξη με διαλύτη
- Ψύξη και κρυστάλλωση
- Διήθηση
- Ανάκτηση διαλύτη

Ως διαλύτες κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούνται κετόνες και σε μικρότερο βαθμό χρησιμοποιείται μίγμα διχλωροαιθανίου με μεθυλένιο (Di/Me) ή και προπάνιο. Οι πιο ευρέως εφαρμοζόμενες τεχνικές είναι η κατεργασία με κετόνες της Texaco και η μέθοδος Dilchill της Exxon. [21]

2.3.3.1 ΚΛΑΣΣΙΚΗ (MEK-TOL)

Κατά την αποπαραφίνωση με μίγμα μεθυλ αιθυλ κετόνης (βουτανόνη - MEK) και τολουολίου, η τροφοδοσία αναμιγνύεται με το μίγμα των διαλυτών και θερμαίνεται. Στόχος είναι η πλήρης διάλυση των παραφινικών μορίων στο μίγμα των διαλυτών. Στη συνέχεια το μίγμα τροφοδοσίας – διαλυτών ψύχεται με ελεγχόμενο με σκοπό την κρυστάλλωση των παραφινών και τη δημιουργία μιας παραφινικής «ιλύος». Το μίγμα στη συνέχεια διηθείται υπό κενό σε περιστροφικό φίλτρο. Η πλούσια σε βαριές παραφίνες φάση συγκρατείται από το φίλτρο και τα ελαφρύτερα συστατικά με αρκετή ποσότητα διαλύτη συλλέγονται ως διήθημα. Το διήθημα καθαρίζεται από το διαλύτη με θέρμανση και απόσταξη και ο διαλύτης ανακυκλώνεται στη διεργασία. Οι κηροί που συγκρατήθηκαν από το φίλτρο συλλέγονται με απόξεση και καθαρίζονται από το διαλύτη με εξάτμιση. Μπορούν να αξιοποιηθούν σε μονάδες ισομερισμού παραφινών για την παραγωγή λιπαντικών ή να διατεθούν για συγκεκριμένες διαφορετικές χρήσεις. (κεριά, βερνίκια) [7]

Το τολουόλιο αποτελεί καλό διαλύτη των παραφινών, ενώ η βουτανόνη αποτελεί αντιδιαλύτη καθώς έχει πολύ μικρή εκλεκτικότητα στις παραφίνες. Η παρουσία της βουτανόνης στο μίγμα των διαλυτών ευνοεί την κατακρήμνιση των παραφινών. Έχει διαπιστωθεί ότι οι βέλτιστες αναλογίες διαλυτών για την αποπαραφίνωση κυμαίνονται μεταξύ 40-75% v/v περιεκτικότητα σε MEK. Με αύξηση της αναλογίας της MEK αυξάνεται η ταχύτητα της διήθησης και ελαττώνεται η διαφορά θερμοκρασίας διήθησης και σημείου ροής. [7,31]

Παράμετρος της διεργασίας , εκτός από τη σύσταση του μίγματος των διαλυτών είναι η αναλογία διαλυτών/ελαίου και ο ρυθμός ψύξης. Αύξηση της αναλογίας διαλύτη/τροφοδοσίας ελαττώνει τις απώλειες ωστόσο καθιστά δυσκολότερη την ανάκτηση του διαλύτη από το προϊόν. Όσον αφορά το ρυθμό ψύξης, γρήγορη ψύξη έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πολλών μικρών σε μέγεθος παραφινικών κρυστάλλων που δυσχεραίνουν τη διήθηση και δημιουργούν προβλήματα στους πόρους του φίλτρου.[31]

2.3.3.2 DILCHILL

Βελτίωση της παραπάνω κλασσικής μεθόδου αποτελεί η μέθοδος Dilution Chilling της Exxon. Σύμφωνα με αυτήν το έλαιο εισάγεται στην κορυφή του πύργου και ο διαλύτης σε χαμηλή θερμοκρασία ψεκάζεται στην τροφοδοσία ανα διαστήματα, κρυσταλλώνοντας τα βαριά παραφινικά μόρια.

Η συγκεκριμένη μέθοδος επιτρέπει ταχύτερη ροή του μίγματος από τα φίλτρα και επιτυγχάνει καλύτερη απομάκρυνση των παραφινών από το τελικό προϊόν. Ο εξοπλισμός δεν επιβαρύνεται με αποτέλεσμα την οικονομικότερη συντήρησή του. η μέθοδος αυτή συνδυάζεται με μονάδα διαχωρισμού των παραφινών που συγκρατούνται από τα φίλτρα σε μαλακούς και σκληρούς κηρούς, δηλαδή με την τήξη των εξωτερικών στρωμάτων των παραφινικών κρυστάλλων με τη χρήση θερμού διαλύτη και την απόξεση των εσωτερικών βαρύτερων κηρών από τα φίλτρα. Αυτό καθιστά τη διεργασία πολύ οικονομικότερη αφού δεν είναι απαραίτητο να επαναδιαλυθεί όλη η ποσότητα των κηρών. [7]

2.3.3.3 ΑΠΟΠΑΡΑΦΙΝΩΣΗ ΜΕ ΟΥΡΙΑ

Η αποπαραφίνωση με χρήση ουρίας δεν ανήκει αυστηρά στις φυσικοχημικές μεθόδους διαχωρισμού, αφού περιλαμβάνει τη δημιουργία δεσμών μεταξύ της ουρίας και των παραφινικών μορίων, ωστόσο αναφέρεται μαζί με τις φυσικοχημικές μεθόδους διαχωρισμού διότι τελικά οι παραφίνες δε μετατρέπονται σε επιθυμητά μόρια αλλά διαχωρίζονται και απομακρύνονται από το λιπαντικό.

Σύμφωνα με τη διεργασία αποπαραφίνωσης με ουρία η τροφοδοσία αναμιγνύεται με ουρία και τα γραμμικά παραφινικά μόρια συνδυάζονται με την ουρία σχηματίζοντας στερεά προϊόντα προσθήκης. Η ουρία κρυσταλλώνεται γύρω από τα μεγάλα γραμμικά παραφινικά μόρια σχηματίζοντας στερεά προϊόντα που μπορούν να απομακρυνθούν με διήθηση. Για να εξασφαλιστεί καλή επαφή με όλη την ποσότητα της τροφοδοσίας είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί διαλύτης ο οποίος θα διαλύει τις παραφίνες και το έλαιο αλλά θα είναι μη αναμίξιμος με την ουρία. Τέτοιοι διαλύτες είναι διάφορες ελαφριές κετόνες και αλκοόλες ή άλλοι ελαφριοί υδρογονάνθρακες. [32]

Η αποπαραφίνωση με ουρία δεν απαιτεί ψύξη για το διαχωρισμό των παραφινών από το έλαιο, όμως μειονεκτεί σε σχέση με τις υπόλοιπες λόγω της υψηλής εκλεκτικότητας της ουρίας στις γραμμικές παραφίνες που καθιστούν τη διεργασία δυνατή να επεξεργαστεί μόνο ελαφριές τροφοδοσίες. Παράλληλα απαιτεί πάλι επιπλέον διαλύτη για την ομοιόμορφη επαφή της ουρίας με την τροφοδοσία. [7,32]

2.3.3.4 DI/ME

Η αποπαραφίνωση με μίγμα διχλωροαιθανίου/μεθυλενίου αναπτύχθηκε από την Edeleanu Gmbh. Η τροφοδοσία του ελαίου θερμαίνεται και αναμιγνύεται με το μίγμα των διαλυτών. Το μίγμα αυτό ψύχεται πρώτα σε εναλλάκτες και έπειτα σε ψυκτήρες ως τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης των παραφινών. Το ιξώδες μίγμα στη συνέχεια διηθείται με περιστροφικά φίλτρα κενού και οι κρυσταλλωμένες παραφίνες εκπλένονται με ψυχρό διαλύτη. Οι παραφίνες σε επόμενο στάδιο μπορούν να

διαχωριστούν σε μαλακές και σκληρές παραφίνες. Η ανάκτηση του διαλύτη γίνεται με εξάτμιση του από τις παραφίνες και από το διήθημα και ανακυκλώνεται στη διεργασία.[33]

2.3.3.5 ΠΡΟΠΑΝΙΟ

Η αποπαραφίνωση με προπάνιο αναπτύχθηκε πρώτα το 1932από τη Standard Oil Company και βελτιστοποιήθηκε από την JUIK. Κατά την αποπαραφίνωση με προπάνιο ως διαλύτη, το έλαιο πρώτα αναμιγνύεται με το προπάνιο σε αναλογία και στη συνέχεια ψύχεται σε θερμοκρασία 27° C. Το μίγμα προπανίου – ελαίου εισάγεται στο δοχείο θερμού διαλύματος όπου διατηρείται υψηλή πίεση ώστε να αποφευχθεί η εξάτμιση του διαλύτη. Στο στάδιο της ψύξης η διεργασία διαφοροποιείται από τις προηγούμενες, καθώς η ψύξη επιτυγχάνεται μέσω της εξάτμισης του προπανίου σε batch ψυκτήρες με ελεγχόμενο ρυθμό. Το ψυχρό μίγμα με τις κρυσταλλωμένες παραφίνες τροφοδοτείται σε περιστροφικά φίλτρα όπου επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των παραφινών από το διήθημα. Οι παραφίνες εκπλένονται με ψυχρό προπάνιο[29,33]

Η ανάκτηση του διαλύτη επιτυγχάνεται με θέρμανση και εκτόνωση σε συνθήκες υψηλής πίεσης με σκοπό την υγροποίηση του προπανίου με ήπια ψυκτικά (νερό).

2.3.3.6 ΣΥΓΚΡΙΣΗ

Από τις παραπάνω μεθόδους αποπαραφίνωσης η πιο ευρέως εφαρμοζόμενη είναι η κλασσική μέθοδος με χρήση μίγματος MEK/TOL (εφαρμόζεται από το 85% των εγκαταστάσεων αποπαραφίνωσης) με αμέσως επόμενη την αποπαραφίνωση με προπάνιο. Το προπάνιο είναι φθηνός διαλύτης και άμεσα διαθέσιμο στα περισσότερα διυλιστήρια. Η ψύξη μέσω της εξάτμισής του εξαλείφει το πρόβλημα της προσκόλλησης των κρυσταλλωμένων παραφινών στα τοιχώματα του ψυκτήρα και δεν απαιτεί ακριβούς κρυσταλλωτήρες. Όσον αφορά την ποιότητα του προϊόντος η κατεργασία με προπάνιο τείνει να παράγει λιπαντικά με χαμηλότερα σημεία θόλωσης σε σχέση με λιπαντικά που παράγονται από την αποπαραφίνωση με κετόνη. Ωστόσο παρουσιάζει δυσκολία στον έλεγχο της ψύξης ενώ η διεργασία απαιτεί τη χρήση υποβοηθητικών ουσιών αποαπραφίνωσης. Η αποπαραφίνωση με προπάνιο επίσης απαιτεί τη μεγάλη διαφορά θερμοκρασιών.[29,33]

Η αποπαραφίνωση με MEK αντίθετα δεν απαιτεί τόσο μεγάλες διαφοροποιήσεις θερμοκρασίας όσο το προπάνιο, επιτρέπει γρήγορους ρυθμούς ψύξης και το μίγμα διηθείται με ικανοποιητικό ρυθμό, παρότι χαμηλότερο από τον αντίστοιχο στην περίπτωση του προπανίου. Στον Πίνακα 2.3.6 ακολουθεί μία συνοπτική παρουσίαση των παραπάνω ζητημάτων. [29]

Πίνακας 2.3.6 : Συνοπτική σύγκριση[28]

ΑΠΟΠΑΡΑΦΙΝΩΣΗ ΜΕ ΠΡΟΠΑΝΙΟ	ΑΠΟΠΑΡΑΦΙΝΩΣΗ ΜΕ ΜΕΚ/TOL
• Φθηνός διαλύτης • Άμεσα διαθέσιμος σε ένα διυλιστήριο • Εξαλείφεται η προσκόλληση των παραφινών στον εξοπλισμό • Χαμηλά σημεία θόλωσης προϊόντος • Δυσκολότερος έλεγχος της ψύξης • Μεγάλες διαφοροποιήσεις θερμοκρασίας	• Ανάκτηση θερμότητας με χρήση εναλλακτών • Λιγότερες απαιτήσεις σε ψύξη • Επιτρέπονται υψηλοί ρυθμοί ψύξης • Χαμηλότεροι ρυθμοί διήθησης σε σχέση με το προπάνιο αλλά ικανοποιητικοί

2.3.3.6 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ

Οι παράμετροι της διεργασίας της αποπαραφίνωσης είναι θερμοκρασιακές –θερμοκρασία θέρμανσης και ψύξης-, χρονικές –χρόνος διήθησης και ανάμιξης- και ποσοτικές –αναλογία μίγματος διαλυτών και αναλογία διαλύτη/τροφοδοσίας-.

Όσον αφορά το χρόνο ανάμιξης του διαλύτη με την τροφοδοσία, έχει διαπιστωθεί ότι για την περίπτωση της αποπαραφίνωσης με κετόνη, η απόδοση της διεργασίας αγγίζει ένα μέγιστο στα 20 min ανάμιξης και με περεταίρω αύξηση του χρόνου αυτού δε μεταβάλλεται σημαντικά. [31]

Με σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους, αύξηση της θερμοκρασίας ανάμιξης της τροφοδοσίας με το διαλύτη επιφέρει αύξηση της απόδοση σε παραφίνες και ελάττωση των απωλειών. Η αυξημένη θερμοκρασία ελαττώνει το ιξώδες του μίγματος και επιτρέπει την ομοιόμορφη επαφή του διαλύτη με όλο το μίγμα καθώς και την απομάκρυνση του δείγματος από τον εξοπλισμό. [31]

Με αύξηση της αναλογίας διαλύτη/τροφοδοσίας επιτυγχάνεται καλύτερη ροή του μίγματος, αφού η παρουσία του διαλύτη ελαττώνει το ιξώδες του και καλύτερη απόδοση της διεργασίας.

Όσον αφορά την αναλογία ΜΕΚ/TOL αύξηση της ΜΕΚ αυξάνει το ρυθμό ροής του μίγματος μέσω των φίλτρων και ελαττώνει τη διαφορά μεταξύ σημείου ροής και θερμοκρασίας διήθησης. Αυξημένη αναλογία ΜΕΚ αυξάνει και την απόδοση σε παραφίνες. [29,31]

Στον Πίνακα 2.3.7 παρουσιάζονται συνοπτικά οι παραπάνω παράμετροι και η επίδρασή τους στη διεργασία.

Πίνακας 2.3.7 : Παράμετροι αποπαραφίνωσης

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΕΠΙΔΡΑΣΗ
↑ Αναλογίας διαλύτη/τροφοδοσίας	↑απόδοσης ↑ρυθμού ροής
↑Θερμοκρασίας ανάμιξης	↑απόδοσης
↑ΜΕΚ	↑ρυθμού ροής ↑απόδοσης ↓διαφοράς σημείου ροής – Τ διήθησης
↑Χρόνου ανάμιξης	max απόδοση στα 20 min

Στην παρούσα διπλωματική εφαρμόστηκε αποπαραφίνωση με χρήση μίγματος ΜΕΚ/TOL ως διαλύτη. Εξετάσθηκαν διαφορετικές συστάσεις του μίγματος των διαλυτών και διαφορετικές αναλογίες διαλυτών/τροφοδοσίας.

2.3.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ

Εκτός από τις μεθόδους εξευγενισμού των λιπαντικών για την παραγωγή βασικών ελαίων με φυσικοχημικές μεθόδους διαχωρισμού, μπορούν να εφαρμοστούν μέθοδοι που περιλαμβάνουν τη χημική μετατροπή των ανεπιθύμητων συστατικών της τροφοδοσίας σε άλλα σε αντίθεση με την απομάκρυνσή τους. Τέτοιες διεργασίες (εκτός της ήπιας υδρογονοκατεργασίας) που περιλαμβάνουν χημική μετατροπή δεν εφαρμόζονται για την παραγωγή βασικών λιπαντικών της ομάδας Ι αλλά για τις υπόλοιπες, που έχουν υψηλότερες απαιτήσεις όσον αφορά την περιεκτικότητά τους σε θείο και κορεσμένα συστατικά και το Δείκτη Ιξώδους τους.

2.3.4.1 ΥΔΡΟΓΟΝΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ

Για την συμμόρφωση των gasoil κενού και των απασφαλτωμένων αποσταγμάτων ε τις απαιτήσεις των βασικών λιπαντικών είναι απαραίτητη η αναβάθμιση της οξειδωτικής σταθερότητάς τους. Για να επιτευχθεί αυτό θα πρέπει να αδρανοποιηθούν ή να απομακρυνθούν οι ολεφίνες που έχουν δημιουργηθεί κατά την επεξεργασία του αργού πετρελαίου και να αφαιρεθούν τα διάφορα ετεροάτομα που περιέχονται σε αυτό στη μορφή οξυγονούχων αζωτούχων και θειούχων ενώσεων.

Η οξειδωτική σταθερότητα της τροφοδοσίας για την παρασκευή βασικών λιπαντικών επιτυγχάνεται μέσω αντιδράσεων υδρογονωσης, σε θερμοκρασία 250 – 350° Cκαι υπό πίεση 20 – 60 bar με χρήση νικελίου – μολυβδενίου (Ni - Mo) ως καταλύτη. Η διεργασία παράγει -εκτός από το βασικό λιπαντικό- μικρές ποσότητες νάφθας ως παραπροϊόν η οποία είτε αξιοποιείται στην παραγωγή βενζίνης είτε στην παραγωγή πετροχημικών. Η υδρογονοκατεργασία έχει ελάχιστες απώλειες και αποτελεί το τελευταίο στάδιο επεξεργασίας των βασικών λιπαντικών του group I. [7]

Με την υδρογόνωση θειούχων ενώσεων παράγονται οι αντίστοιχοι υδρογονάνθρακες, ενώ το θείο απομακρύνεται ως υδρόθειο. Οι αζωτούχες ενώσεις δίνουν υδρογονάνθρακες και αμμωνία, οι οξυγονούχες υδρογονάνθρακες και νερό.

Η υδρογονοκατεργασία βρίσκει εφαρμογές στην παρασκευή βασικών ορυκτελαίων όλων των ομάδων.

2.3.4.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΠΑΡΑΦΙΝΩΣΗ

Εκτός από την αποπαραφίνωση με διαλύτες η οποία αναφέρθηκε παραπάνω και ανήκει στις φυσικοχημικές μεθόδους εξευγενισμού βασικών λιπαντικών, ελάττωση του σημείοθυ ροής μπορεί να επιτευχθεί μέσω καταλυτικής αποπαραφίνωσης.

Το 1979 η Mobil εφάρμοσε την πρώτη διεργασία καταλυτικής αποπαραφίνωσης (Mobil Lube Dewaxing Process), η οποία με την σύνθεση και τη χρήση νέων καταλυτών έχει βελτιωθεί και πλέον περιλαμβάνει έντονες διεργασίες υδρογονοπυρόλυσης των κ-παραφινών και άλλων παραφινικών μορίων. Η διεργασία παρουσιάζει μεγάλη ευελιξία ως προς την τροφοδοσία που μπορεί να επεξεργαστεί και παράγει βασικά λιπαντικά με υψηλούς Δείκτες Ιξώδους και χαμηλά σημεία ροής (-45° C). Ωστόσο η υπερβολική ελάττωση του σημείου ροής του προϊόντος έχει αρνητική επίδραση στο Δείκτη Ιξώδους του. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι ζεολιθικοί όπως ο ZSM – 5 ή πορώδεις όπως πλατίνα (Pt) σε SAPO-11. [34]

Αδυναμία της διεργασίας είναι η μεγάλη εκλεκτικότητα των καταλυτών σε γραμμικές παραφίνες οι οποίες αυξάνουν το Δείκτη Ιξώδους, με αποτέλεσμα βασικά λιπαντικά που έχουν αποπαραφινωθεί με καταλυτικές διεργασίες να έχουν χαμηλότερο Δείκτη Ιξώδους σε σχέση με λιπαντικά ίδιου σημείο ροής που υποβλήθηκαν σε αποπαραφίνωση με διαλύτες. [7]

2.3.4.3 ΥΔΡΟΓΟΝΟΠΥΡΟΛΥΣΗ

Στον εξευγενισμό της πετρελαϊκής τροφοδοσίας για την παραγωγή βασικών λιπαντικών βρίσκουν εφαρμογή μονάδες υδρογονοπυρόλυσης λιπαντικών. Η αρχή λειτουργίας των μονάδων αυτών περιλαμβάνει την υδρογόνωση των μονο δι- και πολύ- αρωματικών συστατικών της τροφοδοσίας με σκοπό την παραγωγή ναφθενίων.

Με αντιδράσεις υδρογόνωσης σε τέτοιες μονάδες επίσης απομακρύνονται τα ετεροάτομα που περιέχονται στην τροφοδοσία (O,S,N) . Ταυτόχρονα επιτυγχάνεται η απομόνωση κλασμάτων πλούσιων σε παραφίνες, τα οποία τροφοδοτούνται σε κάποια διεργασία αποπαραφίνωσης. [7]

Γενικά η υδρογονοπυρόλυση είναι από τις πιο έντονες διεργασίες σε ένα διυλιστήριο και η εφαρμογή της αφού αποσκοπεί στη μετατροπή των ανεπιθύμητων συστατικών της τροφοδοσίας δε στηρίζεται στα χαρακτηριστικά αυτής τόσο όσο στην περίπτωση στων φυσικοχημικών μεθόδων που αναφέρθηκαν παραπάνω. Συνήθως με υδρογονοπυρόλυση παρασκευάζονται βασικά λιπαντικά εύρους Δείκτη Ιξώδους μεταξύ 95 ως 105, ενώ με εφαρμογή εντονότερων συνθηκών το προϊόν μπορεί να φθάσει τιμές Δείκτη Ιξώδους μεγαλύτερες του 115. Τα προϊόντα της διεργασίας τείνουν να έχουν χαμηλά ιξώδη, καθώς τα βαρύτερα μόρια έχουν αναδιαμορφωθεί σε ελαφρύτερα, με αποτελέσματα παραγόμενα λιπαντικά να είναι ακατάλληλα για εφαρμογές λίπανσης υψηλών απαιτήσεων. [34]

Σε σύγκριση με της φυσικοχημικές μεθόδους η εγκατάσταση μονάδας υδρογονοπυρόλυσης για την παρασκευή λιπαντικών πλεονεκτεί στα εξής σημεία :

- Μεγαλύτερες αποδόσεις αφού δεν απομακρύνονται μεγάλες ποσότητες από την τροφοδοσία
- Δέχεται μεγάλο εύρος ποιότητας τροφοδοσίας
- Παραγωγή βασικών λιπαντικών υψηλής ποιότητας (group II)

Αδυναμίες μίας τέτοιας μονάδας είναι :

- Μείωση της απόδοσης για την παραγωγή υψηλότερης ποιότητας λιπαντικών μέσω αύξησης των λειτουργικών παραμέτρων της (group III)

2.3.4.4 ΙΣΟΜΕΡΙΣΜΟΣ ΠΑΡΑΦΙΝΩΝ

Ο ισομερισμός των παραφινών αποσκοπεί στην μετατροπή κανονικών παραφινικών μορίων σε προϊόντα με χαμηλά σημεία ροής και υψηλό Δείκτη Ιξώδους μέσω διεργασιών ισομερισμού παρουσία κατάλληλων καταλυτών. Σε αντίθεση με την υδρογονοπυρόλυση τους, στη συγκεκριμένη περίπτωση οι n-παραφίνες μετατρέπονται σε ισο παραφίνες με μία ή περισσότερες διακλαδώσεις. Η τροφοδοσία της διεργασίας είναι καθαρά παραφινική, επομένως είναι δυνατή η χρήση καταλυτών με υψηλή εκλεκτικότητα και εξειδίκευση στη μετατροπή παραφινών. Ως καταλύτης χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο πυριτο-αλουμινοφωσφορικός ζεόλιθος παρουσία πλατίνας Pt (Pt-SAPO-11) [7,34]

Η διεργασία πλεονεκτεί καθώς χαρακτηρίζεται από υψηλή απόδοση σε προϊόντα μεγάλο εύρους σημείων ροής και υψηλών τιμών Δείκτη Ιξώδους, χωρίς το σχηματισμό ελαφριών παραπροϊόντων και επιτρέπει την αξιοποίηση των κηρών που

προκύπτουν από τις προαναφερθείσες διεργασίες προς την παραγωγή υψηλής ποιότητας βασικών λιπαντικών. [7]

Αδυναμία της διεργασίας αποτελεί η δηλητηρίαση του καταλύτη από αζωτούχες ή θειούχες ενώσεις που μπορεί να περιέχονται στην τροφοδοσία, ενώ παράλληλα εξαλείφει την παραγωγή και διάθεση παραφινών ως προϊόν από ένα διυλιστήριο.[7]

2.4 ΥΔΡΟΓΟΝΟΠΥΡΟΛΥΣΗ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω κατά την επεξεργασία του αργού πετρελαίου εκτός από τα ελαφριά «λευκά» προϊόντα, προκύπτουν υπολείμματα, ενδιάμεσα και βαριά κλάσματα η ζήτηση για τα οποία τείνει να είναι μικρότερη σε σχέση με τα ελαφρύτερα. Ειδικά κατά την επεξεργασία «βαρύτερου» αργού πετρελαίου, τα κλάσματα με βαριά συστατικά αποτελούν πρόβλημα για ένα διυλιστήριο. Έτσι για να επιτευχθεί η μέγιστη αξιοποίηση του αργού από το διυλιστήριο αναπτύχθηκαν τεχνολογίες και διεργασίες αναβάθμισης των υπολειμμάτων και των βαρύτερων κλασμάτων και μετατροπής τους προς ελαφρύτερα.

Τέτοιες διεργασίες αναβάθμισης βαρύτερων αποσταγμάτων και των υπολειμμάτων μπορεί να είναι θερμικές διεργασίες, όπως η εξανθράκωση και η ιξωδόλυση, καταλυτικές διεργασίες όπως η καταλυτική πυρόλυση ή κατεργασίες παρουσία υδρογόνου όπως η υδρογονοπυρόλυση και η υδρογονοκατεργασία.

Τη δεκαετία του 1920 έγινε αντιληπτό ότι η καταλυτική πυρόλυση δεν αρκούσε για την παραγωγή βενζίνης αρκετά υψηλής ποιότητας ώστε να έχει την απαραίτητη ζήτηση στην αγορά. Η βιομηχανία του πετρελαίου οδηγήθηκε έτσι στην ανάπτυξη της υδρογονοπυρόλυσης, με πρώτη εφαρμογή της διεργασίας στην Leuna στη Γερμανία όπου μονάδα υδρογονοπυρόλυσης χρησιμοποιήθηκε για την υδρογόνωση λιγνίτη και τη μετατροπή του σε βενζίνη. Σε αυτή την πρώτη μονάδα μίας βαθμίδας χρησιμοποιήθηκε θειικό βολφράμιο ως καταλύτης, ο οποίος είχε τη δυνατότητα κατάλυσης της μετατροπής τροφοδοσίας πλούσιας σε αρωματικά συστατικά, γαιάνθρακα και βαριών πετρελαϊκών κλασμάτων τα οποία περιείχαν ετεροάτομα σε κανονικές και ισο- παραφίνες. Πριν την εκκίνηση του Δευτέρου Παγκοσμίου Πολέμου η Imperial Chemical Industries στη Βρετανία ανέπτυξε τη διεργασία της υδρογονοπυρόλυσης με αναβαθμισμένους καταλύτες, καινοτομία η οποία της παρείχε καύσιμα αεροπορίας για τις ανάγκες της κατά τη διάρκεια του πολέμου. Οι κύριες τροφοδοσίες της διεργασίας την περίοδο εκείνη ήταν πισσέλαιο και gasoil, ενώ η Standard Oil of New Jersey εφάρμοσε την υδρογονοπυρόλυση για την παραγωγή βενζίνης από κηροζίνη και ελαφρύ gasoil. [35]

Η αναβάθμιση των καταλυτών επιτρέπει πλέον ηπιότερες συνθήκες λειτουργίας των μονάδων υδρογονοπυρόλυσης με πιέσεις της τάξης των 1000 – 2200 psi και θερμοκρασίες 290 – 400° C και κατά συνέπεια ελαφρύτερο εξοπλισμό με λεπτότερα

τοιχώματα. Ταυτόχρονα η υψηλή διαθεσιμότητα υδρογόνου από τις μονάδες καταλυτικής αναμόρφωσης κατέστησε την υδρογονοπυρόλυση μία συμφέρουσα διεργασία για την αναβάθμιση των προϊόντων ενός διυλιστηρίου. [35]

Συνοπτικά η υδρογονοπυρόλυση επιτυγχάνει :

- Παραγωγή προϊόντων χαμηλότερου μέσου μοριακού βάρους
  - Αύξηση της απόδοσης σε βενζίνη
  - Βενζίνη βελτιωμένου αριθμού οκτανίου
- Παραγωγή προϊόντων με υψηλότερη αναλογία υδρογόνου προς άνθρακα
- Μείωση της παραγωγής κοκ
- Συμπλήρωση της καταλυτικής πυρόλυσης (FCC)

2.4.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Ο γενικός μηχανισμός της υδρογονοπυρόλυσης είναι παραπλήσιος με αυτόν της καταλυτικής πυρόλυσης με τη διαφορά ότι λαμβάνει χώρα ταυτόχρονη υδρογόνωση. Ο καταλύτης προωθεί την παραγωγή ενδιάμεσων ολεφινικών μορίων τα οποία παρουσία υδρογόνου σε συνθήκες υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών λαμβάνουν μέρος σε αντιδράσεις υδρογόνωσης. Η υδρογόνωση και η πυρόλυση λειτουργούν συμπληρωματικά καθώς η εξώθερμες αντιδράσεις υδρογόνωσης παρέχουν την απαραίτητη θερμότητα για την πυρόλυση και η πυρόλυση παράγει τις προς υδρογόνωση ολεφίνες. [29,35]

Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της υδρογονοπυρόλυσης για ένα διυλιστήριο είναι η ικανότητά της να επεξεργάζεται τα πολύ αρωματικά cycle oil και τα gasoil εξανθράκωσης, τα οποία δεν είναι εύκολο να μετατραπούν σε επιθυμητά προϊόντα μέσω καταλυτικής πυρόλυσης. Μέσω μερικής υδρογόνωσης βαριά πολυκυκλικά αρωματικά μόρια υφίστανται μερικό κορεσμό ακολουθούμενο από διαχωρισμό των δακτυλίων και παραγωγή μονοκυκλικών αρωματικών μορίων και κυκλοπαραφινών. Στη συνέχεια οι πλευρικές αλυσίδες των δακτυλίων μπορούν να διαωιστούν παράγοντας ισοπαραφίνες. Μικρότεροι υποκαταστάτες των δακτυλίων όπως μεθύλια, τείνουν να διαχωρίζονται από το δακτύλιο και να συνδυάζονται στον καταλύτη με αποτέλεσμα την παραγωγή ισοβουτανίου από τα μεθύλια και βενζολίου. Συνολικά παρατηρείται αμελητέος σχηματισμός κωκ.[29,35]

Η υδρογονοπυρόλυση μπορεί να επεξεργαστεί μεγάλο εύρος τροφοδοσίας, ωστόσο για να αποφευχθεί η δηλητηρίαση του καταλύτη από μεταλλικά άλατα, άζωτο, θείο, οξυγόνο μπορεί να λαμβάνει χώρα ένα πρώτο στάδιο υδρογονοκατεργασίας για την απομάκρυνση των ετεροατόμων με τη μορφή αμμωνίας, υδροθείου και νερού αντίστοιχα. Την υδρογονοπυρόλυση ενός σταδίου η απομάκρυνση των ετεροατόμων και η υδρογονοπυρόλυση συνδυάζονται σε έναν αντιδραστήρα.

Συνοπτικά οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε μία μονάδα υδρογονοπυρόλυσης είναι οι εξής :

- Πυρόλυση παραφινών σε μικρότερες παραφίνες και ολεφίνες
- Υδρογόνωση των ολεφινών
- Υδρογόνωση αρωματικών μορίων
- Διαχωρισμός πολυπυρινικών κυκλικών μορίων
- Απόσπαση πλευρικών αλυσίδων από κυκλικά μόρια
- Διάνοιξη αρωματικών και ναφθενικών δακτυλίων
- Απομάκρυνση ετεροατόμων
- Ισομερισμός

2.4.2 ΠΡΟΪΌΝΤΑ

Τα προϊόντα της υδρογονοπυρόλυσης και οι αποδόσεις σε αυτά διαφέρουν για διαφορετικές τροφοδοσίες, συνθήκες λειτουργίας και καταλύτες. Συνοπτικά, όπως συμπεραίνεται και από τα παραπάνω, μία μονάδα υδρογονοπυρόλυσης παράγει μικρό ποσοστό αερίων , νάφθα, κηροζίνη, gasoil, jet fuel και υπόλειμμα.

Στον Πίνακα 2.4.1 φαίνονται συνοπτικά οι τυπικές αποδόσεις στα κύρια προϊόντα μίας μονάδας υδρογονοπυρόλυσης.

Πίνακας 2.4.1 : Συνήθεις αποδόσεις υδρογονοπυρόλυσης[7]

ΠΡΟΪΟΝ	ΑΠΟΔΟΣΗ
Αέρια	1 - 5 %
Νάφθα	7 – 25 %
Gasoil	30 – 65 %
Υπόλειμμα	16 – 60 %

Μεγάλη σημασία για την παρούσα διπλωματική εργασία, έχει η εκτίμηση των μορίων που αναμένεται να απαντώνται στο υπόλειμμα της διεργασίας της υδρογονοπυρόλυσης. Εξετάζοντας τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία της υδρογονοπυρόλυσης συμπεραίνεται ότι τα προϊόντα της δε θα περιέχουν ετεροάτομα, αφού αυτά έχουν ήδη απομακρυνθεί με τη μορφή αμμωνίας, νερού και υδροθείου, δε θα περιέχουν ολεφίνες αφού οι ολεφίνες που παράγονται παρουσία του υδρόγονου μετατρέπονται άμεσα σε κορεσμένα μόρια, δε θα έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε αρωματικά μόρια αφού αυτά υδρογονώνονται και παράγουν ναφθένια και παραφίνες. Στο υπόλειμμα της διεργασίας μπορεί να περιέχονται πολυαρωματικά μόρια όπως ovalene ($C_{32}H_{14}$) με δέκα δακτυλίους , coronene ($C_{24}H_{12}$) με επτά δακτυλίους ή tetrabenzocoronene ($C_{36}H_{16}$) με έντεκα δακτυλίους. [7]

Συνοπτικά τα χαρακτηριστικά των προϊόντων της υδρογονοπυρόλυσης είναι τα εξής:

- Απουσία ολεφινών
- Αμελητέες περιεκτικότητες σε θείο, αζώτου και οξυγόνο
- Απουσία ελαφριών αρωματικών μορίων
- Πολυαρωματικά μόρια στο υπόλειμμα

Στον Πίνακα 2.4.2 παρουσιάζονται οι τυπικές ιδιότητες του υπολείμματος της μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων [7]

Πίνακας 2.4.2 : Συνήθεις ιδιότητες υπολείμματος υδρογονοπυρόλυσης[7]

Ιδιότητες	Υπόλειμμα ΜΥΠΚ (UCO)
Πυκνότητα API	38,2
Απόσταξη (oC)	
IBP	362
5%	379
10%	388
20%	401
30%	413
50%	432
70%	456
90%	497
95%	541
FBP	529
Σημείο Ροής (oC)	39
Θείο (S) [ppm]	<10
Άζωτο (N) [ppm]	<1
Μέταλλα [ppm]	<1

2.4.3 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΠΥΡΟΛΥΣΗΣ

Τα ελαφριά προϊόντα της υδρογονοπυρόλυσης υπόκεινται σε περεταίρω επεξεργασίες (π.χ. αναμόρφωση της βαριάς νάφθας) και αξιοποιούνται για την παραγωγή υψηλής ποιότητας υγρών καυσίμων. Το υπόλειμμα της υδρογονοπυρόλυσης, εν μέρει ανακυκλώνεται στη διεργασία για να επιτευχθεί η μετατροπή των πολυαρωματικών μορίων που δε μετατράπηκαν.

Ωστόσο τα χαρακτηριστικά του υπολείμματος της υδρογονοπυρόλυσης το καθιστούν ιδανική τροφοδοσία για την παρασκευή υψηλής ποιότητας βασικών λιπαντικών. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω τα βασικά λιπαντικά απαιτείται να χαρακτηρίζονται από απουσία ασταθών μορίων όπως οι ολεφίνες, απουσία ετεροατόμων και απουσία ελαφριών κλασμάτων μικρού ιξώδους, προϋποθέσεις οι

οποίες ήδη πληρούνται από το υπόλειμμα μίας μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων.

Η αξιοποίηση του υπολείμματος της υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων για παραγωγή λιπαντικών μπορεί να αποβεί συμφέρουσα για ένα διυλιστήριο καθώς το βαρύ αυτό υπόλειμμα που δεν μπορεί εύκολα να αξιοποιηθεί στην παραγωγή υψηλής ποιότητας καυσίμων, θα δώσει προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας όπως είναι τα λιπαντικά.

Η ζήτηση για λιπαντικά από την παγκόσμια αγορά παραμένει σταθερή περί τα 36 εκατομμύρια τόνους ετησίως από το 2002 έως το 2013. Ταυτόχρονα τα τελευταία 10 χρόνια παρουσιάστηκε διπλασιασμός στη ζήτηση βασικών λιπαντικών των group II και III. [5] Το 2015 σύμφωνα με την ερευνητική εταιρεία Freedonia Group Inc. η παγκόσμια ζήτηση σε λιπαντικά αυξήθηκε περεταίρω στα 42 εκατομμύρια τόνους ετησίως, ενώ η αύξηση εκτιμάται ότι θα συνεχιστεί κυρίως λόγω της επέκτασης της βιομηχανίας στις περιοχές της Ασίας. [5]

Για τους παραπάνω λόγους η παρούσα διπλωματική εστιάζει στη διερεύνηση της αξιοποίησης υπολείμματος υδρογονοπυρόλυσης (UCO) για την παραγωγή βασικών λιπαντικών υψηλού δείκτη ιξώδους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της δυνατότητας αξιοποίησης του υπολείμματος μίας μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων προς παραγωγή βασικών λιπαντικών υψηλού Δείκτη Ιξώδους.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω τα βασικά λιπαντικά κατατάσσονται από το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου σε πέντε ομάδες, σύμφωνα με τη δημοσίευση API 1509, οι οποίες τα ομαδοποιούν με βάση το Δείκτη Ιξώδους τους, την περιεκτικότητά τους σε θείο και την περιεκτικότητά τους σε κορεσμένα μόρια. Στον Πίνακα παρουσιάζονται οι επίσημες ομάδες βασικών λιπαντικών κατά API (I,II,III,IV,V) και οι ανεπίσημες υποκατηγορίες τους (II+ και III+)

Πίνακας 3.1:Ομάδες βασικών λιπαντικών[API 1509]

ΟΜΑΔΑ	ΘΕΙΟ % κ.β.	ΚΟΡΕΣΜΕΝΟΙ ΗC % κ.β.	ΔΕΙΚΤΗΣ ΙΞΩΔΟΥΣ
I	>0.03	<90	≥80 εώς <120
II	≤0.03	≥90	≥80 έως <120
II+	≤0.03	≥90	≥110 έως <119
III	≤0.03	≥90	≥120
III+	≤0.03	>90	≥130 έως <150
IV	ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ – ΠΟΛΥ-ΑΛΦΑ-ΟΛΕΦΙΝΕΣ (PAO)		
V	ΕΛΑΙΑ ΕΚΤΟΣ ΤΩΝ ΟΜΑΔΩΝ I-IV		

Στην παρούσα διπλωματική έγινε προσπάθεια παρασκευής βασικού λιπαντικού με Δείκτη Ιξώδους ανώτερο του 120, δηλαδή παραπλήσιο του Δείκτη Ιξώδους που ορίζεται από την Ομάδα III.

Συνήθης τροφοδοσία για την παραγωγή βασικών λιπαντικών στη βιομηχανία είναι, όπως αναφέρθηκε παραπάνω μέρος των κλασμάτων gasoil κενού. Το gasoil κενού προκύπτει από την απόσταξη υπό κενό του υπολείμματος της ατμοσφαιρικής απόσταξης του αργού πετρελαίου.

Οι ιδιότητες των κλασμάτων αυτών δεν είναι σε αυτό το σημείο κατάλληλες ώστε αυτά να χρησιμοποιηθούν ως βασικά λιπαντικά, καθώς πρώτα πρέπει να βελτιωθούν τα χαρακτηριστικά της ροής του σε χαμηλές θερμοκρασίες (ελάττωση σημείου ροής), να βελτιωθεί η χημική και οξειδωτική τους σταθερότητα και να αυξηθεί ο δείκτης ιξώδους τους. Επομένως η επεξεργασία των κλασμάτων του vacuum gasoil που προορίζονται για λιπαντικά αποσκοπεί στα εξής :

- Αύξηση δείκτη ιξώδους
- Ελάττωση σημείου ροής
- Βελτίωση σταθερότητας
- Στον Πίνακα 3.2 φαίνεται συνοπτικά η επίδραση των κύριων συστατικών των βασικών ελαίων στο Δείκτη Ιξώδους τους, το Σημείο Ροής τους και την Οξειδωτική σταθερότητά τους.

Πίνακας 3.2 :Συνοπτική συσχέτιση σύστασης – επίδρασης στις ιδιότητες

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	ΔΕΙΚΤΗΣ ΙΞΩΔΟΥΣ	ΣΗΜΕΙΟ ΡΟΗΣ	ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ
ΠΑΡΑΦΙΝΕΣ	θετική (↑)	αρνητική (↑)	θετική (↑)
ΝΑΦΘΕΝΙΑ	αρνητική (↓)	θετική (↓)	αρνητική (↓)
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ	αρνητική (↓)	θετική (↓)	αρνητική (↓)

Από τον Πίνακα 3.2 συμπεραίνεται ότι «ανεπιθύμητα» συστατικά όσον αφορά το Δίκτη Ιξώδους και την οξειδωτική σταθερότητα είναι τα κυκλικά μόρια και κυρίως τα αρωματικά και όσον αφορά το σημείο ροής τα μεγάλα παραφινικά μόρια τα οποία κρυσταλλώνονται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες.

Ο εξευγενισμός επιτυγχάνεται είτε με φυσικοχημικές μεθόδους διαχωρισμού με διαλύτες είτε με διεργασίες χημικής μετατροπής. Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζονται συνοπτικά οι κυριότερες διεργασίες που οδηγούν στην παραγωγή βασικών ελαίων. [7]

Πίνακας 3.3 :Διεργασίες παραγωγής βασικών λιπαντικών

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	ΧΗΜΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ
• ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΔΙΑΛΥΤΕΣ • ΑΠΟΠΑΡΑΦΙΝΩΣΗ ΜΕ ΔΙΑΛΥΤΕΣ	• ΜΟΝΑΔΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ • ΜΟΝΑΔΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ • ΙΣΟΜΕΡΕΙΩΣΗ ΠΑΡΑΦΙΝΩΝ • ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΠΑΡΑΦΙΝΩΣΗ • ΥΔΡΟΓΟΝΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ

Γενικά οι φυσικοχημικές μέθοδοι επιτυγχάνουν την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων συστατικών της τροφοδοσίας, χωρίς να συμβαίνει μετατροπή της χημικής δομής τους, ενώ οι μέθοδοι που περιλαμβάνουν χημική μετατροπή εστιάζουν

στην παραγωγή επιθυμητών συστατικών για ένα βασικό έλαιο μέσω της χημική μετατροπής των ανεπιθύμητων μορίων.

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι εμφανίζουν μεγάλη εξάρτηση από την ποιότητα και τη σύσταση της τροφοδοσίας, καθώς δε μεταβάλλουν τη δομή των μορίων της παρά μόνο την περιεκτικότητά της σε αυτά. Στηρίζονται στην κατεργασία με διάφορους διαλύτες, τόσο για την απομάκρυνση των αρωματικών μορίων όσο και για την απομάκρυνση των κηρών. Τα αρωματικά και παραφινικά κλάσματα που απομακρύνονται ελαττώνουν την απόδοση της τροφοδοσίας σε βασικό λιπαντικό, όμως μπορούν να διατεθούν από το διυλιστήριο για την παραγωγή πετροχημικών, κεριών, βερνικιών κλπ. Απαιτούν σωστή επιλογή διαλυτών οι οποίο θα έχουν ισχυρή διαλυτική ικανότητα, μεγάλη εκλεκτικότητα και θα επιτρέπουν εύκολη και αποτελεσματική ανάκτησή τους. Εφαρμόζονται για την παραγωγή λιπαντικών της Ομάδας Ι.

Οι χημικές μέθοδοι μετατροπής δεν εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την ποιότητα της τροφοδοσίας, καθώς μεταβάλλουν τη χημική δομή των ανεπιθύμητων συστατικών αυτής και επιτυγχάνουν καλύτερες αποδόσεις. Στηρίζονται στη χρήση καταλυτικών συστημάτων και υδρογόνου και εφαρμόζονται για την παραγωγή βασικών λιπαντικών των ομάδων ΙΙ και ΙΙΙ.

Οι ανάγκες της αγοράς βασικών λιπαντικών εστιάζουν κυρίως σε βασικά λιπαντικά της Ομάδας Ι καθώς αυτά καλύπτουν σχεδόν το 60% της παγκόσμιας αγοράς βασικών λιπαντικών, λόγω της χαμηλής τιμής τους και της μεγάλης τους συμβατότητας με τα χρησιμοποιούμενα βελτιωτικά πρόσθετα. [7]

Στην παρούσα διπλωματική έγινε εφαρμογή των συμβατικών μεθόδων παραγωγής βασικών λιπαντικών. Αυτό συνέβη διότι η τροφοδοσία που χρησιμοποιήθηκε όπως έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω προέρχεται από υπόλειμμα μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων με αποτέλεσμα να έχει ήδη χαρακτηριστικά που ευνοούν την παραγωγή βασικών λιπαντικών. Εξετάζοντας τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία της υδρογονοπυρόλυσης συμπεραίνεται ότι τα προϊόντα της δε θα περιέχουν ετεροάτομα, αφού αυτά έχουν ήδη απομακρυνθεί με τη μορφή αμμωνίας, νερού και υδροθείου, δε θα περιέχουν ολεφίνες αφού οι ολεφίνες που παράγονται παρουσία του υδρόγονου μετατρέπονται άμεσα σε κορεσμένα μόρια, δε θα έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε αρωματικά μόρια αφού αυτά υδρογονώνονται και παράγουν ναφθένια και παραφίνες. Στο υπόλειμμα της διεργασίας μπορεί να περιέχονται πολυαρωματικά μόρια που δεν μπόρεσαν να μετατραπούν στις συνθήκες λειτουργίας της μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων. [7]

Συνοπτικά τα χαρακτηριστικά των προϊόντων της υδρογονοπυρόλυσης είναι τα εξής:

- Απουσία ολεφινών
- Αμελητέες περιεκτικότητες σε θείο, άζωτο και οξυγόνο

- Απουσία ελαφριών αρωματικών μορίων
- Πολυαρωματικά μόρια στο υπόλειμμα

Επομένως επιλέγεται να διερευνηθεί η δυνατότητα εκμετάλλευσης της απουσίας ολεφινών και ετεροατόμων από την τροφοδοσία και να μην υποβληθεί αυτή σε περεταίρω καταλυτική υδρογονοκατεργασία, αλλά αντίθετα να εξευγενιστεί μέσω φυσικοχημικών μεθόδων, οι οποίες, όπως αναφέρθηκε, ήδη εφαρμόζονται σε μεγάλο βαθμό από ένα διυλιστήριο για την παρασκευή βασικών λιπαντικών της Ομάδας Ι.

Επομένως συνοπτικά ο στόχος της παρούσας διπλωματικής είναι :

- Εκμετάλλευση της ευνοϊκής σύστασης του υπολείμματος της ΜΥΠΚ για την παραγωγή βασικών λιπαντικών
- Πρόταση αξιοποίησης του υπολείμματος τη υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων για την παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας όπως τα λιπαντικά υψηλού Δείκτη Ιξώδους
    - Αύξηση του Δείκτη Ιξώδους του υπολείμματος της υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων
    - Ελάττωση του Σημείου Ροής του υπολείμματος της ΜΥΠΚ

Κατά το σχεδιασμό της πειραματικής διαδικασίας που θα ακολουθηθεί λαμβάνεται υπόψη η ανάγκη απομάκρυνσης πιθανών κλασμάτων της τροφοδοσίας που έχουν σημείο ζέσεως χαμηλότερο των 400° C σε ατμοσφαιρική πίεση, καθώς αυτά είναι πολύ ελαφριά, με μικρό σχετικά ιξώδες που τα καθιστά ακατάλληλα για την παραγωγή λιπαντικών. Επίσης κρίνεται απαραίτητη η ρύθμιση του ιξώδους και του σημείου ζέσεως της υπόλοιπης τροφοδοσίας, «κόβοντας» συγκεκριμένα κλάσματα από αυτήν ώστε η εκάστοτε επεξεργασία να γίνει σε πιο ομοιογενές δείγμα της τροφοδοσίας. Για τους λόγους αυτούς κρίθηκε απαραίτητη η κλασμάτωση του αρχικού δείγματος UCO με απόσταξη υπό κενό.

Στη συνέχεια κρίνεται απαραίτητη η απομάκρυνση των βαριών πολυαρωματικών μορίων που εκτιμάται ότι υπάρχουν στο υπόλειμμα της ΜΥΠΚ μέσω εκχύλισης με διαλύτη NMP. Οι λόγοι για την επιλογή του συγκεκριμένου διαλύτη έχουν αναφερθεί παραπάνω.

Η μετατροπή της τροφοδοσίας σε βασικό λιπαντικό τέλος απαιτεί την ελάττωση του σημείου ροής του ώστε να παραμένει αντλήσιμο και λειτουργικό στις θερμοκρασίες που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί, η οποία θα γίνει μέσω της απομάκρυνσης μεγάλων παραφινικών μορίων που κρυσταλλώνονται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Η αποπαραφίνωση θα γίνει με ανάμιξη του δείγματος με μίγμα MEK/TOL, ψύξη και διήθηση αυτού.

Συνοπτικά τα βήματα που εκτιμήθηκε ότι πρέπει να ακολουθηθούν για τη μετατροπή υπολείμματος μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων σε βασικά λιπαντικά υψηλού Δείκτη Ιξώδους είναι τα εξής:

- ΑΠΟΣΤΑΞΗ
- ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ NMP
- ΑΠΟΠΑΡΑΦΙΝΩΣΗ ΜΕ ΜΙΓΜΑ ΜΕΚ/TOL

3.1. ΑΠΟΣΤΑΞΗ ΥΠΟ ΚΕΝΟ

Στόχοι της κλασμάτωσης της αρχικής τροφοδοσίας είναι :

- Απομάκρυνση ελαφριών κλασμάτων (σημείο ζέσεως <400° C) τα οποία είναι ακατάλληλα για την παρασκευή λιπαντικών
- Ρύθμιση της περιοχής σημείου ζέσεως, ιξώδους, σημείου ροής του αρχικού δείγματος «κόβοντας» την αρχική τροφοδοσία σε δύο κλάσματα

Η απόσταξη γενικά αποτελεί φυσική μέθοδο διαχωρισμού των συστατικών ενός αρχικού μίγματος με βάση το διαφορετικό σημείο βρασμού αυτών. Βασίζεται στη θέρμανση του αρχικού υγρού δείγματος με σκοπό το βρασμό αυτού και την παραγωγή ατμού. Ο ατμός στη συνέχεια αφαιρείται από το αρχικό δείγμα και συμπυκνώνεται. Καθώς το σημείο ζέσεως των υδρογονανθράκων διαφέρει με το μέγεθος και τη δομή του μορίου, σε διαφορετικά εύρη θερμοκρασίας ατμοποιούνται διαφορετικά συστατικά της τροφοδοσίας. Έτσι καθώς το δείγμα θερμαίνεται πρώτα βράζουν και απομακρύνονται τα μικρότερα μόρια, με την άνοδο της θερμοκρασίας τα απομακρύνονται τα ενδιάμεσα μόρια και τέλος παραμένουν τα βαρύτερα.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- Υπόλειμμα μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων (Unconverted Oil - UCO) των ΕΛΠΕ.

Σύμφωνα με τις πληροφορίες που παρείχε το διυλιστήριο το δείγμα UCO που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική έχει αρχικό σημείο βρασμού τους 380° C και τελικό τους 550° C.

Στόχος της διαδικασίας ήταν αρχικά η αφαίρεση του ελαφριού κλάσματος που έχει σημείο βρασμού χαμηλότερο των 400° C και είναι ακατάλληλο για λιπαντικά και κατά δεύτερον η διάκριση του υπόλοιπου δείγματος σε ένα ελαφρύτερο κλάσμα με περιοχή βρασμού 400-450° C και ένα βαρύτερο με περιοχή βρασμού από 450° C έως το τελικό σημείου βρασμού δηλαδή 550° C.

Επειδή η θέρμανση μίγματος υδρογονανθράκων σε θερμοκρασίες άνω των 380° C προκαλεί ανεξέλεγκτες πυρολύσεις, οι οποίες οδηγούν σε ασταθή, ανεπιθύμητα προϊόντα η απόσταξη έγινε σε ελαττωμένη πίεση (υπό κενό) ώστε να ελαττωθεί το σημείο βρασμού του δείγματος και να αποφευχθεί η θερμική αποικοδόμηση των μορίων.

ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

- Θερμομανδύας
- Ψυγείο
- Κυκλοφορητής νερού
- Αντλία κενού
- Θερμόμετρο
- Μανόμετρο
- Σφαιρική φιάλη χωρητικότητας 1l
- 2 Πλυντρίδες
- 2 ψυκτήρες
- Δοχείο συλλογής αποσταγμάτων πολλαπλών εξόδων
- 4 απιοειδείς φιάλες
- Τριπλός σύνδεσμος
- Κλιπς
- Λάστιχα
- Αντάπτορες (επιθέματα) για μετατροπή διαμέτρου των εσμυρισμάτων
- Αλουμινόχαρτο
- Βάση στήριξης
- Μεταλλικές λαβίδες στήριξης

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

- Προζύγιση και καταγραφή της μάζας της σφαιρικής φιάλης στην οποία εισάγεται το δείγμα
- Προζύγιση και καταγραφή της μάζας των τεσσάρων απιοειδών φιαλών στις οποίες θα γίνει η συλλογή των αποσταγμάτων.
- Θέρμανση του UCO και ζύγιση περίπου 400 g αυτού. Εισαγωγή του δείγματος στη σφαιρική φιάλη.
- Συναρμολόγηση της διάταξης :
    - Για τη συναρμολόγηση της διάταξης, πρώτα τοποθετείται η φιάλη στο θερμομανδύα. Στη συνέχεια εφαρμόζεται με βοήθεια αντάπτορα κατακόρυφος ψυκτήρας στην επάνω υποδοχή της φιάλης και με μεταλλική λαβίδα εφαρμόζεται σε μεταλλική βάση στήριξης. Ο ψυκτήρας αυτός θα λειτουργήσει ως αποστακτική στήλη.

- Στην πλευρική υποδοχή της φιάλης εφαρμόζεται μανόμετρο, το οποίο θα ελέγχει την πίεση στο εσωτερικό του συστήματος κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ώστε να εξακριβωθεί η παρουσία κενού στο σύστημα
- Στον κατακόρυφο ψυκτήρα εφαρμόζεται τριπλός σύνδεσμος, ο οποίος συνδέει τον ψυκτήρα με θερμόμετρο με εσμυρισμένο άκρο (το οποίο θα μετρά τη θερμοκρασία των ατμών) και με οριζόντιο ψυκτήρα ο οποίος στηρίζεται με μεταλλική λαβίδα σε δεύτερη βάση στήριξης. Ο οριζόντιος ψυκτήρας επιτελεί τη λειτουργία της συμπύκνωσης των ατμών.
- Στο άκρο του οριζόντιου ψυκτήρα εφαρμόζεται δοχείο συλλογής αποσταγμάτων με 4 εξόδους, σε κάθε μια από τις οποίες συνδέεται μία από τις προζυγισμένες και αριθμημένες απιοειδείς φιάλες. Εφαρμόζονται πλαστικά κλιπς μεταξύ οριζόντιου ψυκτήρα και συλλέκτη και μεταξύ συλλέκτη και απιοειδών φιαλών.
- Με δύο λεπτά λάστιχα μεταφοράς νερού συνδέεται ο κυκλοφορητής του νερού με τον οριζόντιο ψυκτήρα με τέτοιο τρόπο ώστε οι ατμοί και το νερό ψύξης να βρίσκονται κατ'αντιρροή
- Στην αντίστοιχη υποδοχή του συλλέκτη αποσταγμάτων εφαρμόζεται λάστιχο για την εφαρμογή κενού. Το λάστιχο καταλήγει σε δύο κατά σειρά συνδεδεμένες πλυντρίδες αερίων εμβαπτισμένες σε υδατόλουτρο περίπου στους -10 με -20° C. Οι πλυντρίδες συνδέονται με αντλία κενού.
- Εφαρμογή κενού. Αφού ελεγχθεί η σταθερότητα όλων των συνδέσμων και η ποιότητα όλων των γυαλικών ώστε να μην υπάρχουν ραγίσματα, τίθεται σε λειτουργία η αντλία κενού. Η αντλία «τραβάει» τον αέρα από το εσωτερικό του συστήματος, προκαλώντας ελάττωση της πίεσης. Για τους σκοπούς του παρόντος πειράματος η πίεση διατηρήθηκε στα 30 – 50 mbar (κάτι το οποίο εκτός των άλλων ήταν απαραίτητο για την υποστήριξη του μεγάλου βάρους της διάταξης). Η ύπαρξη της ψυχρής παγίδας πριν την αντλία κενού εξασφαλίζει την συμπύκνωση οποιωνδήποτε ατμών μπορεί να ροφήθηκαν.
- Τέλος περιβάλλεται η διάταξη με φύλλα αλουμινόχαρτου για να μειωθούν οι απώλειες θερμότητας από το σύστημα.

- Υπολογισμός των σημείων ζέσεως των συστατικών του μίγματος στη ελαττωμένη πίεση που εφαρμόσθηκε.
- Θέση του θερμαντήρα σε λειτουργία με σκοπό τη θέρμανση του μίγματος και του κυκλοφορητή νερού με σκοπό την υγροποίηση των ατμών στον οριζόντιο ψυκτήρα
- Αφού ξεκινήσει η θέρμανση του δείγματος, παρακολουθείται προσεκτικά η θερμοκρασία του θερμομέτρου, δηλαδή η θερμοκρασία των ατμών. Όταν η θερμοκρασία των ατμών φτάσει στην τιμή που αντιστοιχεί στο σημείο ζέσεως στην εκάστοτε ελαττωμένη πίεση (δεν παρέμενε απόλυτα σταθερή η

πίεση κατά τη διάρκεια της απόσταξης) των συστατικών που ατμοποιούνται στους 400° C σε ατμοσφαιρική πίεση, ο συλλέκτης των αποσταγμάτων περιστρέφεται με τέτοιο τρόπο ώστε η εσωτερική απόληξή του να καταλήγει στην επόμενη (άδεια) απιοειδή φιάλη. Με τον τρόπο αυτό ενώ έχει ήδη συλλεγεί το ελαφρύ κλάσμα (σ.ζ. 380° -400° C σε 1 atm), ξεκινά η συλλογή του ενδιάμεσου κλάσματος (σ.ζ. 400 – 450° Cσε 1 atm) σε διαφορετική φιάλη χωρίς να διαταραχθεί το κενό που επικρατεί στο εσωτερικό του συστήματος.

- Όταν η θερμοκρασία των ατμών φτάσει το σημείο ζέσεως στην ελαττωμένη πίεση που αντιστοιχεί σε σημείο ζέσεως στους 450° C σε ατμοσφαιρική, διακόπτεται η θέρμανση και αφαιρείται το αλουμινόχαρτο.
- Το σύστημα αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια με αφαίρεση του λάστιχου από το συλλέκτη των αποσταγμάτων «σπάει» το κενό. Στη συνέχεια απενεργοποιείται η αντλία κενού.
- Οι απιοειδείς φιάλες στις οποίες έγινε η συλλογή των ελαφριών και των ενδιάμεσων αποσταγμάτων ζυγίζονται πάλι και με αφαίρεση του απόβαρου θα υπολογιστεί η απόδοση της απόσταξης σε κάθε κλάσμα. Ομοίως υπολογίζεται η απόδοση στο «βαρύ» κλάσμα που παρέμεινε στη σφαιρική φιάλη.
- Τα κλάσματα συλλέγονται σε αριθμημένα μπουκαλάκια δειγματοληψίας.

Στις Εικόνες παρουσιάζονται τα επί μέρους στοιχεία και ολόκληρη η διάταξη όπως αυτή συναρμολογήθηκε στο εργαστήριο.

Εικόνα 3.1.1 : Δοχείο συλλογής αποσταγμάτων

Εικόνα 3.1.2 : Λεπτομέρεια του δοχείο συλλογής
(φαίνεται ο σωλήνας μέσω του οποίου το συμπυκνωμένο απόσταγμα πέφτει στην εκάστοτε φιάλη)

Εικόνα 3.1.3 : Δεξιά απιοειδής φιάλη γεμάτη με το ελαφρύτερο κλάσμα – Αριστερά η επόμενη φιάλη γεμίζει με το μεσαίο κλάσμα

Εικόνα 3.1.4 : Ολοκληρωμένη η διάταξη απόσταξης υπό κενό – μονωμένη με αλουμινόχαρτο

3.2 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΔΙΑΛΥΤΗ

Μετά την αφαίρεση του ακατάλληλου ελαφριού κλάσματος και τη διάκριση του υπόλοιπου μίγματος σε ένα ελαφρύτερο (σ.ζ. 400 – 450° C) και ένα βαρύτερο (σ.ζ. 450 – 550° C) κλάσμα, ακολουθεί η εκχύλιση καθενός από αυτά με NMP.

Η εκχύλιση αποτελεί φυσική μέθοδο διαχωρισμού η οποία στηρίζεται στις χημικές διαφορές μεταξύ των ουσιών που πρόκειται α διαχωριστούν και όχι στις διαφορετικές τάσεις ατμών όπως η απόσταξη. Εφαρμόζεται σε περιπτώσεις όπου ο διαχωρισμός μέσω απόσταξης είναι αδύνατος ή ασύμφορος (στην προκείμενη περίπτωση τα σημεία ζέσεως των αρωματικών μορίων που πρόκειται να απομακρυνθούν

επικαλύπτονται με τις περιοχές βρασμού επιθυμητών μορίων – επομένως δεν μπορούν να απομακρυνθούν με απόσταξη)

Στόχος της συγκεκριμένης διαδικασίας είναι η μεταφορά των πολυκυκλικών αρωματικών μορίων της τροφοδοσίας (UCO) από τη φάση του ελαίου στη φάση της NMP, ώστε να παραμείνει ένα εξευγενισμένο υπόλειμμα που θα περιέχει κατά κύριο λόγο παραφίνες και ναφθένια. Η απομάκρυνση των αρωματικών αυτών μορίων όπως αναφέρθηκε προηγουμένως είναι απαραίτητη για την αύξηση του Δείκτη Ιξώδους της τροφοδοσίας σε τιμές άνω του 120 και για τη βελτίωση της οξειδωτικής σταθερότητάς της.

Για την απομάκρυνση των αρωματικών από την τροφοδοσία μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφοροι πολικοί διαλύτες όπως η NMP, η φουρφουράλη ή η φαινόλη, εκ των οποίων υπερέχει η NMP. Οι λόγοι για τους οποίους επιλέγεται η NMP (έχουν αναφερθεί εκτενέστερα παραπάνω) συνοπτικά είναι οι εξής:

- Αυξημένος Δείκτης Ιξώδους του εξευγενισμένου προϊόντος σε σχέση με τη φαινόλη και τη φουρφουράλη
- Χαμηλό ιξώδες → καλύτερη ανάμιξη, λιγότερη επιβάρυνση του εξοπλισμού, δυνατότητα επεξεργασίας μεγαλύτερων ποσοτήτων
- Απαίτηση μικρότερων αναλογιών διαλύτη/τροφοδοσίας σε σχέση με φαινόλη και φουρφουράλη
- Μειωμένη τοξικότητα

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- Ακατέργαστο UCO
- UCO περιοχής βρασμού 400° – 450° C
- UCO περιοχής βρασμού 450° – 550° C
- N-μεθυλο-2-πυρρολιδόνη (NMP)

ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

- Διαχωριστική χοάνη
- Συσκευή θέρμανσης και μαγνητικής ανάδευσης
- Συσκευή εξάτμιση υπό κενό (Rotary evaporator)
- Κωνική φιάλη
- Μαγνητάκι
- Σφαιρική φιάλη
- Μεταλλική βάση στήριξης
- Φιαλίδια δειγματοληψίας
- Νερό
- κλιπς

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η αποτελεσματικότητα της διεργασίας ποικίλει ανάλογα με τις παραμέτρους αναλογίας διαλύτη/τροφοδοσίας και θερμοκρασίας και χρόνου ανάδευσης. Λόγω της μεγάλης διαφοροποίησης της τροφοδοσίας δεν είναι εύκολο να επιλεγούν οι βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης με θεωρητική μελέτη.

Για το σκοπό αυτό πριν να εφαρμοσθεί η διεργασία στα κλάσματα που λήφθηκαν από την απόσταξη υπό κενό του UCO έγιναν δοκιμές για διαφορετικές παραμέτρους σε 12 δείγματα πλήρως ακατέργαστου UCO. Στη συνέχεια μετρήθηκαν οι ιδιότητες των προϊόντων για κάθε σετ παραμέτρων και επιλέχθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες εκπόνησης της συγκεκριμένης διεργασίας. Οι βέλτιστες αυτές συνθήκες στη συνέχεια εφαρμόσθηκαν στα κλάσματα της απόσταξης του UCO.

Γενικά η επίδραση των διαφορετικών παραμέτρων αναμένεται να είναι η εξής :

- ↑ Αναλογίας διαλύτη/τροφοδοσίας →↑↑Δείκτη Ιξώδους και ↓↓Ιξώδους
- ↑Θερμοκρασίας→↑Δείκτη Ιξώδους και ↓Ιξώδους

Οι παράμετροι που δοκιμάστηκαν ήταν οι εξής :

- Αναλογία NMP : UCO
  - 1:1
  - 1,5:1
  - 2:1

- Χρόνος ανάδευσης
  - 30 min
  - 60 min
  - 90 min
  - 120 min

Οι βέλτιστες συνθήκες που εφαρμόστηκαν στα κλάσματα της απόσταξης του UCO είναι τελικά:

- Αναλογία NMP:UCO
  - 1,5:1
- Χρόνος ανάδευσης
  - 60 min

Τα βήματα της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για κάθε περίπτωση είναι τα εξής :

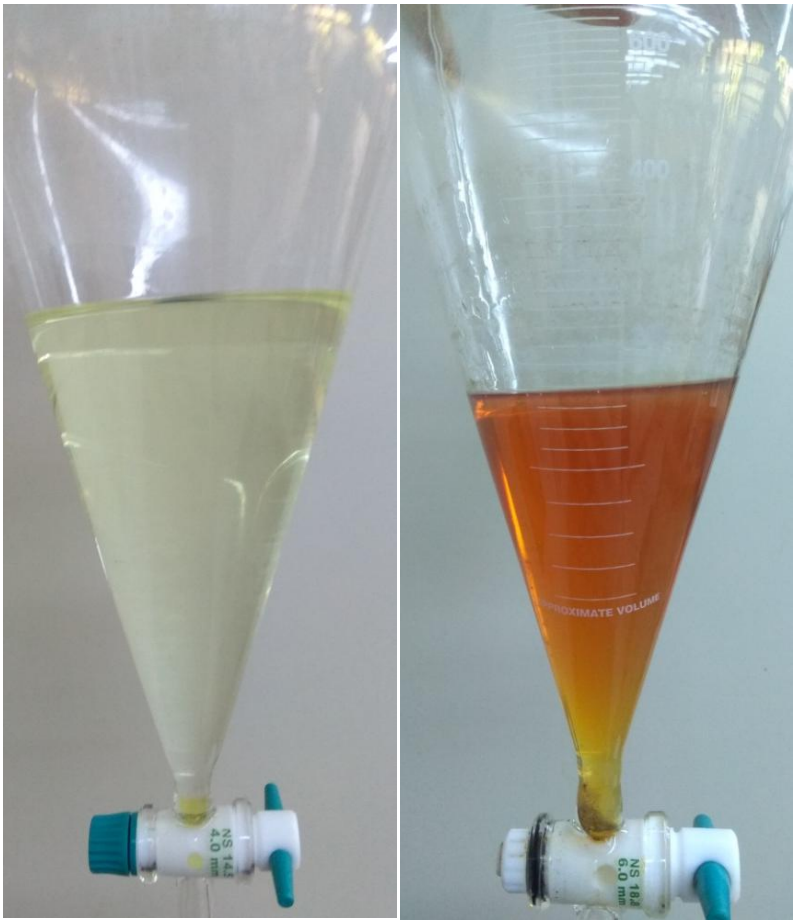
- Θέρμανση της τροφοδοσίας και ζύγιση 100 g ακατέργαστου UCO (για τα δοκιμαστικά πειράματα) και 150 g από κάθε κλάσμα της απόσταξης του UCO (για την τελική διαδικασία)
- Ζύγιση της αντίστοιχης ποσότητας NMP για την εκάστοτε επιθυμητή αναλογία διαλύτη/UCO
- Θέρμανση μέχρι τους 50° C και ανάδευση με μαγνητάκι για την εκάστοτε επιθυμητή χρονική διάρκεια
- Τροφοδοσία του μίγματος σε διαχωριστική χοάνη όπου αφήνεται με σκοπό να γίνει πλήρης διαχωρισμός των φάσεων
- Σταδιακή συλλογή του εκχυλίσματος (NMP + αρωματικά) και του υπολείμματος (ελάχιστη NMP + ναφθένια + παραφίνες) σε προζυγισμένα φιαλίδια δειγματοληψίας. Κατά το διαχωρισμό των φάσεων και τη συλλογή τους η χοάνη θερμαίνεται εξωτερικά με «πιστολάκι» για να εξασφαλισθεί η ροή του δείγματος (καθώς έχει πολύ υψηλά σημεία ροής και μπορεί να παγώσει σε θερμοκρασία δωματίου ή να εμποδίσει τη μεταφορά των μορίων μεταξύ των φάσεων)
- Τροφοδοσία του εξευγενισμένου υπολείμματος σε διαχωριστική χοάνη όπου θα γίνουν τουλάχιστον τρεις διαδοχικές εκπλύσεις με θερμό νερό με σκοπό την πλήρη απομάκρυνση των μικρών ποσοτήτων NMP που μπορεί να έχουν παραμείνει στο υπόλειμμα. Το νερό είναι πλήρως αναμίξιμο με την NMP ενώ σχηματίζει ξεχωριστές φάσεις με το UCO οι οποίες διαχωρίζονται μηχανικά με τη βοήθεια της χοάνης.
- Εξάτμιση του νερού από το εξευγενισμένο υπόλειμμα υπό ελαττωμένη πίεση με χρήση της συσκευής Rotary Evaporator.
    - Η συσκευή επιτρέπει τη γρήγορη εξάτμιση διαλυτών μειώνοντας το σημείο ζέσεως τους καθώς λειτουργεί σε ελαττωμένη πίεση
    - Το εξευγενισμένο υπόλειμμα εισάγεται σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη η οποία εφαρμόζεται στη συσκευή.
    - Η συσκευή συνδέεται με παροχή νερού κατ'αντιρροή με τους ατμούς
    - Η συσκευή συνδέεται με δύο πλυντρίδες κατά σειρά εμβαπτισμένες σε λουτρό ETBE θερμοκρασίας -10 έως -20° C. οι πλυντρίδες συνδέονται με αντλία κενού. Η αντλία τίθεται σε λειτουργία και «τραβάει» τον αέρα και τους ατμούς από το σύστημα. Οι πλυντρίδες παρεμβάλλονται για να εξασφαλισθεί η υγροποίηση των ατμών πριν φθάσουν στην αντλία.
    - Το δείγμα εμβαπτίζεται σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 85 – 90ο C και η σφαιρική φιάλη περιστρέφεται ώστε να αποφεύγεται ο έντονος παφλασμός και να εξασφαλίζεται μεγαλύτερη επιφάνεια εξάτμισης και ομοιόμορφη θέρμανση του δείγματος
    - Όταν σταματήσει να παρατηρείται βρασμός η φιάλη αφαιρείται, ζυγίζεται, εφαρμόζεται πάλι στη συσκευή για κάποιο χρονικό διάστημα και ζυγίζεται ξανά έως ότου να μην παρατηρείται

περεταίρω ελάττωση της μάζας της και επομένως να έχει σταματήσει η εξάτμιση του νερού.

Παρακάτω παρουσιάζονται φωτογραφίες των παραπάνω διατάξεων όπως αυτές στήθηκαν στο εργαστήριο.

Εικόνες 3.2.1(αρ) και 3.2.2(δ) : Θέρμανση και ανάδευση μεσαίου κλάσματος με NMP (αρ) Θέρμανση και ανάδευση βαριού κλάσματος με NMP (δεξ)

Εικόνες 3.2.3(αρ) και 3.2.4(δ) : Διαχωρισμός φάσεων μεσαίου κλάσματος/NMP (αρ) Διαχωρισμός φάσεων βαριού κλάσματος /NMP (δεξ)



Εικόνες 3.2.5(αρ) και 3.2.6(δ) : Υπόλειμμα μεσαίου κλάσματος (αρ) Υπόλειμμα βαριού κλάσματος (δεξ)

Εικόνα 3.2.7 : Rotary Evaporator

3.3 ΑΠΟΠΑΡΑΦΙΝΩΣΗ ΜΕ ΜΙΓΜΑ MEK/TOL

Τα δείγματα που λαμβάνονται από την εκχύλιση αναμένεται να είναι πλούσια σε μεγάλα παραφινικά μόρια και ναφθένια. Η ύπαρξη των παραφινών επιβεβαιώνεται και μακροσκοπικά καθώς τα δείγματα ξεκινούν να παγώνουν και να χάνουν τη ρευστότητά τους ήδη σε θερμοκρασία δωματίου.

Στόχος της αποπαραφίνωσης του UCO είναι η απομάκρυνση των βαριών παραφινών από την τροφοδοσία ώστε να ελαττωθεί το σημείο ροής του. Τα μεγάλα παραφινικά μόρια που υπάρχουν στο UCO ξεκινούν να κρυσταλλώνονται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, όμως για να είναι λειτουργικό ένα λιπαντικό είναι απαραίτητο το σημείο ροής του να είναι αρκετά χαμηλό ώστε να επιτρέπει με ασφάλεια την άντληση και τη ροή του στο εύρος θερμοκρασιών που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί.

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο υπάρχουν αρκετές διαθέσιμες μέθοδοι αποπαραφίνωσης και διαφορετικοί διαλύτες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν όπως προπάνιο, μίγμα Di/Me, ουρία ή μίγμα MEK/TOL. Στο εργαστήριο χρησιμοποιήθηκε μίγμα MEK/TOL για την αποπαραφίνωση του UCO για λόγους που αναφέρθηκαν εκτενέστερα σε προηγούμενο κεφάλαιο. Η MEK δρα ως αντιδιαλύτης με μικρή εκλεκτικότητα στις παραφίνες, ενώ το τολουόλιο αποτελεί καλό διαλύτη των παραφινών.

Κατά την αποπαραφίνωση με μίγμα μεθυλ αιθυλ κετόνης (βουτανόνη - MEK) και τολουολίου, η τροφοδοσία αναμιγνύεται εν θερμώ με το μίγμα των διαλυτών με στόχο την πλήρη διάλυση των παραφινικών μορίων στο μίγμα των διαλυτών. Στη συνέχεια το μίγμα θα ψυχθεί ώστε να κρυσταλλωθούν οι μεγάλες παραφίνες και να διαχωριστούν από το υπόλοιπο έλαιο με διήθηση.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- Τροφοδοσία UCO (χωρίς αρωματικά μόρια)]
- Μεθυλ αιθυλ κετόνη (MEK)
- Τολουόλιο

ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

- Συσκευή θέρμανσης και μαγνητικής ανάδευσης
- Rotary evaporator
- Αντλία κενού
- Σφαιρική φιάλη
- Κωνική φιάλη
- Γυάλινα δοχεία για την ψύξη (χρησιμοποιήθηκαν πλυντρίδες)
- Μαγνητάκι

- Ψυγείο
- Ηθμός Buchner
- Φιάλη Buchner
- Διηθητικό χαρτί

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Όπως και στην περίπτωση της εκχύλισης πριν τη διεξαγωγή της αποπαραφίνωσης στα κλάσματα του UCO που προέκυψαν από τν απόσταξη υπό κενό, έγιναν δοκιμές σε 12 δείγματα εφαρμόζοντας διαφορετικές παραμέτρους της διεργασίας κάθε φορά με σκοπό να εξακριβωθούν οι βέλτιστες συνθήκες για τη διεξαγωγή της αποπαραφίνωσης. Οι παράμετροι που δοκιμάστηκαν ήταν διαφορετικές αναλογίες MEK/TOL στο μίγμα διαλυτών, διαφορετικές αναλογίες διαλύτη/UCO.

Γενικά αναμένεται με αύξηση της αναλογίας διαλύτη/τροφοδοσίας να επιτυγχάνεται καλύτερη ροή του μίγματος, αφού η παρουσία του διαλύτη ελαττώνει το ιξώδες του και καλύτερη απόδοση της διεργασίας αφού θα μειωθεί η ποσότητα υλικού που παραμένει στα τοιχώματα του εξοπλισμού. Όσον αφορά την αναλογία MEK/TOL αύξηση της MEK αναμένεται να αυξάνει το ρυθμό ροής του μίγματος μέσω των φίλτρων και να ελαττώνει τη διαφορά μεταξύ σημείου ροής και θερμοκρασίας διήθησης. Αυξημένη αναλογία MEK αυξάνει και την απόδοση σε παραφίνες.

Οι παράμετροι που δοκιμάστηκαν είναι οι εξής:

- Αναλογία MEK/TOL
  - 3:1
  - 2:1
  - 1:1
- Αναλογία μίγματος διαλυτών/UCO
  - 2:1
  - 3:1

Όσον αφορά το χρόνο ανάμιξης του διαλύτη με την τροφοδοσία, έχει διαπιστωθεί ότι για την περίπτωση της αποπαραφίνωσης με κετόνη, η απόδοση της διεργασίας αγγίζει ένα μέγιστο στα 20 min ανάμιξης και με περεταίρω αύξηση του χρόνου αυτού δε μεταβάλλεται σημαντικά. [30]

Οι βέλτιστες συνθήκες που εφαρμόστηκαν στα κλάσματα της απόσταξης του UCO είναι τελικά:

- Αναλογία MEK:TOL
  - 1:1

- Αναλογία μίγματος διαλυτών:UCO
  - 3:1

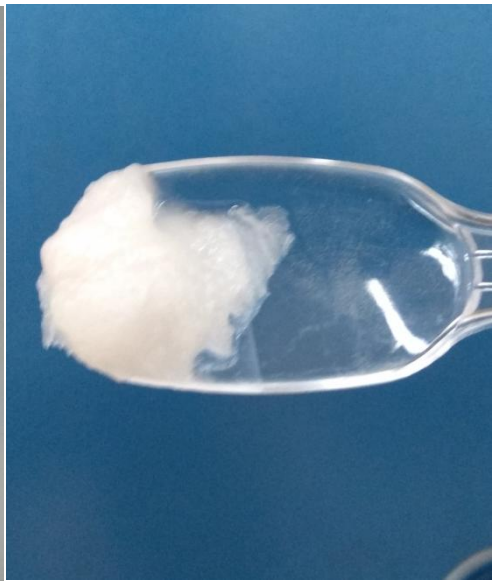
Τα βήματα της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για κάθε περίπτωση είναι τα εξής:

- Θέρμανση και ζύγιση του δείγματος UCO που έχει προκύψει από τη διεργασία της εκχύλισης
- Ζύγιση της αντίστοιχης ποσότητας MEK και τολουολίου για κάθε περίπτωση αναλογίας διαλυτών και διαλυτών/UCO
- Τροφοδοσία του μίγματος διαλυτών και UCO σε κωνική φιάλη
- Ανάδευση με μαγνήτη στους 50° C για 30 min
- Τροφοδοσία του δείγματος σε δύο δοχεία (χρησιμοποιήθηκαν πλυντρίδες γιατί το μέγεθός και το βάρος τους διευκόλυνε τη διαδικασία)
- Ψύξη με εμβαπτισμό των πλυντρίδων σε λουτρό με ETBE θερμοκρασίας περίπου -20° C για περίπου 30 min. Με θερμόμετρο ελέγχεται η θερμοκρασία των δειγμάτων, τα οποία αφαιρέθηκαν από το λουτρό όταν έφτανε τους -15° C
- Διήθηση υπό κενό
  - Για την εφαρμογή του κενού χρησιμοποιήθηκε υδραντλία
  - Πρώτα τοποθετείται ο πορσελάνινος ηθμός Buchner με το λαστιχάκι και το διηθητικό χαρτί στο στόμιο της φιάλης Buchner, ανοίγεται η παροχή του νερού, συνδέεται το λάστιχο τη υδραντλίας στην αντίστοιχη υποδοχή της φιάλης και ελέγχεται η επιτυχία της εφαρμογής του κενού
  - Με ταχύτητα για να μην προλάβει να ανέβει η θερμοκρασία του δείγματος, αυτό αποχύνεται στον ηθμό
  - Η διήθηση διαρκεί κατά μέσο όρο περίπου 10 sec
  - Στον ηθμό συλλέγονται οι κρυσταλλωμένες παραφίνες και στη φιάλη το αποπαραφινωμένο πλέον διήθημα (πλούσιο σε μίγμα διαλυτών).
- Οι παραφίνες και το διήθημα ζυγίζονται και συλλέγονται σε φιαλίδια δειγματοληψίας
- Ανάκτηση των διαλυτών από το διήθημα με εξάτμιση υπό κενό
  - Το διήθημα τροφοδοτείται σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη
  - Η φιάλη εφαρμόζεται στην υποδοχή του Rotary Evaporator
  - Ανοίγεται η παροχή νερού για την ψύξη των ατμών
  - Η αντλία κενού συνδέεται κατά σειρά με δύο πλυντρίδες εμβαπτισμένες σε λουτρό ETBE στους περίπου -20° C (για την εξασφάλιση της συμπύκνωσης των ατμών πριν την αντλία)
  - Ανοίγεται η αντλία κενού και κλείνει το σύστημα αντλίας και Evaporator

- Η σφαιρική φιάλη με το δείγμα τίθεται σε περιστροφή ώστε να αποφευχθεί ο έντονος παφλασμός και να εξασφαλισθεί ομοιόμορφη θέρμανση και μεγαλύτερη επιφάνεια εξάτμισης
- Η σφαιρική βυθίζεται σε υδατόλουτρο η θερμοκρασία του οποίου κατά τη διάρκεια της διεργασίας ξεκινά από θερμοκρασία δωματίου και ανεβαίνει σταδιακά ως τους 90° C. (η θερμοκρασία ανεβαίνει με αργό ρυθμό για να αποφευχθεί η απότομη εξάτμιση των διαλυτών στη αρχή που η ποσότητά τους στο δείγμα είναι μεγάλη και να μην παρασύρουν δείγμα στον ψυκτήρα της συσκευής)
- Όταν σταματήσει η εμφανής εξάτμιση, η φιάλη ζυγίζεται ανά διαστήματα και η διαδικασία σταματά όταν η μάζα της φιάλης σταματήσει να μειώνεται σημαντικά (επομένως έχει σταματήσει η εξάτμιση)
- Το καθαρό από διαλύτες δείγμα καθώς και οι διαλύτες που έχουν συλλεχθεί κατά κύριο λόγο στις πλυντρίδες ζυγίζονται και αποθηκεύονται σε φιαλίδια δειγματοληψίας

Η χρήση του Rotary Evaporator για την ανάκτηση των διαλυτών ήταν απαραίτητη καθώς η συσκευή εφαρμόζει ελαττωμένη πίεση η οποία ελαττώνει τα σημεία ζέσεως των διαλυτών (ΜΕΚ : $79,64^o$ C και τολουόλιο :$110,6^o$ C) και επισπεύδει τη διαδικασία.

Εικόνα 3.3.1 : Παγωμένο μίγμα διαλυτών με έλαιο (πριν τη διήθηση)



Εικόνες 3.3.2(αρ) και 3.2.3(δ) : Παγωμένες παραφίνες μετά τη διήθηση

Εικόνα 3.3. : Ανάκτηση διαλυτών από το διήθημα του βαριού κλάσματος

3.4 ΕΛΕΓΧΟΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

Στο τέλος της πειραματικής διαδικασίας διεξάχθηκε αξιολόγηση της ποιότητας των δειγμάτων ελαίου που προέκυψαν. Για την αξιολόγηση αυτή μετρήθηκαν ιξώδες, πυκνότητα, σημείο ροής και δείκτης διάθλασης του ακατέργαστου UCO και των τελικών προϊόντων της διαδικασίας. Μετρήθηκαν επίσης οι ίδιες ιδιότητες στα κλάσματα που προέκυψαν από την απόσταξη του UCO πριν την επεξεργασία τους με διαλύτες, καθώς και στα παραφινικά κλάσματα που προέκυψαν μετά την εκχύλιση με NMP.

Στόχος της διαδικασίας ήταν η αξιολόγηση του UCO ως τροφοδοσία για την παραγωγή βασικών λιπαντικών υψηλού Δείκτη Ιξώδους μέσω της συμβατικής οδού παραγωγής βασικών λιπαντικών του group I. Για να θεωρηθούν τα προϊόντα της διαδικασίας ικανοποιητικά θα πρέπει να έχει επιτευχθεί :

- Αύξηση του Δείκτη Ιξώδους
- Ελάττωση του σημείου ροής

3.4.1 ΙΞΩΔΕΣ – ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ – ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΔΕΙΚΤΗ ΙΞΩΔΟΥΣ

Για τη μέτρηση του ιξώδους και της πυκνότητας των δειγμάτων καθώς και για τον υπολογισμό του Δείκτη Ιξώδους χρησιμοποιήθηκε το περιστροφικό ιξωδόμετρο

Stabinger Viscometer SVM 3000 της Anton Paar σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D7042.

Στην Σχήμα 3.4.1.1 φαίνεται το ιξωδόμετρο που χρησιμοποιήθηκε.

Σχήμα 3.4.1.1:Ιξωδόμετρο

Η αρχή λειτουργίας του στηρίζεται στην αρχή της ροής Couette με ταχύτατη περιστροφή ενός εξωτερικού σωλήνα και έναν εσωτερικό μετρητικό μηχανισμό το οποίο περιστρέφεται με μικρότερη ταχύτητα. Ο υπολογισμός του ιξώδους βασίζεται στη μέτρηση της ροπής και της ταχύτητας.

Η περιοχή της μέτρησης περιλαμβάνει ένα μικρό σωληνάριο που περιστρέφεται με σταθερή ταχύτητα. Το σωληνάριο αυτό πληρώνεται με περίπου 2,5ml δείγματος μέσα στο οποίο επιπλέει ένας μετρητικός ρότορας με ενσωματωμένο μαγνήτη, ο οποίος κεντράρεται μέσω της φυγόκεντρου δύναμης. Με την εκκίνηση της μέτρησης ο ρότορας περιστρέφεται με σταθερή ταχύτητα η οποία εξαρτάται από την ισορροπία μεταξύ των διατμητικών τάσεων του δείγματος και του ηλεκτρικού πεδίου που επιβάλλεται. Το δυναμικό ιξώδες του δείγματος υπολογίζεται με βάση την ταχύτητα στην οποία ισορροπεί ο ρότορας. Το δυναμικό ιξώδες δίνεται σε μονάδες [mPa s]

Η συσκευή εκτός από το δυναμικό ιξώδες μετράει και την πυκνότητα του δείγματος. Η μέτρηση της πυκνότητας διεξάγεται μέσω της τεχνικής της ταλάντωσης ενός γυάλινου σωλήνα σε σχήμα U. Η συχνότητα της ταλάντωσης εξαρτάται από τη μάζα του δείγματος ενώ ο όγκος του δείγματος που την επηρεάζει είναι πάντα ίδιος και ρυθμίζεται από την κατασκευή του σωλήνα. Η πυκνότητα δίνεται σε μονάδες [g/cm^3]

Από τη μέτρηση της πυκνότητας και του δυναμικού ιξώδους η συσκευή υπολογίζει το κινηματικό ιξώδες το οποίο είναι ο λόγος του δυναμικού ιξώδους προς την πυκνότητα. Το κινηματικό ιξώδες δίνεται σε μονάδες [mm^2/s].

Το όργανο επιτρέπει ρύθμιση της θερμοκρασίας ώστε οι μετρούμενες ιδιότητες να δίνονται κάθε φορά στην επιθυμητή θερμοκρασία. Αφού ρυθμιστεί η θερμοκρασία το δείγμα εισάγεται στην συσκευή με σύριγγα και μετά από λίγη ώρα οι τιμές δυναμικού και κινηματικού ιξώδους και πυκνότητας εμφανίζονται στην οθόνη της συσκευής. Μετά το πέρας κάθε μέτρησης η συσκευή καθαρίζεται με εξάνιο ή τολουόλιο μέχρι η πυκνότητα στην κυψελίδα να είναι μικρότερη του 0.002 g/cm^3.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΔΕΙΚΤΗ ΙΞΩΔΟΥΣ

Μεγίστης σημασίας για την παρούσα διπλωματική είναι η εξάρτηση του ιξώδους του δείγματος από τη θερμοκρασία, η οποία εκφράζεται με το Δείκτη Ιξώδους. Όσο μεγαλύτερη η τιμή του Δείκτη Ιξώδους τόσο λιγότερο μεταβάλλεται το ιξώδες του λιπαντικού από τις μεταβολές της θερμοκρασίας.

Για τον υπολογισμό του Δείκτη Ιξώδους χρησιμοποιείται το ιξωδόμετρο Stabinger Viscometer SVM 3000 της Anton Paar με το οποίο μετράται το κινηματικό ιξώδες του δείγματος στους 40° C και στους 100° C.

Ο Δείκτης Ιξώδους είναι ακέραιος αριθμός και εκφράζει την ευαισθησία του ιξώδους του δείγματος στις μεταβολές της θερμοκρασίας. Συνήθως τα σημερινά λιπαντικά έχουν Δείκτη Ιξώδους >100, μπορούν όμως να υπάρξουν περιπτώσεις δειγμάτων με Δείκτη Ιξώδους <0.

Το 1920 οι Dean και Davis μέτρησαν το ιξώδες λιπαντικών παραφινικής βάσης από πετρέλαιο της Pennsylvania των οποίων όρισαν το Δείκτη Ιξώδους (Viscosity Index) αυτών ως V.I. = 100 και λιπαντικών ασφαλτούχου βάσης από μεξικανικά πετρέλαια των οποίων όρισαν το Δείκτη Ιξώδους V.I. = 0. [7]

Ο υπολογισμός του Δείκτη Ιξώδους ακολουθώντας την πρότυπη μέθοδο ASTM D-2270 υπολογίζεται ως εξής.

- Μέτρηση του κινηματικού ιξώδους του λιπαντικού στους 40° C και στους 100° C
- Εύρεση του κινηματικού ιξώδους στους 40° C για λιπαντικό με ίδιο κινηματικό ιξώδες με το δείγμα στους 100° C που έχει Δείκτη Ιξώδους 0 (η τιμή αυτή συμβολίζεται ως L)
- Εύρεση του κινηματικού ιξώδους στους 40° C για λιπαντικό με ίδιο κινηματικό ιξώδες με το δείγμα στους 100° C που έχει Δείκτη Ιξώδους 100(η τιμή αυτή συμβολίζεται ως H)
- Οι παραπάνω τιμές εφαρμόζονται στη μαθηματική σχέση

$$VI = \frac{L - U}{L - H}$$

Όπου U το κινηματικό ιξώδες του δείγματος στους 40° C
L το κινηματικό ιξώδες ορυκτελαίου με VI =0 στους 40° C, το οποίο στους 100° C έχει κινηματικό ιξώδες ίδιο με το δείγμα
H το κινηματικό ιξώδες ορυκτελαίου με VI =100 στους 40° C, το οποίο στους 100° C έχει κινηματικό ιξώδες ίδιο με το δείγμα

- Εάν ο VI βρεθεί >100 χρησιμοποιείται για το σωστό υπολογισμό του η μαθηματική σχέση

$$VI = 100 + \frac{10^N - 1}{0{,}00715}$$

Όπου $N = \frac{logH - logU}{logV}$, V = το κινηματικό ιξώδες του δείγματος στους 100°C

3.4.2 ΣΗΜΕΙΟ ΡΟΗΣ

Το σημείο ροής αποτελεί ένδειξη της ελάχιστης θερμοκρασίας στην οποία το δείγμα παραμένει αντλήσιμο. Ένα λιπαντικό είναι απαραίτητο να έχει σημείο ροής αρκετά χαμηλότερο από το εύρος θερμοκρασιών που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί.

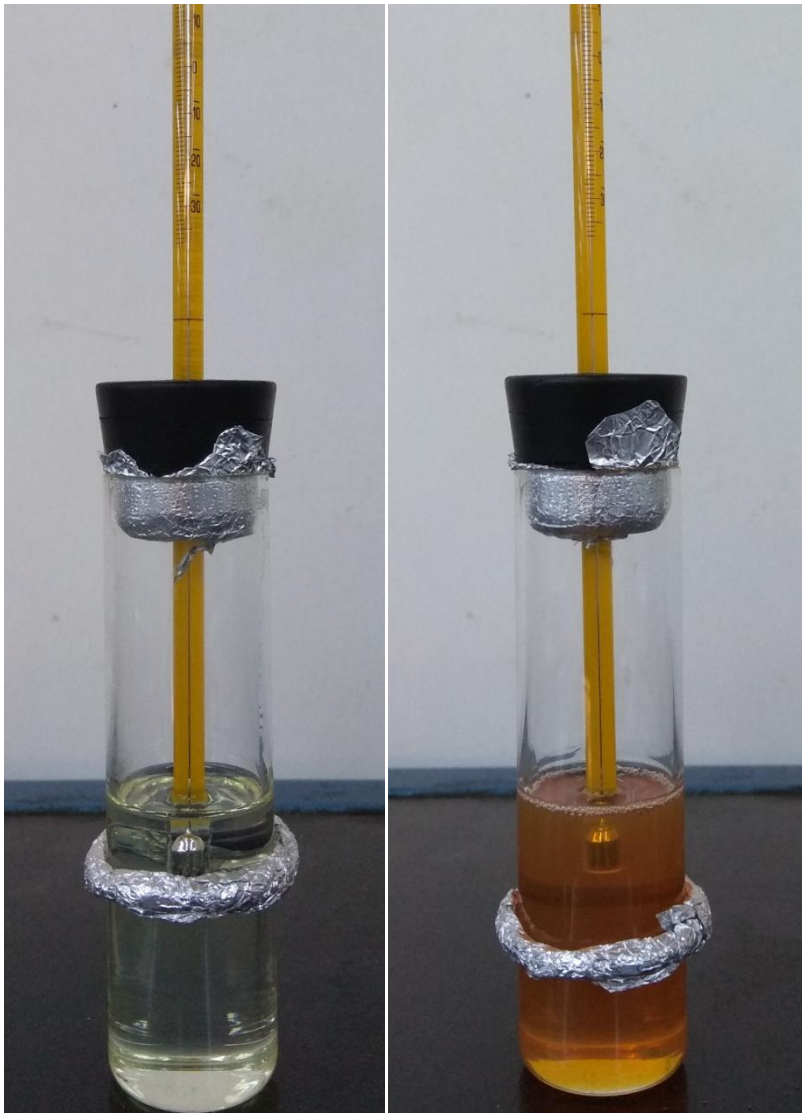
Για τη μέτρηση του σημείου ροής ακολουθήθηκε η πρότυπη μέθοδος ASTM D97. Για τη διεξαγωγή της μέτρησης απαιτείται:

- Ψυγείο με 4 ψυκτικά λουτρά σε διαφορετικές θερμοκρασίες (0° C, -17° C, -34° C και -51° C)
- Δοκιμαστικός σωλήνας με χαραγή
- Φελλός
- Θερμόμετρο μέτρησης pour point
- Ελαστικός δακτύλιος

Στις Εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα στοιχεία της διάταξης.

Εικόνα 3.4.2.1 :Ψυγείο Pour Point

Εικόνα 3.4.2.2:φελλός, δακτύλιος, δοκιμαστικός σωλήνας, θερμόμετρο(αριστερά προς δεξιά)



Εικόνες 3.4.2.3(αρ) και 3.4.2.4(δ) : Μέτρηση σημείου ροής μεσαίου κλάσματος (αρ) και βαριού κλάσματος (δεξ.)

Πρώτα το δείγμα θερμαίνεται ως τους 45° C και αφήνεται να ψυχθεί στους 35° C για δείγματα όπως αυτά που επεξεργάζεται η παρούσα διπλωματική τα οποία αναμένεται να έχουν σημείο ροής άνω των -33° C.

Το δείγμα εισάγεται στο δοκιμαστικό ως τη χαραγή και ο σωλήνας πωματίζεται με φελλό. Ο φελλός φέρει οπή στην οποία εισάγεται κατάλληλο θερμόμετρο το οποίο βυθίζεται στα 3mm κάτω από τη χαραγή. Γύρω από το σωλήνα προσαρμόζεται προστατευτικός ελαστικός δακτύλιος σε ύψος περίπου 25 mm από τον πυθμένα. Ο δοκιμαστικός σωλήνας στη συνέχεια εισάγεται στο πρώτο λουτρό. Κάθε 3° C ο σωλήνας εξάγεται από το ψυγείο και στρέφεται στο πλάι. Εάν παρατηρηθεί ροή εισάγεται πάλι στο λουτρό και η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι η επιφάνεια του δείγματος να μη μεταβάλλεται εντός 3 sec. Ως σημείο ροής του δείγματος ορίζεται η πρώτη θερμοκρασία στην οποία δεν παρατηρείται μεταβολή της επιφάνειας του δείγματος αυξημένη κατά 3° C.

Ο δοκιμαστικός σωλήνας περνά στο επόμενο λουτρό κάθε φορά που η θερμοκρασία του φτάνει στους 27° C πάνω από τη θερμοκρασία του επόμενου λουτρού. Η επαναλιψημότητα της μέτρησης ορίζεται ως r= 3° C και η αναπαραγωγισιμότητά της ως R=6° C.

3.4.3 ΔΕΙΚΤΗΣ ΔΙΑΘΛΑΣΗΣ

Ο δείκτης διάθλασης μετρήθηκε με οπτικό διαθλασίμετρο της Bausch & Lomb σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D1218. Ο δείκτης διάθλασης αποτελεί ένδειξη της ταχύτητας με την οποία περνάει το φως μέσα από το δείγμα σε σχέση με την ταχύτητα που περνάει μέσα από τον αέρα.

Στην Εικόνα 3.4.2.3 παρουσιάζεται η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο.

Εικόνα 3.4.2.3 : Διαθλασίμετρο

Αρχικά ανοίγεται η λάμπα της συσκευής και η παροχή νερού για τη διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας στους 25° C. Με πιπέτα τοποθετείται μία σταγόνα του δείγματος στον κρύσταλλο. Με τον αντίστοιχο τροχό η ταινία που παρατηρείται από την υποδοχή για τον χειριστή του οργάνου κινείται ώστε να συμπίπτει με την ένδειξη x. Στη συνέχεια ο χειριστής πιέζει τον αντίστοιχο μοχλό προς τα κάτω και διαβάζει την ένδειξη από την κλίμακα που εμφανίζεται.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1. ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

Όπως προαναφέρθηκε αρχικά έγινε έλεγχος διαφορετικών παραμέτρων της κάθε διεργασίας με επεξεργασία 12 δοκιμαστικών δειγμάτων με σκοπό να επιλεγούν οι βέλτιστες συνθήκες διεξαγωγής του εξευγενισμού της συγκεκριμένης τροφοδοσίας.

Για κάθε δείγμα εξετάσθηκε κατά πόσο επιτεύχθηκαν οι στόχοι της συγκεκριμένης επεξεργασίας σε σχέση με την ακατέργαστη τροφοδοσία δηλαδή :

- Ελάττωση σημείου ροής (pour point)
- Αύξηση του Δείκτη Ιξώδους

Για το σκοπό αυτό έγινε σύγκριση των ιδιοτήτων κάθε δείγματος με τις ιδιότητες της τροφοδοσίας και έγινε επιλογή των συνθηκών που έδωσαν καλύτερη ποιότητα και μεγαλύτερη απόδοση τελικού προϊόντος. Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3 οι ιδιότητες που μετρώνται είναι το κινηματικό ιξώδες στους 40° και του; 100° C, η πυκνότητα, ο δείκτης διάθλασης και το σημείο ροής.

4.1.1 ΕΚΧΥΛΙΣΗ

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.1.1.1) παρουσιάζονται οι συνθήκες στις οποίες έγινε η εκχύλιση καθενός από τα 12 δείγματα.

Πίνακα 4.1.1.1 : Συμβολισμός Δειγμάτων

ΔΕΙΓΜΑ	NMP:UCO	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ (min)
1	1 : 1	30'
2	1 : 1	60'
3	1 : 1	90'
4	1 : 1	120'
5	1,5 : 1	30'
6	1,5 : 1	60'
7	1,5 : 1	90'
8	1,5 : 1	120'
9	2 : 1	30'
10	2 : 1	60'
11	2 : 1	90'

ΔΕΙΓΜΑ	NMP:UCO	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ (min)
12	2 : 1	120'

Σκοπός της εκχύλισης των παραπάνω δειγμάτων είναι η απομάκρυνση των βαριών πολυκυκλικών αρωματικών μορίων που βρίσκονται στο υπόλειμμα της μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων του διυληστηριού των ΕΛΠΕ στην Ελευσίνα. Τα δείγματα αναδεύονται εν θερμώ (50° C) παρουσία διαφορετικών αναλογιών NMP και στη συνέχεια αφήνονται να ηρεμήσουν σε διαχωριστική χοάνη. Τα αρωματικά μόρια θα περάσουν στη φάση που είναι πλουσιότερη σε διαλύτη η οποία θα βρίσκεται κάτω από τη φάση του εξευγενισμένου προϊόντος και οι δύο φάσεις θα διαχωριστούν μηχανικά.

Στον Πίνακα 4.1.1.2 παρουσιάζεται το Ισοζύγιο Μάζας για τις 12 δοκιμαστικές εκχυλίσεις.

Πίνακας 4.1.1.2 : Ισοζύγιο Μάζας Εκχύλισης

ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ NMP								
ΑΡ.Δ. (NMP:UCP0, t_αναδ.))	**$m_{_NMP}$ [g]**	**$m_{_UCO}$ [g]**	**$m_{_extract}$ [g]**	**$m_{_raffinate}$ [g]**	**m_IN [g]**	**m_OUT [g]**	**απώλεια**	**%απώλεια**
1(1:1,30')	100,04	100,08	93,36	103,11	200,12	196,47	3,65	1,82
2(1:1,60')	100,04	100,1	93,5	100,26	200,14	193,76	6,38	3,19
3(1:1,90')	100	100,05	95,02	102,66	200,05	197,68	2,37	1,18
4(1:1,120')	100,12	100,12	97,09	101,29	200,24	198,38	1,86	0,93
5(1,5:1, 30')	150,08	100,13	153,63	100,14	250,21	248,77	1,44	0,58
6 (1,5:1, 60')	150,36	100,33	147,18	102,86	250,69	250,04	0,65	0,26
7 (1,5:1, 90')	150,2	100,12	148,62	100,81	250,32	249,43	0,89	0,36
8 (1,5:1, 120')	150,43	100,58	146,74	103,99	251,01	250,73	0,28	0,11
9 (2:1, 30΄)	200,04	100,21	101,23	196,1	300,25	297,33	2,92	0,97
10(2:1, 60')	200,2	100,22	193,48	99,78	300,42	293,26	7,16	2,38
11(2:1, 90')	200,22	100,05	197,12	101,97	300,27	299,09	1,18	0,39
12(2:1,120΄)	200,12	100,08	201,55	99,55	300,2	298,1	2,1	0,70

Όπου

$m_{_NMP}$, η μάζα του διαλύτη

$m_{_UCO}$, η μάζα του δείγματος

$m_{_extract}$, η μάζα του εκχυλίσματος (πλούσιο σε διαλύτη και αρωματικά)

$m_{_raffinate}$, το εξευγενισμένο επιθυμητό προϊόν

Σημειώνεται ότι κατά το διαχωρισμό των φάσεων σε κάθε δείγμα αφέθηκε μικρή ποσότητα του εξευγενισμένου υπολείμματος να «πέσει» στο φιαλίδιο συλλογής του

εκχυλίσματος. Αυτό συνέβη για να εξασφαλισθεί όσο το δυνατόν καλύτερη καθαρότητα του υπολείμματος όμως θα έχει αρνητική επίδραση στην απόδοση της διεργασίας.

Παρατηρείται ότι υπάρχουν μικρές απώλειες μάζας. Αυτό συμβαίνει διότι παρέμεινε εμφανώς μικρή ποσότητα δείγματος στα γυαλικά κατά τις μεταγγίσεις.

Παρά το γεγονός ότι η βαρύτερη φάση είναι πολύ πλουσιότερη σε διαλύτη από την πιο ελαφριά, εκτιμάται ότι θα υπάρχει κάποια ποσότητα διαλύτη και στη φάση του εξευγενισμένου υπολείμματος. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ο διαλύτης θα συλλεγεί με νερό το οποίο αναμιγνύεται πλήρως με την NMP και είναι μη αναμίξιμο με το λάδι. Διεξάχθηκαν διαδοχικές εκπλύσεις του υπολείμματος από την NMP με χλιαρό νερό για κάθε δείγμα με τη μέθοδο που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 3.

Ωστόσο μετά τις εκπλύσεις αφού διαχωριστούν μηχανικά η υδατική φάση που περιέχει την NMP από τη φάση του λαδιού, υπάρχει νερό και στη φάση του λαδιού, το οποίο πρέπει να απομακρυνθεί. Για αυτό τα δείγματα υποβλήθηκαν σε εξάτμιση υπό κενό με χρήση της συσκευής Rotary Evaporator.

Στον Πίνακα 41.1.1.3 παρουσιάζεται το ισοζύγιο μάζας για το έλαιο για όλη τη διεργασία απομάκρυνσης των αρωματικών λαμβάνοντας υπόψη το αρχικό δείγμα και ως έξοδο το δείγμα που προκύπτει μετά την απομάκρυνση της NMP και του νερού.

Πίνακας 4.1.1.3 : Συνολικό Ισοζύγιο Μάζας Ελαίου (Εκχύλιση)

ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ NMP				
ΑΡ.Δ. (NMP:UCP0, t_αναδ.))	**m_{UCO_IN} [g]**	**m_{UCO_OUT} [g]**	**απομάκρυνση [g]**	**%απομάκρυνση**
1(1:1,30')	100,08	97,24	2,84	2,84
2(1:1,60')	100,1	97,21	2,89	2,89
3(1:1,90')	100,05	97,14	2,91	2,91
4(1:1,120')	100,12	97,27	2,85	2,85
5(1,5:1, 30')	100,13	97,04	3,09	3,09
6 (1,5:1, 60')	100,33	97,27	3,06	3,05
7 (1,5:1, 90')	100,12	97,15	2,97	2,97
8 (1,5:1, 120')	100,58	97,51	3,07	3,05
9 (2:1, 30΄)	100,21	97,06	3,15	3,14
10(2:1, 60')	100,22	97,1	3,12	3,11
11(2:1, 90')	100,05	96,96	3,09	3,09
12(2:1,120΄)	100,08	96,84	3,24	3,24
			AVERAGE	3,02

Παρατηρείται ότι η απομάκρυνση μάζας (μέρος της οποίας οφείλεται και σε σκόπιμες αποχύσεις που διασφάλιζαν την καθαρότητα του επιθυμητού προϊόντος) εμφανίζει ελάχιστη διαφορά μεταξύ αναλογίας NMP:UCO 1,5:1 και 2:1, με μικρή μείωση της απομάκρυνσης για αναλογία NMP:UCO 1:1. Επομένως, για τα τελικά δείγματα ως βέλτιστη αναλογία διαλύτη προς έλαιο για την εκχύλιση, θα επιλεγεί η αναλογία 1,5:1, καθώς η επιπλέον ποσότητα διαλύτη για την αναλογία 2:1 δεν βελτιώνει σημαντικά την απομάκρυνση, ενώ υπάρχει μία μικρή βελτίωση μεταξύ αναλογιών 1:1 και 1,5:1.

Ο χρόνος ανάδευσης δε δείχνει να επηρεάζει σημαντικά τη διεργασία, επομένως θα επιλεγεί χρόνος ανάδευσης μίας ώρας για τα τελικά δείγματα, ώστε να διασφαλισθεί η πλήρης επαφή του δείγματος με το διαλύτη.

Γενικά η ποσοστιαία απομάκρυνση μάζας είναι μικρή. Αυτό σημαίνει ότι δεν υπάρχουν μεγάλες ποσότητες αρωματικών μορίων στην τροφοδοσία (κάτι το οποίο αντανακλάται στο σχετικά υψηλό δείκτη ιξώδους του ακατέργαστου δείγματος) και ότι η δυνατότητα να κινηθούν τα μεγάλα πολυκυκλικά αρωματικά μόρια στη φάση του διαλύτη είναι περιορισμένη υπό τις συνθήκες που εξετάσθηκαν για τα συγκεκριμένα δείγματα. Τα δείγματα έπηζαν πολύ γρήγορα παρά την εξωτερική θέρμανση της διαχωριστικής χοάνης με σεσουάρ, επομένως αναμένεται μικρή κινητικότητα των μορίων τους.

4.1.2 ΑΠΟΠΑΡΑΦΙΝΩΣΗ

Τα εξευγενισμένα προϊόντα της εκχύλισης εμφανίζουν πολύ μεγάλα σημεία ροής, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε μεγάλα παραφινικά μόρια που κρυσταλλώνουν σε υψηλές θερμοκρασίες.

Για να πλησιάσουν τις ιδιότητες ενός βασικού λιπαντικού θα πρέπει το σημείο ροής των δειγμάτων να ελαττωθεί, οπότε αυτά υποβλήθηκαν στη διαδικασία της αποπαραφίνωσης με μίγμα διαλυτών MEK/TOL.

Όπως και στο στάδιο της εκχύλισης, έγινε αποπαραφίνωση σε 12 δοκιμαστικά δείγματα σε διαφορετικές αναλογίες διαλυτών και διαφορετικές αναλογίες μίγματος διαλυτών/δείγμα ελαίου ώστε να επιλεγούν οι βέλτιστες και σε αυτές να υποβληθούν επόμενα δείγματα.

Στον Πίνακα 4.1.2.1 παρουσιάζεται το ισοζύγιο μάζας για την αποπαραφίνωση των δώδεκα δοκιμαστικών δειγμάτων.

Πίνακας 4.1.2.1 : Ισοζύγιο Μάζας Αποπαραφίνωσης

ΑΠΟΠΑΡΑΦΙΝΩΣΗ									
ΑΡ.Δ. (S:O, ΜΕΚ:TOL)	**$m_{_UCO}$ [g]**	**$m_{ΜΕΚ}$ [g]**	**$m_{ΤΟΛ}$ [g]**	**$m_{_καθαρό_wax}$ [g]**	**$m_{καθαρό_διηθημα}$ [g]**	**m_IN [g]**	**m_OUT [g]**	**Απώλεια [g]**	**%απώλεια**
1(2:1,3:1)	82,75	122,07	46,59	73,79	146,71	251,41	220,5	30,91	12,3
2(2:1, 3:1)	77,28	123,22	42,37	108,71	113,05	242,87	221,76	21,11	8,7
3(2:1, 3:1)	68,81	125,65	42,15	145,89	68,83	236,61	214,72	21,89	9,3
4(3:1,1;1)	91,57	127,18	44,47	186,46	55,82	263,22	242,28	20,94	8,0
5(2:1, 3:1)	80,06	180,22	60,36	162,45	143,34	320,64	305,79	14,85	4,6
6 (3:1, 1:1)	83,5	125,26	125,99	142,05	157,93	334,75	299,98	34,77	10,4
7 (3:1, 3:1)	80,13	180,65	60,17	159,18	150,47	320,95	309,65	11,30	3,5
8 (3:1, 1:1)	89,75	126,78	124,77	133,17	185,86	341,3	319,03	22,27	6,5
9 (2:1, 3:)	78,16	126,01	39,18	102,06	109,55	243,35	211,61	31,74	13,0
10(2:1, 3:1)	82,35	129,15	43,44	138,03	99,56	254,94	237,59	17,35	6,8
11(1:1, 3:1)	84,38	120,11	120,03	116,43	192,37	324,52	308,8	15,72	4,8
12(3:1,2:1)	66,41	99,43	33,64	92,81	80,43	199,48	173,24	26,24	13,2

Παρατηρούνται αρκετά μεγάλες απώλειες μάζας οι οποίες οφείλονται κατά κύριο λόγο σε κηρούς οι οποίοι παρέμειναν προσκολλημένοι στα τοιχώματα των γυαλικών και σε μίγμα διαλυτών το οποίο πάγωσε και παρέμεινε στα γυαλικά.

Μετά την κατεργασία με το μίγμα των διαλυτών, την ψύξη και τη διήθηση των δειγμάτων ακολούθησε η ανάκτηση του διαλύτη από το διήθημα με εξάτμιση υπό κενό στη συσκευή Rotary Evaporator. Στον Πίνακα 4.1.2.2 παρουσιάζεται το ισοζύγιο μάζας για την εξάτμιση υπό κενό για τα δώδεκα δοκιμαστικά δείγματα.

Πίνακας 4.1.2.2 : Ισοζύγιο Μάζας Ανάκτησης Διαλυτών

ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΤΩΝ							
ΑΡ.Δ. (S:O, ΜΕΚ:TOL)	**$m_{_UCO}$ [g]**	**m_{oil} [g]**	**$m_{διαλ.}$[g]**	**m_IN [g]**	**m_OUT [g]**	**Απώλεια [g]**	**%απώλεια**
1(2:1,3:1)	163,21	46,56	115,94	163,21	162,5	0,71	0,44
2(2:1, 3:1)	126,43	46,85	78,25	126,43	125,1	1,33	1,05
3(2:1, 3:1)	82,92	35,69	46,02	82,92	81,71	1,21	1,46
4(3:1,1;1)	71,5	41,35	30,03	71,5	71,38	0,12	0,17
5(2:1, 3:1)	193,21	47,92	143,98	193,21	191,9	1,31	0,68
6 (3:1, 1:1)	156,03	42,79	112,32	156,03	155,11	0,92	0,59
7 (3:1, 3:1)	235,65	37,62	170,98	235,65	208,6	27,05	11,48
8 (3:1, 1:1)	183,45	49,63	132,99	183,45	182,62	0,83	0,45

ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΤΩΝ							
ΑΡ.Δ. (S:O, ΜΕΚ:TOL)	**$m_{_UCO}$ [g]**	**m_{oil} [g]**	**$m_{διαλ.}$[g]**	**m_IN [g]**	**m_OUT [g]**	**Απώλεια [g]**	**%απώλεια**
9 (2:1, 3:)	109,29	36,47	71,94	109,29	108,41	0,88	0,81
10(2:1, 3:1)	98,24	33,88	63,89	98,24	97,77	0,47	0,48
11(1:1, 3:1)	232,19	51,61	180,01	232,19	231,62	0,57	0,25
12(3:1,2:1)	79,66	29,09	50,01	79,66	79,1	0,56	0,70

Οι απώλειες που παρατηρούνται οφείλονται στην παραμονή δείγματος στα γυαλικά κατά τις μεταγγίσεις.

Στον Πίνακα 4.1.2.3 παρουσιάζεται το συνολικό ισοζύγιο μάζας του ελαίου κατά την είσοδο και έξοδό του από τη διεργασία της αποπαραφίνωσης.

Πίνακας 4.1.2.3 : Ισοζύγιο Μάζας Ελαίου (Αποπαραφίνωση)

ΑΠΟΠΑΡΑΦΙΝΩΣΗ				
ΑΡ.Δ. (S:O, ΜΕΚ:TOL)	**$m_{_UCO_IN}$ [g]**	**$m_{_UCO_OUT}$ [g]**	**απομάκρυνση [g]**	**%απομάκρυνση**
1(2:1,3:1)	82,75	46,56	36,19	43,73
2(2:1, 3:1)	77,28	46,85	30,43	39,38
3(2:1, 3:1)	68,81	35,69	33,12	48,13
4(3:1,1;1)	97,27	41,35	55,92	57,49
5(2:1, 3:1)	80,06	47,92	32,14	40,14
6 (3:1, 1:1)	83,5	42,79	40,71	48,75
7 (3:1, 3:1)	80,13	37,62	42,51	53,05
8 (3:1, 1:1)	89,75	49,63	40,12	44,70
9 (2:1, 3:)	78,16	36,47	41,69	53,34
10(2:1, 3:1)	82,35	33,88	48,47	58,86
11(1:1, 3:1)	84,38	51,61	32,77	38,84
12(3:1,2:1)	66,41	29,09	37,32	56,20
			AVERAGE	48,55

Παρατηρείται μεγάλη απομάκρυνση μάζας επί του δείγματος ελαίου που εισάγεται στη διεργασία της αποπαραφίνωσης, περίπου 49% κατά μέσο όρο κάτι το οποίο

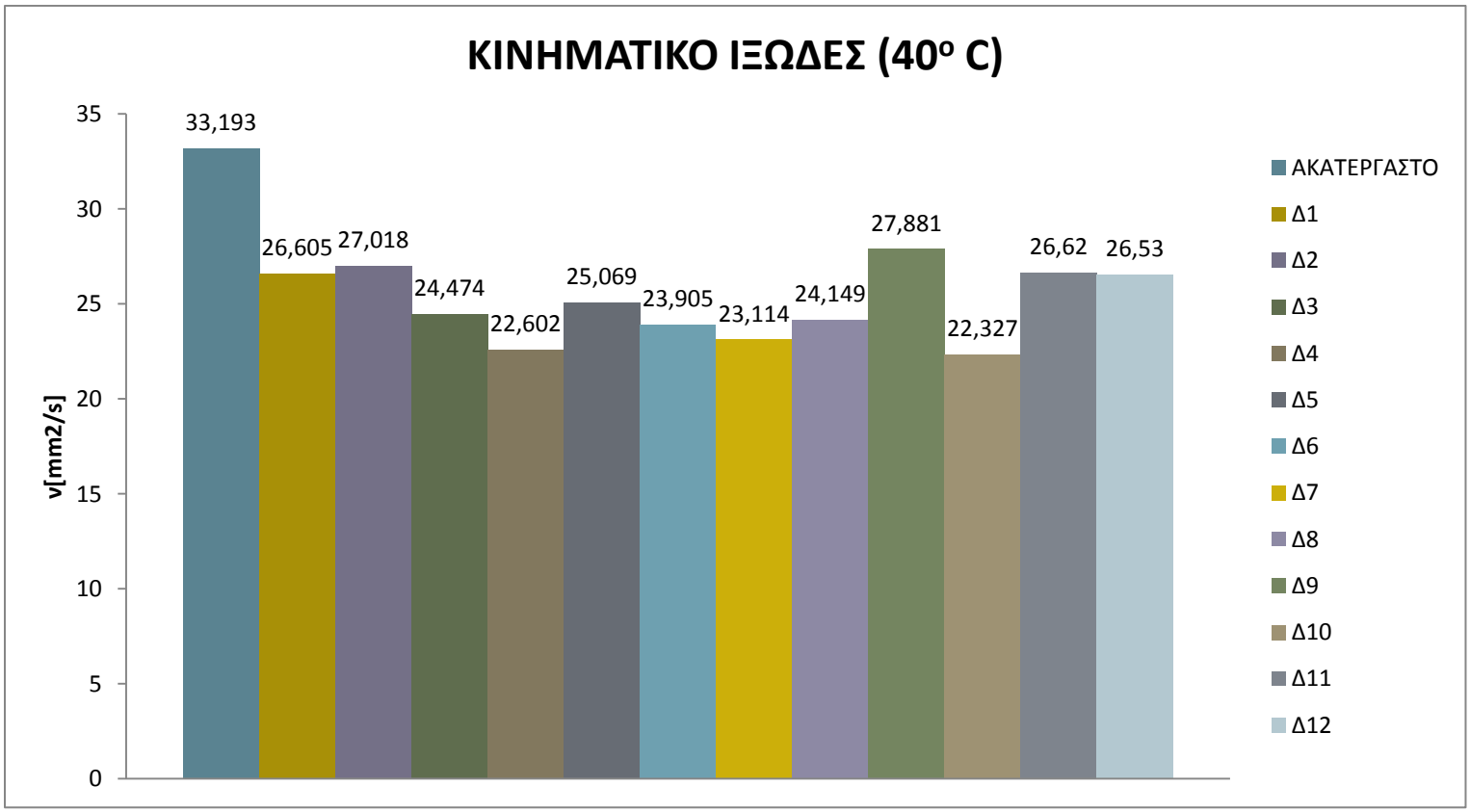
οφείλεται στη μεγάλη περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε παραφίνες και στις απώλειες που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Λόγω των αρκετά μεγάλων απωλειών η εξαγωγή συμπεράσματος σχετικά με τις βέλτιστες συνθήκες της διεργασίας θα στηριχθεί στην ελάττωση του pour point και ως βέλτιστες συνθήκες θα επιλεγούν οι αναλογίες διαλύτη/ελαίου και mek/tol που οδήγησαν στη μεγαλύτερη ελάττωση του pour point.

4.1.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Όπως αναφέρεται παραπάνω η αξιολόγηση των δοκιμαστικών και των τελικών δειγμάτων επιτυγχάνεται με τη μέτρηση, κινηματικού ιξώδους στους 40° και στους 100° C, του δείκτη ιξώδους, του σημείου ροής και του δείκτη διάθλασης. Οι τιμές των παραπάνω ιδιοτήτων μετρήθηκαν για το ακατέργαστο δείγμα και για τα 12 δοκιμαστικά και εκτιμήθηκε σε ποια από αυτά παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη μεταβολή.

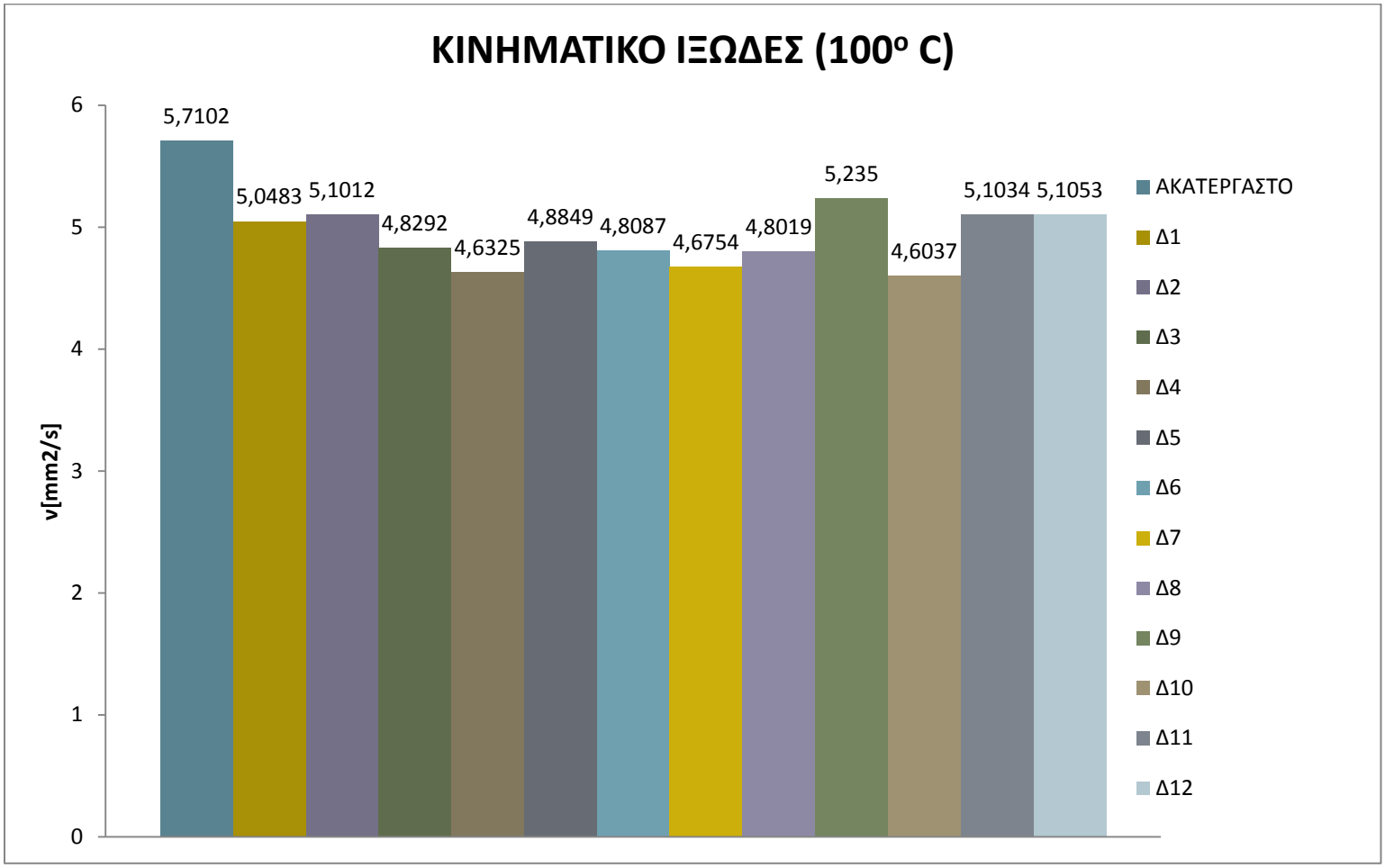
Στο Σχήμα 4.1.3.1 υποδεικνύονται οι τιμές κινηματικού ιξώδους στους 40° C για την ακατέργαστη τροφοδοσία και για καθένα από τα δείγματα.



Σχήμα 4.1.3.1 : Μεταβολή κινηματικού ιξώδους (40° C)

Σε όλα τα δείγματα παρατηρείται ελάττωση του κινηματικού ιξώδους σε σχέση με την ακατέργαστη τροφοδοσία. Κατά μέσο όρο η ελάττωση αυτή είναι περίπου 8,2 mm^2/s, δηλαδή 24,6%.

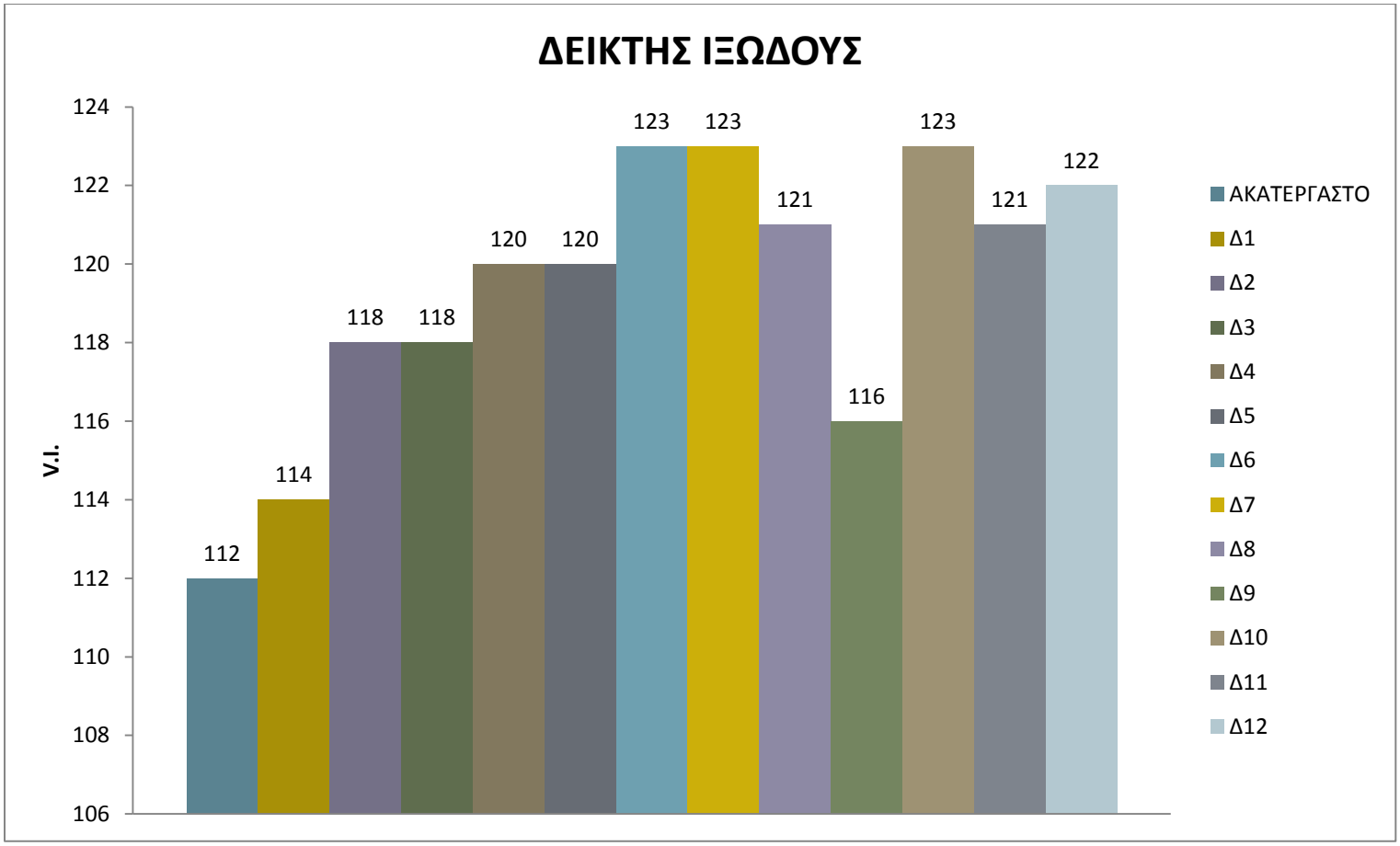
Στο Σχήμα 4.1.3.2 υποδεικνύονται οι τιμές κινηματικού ιξώδους στους 100° C για την ακατέργαστη τροφοδοσία και για καθένα από τα δείγματα.



Σχήμα 4.1.3.2 : Μεταβολή κινηματικού ιξώδους (100° C)

Παρατηρείται και πάλι ότι σε όλα τα δείγματα το κινηματικό ιξώδες έχει ελαττωθεί σε σχέση με την ακατέργαστη τροφοδοσία όμως η μεταβολή αυτή είναι κατά μέσο όρο 0,8 mm^2/s δηλαδή, 14% επί της τιμής της ακατέργαστης τροφοδοσίας.

Σύμφωνα με τις τιμές κινηματικού ιξώδους των δειγμάτων στους 40° C και στους 100° C υπολογίστηκε με τον τρόπο που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 3 ο Δείκτης ιξώδους τους. στο Σχήμα 4.1.3.3 φαίνονται οι Δείκτες Ιξώδους που υπολογίσθηκαν για κάθε δείγμα.

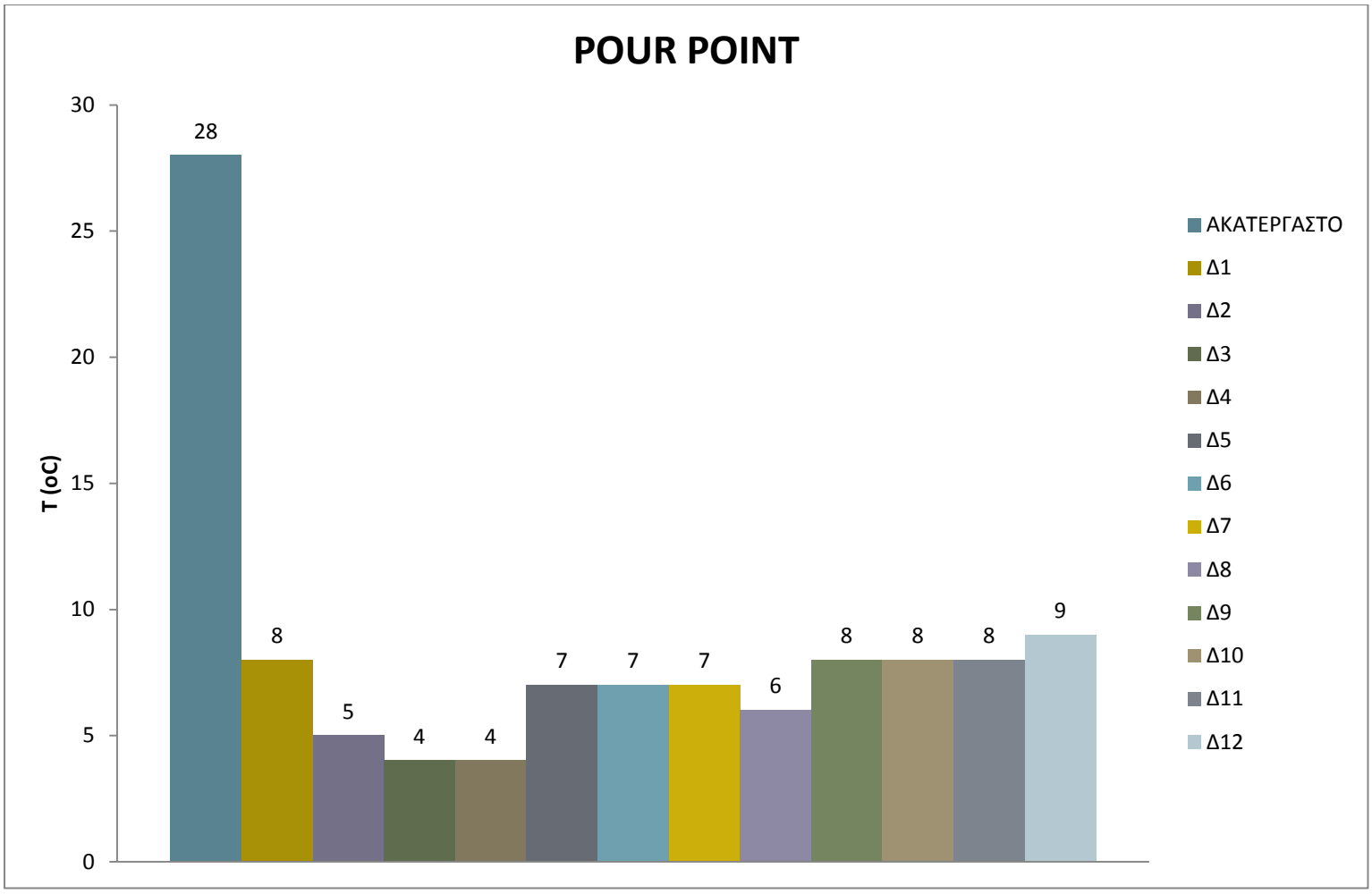


Σχήμα 4.1.3.3 : Μεταβολή Δείκτη ιξώδους

Σε όλα τα δείγματα υπήρξε αύξηση του Δείκτη Ιξώδους σε σχέση με την ακατέργαστη τροφοδοσία. Σημειώνεται ότι για τα τέσσερα πρώτα δείγματα όπου η αναλογία NMP/UCO κατά την εκχύλιση ήταν η μικρότερη που δοκιμάστηκε (δηλαδή 1/1) παρατηρήθηκε μικρότερη αύξηση σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Τα τρία πρώτα δείγματα επίσης παρατηρείται ότι έχουν δείκτη ιξώδους χαμηλότερ του 120, δηλαδή δε θα μπορούσαν να καταταγούν ως βασικά λιπαντικά υψηλού δείκτη ιξώδους. Επομένως όπως διαπιστώθηκε και στην παράγραφο 4.1.1 απαιτείται μεγαλύτερη αναλογία διαλύτη προς έλαιο για να επιτευχθεί ικανοποιητικά η απομάκρυνση των αρωματικών μορίων που επιδρούν αρνητικά στο Δείκτη Ιξώδους του υδρογονανθρακικού μίγματος.

Οι επόμενες δύο τετράδες δειγμάτων εμφανίζουν κοντινούς Δείκτες Ιξώδους, άνω του 120 (με εξαίρεση το δείγμα Δ9). Επομένως με αύξηση της αναλογίας της NMP προς το έλαιο από 1.5/1 σε 2/1 δεν επιτυγχάνεται ουσιώδης βελτίωση των ιδιοτήτων του δείγματος, επομένως επιλέγεται για την επόμενη φάση εκχυλίσεων αναλογία NMP/UCO = 1.5/1.

Στο Σχήμα 4.1.3.4 φαίνονται τα Σημεία Ροής των δειγμάτων σε σύγκριση με την τροφοδοσία.



Σχήμα 4.1.3.4 : Μεταβολή Σημείου Ροής

Παρατηρείται ότι το σημείο ροής όλων των δειγμάτων είναι σημαντικά χαμηλότερο από το σημείο ροής της ακατέργαστης τροφοδοσίας. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς με τη διαδικασία της αποπαραφίνωσης αφαιρέθηκε μέρος των μεγάλων παραφινικών μορίων της τροφοδοσίας τα οποία κρυσταλλώνουν σε υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα το λιπαντικό να σταματά να είναι ρευστό.

Η μέγιστη ελάττωση του Σημείου ροής παρατηρήθηκε για τα δείγματα που υποβλήθηκαν σε αποπαραφίνωση με αναλογία MEK/TOL 1/1 στο μίγμα των διαλυτών. Για τα δείγματα αυτά η ελάττωση του pour point ήταν ~82%. Επομένως για τις επόμενες αποπαραφινώσεις θα εφαρμοστεί αυτή η αναλογία στο μίγμα των διαλυτών.

Όσον αφορά την αναλογία μίγματος διαλυτών/έλαιο παρατηρήθηκε ότι για τις μικρότερες αναλογίες που δοκιμάστηκαν (1/1 και 2/1) υπήρχαν μεγάλες απώλειες

υλικού κατά τη διήθηση. Με αυξημένη αναλογία μάζας μίγματος διαλυτών προς μάζα του λιπαντικού (3/1) η ροή του μίγματος είναι πιο εύκολη και η απώλεια λόγω παραμονής στον εξοπλισμό μικρότερη. Επομένως για την τελική διαδικασία επιλέχθηκε αναλογία μάζας μίγματος διαλυτών / μάζα δείγματος = 3/1

4.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΒΕΛΤΙΣΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

4.2.1. ΑΠΟΣΤΑΞΗ ΥΠΟ ΚΕΝΟ

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η τροφοδοσία που χρησιμοποιήθηκε (υπόλειμμα μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων από το διυληστηρίο των ΕΛΠΕ στην Ελευσίνα) περιέχει μεγάλο εύρος υδρογονανθρακικών μορίων. Το δείγμα έχει Αρχικό Σημείο Βρασμού στους 380° C και τελικό στους 550° C.

Μόρια τα οποία ζέουν σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 400° C είναι πολύ πτητικά για να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές λιπαντικών επομένως πρέπει να απομακρυνθούν από το δείγμα ώστε αυτό να πλησιάσει τα χαρακτηριστικά ενός βασικού λιπαντικού.

Παράλληλα το μίγμα που παραμένει μετά την αφαίρεση του ελαφρύτερου κλάσματος έχει μεγάλο εύρος μεγέθους μορίων. Για την εξαγωγή πιο συγκεκριμένων συμπερασμάτων και για την αποτελεσματικότερη επεξεργασία του δείγματος πρέπει να γίνει μία ρύθμιση του μεγάλου εύρους μορίων και κατά συνέπεια ρύθμιση των ιδιοτήτων του, δηλαδή του ιξώδους του, της πυκνότητάς του, του σημείου ροής και του δείκτη ιξώδους του. Για το σκοπό αυτό από την ακατέργαστη τροφοδοσία απομακρύνθηκε ως απόσταγμα το κλάσμα που ζέει σε θερμοκρασίες 400 – 450° C και επεξεργάστηκε ξεχωριστά και το «υπόλειμμα» που ζέει σε θερμοκρασίες 500-550° C σε ατμοσφαιρική πίεση συλλέχθηκε και επεξεργάστηκε επίσης ξεχωριστά. Για τα δύο δείγματα ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία.

Για να μην αυξηθεί η θερμοκρασία του μίγματος άνω των 380° C και υπάρξουν ανεξέλεγκτες πυρολύσεις των υδρογονανθράκων του, η απόσταξη πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες ελαττωμένης πίεσης (υπό κενό) ώστε να ελαττωθούν τα σημεία βρασμού που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Για να συλλεχθούν επαρκείς ποσότητες δειγμάτων κάθε κλάσματος πραγματοποιήθηκαν τέσσερις αποστάξεις υπό κενό. Στους Πίνακες 4.2.1.1 – 4.2.1.4 παρουσιάζονται τα στοιχεία μάζας για τις τέσσερις αυτές αποστάξεις και στο Σχήμα 4.2.1.1 παρουσιάζονται οι καμπύλες απόσταξης που προέκυψαν.

Πίνακας 4.2.1.1 : Απόσταξη 1

ΑΠΟΣΤΑΞΗ 1	
Τ (oC)	**Ανάκτηση %**
240	IBP
ελαφρύ (240 - 400)	12,10%
ενδιάμεσο (400 - 450)	52,30%
υπόλειμμα (450 - 550)	34,50%
απώλειες	1,10%

Πίνακας 4.2.1.2 : Απόσταξη 2

ΑΠΟΣΤΑΞΗ 2	
Τ (oC)	**Ανάκτηση %**
259	IBP
ελαφρύ (240 - 400)	15,09%
ενδιάμεσο (400 - 450)	54,63%
υπόλειμμα (450 - 550)	29,21%
απώλειες	1,06%

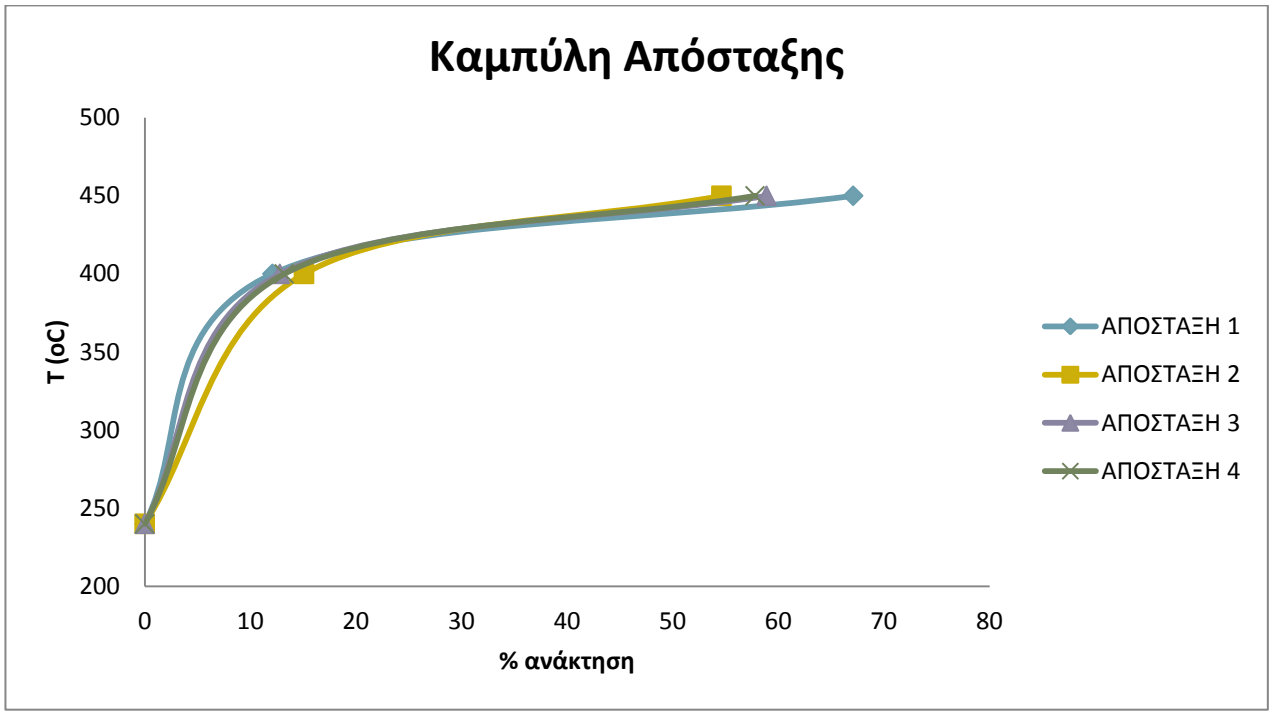
Πίνακας 4.2.1.3 : Απόσταξη 3

ΑΠΟΣΤΑΞΗ 3	
Τ (oC)	**Ανάκτηση %**
286	IBP
ελαφρύ (240 - 400)	12,85%
ενδιάμεσο (400 - 450)	58,95%
υπόλειμμα (450 - 550)	27,42%
απώλειες	0,78%

Πίνακας 4.2.1.4 : Απόσταξη 4

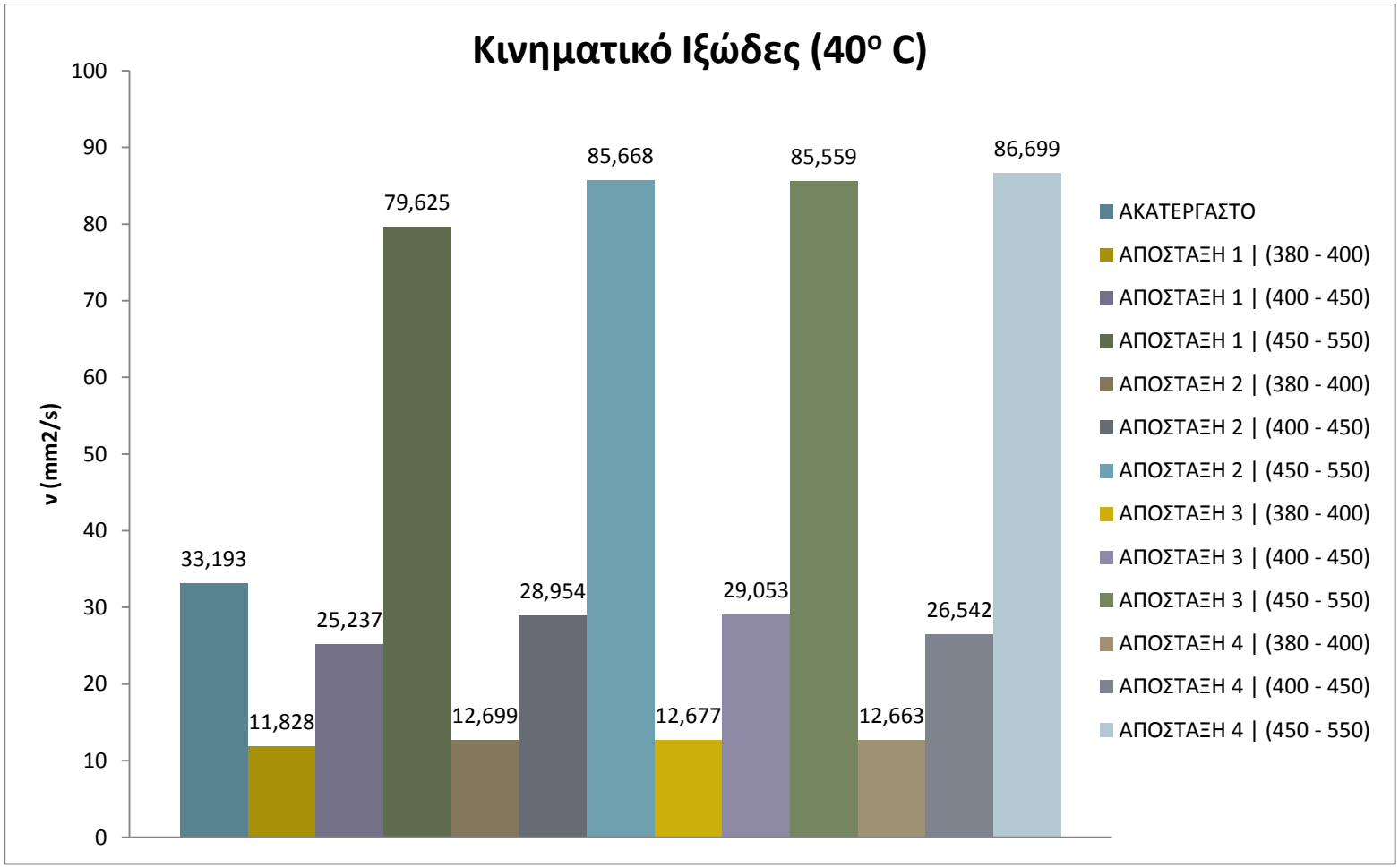
ΑΠΟΣΤΑΞΗ 4	
Τ (oC)	**Ανάκτηση %**
260	IBP
ελαφρύ (240 - 400)	13,21%
ενδιάμεσο (400 - 450)	57,81%
υπόλειμμα (450 - 550)	27,49%
απώλειες	1,49%

Οι απώλειες μάζας οφείλονται σε μέρος του δείγματος το οποίο μετά την εξάτμισή του έπηξε στις συνδέσεις μεταξύ των εξαρτημάτων και στα τοιχώματα των γυαλικών της διάταξης και δεν ήταν δυνατό να ανακτηθεί.



Σχήμα 4.2.1.1 : Καμπύλες απόσταξης του ακατέργαστου UCO

Μετά την απόσταξη μετρήθηκαν οι ιδιότητες κάθε κλάσματος που προέκυψε από κάθε απόσταξη. Στο Σχήμα 4.2.1.2 παρουσιάζεται το κινηματικό ιξώδες στους 40° C της ακατέργαστης τροφοδοσίας και των τριών κλασμάτων κάθε απόσταξης.

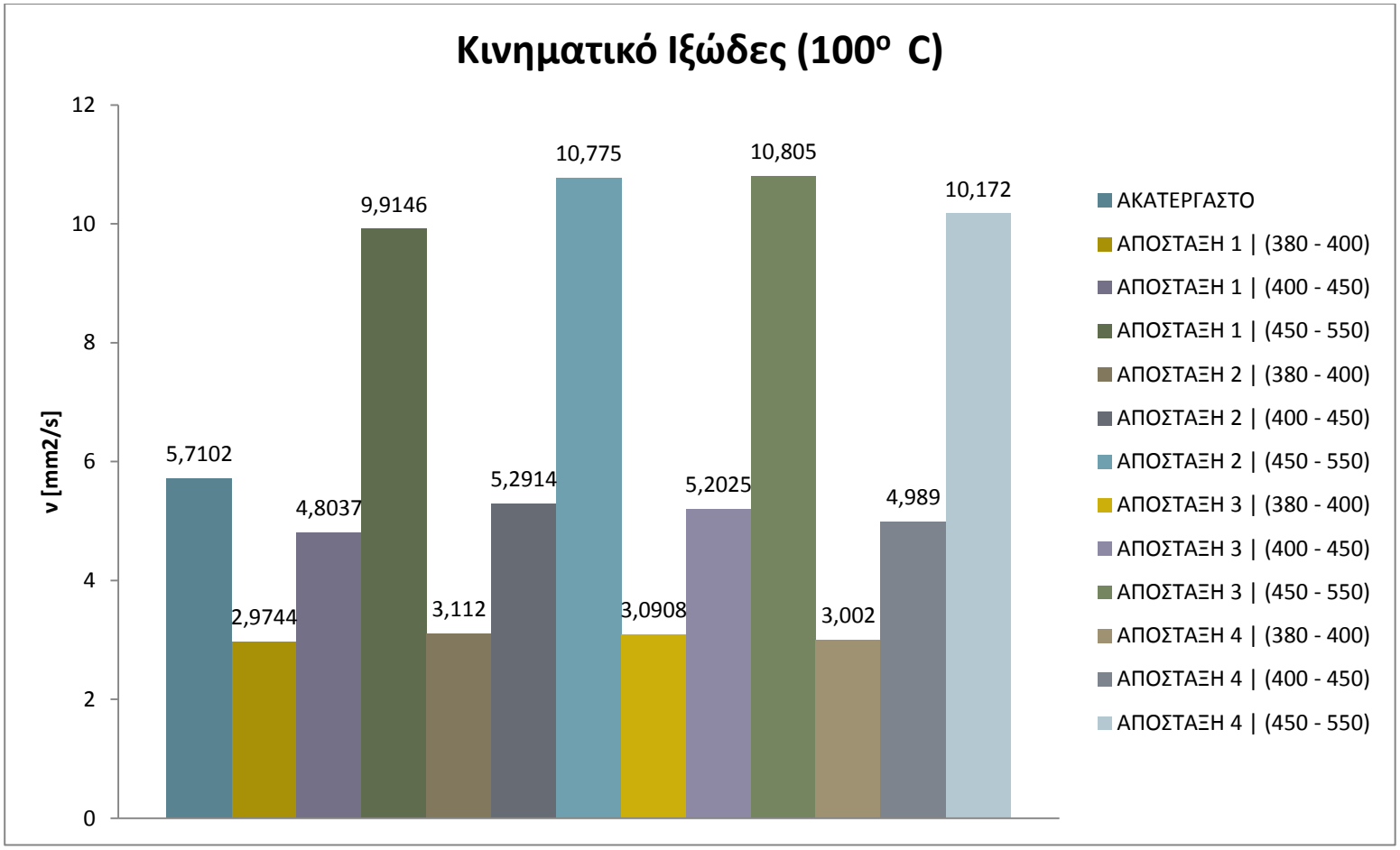


Σχήμα 4.2.1.2 : Κινηματικό ιξώδες στους 40° C κάθε κλάσματος κάθε απόσταξης

Παρατηρείται ότι για το ελαφρύ κλάσμα (που δε θα αξιοποιηθεί ως λιπαντικό) και το ενδιάμεσο οι τιμές κινηματικού ιξώδους είναι μικρότερες από αυτές τις ακατέργαστης τροφοδοσία, ενώ για το βαρύ «υπόλειμμα» είναι σημαντικά μεγαλύτερες. Αυτό επιβεβαιώνει την ανομοιογένεια των ιδιοτήτων της τροφοδοσίας που αναφέρθηκε παραπάνω καθώς και την ανάγκη κλασμάτωσης της πρώτης ύλης πριν την επεξεργασία της.

Το μεγάλο ιξώδες των βαριών κλασμάτων και οι μικρότερες τιμές ιξώδους των ελαφρύτερων είναι αναμενόμενα καθώς βαρύτερα μόρια που ζέουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες εμφανίζουν δυσκολότερη ροή και αυξάνουν την εσωτερική τριβή του μίγματο σε σχέση με μικρότερα πιο ευκίνητα μόρια.

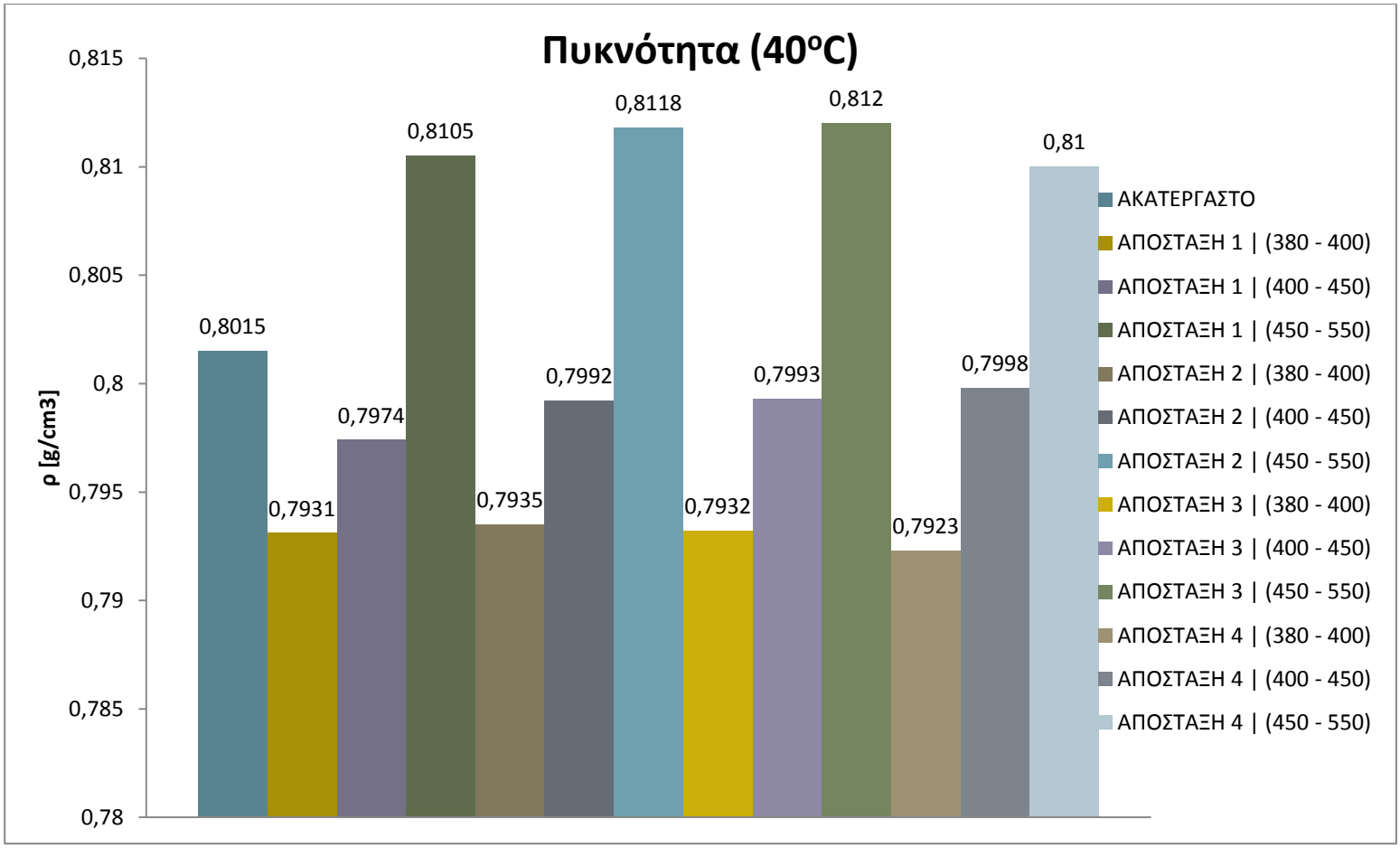
Στο Σχήμα 4.2.1.3 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες τιμές κινηματικού ιξώδους στους 100° C.



Σχήμα 4.2.1.2 : Κινηματικό ιξώδες στους 100° C κάθε κλάσματος κάθε απόσταξης

Όπως και στους 40° C παρατηρείται ότι το ιξώδες των ελαφρύτερων κλασμάτων είναι μικρότερο από αυτό του ακατέργαστου μίγματος ενώ το ιξώδες του βαριού υπολείμματος είναι μεγαλύτερο.

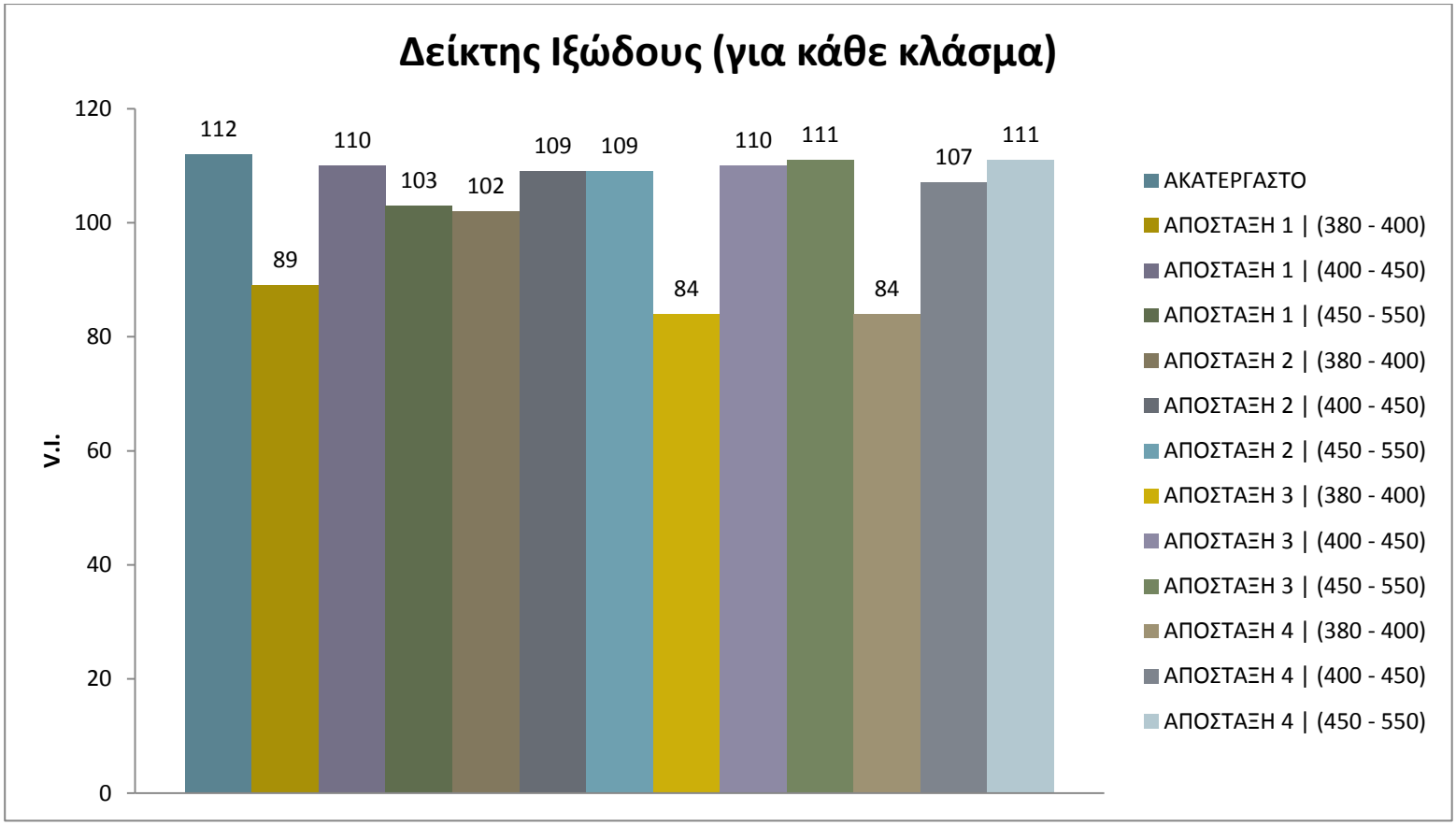
Στο Σχήμα 4.2.1.3 παρουσιάζονται οι τιμές της πυκνότητας των παραπάνω κλασμάτων στους 40° C.



Σχήμα 4.2.1.3 : Πυκνότητα στους 40° C κάθε κλάσματος κάθε απόσταξης

Παρατηρείται πάλι πως η τιμή της πυκνότητας του υπολείμματος είναι μεγαλύτερη από αυτή της τροφοδοσίας, ενώ οι τιμές των ελαφρύτερων κλασμάτων μικρότερες από αυτή της τροφοδοσίας. Με αύξηση του σημείου ζέσεως παρατηρείται αύξηση της πυκνότητας.

Στο Σχήμα 4.2.1.4 παρουσιάζεται ο Δείκτης Ιξώδους κάθε κλάσματος κάθε απόσταξης.



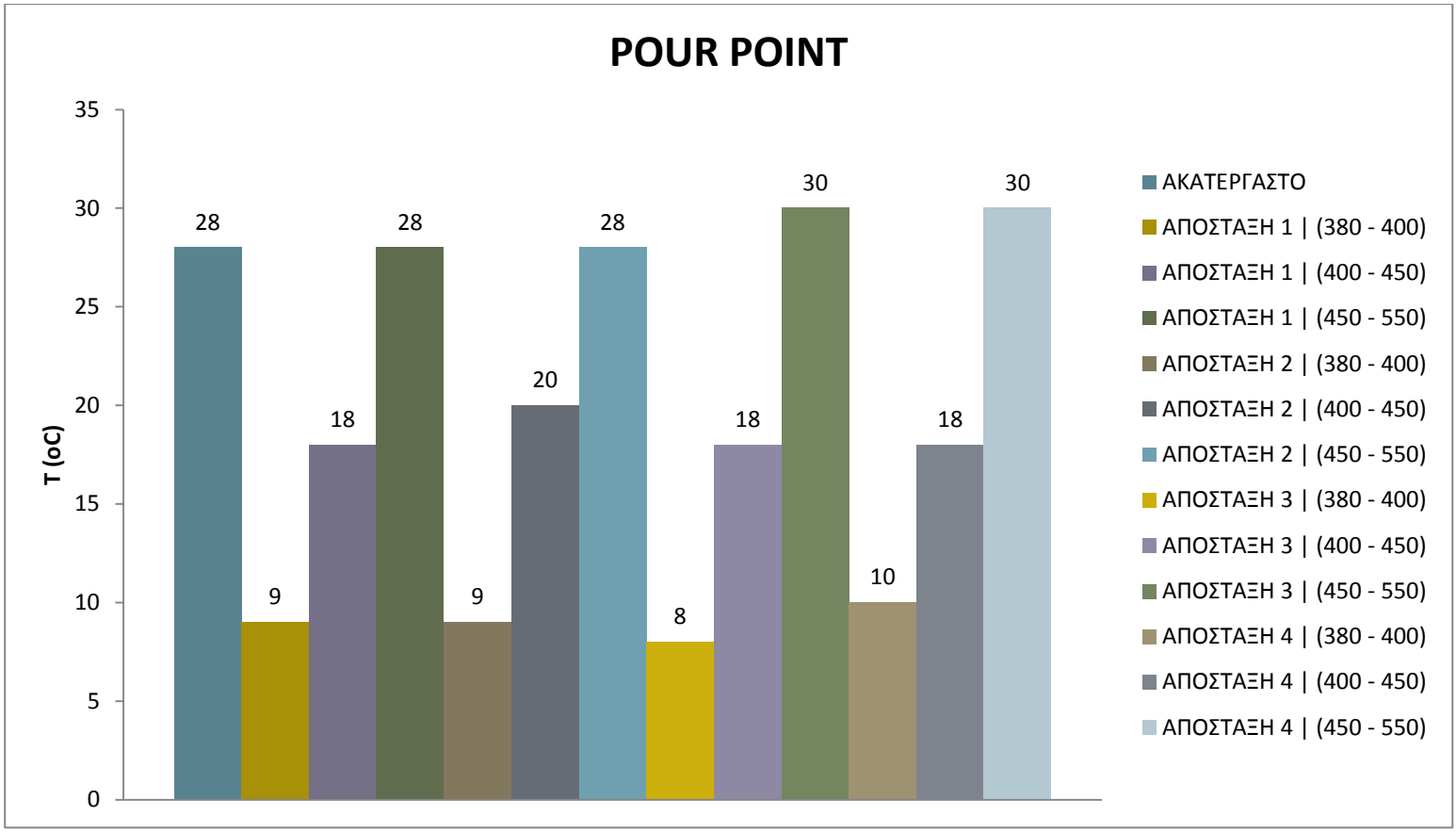
Σχήμα 4.2.1.4 : Δείκτης Ιξώδους κάθε κλάσματος κάθε απόσταξης

Παρατηρείται ότι ο Δείκτης Ιξώδους της τροφοδοσίας είναι μέγιστος σε σχέση με τους Δείκτες Ιξώδους των κλασμάτων. Η τιμή του Δείκτη Ιξώδους της τροφοδοσίας ωστόσο είναι πολύ κοντινή με αυτές των ενδιάμεσων και των βαρύτερων κλασμάτων, ενώ οι τιμές των ελαφριών κλασμάτων είναι σημαντικά χαμηλότερες.

Η χαμηλή τιμή Δείκτη Ιξώδους των ελαφριών κλασμάτων επιβεβαιώνει την ανάγκη διαχωρισμού τους από το μίγμα που θα επεξεργαστεί ως λιπαντικό καθώς το ιξώδες τους επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία, κάτι που είναι ανεπιθύμητο στα λιπαντικά.

Επίσης η υψηλή τιμή Δείκτη Ιξώδους των βαρύτερων κλασμάτων ενδεχομένως οφείλεται στην ύπαρξη μεγάλων παραφινικών μορίων τα οποία επιδρούν θετικά στο Δείκτη Ιξώδους..

Στο Σχήμα 4.2.1.5 φαίνονται τα Σημεία Ροής των κλασμάτων κάθε απόσταξης.



Σχήμα 4.2.1.5 : Σημείο Ροής κάθε κλάσματος κάθε απόσταξης

Παρατηρείται ότι το Σημείο ροής των υπολειμμάτων είναι σχεδόν ίδιο με αυτό της ακατέργαστης τροφοδοσίας, ενώ τα Σημεία Ροής των ελαφρύτερων και ενδιάμεσων κλασμάτων είναι σημαντικά μικρότερα (10° C για τα ενδιάμεσα, 20° C για τα ελαφριά).

Για όλα τα κλάσματα αύξηση του σημείου ζέσεως των μορίων συνοδεύεται με αύξηση του σημείου ροής κάτι αναμενόμενο αφού μεγαλύτερα, βαρύτερα μόρια με μικρότερη κινητικότητα θα παγώνουν σε ψηλότερες θερμοκρασίες από μικρότερα πιο ευκίνητα μόρια.

4.2.2. ΕΚΧΥΛΙΣΗ

Μέρος των ενδιάμεσων κλασμάτων με εύρος σημείου βρασμού 400ο εως 450ο C και μέρος των υπολειμμάτων με σημεία βρασμού 450ο – 550ο C υποβλήθηκε στη διαδικασία εκχύλισης με NMP με σκοπό την απομάκρυνση των αρωματικών μορίων που περιέχουν. Οι παράμετροι της διαδικασίας επιλέχθηκαν μετά από δοκιμαστικές εκχυλίσεις σε δώδεκα δείγματα.

Ως Δ1 συμβολίζεται το Δείγμα των ενδιάμεσων κλασμάτων και ως Δ2 το Δείγμα των βαρύτερων.

Στον Πίνακα 4.2.2.1 παρουσιάζεται το Ισοζύγιο μάζας της εκχύλισης με NMP για τα δύο δείγματα.

Πίνακας 4.2.2.1 : Ισοζύγιο Εκχύλισης

ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ NMP								
ΔΕΙΓΜΑ	**m_NMP [g]**	**m_UCO [g]**	**m_extract [g]**	**m_raffinate [g]**	**m_IN [g]**	**m_OUT [g]**	**ΑΠΩΛΕΙΕΣ [g]**	**%ΑΠΩΛΕΙΕΣ**
1	227,96	151,34	220,5	157,37	379,3	377,87	1,43	0,38
2	248,32	167,04	256,15	153,79	415,36	409,94	5,42	1,30

Οι απώλειες μάζας αποδίδονται στην παραμονή δείγματος στα τοιχώματα των γυαλικών κατά τις μεταγγίσεις. Παρατηρείται ότι είναι περισσότερες στο βαρύτερο δείγμα, όπως είναι αναμενόμενο.

Σημειώνεται ότι κατά τη συλλογή του εκχυλίσματος αφέθηκε μικρό μέρος του εξευγενισμένου υπολείμματος να «πέσει» για να εξασφαλιστεί καλύτερη ποιότητα του υπολείμματος.

Όπως περιγράφηκε παραπάνω, ενώ η βαρύτερη φάση είναι εκείνη που θα είναι πλούσια σε διαλύτη και αρωματικά, μικρή ποσότητα διαλύτη θα υπάρχει και στην ελαφρύτερη επιθυμητή φάση του ελαίου. Το υπόλειμμα επομένως συλλέχθηκε και υποβλήθηκε σε διαδοχικές εκπλύσεις με χλιαρό νερό το οποίο αναμιγνύεται πλήρως με την NMP και είναι μη αναμίξιμο με το λιπαντικό. Στη συνέχεια τα ίχνη του νερού απομακρύνθηκαν από το υπόλειμμα με εξάτμιση υπό κενό στη συσκευή Rotary Evaporator.

Στον Πίνακα 4.2.2.2 παρουσιάζεται το συνολικό ισοζύγιο για το έλαιο πριν και μετά την ολοκληρωμένη διαδικασία της εκχύλισης.

Πίνακας 4.2.2.2 : Ισοζύγιο Ελαίου (Εκχύλιση)

ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ NMP				
ΔΕΙΓΜΑ	**m_UCO_IN [g]**	**m_UCO_OUT [g]**	**απομάκρυνση [g]**	**%απομάκρυνση**
1	151,34	145,13	6,21	4,10
2	167,04	153,64	13,4	8,02

Παρατηρείται ότι η απομάκρυνση μάζας λιπαντικού είναι μεγαλύτερη για το βαρύτερο δείγμα σε σχέση με το ελαφρύτερο, κάτι το οποίο μπορεί να υποδεικνύει μεγαλύτερη περιεκτικότητα αρωματικών μορίων στο βαρύτερο κλάσμα. Ταυτόχρονα

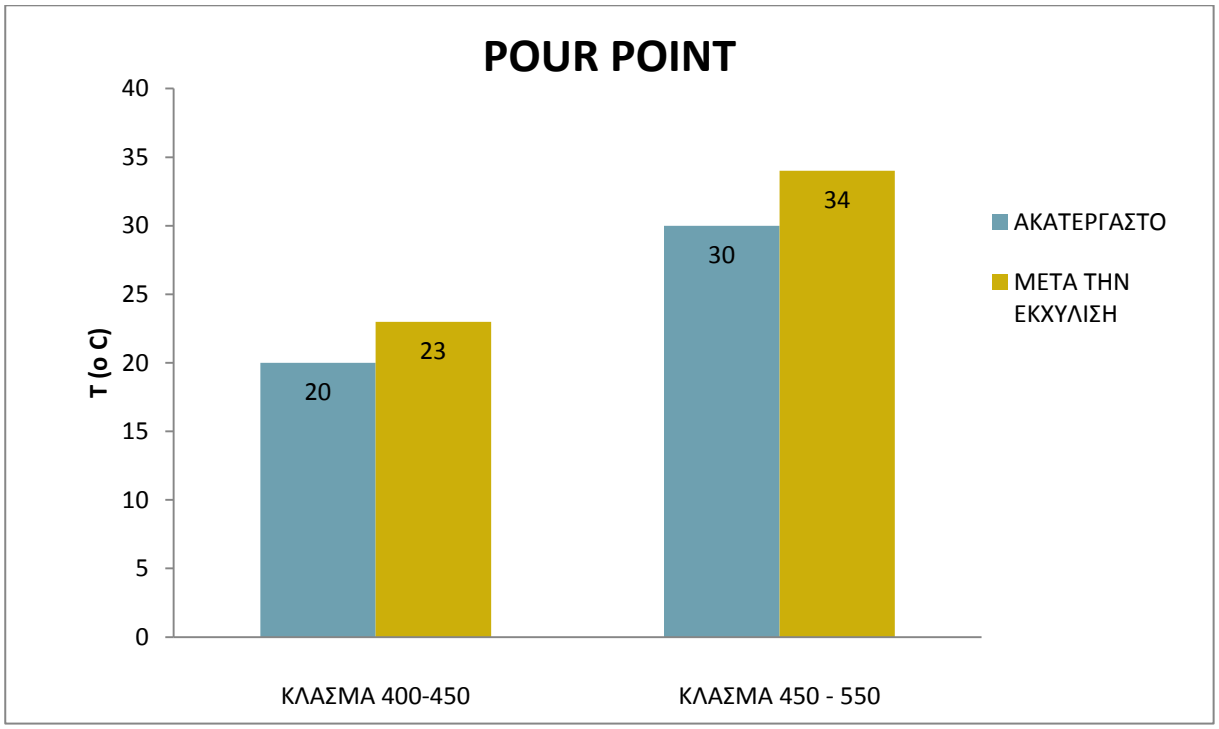
όμως πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι το βαρύτερο κλάσμα εμφανίζει περισσότερες απώλειες κατά τις μεταγγίσεις.

Σημειώνεται επίσης ότι κατά τον εξευγενισμό των δειγμάτων όταν αφηνόταν σε ηρεμία ξεχώριζε μία μικρή βαρύτερη αρωματική φάση η οποία απομακρυνόταν με σκόπιμες αποχύσεις.

4.2.3 ΑΠΟΠΑΡΑΦΙΝΩΣΗ

Τα εξευγενισμένα προϊόντα έχουν εμφανώς υψηλά σημεία ροής καθώς εμφάνιζαν μειωμένη ροή και ξεκινούσαν να πήζουν σε θερμοκρασία δωματίου στο εργαστήριο.

Στο Σχήμα 4.2.3.1 φαίνεται το Σημείο Ροής των δύο δειγμάτων πριν και μετά την εκχύλισή τους.



Σχήμα 4.2.3.1 : Σημείο Ροής πριν και μετά την εκχύλιση

Φαίνεται πως και για τα δύο κλάσματα με την αφαίρεση των αρωματικών μορίων και άρα την αύξηση της περιεκτικότητας σε βαριές παραφίνες αυξήθηκε το σημείο ροής.

Είναι απαραίτητο το σημείο ροής να ελαττωθεί σημαντικά για να πλησιάσουν τα κλάσματα τις ιδιότητες ενός βασικού λιπαντικού, επομένως υπόκεινται στη διεργασία της αποπαραφίνωσης.

Στον Πίνακα 4.2.3.1 φαίνεται το ισοζύγιο μάζας της αποπαραφίνωσης.

Πίνακας 4.2.2.1 : Ισοζύγιο Εκχύλισης

ΑΠΟΠΑΡΑΦΙΝΩΣΗ									
ΔΕΙΓΜΑ	**$m_{_UCO}$ [g]**	**$M_{ΜΕΚ}$ [g]**	**$M_{ΤΟΛ}$ [g]**	**$m_{_καθαρό_wax}$ [g]**	**$m_{καθαρό_διηθημα}$ [g]**	**m_IN [g]**	**m_OUT [g]**	**Απώλεια [g]**	**%απώλεια**
1	118,05	177,38	177,56	135,84	320,15	472,99	455,99	17,00	3,6
2	127,15	190,66	190,6	154,6	310,57	508,41	465,17	43,24	8,5

Οι απώλειες μάζας όπως και στα δοκιμαστικά δείγματα οφείλονται σε ποσότητα παγωμένου μίγματος το οποίο παρέμεινε προσκολλημένο στον εξοπλισμό.

Μετά την απομάκρυνση των παγωμένων παραφινών με διήθηση, τα διηθήματα τροφοδοτήθηκαν στη συσκευή Rotary Evaporator όπου έγινε η ανάκτηση των διαλυτών με εξάτμιση υπό κενό.

Το ισοζύγιο μάζας της ανάκτηση των διαλυτών κατά την εξάτμιση φαίνεται στον Πίνακα 4.2.3.2

Πίνακας 4.2.3.2 : Ισοζύγιο Ανάκτησης Διαλυτών

ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΤΩΝ							
ΔΕΙΓΜΑ	**$m_{_UCO}$ [g]**	**m_{oil} [g]**	**$m_{διαλ.}$[g]**	**m_IN [g]**	**m_OUT [g]**	**Απώλεια [g]**	**%απώλεια**
1	320,02	102,79	215,23	320,02	318,02	2	0,6
2	308,63	72,59	230,02	308,63	302,61	6,02	2,0

Το συνολικό ισοζύγιο του ελαίου για την αποπαραφίνωση φαίνεται στον Πίνακα 4.2.3.3

Πίνακας 4.2.3.3 : Ισοζύγιο Ελαίου (Αποπαραφίνωση)

ΑΠΟΠΑΡΑΦΙΝΩΣΗ				
ΔΕΙΓΜΑ	**$m_{_UCO_IN}$ [g]**	**$m_{_UCO_OUT}$ [g]**	**απομάκρυνση [g]**	**%απομάκρυνση**
1	118,05	102,79	15,26	12,93
2	127,15	72,59	54,56	42,91

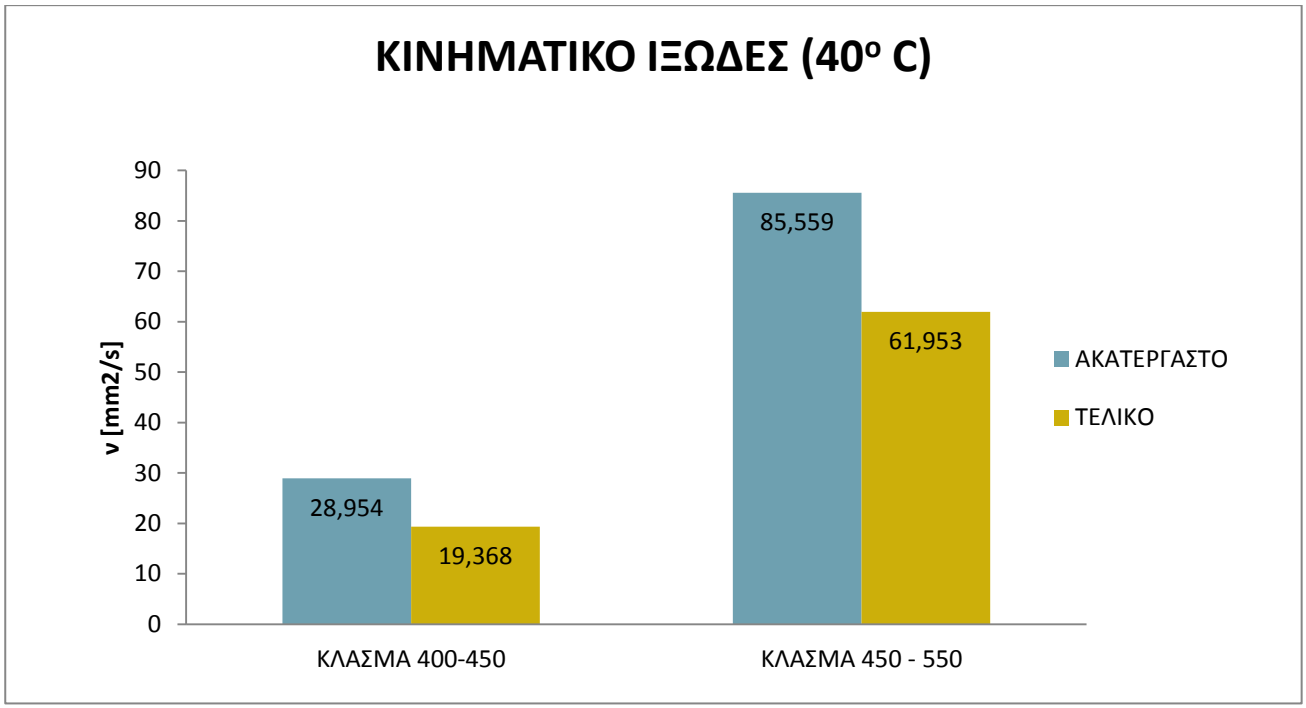
Παρατηρείται ότι στο βαρύτερο κλάσμα η απομάκρυνση μάζας ήταν σημαντικά μεγαλύτερη. Επομένως η διαδικασία ήταν πιο αποδοτική καθώς επίσης έχει αυξημένη περιεκτικότητα σε μεγάλα παραφινικά μόρια. Η αυξημένη περιεκτικότητα σε βαριά

παραφινικά μόρια φαίνεται και στο σημαντικά υψηλότερο σημείο ροής του βαρύτερου κλάσματος μετά την εκχύλιση.

4.2.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Μετά το πέρας των διεργασιών εξευγενισμού των δειγμάτων ακολούθησε η μέτρηση των ιδιοτήτων τους και η αξιολόγησή τους ως βασικά λιπαντικά. Οι ιδιότητες που μετρήθηκαν όπως και παραπάνω είναι το ιξώδες τους σε θερμοκρασία 40° C και 100° C, η πυκνότητά τους, δείκτης διάθλασης, ο Δείκτης Ιξώδους και το Σημείο Ροής τους.

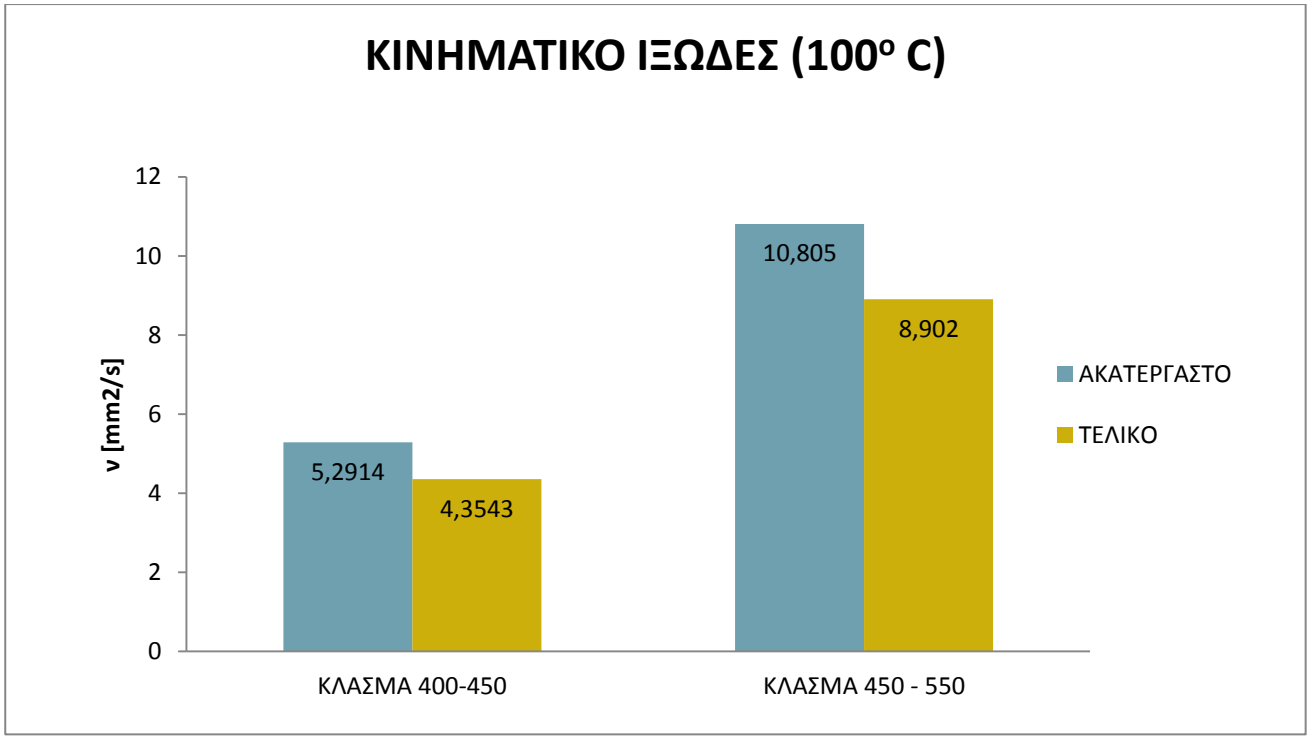
Στο Σχήμα 4.2.4.1 φαίνονται οι τιμές κινηματικού ιξώδους στους 40° C για κάθε κλάσμα πριν υποβληθεί σε εξευγενισμό και στο τέλος της διαδικασίας.



Σχήμα 4.2.4.1 : Κινηματικό ιξώδες 40° C

Παρατηρείται ότι και στο ενδιάμεσο και στο βαρύ κλάσμα το ιξώδες μειώθηκε, με μεγαλύτερη μείωση να παρατηρείται στο βαρύτερο κλάσμα. Η ελάττωση του ιξώδους για το ενδιάμεσο κλάσμα είναι 33,1% ενώ για το βαρύτερο 27,6%. Η ελάττωση του ιξώδους είναι αναμενόμενη με την αφαίρεση των αρωματικών μορίων και των μεγάλων παραφινικών μορίων.

Στο Σχήμα 4.2.4.2 φαίνεται η μεταβολή του κινηματικού ιξώδους στους 100° C.

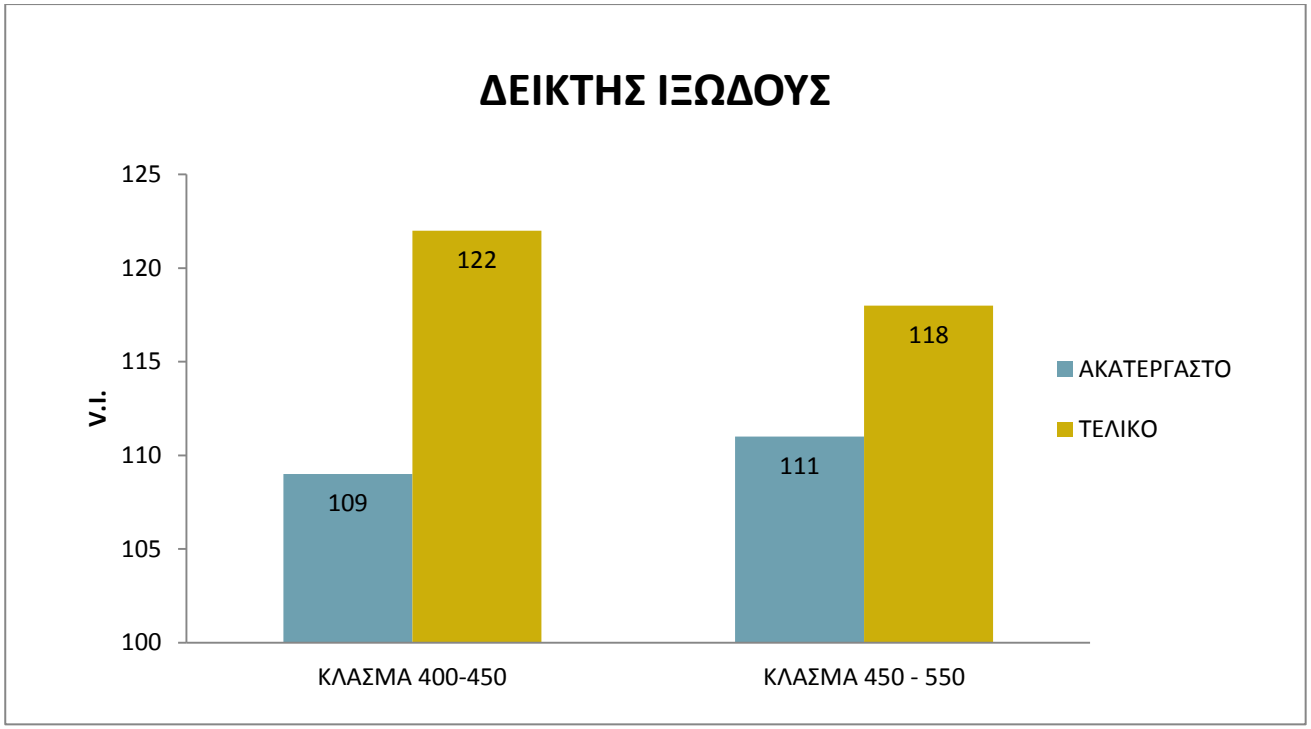


Σχήμα 4.2.4.2 : Κινηματικό ιξώδες 100° C

Όπως και για τους 40° C το κινηματικό ιξώδες και των δύο κλασμάτων μειώθηκε μετά την επεξεργασία τους, κατά 18% στο ενδιάμεσο κλάσμα και 17,6% στο βαρύ.

Σημειώνεται ότι η ελάττωση του ιξώδους στους 100° C είναι μικρότερη από την αντίστοιχη ελάττωση στους 40° C κάτι το οποίο θα αντικατοπτρίζεται και στο Δείκτη Ιξώδους, αφού φαίνεται να «πλησιάζει» η συμπεριφορά του λιπαντικού στις δύο διαφορετικές θερμοκρασίες.

Στο Σχήμα 4.2.4.3 υποδεικνύεται ο δείκτης ιξώδους των δειγμάτων.



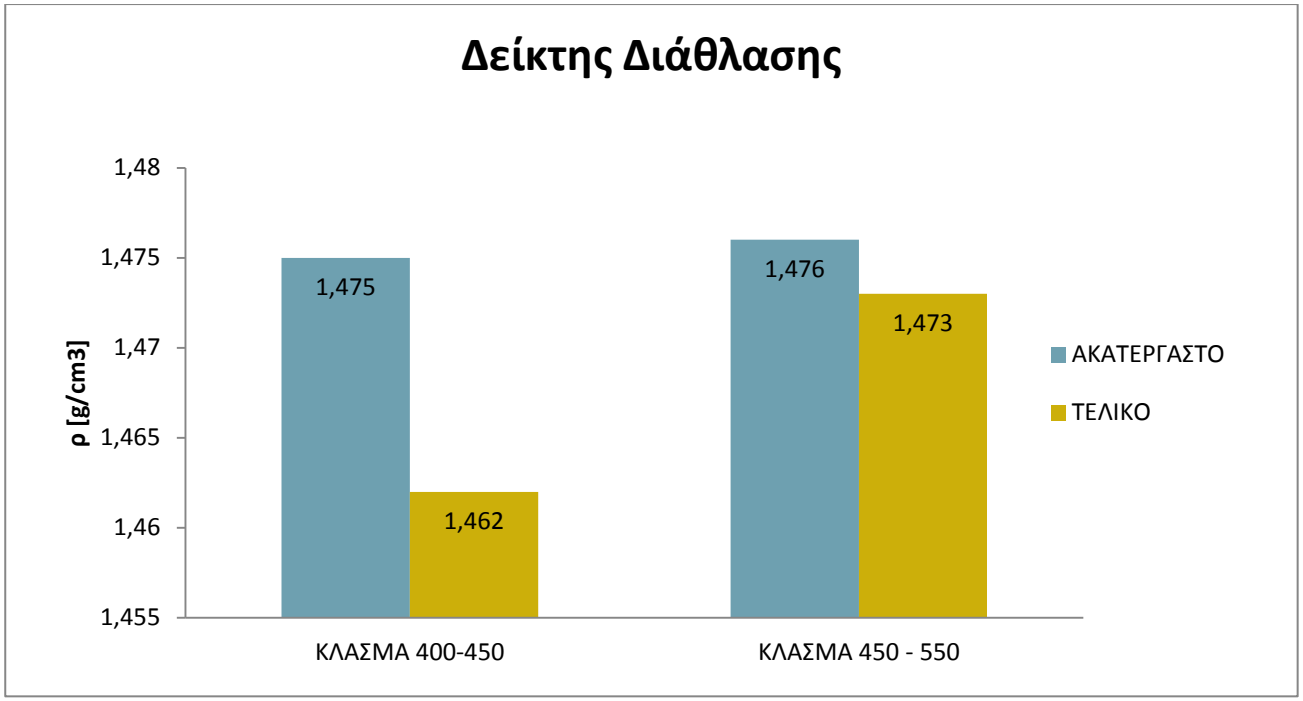
Σχήμα 4.2.4.3: Δείκτης Ιξώδους

Παρατηρείται αύξηση του Δείκτη Ιξώδους και των δύο δειγμάτων, κάτι το οποίο αποτελούσε έναν από τους κύριους στόχους της επεξεργασίας.

Το πιο ελαφρύ κλάσμα παρουσιάζει αύξηση κατά 12% και ο τελικός Δείκτης Ιξώδους του είναι μεγαλύτερος του 120. Ένα βασικό λιπαντικό με Δείκτη ιξώδους άνω του 120 θα μπορούσε (ως προς το δείκτη ιξώδους τουλάχιστον) να καταταγεί σε βασικά λιπαντικά του Group III. Η αύξηση του δείκτη ιξώδους αποδίδεται στην επιτυχή αφαίρεση των αρωματικών μορίων της τροφοδοσίας, το ιξώδες των οποίων είναι ευαίσθητο στις μεταβολές της θερμοκρασίας και επηρεάζει αρνητικά το δείκτη ιξώδους του δείγματος.

Το βαρύτερο κλάσμα εμφανίζει αύξηση του δείκτη ιξώδους κατά 6,3% και ο τελικός δείκτης ιξώδους του, 118, είναι μικρότερος του 120. Επομένως δεν μπορεί να καταταγεί ως βασικό λιπαντικό αυξημένου Δείκτη Ιξώδους. Η μικρότερη βελτίωση του δείκτη ιξώδους σε σχέση με το ελαφρύτερο αποδίδεται στην ελαττωμένη ενδεχομένως αποτελεσματικότητα της διαδικασίας της αποπαραφίνωσης για το βαρύτερο κλάσμα. Προτείνεται η δοκιμή ανάδευσης του μίγματος των διαλυτών σε υψηλότερη θερμοκρασία και σε μεγαλύτερη αναλογία διαλύτη/έλαιο ώστε να εξασφαλιστεί η καλή επαφή όλου του δείγματος με το διαλύτη. Διαφορετικά ο δείκτης ιξώδους μπορεί να βελτιωθεί με πολυμερικά πρόσθετα.

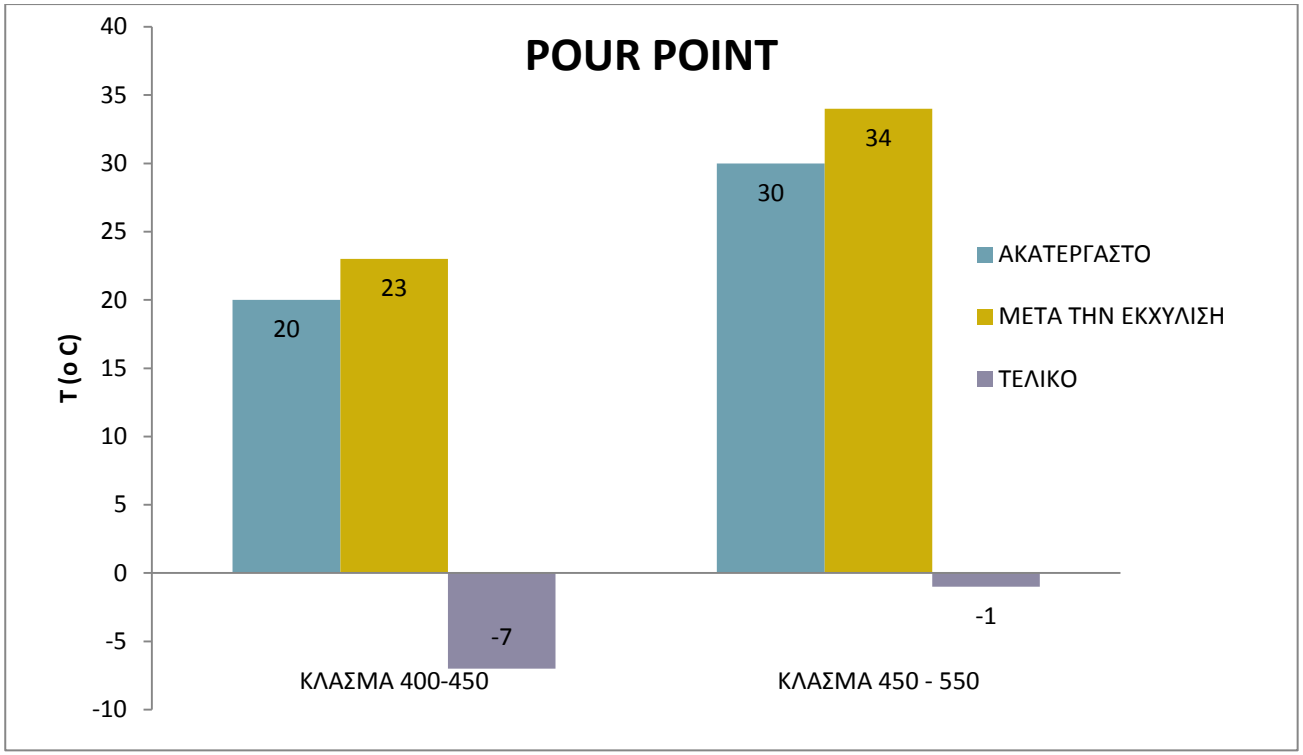
Στο Σχήμα 4.2.4.4 φαίνεται η μεταβολή του δείκτη διάθλασης των δειγμάτων.



Σχήμα 4.2.4.4: Δείκτης διάθλασης

Παρατηρείται και στο ελαφρύτερο και στο βαρύτερο κλάσμα ότι ο δείκτης διάθλασης παρουσιάζει μικρή ελάττωση σε σχέση με τα ακατέργαστα δείγματα. Στην περίπτωση του ελαφριού κλάσματος ο δείκτης διάθλασης ελαττώνεται κατά 1% ενώ στο βαρύτερο ελαττώνεται κατά 0,17%. Η ελάττωση του δείκτη διάθλασης αποδίδεται στην απομάκρυνση των αρωματικών, η οποία όπως υποδεικνύεται από τις διαφορές στη μεταβολή των δεικτών διάθλασης, έγινε με μεγαλύτερη επιτυχία στο ελαφρύτερο κλάσμα.

Στο Σχήμα 4.2.4.5 παρουσιάζεται η μεταβολή του σημείου ροής για κάθε δείγμα.



Σχήμα 4.2.4.5: Σημείο ροής

Παρατηρείται ότι το σημείο ροής αυξάνεται μετά την εκχύλιση και ελαττώνεται σημαντικά μετά την αποπαραφίνωση.

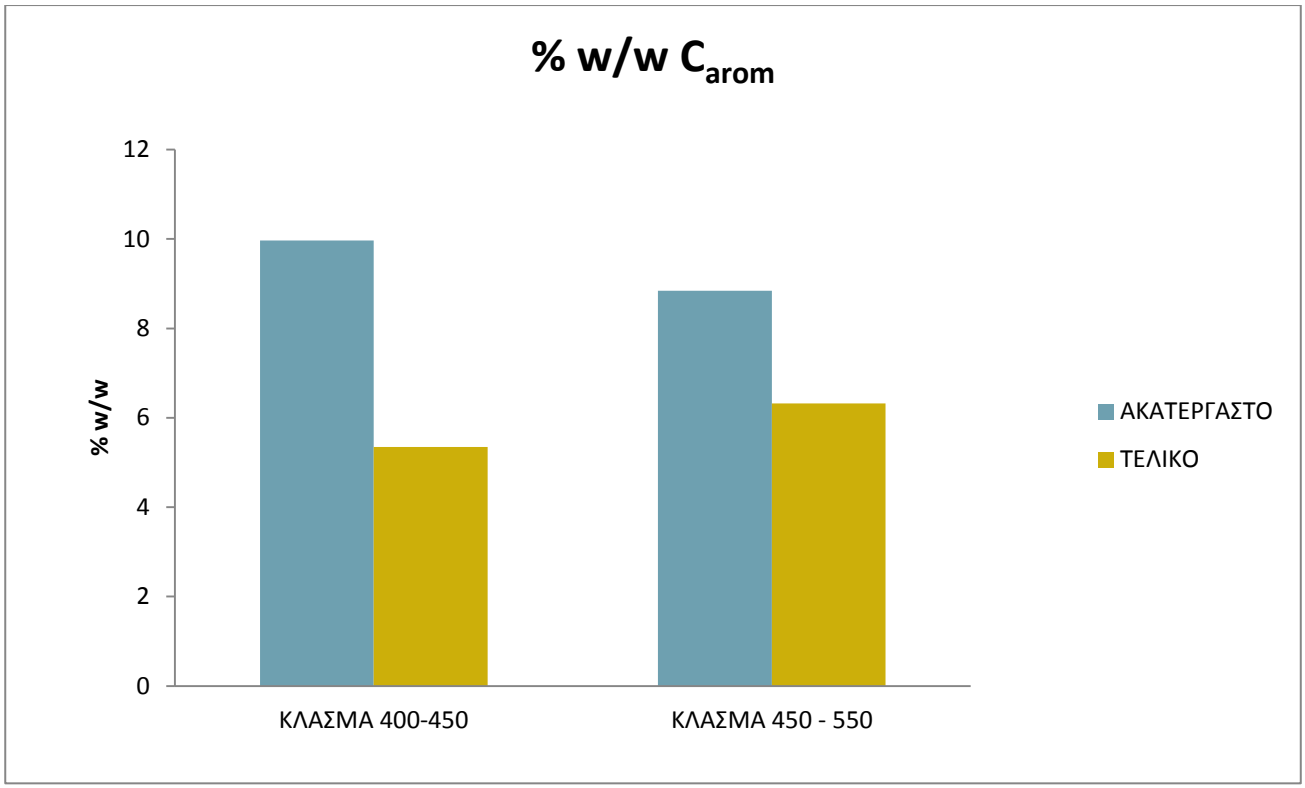
Στο ελαφρύτερο κλάσμα η συνολική ελάττωση (σε σχέση με το ακατέργαστο) είναι 27 βαθμοί, ενώ σε σχέση με το σημείο ροής μετά την εκχύλιση είναι 30. Η αύξηση του σημείου ροής μετά την εκχύλιση είναι αναμενόμενη καθώς αφαιρούνται τα αρωματικά μόρια που επιδρούν θετικά στο σημείο ροής και πλέον τα δείγματα έχουν αυξημένη περιεκτικότητα σε μεγάλες παραφίνες. Η ελάττωση του σημείου ροής αποδίδεται στην επιτυχή αποπαραφίνωση του δείγματος καθώς τα μεγάλα παραφινικά μόρια κρυσταλλώνουν σε υψηλές θερμοκρασίες και αυξάνουν το σημείο ροής του μίγματος.

Όσον αφορά το βαρύτερο κλάσμα παρατηρείται επίσης ελάττωση του σημείου ροής συνολικά και αύξηση αυτού μετά την εκχύλιση. Συνολικά το σημείο ροής ελαττώνεται κατά 31 βαθμούς, ενώ σε σχέση με το αυξημένο σημείο ροής μετά την εκχύλιση ελαττώνεται κατά 35. Όπως και για το ενδιάμεσο κλάσμα η αύξηση μετά την εκχύλιση αποδίδεται στην ελάττωση των αρωματικών και την αυξημένη περιεκτικότητα του δείγματος σε παραφινικά μόρια, ενώ η συνολική ελάττωση αποδίδεται στην επιτυχή αποπαραφίνωση. Ωστόσο το τελικό σημείο ροής παραμένει σχετικά ψηλό για ένα βασικό λιπαντικό. Προτείνεται ανάδευση του μίγματος των διαλυτών με το έλαιο σε υψηλότερες θερμοκρασίες για να εξασφαλισθεί καλή επαφή του δείγματος με τους διαλύτες και επαρκής κινητικότητα των μορίων. Ταυτόχρονα το σημείο ροής μπορεί να ελαττωθεί περεταίρω με τη χρήση βελτιωτικών προσθέτων.

ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ (n-d-M)

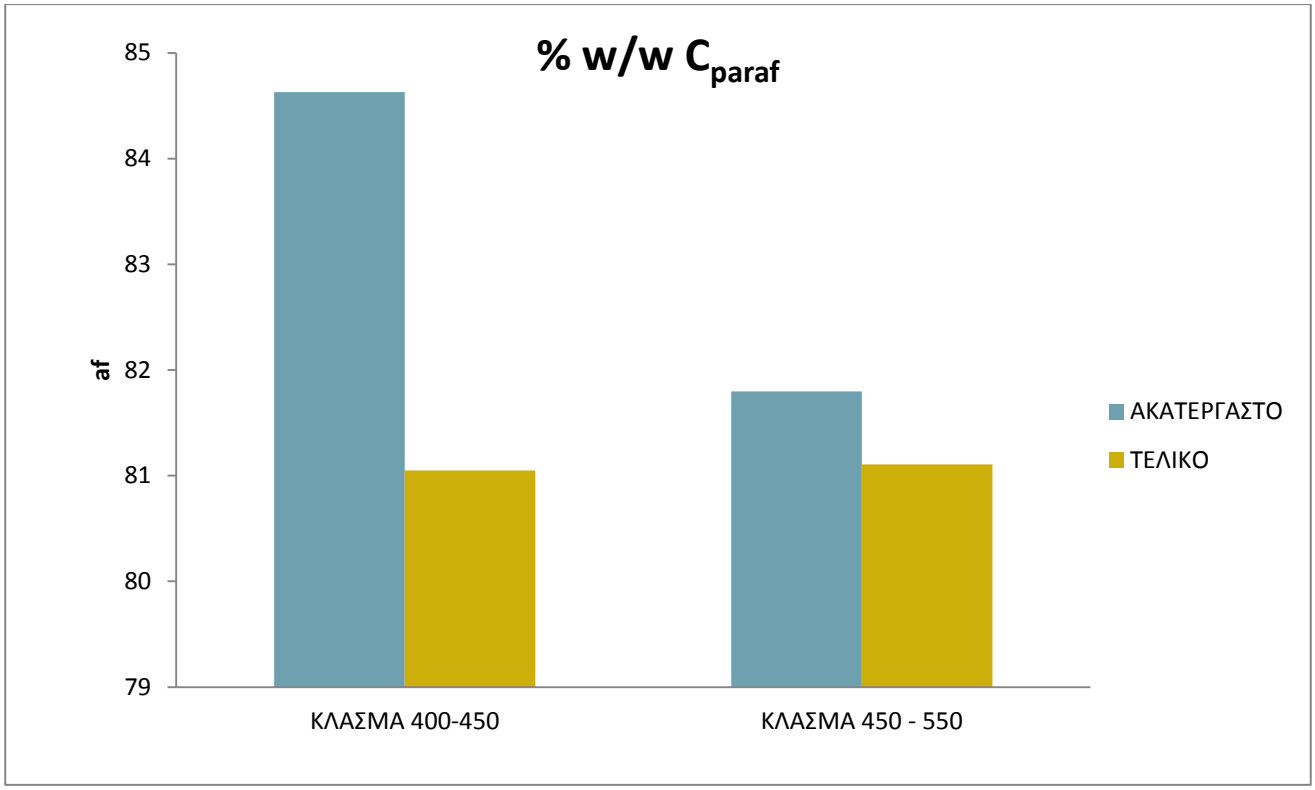
Σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ASTM D2502 και ASTM D3238 υπολογίστηκε προσεγγιστικά η περιεκτικότητα του ακατέργαστου και τελικού δείγματος για τα δύο κλάσματα. Στη μέθοδο εισάγονται στοιχεία δείκτη διάθλασης, ιξώδους, δείκτη ιξώδους και πυκνότητας. Από το δείκτη ιξώδους και την τιμή του κινηματικού ιξώδους η μέθοδος ASTM D2502 υπολογίζει προσεγγιστικά το μέσο μοριακό βάρος του υδρογονανθρακικού μίγματος που εξετάζεται. Στη συνέχεια στη μέθοδο ASTM D3238 εισάγεται το μέσο μοριακό βάρος που υπολογίστηκε, ο δείκτης διάθλασης και η τιμή της πυκνότητας στους 20° C.

Στο Σχήμα 4.2.4.4 φαίνεται η % w/w περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες όπως υπολογίστηκε με τη μέθοδο n-d-M πριν και μετά την επεξεργασία για τα δύο κλάσματα.



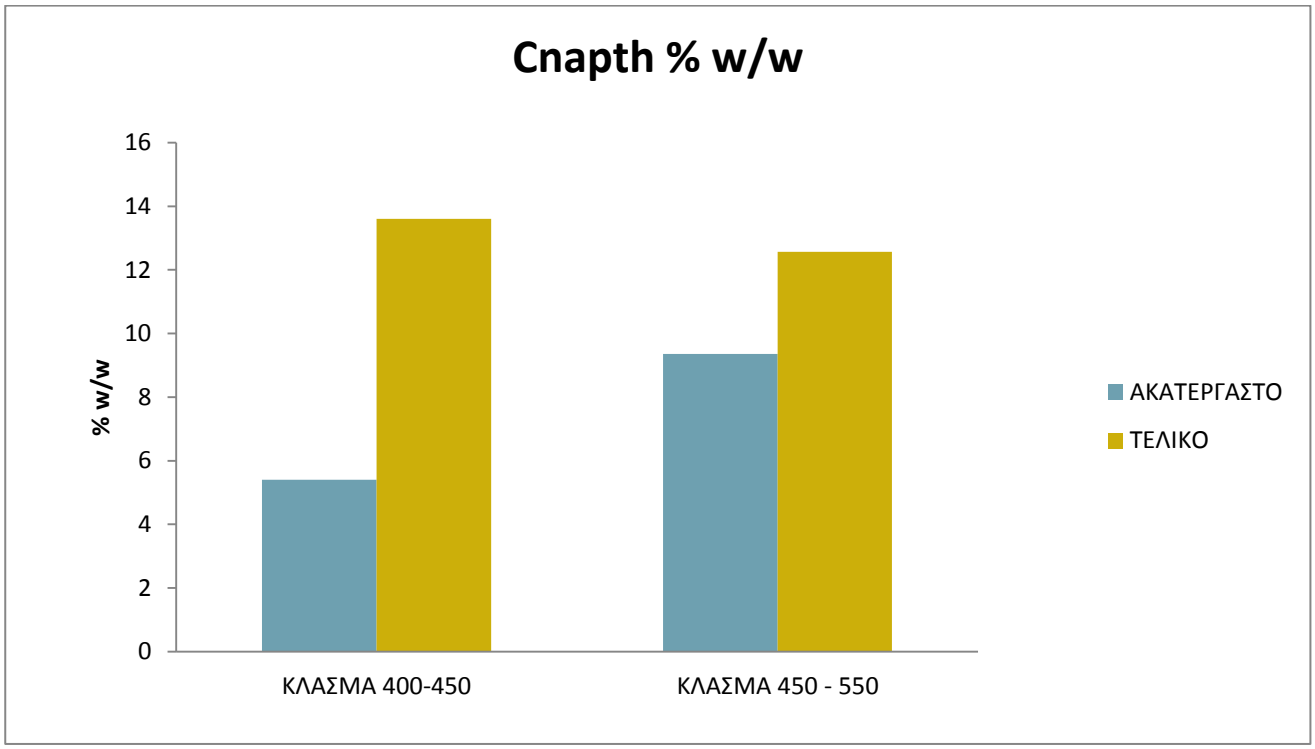
Σχήμα 4.2.4.4: % w/w περιεκτικότητα σε αρωματικά

Στο Σχήμα 4.2.4.5 φαίνεται η % w/w περιεκτικότητα σε παραφινικούς υδρογονάνθρακες όπως υπολογίστηκε με τη μέθοδο n-d-M πριν και μετά την επεξεργασία για τα δύο κλάσματα



Σχήμα 4.2.4.5: % w/w περιεκτικότητα σε παραφινικούς υδρογονάνθρακες

Στο Σχήμα 4.2.4.6 φαίνεται η % w/w περιεκτικότητα σε ναφθενικούς υδρογονάνθρακες όπως υπολογίστηκε με τη μέθοδο n-d-M πριν και μετά την επεξεργασία για τα δύο κλάσματα



Σχήμα 4.2.4.6: % w/w περιεκτικότητα σε ναφθενικούς υδρογονάνθρακες

Παρατηρείται ότι το μεσαίο κλάσμα υποδεικνύει τη διπλάσια ελάττωση σε περιεκτικότητα αρωματικών (4% σε σχέση με το αντίστοιχο ακατέργαστο δείγμα) σε σύγκριση με το βαρύ κλάσμα (2% σε σχέση με το αντίστοιχο ακατέργαστο δείγμα). Υποδεικνύεται επομένως, ότι η διαδικασία της εκχύλισης με NMP όντως απομάκρυνε μέρος των αρωματικών μορίων και από τα δύο κλάσματα. Ωστόσο όπως φαίνεται και από τα υπόλοιπα αποτελέσματα το μεσαίο κλάσμα ανταποκρίθηκε στη διαδικασία πολύ καλύτερα από το βαρύ, καθώς η ελάττωση της περιεκτικότητάς του σε αρωματικά μόρια ήταν η διπλάσια σε σχέση με την αντίστοιχη ελάττωση που επέδειξε το δείγμα που προήλθε από το βαρύ κλάσμα της απόσταξης του UCO.

Όσον αφορά τους παραφινικούς υδρογονάνθρακες παρατηρείται όπως ήταν αναμενόμενο και από τα παραπάνω αποτελέσματα, ελάττωση της περιεκτικότητάς τους στα δείγματα και των δύο κλασμάτων, με το μεσαίο κλάσμα να ανταποκρίνεται πολύ περισσότερο στη διαδικασία και να επιδεικνύει μεγαλύτερη ελάττωση.

Παρατηρείται επίσης ότι σύμφωνα με τη μέθοδο το ακατέργαστο βαρύτερο κλάσμα έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ναφθενικούς υδρογονάνθρακες από το μεσαίο (~4% διαφορά), ενώ μικρότερη περιεκτικότητα σε παραφινικούς υδρογονάνθρακες (~1% διαφορά) και σε αρωματικούς (~3% διαφορά).

Οι παραπάνω περιεκτικότητες συμβαδίζουν με τα συμπεράσματα που εξάγονται από τις αντίστοιχες τιμές του Δείκτη Ιξώδους. Δείγματα με μεγαλύτερη τιμή Δείκτη Ιξώδους παρουσιάζουν χαμηλότερη περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες, ενώ η αύξηση του Δείκτη Ιξώδους (όπως η ελάττωση της περιεκτικότητας σε αρωματικά) ήταν μεγαλύτερη για το μεσαίο κλάσμα και μικρότερη για το βαρύ (διπλάσια για το μεσαίο κλάσμα και στις δυο περιπτώσεις).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αρχικά η διαδικασία κρίνεται ως επί το πλείστον επιτυχημένη. Οι κύριοι στόχοι της, δηλαδή η ελάττωση του Σημείου Ροής και η αύξηση του Δείκτη Ιξώδους του υπολείμματος της μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων επιτεύχθηκαν σε ικανοποιητικό βαθμό, που σημαίνει πως επιτεύχθηκε ο φυσικός διαχωρισμός της τροφοδοσίας από μέρος των πολυκυκλικών αρωματικών μορίων που περιέχει και μέρος των μεγάλων παραφινικών μορίων αυτής.

Παρατηρήθηκε ότι το ενδιάμεσο κλάσμα της τροφοδοσίας (σημείο ζέσεως 400°C – 450° C) είχε διαφορετική συμπεριφορά από το βαρύτερο (σημείο ζέσεως 450° C – 550° C). Συγκεκριμένα επιτεύχθηκε περισσότερη ελάττωση του σημείου ροής του στο ενδιάμεσο κλάσμα σε σύγκριση με το βαρύτερο και το τελικό Σημείο Ροής ήταν χαμηλότερο για το ενδιάμεσο (-7° C) σε σχέση με το βαρύτερο (-1° C). Συμπεραίνεται, αρχικά ότι το ενδιάμεσο κλάσμα είναι πιο κατάλληλο από το βαρύτερο για τη διαδικασία που ακολουθήθηκε και ότι ίσως το βαρύτερο κλάσμα να επωφελούνταν από πιο έντονες παραμέτρους αποπαραφίνωσης (υψηλότερη θερμοκρασία ανάδευσης, μεγαλύτερη αναλογία διαλυτών/ελαίου). Παράλληλα συμπεραίνεται ότι το ενδιάμεσο κλάσμα αποτελεί καταλληλότερη πρώτη ύλη για την παραγωγή βασικών λιπαντικών.

Παρά την ελάττωση του Σημείου Ροής και για τα δύο κλάσματα σημειώνεται ότι για την αξιοποίησή τους ως λιπαντικά είναι απαραίτητη περεταίρω μείωση αυτού. Η περεταίρω μείωση του σημείου ροής ίσως να μπορέσει να επιτευχθεί με αλλαγή των παραμέτρων της αποπαραφίνωσης ή με απόπειρα αποπαραφίνωσης με κάποια χημική μέθοδο για την παραγωγή βασικών λιπαντικών με χαμηλότερο Σημείο Ροής.

Ωστόσο, όσον αφορά την ταπείνωση του Σημείου Ροής μέσω της απομάκρυνσης των παραφινών, πρέπει να ληφθεί υπόψη και η επίπτωση που αυτή θα έχει στο Δείκτη Ιξώδους. Πλήρης απομάκρυνση των κηρών θα αποφέρει ανεπιθύμητη ελάττωση του Δείκτη Ιξώδους, επομένως ίσως είναι σκοπιμότερο τα σχετικά υψηλά Σημεία Ροής που παρατηρήθηκαν να αντιμετωπιστούν με την αξιοποίηση κάποιου πολυμερικού πρόσθετου το οποίο θα αναστείλει την αύξηση των παραφινικών κρυστάλλων (με προσρόφηση ή συγκρυστάλλωση με αυτούς [7]) με αποτέλεσμα το λιπαντικό να διατηρεί τη ροή του παρά τον διαχωρισμό των κηρών.

Το ενδιάμεσο κλάσμα εμφάνισε καλύτερη επίδοση και ως προς την επιθυμητή αύξηση του Δείκτη Ιξώδους του, καθώς η μεταβολή του Δείκτη Ιξώδους για το ενδιάμεσο κλάσμα ήταν διπλάσια (12% σε σχέση με το ακατέργαστο) από την αντίστοιχη μεταβολή του βαρύτερου (6% σε σχέση με το ακατέργαστο). Σημειώνεται ότι ο Δείκτης Ιξώδους του ενδιάμεσου κλάσματος ανέβηκε στην τιμή 122 (>120) επομένως σε συνδυασμό με την απουσία θείου και ολεφινών (καθώς προέρχεται από μονάδα υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων) θα μπορούσε να καταταγεί ως βασικό λιπαντικό της Ομάδας ΙΙΙ. Αντίθετα το βαρύτερο κλάσμα έχει τελική τιμή Δείκτη Ιξώδους 118 (<120) επομένως δε θα μπορούσε να ανήκει στην Ομάδα ΙΙΙ. Όπως και παραπάνω αποδεικνύεται η αυξημένη καταλληλότητα του ενδιάμεσου κλάσματος για τη συγκεκριμένη διαδικασία καθώς και η καταλληλότητά του ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βασικών λιπαντικών υψηλής αξίας.

Τονίζεται επίσης ότι η ακατέργαστη τροφοδοσία εμφανίζει εξαρχής ευνοϊκά χαρακτηριστικά για την παραγωγή βασικών λιπαντικών. Ήδη ο Δείκτης Ιξώδους της ακατέργαστης τροφοδοσίας και για τα δύο κλάσματα είναι κοντά στο 110 (109 για το ενδιάμεσο, 111 για το βαρύ) που σημαίνει ότι είναι ήδη αρκετά υψηλός ώστε η ενδεχόμενη μείωσή του λόγω της απομάκρυνσης των παραφινών να αντισταθμίζεται από την αύξησή του λόγω της απομάκρυνσης των αρωματικών μορίων και να καταλήγει τελικά σε συνολική αύξηση της τιμής του. Μεγάλη σημασία επίσης έχει η απουσία ετεροατόμων και ολεφινών από την τροφοδοσία, καθώς αυτά θα έπρεπε να αφαιρεθούν με περεταίρω κατεργασία ώστε να μπορέσει να αποτελέσει το προϊόν βασικό λιπαντικό.

Σημειώνεται ότι όσον αφορά το ενδιάμεσο κλάσμα της τροφοδοσίας, ενώ υποβλήθηκε στη διαδικασία εξευγενισμού με ήπιες φυσικές μεθόδους, η οποία ακολουθείται για την παραγωγή λιπαντικών της Ομάδας Ι θα μπορούσε να καταταγεί στα βασικά λιπαντικά της Ομάδας ΙΙΙ. Δηλαδή με μεθόδους παραγωγής που εφαρμόζονται για την παραγωγή βασικών λιπαντικών χαμηλότερης αξίας και πιο «χαλαρών» προδιαγραφών, παρήχθη με τη συγκεκριμένη τροφοδοσία βασικό λιπαντικό ανώτερης ποιότητας, κάτι το οποίο επίσης υποδεικνύει τη μεγάλη καταλληλότητα του υπολείμματος της υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων για την παραγωγή βασικών λιπαντικών αλλά και τη σημασία της κλασμάτωσης αυτής.

Από τη σύγκριση των δύο κλασμάτων που έγινε παραπάνω τονίζεται η μεγάλη σημασία της κλασμάτωσης της τροφοδοσίας και η φαίνεται η αξία της πιθανής κλασμάτωσης σε περισσότερα τμήματα μικρότερου εύρους σημείων ζέσεως ως μελλοντική έρευνα.

Συνοπτικά τα παραπάνω συμπεράσματα είναι τα εξής:

- Καταλληλότητα του υπολείμματος της ΜΥΠΚ για την παραγωγή βασικών λιπαντικών (διαδικασία επιτυχής)
- Απαραίτητη η κλασμάτωση της τροφοδοσίας

- Καλύτερη επίδοση του μεσαίου κλάσματος της τροφοδοσίας σε σχέση με το βαρύ
- Ικανοποιητική αύξηση Δ.Ι. στο μεσαίο κλάσμα – απαιτείται περισσότερη αύξηση του Δ.Ι. στο βαρύ
- Απαιτείται περεταίρω ελάττωση του σημείου ροής και για τα δύο κλάσματα (καλύτερη επίδοση του μεσαίου σε σχέση με το βαρύ)

5.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Σύμφωνα με τα ευρήματα της συγκεκριμένης διπλωματικής, προτείνεται η κλασμάτωση του υπολείμματος ΜΥΠΚ σε περισσότερα κλάσματα πριν την υποβολή του στις διαδικασίες εξευγενισμού. Η περεταίρω κλασμάτωση θα αποφέρει καλύτερη ρύθμιση των ιδιοτήτων κάθε κλάσματος καθώς αυτά θα αποτελούνται από μόρια μικρότερου εύρους μοριακών βαρών και κοντινότερων ιδιοτήτων. Έτσι θα καταστεί δυνατή η αποτελεσματικότερη αξιοποίηση των πιο ελαφριών κλασμάτων τα οποία ενδεχομένως να δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα για ηπιότερες συνθήκες επεξεργασίας.

Σκόπιμη κρίνεται και η διερεύνηση άλλων μεθόδων αποπαραφίνωσης ή η ρύθμιση των παραμέτρων αποπαραφίνωσης της παρούσας μεθόδου με σκοπό την καλύτερη απομάκρυνση των παραφινών και την περεταίρω ελάττωση του σημείου ροής της τροφοδοσίας. Ωστόσο τονίζεται η σημασία ελέγχου της πιθανής ελάττωσης του Δείκτη Ιξώδους κατά την προσπάθεια αποτελεσματικότερης αποπαραφίνωσης. Τέλος προτείνεται η διερεύνηση της ελάττωσης του Σημείου Ροής με την αξιοποίηση πολυμερικών προσθέτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Bo Persson, Sliding Friction: Physical Principles and Applications, Springer Science & Business Media, 21 Ιουν 2000

[2] Anderson J. Kevin, A History of Lubricants, Cambridge Core, October 1991

[3] Hersey Mayo D., NOTES ON THE HISTORY OF LUBRICATION, Reacarch and Development Division, General Laboratories. Socony-Vacuum Corporation, Pgulsboro, N. J.

[4] Χαράλαμπος Αποστολίδης Διπλ. Μηχανολόγος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός ΕΜΠ Μέλος ΔΣ Hellenic Maintenance Society, Σύντομος Οδηγός Λίπανσης, Νοέμβριος – Δεκέμβριος 2014

[5] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc, 2015

[6] Vishwakarma, Suraj, LUBRICATION SYSTEM, DIT University, 2015

[7]Καρώνης Δ., Ζαννίκος Φ., Λόης Ε., «Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών», Εργαστήριο τεχνολογίας καυσίμων και λιπαντικών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα 2014

[8] N.Bay, Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition),Elsevier, 2001, 5377-5380

[9] Xiaoliang Zhu, Chong Zhong and Jiang Zhe, Lubricating Oil Conditioning Sensors for Online Machine Health Monitoring – A Review, Tribiology International, http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2017.01.015

[10] Marika Torbacke, Åsa Kassman Rudolphi, Elisabet Kassfeldt, Lubricants: Introduction to Properties and Performance, John Wiley & Sons Ltd, 2014

[11] Active Standard ASTM D189, Standard Test Method for Conradson Carbon Residue of Petroleum Products

[12] Active Standard ASTM D482 , Standard Test Method for Ash from Petroleum Products

[13] Beveridge J. Mair and Charles B. Willingham, RELATIONSHIPS BETWEEN PHYSICAL PROPERTIES AND CHEMICAL CONSTITUTION OF LUBRICATING OIL FRACTIONS, Journal of Research of the National Bureau of Standards, Volume 17, December 1936

[14] Kanna Rajesh,Determination of Aniline Point of Petroleum Samples. International Refereed Journal of Engineering and Science, 6, 2017, 18-21.

[15] H van Leeuwen The determination of the pressure–viscosity coefficientof a lubricant through an accurate film thicknessformula and accurate film thickness measurements, Proc. IMechE Vol. 223 Part J: J. Engineering Tribology, 2009

[16] Sarpal, Amarjit & Sastry, M & Bansal, Veena & Singh, Inder & K. Mazumdar, S & Basu, Biswajit., Correlation of structure and properties of groups I to III base oils. Lubrication Science. 24. 2012.

[17] H.U. Khan, M. Anwar,S.P. Nautiyal, K.M. Agrawal, Composition-Property Correlations in Some Lubricating Oil Base Stocks, Indian Institute of Petroleum, Dehradun,Lubrication Science 15-2,2003

[18] Sylvain Verdiera,*, Joao A.P. Coutinhob, Artur M.S. Silvab, Ole F. Alkildea, Jens A. Hansen, A critical approach to viscosity index,Elsevier, Fuel 88 , 2009, 2199–2206

[19] Speight, J.G. , Synthetic Fuels Handbook. Properties, Process and Performance. New York:McGraw Hill, 2008

[20] Nolan, D. P., Physical Properties of Hydrocarbons and Petrochemicals. Handbook of Fire and Explosion Protection Engineering Principles for Oil, Gas, Chemical, and Related Facilities, 65–88, 2019

[21]Speight, J. G. , Hydrocarbons from Petroleum. Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes, 85–126, 2011

[22] Nicholas P.CheremisinoffPaulRosenfeld, Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production - Best Practices in The Petroleum Industry , 2009, Pages 1-97

[23] Kramer, D. C., Lok, B. K., Krug, R. R., "The Evolution of Base OilTechnology," Turbine Lubrication in the 21st Century, ASTM STP #1407, W. R.Herguth and T. M. Warne, Eds., American Society for Testing and Materials, WestConshohocken, PA, 2001

[24] N. S. Yousef * (a),Ahmed Muhammad Ali, Dearomatization of lube oil using polar solvents, International Journal of Scientific & Engineering Research Volume 9, Issue 3, March-2018

[25] Raymond N Fleck,Louis M Dvoracek,Paul F LuethDuo-sol process with split feed of polar solvent, Union Oil Company of California, Los Angeles, Calif. Ser. No. 58,3 ,Filed July 27, 1970,

[26]Eseyin, Anthonia & Eseyin, Anthonia & , Philip & Steele, H.). An overview of the applications of furfural and its derivatives. International Journal of Advanced Chemistry. 3. 42-47. 10.14419/ijac.v3i2.5048,(2015.

[27] Li, J., Su, Y., & Gao, H. (2006). Modeling of the Furfural Refining Process for Lubricating Oils. Petroleum Science and Technology, 24(11), 1347–1356]

[28] E. Epelle, Y. LukmanandA. J. Otaru, A comparative study of the solvent powers of phenol, furfural and NMP in improving the viscosity index of spent lubricating oil, Department of Chemical Engineering, Federal University of Technology Minna, Niger State, Nigeria, 2016

[29]Καρώνης, Λόης, Ζαννίκος, Τεχνολογια πετρελαίου και φυσικού αερίου, Εργαστήριο τεχνολογίας καυσίμων και λιπαντικών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα 2015

[30] Sh. El-Gayar, M., Ahmed, A. E.-M., Gohar, G. A., Hegazi, A. H., Ibrahim, H. M., & Aly, A. M, The Improvement of the Quality of Raffinate Obtained from Solvent Extraction of Lubricating Oils. Petroleum Science and Technology, 28(14), 1434–1444, 2010.

[31] Amel A Nimer, Abdelshakour A. Mohamed and Ali A. Rabah, Nile Blend Crude Oil: Wax Separation Using MEK-Toluene Mixtures, ARABIAN JOURNAL FOR SCIENCE AND ENGINEERING · January 2009

[32] Mohammed, Abdulhalim & S Akram, Noor., The Effect of Operating Conditions of Urea Dewaxing on the Pour Point of Light Lubricating Oil,2010

[33]Avilino Sequiera Jr, Lubricant Base Oil and Wax Processing, Marcel Dekker Inc, 1994

[34] Mang, Wilfried Dresel, Lubricants and Lubrication, John Wiley & Sons, 27 Φεβ 2007

[35]Speight, J. G. Thermal Decomposition of Hydrocarbons. Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes, 395–428, 2011