



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Διπλωματική Εργασία

**Αξιολόγηση Υπολείμματος Υδρογονοπυρόλυσης για την
Παραγωγή Βασικών Λιπαντικών Υψηλού Δείκτη Ιξώδους**



Καφραμάνη Πανωρέα

Επιβλέπων Καθηγητής

Καρώνης Δημήτριος

Αθήνα 2021

Πίνακας Περιεχομένων

Ευχαριστίες	5
Πρόλογος	6
Περίληψη	7
Abstract.....	9
Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό Μέρος.....	11
1.1. Τριβή	11
1.2. Ιστορική αναδρομή	11
1.3. Λιπαντικά	12
1.3.1. Μορφές λιπαντικών	12
1.3.2. Υγρά λιπαντικά.....	12
1.3.2.1. Υδροδυναμική λίπανση	13
1.3.2.2. Υδροστατική λίπανση	13
1.3.2.3. Ελαστοϋδροδυναμική λίπανση.....	13
1.3.2.4. Οριακή λίπανση	13
1.3.2.5. Μικτή λίπανση	14
1.3.2.6. Λίπανση λεπτής μεμβράνης.....	14
1.3.2.7. Λίπανση υψηλής πίεσης.....	14
1.4. Παραγωγή βασικών λιπαντικών.....	15
1.4.1. Τύποι υδρογονανθράκων ορυκτελαίων στην περιοχή των λιπαντικών	15
1.5. Ιδιότητες λιπαντικών.....	18
1.5.1. Ιξώδες	18
1.5.2. Δείκτης ιξώδους.....	19
1.5.3. Πυκνότητα.....	20
1.5.4. Ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες.....	20
1.5.5. Σημείο ανάφλεξης	21
1.5.6. Σημείο καύσης.....	21
1.5.7. Χρώμα.....	21
1.5.8. Αριθμός εξουδετέρωσης	22
1.5.9. Τέφρα	22
1.5.10. Αφρισμός	22
1.5.11. Γαλακτωματοποίηση – Απογαλακτωματοποίηση	22
1.5.12. Εξανθράκωμα.....	23
1.5.13. Διαβρωτικότητα	23
1.5.14. Αντοχή σε οξείδωση	23
1.5.15. Περιεκτικότητα σε νερό	23

1.6.	Κατάταξη βασικών λιπαντικών.....	24
1.7.	Παραγωγή Ορυκτελαίων.....	25
1.7.1.	Ατμοσφαιρική απόσταξη	25
1.7.2.	Απόσταξη υπό κενό	25
1.8.	Διεργασίες επεξεργασίας των gasoil κενού.....	26
1.8.1.	Διεργασίες φυσικοχημικών διαχωρισμών με διαλύτες (Solvent Refining) .	27
1.8.1.1.	Εκχύλιση με διαλύτη (Solvent Extraction)	27
1.8.1.1.1.	N-μεθυλο-πυρρολιδόνη (NMP).....	28
1.8.1.1.2.	Φουρφουράλη.....	29
1.8.1.1.3.	Φαινόλη	29
1.8.1.1.4.	Σύγκριση διαλυτών εκχύλισης.....	30
1.8.1.2.	Αποπαραφίνωση με διαλύτες (Solvent Dewaxing)	31
1.8.1.2.1.	Μέθοδος αποπαραφίνωσης Texaco (MEK/Τολουόλιο)	31
1.8.1.2.2.	Μέθοδος αποπαραφίνωσης DILCHILL.....	33
1.8.1.2.3.	Di/Me	33
1.8.1.2.4.	Προπάνιο.....	34
1.8.1.2.5.	Ουρία	34
1.8.1.2.6.	Σύγκριση διαλυτών αποπαραφίνωσης	35
1.8.2.	Διεργασίες χημικής μετατροπής – Καταλυτική υδρογονοκατεργασία (Catalytic Hydroprocessing)	35
1.8.2.1.	Υδρογονοπυρόλυση λιπαντικών – Μονάδα Υδρογονοπυρόλυσης Λιπαντικών (ΜΥΠΛ).....	35
1.8.2.2.	Καταλυτική Αποπαραφίνωση.....	36
1.8.2.3.	Ισομερισμός παραφινών	38
1.8.2.4.	Ήπια υδρογονοκατεργασία (Hydrofinishing)	39
1.8.2.5.	Υδρογονοπυρόλυση καυσίμων – Μονάδα Υδρογονοπυρόλυσης Καυσίμων (ΜΥΠΚ)	39
1.8.2.5.1.	Χημικές αντιδράσεις κατά την υδρογονοπυρόλυση καυσίμων.....	41
1.8.3.	Βασικά λιπαντικά Ομάδας I	42
1.8.4.	Βασικά λιπαντικά Ομάδας II/II+.....	43
1.8.5.	Βασικά λιπαντικά Ομάδας III/III+.....	44
1.8.6.	Πρόσθετα λιπαντικών	45
1.8.6.1.	Σταθεροποιητές – Συστατικά ελέγχου αποθέσεων.....	46
1.8.6.1.1.	Αντιοξειδωτικά πρόσθετα (Oxidation Inhibitors).....	46
1.8.6.1.2.	Διασκορπιστικά πρόσθετα (Dispersants).....	46
1.8.6.1.3.	Καθαριστικά πρόσθετα (Detergents)	47

1.8.6.2.	Συστατικά σχηματισμού λιπαντικής μεμβράνης	47
1.8.6.2.1.	Ρυθμιστές τριβής (Friction Modifiers).....	47
1.8.6.2.2.	Πρόσθετα υψηλών πιέσεων (Extreme Pressure Agents) – Πρόσθετα πρόληψης φθοράς (Antiwear Agents)	48
1.8.6.2.3.	Αντιδιαβρωτικά πρόσθετα (Corrosion Inhibitors)	48
1.8.6.3.	Πρόσθετα πολυμερικής φύσεως	48
1.8.6.3.1.	Αντιαφριστικά πρόσθετα (Antifoam Agents).....	48
1.8.6.3.2.	Βελτιωτικά του δείκτη ιξώδους (Viscosity Modifiers).....	49
1.8.6.3.3.	Ταπεινωτές σημείου ροής (Pour Point Depressants)	50
1.8.6.4.	Άλλα πρόσθετα.....	50
1.8.6.4.1.	Απογαλακτωματοποιητές (Demulsifiers) – Γαλακτωματοποιητές (Emulsifiers).....	50
1.8.6.4.2.	Πρόσθετα χρωματισμού (Dyes)	50
1.8.6.4.3.	Βιοκτόνα (Biocides)	51
1.8.6.5.	Πακέτα απόδοσης.....	51
1.8.7.	Προδιαγραφές των λιπαντικών	51
1.8.8.	Πολύτυπα λιπαντικά	55
Κεφάλαιο 2: Πειραματικό Μέρος.....		56
2.1.	Αξιοποίηση υπολείμματος υδρογονοπυρόλυσης	56
2.2.	Απόσταξη υπό κενό.....	58
2.3.	Εκχύλιση με διαλύτη NMP.....	62
2.4.	Αποπαραφίνωση με διαλύτη MEK/TOL	66
2.5.	Προσθήκη προσθέτων.....	71
2.6.	Έλεγχος ιδιοτήτων.....	73
2.6.1.	Πυκνότητα – Ιξώδες – Δείκτης Ιξώδους	73
2.6.2.	Σημείο ροής	75
2.6.3.	Δείκτης διάθλασης	77
Κεφάλαιο 3: Αποτελέσματα		78
3.1.	Έλεγχος παραμέτρων	78
3.1.1.	Απόσταξη υπό κενό	78
3.1.2.	Εκχύλιση με διαλύτη NMP	80
3.1.3.	Αποπαραφίνωση με διαλύτη MEK/ TOL.....	83
3.2.	Ιδιότητες.....	86
3.2.1.	Απόσταξη υπό κενό	86
3.2.2.	Εκχύλιση με διαλύτη NMP	90
3.2.3.	Αποπαραφίνωση με διαλύτη MEK/ TOL.....	93

3.2.4. Προσθήκη προσθέτων	96
3.2.5. Εκτίμηση κατανομής υδρογονανθράκων (n-d-M)	98
3.3. Αποτελέσματα βέλτιστων συνθηκών	100
Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα και Προτάσεις	102
4.1. Συμπεράσματα.....	102
4.2. Προτάσεις	105
Βιβλιογραφία	106

Ευχαριστίες

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε στο εαρινό εξάμηνο του ακαδημαϊκού έτους 2020 – 2021, στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της εργασίας, κ. Δημήτριο Καρώνη για την εμπιστοσύνη του στην ανάθεση του θέματος σε εμένα και την συνεχή του παρουσία και καθοδήγηση κατά την διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων.

Συγχρόνως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τις κυρίες Κομιώτου και Ζαννίκου για την πολύτιμη βοήθειά τους στην ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας και την δημιουργία ενός ευχάριστου κλίματος εργασίας. Τέλος, δεν θα μπορούσα να μην αναφέρω τους γονείς και φίλους που ήταν δίπλα μου σε κάθε βήμα αυτής της διαδικασίας.

Καφραμάνη Πανωρέα

Σεπτέμβριος 2021

Πρόλογος

Το επιστημονικό, ερευνητικό και πρακτικό ενδιαφέρον αυτής της μελέτης κρίνεται μεγάλο, μιας και τα λιπαντικά αποτελούν ένα σημαντικό κομμάτι της βιομηχανίας πετρελαίου με μεγάλη σπουδαιότητα για την σωστή λειτουργία των μηχανών. Αν και η κατανάλωση λιπαντικών συγκριτικά με τα καύσιμα είναι μικρή, η ζήτηση αυτών είναι αυξανόμενη με την πάροδο του χρόνου. Ταυτόχρονα οι απαιτήσεις ως προς τις επιδόσεις των λιπαντικών είναι ανοδικές εξαιτίας της αυξημένης εξειδίκευσης και δυναμικότητας των σύγχρονων βιομηχανιών.

Ο πρωταρχικός σκοπός μιας μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων είναι η παραγωγή καυσίμων υψηλής ποιότητας και ειδικότερα καύσιμο ντίζελ. Το υπόλειμμα της μονάδας που δεν ανακυκλοφορείται (δεν έχει μετατραπεί) λόγω της περιεκτικότητάς του σε πολυκυκλικά αρωματικά μόρια είναι δύσκολο να αξιοποιηθεί για την παραγωγή καυσίμων υψηλής αξίας. Ωστόσο η απουσία ετεροατόμων και ολεφινών το καθιστούν μια δυνητικά καλή επιλογή για την παραγωγή λιπαντικών υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Η εργασία είχε ως στόχο την διερεύνηση της δυνατότητας παραγωγής βασικών λιπαντικών υψηλού δείκτη ιξώδους με πρώτη ύλη το υπόλειμμα της μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων. Με διαδοχικές διεργασίες εξευγενισμού έγινε προσπάθεια επίτευξης των προδιαγραφών των βασικών λιπαντικών, η οποία ενισχύθηκε με την προσθήκη βελτιωτικών προσθέτων. Ο δείκτης ιξώδους (VI) και το σημείο ροής ήταν οι ιδιότητες που μετρήθηκαν για την αξιολόγηση των ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων.

Περίληψη

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η αξιολόγηση του ακατέργαστου υπολείμματος μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων (UCO) ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βασικών λιπαντικών υψηλού δείκτη ιξώδους.

Η σύσταση του υπολείμματος μίας μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων περιλαμβάνει παραφινικά μόρια μεγάλου μοριακού βάρους και αρωματικά μόρια τα οποία δεν έχουν υδρογονωθεί κατά τις έντονες συνθήκες υδρογονοπυρόλυσης που επικρατούν στην μονάδα. Επίσης χαρακτηρίζεται από αμελητέες περιεκτικότητες σε θείο, άζωτο και οξυγόνο, απουσία ολεφινών και ελαφριών αρωματικών μορίων. Στην βιομηχανία για την επίτευξη ενός υψηλού δείκτη ιξώδους (Ομάδα III) εφαρμόζονται διεργασίες χημικής μετατροπής με την χρήση καταλυτικών συστημάτων παρουσία υδρογόνου. Στην παρούσα διπλωματική εξετάστηκε η δυνατότητα παραγωγής βασικών λιπαντικών υψηλού δείκτη ιξώδους και χαμηλού σημείου ροής με διεργασίες φυσικοχημικών διαχωρισμών με διαλύτες (Solvent Refining). Η τεχνολογία αυτή καλείται συμβατική μέθοδος και παράγει αποκλειστικά βασικά λιπαντικά της Ομάδας I, με φυσική απομάκρυνση των παραφινικών και αρωματικών μορίων από την πρώτη ύλη.

Για την απομάκρυνση των αρωματικών μορίων η τροφοδοσία υποβλήθηκε σε εκχύλιση με διαλύτη N-μεθυλο-2-πυρρολιδόνη (NMP) και για την απομάκρυνση των παραφινών σε κλασική αποπαραφίνωση με μίγμα διαλυτών μέθυλο-αιθυλοκετόνης/τολουολίου (MEK/TOL). Αρχικά η πρώτη ύλη κλασματώθηκε με χρήση αποστακτικής διάταξης υπό κενό και το ελαφρύ και βαρύ κλάσμα αυτής (θερμοκρασία απόσταξης 400-450 και 450-500 °C, αντίστοιχα) υποβλήθηκε στις διαδικασίες εξευγενισμού εκχύλισης και αποπαραφίνωσης. Το τελικό βήμα ήταν η προσθήκη βελτιωτικών προσθέτων στα αποπαραφινωμένα προϊόντα με στόχο την επίτευξη του επιθυμητού δείκτη ιξώδους και σημείου ροής. Για τον σκοπό αυτό, έγινε χρήση βελτιωτικού δείκτη ιξώδους (VI Improver) και ταπεινωτή σημείου ροής (Pour Point Depressant). Τα ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα της διαδικασίας αξιολογήθηκαν ως προς το ιξώδες, τον δείκτη ιξώδους και το σημείο ροής τους.

Αρχικά, επισημαίνεται ότι ο Δ.Ι. της αρχικής ακατέργαστης τροφοδοσίας ήταν ήδη αρκετά υψηλός. Στην πορεία των διεργασιών εξευγενισμού παρατηρήθηκε ωστόσο ότι το ελαφρύ κλάσμα είχε διαφορετική συμπεριφορά από το βαρύ. Κατά την εκχύλιση οι τιμές του ιξώδους στους 40 °C (και κατ' επέκταση του δείκτη ιξώδους) για το βαρύ κλάσμα προήλθαν από προεκβολή των μετρήσεων σε υψηλότερες θερμοκρασίες με χρήση της σχέσης του Walther. Αυτό συνέβη λόγω πήξης των δειγμάτων κατά την μέτρηση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η προεκβολή αύξησε την αβεβαιότητα των τιμών με απόρροια τα αποτελέσματα του Δ.Ι. από την εκχύλιση του βαριού κλάσματος να αναφέρονται μεν αλλά να δίνεται μεγαλύτερη βάση στο ελαφρύ κλάσμα, η συμπεριφορά του οποίου συμβάδιζε αρκετά με την βιβλιογραφία.

Για το ελαφρύ κλάσμα κατά την εκχύλιση με NMP παρατηρήθηκε αύξηση του δείκτη ιξώδους κατά 12%, μείωση της πυκνότητας στους 15 °C κατά 0.5% και του δείκτη διάθλασης κατά 0.25% (κατά μέσο όρο). Οι μεταβολές αυτές ήταν σε συμφωνία με την βιβλιογραφία και τις ιδιότητες των αρωματικών μορίων. Οι τιμές του Δ.Ι. και για τις τρεις αναλογίες NMP/τροφοδοσία δεν συμμορφώθηκαν με τις προδιαγραφές της Ομάδας III αν και ήταν παραπλήσιες του 120. Ωστόσο παρά την εμφανή βελτίωση που παρουσίασε ο δείκτης ιξώδους, το σημείο ροής παρέμεινε σε πολύ υψηλά επίπεδα.

Κατά την αποπαραφίνωση με μίγμα MEK/TOL προέκυψε μη αναμενόμενη αύξηση του δείκτη ιξώδους κατά 0.9% στο ελαφρύ κλάσμα. Με καλύτερη παρατήρηση διαπιστώθηκε ότι οι

τελικές τιμές του δείκτη ιξώδους μετά την αποπαραφίνωση δεν είχαν μεγάλη διαφορά από αυτές που προέκυψαν μετά την εκχύλιση των αρωματικών. Επίσης παρατηρήθηκε αύξηση της πυκνότητας στους 15°C κατά 0.46% και του δείκτη διάθλασης κατά 0.14% (κατά μέσο όσο). Οι μεταβολές αυτές ήταν σε συμφωνία με την βιβλιογραφία και τις ιδιότητες των παραφινικών μορίων. Το ελαφρύ κλάσμα παρουσίασε κατά μέσο όρο 85% ελάττωση του σημείου ροής (88% σε σχέση με το ακατέργαστο UCO) με τελική μέση τιμή ίση με 5 °C, ενώ το βαρύ κλάσμα 72% με τελική μέση τιμή ίση με 12 °C. Το σημείο ροής ήταν εμφανώς σημαντικά ελαττωμένο εν συγκρίσει με την αρχική τροφοδοσία ωστόσο έχρηζε ακόμα βελτίωσης.

Για την βελτίωση των ιδιοτήτων των δειγμάτων έγινε η προσθήκη των προσθέτων με την εξής σειρά: πρώτα το βελτιωτικό του δείκτη ιξώδους (VII) και έπειτα του ταπεινωτή του σημείου ροής (PPD). Το VII προστέθηκε σε τρεις αναλογίες 5,7 και 9% ενώ το PPD σε αναλογία 0.3% και μετρήθηκαν οι αντίστοιχες ιδιότητες των δειγμάτων. Συγκεκριμένα στο ελαφρύ κλάσμα μετά την προσθήκη του VII παρατηρήθηκε μεγάλη αύξηση των τιμών του Δ.Ι. της τάξης του 43%,64% και 74% για αναλογίες προσθέτου 5,7 και 9% αντίστοιχα. Οι τελικές τιμές δείκτη ιξώδους ήταν κατά πολύ μεγαλύτερες από 120 ακόμα και στην μικρότερη αναλογία προσθέτου 5%. Αυτό ήταν αναμενόμενο καθώς ο δείκτης ιξώδους ήταν αρκετά κοντά στην τιμή 120 και πριν την προσθήκη προσθέτου. Η προσθήκη του ταπεινωτή του σημείου ροής δεν επέφερε καμία σχεδόν βελτίωση στο σημείο ροής.

Η διαδικασία κρίθηκε ως επί το πλείστον επιτυχημένη καθώς στα τελικά δείγματα παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του δείκτη ιξώδους και μεγάλη ελάττωση του σημείου ροής. Ωστόσο μια επιπλέον μείωση του σημείου ροής κρίνεται απαραίτητη για την λειτουργικότητα του λιπαντικού.

Abstract

The aim of the present diploma thesis was to evaluate the crude residue of a hydrocracking fuel unit (UCO) as feedstock for the production of base lubricants of high viscosity index.

The residue of a fuel hydrocracking unit is composed by paraffin molecules of high molecular weight and polycyclic aromatic molecules which were not hydrogenated under the intense hydrocracking conditions prevailing in the unit. It is also characterized by negligible quantities of sulfur, nitrogen and oxygen, absence of olefins and light aromatic molecules. To achieve a high viscosity index (Group III), catalytic hydroprocessing techniques are commercially used. In the present thesis, the possibility of producing base lubricants with high viscosity index and low pour point was examined by using solvent refining processes. This technology is also called conventional method and produces only Group I base lubricants, with natural removal of paraffin and aromatic molecules from the raw material.

The feedstock was initially fractionated using a vacuum distillation device and the light and heavy fraction produced (distillation temperature 400-450 and 450-500 °C respectively) were subjected to solvent refining and dewaxing processes. For the removal of aromatic molecules the feed was extracted with N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) solvent and for the removal of paraffins with a solvent mixture of MEK/TOL (ketone dewaxing process). The final step was to add improving additives to the dewaxed products in order to achieve the desired viscosity index and pour point. For this purpose, a viscosity index improver and a pour point depressant were added in different ratios. The intermediate and final products were evaluated for their viscosity, viscosity index and pour point.

Initially, it is pointed out that the V.I. of the raw feedstock was already quite high from the beginning. However in the course of the refining processes it was observed that the light fraction behaved differently from the heavy one. During solvent extraction, the viscosity values at 40 °C (and consequently the viscosity index) for the heavy fraction were derived using the measurements at higher temperatures and the Walther equation. This was due to freezing of the samples during the measurement at low temperatures. This practice increased the uncertainty of the V.I. values of the heavy fraction. The results are reported but more emphasis is given to the light fraction, whose behavior was quite in line with the literature.

For the light fraction during extraction with NMP, a 12% increase in viscosity index, a 0.5% decrease in density at 15 °C and 0.25% in refractive index (on average) were observed. These variations were in accordance with the literature and the properties of aromatic molecules. The V.I. values for all three NMP/feed ratios did not comply with Group III specifications although they were close to 120. However, despite the apparent improvement in viscosity, pour point remained very high.

At first glance, unexpected increase in viscosity index (0.9%) was observed in the light fraction after dewaxing process with MEK/TOL solvent mixture. After further observation it was found out that the final viscosity index values were not much different from those who were obtained after aromatic extraction. There was also an increase in density at 15 °C by 0.46% and in refractive index by 0.14% (on average). These variations were in accordance with the literature and the properties of paraffin molecules. The light fraction showed a 85% reduction in pour point (88% compared to raw, unconverted UCO) with final mean value equal to 5 °C, while the heavy fraction 72% with final mean value equal to 12 °C. Pour point was therefore significantly reduced compared to the initial feedstock but still needed further improvement.

To improve the properties of the samples, additives were added in the following order: first the viscosity index improver (VII) and then the pour point depressant (PPD). VII was added in 5, 7 and 9% ratios while PPD in 0.3% ratio and the properties of the samples were measured. Specifically in the light fraction after the addition of VII there was a large increase in V.I. values- 43%, 64% and 74% for ratios 5, 7 and 9% respectively. The final viscosity index values were much higher than 120 even in the lowest additive ratio. This was expected as the viscosity index was quite close to 120 even before the additive was added. The addition of PPD additive brought almost no improvement to pour point values.

The process was considered mostly successful as the final samples showed a significant increase in viscosity index and a large decrease in pour point. However, an additional reduction of pour point is considered necessary for the proper function of a lubricant.

Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό Μέρος

1.1. Τριβή

Όταν οι επιφάνειες δύο αντικειμένων έρχονται σε επαφή και γλιστρούν η μία πάνω στην άλλη, δημιουργείται αντίσταση στην κίνηση. Αυτή η αντίσταση είναι γνωστή ως τριβή. Η τριβή είναι ένα από τα πιο σημαντικά προβλήματα στην τριβολογία που ορίζεται ως η επιστήμη και η τεχνολογία αλληλεπίδρασης επιφανειών που βρίσκονται σε σχετική κίνηση μεταξύ τους και σχετίζεται με την φθορά και την λίπανση των διεπιφανειών. [1]

Με την επαφή και την τριβή των επιφανειών η κινητική ενέργεια μετατρέπεται σε θερμική (δηλαδή το έργο μετατρέπεται σε θερμότητα). Μέχρι σήμερα, δεν υπήρξε καθολικά αποδεκτό μοντέλο τριβής ή θεωρία για να καλύψει γενικά φαινόμενα τριβής λόγω της περίπλοκης φύσης του φαινομένου. Διαφορετικά μοντέλα έχουν αναπτυχθεί για μεμονωμένες συνθήκες ωστόσο. Αυτό συμβαίνει εν μέρει διότι η τριβή είναι μια πολύπλοκη διαδικασία κατά την οποία η ενέργεια μετατρέπεται, η τοπογραφία της επιφάνειας μεταβάλλεται και μπορούν να συμβούν φυσικές ή ακόμη και χημικές αλλαγές. [1]

Για την κατανόηση της τριβής, η έννοια της τραχύτητας της επιφάνειας παίζει καθοριστικό ρόλο. Σε μοριακή κλίμακα, σχεδόν όλες οι επιφάνειες είναι τραχιές: από κοντά, μια τέτοια επιφάνεια μοιάζει με ορεινό τοπίο. Η τριβή εμφανίζεται μόνο στις θέσεις όπου οι υψηλότερες κορυφές στις δύο τριβόμενες επιφάνειες αγγίζουν η μία την άλλη. [2]

Η τριβή ορίζεται ως: $F_T = \mu F_K$

όπου F_T = δύναμη τριβής. Είναι παράλληλη προς την επιφάνεια, σε κατεύθυνση αντίθετη από την εφαρμοζόμενη δύναμη,

F_K = κάθετη δύναμη στο επίπεδο κίνησης

μ = συντελεστής τριβής, που είναι εμπειρική ιδιότητα των υλικών επαφής ($0.5 < \mu < 1.5$) [2]

1.2. Ιστορική αναδρομή

Πριν από πεντακόσια χρόνια, ο Λεονάρντο Ντα Βίντσι (1452-1519) ήταν το πρώτο άτομο που μελέτησε συστηματικά την τριβή. Το κύριο αποτέλεσμα του Ντα Βίντσι χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα από πολλούς μηχανικούς: η τριβή είναι ανάλογη με την κάθετη δύναμη N σε κάθε σώμα (Normal Force). Δηλαδή όταν δύο αντικείμενα δέχονται διπλάσια πίεση, η τριβή μεταξύ τους διπλασιάζεται επίσης. Τα διάσημα σκίτσα του με μπλοκ που γλιστρούν σε επίπεδες επιφάνειες εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται για την επίδειξη των θεμελιωδών στοιχείων τριβής μεταξύ στερεών σωμάτων. [3]

Ωστόσο, οι πρώτες μαθηματικές σχέσεις που περιγράφουν την τριβή των στερεών σωμάτων αναπτύχθηκαν αργότερα από το Γάλλο φυσικό Amontons (1663-1705). Αυτές οι σχέσεις εξακολουθούν να ισχύουν ακόμη και σήμερα και χρησίμευσαν ως ισχυρά εργαλεία για τους επιστήμονες των μεταγενέστερων περιόδων για περαιτέρω εξήγηση του φαινομένου της τριβής. Οι πιο ενδιαφέρουσες δημοσιεύσεις για την τριβή που εμφανίστηκαν στις αρχές του 18ου αιώνα είναι αυτές του De la Hire, Parent και, κάπως αργότερα, του Belidor. Ο Leonard Euler (1707-1783), ένας λαμπρός μαθηματικός, ασχολήθηκε πολύ με προβλήματα τριβής και εξέφρασε την τιμή του συντελεστή τριβής με παραμέτρους που μπορούσαν να μετρηθούν εύκολα. Ο Charles Auguste Coulomb (1736-1805) είναι πολύ γνωστός για την έρευνά του στην ηλεκτροστατική και για τις προσεκτικά διεξαγόμενες δοκιμές του για τον προσδιορισμό του

μεγέθους της τριβής κατά τη διάρκεια της ολίσθησης. Ήταν ο πρώτος που επέκτεινε τον νόμο του Amontons και τον έθεσε σε μαθηματική μορφή. [4]

1.3. Λιπαντικά

Η λίπανση εφαρμόζεται συνήθως σε ένα τριβολογικό σύστημα για τον περιορισμό της τριβής και της φθοράς, παρεμβάλλοντας μια ουσία η οποία παρέχει μειωμένη διατμητική τάση μεταξύ των επιφανειών με σκοπό την βοήθεια στη μεταφορά του φορτίου. [5]

Ένα λιπαντικό είναι μια ουσία η οποία τελικά μειώνει τη θερμότητα που παράγεται όταν οι επιφάνειες κινούνται. Μπορεί επίσης να έχει τη λειτουργία διάδοσης δυνάμεων, μεταφοράς ξένων σωματιδίων και θέρμανσης ή ψύξης των επιφανειών. [2]

Τα λιπαντικά αποτελούν ένα σημαντικό κομμάτι της βιομηχανίας πετρελαίου. Η κατανάλωση λιπαντικών συγκριτικά με τα καύσιμα είναι πολύ μικρή, περίπου 1% των καυσίμων. Η σωστή λίπανση εξασφαλίζει ομαλή λειτουργία και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής ενός μηχανήματος, μειωμένο κόστος συντήρησης-επισκευών-ανταλλακτικών και εξοικονόμηση ενέργειας μέσω του περιορισμού των απωλειών λόγω τριβών. [2]

1.3.1. Μορφές λιπαντικών

Τα λιπαντικά κατατάσσονται ως προς τη φυσική τους κατάσταση σε τέσσερις κατηγορίες:

- Αέρια λιπαντικά: αέρας σε εφαρμογές υψηλής ταχύτητας – χαμηλού φορτίου, αέριο άζωτο υπό πίεση και άλλα
- Υγρά λιπαντικά: νερό, ορυκτέλαια και συνθετικά λιπαντικά

Στην παρούσα διπλωματική εργασία σημείο ενδιαφέροντος και ανάπτυξης είναι τα ορυκτέλαια. Τα ορυκτέλαια είναι μίγματα υδρογονανθράκων που περιέχουν σε διάλυση μικρές ποσότητες στερεών ή υγρών συστατικών, τα λεγόμενα βελτιωτικά πρόσθετα, με σκοπό την βελτίωση των ιδιοτήτων του λιπαντικού ή την πρόσδοση νέων ιδιοτήτων. Χρησιμοποιούνται σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και λόγω των προσθέτων αποκτούν καλή συμπεριφορά ως προς τα υλικά για τη λίπανση των οποίων χρησιμοποιούνται.

- Ημιστερεά λιπαντικά: λιπαντικά λίπη (γράσσα)
- Στερεά λιπαντικά: γραφίτης, τάλκης, πλαστικά, θειούχο μολυβδαίνιο (MoS_2), άσβεστος και άλλα [2]

1.3.2. Υγρά λιπαντικά

Τα υγρά λιπαντικά αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των χρησιμοποιούμενων λιπαντικών. Το υγρό λιπαντικό μεσολαβεί μεταξύ δύο στερεών επιφανειών που βρίσκονται σε επαφή και κινούνται με διαφορετική ταχύτητα. [2]

Στα υγρά λιπαντικά διακρίνονται οι εξής τύποι λίπανσης:

1.3.2.1. Υδροδυναμική λίπανση

Σε πολλές περιπτώσεις το ιξώδες του υγρού, η γεωμετρία και η σχετική κίνηση των επιφανειών, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή επαρκούς πίεσης για να αποφευχθεί η επαφή μεταξύ των επιφανειών. Αν το φορτίο έχει συγκλίνουσα μορφή προς την κατεύθυνση της κίνησης, το ρευστό που είναι προσκολλημένο στην κινούμενη επιφάνεια θα σύρεται στο διάκενο χώρο, δημιουργώντας έτσι μια επαρκή πίεση για τη μεταφορά του φορτίου. Αυτή είναι η αρχή της υδροδυναμικής λίπανσης, ένας μηχανισμός που είναι απαραίτητος για την αποτελεσματική λειτουργία ολόκληρης της σύγχρονης βιομηχανίας. Το υγρό φιλμ είναι αρκετά παχύ ώστε να αποτρέπεται η φυσική ή άμεση επαφή μεταξύ των επιφανειών, επιτρέποντας στο σύστημα να λειτουργεί χωρίς σημαντική φθορά για μεγάλο χρονικό διάστημα. Χαρακτηριστικά της υδροδυναμικής λίπανσης είναι η μικρή τριβή και η ανεπαίσθητη φθορά. [6]

1.3.2.2. Υδροστατική λίπανση

Σε επιφάνειες με μεγάλο φορτίο, το ιξώδες του υγρού από μόνο του συχνά δεν επαρκεί για τη διατήρηση ενός φιλμ μεταξύ των κινούμενων επιφανειών. Σε αυτές τις περιπτώσεις απαιτούνται υψηλότερες πιέσεις υγρού για να στηρίξουν το φορτίο μέχρι να δημιουργηθεί η μεμβράνη υγρού. Η υδροστατική λίπανση αναφέρεται σε καταστάσεις στις οποίες αυτή η πίεση παρέχεται από εξωτερική πηγή. Είναι ουσιαστικά μια μορφή υδροδυναμικής λίπανσης στην οποία οι επιφάνειες διαχωρίζονται με μια πλήρη μεμβράνη λιπαντικού, αλλά αντί να δημιουργείται αυτόματα, η πίεση για τον διαχωρισμό τροφοδοτείται από μια εξωτερική αντλία. [7], [8]

1.3.2.3. Ελαστοϋδροδυναμική λίπανση

Η ελαστοϋδροδυναμική λίπανση είναι συνήθης για επιφάνειες που έχουν ελαστική (αντιστρεπτή) επαφή υπό πολύ υψηλή πίεση, όπως ρουλεμάν και γρανάζια. Η ελαστοϋδροδυναμική λίπανση είναι μια εξέλιξη της υδροδυναμικής λίπανσης, η οποία λαμβάνει υπόψη την ελαστική παραμόρφωση των στερεών επιφανειών που έρχονται σε επαφή. Λόγω των πολύ υψηλών πιέσεων στην επιφάνεια διεπαφής, στα συστήματα της ελαστοϋδροδυναμικής λίπανσης επιτυγχάνεται επίσης ελαστική εξομάλυνση των επιφανειακών μικρο-ανωμαλιών. [7]

1.3.2.4. Οριακή λίπανση

Η οριακή λίπανση συμβαίνει όταν λείπει οποιοσδήποτε από τους βασικούς παράγοντες που επηρεάζουν το σχηματισμό φιλμ πλήρους ρευστού μεταξύ των επιφανειών που έρχονται σε επαφή (π.χ. όταν το ιξώδες του υγρού είναι ανεπαρκές για την αποτροπή της επαφής). Όταν τα παχιά, μακράς διάρκειας λιπαντικά φιλμ για το διαχωρισμό των δύο επιφανειών είναι τεχνικά αδύνατα, είναι σημαντικό να υπάρχει ένα μοριακό στρώμα μιας ουσίας οι ιδιότητες της οποίας μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τα χαρακτηριστικά τριβής και φθοράς. Τα οριακά λιπαντικά στρώματα δημιουργούνται από επιφανειοδραστικές ουσίες και τα προϊόντα χημικής αντίδρασής τους. Όταν μια πλήρης μεμβράνη ρευστού δεν αναπτύσσεται στην διεπιφάνεια μεταξύ των τριβόμενων επιφανειών, το πάχος της μεμβράνης μπορεί να μειωθεί ώστε να επιτρέπει στιγμιαία επαφή μεταξύ των επιφανειακών ανωμαλιών των στερεών σωμάτων. Η αποτυχία στην οριακή λίπανση προκαλείται από φυσική και χημική (διαβρωτική) φθορά. [7]

1.3.2.5. Μικτή λίπανση

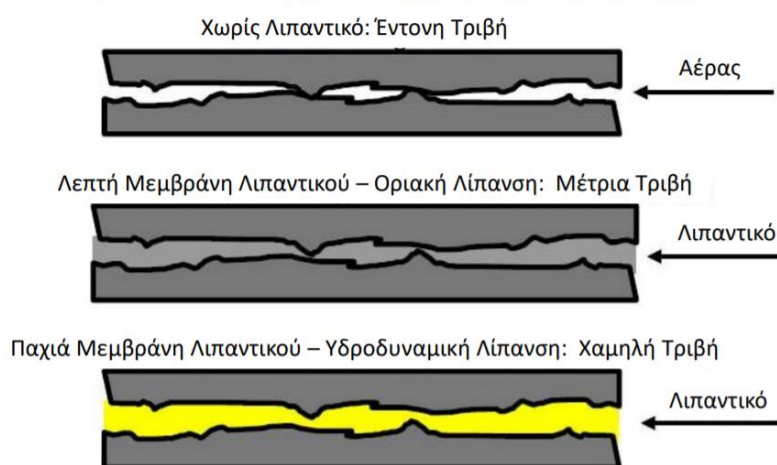
Η μικτή λίπανση, που ονομάζεται επίσης και ενδιάμεση λίπανση, είναι ένα σημαντικό κομμάτι λίπανσης σε κινητήρες εσωτερικής καύσης. Τόσο η ελαστοϋδροδυναμική λίπανση όσο και η επαφή των τριβόμενων επιφανειών συμβαίνουν στην μικτή λίπανση. Το φορτίο υποστηρίζεται εν μέρει από το φιλμ υγρού και εν μέρει από τις επιφανειακές ανωμαλίες. [9]

1.3.2.6. Λίπανση λεπτής μεμβράνης

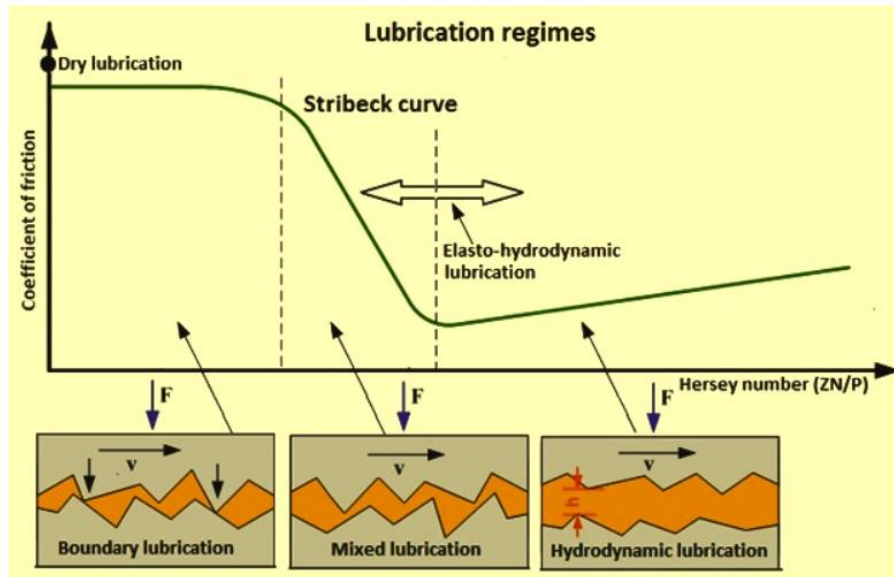
Η έννοια της λίπανσης λεπτής μεμβράνης είναι σχετικά νέα. Χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1990 για να περιγράψει ένα σύστημα λίπανσης στο οποίο το πάχος της μεμβράνης είναι στην νανοκλίμακα και είναι συγκρίσιμο με το μοριακό μέγεθος του λιπαντικού. Η λίπανση λεπτής μεμβράνης διαφέρει από άλλα συστήματα λίπανσης σε δύο σημεία: στο φαινόμενο της επιφανειακής ενέργειας και στην μικροδομή των λιπαντικών μορίων, μέσω των οποίων διαμορφώνεται ένα διατεταγμένο στρώμα για λίπανση. [5]

1.3.2.7. Λίπανση υψηλής πίεσης

Όταν οι κινούμενες επιφάνειες βρίσκονται υπό πολύ υψηλή πίεση και ταχύτητα, επιτυγχάνεται υψηλή τοπική θερμοκρασία. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, το υγρό λιπαντικό δεν κολλά στα κινούμενα μέρη και μπορεί να αποσυντεθεί, ακόμη και να εξατμιστεί. Για την αντιμετώπιση αυτής της ακραίας κατάστασης πίεσης, προστίθενται ειδικά πρόσθετα στα ορυκτέλαια. Αυτά αποτελούν τη «λίπανση υψηλής πίεσης». Αυτά τα πρόσθετα σχηματίζουν στις μεταλλικές επιφάνειες πιο ανθεκτικά φιλμ ικανά να αντέχουν σε υψηλά φορτία και υψηλή θερμοκρασία. [10]



Εικόνα 1: Εικονική αναπαράσταση της οριακής και υδροδυναμικής λίπανση των υγρών λιπαντικών.



Εικόνα 2: Καμπύλη Stribeck των βασικών τύπων λίπανσης των υγρών λιπαντικών. [11]

1.4. Παραγωγή βασικών λιπαντικών

Τα έτοιμα προς χρήση λιπαντικά και κυρίως τα υγρά λιπαντικά παρασκευάζονται με ανάμιξη των εξής συστατικών: βασικά λιπαντικά (base oils/stocks) και πρόσθετα (additives). Τα βασικά λιπαντικά συνιστούν την βάση των τελικών λιπαντικών και επομένως η αναλογία τους στο τελικό μίγμα είναι συντριπτικά υψηλότερη σε σχέση με τα πρόσθετα. Η χρήση προσθέτων αποβλέπει στην αναβάθμιση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών ή/και στην ενίσχυση των επιδόσεων. [2]

Τα βασικά λιπαντικά ανάλογα με τη προέλευσή τους διαχωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες: στα ορυκτέλαια και στα συνθετικά βασικά λιπαντικά. Τα ορυκτέλαια είναι προϊόντα επεξεργασίας του αργού πετρελαίου και ως εκ τούτου οφείλουν το όνομά τους σε αυτό. Συνιστούν σύνθετα μίγματα υδρογονανθράκων με εύρος ατόμων άνθρακα κυρίως μεταξύ $C_{20}-C_{70}$ όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω. [2]

Η πλειοψηφία των λιπαντικών παρασκευάζεται με βάση τα ορυκτέλαια. Αυτό οφείλεται στο σχετικά χαμηλό κόστος, στην άμεση διαθεσιμότητά τους και στις συνολικά ικανοποιητικές τους αποδόσεις. Οι ιδιότητές τους ποικίλουν και εξαρτώνται από το είδος της τροφοδοσίας, το ιξώδες τους και το βαθμό και είδος της επεξεργασίας. [2]

1.4.1. Τύποι υδρογονανθράκων ορυκτελαίων στην περιοχή των λιπαντικών

Οι πρώτες ύλες για την παραγωγή λιπαντικών περιέχουν σημαντικές ποσότητες άνθρακα και υδρογόνου και μικρές ποσότητες θείου, οξυγόνου, αζώτου, ανόργανων αλάτων και σχετικά μικρότερες ποσότητες μετάλλων. Οι κύριοι τύποι υδρογονανθράκων που συναντώνται σε αυτές είναι 1) κανονικές παραφίνες, 2) διακλαδισμένες παραφίνες (ισοπαραφίνες), 3) κυκλοπαραφίνες (ναφθένια) και 4) αρωματικές ουσίες. [12]

Οι κανονικές παραφίνες αποτελούνται από άτομα άνθρακα που συνδέονται με έναν μόνο δεσμό άνθρακα-άνθρακα. Όλοι οι άλλοι δεσμοί είναι κορεσμένοι με άτομα υδρογόνου. Η γενική φόρμουλα των παραφινών είναι C_nH_{2n+2} .

Οι ισοπαραφίνες είναι παραφινικοί υδρογονάνθρακες που περιέχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα και υδρογόνου με τις κανονικές παραφίνες. Αυτές οι ενώσεις έχουν διαφορετικές μοριακές δομές και ιδιότητες καθώς περιέχουν ισομερή.

Οι κυκλοπαραφίνες που συνήθως ονομάζονται ναφθένια, αποτελούνται από άτομα άνθρακα που συνδέονται για να σχηματίσουν έναν δακτύλιο όπως αυτό του κυκλοεξανίου. Όλοι οι δεσμοί άνθρακα-άνθρακα είναι κορεσμένοι με υδρογόνο.

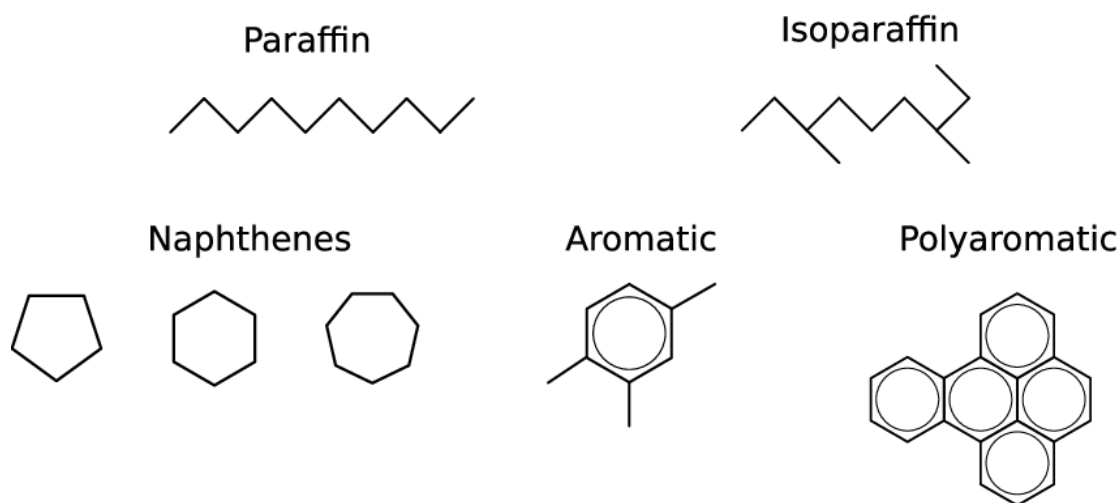
Οι ολεφίνες είναι πολύ παρόμοιες με τις παραφίνες σε δομή, αλλά περιέχουν τουλάχιστον έναν διπλό δεσμό μεταξύ δύο γειτονικών ατόμων άνθρακα. Οι ολεφίνες δεν απαντώνται κανονικά στις πρώτες ύλες των βασικών λιπαντικών αλλά διαμορφώνονται κατά τη διάρκεια των επεξεργασιών. Οι ολεφίνες είναι ανεπιθύμητες στα τελικά λιπαντικά επειδή αντιδρούν πολύ εύκολα, οξειδώνονται και πολυμερίζονται. Ο γενικός τύπος για τις ολεφίνες είναι C_nH_{2n} .

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες περιέχουν δακτύλιο βενζολίου, δηλαδή έξι άτομα άνθρακα συνδεδεμένα για να σχηματίσουν έναν δακτύλιο που είναι ακόρεστος. Τα αρωματικά είναι πολύ σταθερά και συχνά συμπεριφέρονται ως κορεσμένη ένωση. Πολλά από αυτά αφαιρούνται κατά την απασφάλτωση και με εκχύλιση με διαλύτη ή μετατρέπονται σε ναφθένια και ισοπαραφίνες χρησιμοποιώντας έντονες διεργασίες υδρογόνωσης.

Τα ασφαλτένια και οι ρητίνες είναι επίσης αρωματικές ουσίες που βρίσκονται στις πρώτες ύλες λιπαντικών. Αυτά τα υλικά απαντώνται συχνότερα στα υπολείμματα ή σε πολύ βαριά gasoil κενού. Τα ασφαλτένια γενικά ορίζονται ως αδιάλυτοι στο πεντάνιο ή στο εξάνιο υδρογονάνθρακες και οι ρητίνες είναι τα υλικά που διαλύονται σε αυτούς τους διαλύτες.

Τα μέταλλα που υπάρχουν στο πετρέλαιο παρουσιάζουν ενδιαφέρον για τα διυλιστήρια πετρελαίου, διότι οδηγούν σε αποθέσεις τέφρας και επηρεάζουν την δραστικότητα των καταλυτών που χρησιμοποιούνται στην μεταγενέστερη επεξεργασία. Συνήθως υπάρχουν ως υδατοδιαλυτά άλατα τα οποία απομακρύνονται με αφαλάτωση. Η πλειονότητα αυτών συγκεντρώνεται στα υπολείμματα. [12]

Mineral oil



Εικόνα 3: Τύποι υδρογονανθράκων ορυκτελαίων στην περιοχή των λιπαντικών. [14]

Πίνακας 1: Μεταβολή ιδιοτήτων ορυκτελαίων ανά τύπο υδρογονανθράκων. [2], [12]

Ιδιότητες	Παραφίνες	Αρωματικά	Ναφθένια
Πυκνότητα	Χαμηλή	Υψηλή	Ενδιάμεση
Ιξώδες	Χαμηλό	Υψηλό	Ενδιάμεσο
Πτητικότητα	Χαμηλή	Υψηλή	Ενδιάμεση
Σημείο ροής	(n) – Υψηλό (iso) – Λιγότερο υψηλό	Χαμηλό	Χαμηλό
Δείκτης ιξώδους	(n) – Πολύ υψηλός (iso) – Υψηλός	Πολύ χαμηλό	Μέσος
Οξειδωτική σταθερότητα	Υψηλή	Χαμηλή	Υψηλή
Θερμική σταθερότητα	Χαμηλή	Υψηλή	Μέση
Διαλυτική ικανότητα	Χαμηλή	Υψηλή	Ενδιάμεση
Σημείο ανάφλεξης	Υψηλό	Μέσο	Χαμηλό
Τοξικότητα	Χαμηλή	Μέση	Χαμηλή

Με βάση τα παραπάνω τα ορυκτέλαια ταξινομούνται με βάση το είδος των υδρογονανθράκων που επικρατούν σε κάθε περίπτωση σε:

- Παραφινικής βάσης (paraffinic base oils): προτιμώνται στις περισσότερες εφαρμογές λίπανσης και ως εκ τούτου συνιστούν το 85% της παγκόσμιας αγοράς ορυκτελαίων. Το κυριότερο μειονέκτημα των ορυκτελαίων παραφινικής βάσης είναι η συμπεριφορά τους στις χαμηλές θερμοκρασίες λόγω ευκολότερης κρυστάλλωσης των (n) και (iso) παραφινών.
- Ναφθενικής βάσης (naphthenic base oils): χαρακτηρίζονται από την απουσία ή την πολύ μικρή περιεκτικότητα σε κηρούς. Ως εκ τούτου απαρτίζονται κυρίως από κυκλοπαραφίνες (ναφθένια) και δευτερευόντως από αρωματικά. Παρά το γεγονός ότι τα ορυκτέλαια αυτά διαθέτουν μέτριες αποδόσεις στον δείκτη ιξώδους και στην οξειδωτική σταθερότητα, εντούτοις το σημείο ροής τους είναι ιδιαίτερα χαμηλό με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές χαμηλών θερμοκρασιών.
- Αρωματικής βάσης (bright stock): προέρχονται από την επεξεργασία του υπολείμματος που προκύπτει από τα ορυκτέλαια παραφινικής (κυρίως) και ναφθενικής βάσης. Έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις και δεν ικανοποιούν τις ανάγκες των περισσότερων λιπαντικών λόγω της μειωμένης οξειδωτικής σταθερότητας, της τάσης σχηματισμού επικαθίσεων σε υψηλές θερμοκρασίες, του χαμηλού δείκτη ιξώδους και του καρκινογόνου χαρακτήρα τους. [2]

1.5. Ιδιότητες λιπαντικών

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένα λιπαντικό για να θεωρείται λειτουργικό είναι τα εξής:

Λιπαντική ικανότητα: το σύνολο των ιδιοτήτων που αναφέρονται στον σχηματισμό και στην διατήρηση παχιάς λιπαντικής μεμβράνης μεταξύ των τριβόμενων επιφανειών για ελάττωση της τριβής και της φθοράς.

Ψυκτική ικανότητα: η ικανότητα να απάγει την θερμότητα και να παρεμποδίζει την ανύψωση της θερμοκρασίας των τριβόμενων επιφανειών.

Σταθερότητα: η αντοχή στις ξαφνικές μεταβολές των συνθηκών και η αποφυγή αλλοίωσης της λιπαντικής ύλης.

Παθητικότητα – Αδράνεια – Μη διαβρωτικότητα: απουσία και αποφυγή δημιουργίας, κατά τη χρήση του λαδιού, διαβρωτικών ενώσεων που προσβάλλουν τις μεταλλικές επιφάνειες και παράλληλη παροχή αντιδιαβρωτικής προστασίας έναντι εξωτερικών συνθηκών (υγρασία, οξυγόνο).

Λοιπές ιδιότητες όπως μονωτικές, καθαριστικές, γαλακτωματοποιητικές και απογαλακτωματοποιητικές ανάλογα με την χρήση που προορίζεται το κάθε λιπαντικό. [2]

Αναλυτικότερα οι βασικότερες φυσικοχημικές ιδιότητες των λιπαντικών είναι οι εξής:

1.5.1. Ιξώδες

Το ιξώδες (viscosity) είναι το μέτρο της εσωτερικής τριβής ενός ρευστού, δηλαδή της μικρής ή της μεγάλης του αντίστασης στη ροή. Υψηλό ιξώδες σημαίνει παχύρευστο υγρό και μεγαλύτερο στρώμα υγρού πάνω στην λιπανόμενη επιφάνεια. Για συγκεκριμένο τύπο αργού πετρελαίου, όσο μεγαλύτερη είναι η περιοχή ζέσης κάποιου κλάσματος, τόσο μεγαλύτερο είναι το ιξώδες του. Το ιξώδες αναφέρεται σαν δυναμικό (η) και σαν κινηματικό (ν). Το δυναμικό ιξώδες μετριέται συνήθως σε cP ($1 \text{ P} = 0.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) και το κινηματικό ιξώδες σε cSt ($1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2/\text{s}$). Η σχέση που συνδέει τα δύο ιξώδη μεταξύ τους είναι:

$$\nu = \eta/d$$

όπου d = η πυκνότητα λιπαντικού.

Επειδή είναι ευχερέστερη η μέτρηση του ιξώδους ώστε να μην επηρεάζεται από την πυκνότητα του λαδιού, για το χαρακτηρισμό των ορυκτελαίων χρησιμοποιείται το κινηματικό ιξώδες. [2]

Υπάρχουν δύο μέθοδοι για την μέτρηση του ιξώδους που χρησιμοποιούνται συνήθως:

- A. Διάτμηση: Όταν το ιξώδες προσδιορίζεται με άμεση μέτρηση της διατμητικής τάσης και του ρυθμού διάτμησης. Εκφράζεται σε centipoise (cP) και αναφέρεται ως το απόλυτο ή δυναμικό ιξώδες. Στην βιομηχανία πετρελαίου, είναι πιο συνηθισμένη η χρήση του κινηματικού ιξώδους (centistokes (cSt)). Η μέτρηση του κινηματικού ιξώδους γίνεται σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D-445. Στα ορυκτέλαια το ιξώδες μετριέται συνήθως σε δύο θερμοκρασίες, 40 και 100 °C.
- B. Χρόνος: Μια άλλη μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του ιξώδους λαδιού είναι αυτή που μετρά το χρόνο που απαιτείται για ένα δείγμα λαδιού να διέλθει μέσω τυπικού στομίου σε κανονική θερμοκρασία. Το ιξώδες εκφράζεται στην

συνέχεια σε SUS (Saybolt Universal Seconds). Τα ιξώδη SUS δίδονται επίσης συμβατικά σε δύο τυπικές θερμοκρασίες, 37 °C και 98 °C. [2]

Κατά την επιλογή του κατάλληλου λαδιού για δεδομένη εφαρμογή το ιξώδες είναι η πρώτη ιδιότητα που πρέπει να ληφθεί υπόψιν. Πρέπει να είναι αρκετά υψηλό για να παρέχει κατάλληλα στρώματα λίπανσης, αλλά όχι τόσο υψηλό ώστε οι απώλειες τριβών στο έλαιο να είναι υπερβολικές. [2]

Το ιξώδες μεταβάλλεται με την θερμοκρασία και την πίεση. Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση του ιξώδους (αύξηση της ρευστότητας), ενώ αύξηση της πίεσης οδηγεί σε αύξηση του ιξώδους (μείωση της ρευστότητας). [2]

1.5.2. Δείκτης ιξώδους

Η εξίσωση Walther δίνει την μεταβολή του ιξώδους με την θερμοκρασία:

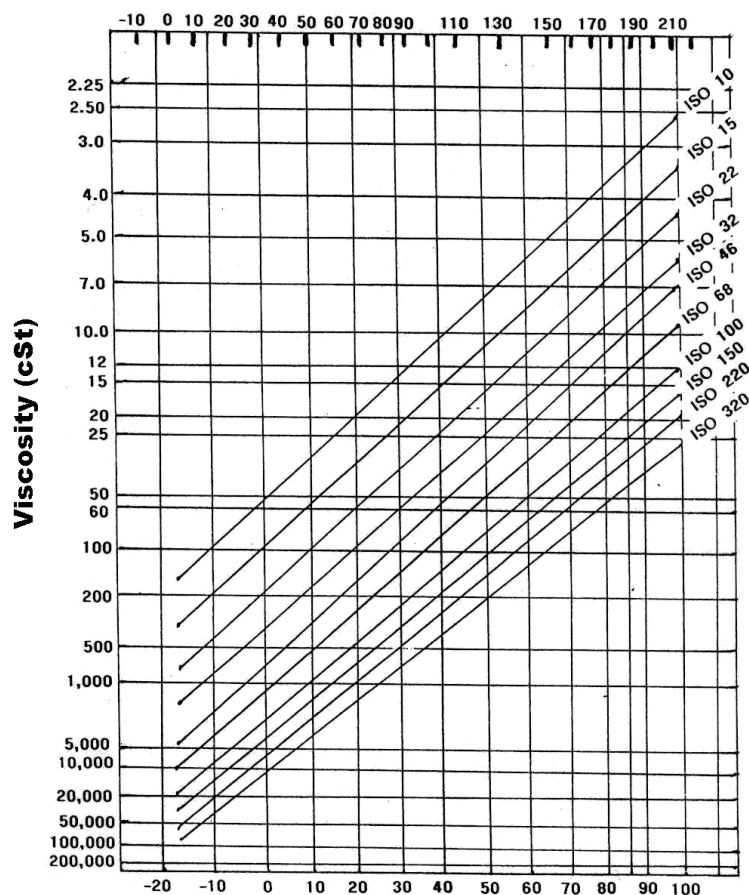
$$\log \log(v + 0.7) = A + B * \log T$$

όπου: v = κινηματικό ιξώδες (cSt)

T = θερμοκρασία (K)

A, B = σταθερές [2]

Στο Διάγραμμα 1 φαίνεται η μεταβολή του ιξώδους με την θερμοκρασία για μερικούς τύπους λαδιών:



Διάγραμμα 1: Μεταβολή του ιξώδους (cSt) των ορυκτελαίων με την θερμοκρασία (°C). [14]

Η αντίσταση του λαδιού στην μεταβολή του ιξώδους του όταν μεταβάλλεται η θερμοκρασία εκφράζεται από τον Δείκτη Ιξώδους (Viscosity Index, VI). Ο δείκτης ιξώδους είναι μέτρο της τάσης μεταβολής του ιξώδους με την θερμοκρασία κι εκφράζεται σαν καθαρός αριθμός. Όσο μεγαλύτερος είναι ο δείκτης ιξώδους, τόσο μικρότερη είναι η μεταβολή του ιξώδους με την θερμοκρασία. Προσδιορίζεται από τα κινηματικά ιξώδη στους 40 και στους 100 °C και κυμαίνεται από αρνητικές τιμές για λάδια που προέρχονται από αργά πετρέλαια ασφαλτούχου βάσης μέχρι περίπου 100 για λάδια από αργά πετρέλαια παραφινικής βάσης. Ειδικά επεξεργασμένα λάδια και χημικά πρόσθετα μπορεί να έχουν δείκτη ιξώδους 130 ή και μεγαλύτερο. Οι συνηθισμένοι δείκτες ιξώδους των εμπορικών ορυκτελαίων κυμαίνονται από 85 ως 150, ενώ τα βασικά λάδια από 75 ως 95. [2]

Σε εφαρμογές λίπανσης όπου η θερμοκρασία παραμένει λίγο πολύ σταθερή, ο δείκτης ιξώδους έχει μικρή σημασία. Όταν όμως η θερμοκρασία λειτουργίας μεταβάλλεται σε μια μεγάλη περιοχή, όπως στους κινητήρες των αυτοκινήτων, πρέπει ο δείκτης ιξώδους του λαδιού που θα χρησιμοποιηθεί να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερος σε συμφωνία πάντα με τις υπόλοιπες ιδιότητες του λαδιού. [2]

1.5.3. Πυκνότητα

Η πυκνότητα ενός λιπαντικού είναι η μάζα της μονάδας όγκου του σε δεδομένη θερμοκρασία. Η πυκνότητα των λιπαντικών μετριέται σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D-1298, με την βοήθεια πυκνομέτρου, που είναι ένας γυάλινος βαθμονομημένος πλωτήρας. Η τιμή της πυκνότητας που μετριέται, διορθώνεται στην πρότυπη θερμοκρασία αναφοράς των 15 °C. Η πυκνότητα αυξάνεται όσο μειώνεται η θερμοκρασία. [2]

1.5.4. Ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες

Οι ιδιότητες αυτές οφείλονται στην κρυστάλλωση των παραφινών που περιέχονται στα λιπαντικά. Όταν τα λιπαντικά ψύχονται κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία, πήζουν και δεν εμφανίζουν χαρακτηριστικά ροής. Κατά την ψύξη η παραφίνη που περιέχεται στο λάδι αρχίζει να διαχωρίζεται με την μορφή κρυστάλλων οι οποίοι συνδέονται μεταξύ τους και τελικά παγιδεύουν το λάδι, παρεμποδίζοντας ή σταματώντας τη ροή.

A) Σημείο Θόλωσης

Το σημείο θόλωσης (cloud point) είναι η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται διαχωρισμός κρυστάλλων παραφίνης από το λιπαντικό, όταν αυτό ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες (ASTM D-2500). Η μέθοδος δίνει τα πιο απαισιόδοξα αποτελέσματα, καθώς η εμφάνιση των πρώτων κρυστάλλων δεν περιορίζει την δυνατότητα ροής του καυσίμου.

B) Σημείο Ροής

Το σημείο ροής (pour point) δίνει την θερμοκρασία στην οποία ο διαχωρισμός παραφίνης είναι τόσο έντονος που δεν επιτρέπει στο λιπαντικό να είναι ρευστό, όταν ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες (ASTM D-97). Η μέθοδος έχει πολύ μικρή ακρίβεια και ευρέα όρια επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας.

Τα λιπαντικά που δεν έχουν υποστεί επεξεργασία παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές στα σημεία ροής. Τα αποστάγματα από αργά πετρέλαια παραφινικής ή μικτής βάσης έχουν

σημεία ροής από 27 ως 49 °C, ενώ τα αποστάγματα από αργά πετρέλαια ασφαλτούχου βάσης έχουν σημεία ροής χαμηλότερα από -18 °C.

Το σημείο θόλωσης και το σημείο ροής μειώνονται με διεργασίες αποπαραφίνωσης, όμως μείωση του σημείου ροής κάτω από -18 °C είναι ασύμφορη λόγω της μεγάλης απώλειας λαδιού στην παραφίνη. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιούνται πρόσθετα (pour point depressants). [2]

1.5.5. Σημείο ανάφλεξης

Το σημείο ανάφλεξης (flash point) είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία αναφλέγονται οι ατμοί του δείγματος με προσαγωγή όταν αυτό θερμαίνεται κάτω από πρότυπες συνθήκες. Οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες μέθοδοι είναι η ASTM D-93 κατά Pensky-Martens και η ASTM D-92 κατά Cleveland. Το σημείο ανάφλεξης σχετίζεται με την πτητικότητα του λαδιού. Αποτελεί μια προδιαγραφή ασφαλείας για τις συνθήκες αποθήκευσης και μεταφοράς καθώς και την πρώτη ένδειξη μόλυνσης με ελαφρύτερα συστατικά. Μπορεί επίσης να συμβάλλει στην έγκαιρη διάγνωση μιας πιθανής διαρροής καυσίμου στο λιπαντικό.

Το σημείο ανάφλεξης των λιπαντικών είναι συνήθως μεγαλύτερο από 200 °C. Όσο μεγαλύτερο είναι το ιξώδες του λαδιού, τόσο μεγαλύτερο είναι και το σημείο ανάφλεξής του.

Το σημείο ανάφλεξης δεν πρέπει να συγχέεται με την θερμοκρασία αυτανάφλεξης ενός λιπαντικού, που είναι η θερμοκρασία στην οποία ένα λιπαντικό θα αναφλεγεί αυθόρμητα χωρίς εξωτερική πηγή ανάφλεξης. [2]

1.5.6. Σημείο καύσης

Η μέθοδος του σημείου ανάφλεξης προσδιορίζει την ελάχιστη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται ανάφλεξη των ατμών του δείγματος. Η παραγωγή ατμών στο σημείο ανάφλεξης δεν είναι τέτοια ώστε να διατηρήσει φλόγα. Με συνέχιση της θέρμανσης η θερμοκρασία ανέρχεται σε τέτοιο σημείο ώστε οι εξατμιζόμενοι ατμοί να μπορούν να διατηρήσουν φλόγα. Η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται σημείο καύσης, εμφανίζεται συνήθως 5 έως 20 °C πάνω από το σημείο ανάφλεξης και υποδηλώνει διατήρηση της φλόγας για τουλάχιστον 5". [2]

1.5.7. Χρώμα

Το χρώμα των λιπαντικών ποικίλει από διαφανές ή διαυγές ως αδιαφανές ή μαύρο. Το χρώμα των λαδιών εξαρτάται από τον τύπο του αργού πετρελαίου από το οποίο προήλθε, το ιξώδες, την διαδικασία και τον βαθμό εξευγενισμού καθώς και από την ποσότητα και το είδος των προσθέτων. Το χρώμα των λιπαντικών προσδιορίζεται με την μέθοδο ASTM-1500 και εφαρμόζεται για φυσικά προϊόντα χωρίς πρόσθετα. [2]

1.5.8. Αριθμός εξουδετέρωσης

Ο αριθμός εξουδετέρωσης (neutralization number) εκφράζει την οξύτητα ή την αλκαλικότητα των ορυκτελαίων.

Η οξύτητα εκφράζεται με τον ολικό αριθμό οξύτητας (total acid number, TAN) που είναι η ποσότητα (mg) καυστικού καλίου (KOH) που απαιτείται για την εξουδετέρωση 1 g όξινου ελαίου. Κατά την χρήση του λιπαντικού αυτό οξειδώνεται και παράγονται ουσίες με όξινο χαρακτήρα, αυξάνοντας έτσι το TAN. Προσδιορίζεται με την μέθοδο ASTM D-3339.

Η αλκαλικότητα εκφράζεται με τον ολικό αριθμό αλκαλικότητας (total base number, TBN) που είναι η ποσότητα (mg) οξέος (συνήθως CH_3COOH) που απαιτείται για την εξουδετέρωση 1 g αλκαλικού ελαίου. Ένα λιπαντικό πρέπει να έχει την δυνατότητα να εξουδετερώνει τα όξινα συστατικά που παράγονται κατά την χρήση του. Προσδιορίζεται με την μέθοδο ASTM D-4739.

Τα πρόσθετα που ενσωματώνονται στο λάδι κατά την παραγωγή του, αυξάνουν την αλκαλικότητά του. Με την χρήση του λαδιού και την παραγωγή όξινων συστατικών, παρατηρείται μείωση των αλκαλικών συστατικών, τα οποία αντιδρούν με τα όξινα και τα εξουδετερώνουν. Επομένως με την χρήση του λαδιού παρατηρείται αύξηση του TAN με αντίστοιχη μείωση του TBN. [2]

1.5.9. Τέφρα

Η τέφρα των λιπαντικών προσδιορίζεται με τη μέθοδο ASTM D-482. Με την μέθοδο αυτή καίγεται μια ποσότητα λαδιού μέχρι να καταναλωθεί όλη η ποσότητα του καυσίμου και να απομείνουν μόνο τα άκαυστα ανόργανα συστατικά. Εκφράζεται ως επί τοις εκατό στην συνολική μάζα του λαδιού.

Τα χωρίς πρόσθετα λιπαντικά περιέχουν ελάχιστες ανόργανες ουσίες. Τα λιπαντικά με πρόσθετα όμως έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε τέφρα που προέρχεται από τα μεταλλικά στοιχεία των προσθέτων. [2]

1.5.10. Αφρισμός

Ο αφρισμός είναι ο εγκλωβισμός αέρα στην μάζα του λιπαντικού. Κατά τη διάρκεια της λίπανσης ανάμεσα στα λιπαινόμενα μέρη πρέπει να κυκλοφορεί το λιπαντικό. Αν το λάδι αφρίζει, τότε αντί για το λιπαντικό κυκλοφορεί αέρας, για αυτό και ο αφρισμός είναι ανεπιθύμητος. Επιπλέον συμβάλλει στην οξείδωση του λιπαντικού. Η τάση ενός λιπαντικού για αφρισμό προσδιορίζεται με την μέθοδο ASTM D-892. [2]

1.5.11. Γαλακτωματοποίηση – Απογαλακτωματοποίηση

Κατά την διάρκεια της χρήσης πολλά λιπαντικά έρχονται σε επαφή με νερό. Οφείλουν λοιπόν να μπορούν να διαχωριστούν εύκολα από αυτό. Μέτρο αυτής της ιδιότητας είναι απογαλακτωματοποίηση που προσδιορίζεται με την μέθοδο ASTM D-2711.

Γενικά στις περισσότερες περιπτώσεις πρέπει να αποφεύγεται η επαφή του λιπαντικού με το νερό λόγω σχηματισμού ανεπιθύμητων γαλακτωμάτων, ιλύος (λάσπης) και καταστροφής των προσθέτων. Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται συνήθως με την προσθήκη

απογαλακτωματοποιητών. Η τάση σχηματισμού γαλακτώματος προσδιορίζεται με την μέθοδο ASTM D-1401. [2]

1.5.12. Εξανθράκωμα

Το εξανθράκωμα (carbon residue) προσδιορίζει την μικρή ποσότητα βαρέων συστατικών που υπάρχουν στο λάδι και κατά την διάρκεια της καύσης δεν οξειδώνονται πλήρως αλλά πολυμερίζονται σχηματίζοντας ένα είδος αιθάλης. Το εξανθράκωμα προσδιορίζει την τάση του λαδιού να δημιουργεί ανθρακούχες αποθέσεις σε συνθήκες πυρόλυσης. Οι δύο μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι κατά Conradson (ASTM D-189) και Ramsbottom (ASTM D-524).

Στα λιπαντικά το εξανθράκωμα αυξάνει όσο αυξάνει και το ιξώδες τους. Τα παραφινικά λάδια έχουν μεγαλύτερη τάση για σχηματισμό εξανθρακωμάτων από τα ναφθενικά. [2]

1.5.13. Διαβρωτικότητα

Ένα λιπαντικό πρέπει να εξασφαλίζει ότι δεν θα προσβάλει τα μέταλλα με τα οποία θα έρχεται σε επαφή στο σύστημα λίπανσης. Ο χαλκός και τα κράματά του είναι ευπρόσβλητα από συγκεκριμένες ενώσεις θείου που έχουν διαβρωτικό χαρακτήρα. Η μέθοδος διάβρωσης χάλκινου ελάσματος (ASTM D-130) δίνει μια ένδειξη της τάσης του λιπαντικού να προσβάλει μεταλλικές επιφάνειες. Ο βαθμός αμαύρωσης ή διάβρωσης συγκρίνεται με την πρότυπη κλίμακα ASTM. [2]

1.5.14. Αντοχή σε οξείδωση

Σε όλες σχεδόν τις εφαρμογές λίπανσης τα λιπαντικά έρχονται σε επαφή με τον αέρα. Το οξυγόνο του αέρα και μάλιστα σε υψηλές θερμοκρασίες ευνοεί την οξείδωση του λιπαντικού. Τα καλά εξευγενισμένα παραφινικά λάδια έχουν υψηλή οξειδωτική σταθερότητα, ενώ τα ναφθενικά λόγω της συνήθους παρουσίας αρωματικών οξειδώνονται ταχύτερα. Η σταθερότητα στην οξείδωση μετριέται με τη μέθοδο ASTM D-943. [2]

1.5.15. Περιεκτικότητα σε νερό

Το νερό μπορεί να υπάρξει στο λάδι είτε σαν διαχωρισμένη στιβάδα είτε σε αραίωση. Η ύπαρξη νερού στο ορυκτέλαιο είναι ανεπιθύμητη γιατί μειώνει την λιπαντικότητα και συμβάλλει στην οξείδωση. Το νερό όταν είναι σε μεγάλες ποσότητες (πάνω από 0.05%) προσδιορίζεται με απόσταση με την μέθοδο ASTM D-95 ενώ για μικρότερες ποσότητες νερού χρησιμοποιείται η ποτενσιομετρική τιτλοδότηση Karl-Fischer (ASTM D-1744).

Η ύπαρξη νερού στο λιπαντικό μπορεί να οφείλεται είτε σε διαρροή στο κύκλωμα λίπανσης είτε σε κακές συνθήκες αποθήκευσης. [2]

1.6. Κατάταξη βασικών λιπαντικών

Η κυριότερη ταξινόμηση των βασικών λιπαντικών έχει πραγματοποιηθεί από το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (American Petroleum Institute – API). Η ταξινόμηση περιλαμβάνει πέντε ομάδες (Groups) όπως φαίνεται στον Πίνακα 2. Τα ορυκτέλαια παραφινικής βάσεως εμπίπτουν στις Ομάδες I-III οι οποίες περιλαμβάνουν τρία κριτήρια κατάταξης (περιεκτικότητα σε θείο, περιεχόμενο ποσοστό κορεσμένων υδρογονανθράκων και τιμή δείκτη ιξώδους).

Τα κριτήρια που αφορούν τα βασικά ορυκτέλαια της Ομάδας I δεν θέτουν συγκεκριμένους περιορισμούς αναφορικά με την περιεκτικότητα σε θείο ή σε αρωματικά συστατικά. Πρακτικά όλα τα ορυκτέλαια αυτής της ομάδας είναι εξευγενισμένα μέσω διεργασίας εκχύλισης με διαλύτη. Το εύρος του δείκτη ιξώδους είναι 80-120 με την επίτευξη υψηλότερων τιμών δείκτη ιξώδους να κρίνεται αντισυμβατική στην περίπτωση λιπαντικών αυτής της ομάδας καθώς κατά την εκχύλιση η απόδοση σε τελικό προϊόν μειώνεται δραματικά όσο αυξάνεται ο Δ.Ι.

Για την μείωση των αρωματικών σε ποσοστό μικρότερο του 10% και συνεπώς αύξηση των κορεσμένων συστατικών σε ποσοστό άνω του 90% απαιτούνται διεργασίες καταλυτικής υδρογονοκατεργασίας. Τα βασικά λιπαντικά επομένως της Ομάδας II στην συντριπτική πλειοψηφία τους προέρχονται από τέτοιου είδους μονάδες.

Τα βασικά λιπαντικά της Ομάδας III διαθέτουν παρόμοια όρια κορεσμένων ενώσεων με αυτά της Ομάδας II αλλά διαφοροποιούνται από την πολύ υψηλή τιμή του δείκτη ιξώδους τους. Είναι προϊόντα είτε μονάδων υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων είτε υδρογονοπυρόλυσης/ισομερισμού παραφινών.

Η ομάδα IV περιλαμβάνει αποκλειστικά και μόνο τις πολυ-άλφα ολεφίνες (PAO).

Τέλος η ομάδα V περιλαμβάνει όλα τα υπόλοιπα βασικά λιπαντικά που δεν ορίζονται από τις ομάδες I-IV όπως τα ορυκτέλαια ναφθενικής βάσης, τους εστέρες, τις πολυγλυκόλες κ.α.

Λόγω των συνεχών πιέσεων που ασκούνται από την αγορά για παραγωγή βασικών λιπαντικών που να είναι οικονομικά αποδοτικά και ταυτόχρονα να ανταποκρίνονται σε αυστηρότερες προδιαγραφές, έχουν δημιουργηθεί επιπλέον ανεπίσημες υποκατηγορίες που παρεμβάλλονται μεταξύ των επίσημων ομάδων API. [2]

Πίνακας 2: Ταξινόμηση βασικών λιπαντικών κατά API. [2]

Ομάδα (Group)	Θείο %κ.β.	και/ή	Κορεσμένοι HC %κ.β.	Δείκτης Ιξώδους (VI)	Τυπικές Διεργασίες
I	>0.03	και/ή	<90	≥80 έως <120	Διαλύτες
II	≤0.03	και	≥90	≥80 έως <120	Διαλύτες (επιλεκτικά), Υδρογονοκατεργασία
II+	≤0.03	και	≥90	≥110 έως <119	Υδρογονοκατεργασία
III	≤0.03	και	≥90	≥120	Υδρογονοκατεργασία
III+	≤0.03	και	≥90	≥130 έως <150	Υδρογονοκατεργασία
IV	≈0	και	>99	≥140	Πολύ-άλφα-ολεφίνες
V	Όλες οι υπόλοιπες κατηγορίες				

1.7. Παραγωγή Ορυκτελαίων

1.7.1. Ατμοσφαιρική απόσταξη

Η πρώτη κλασμάτωση του πετρελαίου γίνεται κατά την ατμοσφαιρική απόσταξη. Πριν την είσοδό του στην αποστακτική στήλη, η θερμοκρασία του πετρελαίου ανεβαίνει μέχρι το επιθυμητό σημείο (συνήθως λίγο πάνω από τους 350 °C) σχηματίζοντας ένα νέφος ατμών και σταγονιδίων και εισέρχεται λίγο κάτω από το μέσον της. [2]

Από την κορυφή της αποστακτικής στήλης συλλέγονται τα πιο πτητικά συστατικά, δηλαδή τα αέρια (μεθάνιο-1 άτομο άνθρακα έως βουτάνιο-4 άτομα άνθρακα) και η νάφθα (5-10 άτομα άνθρακα). Από τα αέρια το μεθάνιο και το αιθάνιο απομακρύνονται με στήλες και αξιοποιούνται για τις ενεργειακές ανάγκες του ίδιου του διυλιστηρίου ενώ το προπάνιο και το βουτάνιο διαχωρίζονται και διατίθενται στο εμπόριο. Η νάφθα αποτελεί μία από τις πρώτες ύλες της βενζίνης. [2]

Τα πλευρικά συστατικά της ατμοσφαιρικής απόσταξης αποτελούν η κηροζίνη (8-14 άτομα άνθρακα), το ελαφρύ gasoil (12-16 άτομα άνθρακα) και το βαρύ gasoil (14-24 άτομα άνθρακα). Από τον πυθμένα λαμβάνεται τα υπόλειμμα με μόρια που περιέχουν άνω των εικοσιτεσσάρων ατόμων άνθρακα. [2]

1.7.2. Απόσταξη υπό κενό

Για την λήψη λιπαντικών λαδιών από τον πυθμένα της στήλης ατμοσφαιρικής απόσταξης χρησιμοποιείται η απόσταξη υπό κενό. Η πίεση που επικρατεί στην στήλη κυμαίνεται μεταξύ 10-50 mmHg. [2]

Η διεργασία της απόσταξης υπό κενό παράγει ένα αριθμό από διαβαθμισμένα κλάσματα ορυκτελαίων (Lubes Cut) και ένα υπόλειμμα κενού. Τα αποστάγματα (κλάσματα) που λαμβάνονται από την απόσταξη υπό κενό καλούνται gasoils κενού (vacuum gasoils – VGO) κάθε ένα από τα οποία χαρακτηρίζεται από ένα εύρος ιξώδους και σημείου ζέσεως ώστε να διαβαθμίζονται σε:

- Ελαφρύ gasoil κενού (Light Vacuum Gasoil – LVGO)
- Μέσο gasoil κενού (Medium Vacuum Gasoil – MVGO)
- Βαρύ gasoil κενού (Heavy Vacuum Gasoil – HVGO)

Το υπόλειμμα κενού συνήθως περιλαμβάνει αξιοποιήσιμα συστατικά οπότε εξευγενίζεται σε μονάδα απασφάλτωσης. Το προϊόν που παραλαμβάνεται καλείται απασφαλτωμένο έλαιο (Deasphalted Oil – DAO) και χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία για την παραγωγή βασικών λιπαντικών υψηλού ιξώδους (Bright Stock). [2]

Με την απασφάλτωση απομακρύνεται η άσφαλτος με αποτέλεσμα την βελτίωση του χρώματος του προϊόντος καθώς και της περιεκτικότητάς του σε μέταλλα και ασφαλτένια. Η απασφάλτωση γίνεται με εκχύλιση με ελαφρούς παραφινικούς υδρογονάνθρακες (συνήθως ελαφριά νάφθα, προπάνιο, βουτάνιο, πεντάνιο ή εξάνιο) στους οποίους οι βαριές αρωματικές ενώσεις που αποτελούν την άσφαλτο είναι αδιάλυτοι. Η απασφάλτωση με προπάνιο είναι σχετικά χαμηλής απόδοσης, εντούτοις δίνει ικανοποιητικής ποιότητας προϊόντα. Αντιθέτως τα απασφαλτωμένα προϊόντα με τους υπόλοιπους διαλύτες περιέχουν επιμολύνσεις, καθιστώντας τα λιγότερο κατάλληλα ως λιπαντικά. [2]

1.8. Διεργασίες επεξεργασίας των gasoil κενού

Μετά το πέρας της απόσταξης υπό κενό τα κλάσματα που έχουν παραληφθεί δεν δύναται ακόμα να χρησιμοποιηθούν ως βασικά λιπαντικά για αυτό και υφίστανται περαιτέρω επεξεργασία με στόχο:

- Την βελτίωση της οξειδωτικής σταθερότητας μέσω εξάλειψης ολεφινών, μόνο- και πολύ-αρωματικών ενώσεων, ετεροκυκλικών ενώσεων αζώτου καθώς και κάποιων θειούχων ενώσεων
- Την αύξηση του δείκτη ιξώδους
- Την ταπείνωση του σημείου ροής με απομάκρυνση/τροποποίηση των παραφινών μεγάλου μοριακού βάρους (κηροί) [2]

Υφίστανται κατά κύριο λόγο δύο διακριτές τεχνολογίες οι οποίες χρησιμοποιούνται ανάλογα με την ομάδα κατά API όπου θα εμπίπτει το τελικό βασικό λιπαντικό: διεργασίες φυσικοχημικών διαχωρισμών με διαλύτες και διεργασίες χημικής μετατροπής. [2], [12]

Πίνακας 3: Διεργασίες παραγωγής βασικών λιπαντικών. [2], [12]

Φυσικοχημικές Μέθοδοι	Χημική Μετατροπή
Εκχύλιση με Διαλύτες	Μονάδα Υδρογονοπυρόλυσης Λιπαντικών (ΜΥΠΛ)
Αποπαραφίνωση με Διαλύτες	Καταλυτική Αποπαραφίνωση
	Ισομερισμός Παραφινών
	Ήπια Υδρογονοκατεργασία
	Μονάδα Υδρογονοπυρόλυσης Καυσίμων (ΜΥΠΚ)

Τα συνηθισμένα αποτελέσματα των παραπάνω διεργασιών στην χημική σύνθεση και τις φυσικές ιδιότητες των πρώτων υλών των βασικών λιπαντικών συνοψίζονται στον παρακάτω Πίνακα 4:

Πίνακας 4: Αποτελέσματα διεργασιών επεξεργασίας των gasoil κενού στην χημική σύνθεση και τις φυσικές ιδιότητες των λιπαντικών. [12]

	Απασφάλτωση	Εκχύλιση Αρωματικών	Αποπαραφίνωση	Ήπια Υδρογονοκατεργασία
Συστατικά				
Ασφαλτένια	Μείωση	Μείωση	Αύξηση	Μείωση
Ρητίνες	Μείωση	Μείωση	Αύξηση	Μείωση
Αρωματικά	Μείωση	Μείωση	Αύξηση	Εξαρτάται
Ναφθένια	Αύξηση	Αύξηση	Αύξηση	Εξαρτάται
Παραφίνες	Αύξηση	Αύξηση	Μείωση	Εξαρτάται
Περιεκτικότητα σε κηρούς	Αύξηση	Αύξηση	Μείωση	Ίδιο
Άζωτο	Μείωση	Μείωση	Αύξηση	Μείωση
Θείο	Μείωση	Μείωση	Αύξηση	Μείωση

Ιδιότητες				
Ειδικό βάρος	Μείωση	Μείωση	Αύξηση	Μείωση
Σημείο ανάφλεξης	Ίδιο	Ίδιο	Ίδιο	Ίδιο
Ιξώδες	Μείωση	Μείωση	Αύξηση	Ίδιο
Δείκτης Ιξώδους	Αύξηση	Αύξηση	Μείωση	Ίδιο
Σημείο Ροής	Αύξηση	Αύξηση	Μείωση	Αύξηση
Χρώμα	Βελτίωση	Βελτίωση	Εξαρτάται	Βελτίωση
Σταθερότητα	Βελτίωση	Βελτίωση	Ίδιο	Βελτίωση
Απόκριση στα πρόσθετα	Βελτίωση	Βελτίωση	Ίδιο	Βελτίωση

1.8.1. Διεργασίες φυσικοχημικών διαχωρισμών με διαλύτες (Solvent Refining)

Οι ανεπιθύμητες ενώσεις και η κηροί των VGO απομακρύνονται μέσω διεργασιών εκχύλισης με κατάλληλους εκλεκτικούς διαλύτες. Συνήθως πλέον ακολουθούνται από διεργασία ήπιας υδρογονοκατεργασίας. Τα εκχυλίσματα αντιπροσωπεύουν τις απώλειες στην τελική απόδοση του εξευγενισμένου ορυκτελαίου. Η δομή των ενώσεων της τροφοδοσίας παραμένει αμετάβλητη επομένως οι ιδιότητες των ορυκτελαίων καθορίζονται από τις εναπομένειντες ενώσεις που υπήρχαν στο αργό πετρέλαιο. Η τεχνολογία του εξευγενισμού με διαλύτες καλείται και συμβατική και παράγει αποκλειστικά βασικά λιπαντικά της Ομάδας I. [12]

1.8.1.1. Εκχύλιση με διαλύτη (Solvent Extraction)

Το gasoil κενού και το απασφαλωμένο υπόλειμμα κενού (DAO) επεξεργάζονται σε μονάδα εκχύλισης με στόχο την απομάκρυνση των αρωματικών υδρογονανθράκων και την αναβάθμιση του δείκτη ιξώδους. Γενικά, οι προτιμώμενες ενώσεις για την παραγωγή βασικών λιπαντικών είναι οι ισοπαραφίνες υψηλού δείκτη ιξώδους (VI). Ωστόσο, τα αρωματικά έχουν χαμηλό VI, κακή οξειδωτική σταθερότητα και σκούρο χρώμα. Έτσι, πολλά αρωματικά αφαιρούνται με εκχύλιση με διαλύτη (ή μετατρέπονται σε ναφθένια και ισοπαραφίνες χρησιμοποιώντας διαδικασία υδρογόνωσης). Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως η Ν-μεθυλο-πυρρολιδόνη (NMP), η φαινόλη και η φουρφοουράλη. [12]

Ο διαλύτης διαλύει τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες και δεν διαλύει το επιθυμητό προϊόν, δίνοντας σύστημα δύο φάσεων. Η μία φάση αποτελεί το εξευγενισμένο λάδι (raffinate) το οποίο περιέχει λίγο διαλύτη και η άλλη το εκχύλισμα (extract) που περιέχει κυρίως τον διαλύτη και τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Το εξευγενισμένο ορυκτέλαιο που παραλαμβάνεται τελικά (waxy raffinate) έχει μικρότερο ιξώδες από την τροφοδοσία λόγω της απομάκρυνσης των πολύ-αρωματικών ενώσεων. [12]

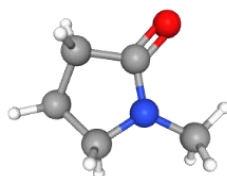
Οι κύριοι παράμετροι που επηρεάζουν την διαδικασία εκχύλισης με διαλύτη είναι η φύση του διαλύτη, η αναλογία διαλύτη προς τροφοδοσία και η θερμοκρασία εκχύλισης. Οι αξιολογήσεις αυτών των παραμέτρων είναι οι στόχοι για την μεγιστοποίηση της απόδοσης της παραγωγής του εξευγενισμένου προϊόντος και για την βελτίωση της ποιότητας των αρωματικών εκχυλισμάτων ώστε να ταιριάζουν με τις εμπορικές προδιαγραφές για διαφορετικές χρήσεις. [12]

Αύξηση της αναλογίας διαλύτη προς τροφοδοσία οδηγεί σε μείωση της απόδοσης σε εξευγενισμένο λάδι (ποσότητα διαλύτη παραμένει στο προϊόν) συνοδευόμενη από αύξηση

στην απόδοση αρωματικού εκχυλίσματος (αυξημένη περιεκτικότητα του προϊόντος σε παραφινικά συστατικά). Ένας συμβιβασμός μεταξύ της απόδοσης και της ποιότητας μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας κατάλληλη αναλογία διαλύτη/τροφοδοσία. Η θερμοκρασία του διαλύματος έχει σχετικό ρόλο στην διαδικασία εκχύλισης και υπάρχει μια βέλτιστη θερμοκρασία στην οποία η επιλεκτικότητα και η ισχύς του διαλύτη είναι σε ισορροπία για την παραγωγή βασικών λιπαντικών. [15]

1.8.1.1.1. N-μεθυλο-πυρρολιδόνη (NMP)

Η NMP έχει χημικό τύπο C_4H_9NO και είναι διαυγής, άχρωμο υγρό με υψηλό σημείο βρασμού (202 °C) και ιξώδες. Η NMP είναι ένας καλός πολικός διαλύτης για ένα ευρύ φάσμα οργανικών και ανόργανων ενώσεων, είναι αναμίξιμη με το νερό σε όλες τις θερμοκρασίες, έχει υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα και δεν είναι τοξική. [16]



Εικόνα 4: 3D δομή της NMP. [17]

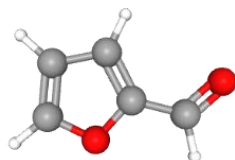
Παρόλο που η Texaco έλαβε τα πρώτα διπλώματα ευρεσιτεχνίας για την χρήση NMP για τον εξευγενισμό λιπαντικών με εκχύλιση με διαλύτες, η πρώτη εμπορική μονάδα εγκαταστάθηκε από την Exxon. Οι συσκευές εκχύλισης που χρησιμοποιούνται είναι πακτωμένοι πύργοι και περιστρεφόμενοι δίσκοι (RDCs). [12]

Εκτός από την ποιότητα της πρώτης ύλης, οι κύριες μεταβλητές της διαδικασίας εκχύλισης με χρήση NMP είναι η θερμοκρασία, η δοσολογία και η καθαρότητα του διαλύτη και η ποσότητα νερού που εγχέεται στην τροφοδοσία ή στην συσκευή εκχύλισης. Ψύξη ή/και έγχυση νερού στο μίγμα εκχύλισης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βασικών λιπαντικών μέσου VI και για τον έλεγχο του αρωματικού περιεχομένου του εκχυλίσματος. [12]

Η NMP έχει καλύτερη ισχύ διαλύτη και από την φουρφουράλη και από την φαινόλη και επιλεκτικότητα που ισοδυναμεί με αυτή της φουρφουράλης, ενώ είναι καλύτερη από εκείνη της φαινόλης στις περισσότερες πρώτες ύλες. Το κόστος επένδυσης, λειτουργίας και ενέργειας είναι χαμηλότερο για την χρήση NMP (αν και η NMP κοστίζει περισσότερο) σε σύγκριση με τη χρήση φουρφουράλης ή φαινόλης επειδή η υψηλότερη ισχύς διαλύτη (χαμηλότερη δοσολογία) NMP έχει ως αποτέλεσμα την ανάγκη μικρότερων μονάδων και λιγότερη κατανάλωση ενέργειας για μια δεδομένη μονάδα παραγωγής λιπαντικών. Επίσης, το υψηλότερο σημείο βρασμού της NMP αποδίδει καλύτερη προσρόφηση θερμότητας ωστόσο μειονεκτεί στο ότι απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες ανάκτησής της. [12]

1.8.1.1.2. Φουρφουράλη

Η φουρφουράλη ($C_5H_4O_2$), που ονομάζεται επίσης και 2-φουραλδεΐδη, είναι ένα άχρωμο υγρό με σημείο βρασμού $161.7\text{ }^\circ\text{C}$. [18]



Εικόνα 5: 3D δομή της φουρφουράλης. [19]

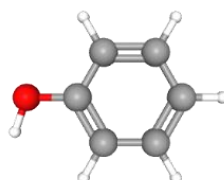
Η διαδικασία εκχύλισης με φουρφουράλη χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά εμπορικά στο εργοστάσιο Texaco στο Lawrenceville το 1934. Οι συσκευές εκχύλισης που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι πακτωμένοι πύργοι, περιστρεφόμενοι δίσκοι (RDCs) και φυγόκεντροι. [12]

Η πρώτη ύλη έρχεται σε επαφή με τον διαλύτη που βρίσκεται σε αντίστροφη ροή στην συσκευή εκχύλισης ο οποίος επιλεκτικά εκχυλίζει μερικά από τα αρωματικά και τις ενώσεις οξυγόνου, αζώτου και θείου. Η αναλογία διαλύτη προς τροφοδοσία εξαρτάται από την ποιότητα της πρώτης ύλης, την θερμοκρασία εκχύλισης και την επιθυμητή ποιότητα του βασικού λιπαντικού. [12]

Το εκχυλισμένο προϊόν και το εκχύλισμα εξαγονται από το πάνω και το κάτω μέρος της συσκευής εκχύλισης, αντίστοιχα, και ο διαλύτης απομακρύνεται με εξάτμιση πολλαπλών σταδίων. Ο διαλύτης ανακυκλώνεται κατά τη διαδικασία. Η περιεκτικότητα του εκχυλίσματος σε αρωματικά μπορεί να αυξηθεί και να ελεγχθεί με ψύξη. Το προκύπτον έλαιο μπορεί να ανακυκλωθεί στην τροφοδοσία ή να εκχυλιστεί περαιτέρω για να αυξηθεί η απόδοσή του. [12]

1.8.1.1.3. Φαινόλη

Η φαινόλη (C_6H_5OH) είναι ένα άχρωμο στερεό όταν είναι καθαρή, ενώ το εμπορικό προϊόν είναι υγρό με σημείο βρασμού $181.7\text{ }^\circ\text{C}$. Η φαινόλη είναι ένας πολύ τοξικός διαλύτης. [20]



Εικόνα 6: 3D δομή της φαινόλης. [20]

Η διαδικασία εξευγενισμού με φαινόλη χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στην παραγωγή βασικών λιπαντικών από την Imperial Oil του Καναδά το 1930 και αργότερα απέκτησε την άδεια η Kellogg. Η επιλεκτικότητα της φαινόλης είναι καλή αλλά χαμηλότερη από εκείνη της φουρφουράλης ή της NMP. [12]

Καμία νέα μονάδα φαινόλης δεν έχει τεθεί σε λειτουργία για αρκετά χρόνια και ορισμένα διυλιστήρια έχουν μετατρέψει τις μονάδες φαινόλης σε μονάδες χρήσης NMP ή τις αντικαθιστούν με μονάδες φουρφουράλης ή NMP. [12]

1.8.1.1.4. Σύγκριση διαλυτών εκχύλισης

Στο σύντομο χρονικό διάστημα μιας δεκαετίας, η NMP αντικατέστησε την φουρφουράλη και την φαινόλη ως βασικός διαλύτης εκχύλισης. Οι λόγοι που η NMP αντικατέστησε ολοκληρωτικά ειδικά την φαινόλη με τόσο γρήγορο ρυθμό σχετίζονται με 1) την περιβαλλοντική ευαισθητοποίηση και την επιθυμία των διυλιστηρίων να εξαλείψουν την χρήση της πολύ τοξικής φαινόλης και 2) την ευκολία με την οποία μια μονάδα φαινόλης μπορεί να μετατραπεί σε μονάδα NMP. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες για αυτούς τους τρεις διαλύτες παρουσιάζονται στον Πίνακα 5, ενώ στον Πίνακα 6 γίνεται σύγκριση αυτών των ουσιών. [12]

Πίνακας 5: Φυσικές και χημικές ιδιότητες των τριών διαλυτών εκχύλισης. [12]

Ιδιότητα	Φουρφουράλη	NMP	Φαινόλη
Πυκνότητα (g/cm ³)	1.15	1.03	1.07
Σημείο βρασμού (°C)	162	202	182
Σημείο τήξης (°C)	-38	-24	41
Ιξώδες (cP 140 °C)	0.95	1.02	2.58
Θερμότητα εξάτμισης (BTU/λίβρα @760 mm Hg)	194	212	206

Πίνακας 6: Σύγκριση των τριών διαλυτών εκχύλισης ως προς διάφορες παραμέτρους. [12]

Παράμετρος	Φουρφουράλη	NMP	Φαινόλη
Εκλεκτικότητα	Άριστη	Πολύ καλή	Καλή
Ισχύς διαλύτη	Καλή	Άριστη	Πολύ καλή
Σταθερότητα	Καλή	Άριστη	Πολύ καλή
Γαλακτωματοποίηση	Χαμηλή	Μέτρια	Υψηλή
Τοξικότητα	Μέτρια	Χαμηλή	Υψηλή
Δοσολογία διαλύτη	Υψιστη	Κατώτατη	Ενδιάμεση
Θερμοκρασία εκχύλισης	Υψιστη	Κατώτατη	Ενδιάμεση
Απόδοση εκχυλισμένου ελαίου	Υψηλή	Υψηλή	Χαμηλή
Χρώμα προϊόντος	Καλό	Άριστο	Καλό
Διαβρωτικότητα	Μέτρια	Μέτρια	Μέτρια
Σχετικό κόστος διαλύτη	1	2.3	0.6
Κόστος επένδυσης	Μέτριο	Χαμηλό	Υψηλό
Κόστος συντήρησης	Μέτριο	Χαμηλό	Υψηλό
Κόστος ενέργειας	Υψηλό	Χαμηλό	Μέτριο

1.8.1.2. Αποπαραφίνωση με διαλύτες (Solvent Dewaxing)

Το παραγόμενο ορυκτέλαιο της μονάδας εκχύλισης με διαλύτες (waxy raffinate) είναι απαραίτητο να απαλλαγεί από τις βαριές παραφίνες (κηρούς) ώστε να μειωθεί το σημείο ροής (pour point) και να βελτιωθούν γενικά οι ιδιότητες ψυχρής ροής του λιπαντικού. Τα αποτελέσματα κατά την αποπαραφίνωση με διαλύτες είναι 1) μείωση της περιεκτικότητας σε κηρούς, 2) αύξηση της περιεκτικότητας σε αρωματικά, 3) ελάττωση του σημείου ροής, 4) αύξηση της περιεκτικότητας σε άζωτο και σε θείο, 5) μείωση του δείκτη ιξώδους και 6) αύξηση του ιξώδους. [12]

Οι κύριες διαδικασίες που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι οι διαδικασίες αποπαραφίνωσης με χρήση κετόνης. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες διεργασίες κετόνης είναι η διαδικασία αποπαραφίνωσης Texaco και η διαδικασία Exxon Dilchill. Και οι δύο διαδικασίες συνίστανται στην αραίωση της κηρώδους πρώτης ύλης με διαλύτη ενώ αυτή ψύχεται με ελεγχόμενο ρυθμό για την παραγωγή ενός πολτού. Η αποπαραφίνωση Texaco (που ονομάζεται επίσης και διαδικασία MEK) χρησιμοποιεί ένα μίγμα μέθυλο-αιθυλοκετόνης (MEK) και τολουολίου ως διαλύτη, ενώ μερικές φορές χρησιμοποιεί μίγματα άλλων κετονών και αρωματικών διαλυτών. Η MEK ευνοεί την κρυστάλλωση των κηρών ενώ το τολουόλιο ευνοεί τη διάλυση των συστατικών του λαδιού. Με την αποπαραφίνωση απομακρύνεται γύρω στο 20 με 25% της τροφοδοσίας. [21]

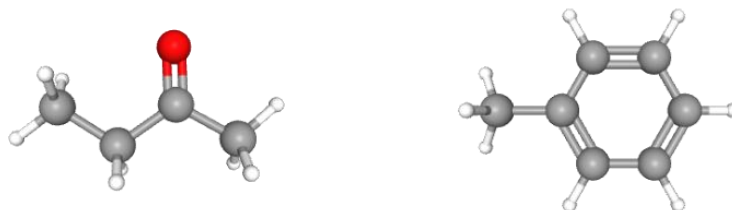
Άλλοι διαλύτες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις μονάδες αποπαραφίνωσης είναι το προπάνιο και μίγμα διχλωροαιθανο-μεθυλενο χλωριδίων (Di/Me). Σε κάθε περίπτωση η χρήση μίγματος διαλυτών προσφέρει καλύτερο έλεγχο της διαλυτότητας των ορυκτελαίων και της κρυστάλλωσης των παραφινών σε σχέση με τη χρήση ενός μόνο διαλύτη. [2]

Η αποπαραφίνωση με διαλύτη αποτελείται από τα ακόλουθα βήματα: κρυστάλλωση, διήθηση και ανάκτηση διαλύτη. Η τροφοδοσία αναμιγνύεται με τον διαλύτη και το μίγμα θερμαίνεται ώστε να επέλθει πλήρης διάλυση των παραφινών. Στην συνέχεια το μίγμα ψύχεται στους -20 °C, στερεοποιώντας τα συστατικά του κηρού, επομένως διαχωρίζεται η παραφίνη. Η διήθηση του διαλύματος γίνεται σε περιστροφικό φίλτρο υπό κενό. Το διήθημα (λάδι + διαλύτης) θερμαίνεται και οδηγείται σε αποστακτική στήλη, όπου απομακρύνεται ο διαλύτης και ανακυκλώνεται. Η παραφίνη παραμένει στην επιφάνεια του φίλτρου όπου εκπλένεται με ψυχρό διαλύτη και απομακρύνεται με απόξεση. Ο διαλύτης ανακτάται από την παραφίνη με απόσταξη (εξάτμιση). Η παραφίνη υφίσταται περαιτέρω εξευγενισμό και είτε διατίθεται για ειδικές χρήσεις (βερνίκια, κεριά) είτε μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως τροφοδοσία στις μονάδες ισομερείωσης παραφινών. [2]

1.8.1.2.1. Μέθοδος αποπαραφίνωσης Texaco (MEK/Τολουόλιο)

Αυτή η διαδικασία αποκαλείται μέθοδος αποπαραφίνωσης με MEK (ή κετόνη γενικά) και είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος στην βιομηχανία. Σήμερα υφίστανται πάνω από 120 μονάδες Texaco σε λειτουργία σε πάνω από 20 διαφορετικές χώρες. Η επίδραση της σύνθεσης του διαλύτη, της θερμοκρασίας ανάμιξης, του χρόνου παραμονής και της αναλογίας διαλύτη είναι οι βασικοί παράμετροι που παίζουν ρόλο κατά τη διαδικασία αποπαραφίνωσης με διαλύτες. [12]

Η μέθυλο-αιθυλοκετόνη (ΜΕΚ) έχει χημικό τύπο C_4H_8O και είναι ένα άχρωμο, αρκετά πτητικό υγρό με σημείο βρασμού $79.64\text{ }^{\circ}C$. Το τολουόλιο (C_7H_8) είναι ένα διαυγές άχρωμο υγρό με σημείο βρασμού $110.6\text{ }^{\circ}C$. [22], [23]



Εικόνα 7: 3D δομή της ΜΕΚ (αριστερά) και του τολουολίου (δεξιά). [22], [23]

Το καθαρό τολουόλιο είναι ένας εξαιρετικός διαλύτης αλλά εάν χρησιμοποιηθεί μόνος του, θα σχηματιστεί ένα στενό κρυσταλλικό πλέγμα κηρών που θα εμποδίζει τη διήθηση. Αντίθετα, η ΜΕΚ δείχνει επιλεκτικότητα σε παραφινικές ενώσεις με αποτέλεσμα να βοηθάει αρκετά στην δημιουργία του κεριού. Μελέτες έχουν δείξει ότι ο βέλτιστος διαχωρισμός κεριού από το λάδι συμβαίνει με χρήση διαλύτη ΜΕΚ/τολουολίου με την περιεκτικότητα σε ΜΕΚ να κυμαίνεται από 40 - 75 % κατ' όγκο. Επίσης, με την αύξηση της ΜΕΚ στο μίγμα, ο χρόνος διήθησης αυξάνεται και παράλληλα μειώνεται η απόδοση σε αποπαραφινωμένο λάδι. [12]

Αρχικά η πρώτη ύλη θερμαίνεται και αραιώνεται με διαλύτη. Έπειτα ψύχεται με ελεγχόμενο ρυθμό σε εναλλάκτες θερμότητας για την σταθεροποίηση των συστατικών του κεριού (κρυσταλλοποίηση). Η αναλογία διαλύτη προς τροφοδοσία είναι 2/1 έως 4/1. Ο πολτός που απομακρύνεται από τους εναλλάκτες σε θερμοκρασία $-20\text{ }^{\circ}C$ διηθείται χρησιμοποιώντας περιστροφικά φίλτρα κενού (συνήθως δύο στη σειρά) και το κεριό που δημιουργείται εκπλένεται με ένα σπρέι ψυχρού διαλύτη πριν απομακρυνθεί με την βοήθεια ρεύματος αδρανούς αερίου. Έτσι, το κεριό απομακρύνεται αφήνοντας το διάλυμα αποπαραφινωμένου ελαίου και διαλύτη. [12]

Το πλούσιο σε λάδι διήθημα από το πρώτο φίλτρο χρησιμοποιείται για να προψύξει την τροφοδοσία στους εναλλάκτες θερμότητας. Το κεριό από το πρώτο φίλτρο αραιώνεται με το διήθημα από το δεύτερο φίλτρο και το επαναπολτοποιημένο μίγμα διηθείται στο φίλτρο δεύτερου σταδίου. Ο διαλύτης αφαιρείται και ανακτάται από το κεριό και το διήθημα με απόσταξη flash με σκοπό την ανακύκλωσή του. [12]

Στην αποπαραφίνωση με διαλύτη, το μεγαλύτερο μέρος της κατανάλωσης ενέργειας πηγαίνει στην άντληση και αναγέννηση του διαλύτη. Ως εκ τούτου, η τρέχουσα τάση είναι η χρήση χαμηλότερων λόγων διαλύτη προς λάδι. Από την άλλη πλευρά, μια αύξηση στην αναλογία διαλύτη προς λάδι θα ενισχύσει το ρυθμό διήθησης επειδή ο διαλύτης προκαλεί την ανάπτυξη των κρυστάλλων και μειώνει το ιξώδες του μίγματος (λάδι + διαλύτης). Αυξάνει επίσης την απόδοση σε αποπαραφινωμένο λάδι και μειώνει την περιεκτικότητα λαδιού στους κηρούς. Απαιτείται λοιπόν η εύρεση μιας ισορροπίας μεταξύ μείωσης κατανάλωσης ενέργειας ανάκτησης και αύξησης της απόδοσης σε τελικό εξευγενισμένο προϊόν. [12]

Ο ρυθμός ψύξης έχει επίσης ισχυρή επίδραση στον σχηματισμό κρυστάλλων. Όταν υπάρχει υψηλός ρυθμός ψύξης ενισχύεται ο σχηματισμός μικρών κρυστάλλων, αλλά είναι τύπου

«βελόνας» με αποτέλεσμα να φράζουν το φίλτρο διήθησης. Η θερμοκρασία ψύξης είναι συνήθως της τάξης των $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω. [25]

1.8.1.2.2. Μέθοδος αποπαραφίνωσης DILCHILL

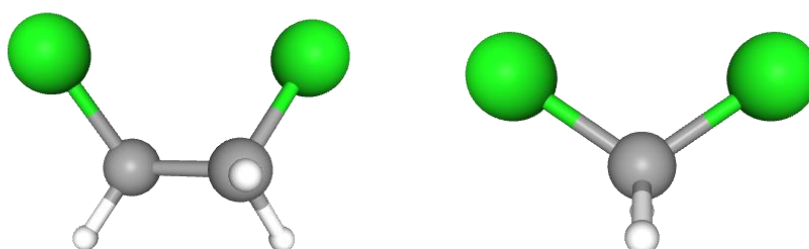
Η διεργασία DILCHILL (DILution CHILLing) συνιστά μια σημαντική αναβάθμιση της κλασσικής διεργασίας αποπαραφίνωσης με διαλύτη κετόνη, η οποία βελτιώνει το στάδιο κρυστάλλωσης δημιουργώντας μεγάλους, πυκνούς και σφαιρικούς κρυστάλλους οι οποίοι φιλτράρονται γρηγορότερα και μειώνουν την περιεκτικότητα της απομακρυνόμενης παραφίνης σε ορυκτέλαιο. Η διεργασία αυτή μπορεί να εφαρμοστεί σε όλες τις διαβαθμίσεις ιξώδους της τροφοδοσίας. [2]

Η τροφοδοσία εισέρχεται από το άνω μέρος του πύργου μέσα στον οποίο επικρατεί τυρβώδης ροή λόγω ισχυρής ανάδευσης. Η κρυστάλλωση επιτυγχάνεται μέσω διαδοχικών ψεκασμών της τροφοδοσίας με ψυχρό διαλύτη. Η μέθοδος DILCHILL συνδυάζεται με μονάδα διαχωρισμού του λαδιού από την παραφίνη που απομακρύνεται, προς παραγωγή σκληρού κηρού. Ο μαλακός κηρός από τον οποίο θα προέλθουν τα λεγόμενα «foot oils» (υπολειμματικά έλαια) είναι στα εξωτερικά στρώματα του κρυστάλλου της παραφίνης και διαλύεται αμέσως μόλις έρθει σε επαφή με το θερμό διαλύτη, ενώ αντίθετα ο υπόλοιπος κρύσταλλος μένει στο φίλτρο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας σε σχέση με την κλασσική μέθοδο αποπαραφίνωσης κατά την οποία όλη η ποσότητα της παραφίνης θα πρέπει να επαναδιαλυθεί. [2]

1.8.1.2.3. Di/Me

Η διαδικασία αποπαραφίνωσης Di/Me χρησιμοποιεί ένα μίγμα διχλωροαιθανίου (Di) και διχλωριούχου μεθυλενίου (Me), που αναπτύχθηκε από την Edeleanu Gellschaft mbH και χρησιμοποιείται από μερικά διυλιστήρια στην Ευρώπη. [12]

Το διχλωροαιθάνιο με χημικό τύπο $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ είναι ένας διαυγής, άχρωμος, λιπαρός, συνθετικός, εύφλεκτος υγρός χλωριωμένος υδρογονάνθρακας με σημείο βρασμού $84\text{ }^{\circ}\text{C}$. Το διχλωριούχο μεθυλένιο (CH_2Cl_2) είναι ένα άχρωμο υγρό με σημείο βρασμού $39.75\text{ }^{\circ}\text{C}$. [25], [26]



Εικόνα 8: 3D δομή του Di (αριστερά) και του Me (δεξιά). [25], [26]

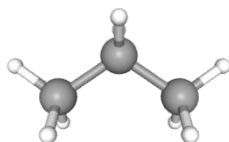
Η θερμή κηρώδης τροφοδοσία διαλύεται στον διαλύτη Di/Me και ψύχεται στην θερμοκρασία κρυστάλλωσης των κηρών με νερό σε εναλλάκτες θερμότητας όπου εκεί επιτυγχάνεται περίπου το 60% της ψύξης. Το υπόλοιπο 40% υλοποιείται σε ψυκτικές διπλής επιφάνειας χρησιμοποιώντας αμμωνία ή προπάνιο. Ο πολτός από κηρούς διηθείται σε περιστροφικά

φίλτρα κενού. Το κερι που προκύπτει εκπλένεται με κρύο διαλύτη. Το πλούσιο σε λάδι διήθημα από το πρώτο φίλτρο χρησιμοποιείται για να προψύξει την τροφοδοσία στους εναλλάκτες θερμότητας. Το κερι από το πρώτο φίλτρο αραιώνεται με το διήθημα από το δεύτερο φίλτρο και το επαναπολοτοποιημένο μίγμα διηθείται στο φίλτρο δεύτερου σταδίου. Ο διαλύτης ανακτάται με εξάτμιση πολλών σταδίων και ανακυκλώνεται στην διαδικασία. [12]

1.8.1.2.4. Προπάνιο

Η διαδικασία αποπαραφίνωσης με προπάνιο αναπτύχθηκε και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1932 από τη Standard Oil Company της Ιντιάνα και βελτιώθηκε περαιτέρω από τον συνδυασμό με την πατέντα της JUIK. [12]

Το προπάνιο με χημικό τύπο C_3H_8 είναι ένα άχρωμο αέριο ωστόσο διατίθεται ως υγροποιημένο αέριο υπό πίεση. Έχει σημείο βρασμού $-42.09\text{ }^{\circ}C$ επομένως η επαφή με το υγρό μπορεί να προκαλέσει κρυσπαγήματα. [27]



Εικόνα 9: 3D δομή του προπανίου. [27]

Η πρώτη ύλη αραιώνεται με προπάνιο (αναλογία προπανίου/τροφοδοσία = 2/1 έως 4/1) και θερμαίνεται σε θερμοκρασία στην οποία όλο το κερι διαλύεται. Το μίγμα προπανίου και πρώτης ύλης ψύχεται έπειτα με νερό σε εναλλάκτες θερμότητας στην θερμοκρασία διήθησης με παράλληλη απευθείας εξάτμιση του προπανίου από το μίγμα. Επιπλέον ψυχρό προπάνιο προστίθεται για να αντικατασταθεί ο διαλύτης που εξατμίζεται κατά την ψύξη και για τον έλεγχο του ιξώδους του πολτού που φιλτράρεται σε περιστροφικά φίλτρα κενού υπό πίεση. Η ανάκτηση του διαλύτη για ανακύκλωση στην διεργασία πραγματοποιείται συνήθως με εξάτμιση. [12]

1.8.1.2.5. Ουρία

Οι διεργασίες αποπαραφίνωσης με ουρία συνήθως δεν θεωρούνται ως διαδικασίες αποπαραφίνωσης με διαλύτη. Ωστόσο, στην διαδικασία χρησιμοποιούνται σημαντικές ποσότητες διαλύτη. Ο σχηματισμός κρυσταλλικών συμπλόκων μεταξύ ουρίας και ευθείας αλυσίδας υδρογονανθράκων ανακαλύφθηκε από τον Bergen το 1940 και έχει χρησιμοποιηθεί ως βάση για τις διαδικασίες αποπαραφίνωσης ελαίων και για την παραγωγή κανονικών παραφινών. Αν και η ουρία μπορεί να χρησιμοποιηθεί από μόνη της για την απομάκρυνση των κανονικών παραφινών, συνήθως χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με έναν διαλύτη ενεργοποίησης (αλκοόλη, κετόνη ή χλωριωμένο υδρογονάνθρακα). [12]

Οι διαδικασίες αποπαραφίνωσης με ουρία είναι κατάλληλες για τον διαχωρισμό κανονικών παραφινών από άλλους τύπους υδρογονανθράκων. Ωστόσο, η ουρία δεν έχει μεγάλη επιλεκτικότητα στην αφαίρεση διακλαδισμένων υδρογονανθράκων μακράς αλυσίδας. [12]

1.8.1.2.6. Σύγκριση διαλυτών αποπαραφίνωσης

Όσον αφορά τις διαδικασίες αποπαραφίνωσης με την χρήση κετονών, τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από τις κετόνες χαμηλότερου μοριακού βάρους είναι οι υψηλοί ρυθμοί διήθησης, η χαμηλή διαλυτότητα του κεριού και η χαμηλή του περιεκτικότητα σε λάδι, η ελάχιστη απώλεια σε διαλύτη καθώς και η εύκολη ανάκτησή του. Ωστόσο έχουν υψηλότερες τάσεις ατμών και είναι κάπως διαλυτές στο νερό. [28]

Η αποπαραφίνωση με την διαδικασία Di/Me περιορίζεται μόνο στην παραγωγή ορυκτελαίων χαμηλού σημείου ροής με εκλεκτική κρυστάλλωση μαλακών και σκληρών κηρών. Τέλος, η μέθοδος αποπαραφίνωσης με ουρία αν και χρησιμοποιήθηκε ευρέως την περίοδο 1950-1960, έκτοτε εγκαταλείφθηκε καθώς η τεχνολογία είναι αποδοτική μόνο σε ελαφριές τροφοδοσίες των οποίων οι κηροί αποτελούνται κυρίως από γραμμικές παραφίνες. [28]

Η διαδικασία αποπαραφίνωσης με χρήση προπανίου είναι ιδιαίτερη επειδή μέρος του διαλύτη μπορεί να εξατμιστεί χωρίς αυτό να επηρεάζει αρνητικά την διαδικασία και ολόκληρο το υλικό ψύχεται μέσω του ψυκτικού αποτελέσματος που αποφέρει η εξάτμιση. Αυτό επίσης εξαλείφει την απώλεια θερμότητας μέσω των τοιχωμάτων των εναλλακτών θερμότητας και των σωληνώσεων. Τα πλεονεκτήματα της διαδικασίας είναι: 1) αυτό-ψύξη του συστήματος, 2) υψηλοί ρυθμοί ψύξης, 3) ικανότητα χειρισμού όλων των ειδών κηρών της πρώτης ύλης, 4) υψηλοί ρυθμοί διήθησης ακόμη και για λάδια με υψηλό δείκτη ιξώδους και 5) είναι ένας φθηνός διαλύτης που μπορεί να ανακτηθεί εύκολα στο διυλιστήριο. [28]

1.8.2. Διεργασίες χημικής μετατροπής – Καταλυτική υδρογονοκατεργασία (Catalytic Hydroprocessing)

Τα συστατικά που έχουν χημική δομή ακατάλληλη για λιπαντικά μετατρέπονται είτε εν μέρει είτε ολοκληρωτικά σε αποδεκτές ενώσεις. Οι διεργασίες πραγματοποιούνται με χρήση καταλυτικών συστημάτων παρουσία υδρογόνου. Στην τεχνολογία αυτή η τροφοδοσία (VGO) επεξεργάζεται κυρίως σε μονάδες υδρογονοπυρόλυσης λιπαντικών (LHC) ή καυσίμων (FHC) και μονάδες ισομερισμού παραφινών, όπου τα μόρια αναδομούνται, οι αρωματικές ενώσεις καθίστανται κορεσμένες και δημιουργούνται ισοπαραφίνες χαμηλού σημείου τήξης. Συνήθως το 98-99.9% των ανεπιθύμητων συστατικών μετατρέπεται σε υψηλής ποιότητας βασικά λιπαντικά με αποτέλεσμα την επίτευξη καλύτερων αποδόσεων. Οι διεργασίες της χημικής μετατροπής μπορούν να διαχωριστούν αφενός μεν σε τεχνολογίες ολικής υδρογονοκατεργασίας (All-Hydroprocessing) και αφετέρου δε σε τεχνολογίες υβριδικής επεξεργασίας (Hybrid Processing) όταν γίνεται συνδυασμός τους με παραδοσιακές διεργασίες εκχύλισης. Χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βασικών λιπαντικών των ομάδων II/II+ και III/III+. [2]

1.8.2.1. Υδρογονοπυρόλυση λιπαντικών – Μονάδα Υδρογονοπυρόλυσης Λιπαντικών (ΜΥΠΛ)

Στο πρώτο στάδιο της επεξεργασίας στην ΜΥΠΛ πραγματοποιείται κορεσμός των αρωματικών ενώσεων με υδρογόνωση των τελευταίων προς κυκλοπαραφίνες. Οι συνθήκες στην ΜΥΠΛ είναι τέτοιες ώστε να μειώνονται αισθητά όχι μόνο τα επίπεδα των πολυαρωματικών αλλά και των μονο- και δι- αρωματικών ενώσεων. Ταυτόχρονα λαμβάνει χώρα σχάση δεσμών C-C, σχηματισμός ελαφρύτερων υδρογονανθράκων και αναδιάταξη των μορίων της τροφοδοσίας που συντελούν στην βελτίωση του δείκτη ιξώδους και συνολικά των

ρεολογικών ιδιοτήτων των βασικών λιπαντικών. Παράλληλα, σε αυτό το στάδιο ελαχιστοποιείται η περιεκτικότητα σε θειούχες και αζωτούχες ενώσεις μέσω αντιδράσεων υδρογόνωσης. [2]

Επομένως, συνοπτικά, ο σκοπός της ΜΥΠΛ είναι να επεξεργαστεί τα gasoil κενού και το DAO ώστε να προσδώσει τα εξής χαρακτηριστικά:

- Υψηλό δείκτη ιξώδους
- Χαμηλή περιεκτικότητα σε αρωματικά
- Ελαχιστοποίηση των περιεχόμενων ενώσεων θείου και αζώτου

Η τροφοδοσία αναμιγνύεται με υδρογόνο υψηλής πίεσης και εισέρχεται από την κορυφή ενός αντιδραστήρα ρευστοστερέας κλίνης. Οι συνθήκες λειτουργίας είναι αρκετά έντονες καθώς η θερμοκρασία της αντίδρασης κυμαίνεται μεταξύ 350-420 °C, ενώ η πίεση του αντιδραστήρα είναι 100-180 bar. Επειδή οι αντιδράσεις υδρογονοπυρόλυσης είναι ιδιαίτερα εξώθερμες, σε συγκεκριμένα σημεία της κλίνης ψεκάζεται υδρογόνο χαμηλής θερμοκρασίας ώστε να περιορίζεται η αύξηση της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι μέταλλα των ομάδων VI/VIII του περιοδικού πίνακα όπως το μολυβδαίνιο (Mo), το βολφράμιο (W), το νικέλιο (Ni) και το κοβάλτιο (Co). Αυτά βρίσκονται σε μορφή σουλφιδίων σε όξινους φορείς αλούμινας ή πυριτίου-αλούμινας. [2]

Στην συνέχεια, η εκροή του αντιδραστήρα οδηγείται σε διαχωριστή υψηλής πίεσης όπου ανακτάται το υδρογόνο. Μετά την απομάκρυνση των ελαφρών αερίων (C₁-C₅), του υδρόθειου (H₂S) και της αμμωνίας (NH₃) στον διαχωριστή χαμηλής πίεσης, ακολουθεί στήλη ατμοσφαιρικής απόσταξης όπου κλασματώνονται τα ελαφρύτερα αποστάγματα της νάφθας, της κηροζίνης και των gasoils που προέκυψαν από τις αντιδράσεις πυρόλυσης. Το πλούσιο σε βαριές παραφίνες προϊόν πυθμένα οδηγείται σε μονάδα απόσταξης υπό κενό από όπου λαμβάνονται τα κλάσματα που προορίζονται για βασικά λιπαντικά. Αυτά οδηγούνται στις περαιτέρω διεργασίες εξευγενισμού. [2]

Πίνακας 7: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της υδρογονοπυρόλυσης λιπαντικών εν συγκρίσει με τις συμβατικές μεθόδους εκχύλισης με διαλύτες. [12]

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
↑ VI	↑ κόστη επένδυσης για VI>95
↑ απόδοση	↑ λειτουργικά κόστη για VI>95
↑ παραπροϊόντα υψηλής αξίας	
Αποφυγή ήπιας υδρογονοκατεργασίας στο τέλος	

1.8.2.2. Καταλυτική Αποπαραφίνωση

Η τεχνολογία εφαρμόστηκε αρχικά από την BP αλλά πιο χαρακτηριστική είναι η διεργασία MLDW (Mobil Lube Oil Dewaxing) που ανέπτυξε η Mobil. Η διεργασία BP μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση παραφινών από ναφθενικές πρώτες ύλες και η διαδικασία Mobil για την επεξεργασία όλων των τύπων ορυκτελαίων. [2]

Η καταλυτική αποπαραφίνωση ταπεινώνει το σημείο ροής των βασικών λιπαντικών μέσω της υδρογονοπυρόλυσης των κανονικών παραφινών και παρόμοιων μορίων. Αυτό οδηγεί σε μία απόδοση 4-10% σε νάφθα, ενώ τα υπόλοιπα παραπροϊόντα είναι κυρίως C₄-C₅ με λίγα ίχνη από C₁-C₂. Η μέθοδος μπορεί να διαχειριστεί όλο το εύρος των βαθμίδων ιξώδους και ο καταλύτης δεν επηρεάζεται από την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε θείο και άζωτο. Τα παραπάνω μαζί με το γεγονός ότι το κόστος επένδυσης και λειτουργίας είναι χαμηλότερο κατέστησαν την καταλυτική αποπαραφίνωση πιο ελκυστική σε σχέση με την κλασική αποπαραφίνωση με διαλύτες. [2]

Η καταλυτική διεργασία είναι ιδιαίτερα αποδοτική στην παραγωγή βασικών λιπαντικών παραφινικής βάσης πολύ χαμηλού σημείου ροής (<-40 °C) με αντίτιμο την απώλεια σε δείκτη ιξώδους. Επίσης οι συνολικές αποδόσεις σε προϊόντα είναι χαμηλότερες ωστόσο τα παραπάνω μειονεκτήματα αντισταθμίζονται από τα μειωμένα λειτουργικά έξοδα της μονάδας και τα βελτιωμένα χαρακτηριστικά ψυχρής ροής των τελικών βασικών λιπαντικών. [2]

Διεργασία BP

Αυτή η καταλυτική διαδικασία χρησιμοποιεί πλατίνα ως καταλύτη. Η τροφοδοσία αναμιγνύεται με φρέσκο και ανακυκλωμένο υδρογόνο, θερμαίνεται στην θερμοκρασία αντίδρασης και οδηγείται κατά αντιρροή σε σταθερή κλίση καταλύτη. Το υδρογόνο χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της θερμοκρασίας της αντίδρασης αφαιρώντας την θερμότητα που παράγεται κατά την υδρογονοπυρόλυση και την υδρογόνωση. Η εκροή του αντιδραστήρα διαχωρίζεται σε ρεύμα πλούσιο σε υδρογόνο, νάφθα και αποπαραφινωμένο λάδι. Το πλούσιο σε υδρογόνο ρεύμα καθαρίζεται και ανακυκλώνεται στην διαδικασία.

Το σημείο ροής του λαδιού μειώνεται και το χρώμα βελτιώνεται. Η περιεκτικότητα σε άζωτο και θείο είναι ελαφρώς υψηλότερη από εκείνη της πρώτης ύλης. [12]

Διεργασία Mobil

Η διαδικασία καταλυτικής αποπαραφίνωσης Mobil (MLDW) είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη διαδικασία για την αποπαραφίνωση ορυκτελαίων. Οι κύριες διαφορές μεταξύ της MLDW και της BP είναι ότι ένας δεύτερος αντιδραστήρας που περιέχει έναν καταλύτη υδρογονοκατεργασίας χρησιμοποιείται στην διαδικασία MLDW για να επεξεργαστεί με υδρογόνο τα προϊόντα εκροής από τον αντιδραστήρα αποπαραφίνωσης. [2]

Στην διεργασία MLDW ο πρώτος αντιδραστήρας επιτελεί την αποπαραφίνωση (HDW), ενώ ο δεύτερος αποσκοπεί στον κορεσμό των παραχθέντων ολεφινών μέσω υδρογονοκατεργασίας (HDT). Αρχικά η τροφοδοσία αναμιγνύεται με υδρογόνο και εισέρχεται στον πρώτο αντιδραστήρα. Εν συνεχεία, αφού εξέλθει η εκροή και από τον δεύτερο αντιδραστήρα, απομακρύνονται αρχικά τα ελαφρά αέρια και τέλος διαχωρίζεται το αποπαραφινωμένο λάδι από την νάφθα μέσω απόσταξης. [2]

Ο καταλύτης του πρώτου αντιδραστήρα είναι κυρίως ο ζεόλιθος με εμπορική ονομασία ZSM-5 που αναπτύχθηκε από τη Mobil με μικρή τάση σχηματισμού κωκ. Ο δεύτερος καταλύτης είναι ένας καταλύτης υδρογονοκατεργασίας ο οποίος χρησιμοποιείται για τον κορεσμό της μικρής ποσότητας ολεφινών που δημιουργούνται από τον καταλύτη αποπαραφίνωσης. [12]

Τα προϊόντα της διεργασίας MLDW είναι παρόμοια με αυτά που προκύπτουν από την αποπαραφίνωση με χρήση διαλυτών και έχουν καλύτερες ιδιότητες ψυχρής ροής. Επίσης η MLDW είναι πιο εκλεκτική όσον αφορά την απομάκρυνση των κανονικών παραφινών. [12]

1.8.2.3. Ισομερισμός παραφινών

Η τεχνολογία του ισομερισμού των παραφινών είναι σχετικά πρόσφατη καθώς πρωτοεμφανίστηκε από την Chevron το 1993 με την εμπορική ονομασία ISODEWAXING ενώ ακολούθησε σύντομα και η διεργασία MSDW (Mobil Selective Dewaxing) από την Exxon Mobil. Ο (υδρογονο-) ισομερισμός είναι μια καταλυτική διεργασία αποπαραφίνωσης κατά την οποία οι κηροί αντί να διαχωρίζονται ή να πυρολύονται, μετατρέπονται σε βασικά λιπαντικά υψηλού δείκτη ιξώδους μέσω αντιδράσεων ισομερισμού των κανονικών παραφινών σε ισοπαραφίνες με μία ή περισσότερες διακλαδώσεις. [2]

Η μέθοδος χρησιμοποιεί ως καταλύτη ένα διλειτουργικό πυριτο-αλουμινοφωσφορικό ζεόλιθο σε συνδυασμό με ένα ευγενές μέταλλο (πχ. Pt, Pd) ως στοιχείο υδρογόνωσης. Ο πιο διαδεδομένος εμπορικός καταλύτης φέρει την ονομασία Pt-SAPO-11 (Pt-SilicoAluminoPhosphate – 11). Ταυτόχρονα με τον ισομερισμό, λαμβάνει χώρα και κάποιου βαθμού υδρογονοπυρόλυση προς παραγωγή νάφθας και καυσίμου ντίζελ υψηλού δείκτη κετανίου. [2]

Η διεργασία μπορεί να εφαρμοστεί σε όλες τις βαθμίδες ιξώδους της τροφοδοσίας και τα συγκριτικά πλεονεκτήματα είναι τα εξής:

- Συνδυασμός υψηλής απόδοσης σε προϊόντα με ταυτόχρονα μεγάλο εύρος σημείου ροής (-9 έως <-40 °C).
- Παραγωγή βασικών λιπαντικών με υψηλό δείκτη ιξώδους με το ιξώδες το προϊόντος να είναι παρεμφερές με αυτό της τροφοδοσίας.
- Αποφυγή σχηματισμού αερίων παραπροϊόντων χαμηλής αξίας όπως προπάνιο.
- Δυνατότητα επεξεργασίας τροφοδοσίας με πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε κηρούς προς παραγωγή βασικών λιπαντικών πολύ υψηλού VI.
- Μείωση του κόστους επένδυσης και λειτουργίας. [2]

Από την άλλη μεριά, το κύριο μειονέκτημα είναι ότι η μονάδα ισομερισμού δεν μπορεί να διαχειριστεί τροφοδοσίες με αυξημένη περιεκτικότητα σε ενώσεις θείου και αζώτου διότι τίθεται θέμα απενεργοποίησης του καταλύτη. [2]

Πίνακας 8: Σύγκριση διαφορετικών μεθόδων αποπαραφίνωσης (διαλύτες – καταλυτική – ισομερισμός). [12]

	Αποπαραφίνωση με διαλύτες	Καταλυτική αποπαραφίνωση	Ισομερισμός παραφινών
Σημείο ροής	-10 έως -15 °C	-10 έως -50 °C	-10 έως -50 °C
Παραπροϊόντα	κηροί	αέρια + νάφθα	νάφθα + jet + ντίζελ
Απόδοση	84%	81%	94%
Κόστη κεφαλαίου	100%	60-80%	65-85%
Κόστη λειτουργίας	100%	50-60%	55-65%

1.8.2.4. Ήπια υδρογονοκατεργασία (Hydrofinishing)

Συνιστά το τελικό στάδιο εξευγενισμού των ορυκτελαίων της Ομάδας I που στοχεύει στην βελτίωση και σταθεροποίηση επιμέρους ιδιοτήτων των λιπαντικών. Η διεργασία ουσιαστικά αποσκοπεί στην απομάκρυνση των εναπομεινάντων ολεφινών και των ενώσεων οξυγόνου, αζώτου και θείου μέσω εκλεκτικής καταλυτικής υδρογόνωσης με ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. [2]

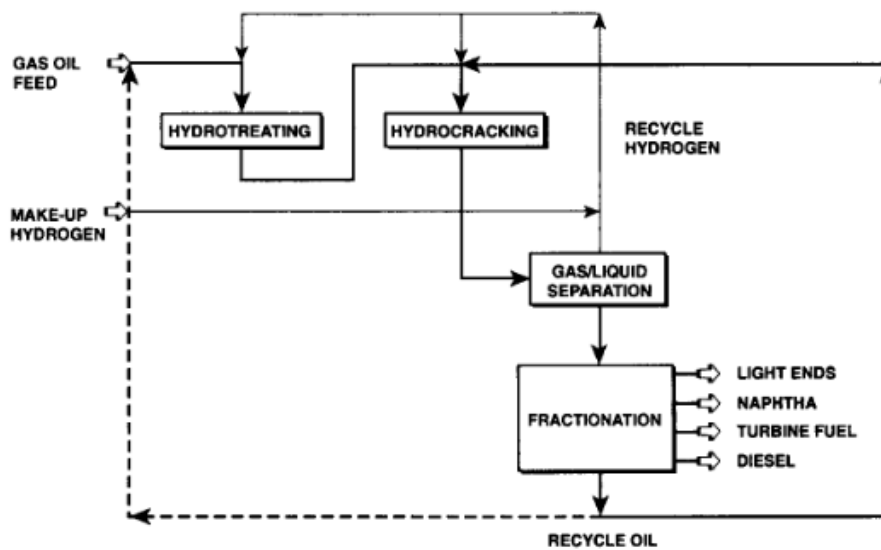
Τυπικά οι αντιδράσεις υδρογόνωσης πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία 250-350 °C και πίεση 20-60 bar παρουσία καταλύτη νικελίου (Ni) – μολυβδαινίου (Mo) σε φορέα αλούμινα. Η υδρογονοκατεργασία βελτιώνει το χρώμα, την οξειδωτική και θερμική σταθερότητα και τις μονωτικές ιδιότητες των ορυκτελαίων. Κατά την διεργασία οι απώλειες είναι πολύ μικρές και το κύριο παραπροϊόν είναι η νάφθα που διατίθεται είτε για παραγωγή καυσίμων είτε στη βιομηχανία χημικών προϊόντων. [2]

1.8.2.5. Υδρογονοπυρόλυση καυσίμων – Μονάδα Υδρογονοπυρόλυσης Καυσίμων (ΜΥΠΚ)

Στην περίπτωση αυτή η παραγωγή των βασικών λιπαντικών της Ομάδας III επιτυγχάνεται πρωτίστως με επεξεργασία του υπολείμματος (Fractionator Bottom) που προέρχεται από μιας μεγάλης κλίμακας μονάδα υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων (ΜΥΠΚ) δύο σταδίων (two stage Fuel Hydrocracker). Σε μια τυπική μονάδα υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων δύο σταδίων οι συνθήκες υδρογονοπυρόλυσης είναι αρκετά έντονες και μπορεί να ανέλθουν μέχρι και θερμοκρασία 475 °C και πίεση 215 bar. Οι συνθήκες που επικρατούν είναι αρκετά έντονες ώστε ο βαθμός μετατροπής σε ελαφρά και μέσα αποστάγματα να μπορεί να ξεπεράσει το 95% στην περίπτωση που υπάρχει πλήρης ανακυκλοφορία του υπολείμματος που δεν έχει μετατραπεί (UnConverted Oil – UCO). [2]

Στο πρώτο στάδιο η τροφοδοσία της μονάδας υπόκειται διαδοχικά σε υδρογονοκατεργασία και υδρογονοπυρόλυση. Η αρχική υδρογονοκατεργασία έχει ως στόχο να εξευγενίσει την τροφοδοσία (κυρίως μέσω αντιδράσεων αποθείωσης και απαζώτωσης) ώστε να επιτραπεί επακόλουθα η εφαρμογή έντονων συνθηκών υδρογονοπυρόλυσης. Οι εκροές του πρώτου σταδίου διαχωρίζονται σε αέριες και υγρές με τις τελευταίες να υπόκεινται στην συνέχεια σε κλασμάτωση από όπου παραλαμβάνονται τα διάφορα υδρογονοπυρολυμένα αποστάγματα μαζί με το υπόλειμμα του πυθμένα που δεν έχει μετατραπεί (Fractionated Bottom ή UCO). Μέρος του UCO οδηγείται για περαιτέρω επεξεργασία προς παραγωγή βασικών λιπαντικών, ενώ το υπόλοιπο ανατροφοδοτείται και ανακυκλώνεται στον αντιδραστήρα δευτέρου σταδίου. Οι διεργασίες δύο σταδίων παράγουν επιτυχώς αέρια C_4, νάφθα, καύσιμα στροβίλων (jet fuels) και ντίζελ. [2]

Συνήθως, δύο διαφορετικοί καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν στους αντιδραστήρες υδρογονοπυρόλυσης δύο σταδίων. Ο καταλύτης υδρογονοκατεργασίας μετατρέπει αποτελεσματικά το οργανικό θείο και τις οργανικές ενώσεις αζώτου της πρώτης ύλης σε υδρόθειο και αμμωνία. Αυτά τα αέρια είναι δηλητηριώδη για τον καταλύτη υδρογονοπυρόλυσης αλλά η επίδρασή τους είναι λιγότερο βλαβερή από εκείνη των οργανικών ενώσεων θείου και αζώτου στην πρώτη ύλη. Οι καταλύτες υδρογονοπυρόλυσης λειτουργούν σε θειούχο μορφή. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκαν καταλύτες με άμορφη βάση αλλά σήμερα χρησιμοποιούνται συχνά καταλύτες με βάση το ζεόλιθο. Μια σημαντική διάκριση μεταξύ των αντιδραστήρων του πρώτου και δευτέρου σταδίου είναι τα πολύ χαμηλά επίπεδα υδρόθειου και αμμωνίας στο δεύτερο στάδιο. [29]



Εικόνα 10: Διάγραμμα ροής μονάδας υδρογονοσπύρωσης καυσίμων δύο σταδίων. [29]

Πίνακας 9: Τυπικές ιδιότητες υπολείμματος ΜΥΠΚ (UCO). [2]

Ιδιότητες	UCO
Πυκνότητα API	38.2
Απόσταξη (°C)	
IBP	362
5%	379
10%	388
20%	401
30%	413
50%	432
70%	456
90%	497
95%	514
FBP	529
Σημείο ροής (°C)	39
Θείο (ppm)	<10
Άζωτο (ppm)	<1
Μέταλλα (ppm)	<1

Πίνακας 10: Συνήθεις αποδόσεις προϊόντων μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων δύο σταδίων. [30]

Προϊόν	Απόδοση (κ.β.)
C ₁ -C ₄	2-7%
Νάφθα	4-17%
Jet	12-35%
Ντίζελ	17-24%
UCO	26-59%

Το αρχικό στάδιο της επεξεργασίας του υπολείμματος περιλαμβάνει κλασμάτωση του υπολείμματος σε στήλη απόσταξης υπό κενό ώστε να ρυθμιστεί το σημείο ζέσης και το ιξώδες των βασικών λιπαντικών. Από εκεί και πέρα η βελτίωση των ιδιοτήτων και η παραλαβή των τελικών βασικών λιπαντικών μπορεί να επιτευχθεί με δύο τρόπους:

- Υβριδική επεξεργασία: τα κλάσματα πρακτικά οδηγούνται προς επεξεργασία σε εγκατάσταση ανάλογη με αυτή της παραγωγής ορυκτελαίων της Ομάδας I (εκχύλιση με διαλύτη → αποπαραφίνωση με διαλύτη → ήπια υδρογονοκατεργασία).
- Ολική υδρογονοκατεργασία: τα κλάσματα υπόκειται αρχικά σε αποπαραφίνωση με τη μέθοδο ισομερισμού παραφινών και σε υδρογόνωση. Η ολική υδρογονοκατεργασία επιτυγχάνει συνολικά καλύτερες αποδόσεις και υψηλότερες τιμές δείκτη ιξώδους. [2]

Τόσο η διεργασία εκχύλισης με διαλύτες στην υβριδική επεξεργασία όσο και η τελική υδρογόνωση στην ολική υδρογονοκατεργασία διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ποιότητα των συγκεκριμένων βασικών λιπαντικών καθώς εξαλείφουν τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) που πιθανόν να έχουν δημιουργηθεί κατά την υδρογονοπυρόλυση. Η μη απομάκρυνσή τους θα επηρέαζε αρνητικά τη θερμική και φωτο-οξειδωτική σταθερότητα των βασικών λιπαντικών. [2]

1.8.2.5.1. Χημικές αντιδράσεις κατά την υδρογονοπυρόλυση καυσίμων

Οι τύποι χημικών αντιδράσεων που εμφανίζονται στις διεργασίες υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων αναφέρονται παρακάτω:

1. Αντιδράσεις εξαγνισμού (Purification)

Αυτές οι αντιδράσεις συνήθως περιλαμβάνουν καταλυτική υδρογόνωση χαμηλής έως μέτριας έντασης για την απομάκρυνση ιχνών θείου, αζώτου και οξυγόνου. Δεν υπάρχει σημαντική αλλαγή στην σύνθεση ή στην μοριακή κατανομή των υδρογονανθράκων.

Χρησιμοποιούνται για την βελτίωση του χρώματος, της οσμής, της θερμικής και οξειδωτικής σταθερότητας των λιπαντικών. Δεν προκαλούν κορεσμό των αρωματικών ούτε διασπούν δεσμούς άνθρακα-άνθρακα σε χαμηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Ωστόσο, η χρήση υψηλότερης πίεσης θα προκαλέσει τον κορεσμό μερικών αρωματικών και οι υψηλές θερμοκρασίες θα οδηγήσουν σε πυρόλυση που δεν είναι ο σκοπός των διαδικασιών αυτών.

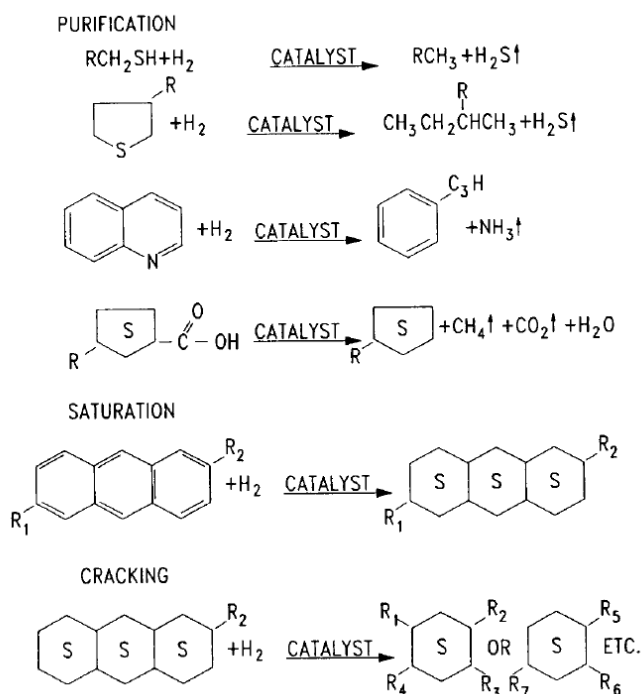
2. Αντιδράσεις κορεσμού (Saturation)

Αυτές οι αντιδράσεις μετατρέπουν τις ολεφίνες σε παραφίνες και τα αρωματικά σε κυκλοπαραφίνες. Η κατανομή του μοριακού βάρους του προϊόντος δεν είναι διαφορετική από αυτή της τροφοδοσίας εκτός εάν έχει σημαντικές ποσότητες θείου, αζώτου και οξυγόνου.

3. Αντιδράσεις πυρόλυσης (Cracking)

Αυτές οι αντιδράσεις περιλαμβάνουν διάσπαση δεσμών άνθρακα σε άνθρακα, διάσπαση δομών δακτυλίου και μοριακή αναδιάταξη μέσω ισομερισμού. Τα ετεροάτομα αφαιρούνται σχεδόν πλήρως.

Η πυρόλυση μειώνει το ιξώδες της τροφοδοσίας, αφαιρεί την μεγαλύτερη ποσότητα αζώτου, οξυγόνου και θείου και μετατρέπει τα ανεπιθύμητα συστατικά χαμηλού VI σε άλλα με υψηλότερο VI. [12]

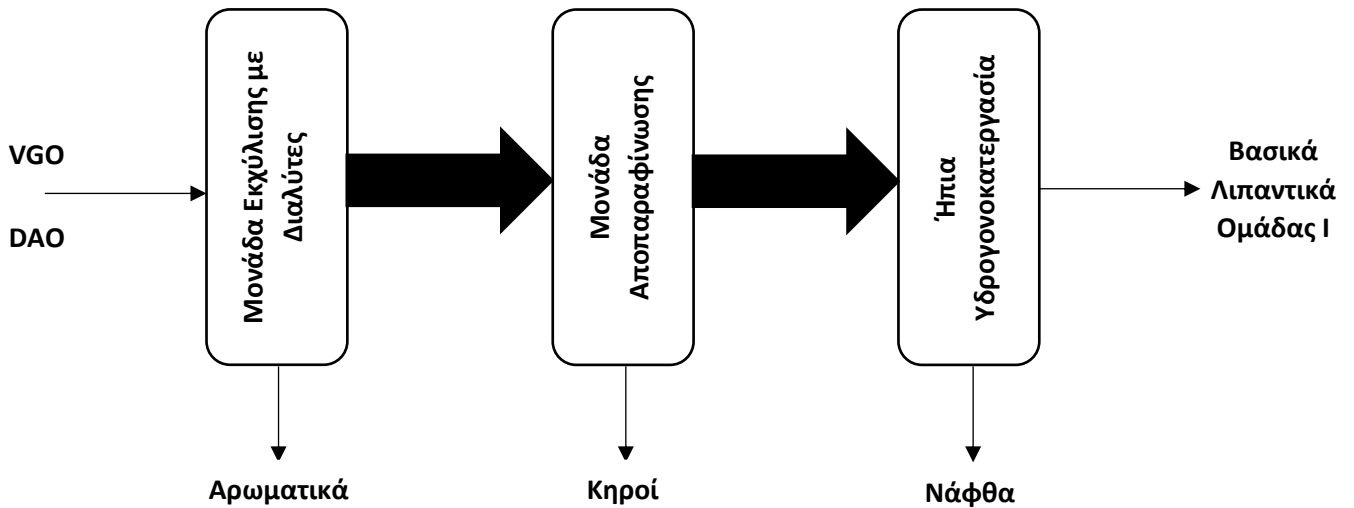


Εικόνα 11: Τύποι χημικών αντιδράσεων που εμφανίζονται στις διεργασίες υδρογονοπυρόλυσης (ΜΥΠΚ). [12]

1.8.3. Βασικά λιπαντικά Ομάδας I

Τα κύρια πλεονεκτήματα των βασικών λιπαντικών της Ομάδας I είναι η χαμηλή τους τιμή και η πολύ καλή τους διαλυτότητα με τα χρησιμοποιούμενα πρόσθετα. Στα μειονεκτήματά τους συγκαταλέγονται η συγκριτικά χαμηλότερη σταθερότητα και η υψηλότερη πτητικότητα τους σε σχέση με τα βασικά λιπαντικά των Ομάδων II-III. [2]

Οι διεργασίες που εφαρμόζονται για την παραγωγή βασικών λιπαντικών της Ομάδας I απεικονίζονται στο παρακάτω Διάγραμμα 2:

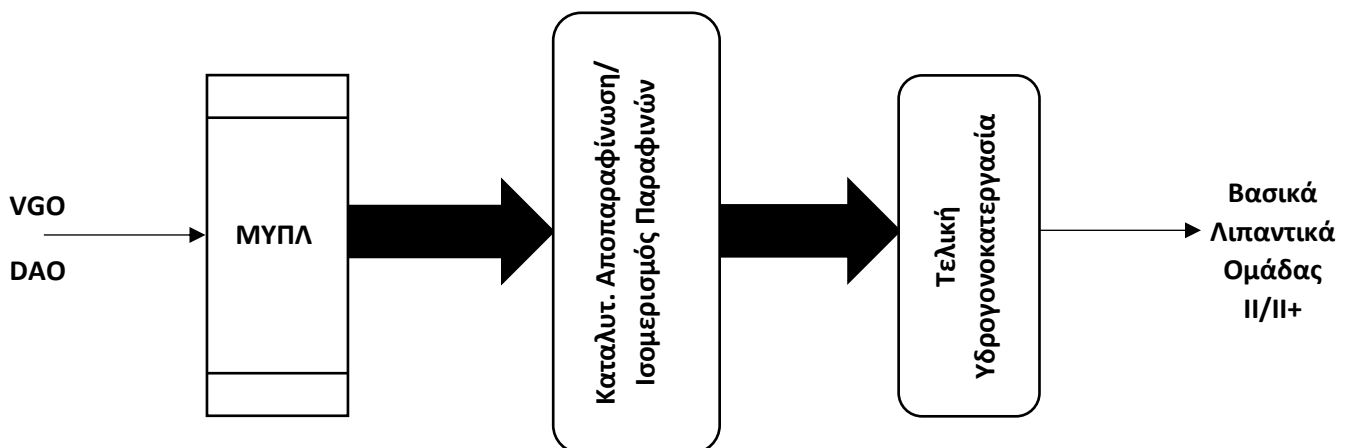


Διάγραμμα 2: Διεργασίες παραγωγής βασικών λιπαντικών Ομάδας Ι. [2]

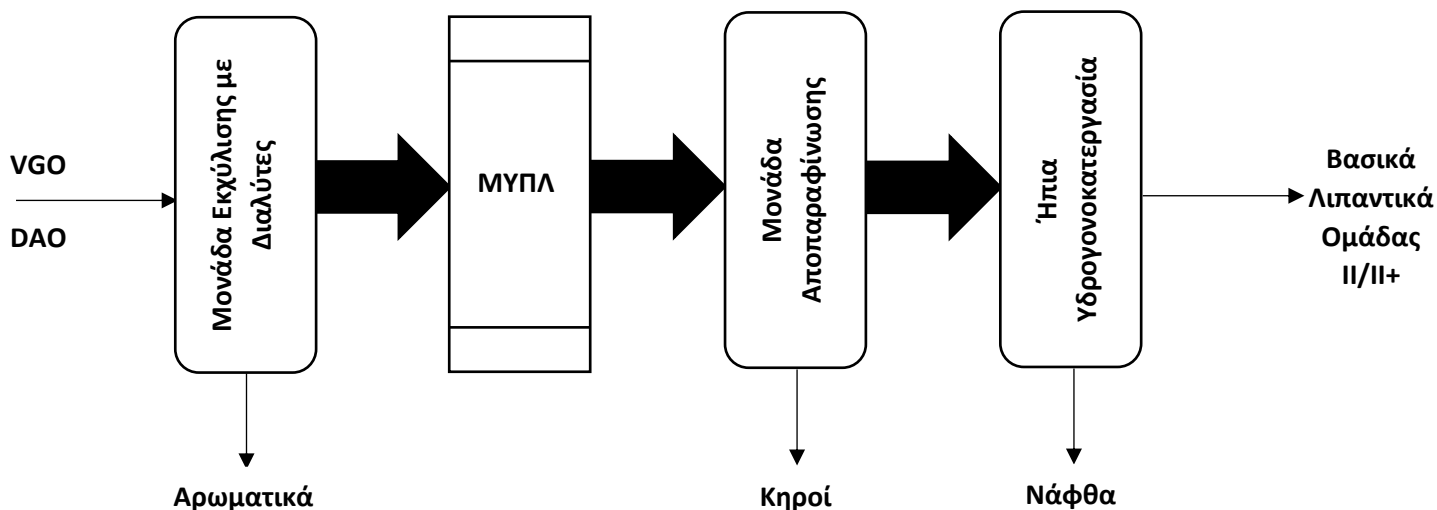
1.8.4. Βασικά λιπαντικά Ομάδας II/II+

Τα βασικά λιπαντικά της Ομάδας II παράγονται από την επεξεργασία των προϊόντων της απόσταξης κενού μέσω διεργασιών χημικής μετατροπής. Η στοιχειώδης διαφοροποίηση σε σύγκριση με την συμβατική μέθοδο παραγωγής ορυκτελαίων Ομάδας Ι είναι η αντικατάσταση της μονάδας εκχύλισης από μία Μονάδα Υδρογονοπυρόλυσης Λιπαντικών – ΜΥΠΛ. Τα παραλαμβανόμενα βασικά λιπαντικά αυτής της ομάδας είναι συνήθως άχρωμα. [2]

Οι διεργασίες που εφαρμόζονται για την παραγωγή βασικών λιπαντικών της Ομάδας II/II+ απεικονίζονται στα παρακάτω Διαγράμματα 3 και 4:



Διάγραμμα 3: Ολική υδρογονοκατεργασία προς παραγωγή βασικών λιπαντικών Ομάδας II/II+. [2]



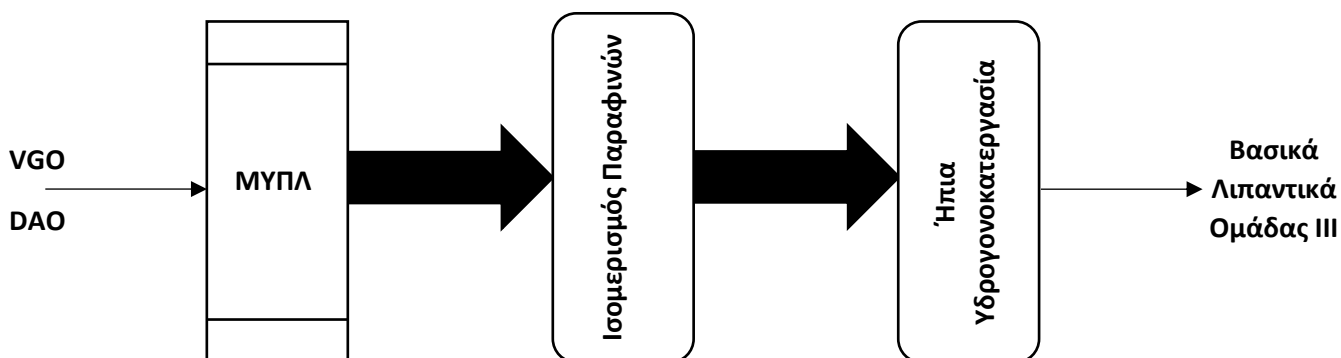
Διάγραμμα 4: Υβριδική επεξεργασία προς παραγωγή βασικών λιπαντικών Ομάδας II (ενοποίηση με εγκαταστάσεις παραγωγής βασικών λιπαντικών Ομάδας I). [2]

Τα τελευταία χρόνια λόγω της αυξανόμενης ζήτησης σε βασικά λιπαντικά Ομάδας II επιλέγεται σε κάποιες περιπτώσεις η μετατροπή των ήδη υφιστάμενων εγκαταστάσεων της Ομάδας I με ταυτόχρονη αξιοποίηση των μονάδων τους. Τα προφανή οφέλη είναι το μειωμένο κόστος επένδυσης, η μείωση των συνθηκών αντίδρασης στην ΜΥΠΛ και η χαμηλότερη κατανάλωση υδρογόνου. [2]

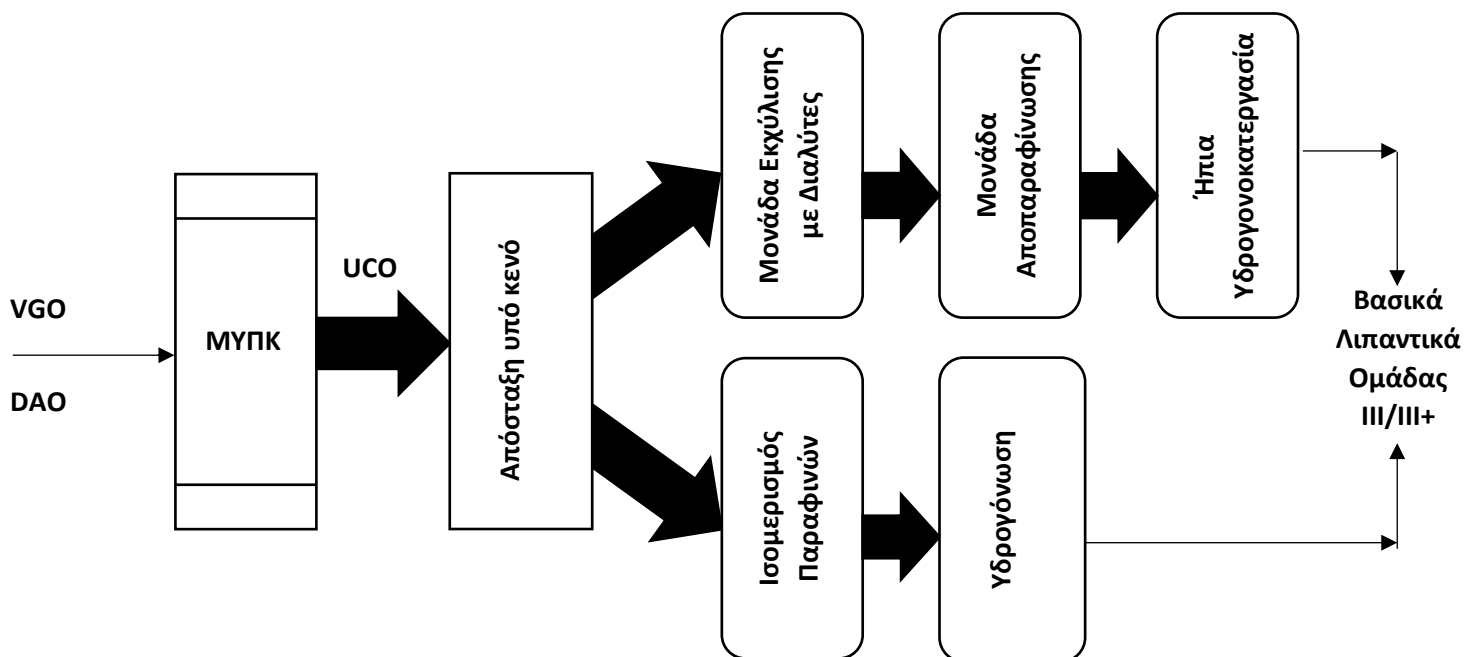
1.8.5. Βασικά λιπαντικά Ομάδας III/III+

Η τεχνολογία παραγωγής είναι παρόμοια με αυτή της Ομάδας II και βασίζεται στην υδρογονοπυρόλυση. Στόχος είναι η παραγωγή βασικών λιπαντικών με δείκτη ιξώδους > 120, τα οποία να αποτελούνται επί το πλείστον από ισοπαραφίνες και μονο-κυκλοπαραφίνες με μακριές υδρογονανθρακικές αλυσίδες. Τα λιπαντικά της ομάδας αυτής υπερτερούν έναντι των Ομάδων I και II λόγω του μεγαλύτερου δείκτη ιξώδους και της αισθητής χαμηλότερης πτητικότητάς τους. Κατά βάση είναι άχρωμα. [2]

Οι διεργασίες που εφαρμόζονται για την παραγωγή βασικών λιπαντικών της Ομάδας III/III+ απεικονίζονται στα παρακάτω Διαγράμματα 5 και 6:



Διάγραμμα 5: Διεργασίες παραγωγής βασικών λιπαντικών Ομάδας III μέσω μονάδας υδρογονοπυρόλυσης λιπαντικών. [2]



Διάγραμμα 6: Διεργασίες παραγωγής βασικών λιπαντικών Ομάδας III από μονάδα υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων με τεχνολογία υβριδικής επεξεργασίας (πάνω) και ολικής υδρογονοκατεργασίας (κάτω). [2]

1.8.6. Πρόσθετα λιπαντικών

Όλα τα λιπαντικά περιέχουν πρόσθετα. Το ποσοστό τους στο λιπαντικό κυμαίνεται μεταξύ 1% έως 25% (κ.β.) ενώ η κύρια χρήση τους είναι στα λιπαντικά που προορίζονται για μηχανές εσωτερικής καύσης. [31]

Τα πρόσθετα επιτελούν μια μεγάλη ποικιλία λειτουργιών στα λιπαντικά του κινητήρα. Αυτό περιλαμβάνει:

- Προστασία των επιφανειών του κινητήρα. Πολλά πρόσθετα έχουν αντιδιαβρωτικές ή αντισκωριακές ιδιότητες και αντιτίθενται στην φθορά με αποτέλεσμα να αποτρέπουν ζημιές σε επιφάνειες εντός του κινητήρα.
- Τροποποίηση των φυσικών ιδιοτήτων του λιπαντικού. Τα βελτιωτικά του δείκτη ιξώδους και οι ταπεινωτές σημείου ροής χρησιμοποιούνται για την διατήρηση των επιθυμητών φυσικών ιδιοτήτων (κυρίως του ιξώδους) σε όλες τις θερμοκρασίες και συνθήκες λειτουργίας. Αυτό εξασφαλίζει επαρκή ροή και ιξώδες λαδιού κινητήρα σε όλες τις περιστάσεις.
- Αποτροπή και έλεγχος των επιπτώσεων των εναποθέσεων στον κινητήρα. Τα πρόσθετα με αντιοξειδωτικές ιδιότητες βοηθούν στην επιβράδυνση της διαδικασίας της οξείδωσης. Διασκορπιστικά και καθαριστικά βοηθούν στην διατήρηση καθαρών επιφανειών του κινητήρα.
- Αυξημένη οικονομία καυσίμου. Τα πρόσθετα με ιδιότητες ρύθμισης τριβής ή ιξώδους μπορούν επίσης να βοηθήσουν την οικονομία καυσίμου. Αυτό οφείλεται στην μείωση της τριβής μεταξύ κινούμενων επιφανειών ή στην παροχή ευνοϊκού ιξώδους που μπορούν να οδηγήσουν σε βελτιωμένη απόδοση.

Αν και τα περισσότερα πρόσθετα έχουν μια κύρια λειτουργία, πολλά έχουν επίσης και δευτερεύοντα επιθυμητά χαρακτηριστικά που αυξάνουν την συνολική απόδοση του λιπαντικού. Επίσης παρόλο που τα πρόσθετα ταξινομούνται σε διαφορετικές χημικές ομάδες, οι λειτουργίες τους ποικίλλουν. [31]

Τα πρόσθετα κατηγοριοποιούνται σε τέσσερις βασικές κατηγορίες ανάλογα με την λειτουργία τους και τα χημικά δομικά τους συστατικά: 1) Σταθεροποιητές – Συστατικά ελέγχου των αποθέσεων, τα οποία ελαχιστοποιούν το ποσοστό των αποθέσεων, 2) Συστατικά σχηματισμού μεμβράνης λίπανσης, τα οποία αυξάνουν την διάρκειά της, 3) Πολυμερή, που μεταβάλλουν τις ρεολογικές ιδιότητες των λιπαντικών όπως το ιξώδες και το σημείο ροής, και 4) Διάφορα πρόσθετα, τα οποία αποδίδουν διάφορες ιδιότητες ή λειτουργικά χαρακτηριστικά. [2]

1.8.6.1. Σταθεροποιητές – Συστατικά ελέγχου αποθέσεων

1.8.6.1.1. Αντιοξειδωτικά πρόσθετα (Oxidation Inhibitors)

Τα πρόσθετα αυτά ελέγχουν την υποβάθμιση του λιπαντικού λόγω οξείδωσης. [2] Η οξείδωση οδηγεί το λάδι στο να σκουραίνει και να πυκνώνει καθώς τα χημικά είδη διασπώνται σχηματίζοντας αδιάλυτα σωματίδια ιλύος ή αιθάλης. Παράγονται οργανικά οξέα τα οποία είναι εξαιρετικά διαβρωτικά προς τα μη σιδηρούχα μέταλλα που οδηγούν στην διάβρωση. Περαιτέρω οξείδωση οδηγεί στην συσσώρευση πολυμερούς υλικού. Αυτά τα οξυγονωμένα πολυμερή υψηλού μοριακού βάρους προκαλούν επίσης πάχυνση του λαδιού και εναποθέσεις σε έμβολα και άλλα εξαρτήματα του κινητήρα. [31]

Τα διθειοφωσφορικά άλατα ψευδαργύρου (ZDDPs) μπορούν να λειτουργήσουν ως αντιοξειδωτικά. Ενεργούν επίσης ως απενεργοποιητές μετάλλων ή αντιδιαβρωτικοί παράγοντες σχηματίζοντας προστατευτικά φιλμ σε μεταλλικές επιφάνειες. Επίσης οι παρεμποδισμένες αλκυλοφαινόλες βοηθούν στην διατήρηση των χαρακτηριστικών του ιξώδους και στην μακροπρόθεσμη απόδοση του λιπαντικού. [31]

1.8.6.1.2. Διασκορπιστικά πρόσθετα (Dispersants)

Οι κινητήρες που λειτουργούν σε ποικίλα φορτία έχουν συχνά φτωχή καύση με αποτέλεσμα να υπάρχει μεγάλη ποσότητα υπολείμματος, το οποίο παρουσία ιχνών νερού σχηματίζει ιλύ (λάσπη). Αυτό το αδιάλυτο σύνθετο προϊόν μπορεί να προκαλέσει αύξηση του ιξώδους του λιπαντικού, φραγή των φίλτρων του κινητήρα κ.α.. Τα διασκορπιστικά πρόσθετα ενεργούν με το να απορροφούνται πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων της ιλύος εμποδίζοντάς τα να σχηματίσουν συσσωματώματα μορίων κολλοειδών διαστάσεων και άρα την απόθεσή τους με την μορφή ιλύος. [2]

Τα διασκορπιστικά αποτελούνται από μία πολική κεφαλή, η πολικότητα της οποίας προέρχεται από τμήματα οξυγόνου ή αζώτου, και από μία υδρογονανθρακική ή ελαιόφιλη ουρά, συνήθως πολύ-ισοβουτένιο (PIB), που επιτρέπει στο υπόστρωμα να είναι πλήρως διαλυτό στο λάδι. Σε γενικές γραμμές δεν δημιουργούν τέφρα αφού δεν περιέχουν μέταλλο για να σχηματιστεί τέφρα κατά την καύση. [31]

Χρησιμοποιούνται τρεις κύριοι τύποι διασκορπιστικών προσθέτων: σουκινιμίδες, σουκινικοί (ή ηλεκτρικοί) εστέρες πολυολών και βάσεις Mannich. [31]

1.8.6.1.3. Καθαριστικά πρόσθετα (Detergents)

Τα καθαριστικά πρόσθετα έχουν παρόμοια δράση με τα διασκορπιστικά με την διαφορά ότι επιπλέον εξουδετερώνουν τα όξινα χαρακτηριστικά των προϊόντων οξείδωσης και καύσης. Τα καθαριστικά πρόσθετα μειώνουν τις εναποθέσεις και παρέχουν αντιδιαβρωτική και αντισκωριακή προστασία. Οι εναποθέσεις, όντας αδιάλυτες στο λάδι, έχουν μεγαλύτερη συγγένεια στα μόρια καθαριστικού προσθέτου από ότι στα μόρια ελαίου. Προσελκύνονται από τα μικκύλια καθαριστικού και παγιδεύονται μέσα τους. [2]

Τα λιποδιαλυτά καθαριστικά πρόσθετα σχηματίζονται συνδυάζοντας ένα πολικό υπόστρωμα (σάπωνας) με ένα μεταλλικό οξείδιο ή υδροξείδιο. Το πολικό υπόστρωμα αποτελείται από δύο μέρη: μία ουρά και μία κεφαλή. Η ουρά υδρογονανθράκων ή η ελαϊόφιλη ομάδα δρα ως διαλυτοποιητής επιτρέποντας στο καθαριστικό να είναι πλήρως συμβατό και διαλυτό στο βασικό λιπαντικό. Η πολική κεφαλή περιέχει την όξινη ομάδα που αντιδρά με τα βασικά μεταλλικά οξείδια ή υδροξείδια. [31]

Οι τύποι πολικών υποστρωμάτων των καθαριστικών εμπίπτουν σε τρεις κύριες κατηγορίες: σουλφονικά, φαινικά και σαλικυλικά άλατα. Αν και πολλά μέταλλα έχουν ενσωματωθεί στα καθαριστικά, μόνο δύο μεταλλικά κατιόντα χρησιμοποιούνται συνήθως -ασβέστιο και μαγνήσιο. Τα βαρέα μέταλλα όπως το βάριο δεν χρησιμοποιούνται πλέον. [31]

1.8.6.2. Συστατικά σχηματισμού λιπαντικής μεμβράνης

1.8.6.2.1. Ρυθμιστές τριβής (Friction Modifiers)

Η απώλεια ισχύος από τριβή στους κινητήρες εσωτερικής καύσης προέρχεται από την ιξώδη έλξη του λιπαντικού και από τις απώλειες τριβής μέσω παραγωγής θερμότητας υπό μικτές και οριακές συνθήκες λίπανσης. Ένας τρόπος για την μείωση των απωλειών ενέργειας και την διατήρηση ενός αποδοτικού φιλμ λίπανσης είναι με την χρήση ρυθμιστών τριβής. [31]

Οι ρυθμιστές τριβής αλληλοεπιδρούν με τις μεταλλικές επιφάνειες είτε με χημική είτε με φυσική προσρόφηση ανάλογα με την δραστικότητα τους. Σε χαμηλές θερμοκρασίες περιβάλλοντος, όπου το ιξώδες του λιπαντικού είναι αρκετά υψηλό ώστε να σχηματίζει αποδοτική μεμβράνη λίπανσης, οι ρυθμιστές τριβής έχουν μικρή επίδραση στο να ελαχιστοποιούν τις απώλειες ισχύος λόγω τριβής. Όμως σε υψηλές θερμοκρασίες, οι ρυθμιστές τριβής είναι περισσότερο αποδοτικοί λόγω της μείωσης του ιξώδους, η οποία μπορεί να δημιουργήσει συνθήκες οριακής λίπανσης. [2]

Οι ρυθμιστές τριβής είναι γενικά ευθείες αλυσίδες υδρογονανθράκων που αποτελούνται από μία πολική κεφαλή και μία μακριά ουρά υδρογονανθράκων. Τυπικές ομάδες πολικής κεφαλής είναι:

- Αμίνες, αμίδια και παράγωγά τους
- Καρβοξυλικά οξέα ή παράγωγά τους
- Φωσφορικά ή φωσφονικά οξέα και παράγωγά τους

Παραδείγματα κοινών τύπων ρυθμιστών τριβής παρατίθενται παρακάτω. Οι δόσεις τους κυμαίνονται από 0.1 έως 1.5% και οι χημικοί τύποι περιλαμβάνουν:

- Θειωμένα λίπη και εστέρες
- Αμίδια λιπαρών οξέων

- Εστέρες πολυόλης λιπαρών οξέων π.χ. μονογλυκερίδιο στεατικού οξέος (GMO)
- Ενώσεις μολυβδαινίου π.χ. διθειοκαρβαμικό άλας μολυβδαινίου (MoDTC) [31]

1.8.6.2.2. Πρόσθετα υψηλών πιέσεων (Extreme Pressure Agents) – Πρόσθετα πρόληψης φθοράς (Antiwear Agents)

Η υδροδυναμική λίπανση διατηρείται από μια πολυμοριακή μεμβράνη λιπαντικού μεταξύ των επιφανειών. Εάν οι επιφάνειες δεν έρχονται σε επαφή μεταξύ τους, δεν υπάρχει φθορά. Ωστόσο, η υδροδυναμική λίπανση δεν είναι πάντα δυνατή όταν τα φορτία είναι υψηλά ή όταν το ιξώδες λιπαντικού είναι πολύ χαμηλό. Ο έλεγχος της φθοράς προσκόλλησης απαιτεί την χρήση προσθέτων που καλούνται συστατικά πρόληψης φθοράς και πρόσθετα υψηλών πιέσεων. Όταν αναπτύσσονται υψηλά φορτία, τα πρόσθετα υψηλών πιέσεων αντικαθιστούν τους ρυθμιστές τριβής και αναλαμβάνουν την προστασία από την φθορά μέχρι το φορτίο να μειωθεί και οι ρυθμιστές τριβής να αναλάβουν και πάλι δράση. [31]

Τα πιο αποτελεσματικά αντιφθορικά πρόσθετα είναι τα διθειοφωσφορικά άλατα ψευδαργύρου (ZDDPs). Η λειτουργία τους βασίζεται στην μείωση τριβής κατά την οριακή λίπανση μέσω της προσκόλλησης του πρόσθετου στα μεταλλικά επιφανειακά στρώματα.

Τα πιο συνηθισμένα πρόσθετα υψηλών πιέσεων είναι τα αλκύλια και αρύλια των δισουλφιδίων και πολυσουλφιδίων, οι διθειοκαρβαμικοί εστέρες, οι χλωριωμένοι και θειοχλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, οι διάλυτο-υδρογονοφωσφίτες και τα άλατα των αλκυλοφωσφορικών οξέων. [2], [31]

1.8.6.2.3. Αντιδιαβρωτικά πρόσθετα (Corrosion Inhibitors)

Υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες αυτών των προσθέτων: η πρώτη κατηγορία αποτελείται από ενώσεις που εξουδετερώνουν τα όξινα συστατικά και τα καθιστούν ανενεργά και η δεύτερη κατηγορία αποτελείται από ενώσεις που προσφύονται στις μεταλλικές επιφάνειες και δημιουργούν μια αδιαπέραστη προστατευτική μεμβράνη λίπανσης απομονώνοντας τις επιβλαβείς ενώσεις. [2]

Οι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται για να αναστείλουν την διάβρωση είναι οι πολυαιθοξυλιωμένες αλκυλοφαινόλες, οι ουδέτεροι και βασικοί σουλφονικοί αρυλεστέρες και τα φαινολοσουλφίδια, τα αλκενυλοηλεκτρικά οξέα και οι εστέρες τους, οι αλκυλοφωσφίτες και οι αλκυλοφωσφορικοί εστέρες, οι αλκανολαμίνες και οι πολυμερικές αμίνες. [2]

1.8.6.3. Πρόσθετα πολυμερικής φύσεως

1.8.6.3.1. Αντιαφριστικά πρόσθετα (Antifoam Agents)

Τα αέρια έχουν περιορισμένη διαλυτότητα στα λιπαντικά, η οποία εξαρτάται από την φύση του αερίου και την θερμοκρασία του λιπαντικού. Όταν το ποσοστό του αερίου στο λιπαντικό είναι μεγαλύτερο από το σημείο κορεσμού τότε μικρές φυσαλίδες αερίου εξέρχονται με αργό ρυθμό από το λιπαντικό και το καθιστούν θολό για μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται παγίδευση ή εγκλωβισμός. Ο αφρός σχηματίζεται όταν ένα μεγάλο ποσοστό αερίου εγκλωβιστεί μέσα στην υγρή φάση. Στα λιπαντικά υψηλός αφρισμός μπορεί να οδηγήσει σε ελλιπή λίπανση. [2]

Ο αφρός αντιμετωπίζεται με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων αντιαφριστικού προσθέτου. Σιλικονούχες ενώσεις, πολύ-(αλκυλοακρυλικό) εστέρες και πολύ-(μεθακρυλικό) εστέρες χρησιμοποιούνται πολύ συχνά ως αντιαφριστικά πρόσθετα. [2]

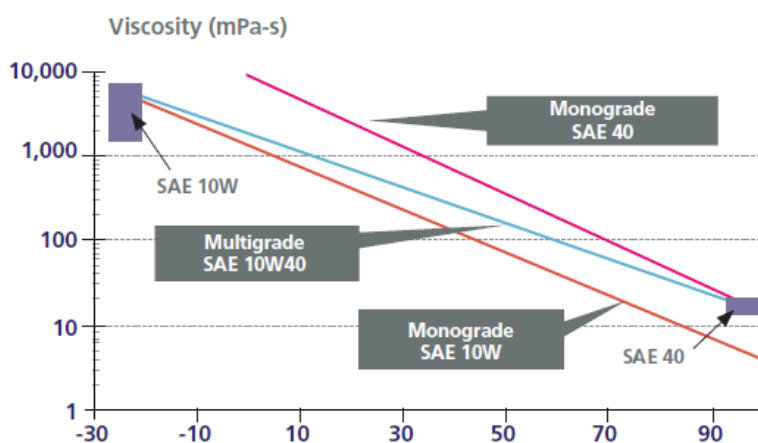
1.8.6.3.2. Βελτιωτικά του δείκτη ιξώδους (Viscosity Modifiers)

Με κατάλληλη σύνθεση, είναι δυνατόν να κατασκευαστεί ένα λιπαντικό κινητήρα που ικανοποιεί τόσο τις χαμηλές όσο τις υψηλές απαιτήσεις θερμοκρασίας του συστήματος ταξινόμησης SAE, J300. Πολυμερή υψηλού μοριακού βάρους (10000-150000 g/mol) γνωστά ως ρυθμιστές ιξώδους ή βελτιωτικά δείκτη ιξώδους χρησιμοποιούνται συνήθως για τον σκοπό αυτό. [31]

Αυτά τα λάδια αναφέρονται ως πολύτυπα λάδια (π.χ. SAE 10W40). Το ιξώδες τους είναι λιγότερο ευαίσθητο στην θερμοκρασία από αυτό των απλών ελαίων που έχουν το ίδιο ιξώδες υψηλής θερμοκρασίας (π.χ. SAE 40). Ως συνέπεια, τα πολύτυπα λιπαντικά επιτρέπουν την αποδεκτή λειτουργία του κινητήρα σε πολύ μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών. Τα πολύτυπα λιπαντικά έχουν χαμηλότερο ιξώδες σε χαμηλές θερμοκρασίες επιτρέποντας ευκολότερη εκκίνηση του κινητήρα από ότι το αντίστοιχο απλό λάδι και ως εκ τούτου βελτιώνεται η κατανάλωση καυσίμου. [31]

Οι εμπορικά διαθέσιμοι ρυθμιστές ιξώδους ανήκουν σε δύο γενικές κατηγορίες: στα ολεφινικά πολυμερή και στα πολυμερή των εστέρων. Η πρώτη περιλαμβάνει τα πολυισοβουτένια (PIB), τα συμπολυμερή ολεφινών και τα πολυμερή των υδρογονωμένων στυρενοδιενίων. Η δεύτερη περιλαμβάνει τους πολύ-μεθακρυλικούς εστέρες και τα πολυμερή των εστέρων του στυρενίου. Για ευκολία εφαρμογής, οι ρυθμιστές ιξώδους γενικά αραιώνονται σε βασικό λιπαντικό χαμηλού ιξώδους σε συγκέντρωση μεταξύ 5 και 15% της μάζας ανάλογα με την διαλυτότητα και το ιξώδες του πολυμερούς. [2], [31]

Η λειτουργία των ρυθμιστών ιξώδους είναι η μείωση της κλίσης της σχέσης ιξώδους/θερμοκρασίας. Εκτός από την ικανότητά τους να τροποποιούν το ιξώδες του λιπαντικού, οι ρυθμιστές ιξώδους μπορούν να παρέχουν και άλλες λειτουργίες. Χρησιμοποιούνται συχνά για να συμπληρώσουν τα διασκορπιστικά πρόσθετα και μερικές φορές επιφέρουν μείωση του επιπέδου διασποράς τέφρας. Επίσης εμφανίζουν βελτιωμένο έλεγχο φθοράς. [31]



Διάγραμμα 7: Επίδραση των ρυθμιστών ιξώδους στην μεταβολή του ιξώδους με την θερμοκρασία. [31]

1.8.6.3.3. Ταπεινωτές σημείου ροής (Pour Point Depressants)

Αυτά τα πρόσθετα δρουν για να μειώσουν το σημείο ροής ενός λαδιού, που είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία το λάδι θα ρέει όταν παγώσει. Ένα χαμηλό σημείο ροής είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την σωστή απόδοση των λιπαντικών σε κρύα κλίματα. [31]

Οι πιο συνηθισμένοι χημικοί τύποι είναι ακρυλικά και τα μεθακρυλικά πολυμερή. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, το κερί που έχει απομείνει στο λιπαντικό απομακρύνεται από το διάλυμα με την μορφή κρυστάλλων, παράγοντας μια δομή τύπου gel που εμποδίζει την ροή λιπαντικού σε κρίσιμα μέρη του κινητήρα. Οι ταπεινωτές σημείου ροής προστίθενται, όχι για να μειωθεί η ποσότητα του κεριού, αλλά για να ανασταλεί ο σχηματισμός κρυσταλλικών δικτύων. Ένα αποδοτικό πρόσθετο βελτίωσης του σημείου ροής μπορεί να το μειώσει ακόμα και κατά 40 °C. Οι συνήθεις ποσότητες κυμαίνονται από 0.1 έως 0.5% της μάζας στα τελικά λιπαντικά. [31]

1.8.6.4. Άλλα πρόσθετα

1.8.6.4.1. Απογαλακτωματοποιητές (Demulsifiers) – Γαλακτωματοποιητές (Emulsifiers)

Οι γαλακτωματοποιητές είναι χημικές ενώσεις που ευνοούν τον σχηματισμό μιγμάτων συστατικών που δεν μπορούν να αναμιχθούν υπό κανονικές συνθήκες και το μίγμα αυτό ονομάζεται γαλάκτωμα. Τα γαλακτώματα μεταξύ λιπαντικού και νερού χρησιμοποιούνται συχνά ως λιπαντικά σε βιομηχανικές εφαρμογές. [2]

Σε αντίθετες περιπτώσεις η παρουσία νερού οδηγεί σε αυξημένη τάση δημιουργίας μη επιθυμητών γαλακτωμάτων σε ορισμένα λιπαντικά. Αυτό οφείλεται στην παρουσία χημικών προσθέτων τα οποία δρουν ως επιφανειακά δραστικές ενώσεις. Οι απογαλακτωματοποιητές προστίθενται σε αυτά τα λιπαντικά για να βοηθήσουν στον διαχωρισμό του νερού και για να μειώσουν τον σχηματισμό αφρού. [2]

Και οι δύο αυτές κατηγορίες προσθέτων αποτελούνται από υδρόφιλα και υδρόφοβα χημικά άκρα ή λειτουργικές ομάδες. Η υδρόφιλη ομάδα είναι μια πολική ομάδα ετεροατόμου η οποία προσαρτάται στην υδρόφοβη υδρογονανθρακική ομάδα. Συνηθισμένα ετεροάτομα είναι το άζωτο, το οξυγόνο, το θείο και ο φώσφορος. Η υδρόφοβη ομάδα αποτελείται συνήθως από μια υδρογονανθρακική αλυσίδα ικανού μήκους ώστε να διατηρεί επιτρεπτή διαλυτότητα ή διασπορά στην φάση του λιπαντικού. Οι γαλακτωματοποιητές και οι απογαλακτωματοποιητές κατηγοριοποιούνται ως ιοντικοί και μη ιοντικοί ανάλογα με το αν η πολική ομάδα είναι φορτισμένη ή μη. [2]

Τα παράγωγα των πολύ-αιθυλενοξειδίων και τα άλατα των καρβοξυλικών και σουλφονικών οξέων είναι οι πιο συνηθισμένοι γαλακτωματοποιητές. [2]

1.8.6.4.2. Πρόσθετα χρωματισμού (Dyes)

Τα πρόσθετα χρωματισμού χρησιμοποιούνται στα λιπαντικά ώστε να τα κατηγοριοποιήσουν ανάλογα με την εφαρμογή τους και το μέσο ανίχνευσης διαρροής. Τα πρόσθετα αυτά είναι οργανικές ενώσεις διαλυτές στα λιπαντικά με χαρακτηριστική δομή αζωτοενώσεων (αζωχρωστικές). [2]

1.8.6.4.3. Βιοκτόνα (Biocides)

Γενικά τα λιπαντικά είναι ανθεκτικά στην προσβολή μικροοργανισμών λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας τους και της παρουσίας προσθέτων πολλά από τα οποία έχουν βιοκτόνο δράση. Τα λιπαντικά που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε νερό προσβάλλονται εύκολα από μικρόβια και μύκητες. Ο έλεγχος της ανάπτυξης βακτηρίων και μυκήτων είναι απαραίτητος ώστε να ελαχιστοποιηθεί η υποβάθμιση του προϊόντος και οι πιθανοί υγειονομικοί κίνδυνοι. Αυτό επιτυγχάνεται με την χρήση υδατοδιαλυτών παραγώγων των τριαζινών, των μορφολινών, των ιμιδαζολινών και των θειαζολινών, οι οποίες έχουν βιοκτόνα χαρακτηριστικά. [2]

1.8.6.5. Πακέτα απόδοσης

Τα τελικά λιπαντικά του κινητήρα περιέχουν έναν αριθμό μεμονωμένων πρόσθετων συστατικών - συνήθως περίπου οκτώ αλλά κυμαίνονται από πέντε έως δεκαπέντε. Μερικά ή όλα μπορούν να αναμειχθούν ξεχωριστά στο λιπαντικό κατά την κατασκευή. Πιο τυπικά, τα συστατικά προαναμιγνύονται από τον κατασκευαστή προσθέτων σε ένα πακέτο απόδοσης που πωλείται στον έμπορο λιπαντικών. Ο ρυθμιστής ιξώδους, που είναι ένα σημαντικό συστατικό των πολύτυπων λιπαντικών κινητήρα, αγοράζεται συνήθως και αναμιγνύεται ξεχωριστά από τον έμπορο λιπαντικών. [31]

Τα διάφορα συστατικά μπορεί να έχουν συνεργατικά ή ανταγωνιστικά αποτελέσματα σε μια δεδομένη παράμετρο απόδοσης λόγω χημικών αλληλοεπιδράσεων ή ανταγωνισμού στην μεταλλική επιφάνεια. Αυτά μπορούν επίσης να παρουσιάσουν φυσική ή χημική ασυμβατότητα, εκτός εάν ισορροπηθούν σωστά. [31]

1.8.7. Προδιαγραφές των λιπαντικών

Οι βασικές κατηγορίες προδιαγραφών των λιπαντικών είναι δύο:

1. Προδιαγραφές με βάση το ιξώδες
2. Προδιαγραφές με βάση την ποιότητα

Στη καθημερινή πρακτική έχουν επικρατήσει οι προδιαγραφές ιξώδους, όμως σε συνδυασμό με τις προδιαγραφές ποιότητας μπορούν να οδηγήσουν στην επιλογή του κατάλληλου λιπαντικού για την εκάστοτε εφαρμογή. [2]

Προδιαγραφές ιξώδους

1. Κατάταξη κατά SAE (Society of Automotive Engineers) που καλύπτει τα ορυκτέλαια κινητήρων και γρاناζοκιβωτίων οχημάτων (βαλβολίνες).
2. Κατάταξη κατά ISO (International Standardization Organization) που αναφέρεται στα ορυκτέλαια βιομηχανικών εφαρμογών.

Επισημαίνονται τα ακόλουθα:

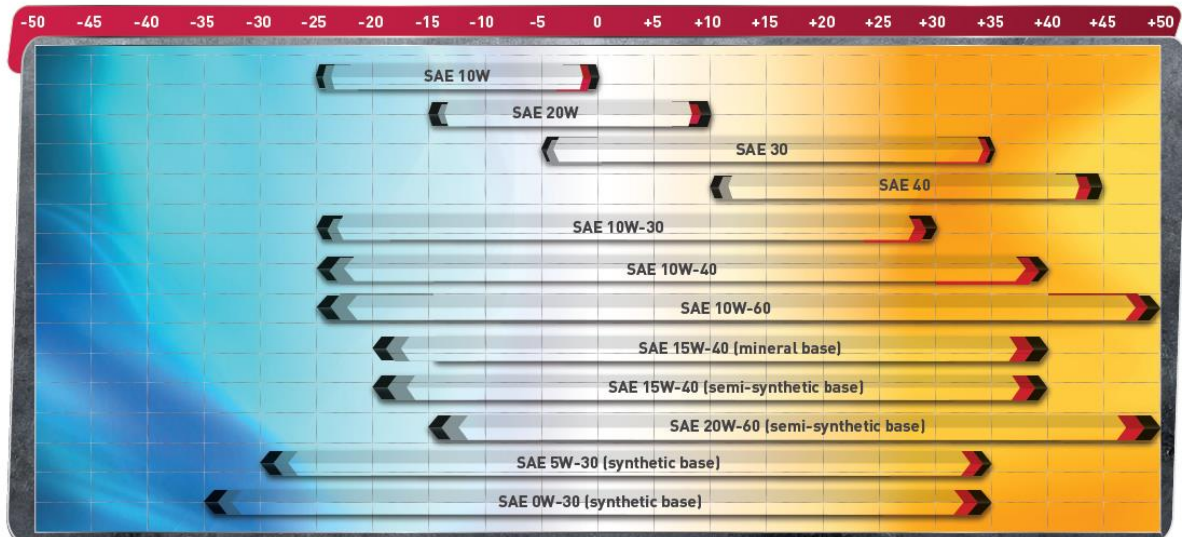
- Τα λάδια κινητήρων καλύπτονται από τις προδιαγραφές SAE 0W έως SAE 60.
- Οι βαλβολίνες καλύπτονται από τις προδιαγραφές SAE 75W έως SAE 250.
- Όσο ο αριθμός SAE ή ISO μεγαλώνει, το λάδι γίνεται πιο παχύρευστο.
- Ο ενδεικτικός αριθμός ISO εκφράζει το ιξώδες του λαδιού σε cSt στους 40 °C.
- Για την προδιαγραφή SAE στις χαμηλές θερμοκρασίες (W) προσδιορίζεται το δυναμικό ιξώδες (cP) και σε υψηλές θερμοκρασίες το κινηματικό ιξώδες (cSt) στους 100 °C [2]

Πίνακας 11: Προδιαγραφές λιπαντικών κινητήρων κατά SAE J300. [32]

Αριθμός ιξώδους	Δυναμικό ιξώδες (cP) μεγ.		Κινηματικό ιξώδες (cSt)	
	[1]	Αντλησιμότητα σε χαμηλές T [2]	100 °C ελαχ.	100 °C μεγ.
0W	6200 (-35°C)	60000 (-40°C)	3.8	-
5W	6600 (-30°C)	60000 (-35°C)	3.8	-
10W	7000 (-25°C)	60000 (-30°C)	4.1	-
15W	7000 (-20°C)	60000 (-25°C)	5.6	-
20W	9500 (-15°C)	60000 (-20°C)	5.6	-
25W	13000 (-10°C)	60000 (-15°C)	9.3	-
8	-	-	4.0	<6.1
12	-	-	5.0	<7.1
16	-	-	6.1	<8.2
20	-	-	6.9	<9.3
30	-	-	9.3	<12.5
40	-	-	12.5	<16.3
40	-	-	12.5	<16.3
50	-	-	16.3	<21.9
60	-	-	21.9	<26.1

[1] Προσδιορισμός του δυναμικού ιξώδους κατά ASTM D-2602 σε προσομοιωτή χαμηλών θερμοκρασιών (Cold Cranking Simulator CCS). Καλύπτει τις απαιτήσεις λίπανσης κινητήρων που ξεκινούν σε χαμηλές θερμοκρασίες.

[2] Αντλησιμότητα (Pumpability): Προσδιορισμός της μέγιστης θερμοκρασίας ώστε το δυναμικό ιξώδες του λιπαντικού να είναι 60000 cP. Εφαρμόζεται η μέθοδος ASTM D-4684.



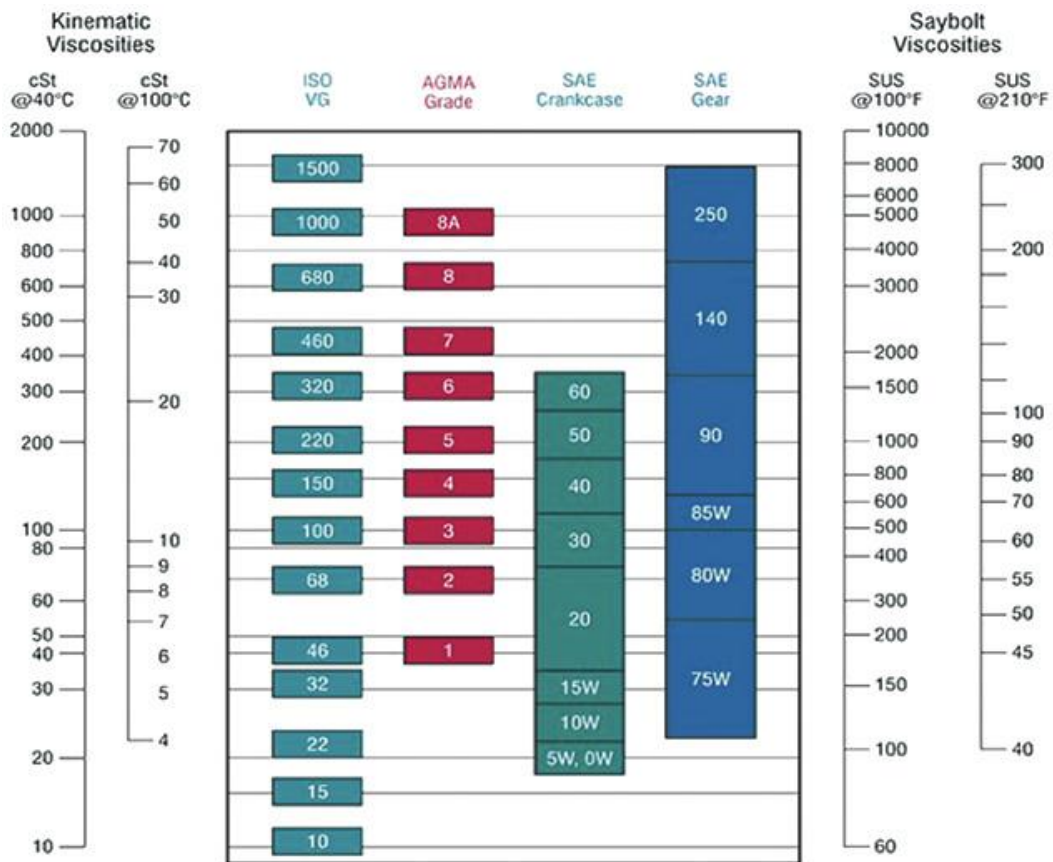
Εικόνα 12: Γράφημα αριθμού ιξώδους SAE για λάδια κινητήρα που συνιστώνται σε σχέση με την εξωτερική θερμοκρασία. [33]

Πίνακας 12: Κατάταξη λιπαντικών γκραναζοκιβωτίων (βαλβολινών) κατά SAE J306. [33], [34]

Αριθμός ιξώδους	Μέγιστη θερμοκρασία για ιξώδες 150000 cP (°C)	Κινηματικό ιξώδες (cSt) 100 °C ελαχ.	Κινηματικό ιξώδες (cSt) 100 °C μεγ.
SAE	ASTM D 2983	ASTM D 445	ASTM D 445
70W	-55	4.1	-
75W	-40	4.1	-
80W	-26	7.0	-
85W	-12	11.0	-
80	-	7.0	<11.0
85	-	11.0	<13.5
90	-	13.5	<18.5
110	-	18.5	<24.0
140	-	24.0	<32.5
190	-	32.5	<41.0
250	-	41.0	-

Πίνακας 13: Κατάταξη βιομηχανικών ορυκτελαίων κατά ISO 3448. [35]

Βαθμίδα ιξώδους	Κινηματικό ιξώδες (cSt) στους 40°C		
	ISO	Μέση τιμή	Ελάχιστη
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



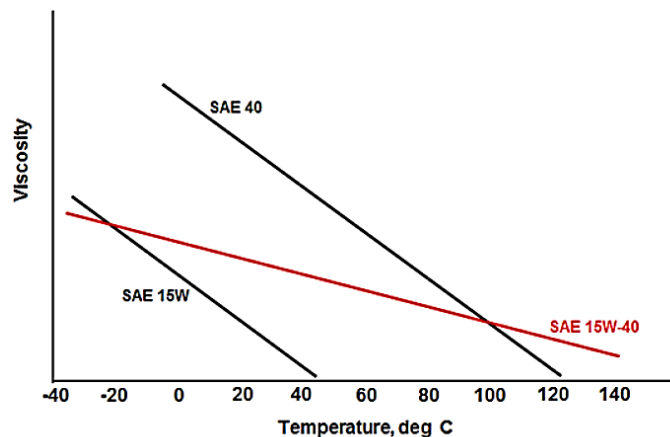
Εικόνα 13: Αντιστοιχίες προδιαγραφών ιξώδους των λιπαντικών κατά SAE και ISO. [36]

1.8.8. Πολύτυπα λιπαντικά

Κατά την λειτουργία των κινητήρων, ενώ ένα λιπαντικό υψηλότερης βαθμίδας (π.χ. 100) είναι ικανοποιητικό για λειτουργία σε ζεστό καιρό, μπορεί κάλλιστα να γίνει πολύ παχύρρευστο για να μπορέσει να αντληθεί αποτελεσματικά στις χαμηλότερες θερμοκρασίες που παρατηρούνται κατά την εκκίνηση των κινητήρων. Αντιστρόφως, εάν χρησιμοποιείται λιπαντικό χαμηλότερης βαθμίδας (π.χ. 80) κατά την διάρκεια ζεστού καιρού, ενδέχεται να μην αποδειχθεί αρκετά ικανό ιξωδομετρικά για να αντέξει τα απαιτούμενα φορτία όταν βρίσκεται σε αυξημένες θερμοκρασίες λειτουργίας. [37]

Η ιδανική λύση σε αυτό είναι η παραγωγή ενός λιπαντικού που έχει υψηλότερο δείκτη ιξώδους (δηλαδή το ιξώδες του αλλάζει λιγότερο με την θερμοκρασία). Με αυτόν τον τρόπο σε κρύο καιρό θα αντλείται αποτελεσματικά, αλλά θα εξακολουθεί να υποστηρίζει υψηλό φορτίο σε υψηλή θερμοκρασία. [37]

Σαν πολύτυπα χαρακτηρίζονται τα λιπαντικά που χάρη στα πρόσθετα που περιέχουν ικανοποιούν ιξωδομετρικά περισσότερες από μία βαθμίδες ιξώδους κατά SAE και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ευρέα θερμοκρασιακά όρια. Το χαρακτηριστικό των πολύτυπων ορυκτελαίων είναι ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες συμπεριφέρονται σα λάδια χαμηλών θερμοκρασιών (W), ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες σα το λάδι των προδιαγραφών της υψηλής θερμοκρασίας. [2]



Διάγραμμα 8: Μεταβολή του ιξώδους με την θερμοκρασία για απλά και πολύτυπα λιπαντικά. [38]

Κεφάλαιο 2: Πειραματικό Μέρος

2.1. Αξιοποίηση υπολείμματος υδρογονοπυρόλυσης

Τα πλευρικά προϊόντα της υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων υπόκεινται σε περαιτέρω επεξεργασίες (π.χ. αναμόρφωση νάφθας) και αξιοποιούνται για την παραγωγή υψηλής ποιότητας υγρών καυσίμων. Το υπόλειμμα της υδρογονοπυρόλυσης (UCO), εν μέρει ανακυκλώνεται στην διεργασία για να επιτευχθεί αναδόμηση μορίων, κορεσμός των αρωματικών ενώσεων και δημιουργία ισοπαραφινών χαμηλού σημείου τήξης.

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.

Σε μια τυπική μονάδα υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων οι συνθήκες υδρογονοπυρόλυσης είναι αρκετά έντονες και μπορεί να ανέλθουν μέχρι και θερμοκρασία 475 °C και πίεση 215 bar. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι τα προϊόντα της δεν περιέχουν ετεροάτομα καθώς αυτά αφαιρούνται σχεδόν πλήρως, κυρίως μέσω αντιδράσεων αποθείωσης και απαζώτωσης. Επίσης δεν περιέχουν ολεφίνες αφού αυτές λόγω των έντονων συνθηκών μετατρέπονται άμεσα σε κορεσμένες αρωματικές ενώσεις. Οι ολεφίνες είναι ανεπιθύμητες στα τελικά λιπαντικά επειδή αντιδρούν πολύ εύκολα, οξειδώνονται και πολυμερίζονται. Τέλος, η περιεκτικότητα σε αρωματικά μόρια είναι μεν υπαρκτή αλλά όχι τόσο μεγάλη καθώς αυτά υδρογονώνονται σε ναφθένια και παραφίνες. Ωστόσο μπορεί να περιέχονται κάποια αρωματικά μόρια που δεν μπόρεσαν να μετατραπούν στις συνθήκες λειτουργίας της μονάδας.

Συνοπτικά τα χαρακτηριστικά του υπολείμματος της υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων είναι:

- ✓ Αμελητέες περιεκτικότητες σε θείο, άζωτο και οξυγόνο
- ✓ Απουσία ολεφινών
- ✓ Απουσία ελαφριών αρωματικών μορίων
- ✓ Παρουσία αρωματικών μορίων

Πίνακας 14: Ιδιότητες UCO όπως αυτές δόθηκαν από το διυλιστήριο που προμηθεύτηκε από τις Βιομηχανικές Εγκαταστάσεις Ελευσίνας.

Πυκνότητα 15 °C (g/ml)	0.8636
Απόσταξη (°C)	
IBP	329
5%	389
10%	403
15%	412
20%	418

25%	423
30%	428
35%	433
40%	439
45%	444
50%	449
55%	456
60%	464
65%	471
70%	479
75%	489
80%	501
85%	513
90%	529
95%	550
FBP	568
Σημείο ροής (°C)	36
Κινηματικό ιξώδες 100 °C (cSt)	6.184
Κινηματικό ιξώδες 50 °C (cSt)	24.34
Θείο (mg/kg)	22.1
HPNA (mg/l)	11

Καθώς οι ιδιότητες του υπολείμματος δεν είναι ακόμα κατάλληλες ώστε να χρησιμοποιηθεί ως βασικό λιπαντικό, υπόκειται σε μία σειρά διεργασιών επεξεργασίας με στόχο:

- Την αύξηση του δείκτη ιξώδους
- Την ταπείνωση του σημείου ροής

Ο εξευγενισμός επιτυγχάνεται γενικά είτε με φυσικοχημικές μεθόδους διαχωρισμού με διαλύτες είτε με διεργασίες χημικής μετατροπής. Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε εφαρμογή των συμβατικών μεθόδων παραγωγής βασικών λιπαντικών για την προσπάθεια παρασκευής βασικού λιπαντικού με δείκτη ιξώδους μεγαλύτερο του 120, δηλαδή παραπλήσιο με τον δείκτη ιξώδους που ορίζεται για την Ομάδα III.

Επομένως επιλέχθηκε το σχήμα μιας υβριδικής επεξεργασίας: η τροφοδοσία πρακτικά οδηγείται προς επεξεργασία σε εγκατάσταση ανάλογη με αυτή της παραγωγής ορυκτελαίων της Ομάδας I (εκχύλιση με διαλύτη → αποπαραφίνωση με διαλύτη).

Πίνακας 15: Επίδραση της σύστασης τροφοδοσίας στις ιδιότητες των βασικών λιπαντικών.

Ιδιότητες	Παραφίνες	Αρωματικά	Ναφθένια
Δείκτης ιξώδους	↑ επίδραση	↓ επίδραση	↓ επίδραση
Σημείο ροής	↓ επίδραση	↑ επίδραση	↑ επίδραση

2.2. Απόσταξη υπό κενό

Στόχοι της κλασμάτωσης της αρχικής τροφοδοσίας UCO είναι οι εξής:

- Απομάκρυνση ελαφριών κλασμάτων (σημείο ζέσεως <400 °C σε ατμοσφαιρική πίεση) τα οποία είναι ακατάλληλα για την παρασκευή λιπαντικών καθώς είναι πολύ ελαφριά, με μικρό ιξώδες.
- Ρύθμιση της περιοχής σημείου ζέσεως της τροφοδοσίας (και κατ' επέκταση του ιξώδους και του σημείου ροής) «κόβοντας» δύο συγκεκριμένα κλάσματα από αυτή. Τα δύο κλάσματα ήταν αυτό των 400-450 °C και αυτό των 450-500 °C. Περαιτέρω κλασμάτωση δεν ήταν δυνατή με τον υπάρχοντα εξοπλισμό του εργαστηρίου.

Η απόσταξη αποτελεί μια φυσική διεργασία που απλά διαχωρίζει το μίγμα των υδρογονανθράκων σε κλάσματα, με συγκεκριμένη περιοχή σημείων ζέσης. Με την μέθοδο αυτή θερμαίνεται ένα μίγμα που περιέχει υγρό μέχρι το υγρό αυτό να βράσει, οπότε σχηματίζει ατμούς. Οι ατμοί αυτοί οδηγούνται σε σχετική διάταξη που ονομάζεται συμπυκνωτής όπου εκεί ψύχονται και συμπυκνώνονται.

Σύμφωνα με τις πληροφορίες που παρείχε το διυλιστήριο για το δείγμα UCO που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, το αρχικό σημείο βρασμού του ήταν στους 329 °C και το τελικό στους 568 °C.

Επειδή η θέρμανση μίγματος υδρογονανθράκων σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες προκαλεί διάσπαση των βαρύτερων υδρογονανθράκων λόγω πυρόλυσης, αποδίδοντας ανεπιθύμητα προϊόντα, επιλέγεται η χρήση απόσταξης υπό κενό. Στην απόσταξη υπό κενό χρησιμοποιείται ελαττωμένη πίεση ώστε να ελαττωθεί το σημείο βρασμού του δείγματος και να αποφευχθεί η θερμική αποικοδόμηση των μορίων. Επειδή η θερμοκρασία βρασμού μιας ουσίας είναι ανάλογη της πίεσης, το πτητικό συστατικό θα εξατμιστεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

Στην παρούσα διπλωματική για την δημιουργία του κατάλληλου κενού έγινε χρήση μιας αντλίας κενού. Η ένδειξη του μανομέτρου έδειξε ότι το κενό που τελικά επετεύχθη ήταν 1-5 kPa, το οποίο ήταν αρκετά ικανοποιητικό.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- Υπόλειμμα μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων (UCO) διυλιστηρίου

ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

- Θερμομανδύας
- Σφαιρική φιάλη χωρητικότητας 1l
- Αντάπτορες (επιθέματα) για την μετατροπή της διαμέτρου των εσφυρισμάτων
- Μανόμετρο
- 2 ψυκτήρες
- Τριπλός σύνδεσμος
- Θερμόμετρο
- Δοχείο συλλογής αποσταγμάτων πολλαπλών εξόδων
- 4 σφαιρικές φιάλες χωρητικότητας 100ml
- Πλαστικά clips
- Λάστιχα
- Κυκλοφορητής νερού
- Αντλία κενού
- Ψυγείο
- 2 πλυντρίδες
- Βάσεις στήριξης
- Μεταλλικές λαβίδες στήριξης
- Αλουμινόχαρτο
- Αναλυτικός ζυγός
- Πλαστικά μπουκαλάκια δειγματοληψίας

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Προετοιμασία

- Ζύγιση και καταγραφή της αρχικής μάζας της σφαιρικής φιάλης και των τεσσάρων σφαιρικών φιαλών στις οποίες γίνεται η συλλογή των αποσταγμάτων.
- Θέρμανση του UCO στον φούρνο (ρυθμισμένος σταθερά στους 85 °C) και ζύγιση περίπου 250 g αυτού. Εισαγωγή του δείγματος στην σφαιρική φιάλη.

Συναρμολόγηση της διάταξης

- Τοποθέτηση της σφαιρικής φιάλης στον θερμομανδύα. Εφαρμογή κατακόρυφου ψυκτήρα (λειτουργεί ως αποστακτική στήλη) στην επάνω υποδοχή της φιάλης και στήριξη αυτού με μεταλλική λαβίδα σε μεταλλική βάση στήριξης.
- Εφαρμογή στην πλευρική υποδοχή της φιάλης ενός μανομέτρου για τον έλεγχο της πίεσης στο εσωτερικό της διάταξης για εξακρίβωση της παρουσίας κενού στο σύστημα.
- Εφαρμογή στον κατακόρυφο ψυκτήρα τριπλού συνδέσμου, ο οποίος συνδέει τον ψυκτήρα με θερμομόμετρο με εσφυρισμένο άκρο (μετρά την θερμοκρασία των ατμών που παράγονται) και με οριζόντιο ψυκτήρα (συμπυκνωτήρας ατμών) ο οποίος στηρίζεται με μεταλλική λαβίδα σε δεύτερη βάση στήριξης.
- Τοποθέτηση στο άκρο του οριζόντιου ψυκτήρα δοχείου συλλογής αποσταγμάτων με 4 εξόδους στις οποίες συνδέονται οι προζυγισμένες και αριθμημένες σφαιρικές φιάλες. Εφαρμογή πλαστικών clips μεταξύ οριζόντιου ψυκτήρα - συλλέκτη και μεταξύ συλλέκτη – σφαιρικών φιαλών.
- Σύνδεση του κυκλοφορητή νερού με τον οριζόντιο ψυκτήρα με δύο λεπτά λάστιχα μεταφοράς νερού (είσοδος/ έξοδος) με τέτοιο τρόπο ώστε οι ατμοί και το νερό ψύξης να βρίσκονται σε αντιστροφή.
- Εφαρμογή λάστιχου στην αντίστοιχη υποδοχή του συλλέκτη αποσταγμάτων για την εφαρμογή κενού. Το λάστιχο καταλήγει σε δύο κατά σειρά συνδεδεμένες πλυντρίδες εμβαπτισμένες σε λουτρό θερμοκρασίας περίπου -10 με -20 °C. Οι πλυντρίδες συνδέονται με την αντλία κενού.
- Τοποθέτηση γύρω από την διάταξη φύλλων αλουμινοχαρτου για μείωση των απωλειών θερμότητας από το σύστημα.

Εφαρμογή κενού

- Έλεγχος της σταθερότητας όλων των συνδέσμων πριν τεθεί σε λειτουργία η αντλία κενού. Το εσωτερικό του συστήματος «αποδεσμεύεται» από αέρα με αποτέλεσμα την ελάττωση της πίεσης. (Η ένδειξη του μανομέτρου έδειξε ότι το κενό που τελικά επετεύχθη ήταν 1-5 kPa).

Λειτουργία διάταξης

- Υπολογισμός των σημείων ζέσεως των συστατικών του μίγματος στην ελαττωμένη πίεση που εφαρμόζεται και δείχνει το μανόμετρο.
- Θέση του θερμομαντήρα σε λειτουργία (θέρμανση του μίγματος) και του κυκλοφορητή νερού (υγροποίηση των ατμών στον οριζόντιο ψυκτήρα).
- Παρακολούθηση από την έναρξη της θέρμανσης του δείγματος της θερμοκρασίας του θερμομέτρου, δηλαδή της θερμοκρασίας των ατμών. Περιστροφή του συλλέκτη αποσταγμάτων όταν γίνει ανάγνωση της θερμοκρασίας των ατμών στην τιμή που

αντιστοιχεί στο σημείο ζέσεως στην ελαττωμένη πίεση (π.χ. αυτή των 400 °C σε 1 atm). Τότε γίνεται περιστροφή του συλλέκτη των αποσταγμάτων με τέτοιο τρόπο ώστε η εσωτερική απόληξή του να καταλήγει στην επόμενη (άδεια) σφαιρική φιάλη.

- Διακοπή της θέρμανσης και αφαίρεση του αλουμινόχαρτου όταν η θερμοκρασία των ατμών φτάσει το σημείο ζέσεως στην ελαττωμένη πίεση που αντιστοιχεί σε σημείο ζέσεως στους 500 °C σε ατμοσφαιρική πίεση.
- Αναμονή ως ότου το σύστημα να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου. «Σπάσιμο» του κενού αφαιρώντας το λάστιχο από τον συλλέκτη των αποσταγμάτων. Απενεργοποίηση της αντλίας κενού.

Μετά το πέρας της λειτουργίας

- Ζύγιση των σφαιρικών φιαλών στις οποίες γίνεται η συλλογή των ελαφριών και των μέσων αποσταγμάτων. Με αφαίρεση του απόβαρου γίνεται υπολογισμός της απόδοσης της απόσταξης σε κάθε κλάσμα.
- Συλλογή των κλασμάτων σε αριθμημένα και προζυγισμένα πλαστικά μπουκαλάκια δειγματοληψίας.

Στις Εικόνες 14 και 15 παρουσιάζεται ολόκληρη η διάταξη όπως αυτή συναρμολογήθηκε στο εργαστήριο καθώς και οι σφαιρικές φιάλες με την συλλογή των αποσταγμάτων:



Εικόνα 14: Ολοκληρωμένη διάταξη απόσταξης υπό κενό.



Εικόνα 15: Σφαιρική φιάλη No1 (μπροστά) γεμάτη με το απορριπτόμενο κλάσμα <math><400\text{ }^\circ\text{C}</math>, σφαιρική φιάλη No2 (δεξιά) γεμάτη με το ελαφρύτερο κλάσμα 400-450 °C και σφαιρική φιάλη No4 (αριστερά) γεμάτη με το βαρύτερο κλάσμα 450-500 °C.

2.3. Εκχύλιση με διαλύτη NMP

Μετά την αφαίρεση του ακατάλληλου ελαφριού κλάσματος και την διάκριση του υπόλοιπου μίγματος σε ελαφρύ (σ.ζ. 400 – 450 °C) και βαρύ (σ.ζ. 450 – 500 °C) κλάσμα, ακολούθησε η εκχύλιση καθενός από αυτά με την χρήση NMP.

Η εκχύλιση είναι μια φυσική μέθοδος διαχωρισμού μιγμάτων με την οποία απομονώνεται και παραλαμβάνεται μία ή περισσότερες ενώσεις από ένα μίγμα με βάση τις διαφορές στην διαλυτότητα.

Για την απομάκρυνση των αρωματικών από την τροφοδοσία επιλέχθηκε η χρήση της NMP διότι:

- Είναι πολύ εκλεκτικός και μη τοξικός διαλύτης.
- Έχει καλύτερη ισχύ διαλύτη από φαινόλη και φουρφουράλη.
- Απαιτείται μικρότερη αναλογία διαλύτη/τροφοδοσία από φαινόλη και φουρφουράλη.
- Έχει αυξημένη απόδοση σε εξευγενισμένο προϊόν.

Ο διαλύτης NMP διαλύει τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες που βρίσκονται στο UCO και δεν διαλύει το επιθυμητό προϊόν, δίνοντας σύστημα δύο φάσεων. Έτσι προκύπτει η φάση του εξευγενισμένου λαδιού (raffinate) το οποίο περιέχει λίγο διαλύτη, παραφίνες και ναφθένια και η φάση του εκχυλίσματος (extract) που περιέχει κυρίως τον διαλύτη και τους

αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Το εξευγενισμένο τελικό προϊόν (waxy raffinate) έχει μικρότερο ιξώδες από την τροφοδοσία λόγω της απομάκρυνσης των αρωματικών ενώσεων.

Στόχος της διαδικασίας εκχύλισης ήταν η αύξηση της τιμής του δείκτη ιξώδους της τροφοδοσίας πάνω από 120, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- Ακατέργαστο (αρχικό) UCO
- Ελαφρύ UCO περιοχής βρασμού 400 – 450 °C
- Βαρύ UCO περιοχής βρασμού 450 – 500 °C
- N-μεθυλο-πυρρολιδόνη (NMP)
- Νερό

ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

- Συσκευή θέρμανσης και μαγνητικής ανάδευσης
- Κωνική φιάλη χωρητικότητας 500ml
- Μαγνήτης ανάδευσης
- Θερμόμετρο
- Διαχωριστική χοάνη χωρητικότητας 250ml
- Βάση στήριξης
- Μεταλλική λαβίδα στήριξης
- Συσκευή εξάτμισης υπό κενό (Rotary Evaporator)
- Αντλία κενού
- Ψυγείο
- 2 πλυντρίδες
- Λάστιχα
- Σφαιρική φιάλη χωρητικότητας 500ml
- Πλαστικά clips
- Πλαστικά μπουκαλάκια δειγματοληψίας
- Βραστήρας
- Αναλυτικός ζυγός

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω εκτός από την ποιότητα της πρώτης ύλης, κύριες μεταβλητές της διαδικασίας είναι η θερμοκρασία, η δοσολογία (η αναλογία διαλύτη/ τροφοδοσία) και ο χρόνος ανάδευσης του διαλύτη με την τροφοδοσία.

Για τους σκοπούς της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε επιλογή μελέτης της μεταβλητής που θεωρητικά διαδραματίζει τον μεγαλύτερο ρόλο στην ποιότητα του τελικού προϊόντος και αυτή ήταν η αναλογία διαλύτη/ τροφοδοσία.

Ενδεικτικά οι αναλογίες NMP / UCO που δοκιμάστηκαν είναι οι εξής:

- 1.5 / 1
- 2 / 1
- 2.5 / 1

Η επίδραση που αναμένεται να έχει είναι η εξής:

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

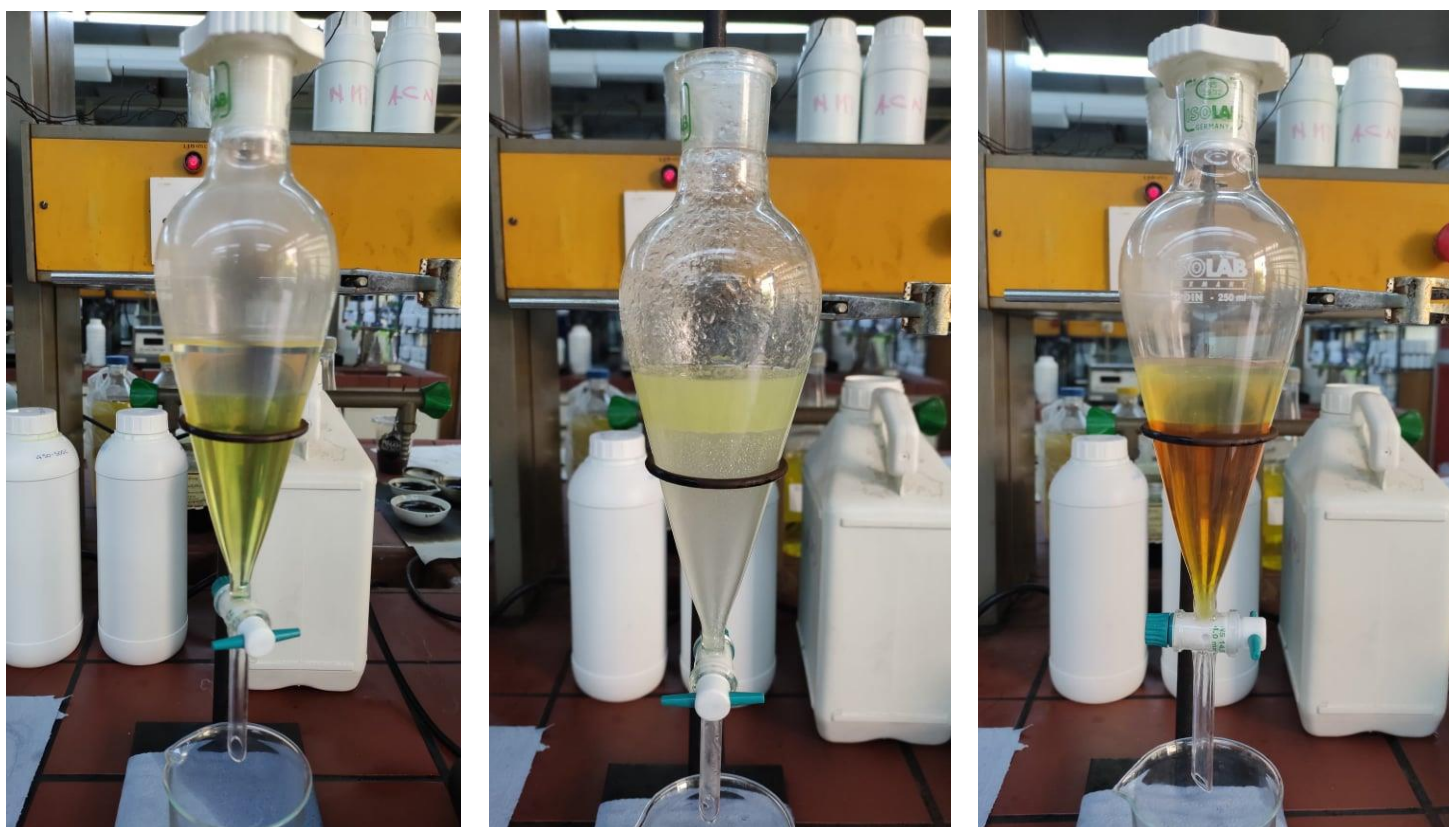
Τα βήματα της πειραματικής διαδικασίας για κάθε αναλογία είναι ίδια και είναι τα εξής:

- Θέρμανση του UCO (ακατέργαστο – για δοκιμαστικά πειράματα & από κάθε κλάσμα – για τελική διαδικασία) στον φούρνο (ρυθμισμένος σταθερά στους 85 °C) και ζύγιση περίπου 50 g αυτού.
- Ζύγιση της αντίστοιχης ποσότητας NMP για την εκάστοτε επιθυμητή αναλογία διαλύτη/ UCO.
- Τοποθέτηση του UCO και του διαλύτη σε κωνική φιάλη. Θέρμανση μέχρι τους 50 °C και ανάδευση με μαγνήτη για περίπου 30 λεπτά.
- Τροφοδοσία του μίγματος στην διαχωριστική χοάνη όπου αφήνεται με σκοπό τον πλήρη διαχωρισμό των δύο φάσεων. Η κάτω φάση αποτελεί το εκχύλισμα (NMP + αρωματικά) και η άνω το υπόλειμμα (ελάχιστη NMP + ναφθένια + παραφίνες).
- Σταδιακή συλλογή του εκχυλίσματος σε προζυγισμένα μπουκαλάκια δειγματοληψίας. Κατά τον διαχωρισμό των φάσεων και την συλλογή τους η χοάνη θερμαίνεται εξωτερικά με πιστολάκι για να εξασφαλισθεί η ροή του δείγματος (υψηλά σημεία ροής → διακοπή ροής σε θερμοκρασία δωματίου → παρεμπόδιση μεταφοράς μορίων μεταξύ των δύο φάσεων).
- Εισαγωγή θερμού νερού στο εξευγενισμένο υπόλειμμα που απομένει στην διαχωριστική χοάνη με σκοπό την εκτέλεση τουλάχιστον τριών διαδοχικών εκπλύσεων με σκοπό την πλήρη απομάκρυνση των μικρών ποσοτήτων NMP που μπορεί να έχουν παραμείνει σε αυτό. (Επιλέγεται η χρήση νερού καθώς είναι πλήρως αναμίξιμο με την NMP ενώ σχηματίζει ξεχωριστές φάσεις με το UCO οι οποίες διαχωρίζονται μηχανικά κατά την ανακίνηση της χοάνης).
- Τροφοδοσία του υπολείμματος σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη και μεταφορά αυτής στην συσκευή Rotary Evaporator για την εξάτμιση του εναπομείναντος νερού και NMP. Η συσκευή επιτρέπει την γρήγορη εξάτμιση διαλυτών μειώνοντας το σημείο ζέσεως τους καθώς λειτουργεί με ελαττωμένη πίεση.

Λειτουργία Rotary Evaporator με χρήση κενού

- Τοποθέτηση στην συσκευή παροχής νερού σε αντιστροφή με τους παραγόμενους ατμούς.
- Σύνδεση με δύο πλυντρίδες κατά σειρά εμβαπτισμένες σε λουτρό θερμοκρασίας -10 έως -20 °C. Σύνδεση των πλυντρίδων με την 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.
- Εμβάπτιση του δείγματος σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 85 – 90 °C με περιστροφή της σφαιρικής φιάλης για εξασφάλιση μεγαλύτερης επιφάνειας εξάτμισης και ομοιόμορφης θέρμανσης.
- Αφαίρεση φιάλης όταν σταματάει η παρατήρηση βρασμού. Ζύγιση αυτής και τοποθέτηση του τελικού δείγματος σε προζυγισμένο πλαστικό μπουκαλάκι δειγματοληψίας.

Στις Εικόνες 16 και 17 παρουσιάζεται η διάταξη Rotary Evaporator καθώς και η διαδικασία της εκχύλισης:



Εικόνα 16: Δημιουργία δύο διακριτών φάσεων κατά την εκχύλιση, η φάση του εκχυλίσματος (κάτω) και η φάση του υπολείμματος (άνω). Αριστερά το ελαφρύ δείγμα UCO (400-450 °C) και δεξιά το βαρύ δείγμα UCO (450-500 °C). Στην μέση η δημιουργία δύο διακριτών φάσεων μετά την έκπλυση του δείγματος με νερό, η κάτω υδατική φάση και η άνω οργανική φάση.



Εικόνα 17: Συσκευή Rotary Evaporator.

2.4. Αποπαραφίνωση με διαλύτη MEK/TOL

Το δείγματα που λαμβάνονται μετά την εκχύλιση (waxy raffinate) είναι απαραίτητο να απαλλαγούν από τις βαριές παραφίνες ώστε να μειωθεί το σημείο ροής και να βελτιωθούν οι ιδιότητες ψυχρής ροής τους. Η ύπαρξη των παραφινών επιβεβαιώνεται μακροσκοπικά με την απώλεια της ρευστότητας των δειγμάτων ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε επιλογή της χρήσης μίγματος MEK/ TOL για την αποπαραφίνωση του UCO καθώς όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω προκύπτουν υψηλότεροι ρυθμοί διήθησης και μειωμένη περιεκτικότητα κηρών στο λάδι. Η MEK δείχνει επιλεκτικότητα σε παραφινικές ενώσεις με αποτέλεσμα να βοηθάει αρκετά στη δημιουργία του κεριού. Η MEK ευνοεί λοιπόν την κρυστάλλωση των κηρών ενώ το τολουόλιο ευνοεί τη διάλυση των παραφινών του λαδιού.

Η αποπαραφίνωση με διαλύτη αποτελείται από τα ακόλουθα βήματα: θέρμανση κρυστάλλωση, διήθηση και ανάκτηση διαλύτη.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- Ακατέργαστο (αρχικό) UCO
- Ελαφρύ UCO περιοχής βρασμού 400 – 450 °C (αποαρωματοποιημένο)
- Βαρύ UCO περιοχής βρασμού 450 – 500 °C (αποαρωματοποιημένο)
- Μεθυλο-αιθυλοκετόνη (MEK)
- Τολουόλιο
- Νερό

ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

- Συσκευή θέρμανσης και μαγνητικής ανάδευσης
- 2 κωνικές φιάλες χωρητικότητας 500ml
- Μαγνήτης ανάδευσης
- 2 θερμομέτρα
- Βάση στήριξης
- Μεταλλική λαβίδα στήριξης
- Ηθμός Buchner
- Φιάλη Buchner
- Διηθητικό χαρτί
- Συσκευή εξάτμισης υπό κενό (Rotary Evaporator)
- Αντλία κενού
- Ψυγείο
- 2 πλυντρίδες
- Κυκλοφορητής νερού
- Λάστιχα
- Σφαιρική φιάλη χωρητικότητας 1l
- Πλαστικά clips
- Πλαστικά μπουκαλάκια δειγματοληψίας
- Αναλυτικός ζυγός

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Μελέτες έχουν δείξει ότι ο βέλτιστος διαχωρισμός κηρού από το λάδι συμβαίνει με χρήση διαλύτη MEK/TOL με την περιεκτικότητα σε MEK να κυμαίνεται από 40 - 75 % κατ' όγκο. Αυξημένη αναλογία MEK αυξάνει και την απόδοση σε παραφίνες.

Από την άλλη πλευρά, μια αύξηση στην αναλογία διαλύτη/τροφοδοσία ενισχύει τον ρυθμό διήθησης επειδή ο διαλύτης προκαλεί την ανάπτυξη των κρυστάλλων και μειώνει το ιξώδες του μίγματος. Αυξάνει επίσης την απόδοση σε αποπαραφινωμένο λάδι και μειώνει την περιεκτικότητα λαδιού στους κηρούς.

Οι βέλτιστες συνθήκες που εφαρμόστηκαν ήταν τελικά:

- $MEK / TOL = 1 / 1$
- $(Μίγμα διαλυτών) / UCO = 3 / 1$

Τα βήματα της πειραματικής διαδικασίας για κάθε αναλογία είναι ίδια και είναι τα εξής:

Θέρμανση

- Θέρμανση του UCO (ακατέργαστο – για δοκιμαστικά πειράματα & από κάθε εκχυλισμένο κλάσμα – για τελική διαδικασία) στον φούρνο (ρυθμισμένος σταθερά στους 85 °C) και ζύγιση περίπου 50 g αυτού.
- Ζύγιση της αντίστοιχης ποσότητας MEK/TOL για αναλογία διαλύτη/UCO = 3/1.
- Τοποθέτηση του UCO και του διαλύτη σε κωνική φιάλη. Θέρμανση μέχρι τους 50 °C και ανάδευση με μαγνήτη για περίπου 30 λεπτά.

Κρυστάλλωση

- Τροφοδοσία του δείγματος σε κωνική φιάλη και ψύξη αυτού με εμβαπτισμό της φιάλης σε λουτρό θερμοκρασίας περίπου -20 °C. Με θερμομέτρο ελέγχεται η θερμοκρασία του δείγματος έως ότου να φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία των -20 °C, όπου και κρυσταλλώνονται οι παραφίνες.

Διήθηση υπό κενό

- Τοποθέτηση του πορσελάνινου ηθμού Buchner με το διηθητικό χαρτί στο στόμιο της φιάλης Buchner. Σύνδεση της διάταξης μέσω λάστιχου με την αντλία κενού.
- Απόχυση με ταχύτητα του κρυσταλλωμένου δείγματος στον ηθμό για την πραγματοποίηση της διήθησης.
- Συλλογή στον ηθμό των κρυσταλλωμένων παραφινών και στην φιάλη το αποπαραφινωμένο πλέον διήθημα (πλούσιο σε διαλύτη).
- Ζύγιση παραφινών και μεταφορά αυτών σε προζυγισμένα πλαστικά μπουκαλάκια δειγματοληψίας.

Ανάκτηση διαλύτη

- Μεταφορά του διηθήματος σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη και μεταφορά αυτής στην συσκευή Rotary Evaporator.
- Τοποθέτηση στην συσκευή παροχής νερού σε αντιρροή με τους παραγόμενους ατμούς, το οποίο αντλείται από κυκλοφορητή νερού ρυθμισμένο στους 0 °C.
- Σύνδεση της συσκευής με δύο πλυντρίδες κατά σειρά εμβαπτισμένες σε λουτρό θερμοκρασίας -10 έως -20 °C. Σύνδεση των πλυντρίδων με την 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.

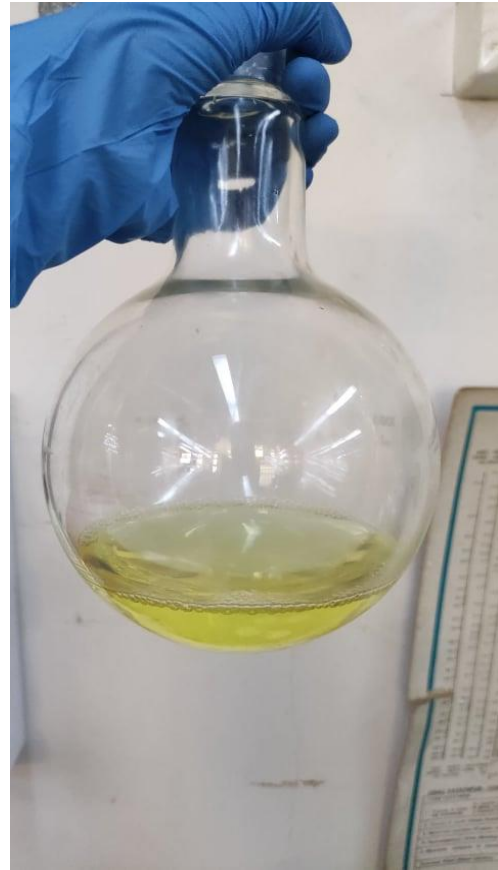
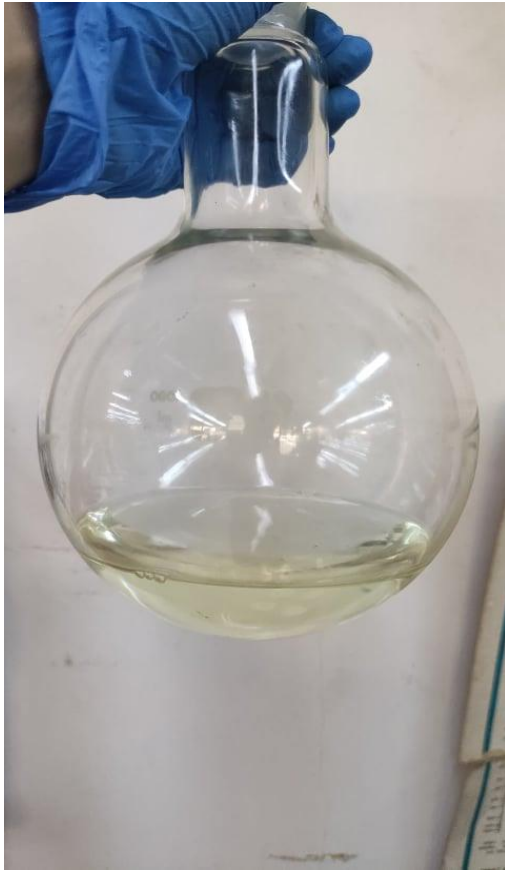
- Εμβάπτιση του δείγματος σε ελαιόλουτρο θερμοκρασίας 80 – 90 °C με περιστροφή της σφαιρικής φιάλης για εξασφάλιση μεγαλύτερης επιφάνειας εξάτμισης και ομοιόμορφης θέρμανσης (άνοδος της θερμοκρασίας με αργό ρυθμό για αποφυγή της απότομης εξάτμισης των διαλυτών στην αρχή που η ποσότητά τους στο δείγμα είναι μεγάλη και για αποφυγή συμπαρασύρσης δείγματος στον ψυκτήρα της συσκευής).
- Αφαίρεση φιάλης όταν σταματάει η εμφανής εξάτμιση. Ζύγιση αυτής και τοποθέτηση του τελικού δείγματος σε προζυγισμένο πλαστικό μπουκαλάκι δειγματοληψίας.

Σημειώνεται ότι η χρήση του Rotary Evaporator για την ανάκτηση των διαλυτών είναι απαραίτητη καθώς η συσκευή εφαρμόζει ελαττωμένη πίεση με αποτέλεσμα να ελαττώνει τα σημεία ζέσεως των διαλυτών (MEK: 79.64 °C και τολουόλιο: 110.6 °C) για ευκολότερη ανάκτηση.

Στις Εικόνες 18,19,20 παρουσιάζονται τα παγωμένα δείγματα πριν την διήθηση, τα τελικά αποπαραφινωμένα δείγματα και οι παραγόμενες παραφίνες:



Εικόνα 18: Παγωμένο δείγμα (κρυστάλλωση) πριν την διήθηση. Αριστερά το ελαφρύ δείγμα UCO (400-450 °C) και δεξιά το βαρύ δείγμα UCO (450-500 °C).



Εικόνα 19: Τελικό αποπαραφινωμένο δείγμα. Αριστερά το ελαφρύ δείγμα UCO (400-450 °C) και δεξιά το βαρύ δείγμα UCO (450-500 °C).



Εικόνα 20: Παραφίνες που προέκυψαν μετά το πέρας της διήθησης. Αριστερά το ελαφρύ δείγμα UCO (400-450 °C) και δεξιά το βαρύ δείγμα UCO (450-500 °C).

2.5. Προσθήκη προσθέτων

Τα τελικά προϊόντα που προέκυψαν από την αποπαραφίνωση δεν ήταν κατάλληλα για χρήση καθώς ο δείκτης ιξώδους σε ορισμένα δείγματα δεν ήταν μεγαλύτερος από 120 (απαιτήση λιπαντικών Group III) και το σημείο ροής παρέμεινε αρκετά υψηλό. Για την επίτευξη των επιθυμητών ιδιοτήτων έγινε χρήση προσθέτων και συγκεκριμένα βελτιωτικών του δείκτη ιξώδους (Viscosity Index Improver – VII) και ταπεινωτών σημείου ροής (Pour Point Depressant – PPD).

Τα βελτιωτικά του δείκτη ιξώδους και οι ταπεινωτές σημείου ροής χρησιμοποιούνται για την διατήρηση των επιθυμητών φυσικών ιδιοτήτων (κυρίως του ιξώδους) σε όλες τις θερμοκρασίες και συνθήκες λειτουργίας. Αυτό εξασφαλίζει επαρκή ροή και ιξώδες λιπαντικού σε όλες τις περιστάσεις. Τα βελτιωτικά του δείκτη ιξώδους προστίθενται σε αναλογία 5 έως 15% της μάζας ανάλογα με την διαλυτότητα και το ιξώδες του πολυμερούς, ενώ οι συνήθεις ποσότητες για τους ταπεινωτές του σημείου ροής κυμαίνονται από 0.1 έως 0.5% της μάζας στα τελικά λιπαντικά. Τα περισσότερα πρόσθετα έχουν επίσης και δευτερεύοντα επιθυμητά χαρακτηριστικά που αυξάνουν την συνολική απόδοση του λιπαντικού. Για παράδειγμα στην παρούσα διπλωματική εξετάστηκε αν η προσθήκη του VII βελτιώνει εκτός από τον δείκτη ιξώδους και το σημείο ροής των δειγμάτων.

Ειδικά στην παρούσα διπλωματική έγινε χρήση ενός προσθέτου υδρογονωμένου συμπολυμερούς στυρενίου – ισοπρενίου (hydrogenated styrene-isoprene copolymer) ως βελτιωτικό του δείκτη ιξώδους και ενός προσθέτου τεχνολογίας πολυ-αλκυλο-μεθακρυλικών εστέρων (polyalkyl-methacrylate - PAMA) ως ταπεινωτή του σημείου ροής. Οι ιδιότητες των δύο αυτών προσθέτων σύμφωνα με τις πληροφορίες που δόθηκαν από την πηγή προέλευσής τους είναι οι εξής:

Πίνακας 16: Ιδιότητες χρησιμοποιούμενων προσθέτων VII και PPD σύμφωνα με τις πληροφορίες που δόθηκαν από την πηγή προέλευσής τους.

Ιδιότητα	VII	PPD	Μέθοδος
Κιν. Ιξώδες @ 100°C, cSt	1500	320	ASTM D445
Πυκνότητα @15°C, kg/m ³	860	-	ASTM D4052
Πυκνότητα @25°C, kg/m ³		900	ASTM D93
Σημείο Ανάφλεξης, °C	195	170	ASTM D6278
Δείκτης Σταθερότητας στη Διάτμηση (PSSI)	25	-	ASTM D1500
Χρώμα	0.5	-	ASTM D445

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- Ελαφρύ UCO περιοχής βρασμού 400 – 450 °C (αποπαραφινωμένο)
- Βαρύ UCO περιοχής βρασμού 450 – 500 °C (αποπαραφινωμένο)
- VII
- PPD

ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

- Συσκευή θέρμανσης και μαγνητικής ανάδευσης
- Μαγνήτης ανάδευσης
- Κωνική φιάλη χωρητικότητας 250ml
- Πλαστικά μπουκαλάκια δειγματοληψίας
- Αναλυτικός ζυγός

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Στην παρούσα διπλωματική έγινε επιλογή προσθήκης των εξής αναλογιών προσθέτων:

- $VII = 5, 7, 9\%$
- $PPD = 0.3\%$

Συγκεκριμένα λόγω περιορισμένης ποσότητας στο βαρύ κλάσμα έγινε χρήση VII σε αναλογίες 5 και 7% καθώς οι τιμές του δείκτη ιξώδους ήταν ήδη μεγαλύτερες από 120.

Τα βήματα της πειραματικής διαδικασίας για κάθε αναλογία είναι ίδια και είναι τα εξής:

- Θέρμανση του UCO (αποπαραφινωμένο) στον φούρνο (ρυθμισμένος σταθερά στους 85 °C) και ζύγιση περίπου 50 g αυτού.
- Ζύγιση της αντίστοιχης ποσότητας προσθέτου VII για κάθε αναλογία (5, 7 ή 9%).
- Τοποθέτηση του UCO και του προσθέτου σε κωνική φιάλη. Θέρμανση μέχρι τους 50 °C και ανάδευση με μαγνήτη για περίπου 10 λεπτά.
- Μέτρηση του ιξώδους και του σημείου ροής του δείγματος και καταγραφή των τιμών.
- Ζύγιση της αντίστοιχης ποσότητας προσθέτου PPD σε ποσότητα 0.3% της μάζας του δείγματος.
- Τοποθέτηση του UCO και του προσθέτου σε κωνική φιάλη. Θέρμανση μέχρι τους 50 °C και ανάδευση με μαγνήτη για περίπου 10 λεπτά.
- Μέτρηση του σημείου ροής του δείγματος και καταγραφή των τιμών.

2.6. Έλεγχος ιδιοτήτων

Μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας διεξάχθηκε αξιολόγηση της ποιότητας των δειγμάτων ελαίου που προέκυψαν. Μετρήθηκε η πυκνότητα, το ιξώδες και το σημείο ροής του ακατέργαστου UCO, των κλασμάτων που προέκυψαν μετά την απόσταξη υπό κενό, των προϊόντων μετά την εκχύλιση με NMP, των προϊόντων μετά την αποπαραφίνωση με μίγμα MEK/ TOL και των τελικών προϊόντων μετά την προσθήκη προσθέτων.

Στόχος της διαδικασίας ήταν η αξιολόγηση του UCO ως τροφοδοσία για την παραγωγή βασικών λιπαντικών υψηλού δείκτη ιξώδους (Group III) μέσω της συμβατικής οδού παραγωγής βασικών λιπαντικών. Για να θεωρηθεί η διαδικασία επιτυχής θα πρέπει να παρατηρηθεί:

- ✓ Αύξηση του δείκτη ιξώδους
- ✓ Ελάττωση του σημείου ροής

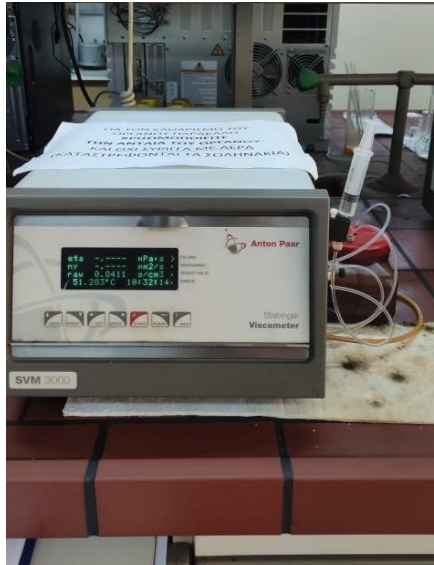
2.6.1. Πυκνότητα – Ιξώδες – Δείκτης Ιξώδους

Για την μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους των δειγμάτων γίνεται χρήση του περιστροφικού ιξωδομέτρου Stabinger Viscometer SVM 3000 της Anton Paar σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D-7042.

Τα ιξωδόμετρα SVM βασίζονται σε μια τροποποιημένη μορφή της αρχής μέτρησης Couette και αποτελούνται από ένα κελί πυκνότητας και ένα κελί ιξώδους. Το μικρό κελί ιξώδους περιέχει έναν σωλήνα ο οποίος περιστρέφεται με σταθερή ταχύτητα και πληρώνεται με υγρό δείγματος, ενώ ένας μετρητικός ρότορας με ενσωματωμένο μαγνήτη επιπλέει ελεύθερα στο δείγμα. Οι δυνάμεις διάτμησης του δείγματος κινούν τον ρότορα, ενώ οι μαγνητικές δυνάμεις καθυστερούν την περιστροφή του. Λίγο μετά την έναρξη της μέτρησης, ο ρότορας φτάνει την ταχύτητα ισορροπίας, η οποία μεταφράζεται στο ιξώδες του ρευστού. Το δυναμικό ιξώδες δίνεται σε μονάδες $mPa \cdot s$. Το κινηματικό ιξώδες υπολογίζεται αυτόματα από το δυναμικό ιξώδες και την πυκνότητα του δείγματος και δίνεται σε μονάδες mm^2/s . [39]

Η συσκευή εκτός από το δυναμικό ιξώδες μετράει και την πυκνότητα του δείγματος σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D-4052. Η μέτρηση της πυκνότητας διεξάγεται μέσω της τεχνικής της ταλάντωσης ενός γυάλινου σωλήνα σε σχήμα U. Η συχνότητα της ταλάντωσης εξαρτάται από την 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 . [39]

Το όργανο επιτρέπει ρύθμιση της επιθυμητής θερμοκρασίας στην οποία γίνεται η μέτρηση κάθε φορά. Μετά την ρύθμιση της θερμοκρασίας το δείγμα εισάγεται στην συσκευή με σύριγγα των 5 ή 12 ml και καταγράφονται οι τιμές πυκνότητας, δυναμικού και κινηματικού ιξώδους. Μετά το πέρας κάθε μέτρησης η συσκευή καθαρίζεται με εξάνιο και τολουόλιο μέχρι η πυκνότητα στην κυψελίδα με το ακροφύσιο τοποθετημένο στους 15 °C να είναι μικρότερη από $0.0018 g/cm^3$. [40]



Εικόνα 21: Συσκευή Stabinger Viscometer SVM 3000.

Υπολογισμός Δείκτη Ιξώδους

Όπως προαναφέρθηκε ο δείκτης ιξώδους είναι μια υπολογιστική παράμετρος που δίνει μια ένδειξη της μεταβολής του ιξώδους με την θερμοκρασία του υπό εξέταση λαδιού. Όσο μεγαλύτερη η τιμή του δείκτη ιξώδους τόσο λιγότερο μεταβάλλεται το ιξώδες του λιπαντικού με τις μεταβολές της θερμοκρασίας.

Σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D-2270 ο Δείκτης Ιξώδους ορίζεται ως εξής:

$$VI = \frac{L - U}{L - H} 100$$

Όπου:

U = ιξώδες ορυκτελαίου στους 40 °C

L = ιξώδες ορυκτελαίου στους 40 °C αν VI = 0

H = ιξώδες ορυκτελαίου στους 40 °C αν VI = 100

Οι τιμές των L, H υπάρχουν σε πίνακα της πρότυπης μεθόδου ASTM. Η παραπάνω σχέση ισχύει μόνο στις περιπτώσεις όπου VI < 100, δηλαδή U > H. Στις περιπτώσεις με VI > 100 ισχύει η σχέση:

$$VI = 100 + \frac{10^N - 1}{0.00715}$$

όπου

$$N = \frac{\log H - \log U}{\log V}$$

με V = ιξώδες ορυκτελαίου στους 100 °C (V > 2cSt)

Επομένως για τον υπολογισμό του δείκτη ιξώδους χρησιμοποιείται το ιξωδόμετρο SVM 3000 με το οποίο μετριέται το κινηματικό ιξώδες του δείγματος στους 40 °C και στους 100 °C και με χρήση των παραπάνω υπολογιστικών σχέσεων προκύπτει η τελική τιμή.

2.6.2. Σημείο ροής

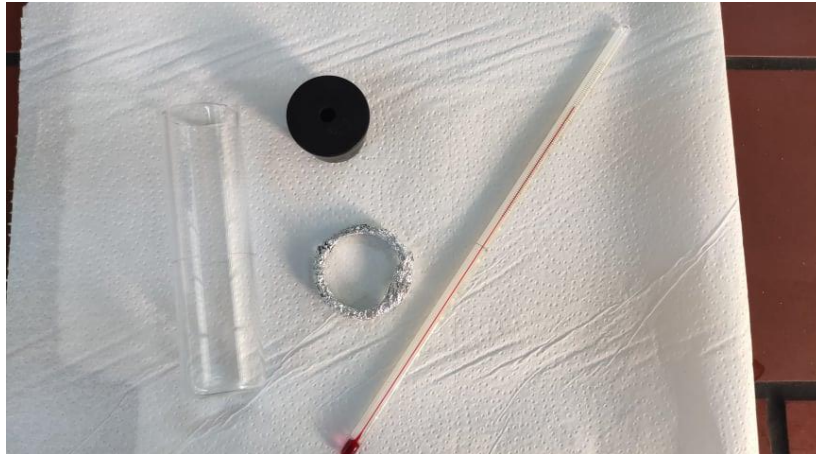
Το σημείο ροής, όπως έχει προαναφερθεί, είναι η θερμοκρασία στην οποία ο διαχωρισμός παραφίνης είναι τόσο έντονος που δεν επιτρέπει στο λιπαντικό να είναι ρευστό, όταν ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες (ASTM D-97).



Εικόνα 22: Συσκευή μέτρησης σημείου ροής.

Για την διεξαγωγή της μέτρησης απαιτείται:

- Ψυγείο με 4 ψυκτικά λουτρά σε διαφορετικές θερμοκρασίες (0 °C, -18 °C, -33 °C και -51 °C)
- Δοκιμαστικός γυάλινος σωλήνας με χαραγή
- Φελλός
- Θερμόμετρο μέτρησης pour point
- Περίβλημα (ελαστικός δακτύλιος από αλουμινόχαρτο)



Εικόνα 23: Εξοπλισμός για την διεξαγωγή μέτρησης σημείου ροής.

Για δείγματα που έχουν σημείο ροής πάνω από $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ (όπως αυτά της παρούσας διπλωματικής εργασίας) θερμαίνονται μέχρι τους $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ και αφήνονται να ψυχθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους $27\text{ }^{\circ}\text{C}$. Εάν το δείγμα δεν έχει σταματήσει να ρέει όταν η θερμοκρασία του έχει φτάσει τους $27\text{ }^{\circ}\text{C}$, τότε μεταφέρεται στο πρώτο λουτρό που διατηρείται στους $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. [41]

Το δείγμα εισάγεται στον δοκιμαστικό σωλήνα ως την χαραγή και ο σωλήνας πωματίζεται με τον φελλό. Ο φελλός φέρει οπή στην οποία εισάγεται το θερμομέτρο μέτρησης του σημείου ροής, το οποίο βυθίζεται στα 3 mm κάτω από την χαραγή. Γύρω από τον σωλήνα προσαρμόζεται προστατευτικός ελαστικός δακτύλιος σε ύψος περίπου 25 mm από τον πυθμένα. Καθώς παγώνει το δείγμα για να επιτραπεί ο σχηματισμός των κρυστάλλων παραφίνης πρέπει δοθεί προσοχή ώστε να μην διαταραχθεί η μάζα του για να μην καταστραφεί το δίκτυο παραφίνης. [41]

Κάθε $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ο σωλήνας εξάγεται από το ψυγείο και στρέφεται στο πλάι. Εάν παρατηρηθεί ροή εντός 3 s , το δείγμα εισάγεται πάλι στο λουτρό και η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Καθώς το δείγμα συνεχίζει να παγώνει και δεν παρατηρείται διακοπή ροής, μεταφέρεται στο επόμενο λουτρό χαμηλότερης θερμοκρασίας σύμφωνα με το παρακάτω πρόγραμμα:

Αν θερμοκρασία δείγματος είναι στους $+27\text{ }^{\circ}\text{C}$ → μεταφορά στο λουτρό των $0\text{ }^{\circ}\text{C}$

Αν θερμοκρασία δείγματος είναι στους $+9\text{ }^{\circ}\text{C}$ → μεταφορά στο λουτρό των $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$

Αν θερμοκρασία δείγματος είναι στους $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ → μεταφορά στο λουτρό των $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$

Αν θερμοκρασία δείγματος είναι στους $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ → μεταφορά στο λουτρό των $-51\text{ }^{\circ}\text{C}$

Εάν το δείγμα δεν δείχνει κίνηση όταν έχει οριζόντια κλίση για 5 s , τότε καταγράφεται αυτή η ένδειξη του θερμομέτρου. Εάν παρατηρηθεί κίνηση στο διάστημα των 5 s η διαδικασία συνεχίζεται με νέο έλεγχο του δείγματος ανά $3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ως σημείο ροής δίνεται η προηγούμενη καταγεγραμμένη θερμοκρασία αυξημένη κατά $3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Τα σημεία ροής εκφράζονται σε ακέραιους αριθμούς που είναι θετικοί ή αρνητικοί αριθμοί του $3\text{ }^{\circ}\text{C}$. [41]

2.6.3. Δείκτης διάθλασης

Ο δείκτης διάθλασης μετριέται με οπτικό διαθλασίμετρο Bausch & Lomb σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D-1218. [42]

Αρχικά ανοίγεται η παροχή νερού για την διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας του θερμοστάτη στους 20 °C. Με την μύτη της βελόνας μιας σύριγγας τοποθετείται μια μικρή ποσότητα του εκάστοτε δείγματος στο πρίσμα και κλείνεται με το κουτί του πρίσματος. Με τον μοχλό που βρίσκεται στα αριστερά του οργάνου ανοίγεται η πηγή φωτός. [42]

Η οριακή γραμμή που παρατηρείται από την υποδοχή για τον χειριστή ρυθμίζεται με τον τροχό που βρίσκεται στα δεξιά του οργάνου έτσι ώστε να συμπίπτει με την ένδειξη x. Στην συνέχεια πιέζεται ο αντίστοιχος μοχλός στα αριστερά προς τα κάτω και γίνεται ανάγνωση της τιμής του δείκτη διάθλασης από την κλίμακα που εμφανίζεται στην υποδοχή. Για καλύτερη ανάγνωση της κλίμακας γίνεται ρύθμιση του προσοφθαλμίου του διαθλασίμετρου. Μετά το πέρας των μετρήσεων το πρίσμα καθαρίζεται με χρήση τολουολίου. [42]



Εικόνα 24: Οπτικό διαθλασίμετρο Bausch & Lomb.

Κεφάλαιο 3: Αποτελέσματα

3.1. Έλεγχος παραμέτρων

Όπως προαναφέρθηκε, έγινε έλεγχος διαφορετικών παραμέτρων των διεργασιών εξευγενισμού της τροφοδοσίας για παραγωγή βασικών λιπαντικών, με σκοπό την επιλογή των βέλτιστων συνθηκών.

3.1.1. Απόσταση υπό κενό

Η αρχική ποσότητα τροφοδοσίας UCO υποβλήθηκε σε 20 αποστάξεις υπό κενό και έγινε συλλογή του ελαφριού (400-450 °C) και του βαριού (450-500 °C) κλάσματος της κάθε απόσταξης σε πλαστικά μπουκαλάκια δειγματοληψίας. Μετρήθηκαν η πυκνότητα και το ιξώδες στους 40 και στους 100 °C του κάθε κλάσματος. Ανάμεσα από τις 20 αποστάξεις έγινε επιλογή ορισμένων από αυτών με σκοπό την ανάμιξή τους για την δημιουργία ενός ενιαίου ελαφριού και βαριού κλάσματος. Η επιλογή έγινε με βάση την απόκλιση των τιμών ιξώδους στους 40 και στους 100 °C για το κάθε δείγμα της κάθε απόσταξης (και για τα δύο κλάσματα) με την τιμή αυτή να ορίζεται μικρότερη από 5%. Στους παρακάτω Πίνακες 17-20 φαίνεται το ισοζύγιο μάζας και η ανάκτηση (%) των αποστάξεων που επιλέγονται για κάθε κλάσμα. Στα Διαγράμματα 9 και 10 απεικονίζονται οι καμπύλες απόσταξης για το ελαφρύ και το βαρύ κλάσμα αντίστοιχα.

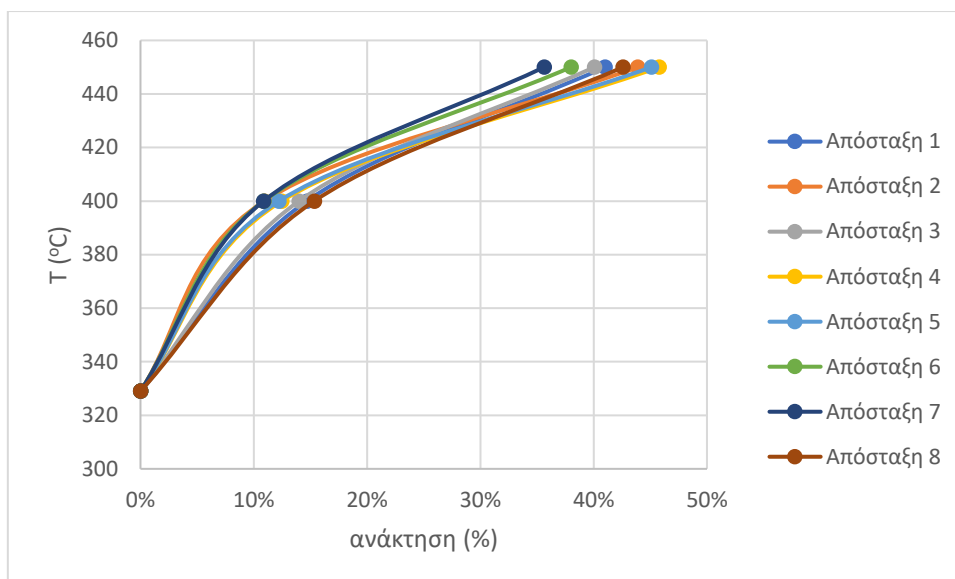
- Για το ελαφρύ κλάσμα (400-450 °C):

Πίνακας 17: Ισοζύγιο μάζας απόσταξης για το ελαφρύ κλάσμα.

Μάζα (g)	Απόσταση 1	Απόσταση 2	Απόσταση 3	Απόσταση 4	Απόσταση 5	Απόσταση 6	Απόσταση 7	Απόσταση 8
UCO αρχικά (IN)	248,96	268,85	230,98	272,96	220,84	271,01	253,53	242,43
Κλάσμα <400°C	36,56	29,40	32,32	34,01	26,99	29,47	27,54	37,17
Κλάσμα 400-450°C	102,08	118,01	92,54	124,93	99,58	102,96	90,31	103,25
Κλάσμα 450-500°C	43,73	84,50	85,29	86,96	63,99	106,65	106,55	89,17
Κλάσμα >500°C	62,88	31,02	17,76	21,04	23,61	27,81	20,86	4,70
Τελικό άθροισμα (OUT)	245,25	262,93	227,91	266,94	214,17	266,89	245,26	234,29
Απώλειες	3,71	5,92	3,07	6,02	6,67	4,12	8,27	8,14

Πίνακας 18: Ανάκτηση (%) απόσταξης για το ελαφρύ κλάσμα.

Ανάκτηση (%)	Απόσταση 1	Απόσταση 2	Απόσταση 3	Απόσταση 4	Απόσταση 5	Απόσταση 6	Απόσταση 7	Απόσταση 8
UCO αρχικά (IN)	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Κλάσμα <400°C	14,69%	10,94%	13,99%	12,46%	12,22%	10,87%	10,86%	15,33%
Κλάσμα 400-450°C	41,00%	43,89%	40,06%	45,77%	45,09%	37,99%	35,62%	42,59%
Κλάσμα 450-500°C	17,57%	31,43%	36,93%	31,86%	28,98%	39,35%	42,03%	36,78%
Κλάσμα >500°C	25,26%	11,54%	7,69%	7,71%	10,69%	10,26%	8,23%	1,94%
Τελικό άθροισμα (OUT)	98,51%	97,80%	98,67%	97,79%	96,98%	98,48%	96,74%	96,64%
Απώλειες	1,49%	2,20%	1,33%	2,21%	3,02%	1,52%	3,26%	3,36%



Διάγραμμα 9: Καμπύλες απόσταξης για το ελαφρύ κλάσμα.

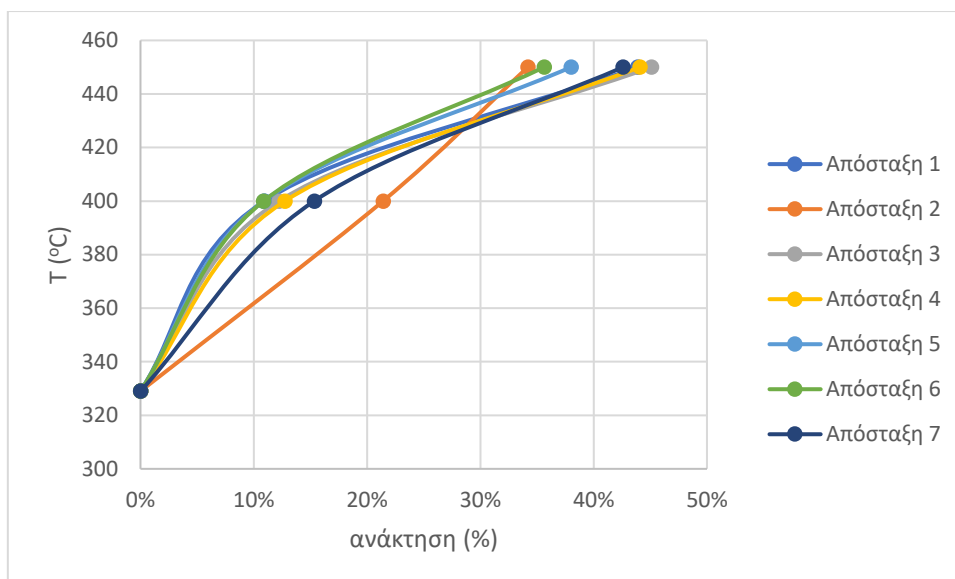
- Για το βαρύ κλάσμα (450-500 °C):

Πίνακας 19: Ισοζύγιο μάζας απόσταξης για το βαρύ κλάσμα.

Μάζα (g)	Απόσταξη 1	Απόσταξη 2	Απόσταξη 3	Απόσταξη 4	Απόσταξη 5	Απόσταξη 6	Απόσταξη 7
UCO αρχικά (IN)	268,85	258,45	220,84	269,32	271,01	253,53	242,43
Κλάσμα <400°C	29,40	55,33	26,99	34,33	29,47	27,54	37,17
Κλάσμα 400-450°C	118,01	88,36	99,58	118,73	102,96	90,31	103,25
Κλάσμα 450-500°C	84,50	82,99	63,99	83,80	106,65	106,55	89,17
Κλάσμα >500°C	31,02	30,31	23,61	26,89	27,81	20,86	4,70
Τελικό άθροισμα (OUT)	262,93	256,99	214,17	263,75	266,89	245,26	234,29
Απώλειες	5,92	1,46	6,67	5,57	4,12	8,27	8,14

Πίνακας 20: Ανάκτηση (%) απόσταξης για το βαρύ κλάσμα.

Ανάκτηση (%)	Απόσταξη 1	Απόσταξη 2	Απόσταξη 3	Απόσταξη 4	Απόσταξη 5	Απόσταξη 6	Απόσταξη 7
UCO αρχικά (IN)	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Κλάσμα <400°C	10,94%	21,41%	12,22%	12,75%	10,87%	10,86%	15,33%
Κλάσμα 400-450°C	43,89%	34,19%	45,09%	44,09%	37,99%	35,62%	42,59%
Κλάσμα 450-500°C	31,43%	32,11%	28,98%	31,12%	39,35%	42,03%	36,78%
Κλάσμα >500°C	11,54%	11,73%	10,69%	9,98%	10,26%	8,23%	1,94%
Τελικό άθροισμα (OUT)	97,80%	99,44%	96,98%	97,93%	98,48%	96,74%	96,64%
Απώλειες	2,20%	0,56%	3,02%	2,07%	1,52%	3,26%	3,36%



Διάγραμμα 10: Καμπύλες απόσταξης για το βαρύ κλάσμα.

Οι απώλειες μάζας οφείλονταν σε μέρος του δείγματος το οποίο μετά το πέρας της απόσταξης έπηξε στις συνδέσεις μεταξύ των εξαρτημάτων και στα τοιχώματα των γυαλικών της διάταξης και δεν ήταν δυνατόν να ανακτηθεί πλήρως.

Από τις καμπύλες απόσταξης προέκυψε ότι μεγαλύτερη ανάκτηση παρατηρήθηκε στο ελαφρύ κλάσμα 400-450 °C (41%), με το βαρύ κλάσμα 450-500 °C (34%) να ακολουθεί. Μικρή ανάκτηση παρουσίαζε το απορριπτόμενο κλάσμα <400 °C (13%) και το κλάσμα με σημείο βρασμού μεγαλύτερο από 500 °C (10%).

Στην συνέχεια, έγινε ανάμιξη των κλασμάτων των διαφορετικών αποστάξεων με τις παρόμοιες ιδιότητες ιξώδους και προέκυψε ένα τελικό ελαφρύ κλάσμα περίπου 825 g και ένα τελικό βαρύ περίπου 665 g. Τα κλάσματα αυτά υποβλήθηκαν σε διαδικασίες εκχύλισης και αποπαραφίνωσης με διαλύτες με σκοπό τον περαιτέρω εξευγενισμό τους.

3.1.2. Εκχύλιση με διαλύτη NMP

Τα κλάσματα του υπολείμματος της μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων που προέκυψαν μετά την απόσταξη εκχυλίστηκαν παρουσία διαφορετικών αναλογιών NMP με σκοπό την απομάκρυνση των αρωματικών μορίων. Τα αρωματικά μόρια περνούν στην φάση του εκχυλίσματος (extract) μαζί με τον διαλύτη, ενώ το εξευγενισμένο προϊόν στην φάση του raffinate.

Παρουσιάζεται το συνολικό ισοζύγιο μάζας για τις εκχυλίσεις με τις 3 αναλογίες NMP στους παρακάτω Πίνακες 21 και 22 για το ελαφρύ και το βαρύ κλάσμα αντίστοιχα:

- Για το ελαφρύ κλάσμα (400-450 °C):

Πίνακας 21: Συνολικό ισοζύγιο μάζας εκχύλισης για το ελαφρύ κλάσμα.

A.Δ.	NMP (g)	UCO (g)	Extract (g)	Raffinate (g)	IN (g)	OUT (g)	Απώλειες (g)	Απώλεια (%)
1. (400-450)-1,5	79,75	53,62	76,42	50,91	133,37	127,33	6,04	4,53%
2. (400-450)-1,5	78,29	51,81	75,49	48,63	124,10	124,12	5,98	4,60%
3. (400-450)-1,5	79,95	52,37	77,25	46,24	132,32	123,49	8,83	6,67%
4. (400-450)-1,5	75,86	50,96	74,87	46,07	126,82	120,94	5,88	4,64%
5. (400-450)-1,5	45,21	30,35	42,97	25,96	75,56	68,93	6,63	8,77%
								5,84%
6. (400-450)-2	107,70	53,37	104,87	48,34	161,07	153,21	7,86	4,88%
7. (400-450)-2	101,29	50,80	99,24	47,02	152,09	146,26	5,83	3,83%
8. (400-450)-2	100,10	51,00	98,19	45,44	151,10	143,63	7,47	4,94%
9. (400-450)-2	103,16	51,54	100,87	43,12	154,70	143,99	10,71	6,92%
10. (400-450)-2	62,04	30,78	60,38	25,63	92,82	86,01	6,81	7,34%
								5,14%
11. (400-450)-2,5	127,21	50,66	126,05	45,82	177,87	171,87	6,00	3,37%
12. (400-450)-2,5	130,62	52,36	129,21	46,88	182,98	176,09	6,89	3,77%
13. (400-450)-2,5	127,22	51,55	125,60	43,82	178,77	169,42	9,35	5,23%
14. (400-450)-2,5	128,43	51,26	127,03	43,49	179,69	170,52	9,17	5,10%
15. (400-450)-2,5	76,19	30,58	74,72	26,12	106,77	100,84	5,93	5,55%
								4,61%

- Για το βαρύ κλάσμα (450-500 °C):

Πίνακας 22: Συνολικό ισοζύγιο μάζας εκχύλισης για το βαρύ κλάσμα.

A.Δ.	NMP (g)	UCO (g)	Extract (g)	Raffinate (g)	IN (g)	OUT (g)	Απώλειες (g)	Απώλεια (%)
1. (400-450)-1,5	76,06	51,72	72,90	48,70	127,78	121,60	6,18	4,84%
2. (400-450)-1,5	76,03	51,42	72,79	48,59	127,45	121,38	6,07	4,76%
3. (400-450)-1,5	75,63	50,87	72,15	47,09	126,50	119,24	7,26	5,74%
4. (400-450)-1,5	45,54	30,07	42,64	26,64	75,61	69,28	6,33	8,37%
								5,93%
5. (400-450)-2	106,44	53,66	103,74	49,23	160,10	152,97	7,13	4,45%
6. (400-450)-2	104,14	52,47	103,46	48,48	156,61	151,94	4,67	2,98%
7. (400-450)-2	103,54	51,24	100,64	46,80	154,78	147,44	7,34	4,74%
8. (400-450)-2	61,70	30,49	59,15	27,00	92,19	86,15	6,04	6,55%
								4,68%
9. (400-450)-2,5	127,33	51,00	124,98	47,27	178,33	172,25	6,08	3,41%
10. (400-450)-2,5	135,28	53,95	132,65	49,92	189,23	182,57	6,66	3,52%
11. (400-450)-2,5	130,69	52,77	127,94	47,30	183,46	175,24	8,22	4,48%
12. (400-450)-2,5	69,75	28,33	67,57	24,69	98,08	92,26	5,82	5,93%
								4,34%

Σημειώνεται ότι κατά τον μηχανικό διαχωρισμό των δύο φάσεων στην διαχωριστική χοάνη, αφέθηκε επίτηδες μικρή ποσότητα του εξευγενισμένου υπολείμματος να «χαθεί» για να εξασφαλισθεί όσο το δυνατόν μεγαλύτερη καθαρότητα του υπολείμματος (πλήρως απαλλαγμένο από διαλύτη). Κάτι τέτοιο ωστόσο επηρέασε αρνητικά την απόδοση της διεργασίας αυξάνοντας το ποσοστό των απωλειών.

Οι απώλειες μάζας οφείλονταν επίσης στην παραμονή μικρών ποσοτήτων δείγματος στα γυάλινα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκχύλιση, καθώς και τα δύο κλάσματα (κυρίως το βαρύ) σταματούσαν μετά από λίγο να ρέουν ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Όπως αναφέρθηκε για την πλήρη εξάλειψη του διαλύτη από την φάση του υπολείμματος έγινε χρήση νερού το οποίο είναι πλήρως αναμίξιμο με την NMP και καθόλου με το λάδι. Μετά τις εκπλύσεις η απομάκρυνση του νερού έγινε με χρήση της συσκευής Rotary Evaporator και τελικά προέκυψε το εξευγενισμένο προϊόν.

Παρακάτω παρουσιάζεται το ισοζύγιο μάζας για το έλαιο για όλη την διεργασία απομάκρυνσης των αρωματικών λαμβάνοντας υπόψιν ως είσοδο την αρχική ποσότητα UCO και ως έξοδο το δείγμα που προέκυψε και μετά την απομάκρυνση του νερού:

- Για το ελαφρύ κλάσμα (400-450 °C):

Πίνακας 23: Ισοζύγιο μάζας ελαίου κατά την εκχύλιση για το ελαφρύ κλάσμα.

A.Δ.	UCO IN (g)	UCO OUT (g)	Απομάκρυνση (g)	Απομάκρυνση (%)
1. (400-450)-1,5	53,62	50,76	2,86	5,33%
2. (400-450)-1,5	51,81	48,28	3,53	6,81%
3. (400-450)-1,5	52,37	46,10	6,27	11,97%
4. (400-450)-1,5	50,96	45,95	5,01	9,83%
5. (400-450)-1,5	30,35	25,88	4,47	14,73%
				9,74%
6. (400-450)-2	53,37	48,13	5,24	9,82%
7. (400-450)-2	50,80	46,85	3,95	7,78%
8. (400-450)-2	51,00	45,28	5,72	11,22%
9. (400-450)-2	51,54	42,96	8,58	16,65%
10. (400-450)-2	30,78	25,55	5,23	16,99%
				12,49%
11. (400-450)-2,5	50,66	45,73	4,93	9,73%
12. (400-450)-2,5	52,36	46,79	5,57	10,64%
13. (400-450)-2,5	51,55	43,73	7,82	15,17%
14. (400-450)-2,5	51,26	43,38	7,88	15,37%
15. (400-450)-2,5	30,58	26,05	4,53	14,81%
				13,15%

- Για το βαρύ κλάσμα (450-500 °C):

Πίνακας 24: Ισοζύγιο μάζας ελαίου κατά την εκχύλιση για το βαρύ κλάσμα.

A.Δ.	UCO IN (g)	UCO OUT (g)	Απομάκρυνση (g)	Απομάκρυνση (%)
1. (400-450)-1,5	51,72	48,35	3,37	6,52%
2. (400-450)-1,5	51,42	46,69	4,73	9,20%
3. (400-450)-1,5	50,87	46,71	4,16	8,18%
4. (400-450)-1,5	30,07	26,34	3,73	12,40%
				9,07%
5. (400-450)-2	53,66	48,93	4,73	8,81%
6. (400-450)-2	52,47	48,18	4,29	8,18%
7. (400-450)-2	51,24	46,28	4,96	9,68%

8. (400-450)-2	30,49	26,74	3,75	12,30%
				9,74%
9. (400-450)-2,5	51,00	46,91	4,09	8,02%
10. (400-450)-2,5	53,95	49,46	4,49	8,32%
11. (400-450)-2,5	52,77	46,65	6,12	11,60%
12. (400-450)-2,5	28,33	24,46	3,87	13,66%
				10,40%

Γενικά η ποσοστιαία απομάκρυνση μάζας ήταν μικρή και γύρω στο 11% συνολικά και στα δύο κλάσματα. Κάτι τέτοιο σημαίνει ότι δεν υπήρχαν μεγάλες ποσότητες αρωματικών μορίων στην τροφοδοσία, γεγονός που φαντάζει λογικό καθώς οι έντονες συνθήκες πυρόλυσης της μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων, από την οποία προερχόταν το δείγμα, έχουν οδηγήσει τις περισσότερες αρωματικές ενώσεις στον κορεσμό.

Επίσης, μπορεί και η απόδοση της εκχύλισης να ήταν περιορισμένη υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες που εξετάστηκαν για τα δείγματα (μικρή αναλογία διαλυτών/τροφοδοσία).

Παρατηρήθηκε ότι η απομάκρυνση μάζας αυξήθηκε με την αύξηση της ποσότητας NMP που χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση και για τα δύο κλάσμα εξίσου. Το ελαφρύ κλάσμα εμφάνισε ελάχιστη διαφορά μεταξύ αναλογίας NMP/UCO 2/1 και 2.5/1 (περίπου 5% αύξηση) ενώ η αναλογία 1.5/1 παρουσίασε την μικρότερη απομάκρυνση με μεγάλη απόκλιση από τις άλλες δύο. Για το βαρύ κλάσμα οι διαφορές μεταξύ των αναλογιών ήταν παρόμοιες και κοντά στο 7%.

Επομένως ως βέλτιστη αναλογία διαλύτη προς έλαιο για την εκχύλιση με βάση την επί τις εκατό απομάκρυνση αρωματικών, επιλέχθηκε η αναλογία 2/1, καθώς η επιπλέον ποσότητα διαλύτη για την αναλογία 2.5/1 δεν βελτίωσε σημαντικά την απομάκρυνση, ενώ παράλληλα παρατηρήθηκε βελτίωση μεταξύ αναλογιών 1.5/1 και 2/1.

3.1.3. Αποπαραφίνωση με διαλύτη MEK/ TOL

Τα εξευγενισμένα προϊόντα της εκχύλισης εμφάνισαν πολύ μεγάλα σημεία ροής, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε μεγάλα μόρια παραφινών. Ενδεικτικό αυτού είναι το γεγονός ότι τα κλάσματα (κυρίως το βαρύ) έπηξαν μετά από λίγες ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Για την ελάττωση του σημείου ροής τα κλάσματα υποβλήθηκαν σε αποπαραφίνωση με διαλύτη MEK/ TOL.

Παρουσιάζεται το συνολικό ισοζύγιο μάζας για την αποπαραφίνωση των δειγμάτων στους παρακάτω Πίνακες 25 και 26 για το ελαφρύ και το βαρύ κλάσμα αντίστοιχα:

- Για το ελαφρύ κλάσμα (400-450 °C):

Πίνακας 25: Συνολικό ισοζύγιο μάζας αποπαραφίνωσης για το ελαφρύ κλάσμα.

A.Δ.	MEK (g)	TOL (g)	UCO (g)	Wax (g)	Filtrate (g)	IN (g)	OUT (g)	Απώλεια (g)	Απώλεια (%)
1. (400-450)-1,5	74,48	75,91	52,81	6,94	160,68	203,20	167,62	35,58	17,51%
2. (400-450)-1,5	75,29	76,19	50,51	8,64	159,69	201,99	168,33	33,66	16,66%
3. (400-450)-1,5	75,98	74,50	50,67	8,69	150,88	201,15	159,57	41,58	20,67%
4. (400-450)-1,5	76,51	74,71	50,96	6,83	149,03	202,18	155,86	46,32	22,91%
									19,44%
6. (400-450)-2	76,76	79,99	51,83	5,35	151,16	208,58	156,51	52,07	24,96%
7. (400-450)-2	76,16	80,20	49,51	7,27	158,31	205,87	165,58	40,29	19,57%
8. (400-450)-2	74,82	74,25	50,67	6,92	152,68	199,74	159,60	40,14	20,10%
9. (400-450)-2	67,36	67,04	45,85	7,87	129,57	180,25	137,44	42,81	23,75%
									22,10%
11. (400-450)-2,5	76,61	80,20	51,95	9,83	158,84	208,76	168,67	40,09	19,20%
12. (400-450)-2,5	74,14	76,08	49,15	6,69	151,17	199,37	157,86	41,51	20,82%
13. (400-450)-2,5	74,58	78,37	49,95	8,94	158,15	202,90	167,09	35,81	17,65%
14. (400-450)-2,5	67,26	66,02	43,95	8,36	128,57	177,23	136,93	40,30	22,74%
									20,10%

- Για το βαρύ κλάσμα (450-500 °C):

Πίνακας 26: Συνολικό ισοζύγιο μάζας αποπαραφίνωσης για το βαρύ κλάσμα.

A.Δ.	MEK (g)	TOL (g)	UCO (g)	Wax (g)	Filtrate (g)	IN (g)	OUT (g)	Απώλεια (g)	Απώλεια (%)
1. (400-450)-1,5	75,15	76,82	49,85	18,78	135,34	201,82	154,12	47,70	23,63%
2. (400-450)-1,5	76,05	77,00	53,00	13,82	131,39	206,05	145,21	60,84	29,53%
3. (400-450)-1,5	74,38	81,68	47,02	12,20	136,50	203,08	148,70	54,38	26,78%
									26,65%
6. (400-450)-2	76,60	75,88	49,88	17,54	130,30	202,36	147,84	54,52	26,94%
7. (400-450)-2	74,86	73,98	51,14	15,32	133,37	199,98	148,69	51,29	25,65%
8. (400-450)-2	81,20	84,42	53,92	21,12	153,51	219,54	174,63	44,91	20,46%
									24,35%
11. (400-450)-2,5	75,89	77,08	52,13	20,03	135,96	205,10	155,99	49,11	23,94%
12. (400-450)-2,5	76,34	75,98	51,91	24,51	131,86	204,23	156,37	47,86	23,43%
13. (400-450)-2,5	75,36	76,24	51,19	21,83	126,06	202,79	147,89	54,90	27,07%
									24,82%

Παρατηρήθηκαν μεγάλες απώλειες μάζας κατά την αποπαραφίνωση -για το ελαφρύ κλάσμα ήταν περίπου 21% ενώ για το βαρύ περίπου 25%- οι οποίες οφείλονταν κατά κύριο λόγο σε κηρούς οι οποίοι παρέμειναν προσκολλημένοι στα τοιχώματα των γυαλικών.

Κατά την διαδικασία αποπαραφίνωσης έγινε ανάκτηση των διαλυτών με χρήση της συσκευής Rotary Evaporator. Ωστόσο δεν ήταν δυνατή η καταγραφή της μάζας του διαλύτη που ανακτήθηκε (κατά συνέπεια ούτε και η δημιουργία ενός ισοζυγίου μάζας αυτού), καθώς η συλλογή του ήταν δύσκολη. Μέρος της ανακτώμενης ποσότητας συγκεντρώθηκε στην φιάλη συλλογής του Rotary Evaporator και το υπόλοιπο σε δύο πλυντρίδες που ήταν εμβαπτισμένες σε λουτρό. Οι πλυντρίδες αυτές λόγω των πολύ χαμηλών θερμοκρασιών που επικρατούσαν στο λουτρό, πάγωναν εξωτερικά, με αποτέλεσμα νερό να εισερχόταν στο εσωτερικό λόγω μη καλής εφαρμογής των πωμάτων στις πλυντρίδες.

Παρακάτω παρουσιάζεται το ισοζύγιο μάζας για το έλαιο για όλη την διεργασία απομάκρυνσης των κηρών λαμβάνοντας υπόψιν ως είσοδο την αρχική ποσότητα UCO και ως έξοδο το δείγμα που προέκυψε μετά την απομάκρυνση των διαλυτών:

- Για το ελαφρύ κλάσμα (400-450 °C):

Πίνακας 27: Ισοζύγιο μάζας ελαίου κατά την αποπαραφίνωση για το ελαφρύ κλάσμα.

A.Δ.	UCO IN (g)	UCO OUT (g)	Απομάκρυνση (g)	Απομάκρυνση (%)
1. (400-450)-1,5	52,81	48,24	4,57	8,65%
2. (400-450)-1,5	50,51	45,29	5,22	10,33%
3. (400-450)-1,5	50,67	43,94	6,73	13,28%
4. (400-450)-1,5	50,96	44,87	6,09	11,95%
				11,06%
6. (400-450)-2	51,83	47,98	3,85	7,43%
7. (400-450)-2	49,51	44,58	4,93	9,96%
8. (400-450)-2	50,67	46,28	4,39	8,66%
9. (400-450)-2	45,85	41,92	3,93	8,57%
				8,66%
11. (400-450)-2,5	51,95	47,40	4,55	8,76%
12. (400-450)-2,5	49,15	43,66	5,49	11,17%
13. (400-450)-2,5	49,95	45,59	4,36	8,73%
14. (400-450)-2,5	43,95	38,55	5,40	12,29%
				10,24%

- Για το βαρύ κλάσμα (450-500 °C):

Πίνακας 28: Ισοζύγιο μάζας ελαίου κατά την αποπαραφίνωση για το βαρύ κλάσμα.

A.Δ.	UCO IN (g)	UCO OUT (g)	Απομάκρυνση (g)	Απομάκρυνση (%)
1. (400-450)-1,5	49,85	40,85	9,00	18,05%
2. (400-450)-1,5	53,00	44,34	8,66	16,34%
3. (400-450)-1,5	47,02	39,74	7,28	15,48%
				16,63%
6. (400-450)-2	49,88	42,20	7,68	15,40%
7. (400-450)-2	51,14	43,53	7,61	14,88%
8. (400-450)-2	53,92	45,32	8,60	15,95%
				15,41%

11. (400-450)-2,5	52,13	43,15	8,98	17,23%
12. (400-450)-2,5	51,91	42,18	9,73	18,74%
13. (400-450)-2,5	51,19	43,04	8,15	15,92%
				17,30%

Κατά την διεργασία της αποπαραφίνωσης παρατηρήθηκε απομάκρυνση μάζας περίπου 10% για το ελαφρύ κλάσμα και 16% για το βαρύ. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι είτε η περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε κανονικές παραφίνες δεν ήταν και τόσο μεγάλη είτε ότι η απομάκρυνσή τους δεν ήταν δυνατή με την μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

Τελικά στο δείγμα απέμειναν μόνο ναφθένια, ισοπαραφίνες, κάποια αρωματικά που μπορεί να μην είχαν απομακρυνθεί κατά την διεργασία της εκχύλισης με NMP και κάποιες παραφίνες που δεν μπόρεσαν να απομακρυνθούν κατά την διαδικασία της αποπαραφίνωσης με μίγμα διαλυτών ΜΕΚ/ΤΟΛ. Οι ισοπαραφίνες δεν απομακρύνονται με αποπαραφίνωση και δεν παγώνουν όπως οι κανονικές παραφίνες επομένως δεν υφίσταται πρόβλημα με το να παραμείνουν στο τελικό δείγμα.

3.2. Ιδιότητες

Όπως έχει αναφερθεί η αξιολόγηση των ενδιάμεσων και τελικών δειγμάτων επετεύχθη με την μέτρηση του κινηματικού ιξώδους στους 40 και στους 100 °C, του δείκτη ιξώδους και του σημείου ροής.

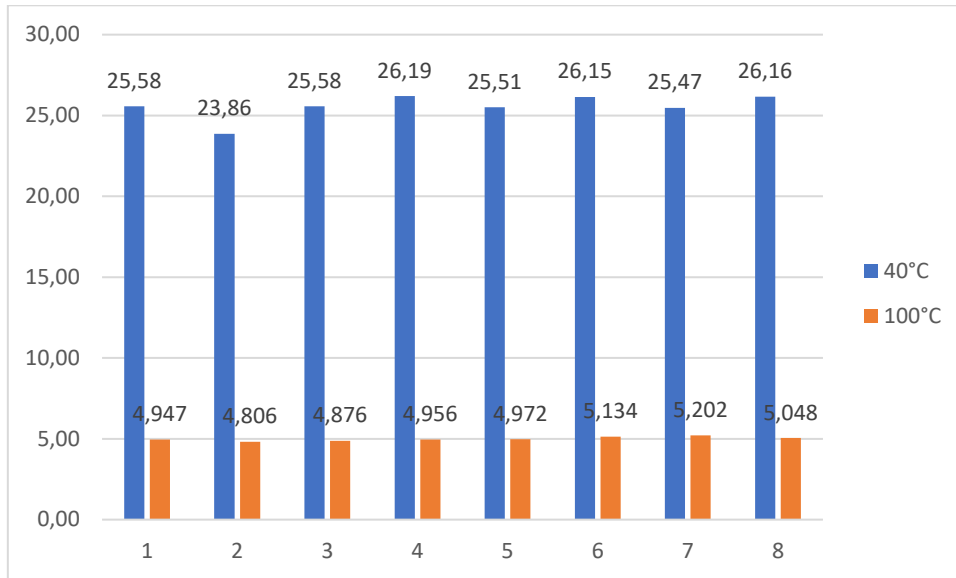
3.2.1. Απόσταση υπό κενό

Το αρχικό ακατέργαστο δείγμα UCO είχε τα εξής χαρακτηριστικά:

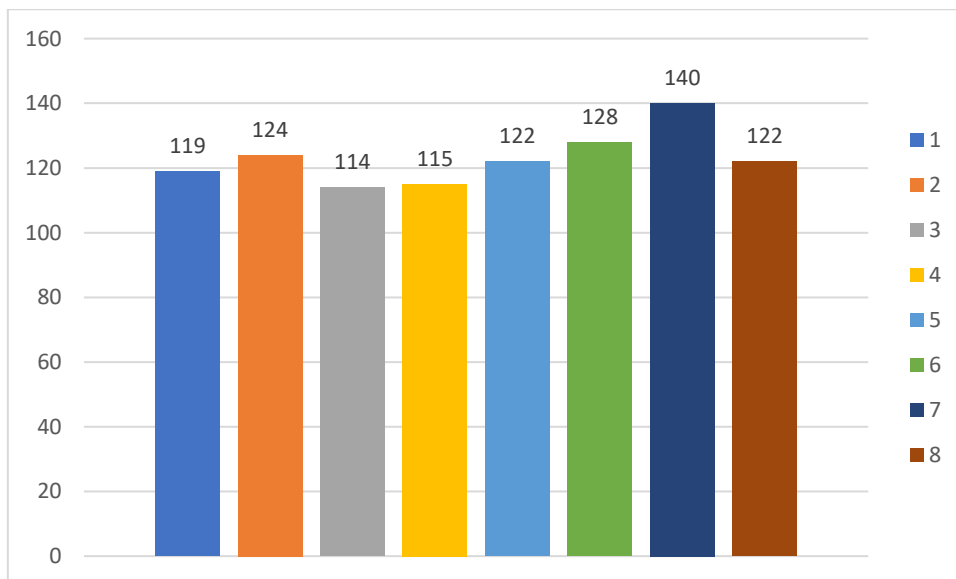
- Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C: 38.78 mm²/s
- Κινηματικό ιξώδες στους 100 °C: 6.143 mm²/s
- Δείκτης ιξώδους: 104
- Σημείο ροής: 34 °C

Τα κλάσματα που προέκυψαν κάθε φορά από τις αποστάξεις που είχαν επιλεχθεί είχαν τις εξής ιδιότητες:

- Για το ελαφρύ κλάσμα (400-450 °C):

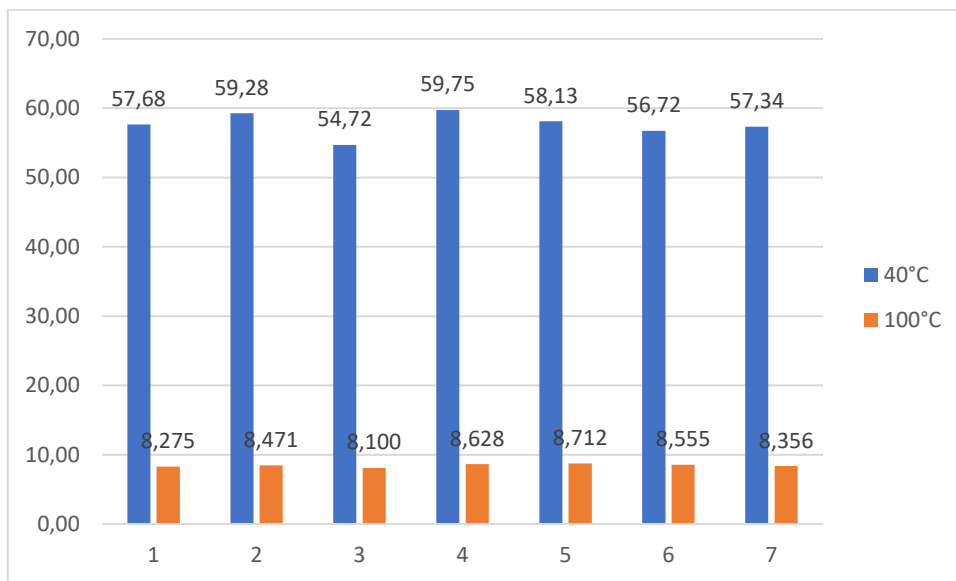


Διάγραμμα 11: Κινηματικό ιξώδες στους 40 και στους 100 °C για το ελαφρύ κλάσμα των διαφορετικών αποστάξεων.

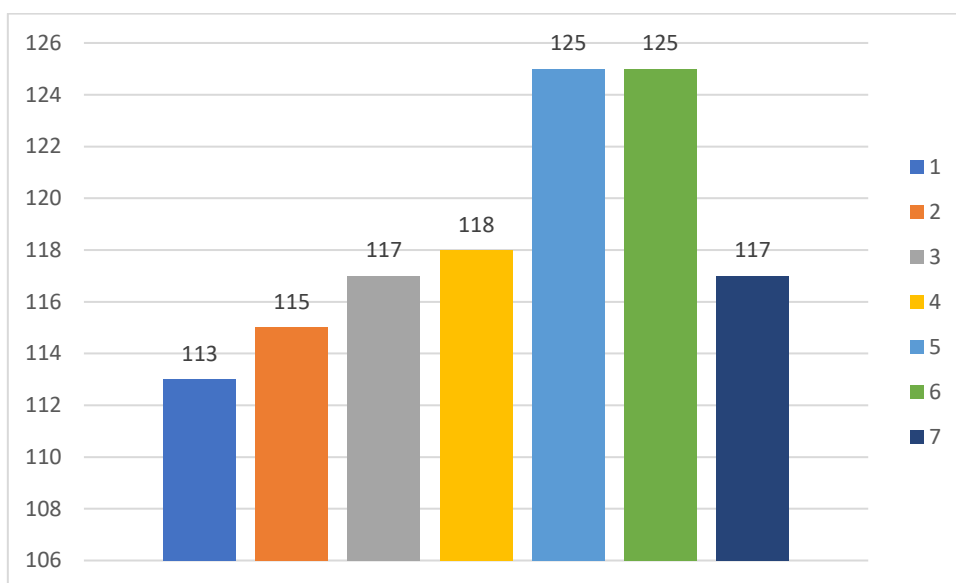


Διάγραμμα 12: Δείκτης ιξώδους για το ελαφρύ κλάσμα των διαφορετικών αποστάξεων.

- Για το βαρύ κλάσμα (450-500 °C):



Διάγραμμα 13: Κινηματικό ιξώδες στους 40 και στους 100 °C για το βαρύ κλάσμα των διαφορετικών αποστάξεων.



Διάγραμμα 14: Δείκτης ιξώδους για το βαρύ κλάσμα των διαφορετικών αποστάξεων.

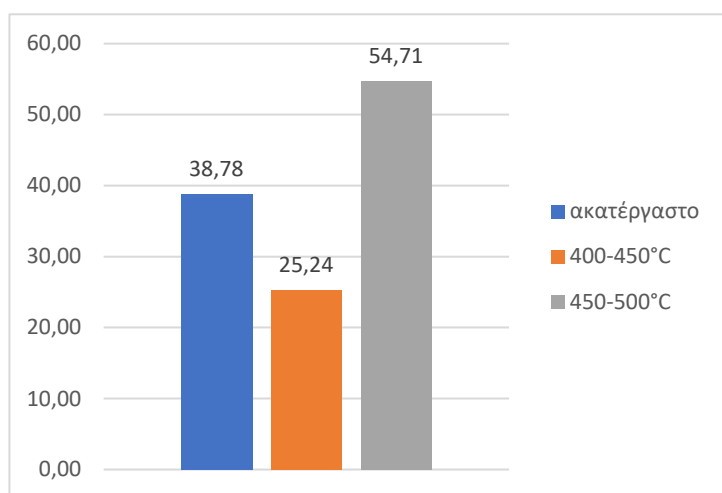
Παρατηρήθηκε ότι για το ελαφρύ κλάσμα οι τιμές κινηματικού ιξώδους στους 40 και στους 100 °C ήταν μικρότερες από αυτές τις ακατέργαστης τροφοδοσίας, ενώ για το βαρύ κλάσμα ήταν μεγαλύτερες. Συγκεκριμένα για το ελαφρύ κλάσμα η μείωση για τους 40 °C ήταν περίπου 34% και για τους 100 °C 19%. Για το βαρύ κλάσμα η αύξηση για τους 40 και τους 100 °C ήταν περίπου 49% και 37% αντίστοιχα.

Αυτό παρατηρήθηκε διότι τα πιο πτητικά κλάσματα είναι πιο λεπτόρευστα σε αντίθεση με τα λιγότερο πτητικά τα οποία αρχίζουν και γίνονται πιο παχύρευστα καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία ανάκτησής τους. Το γεγονός αυτό τονίζει περαιτέρω την ανάγκη κλασμάτωσης

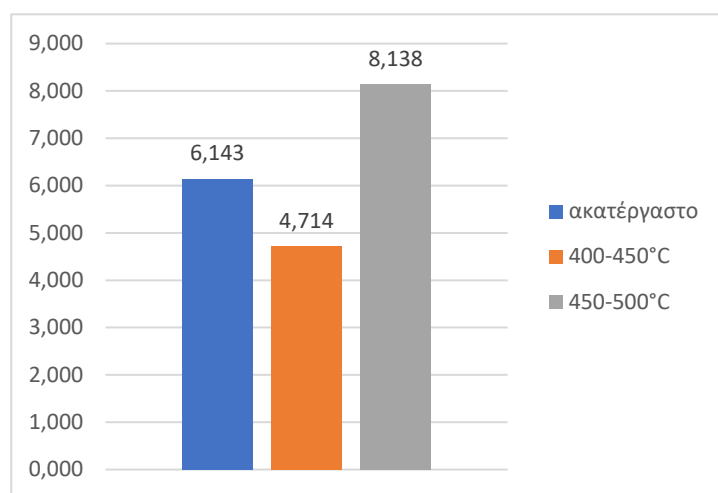
της αρχικής τροφοδοσίας για την δημιουργία κλασμάτων με όσο το δυνατόν παραπλήσιες ιδιότητες.

Επίσης παρατηρήθηκε ότι ο δείκτης ιξώδους της τροφοδοσίας ήταν μικρότερος σε σχέση με τους δείκτες ιξώδους των κλασμάτων (ελαφρύ και βαρύ εξίσου). Για το ελαφρύ κλάσμα η αύξηση ήταν της τάξης του 18%, ενώ για το βαρύ 14%. Οι υψηλές τιμές του δείκτη ιξώδους των κλασμάτων (>113) ενδεχομένως να οφείλονταν στην ύπαρξη παραφινών οι οποίες επιδρούν θετικά στον VI.

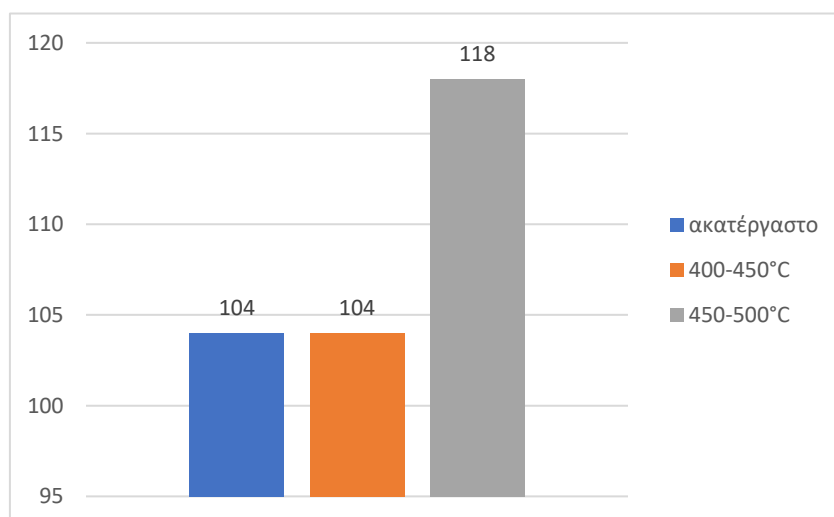
Μετά την ανάμιξη των κλασμάτων των ξεχωριστών αποστάξεων με τις παρόμοιες ιδιότητες ιξώδους προέκυψε ένα τελικό ελαφρύ και ένα τελικό βαρύ κλάσμα. Οι ιδιότητες αυτών εν συγκρίσει με την ακατέργαστη τροφοδοσία (πριν τις αποστάξεις) παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 15,16 και 17 παρακάτω:



Διάγραμμα 15: Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C για ακατέργαστο UCO και για τα δύο τελικά κλάσματα, ελαφρύ και βαρύ.



Διάγραμμα 16: Κινηματικό ιξώδες στους 100 °C για ακατέργαστο UCO και για τα δύο τελικά κλάσματα, ελαφρύ και βαρύ.

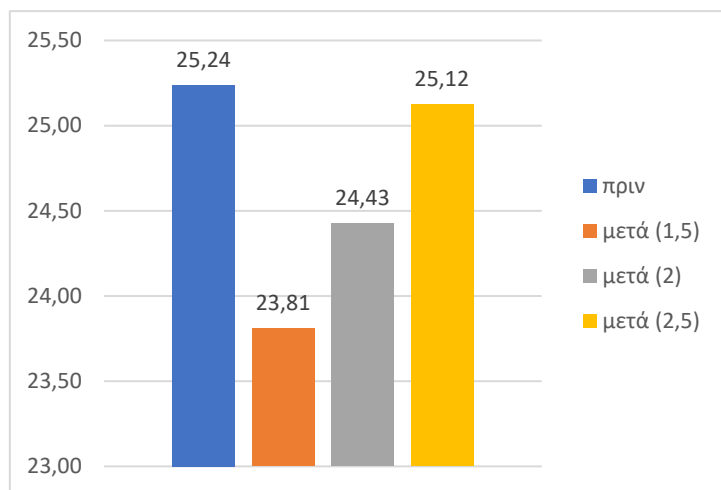


Διάγραμμα 17: Δείκτης ιξώδους για ακατέργαστο UCO και για τα δύο τελικά κλάσματα, ελαφρύ και βαρύ.

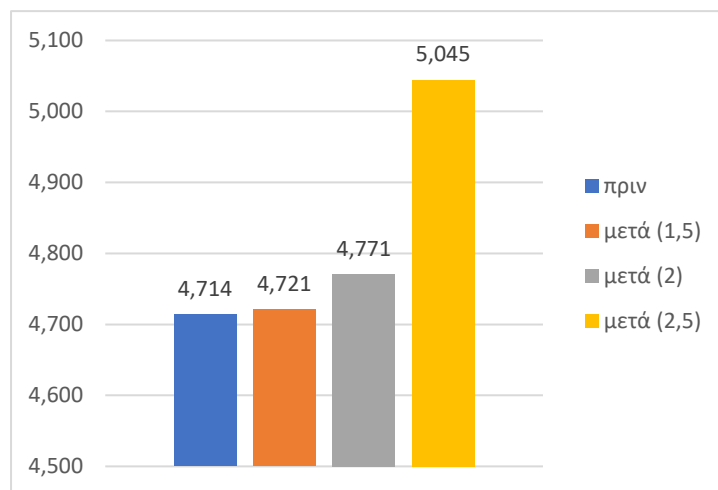
3.2.2. Εκχύλιση με διαλύτη NMP

Το ελαφρύ και το βαρύ κλάσμα υποβλήθηκαν σε εκχύλιση με διαλύτη NMP. Τα χαρακτηριστικά και για τα δύο κλάσματα και για τις τρεις διαφορετικές αναλογίες NMP που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 18-24 παρακάτω:

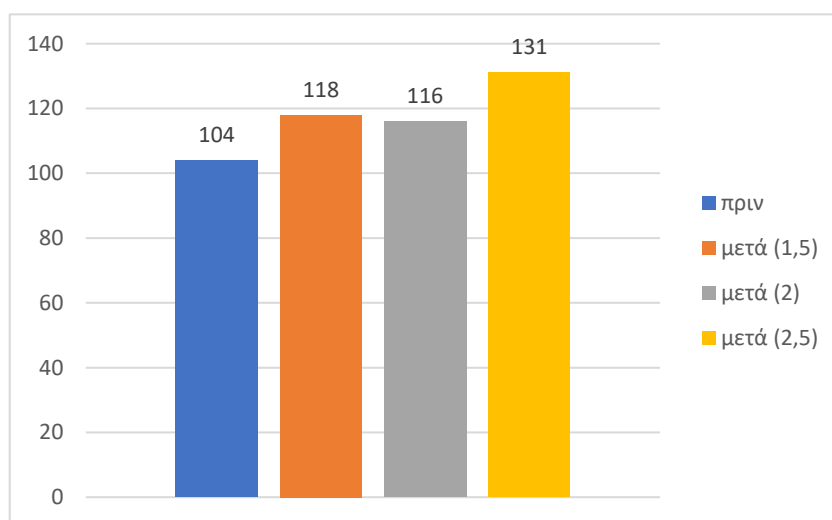
- Για το ελαφρύ κλάσμα (400-450 °C):



Διάγραμμα 18: Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C πριν και μετά την εκχύλιση για το ελαφρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP.



Διάγραμμα 19: Κινηματικό ιξώδες στους 100 °C πριν και μετά την εκχύλιση για το ελαφρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP.



Διάγραμμα 20: Δείκτης ιξώδους πριν και μετά την εκχύλιση για το ελαφρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP.

Παρατηρήθηκε ότι το κινηματικό ιξώδες στους 40 °C μειώθηκε μετά το πέρας της εκχύλισης και με την αύξηση της αναλογίας NMP/τροφοδοσία η διαφορά με την αρχική τροφοδοσία εκχύλισης μειώθηκε (η μείωση δηλαδή του ιξώδους αμβλύθηκε). Η μεγαλύτερη μείωση παρατηρήθηκε για την αναλογία 1.5/1 σε ποσοστό περίπου 6%.

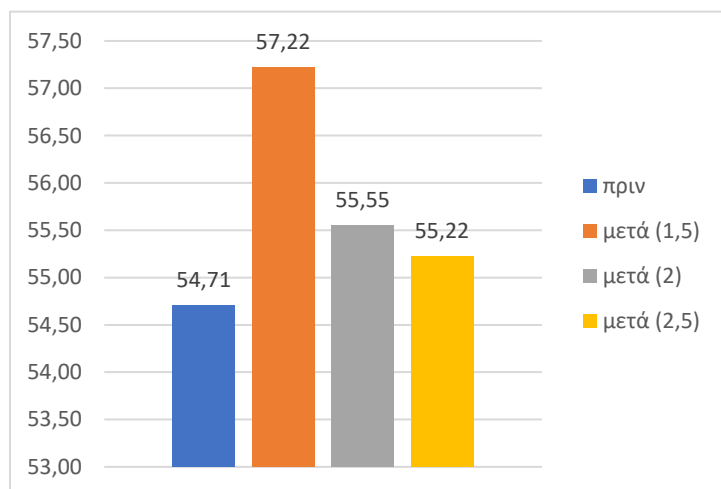
Το ακριβώς αντίθετο ίσχυσε για την τιμή του κινηματικού ιξώδους στους 100 °C. Αυξήθηκε με την εκχύλιση και η αύξηση της αναλογίας NMP/τροφοδοσία όξυνε αυτή την αύξηση. Η μεγαλύτερη αύξηση παρατηρήθηκε για την αναλογία 2.5/1 σε ποσοστό περίπου 8%.

Ο δείκτης ιξώδους αυξήθηκε με την εκχύλιση για όλες τις αναλογίες NMP/τροφοδοσία με την μεγαλύτερη αύξηση να παρατηρήθηκε στην αναλογία 2.5/1 σε ποσοστό 26%. Το αποτέλεσμα

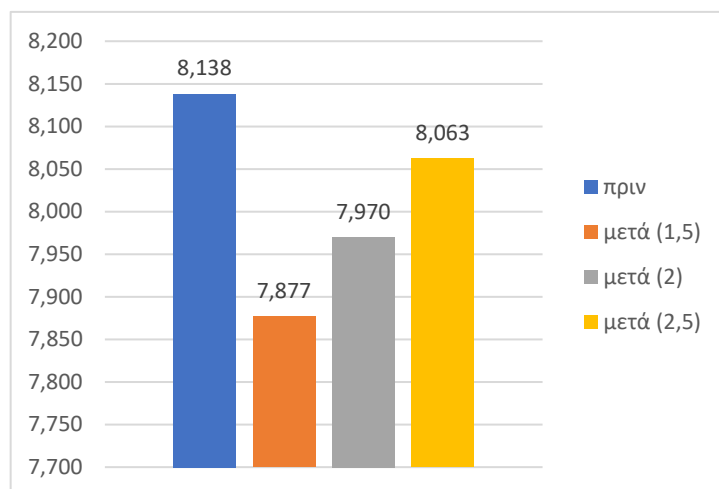
αυτό ήταν αναμενόμενο καθώς τα αρωματικά έχουν αρνητική επίδραση στον δείκτη ιξώδους επομένως με την απομάκρυνσή τους ο Δ.Ι. αυξάνεται.

Η αναλογία 2.5/1 έδωσε την μεγαλύτερη τιμή κινηματικού ιξώδους στους 40 και στους 100 °C και δείκτη ιξώδους εν συγκρίσει με τις άλλες δύο αναλογίες. Ωστόσο η τιμή του δείκτη ιξώδους που ήταν και το ζητούμενο της παρούσας διπλωματικής ήταν αρκετά αυξημένος. Η διαφορά μεταξύ των αναλογιών 1.5/1 και 2/1 ήταν μικρή με τις τιμές να προσέγγιζαν την επιθυμητή τιμή των 120 και στις δύο περιπτώσεις. Λαμβάνοντας υπόψιν το ποσοστό απομάκρυνσης αρωματικών όπως προέκυψε από τα ισοζύγια μάζας του ελαίου που αναλύθηκαν σε προηγούμενη παράγραφο, επιλέχθηκε ως βέλτιστη αναλογία για το ελαφρύ κλάσμα η 2/1.

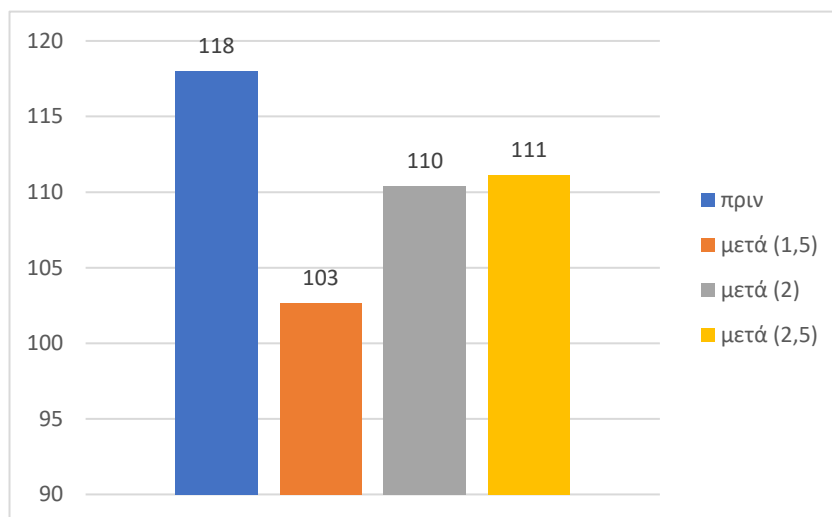
- Για το βαρύ κλάσμα (450-500 °C):



Διάγραμμα 21: Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C πριν και μετά την εκχύλιση για το βαρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP.



Διάγραμμα 22: Κινηματικό ιξώδες στους 100 °C πριν και μετά την εκχύλιση για το βαρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP.

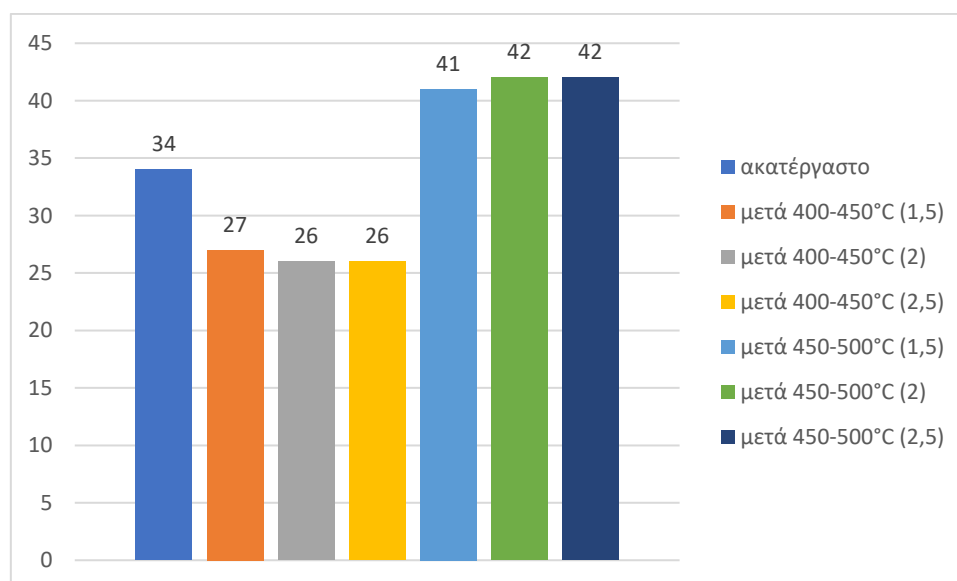


Διάγραμμα 23: Δείκτης ιξώδους πριν και μετά την εκχύλιση για το βαρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP.

Παρατηρήθηκε ότι το κινηματικό ιξώδες στους 40 °C αυξήθηκε μετά το πέρας της εκχύλισης και για τις τρεις αναλογίες NMP/τροφοδοσία. Για την αναλογία 1.5/1 προέκυψε η μεγαλύτερη αύξηση (5%). Η αύξηση της αναλογίας προκάλεσε άμβλυνση της διαφοράς με την αρχική τροφοδοσία σύμφωνα τα υπάρχοντα δεδομένα.

Το αντίθετο ίσχυσε για την τιμή του κινηματικού ιξώδους στους 100 °C. Μειώθηκε με την εκχύλιση και η αύξηση της αναλογίας NMP/τροφοδοσία ελάττωσε την διαφορά με την αρχική τροφοδοσία όπως συνέβη και στην περίπτωση των 40 °C. Η αναλογία 1.5/1 έδωσε την μεγαλύτερη ποσοστιαία διαφορά μεταξύ των τιμών, ίση με 3% περίπου.

Ο δείκτης ιξώδους μειώθηκε με την εκχύλιση για όλες τις αναλογίες NMP/τροφοδοσία, με την μεγαλύτερη μείωση να παρατηρήθηκε στην αναλογία 1.5/1 σε ποσοστό περίπου 13%. Η μείωση του δείκτη ιξώδους δεν είναι λογικό να συμβαίνει μετά την εκχύλιση με NMP καθώς τα αρωματικά διαθέτουν πολύ χαμηλές τιμές Δ.Ι. και η απομάκρυνσή τους θα έπρεπε να επιφέρει αύξηση του δείκτη ιξώδους των δειγμάτων. Μια εξήγηση θα ήταν ότι για το βαρύ κλάσμα χρειάστηκε να χρησιμοποιηθεί η σχέση του Walther για την λήψη των τιμών του ιξώδους στους 40 και στους 100 °C εν συγκρίσει με το ελαφρύ που ήταν δυνατή η απευθείας μέτρηση των τιμών αυτών. Στους 40 °C το βαρύ κλάσμα πάγωνε επομένως η ένδειξη του οργάνου είτε δεν ήταν δυνατή είτε ήταν λανθασμένη. Προέκυψε με βάση τα παραπάνω το συμπέρασμα ότι ενώ τα αποτελέσματα της εκχύλισης του βαριού κλάσματος παρατίθενται, θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν η μεγάλη αβεβαιότητα που εμπεριέχουν. Στις παρακάτω αναλύσεις δίνεται μεγαλύτερη βάση στο ελαφρύ κλάσμα που συμβάδισε αρκετά με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας.



Διάγραμμα 24: Σημείο ροής για ακατέργαστο UCO και για το ελαφρύ και βαρύ κλάσμα μετά την εκχύλιση για τις τρεις αναλογίες NMP.

Το σημείο ροής φάνηκε να μειώθηκε για το ελαφρύ κλάσμα και να αυξήθηκε για το βαρύ εν συγκρίσει με την αρχική τροφοδοσία εκχύλισης. Διαφορές στα σημεία ροής με την αλλαγή της αναλογίας NMP/τροφοδοσία ήταν σχεδόν ανύπαρκτες με την ποσοστιαία μεταβολή των τιμών να ήταν κατά μέσο όρο 23%. Ήταν απαραίτητο το σημείο ροής να ελαττωθεί σημαντικά για να πλησιάσουν τα κλάσματα τις ιδιότητες ενός βασικού λιπαντικού, επομένως υποβλήθηκαν σε αποπαραφίνωση.

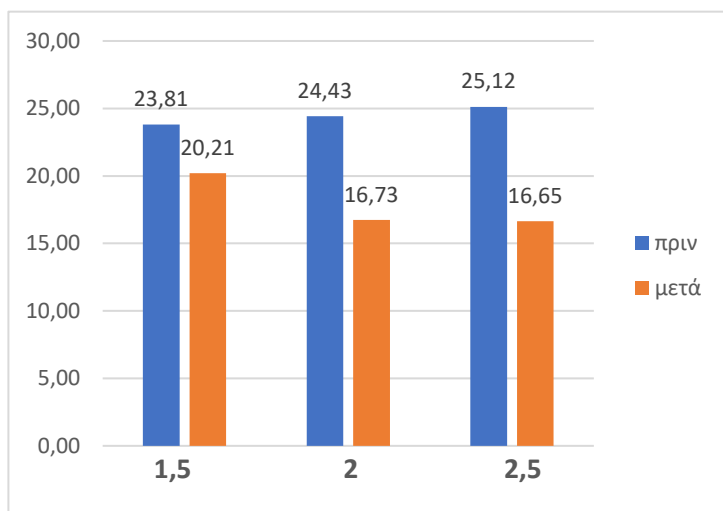
Πίνακας 29: Ποσοστιαίες μεταβολές των ιδιοτήτων για το ελαφρύ και το βαρύ κλάσμα μετά την εκχύλιση.

Ιξώδες στους 40°C	Ιξώδες στους 100°C	Δ.Ι.	Pour Point
Ελαφρύ κλάσμα			
-5,66%	0,17%	13,39%	-20,59%
-3,22%	1,37%	11,60%	-23,53%
-0,45%	7,94%	26,02%	-23,53%
Βαρύ κλάσμα			
4,59%	-3,21%	-13,01%	20,59%
1,54%	-2,07%	-6,45%	23,53%
0,94%	-0,93%	-5,81%	23,53%

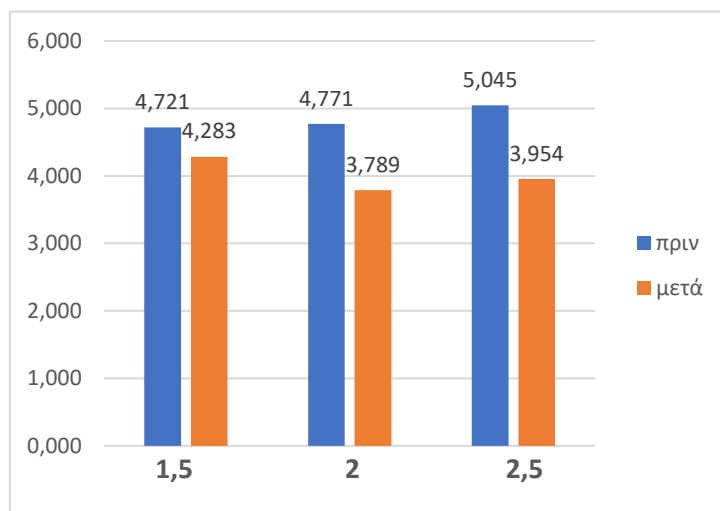
3.2.3. Αποπαραφίνωση με διαλύτη MEK/ TOL

Καθώς οι τιμές των σημείων ροής ήταν ακόμη αρκετά μεγάλες (μεγάλη περιεκτικότητα σε βαριές παραφίνες) και δεν γίνονταν να χρησιμοποιηθούν ως βασικά λιπαντικά έπρεπε να υποστούν διεργασία αποπαραφίνωσης. Τα αποτελέσματα της αποπαραφίνωσης στα χαρακτηριστικά για τα δύο κλάσματα παρατίθενται παρακάτω στα Διαγράμματα 25-32:

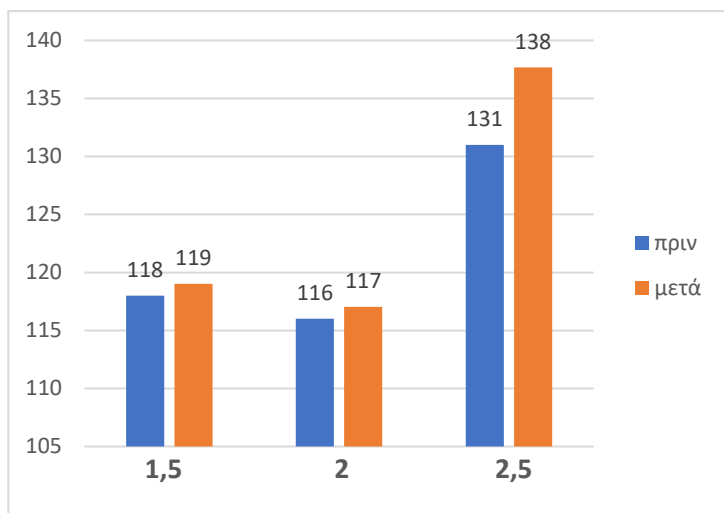
- Για το ελαφρύ κλάσμα (400-450 °C):



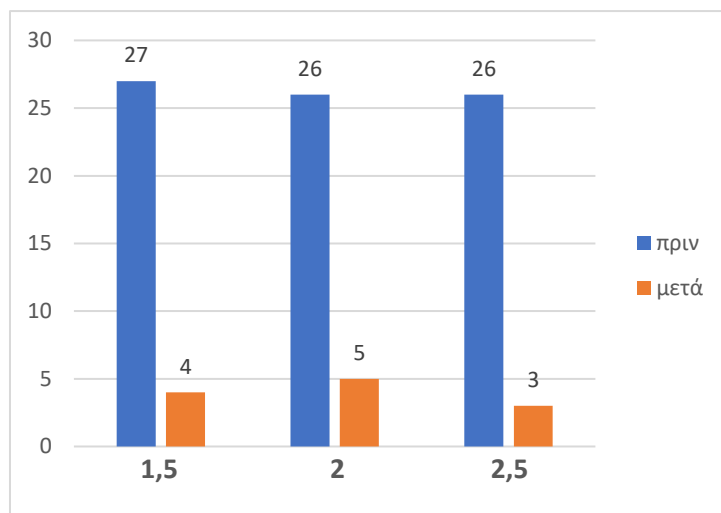
Διάγραμμα 25: Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C πριν και μετά την αποπαραφίνωση για το ελαφρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP.



Διάγραμμα 26: Κινηματικό ιξώδες στους 100 °C πριν και μετά την αποπαραφίνωση για το ελαφρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP.



Διάγραμμα 27: Δείκτης ιξώδους πριν και μετά την αποπαραφίνωση για το ελαφρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP.



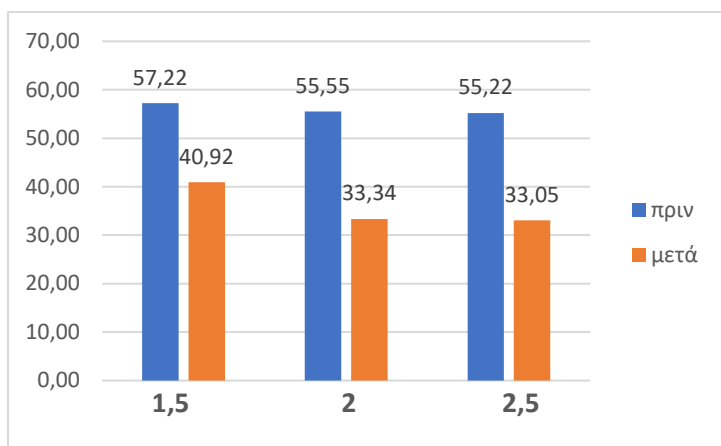
Διάγραμμα 28: Σημείο ροής πριν και μετά την αποπαραφίνωση για το ελαφρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP.

Το κινηματικό ιξώδες στους 40 και στους 100 °C μειώθηκε με την διαδικασία της αποπαραφίνωσης και για τις τρεις αναλογίες διαλύτη NMP. Την μεγαλύτερη μείωση την παρουσίασε η αναλογία 2.5/1 σε ποσοστό περίπου 34% για τους 40 °C και σε ποσοστό περίπου 22% για τους 100 °C.

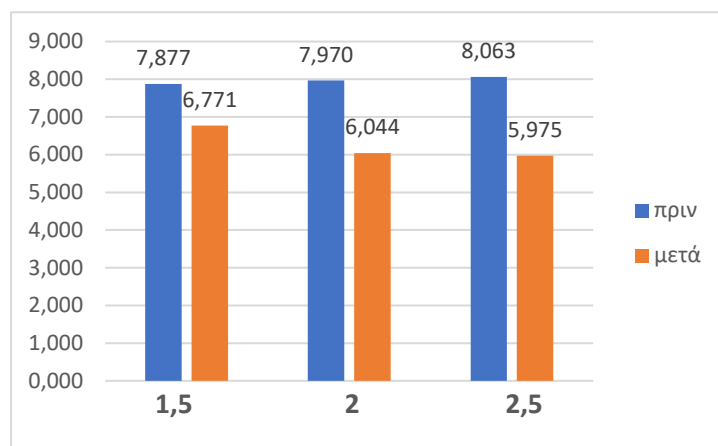
Ο δείκτης ιξώδους αυξήθηκε με την αποπαραφίνωση με την αύξηση αυτή να ήταν μεγαλύτερη για την αναλογία 2.5/1 (περίπου 5%). Ο δείκτης ιξώδους δεν ήταν >120 εκτός από την αναλογία 2.5/1 (=138), κάτι το οποίο σημαίνει ότι εκτός από την απομάκρυνση των αρωματικών μορίων της τροφοδοσίας έπρεπε να χρησιμοποιηθεί πρόσθετο για την επίτευξη της επιθυμητής τιμής ιξώδους. Αν και ο Δ.Ι. φάνηκε να αυξάνεται εντούτοις οι διαφορές στις τιμές του δείκτη ιξώδους πριν και μετά την αποπαραφίνωση για τις αναλογίες 1.5/1 και 2/1 δεν ήταν μεγάλες. Για την αναλογία 2.5/1 που παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη αύξηση, αυτή μπορεί να οφειλόταν σε λανθασμένη ένδειξη του οργάνου SVM στις τιμές του ιξώδους στους 40 και στους 100 °C.

Το σημείο ροής μειώθηκε δραματικά σε όλες τις αναλογίες (περίπου 85% κατά μέσο όρο) με τις τελικές τιμές να μην διαφέρουν αρκετά μεταξύ τους. Η αναλογία 2.5/1 παρουσίαζε την μεγαλύτερη μείωση (88%). Το γεγονός αυτό υποδήλωσε επιτυχή αφαίρεση των μεγάλων παραφινικών μορίων σε μεγάλο ποσοστό από το UCO τα οποία κρυσταλλώνουν σε υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο οι τιμές αυτές ήταν σχετικά υψηλές για ένα βασικό λιπαντικό. Προτείνεται είτε η περαιτέρω αποπαραφίνωση είτε η χρήση προσθέτων για την ελάττωση των σημείων ροής.

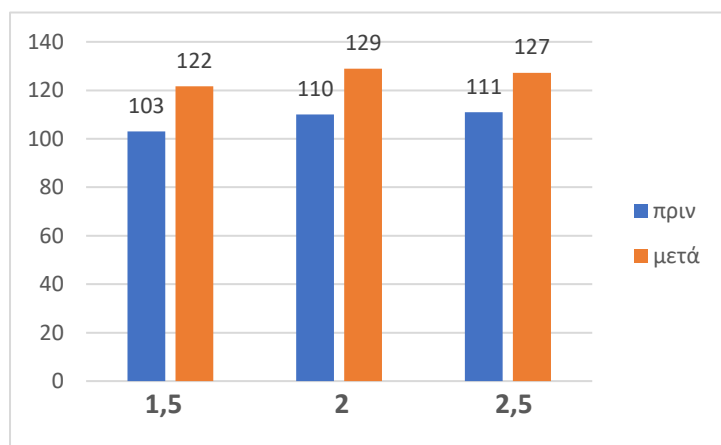
- Για το βαρύ κλάσμα (450-500 °C):



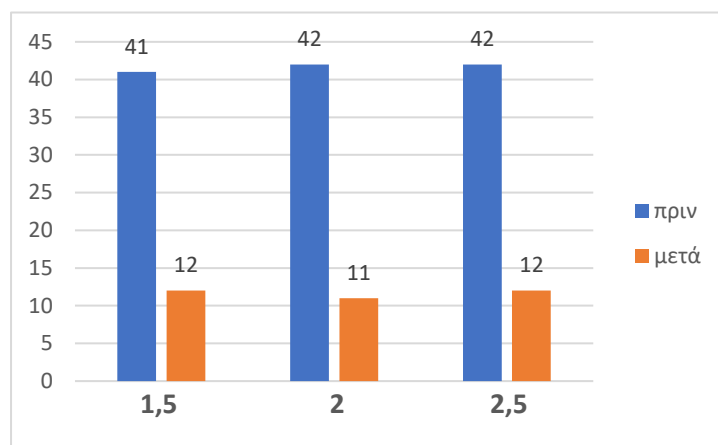
Διάγραμμα 29: Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C πριν και μετά την αποπαραφίνωση για το βαρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP.



Διάγραμμα 30: Κινηματικό ιξώδες στους 100 °C πριν και μετά την αποπαραφίνωση για το βαρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP.



Διάγραμμα 31: Δείκτης ιξώδους πριν και μετά την αποπαραφίνωση για το βαρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP.



Διάγραμμα 32: Σημείο ροής πριν και μετά την αποπαραφίνωση για το βαρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP.

Το κινηματικό ιξώδες στους 40 και στους 100 °C μειώθηκε με την διαδικασία της αποπαραφίνωσης για όλες τις αναλογίες διαλύτη NMP. Την μεγαλύτερη μείωση την παρουσίασε πάλι η αναλογία 2.5/1, σε ποσοστό 40% και 26% για τους 40 °C και τους 100 °C αντίστοιχα.

Ο δείκτης ιξώδους αυξήθηκε σημαντικά με την αποπαραφίνωση και με την αναλογία διαλύτη NMP, με την αύξηση αυτή να ήταν μεγαλύτερη για την αναλογία 1.5/1 (περίπου 18%). Ο δείκτης ιξώδους για όλες τις αναλογίες ήταν >120, κάτι το οποίο σημαίνει ότι τα δείγματα μπόρεσαν να καταχωρηθούν ως βασικά λιπαντικά Ομάδας III. Ωστόσο η αύξηση του δείκτη ιξώδους δεν συμβαδίζει με τα αναμενόμενα θεωρητικά αποτελέσματα της αποπαραφίνωσης. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως οι μετρήσεις για τον Δ.Ι. μετά την εκχύλιση εμπεριείχαν μεγάλο ποσοστό αβεβαιότητας επομένως οποιαδήποτε σύγκριση με τα αποτελέσματα μετά την απομάκρυνση των παραφινών δεν ήταν εφικτή για να προκύψουν ικανοποιητικά συμπεράσματα.

Το σημείο ροής μειώθηκε δραματικά σε όλες τις αναλογίες (κατά μέσο όρο κατά 72%) με τις διαφορές των τελικών τιμών να μην ήταν ευδιάκριτες. Η αναλογία 2/1 παρουσίαζε την μεγαλύτερη μείωση (περίπου 74%). Το γεγονός αυτό υποδήλωσε επιτυχή αφαίρεση σε

μεγάλο ποσοστό των μεγάλων παραφινικών μορίων από το δείγμα UCO. Ωστόσο οι τιμές αυτές ήταν σχετικά υψηλές για ένα βασικό λιπαντικό. Προτείνεται είτε η περαιτέρω αποπαραφίνωση είτε η χρήση προσθέτων για την ελάττωσή των σημείων ροής.

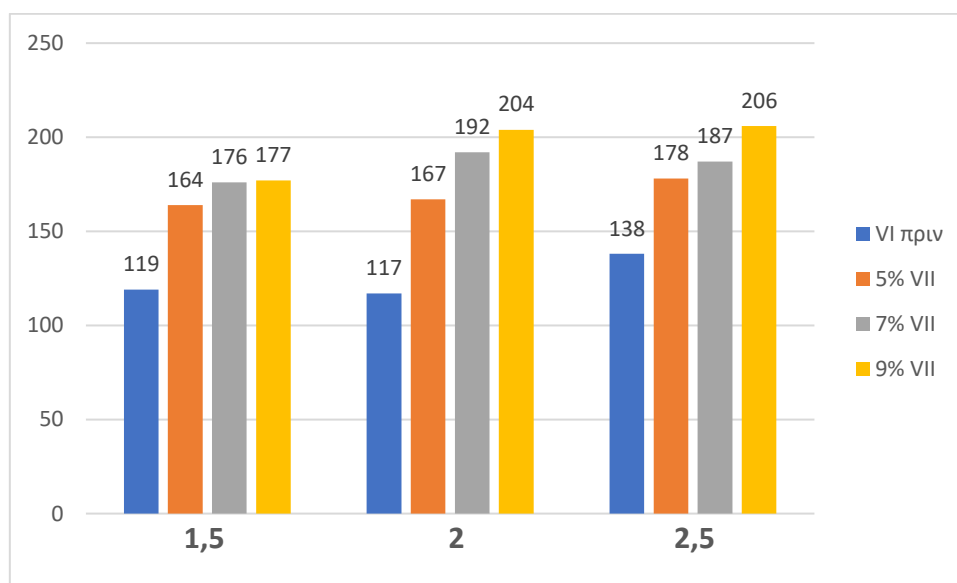
Πίνακας 30: Ποσοστιαίες μεταβολές των ιδιοτήτων για το ελαφρύ και το βαρύ κλάσμα μετά την αποπαραφίνωση.

Ιξώδες στους 40°C	Ιξώδες στους 100°C	Δ.Ι.	Pour Point
Ελαφρύ κλάσμα			
-15,13%	-9,28%	0,87%	-85,19%
-31,49%	-20,58%	0,90%	-80,77%
-33,73%	-21,62%	5,09%	-88,46%
Βαρύ κλάσμα			
-28,49%	-14,05%	18,11%	-70,73%
-39,98%	-24,16%	17,22%	-73,81%
-40,15%	-25,89%	14,64%	-71,43%

3.2.4. Προσθήκη προσθέτων

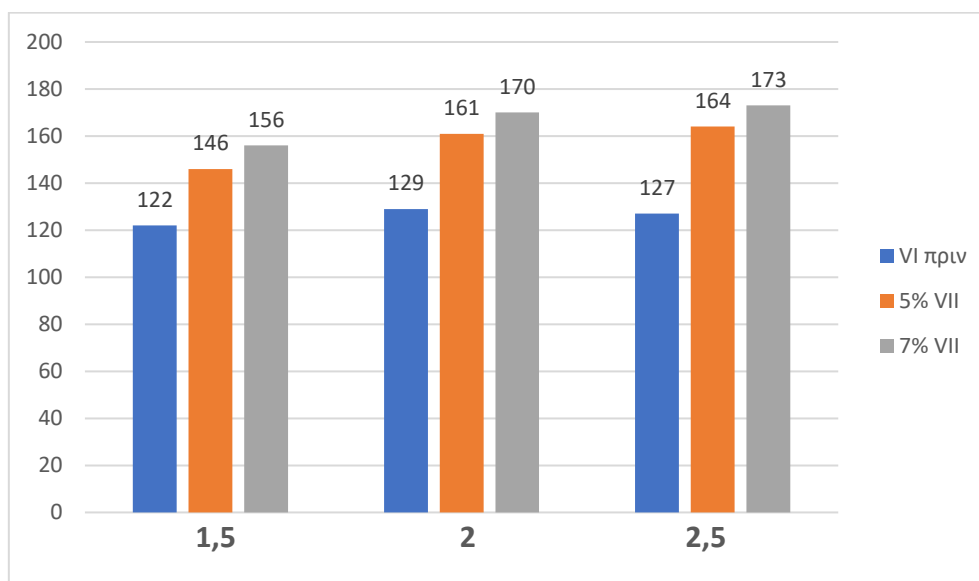
Στα τελικά προϊόντα αποπαραφίνωσης οι τιμές των σημείων ροής ήταν ακόμη αρκετά υψηλές με αποτέλεσμα να μην μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως βασικά λιπαντικά. Επίσης καθώς οι τιμές του δείκτη ιξώδους για κάποια δείγματα ήταν κάτω από 120, τα προϊόντα αυτά δεν κατατάσσονταν ως βασικά λιπαντικά της Ομάδας III. Για την αντιμετώπιση των παραπάνω προβλημάτων έγινε χρήση προσθέτων: ενός βελτιωτικού του δείκτη ιξώδους (VII) και ενός ταπεινωτή του σημείου ροής (PPD). Τα αποτελέσματα της προσθήκης προσθέτων στα χαρακτηριστικά των δύο κλασμάτων παρατίθενται στα παρακάτω Διαγράμματα 33, 34:

- Για το ελαφρύ κλάσμα (400-450 °C):



Διάγραμμα 33: Μεταβολή του δείκτη ιξώδους εν συγκρίσει με την αναλογία προσθέτου VII για το ελαφρύ κλάσμα.

- Για το βαρύ κλάσμα (450-500 °C):



Διάγραμμα 34: Μεταβολή του δείκτη ιξώδους εν συγκρίσει με την αναλογία προσθέτου VII για το βαρύ κλάσμα.

Παρατηρήθηκε ότι όσο αυξανόταν η αναλογία προσθέτου βελτιωτικού ιξώδους τόσο αυξανόταν η μεταβολή του δείκτη ιξώδους εν συγκρίσει με το αρχικό δείγμα (αποπαραφινωμένο). Η αύξηση αυτή ήταν αρκετά μεγαλύτερη για το ελαφρύ κλάσμα. Οι τιμές ιξώδους για το ελαφρύ κυμαίνονταν μεταξύ 164 και 206 ενώ για το βαρύ μεταξύ 146 και 173. Σε όλες τις περιπτώσεις ο δείκτης ιξώδους ήταν αρκετά μεγαλύτερος του 120.

Στο βαρύ κλάσμα έγινε χρήση των αναλογιών 5 και 7% γιατί η τελική ποσότητα δείγματος δεν επαρκούσε για δοκιμή τριών αναλογιών όπως συνέβη στο ελαφρύ κλάσμα. Ο λόγος για την επιλογή των μικρότερων αναλογιών ήταν οι ήδη αρκετά υψηλές τιμές δείκτη ιξώδους που είχε το βαρύ κλάσμα με αποτέλεσμα η περαιτέρω αύξησή τους να κριθεί ασύμφορη.

Πίνακας 31: Ποσοστιαίες μεταβολές του δείκτη ιξώδους εν συγκρίσει με την αναλογία προσθέτου VII για το ελαφρύ και το βαρύ κλάσμα.

Ελαφρύ κλάσμα			Βαρύ κλάσμα		
Α.Δ.	Αναλογία VII (%)	Μεταβολή (%)	Α.Δ.	Αναλογία VII (%)	Μεταβολή (%)
(400-450)-1,5	5	38%	(450-500)-1,5	5	19%
	7	48%		7	28%
	9	49%			
(400-450)-2	5	43%	(450-500)-2	5	25%
	7	64%		7	32%
	9	74%			
(400-450)-2,5	5	29%	(450-500)-2,5	5	29%
	7	36%		7	36%
	9	49%			

Παρά τις αυξημένες τιμές δείκτη ιξώδους, το σημείο ροής παρουσίασε ελάχιστη έως μηδενική ελάττωση μετά την προσθήκη των προσθέτων. Για το ελαφρύ κλάσμα υπήρξε μια μικρή μείωση μετά την προσθήκη του VII ωστόσο το βαρύ παρέμεινε στα ίδια επίπεδα. Η προσθήκη του PPD δεν επέφερε καμία σχεδόν μείωση, ενώ σε ορισμένα δείγματα παρατηρήθηκε ακόμη και αύξηση της τιμής του σημείου ροής. Κάτι τέτοιο, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι είτε η αναλογία του προσθέτου που χρησιμοποιήθηκε δεν επαρκούσε είτε ότι απαιτούνται περαιτέρω ενέργειες για την επίτευξη λειτουργικών τελικών λιπαντικών με καλές ιδιότητες ψυχρής ροής. Στον Πίνακα 32 φαίνονται οι τιμές του σημείου ροής μετά την προσθήκη και των δύο προσθέτων:

Πίνακας 32: Μεταβολές του σημείου ροής μετά την προσθήκη προσθέτου VII και PPD για το ελαφρύ και το βαρύ κλάσμα.

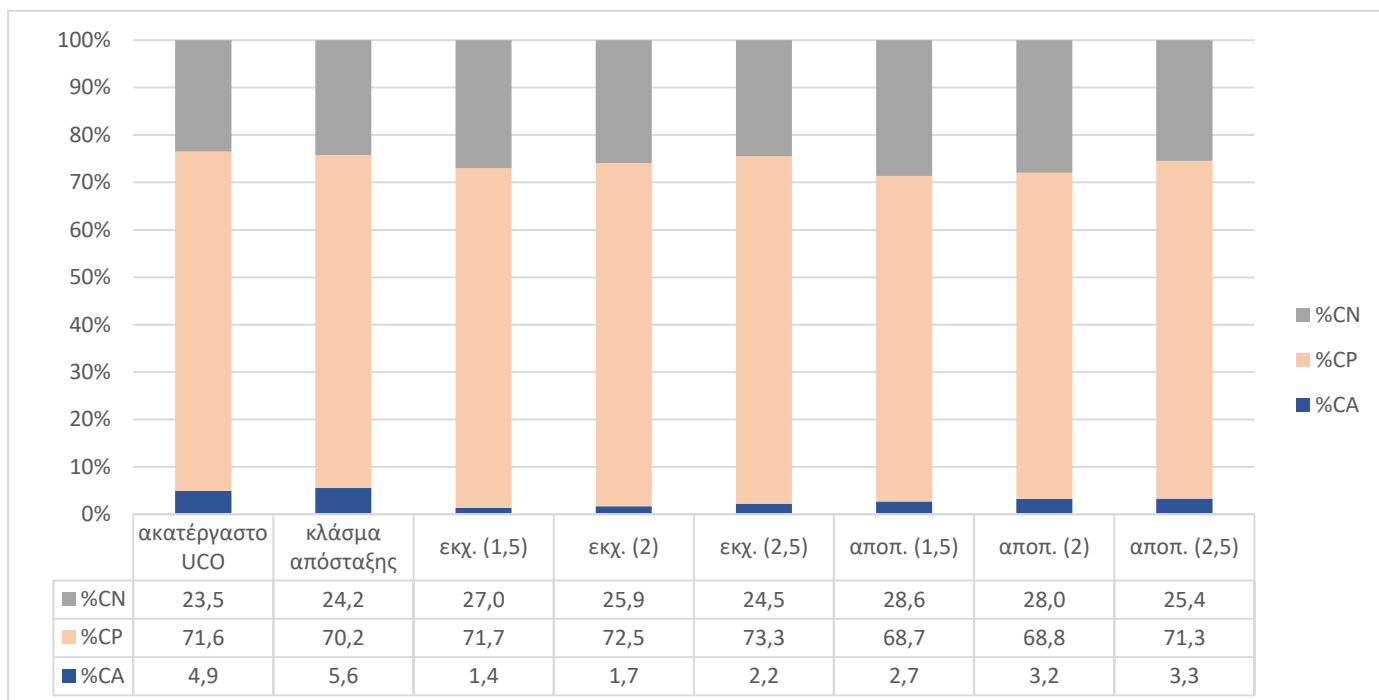
ΕΛΑΦΡΥ				
A.Δ.	PP (πριν)	Αναλογία VII (%)	PP (μετά VII)	PP (μετά PPD)
(400-450)-1,5	4	5	-2	-1
		7	0	-2
		9	-2	2
(400-450)-2	5	5	0	1
		7	-2	-1
		9	-2	-3
(400-450)-2,5	3	5	2	2
		7	0	0
		9	0	-2
ΒΑΡΥ				
A.Δ.	PP (πριν)	Αναλογία VII (%)	PP (μετά VII)	PP (μετά PPD)
(450-500)-1,5	12	5	12	12
		7	9	9
(450-500)-2	11	5	12	12
		7	12	12
(450-500)-2,5	12	5	12	12
		7	12	12

3.2.5. Εκτίμηση κατανομής υδρογονανθράκων (n-d-M)

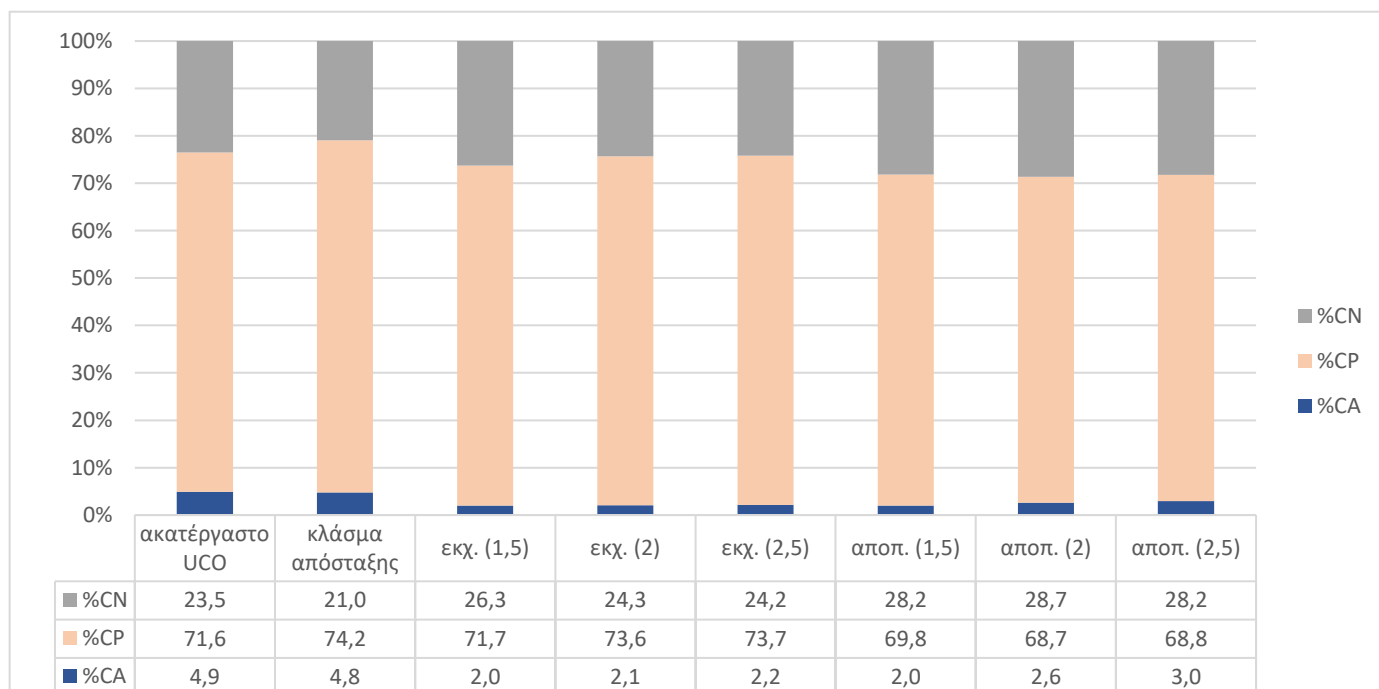
Σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ASTM D-2502 και ASTM D-3238 υπολογίστηκαν προσεγγιστικά η ποσοστιαία κατανομή σε άνθρακα για το ακατέργαστο UCO, το ελαφρύ και το βαρύ κλάσμα που προέκυψε μετά την απόσταξη υπό κενό και τα προϊόντα μετά την διαδικασία εκχύλισης αρωματικών και αποπαραφίνωσης και για τις τρεις αναλογίες NMP που χρησιμοποιήθηκαν.

Απαραίτητα δεδομένα για τον υπολογισμό της κατανομής του άνθρακα είναι ο δείκτης διάθλασης, το ιξώδες στους 37.78 και 98.89 °C και η πυκνότητα στους 20 °C. Οι επιθυμητές τιμές του ιξώδους προήλθαν από την σχέση του Walther βάσει μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες για κάθε δείγμα και η επιθυμητή τιμή της πυκνότητας από την γραμμική σχέση που συνδέει την πυκνότητα με τη θερμοκρασία.

Από τις τιμές του κινηματικού ιξώδους η μέθοδος ASTM D-2502 υπολογίζει προσεγγιστικά το μέσο μοριακό βάρος του υδρογονανθρακικού μίγματος που εξετάζεται κάθε φορά. Στην συνέχεια στην μέθοδο ASTM D-3238 εισάγεται το μέσο μοριακό βάρος που υπολογίζεται, ο δείκτης διάθλασης και η τιμή της πυκνότητας στους 20 °C. Μέσω υπολογιστικών σχέσεων προκύπτει το ποσοστό σε αρωματικούς (%CA), παραφινικούς (%CP) και ναφθενικούς (%CN) υδρογονάνθρακες για κάθε δείγμα. Στα παρακάτω Διαγράμματα 35,36 φαίνεται η κατανομή του άνθρακα για το ελαφρύ και το βαρύ κλάσμα αντίστοιχα:



Διάγραμμα 35: Ποσοστιαία κατανομή άνθρακα για το ελαφρύ κλάσμα.



Διάγραμμα 36: Ποσοστιαία κατανομή άνθρακα για το βαρύ κλάσμα.

Παρατηρήθηκε ότι κατά την διαδικασία της εκχύλισης και στα δύο κλάσματα ελαττώθηκε το ποσοστό των αρωματικών και αυξήθηκε το ποσοστό των ναφθενικών υδρογονανθράκων για κάθε αναλογία διαλύτη. Το ελαφρύ κλάσμα επέδειξε περίπου 69% ελάττωση σε περιεκτικότητα αρωματικών ενώ το βαρύ κλάσμα 56%. Προέκυψε επομένως, ότι η διαδικασία της εκχύλισης αρωματικών με NMP όντως απομάκρυνε μεγάλο μέρος των αρωματικών μορίων και από τα δύο κλάσματα. Ωστόσο το ελαφρύ είχε καλύτερα αποτελέσματα, καθώς η ελάττωση της περιεκτικότητάς του σε αρωματικά ήταν μεγαλύτερη εν συγκρίσει με την αντίστοιχη ελάττωση στο βαρύ κλάσμα.

Κατά την διαδικασία της αποπαραφίνωσης όπως ήταν αναμενόμενο παρατηρήθηκε ελάττωση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε παραφινικούς υδρογονάνθρακες. Το βαρύ κλάσμα παρουσίασε μεγαλύτερη ελάττωση (5%) σε σχέση με το ελαφρύ (4%). Παράλληλα στα δείγματα αυξήθηκε η περιεκτικότητα σε αρωματικά μόρια με την διαδικασία της αποπαραφίνωσης, με το ελαφρύ να είχε ποσοστό αύξησης 81% και το βαρύ 20%.

3.3. Αποτελέσματα βέλτιστων συνθηκών

Όσον αφορά την διαδικασία εκχύλισης αρωματικών με διαλύτη NMP, δεν παρατηρήθηκε μεγάλη απομάκρυνση μάζας του δείγματος του υπολείμματος (UCO) που εισήχθη ως τροφοδοσία σε καμία από τις τρεις αναλογίες που εξετάστηκαν. Αυτό όπως έχει αναφερθεί ήταν αναμενόμενο καθώς εξαιτίας των έντονων συνθηκών πυρόλυσης τα αρωματικά μόρια που προϋπήρχαν στο δείγμα είχαν ήδη κορεστεί ως επί το πλείστον.

Για το ελαφρύ κλάσμα, παρατηρήθηκε ότι η % απομάκρυνση μάζας εμφάνισε ελάχιστη διαφορά ανάμεσα στις αναλογίες NMP/UCO 2/1 και 2.5/1 (περίπου 5%) και μεγάλη μείωση της απομάκρυνσης για την αναλογία 1.5/1. Για το βαρύ κλάσμα, ίσχυσαν ακριβώς τα ίδια για τις αναλογίες 2/1 και 2.5/1 (διαφορά περίπου 7%) ωστόσο η αναλογία 1.5/1 δεν εμφάνισε μεγάλη διαφορά καθώς κινήθηκε στα ίδια επίπεδα απομάκρυνσης αρωματικών με τις άλλες δύο.

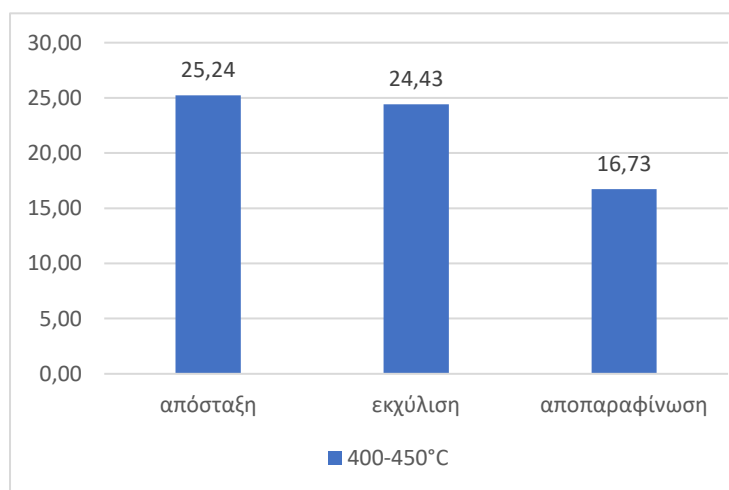
Όσον αφορά την μεταβολή στον δείκτη ιξώδους αυτή θα εξετασθεί μόνο για το ελαφρύ κλάσμα καθώς όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως τα αποτελέσματα για το βαρύ κλάσμα εμπεριέχουν ποσοστό αβεβαιότητας. Η αναλογία 2.5/1 έδωσε την μεγαλύτερη τιμή δείκτη ιξώδους εν συγκρίσει με τις άλλες δύο αναλογίες. Για το ελαφρύ κλάσμα η διαφορά μεταξύ των αναλογιών 1.5/1 και 2/1 ήταν μικρή με τις τιμές να προσεγγίζουν την επιθυμητή τιμή των 120 και στις δύο περιπτώσεις. Η αναλογία 2.5/1 είχε τιμή δείκτη ιξώδους 131 η οποία κρίθηκε ως ασύμφορα πολύ υψηλή μιας και στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε προσθήκη βελτιωτικών του Δ.Ι..

Ως βέλτιστη αναλογία διαλύτη προς έλαιο επιλέχθηκε η αναλογία 2/1 για το ελαφρύ κλάσμα καθώς η επιπλέον ποσότητα διαλύτη (2.5/1) δεν βελτίωσε σημαντικά την απομάκρυνση αρωματικών μορίων, ενώ υπήρξε μια σημαντική βελτίωση μεταξύ των αναλογιών 1.5/1 και 2/1. Παρόμοιο συμπέρασμα εξήχθη και από την σύγκριση των τιμών του δείκτη ιξώδους και για τις τρεις αναλογίες NMP.

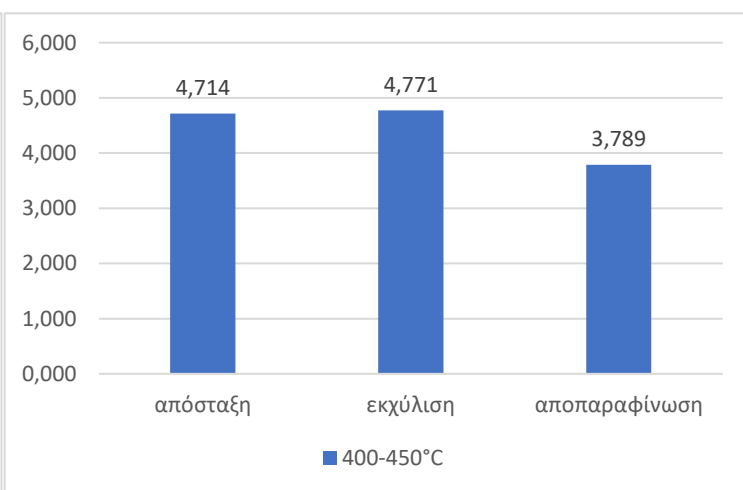
Η συνολική μεταβολή των ιδιοτήτων για το ελαφρύ και το βαρύ κλάσμα στην πορεία των διαδικασιών εξευγενισμού για την βέλτιστη αναλογία NMP/UCO = 2/1 παρατίθεται στον παρακάτω Πίνακα 33, μαζί με συγκεντρωτικά διαγράμματα της μεταβολής αυτών των στα Διαγράμματα 37-40:

Πίνακας 33: Συνολική μεταβολή ιδιοτήτων στην πορεία των διαδικασιών εξευγενισμού για το ελαφρύ κλάσμα.

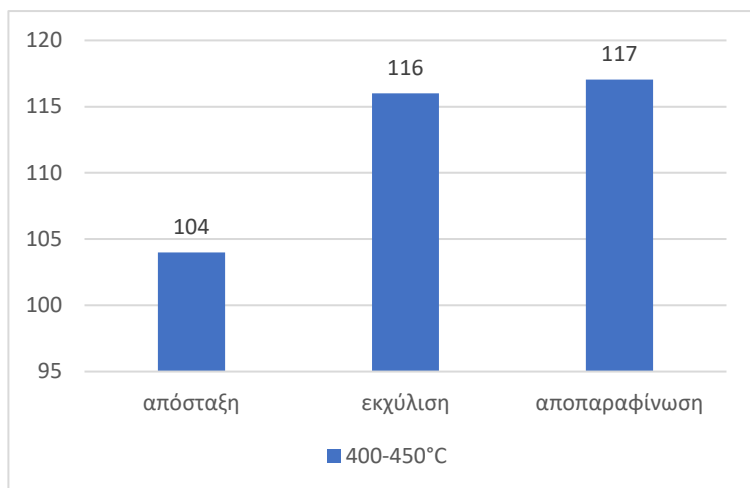
Ελαφρύ κλάσμα			
Απόσταση			
Ιξώδες στους 40°C (mm ² /s)	Ιξώδες στους 100°C (mm ² /s)	Δ.Ι.	Pour Point (°C)
25,24	4,714	104	-
Εκχύλιση			
Ιξώδες στους 40°C (mm ² /s)	Ιξώδες στους 100°C (mm ² /s)	Δ.Ι.	Pour Point (°C)
24,43	4,771	116	26
Αποπαραφίνωση			
Ιξώδες στους 40°C (mm ² /s)	Ιξώδες στους 100°C (mm ² /s)	Δ.Ι.	Pour Point (°C)
16,73	3,789	117	5



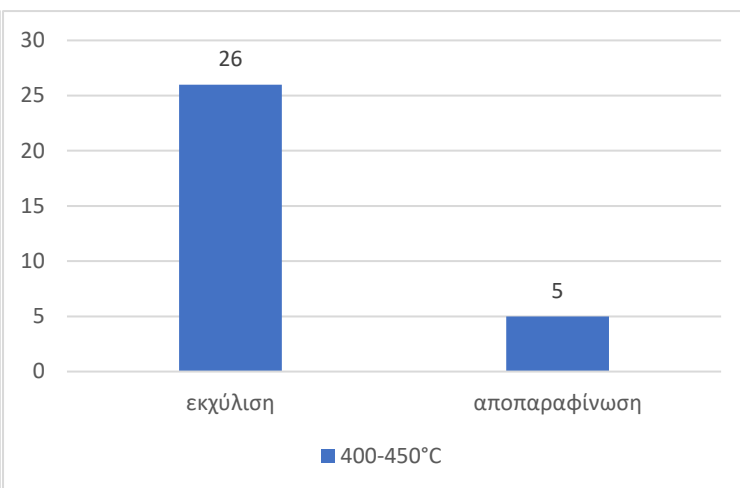
Διάγραμμα 37: Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C κατά την πορεία των διεργασιών για την βέλτιστη αναλογία (2/1) για το ελαφρύ κλάσμα.



Διάγραμμα 38: Κινηματικό ιξώδες στους 100 °C κατά την πορεία των διεργασιών για την βέλτιστη αναλογία (2/1) για το ελαφρύ κλάσμα.



Διάγραμμα 39: Δείκτης ιξώδους κατά την πορεία των διεργασιών για την βέλτιστη αναλογία (2/1) για το ελαφρύ κλάσμα.



Διάγραμμα 40: Σημείο ροής κατά την πορεία των διεργασιών για την βέλτιστη αναλογία (2/1) για το ελαφρύ κλάσμα.

Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα και Προτάσεις

4.1. Συμπεράσματα

Η διαδικασία κρίνεται ως επί το πλείστον επιτυχημένη. Οι κύριοι στόχοι της, δηλαδή η τελική αύξηση του δείκτη ιξώδους και η ελάττωση του σημείου ροής του υπολείμματος της μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων επιτεύχθηκαν σε μεγάλο βαθμό. Αυτό σημαίνει πως έγινε επιτυχής απομάκρυνση των αρωματικών μορίων και των μεγάλων παραφινικών μορίων της τροφοδοσίας με την χρήση διαλυτών σε μεγάλο ποσοστό.

Αρχικά, επισημαίνεται ότι η ακατέργαστη τροφοδοσία είχε εξαρχής ευνοϊκά χαρακτηριστικά για την παραγωγή βασικών λιπαντικών υψηλού δείκτη ιξώδους. Ο δείκτης ιξώδους του ακατέργαστου UCO ήταν 104 είναι ήδη αρκετά υψηλός ώστε η ενδεχόμενη μείωσή του λόγω αποπαραφίνωσης να αντισταθμιστεί από την αύξησή του λόγω απομάκρυνσης των αρωματικών μορίων και χρήσης βελτιωτικών προσθέτων του Δ.Ι.. Μεγάλο ρόλο διαδραμάτισε και το γεγονός ότι λόγω έντονων συνθηκών υδρογονοπυρόλυσης η τροφοδοσία χαρακτηρίστηκε από απουσία ολεφινών και αμελητέες ποσότητες ετεροατόμων. Η αρχική τροφοδοσία κλασματώθηκε σε δύο κλάσματα, το ελαφρύ (σημείο ζέσεως 400-450 °C) και το βαρύ (σημείο ζέσεως 450-500 °C) με δείκτες ιξώδους 104 και 118 αντίστοιχα και κάθε ένα από αυτά τα κλάσματα επεξεργάστηκε ξεχωριστά.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία και τις ιδιότητες των αρωματικών μορίων, με την αύξηση της αναλογίας του διαλύτη εκχύλισης προς λάδι επιτυγχάνεται αύξηση του δείκτη ιξώδους, μείωση του ιξώδους, της πυκνότητας, του δείκτη διάθλασης και την συνολικής απόδοσης της διεργασίας. Στον παρακάτω Πίνακα 34 φαίνεται η επίδραση της παρουσίας των αρωματικών και παραφινικών μορίων στις ιδιότητες του λιπαντικού. Όσον αφορά την μείωση της συνολικής απόδοσης της διεργασίας, αυτό εξηγείται καλύτερα από το γεγονός ότι ένας αυξημένος όγκος διαλύτη προκαλεί μεγαλύτερη διάλυση της φάσης του εξευγενισμένου ελαίου (raffinate) στον διαλύτη εκχύλισης, σε σύγκριση με όταν χρησιμοποιείται μικρότερος όγκος διαλύτη.

Πίνακας 34: Επίδραση της παρουσίας αρωματικών και παραφινικών μορίων στις ιδιότητες των λιπαντικών.

Ιδιότητες	Αρωματικά	Παραφίνες
Δείκτης ιξώδους	Πολύ χαμηλό	(n) – Πολύ υψηλός (iso) – Υψηλός
Ιξώδες	Υψηλό	Χαμηλό
Πυκνότητα	Υψηλή	Χαμηλή
Δείκτης διάθλασης	Υψηλός	Χαμηλός
Σημείο ροής	Χαμηλό	(n) – Υψηλό (iso) – Λιγότερο υψηλό

Κατά την διαδικασία εκχύλισης των αρωματικών παρατηρήθηκε ότι το ελαφρύ κλάσμα είχε διαφορετική συμπεριφορά από το βαρύ. Για το ελαφρύ κλάσμα το ιξώδες στους 40 °C μειώθηκε ενώ το ιξώδες στους 100 °C αυξήθηκε. Με χρήση των τιμών του ιξώδους υπολογίστηκε ο δείκτης ιξώδους ο οποίος αυξήθηκε με την αύξηση της αναλογίας διαλύτη προς λάδι. Τα ακριβώς αντίθετα ίσχυσαν για το βαρύ κλάσμα της απόσταξης. Όσον αφορά την πυκνότητα, τον δείκτη διάθλασης και την συνολική απόδοση αυτά ήταν κοινά και για τα δύο κλάσματα και σε συμφωνία με τα αναμενόμενα αποτελέσματα που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Για το ελαφρύ κλάσμα η αύξηση που παρατηρήθηκε στο ιξώδες στους 100 °C δεν αποτέλεσε ουσιαστικό πρόβλημα μιας και η τιμή του δείκτη ιξώδους έδειξε να αυξάνεται τελικά με την αύξηση της αναλογίας διαλύτη προς λάδι. Το βαρύ κλάσμα αντιθέτως επέδειξε μείωση του δείκτη ιξώδους κάτι το οποίο δεν είναι λογικό να συμβαίνει μετά την απομάκρυνση των αρωματικών. Μια εξήγηση για αυτή την μείωση θα ήταν είτε η ανεπιτυχής πλήρης απομάκρυνση του διαλύτη εκχύλισης η οποία δεν μπόρεσε να εντοπιστεί λόγω προβλήματος στο φασματομετρικό όργανο του εργαστηρίου είτε η αβεβαιότητα των μετρήσεων που προέκυψε από την προεκβολή των μετρήσεων σε υψηλότερες θερμοκρασίες του ιξώδους όπως έχει αναφερθεί ξανά. Με βάση τα παραπάνω, ενώ τα αποτελέσματα της εκχύλισης του βαριού κλάσματος παρατίθενται, θα πρέπει ληφθεί υπόψιν η μεγάλη αβεβαιότητα που εμπεριέχουν. Έτσι δόθηκε μεγαλύτερη βάση στην ανάλυση του ελαφριού κλάσματος όσον αφορά την μεταβολή του δείκτη ιξώδους.

Τελικά κατά την εκχύλιση λαμβάνοντας υπόψιν την επιλογή της βέλτιστης αναλογίας διαλύτη/UCO = 2/1, το ελαφρύ κλάσμα παρουσίασε αύξηση του δείκτη ιξώδους κατά 12%, με την τιμή να διαμορφώνεται σε 116. Η επιλογή της βέλτιστης αναλογίας έγινε με βάση την βελτίωση του ποσοστού απομάκρυνσης αρωματικών μορίων και του δείκτη ιξώδους της τροφοδοσίας.

Ενώ με την εκχύλιση αρωματικών ο δείκτης ιξώδους παρουσίασε βελτίωση το σημείο ροής παρέμεινε σε πολύ υψηλά επίπεδα. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία και τις ιδιότητες των παραφινικών μορίων με την διαδικασία αποπαραφίνωσης επιτυγχάνεται εκτός από την ταπείνωση του σημείου ροής και παράλληλη ελάττωση του δείκτη ιξώδους, αύξηση του

ιξώδους, της πυκνότητας και του δείκτη διάθλασης. Στον παραπάνω Πίνακα 33 φαίνεται η επίδραση της παρουσίας των παραφινικών μορίων στις ιδιότητες του λιπαντικού.

Στο ελαφρύ κλάσμα εκ πρώτης όψεως παρατηρήθηκε η αντίθετη συμπεριφορά από τα αναμενόμενα, δηλαδή μείωση του ιξώδους και αύξηση του δείκτη ιξώδους. Ωστόσο με καλύτερη παρατήρηση των δεδομένων διαπιστώθηκε ότι οι τελικές τιμές του δείκτη ιξώδους που προέκυψαν από την αποπαραφίνωση δεν είχαν μεγάλη διαφορά από αυτές που προέκυψαν από την εκχύλιση αρωματικών. Συγκεκριμένα για την βέλτιστη αναλογία 2/1 που επιλέχθηκε η τελική τιμή του ιξώδους ήταν 117 (<120). Το δείγμα δεν μπορούσε να ανήκει στην Ομάδα III. Όσον αφορά την πυκνότητα και τον δείκτη διάθλασης, η μεταβολή των ιδιοτήτων αυτών ήταν και σε συμφωνία με τα αναμενόμενα αποτελέσματα της αποπαραφίνωσης.

Το ελαφρύ κλάσμα παρουσίασε κατά μέσο όρο 85% ελάττωση του σημείου ροής (88% σε σχέση με το ακατέργαστο UCO) με τελική μέση τιμή ίση με 5 °C, ενώ το βαρύ κλάσμα 72% με τελική μέση τιμή ίση με 12 °C. Συμπεραίνεται, ότι το ελαφρύ κλάσμα ήταν πιο κατάλληλο από το βαρύ για τη διαδικασία που ακολουθήθηκε και ότι ίσως το τελευταίο θα επωφελούνταν από πιο έντονες συνθήκες αποπαραφίνωσης (μεγαλύτερη αναλογία διαλυτών/έλαιο, μειωμένη θερμοκρασία κρυστάλλωσης κ.α.). Παρά την ελάττωση του σημείου ροής και τα δύο κλάσματα δεν θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν ως βασικά λιπαντικά για αυτό και κρίθηκε απαραίτητη περαιτέρω μείωση αυτών με χρήση βελτιωτικών προσθέτων του σημείου ροής (ταπεινωτές σημείου ροής).

Μετά την προσθήκη προσθέτου βελτιωτικού του δείκτη ιξώδους στο ελαφρύ κλάσμα παρατηρήθηκε μεγάλη αύξηση των τιμών. Συγκεκριμένα για την βέλτιστη αναλογία 2/1 παρατηρήθηκε αύξηση 43%,64% και 74% για αναλογίες προσθέτου 5,7 και 9% αντίστοιχα. Οι τελικές τιμές δείκτη ιξώδους ήταν κατά πολύ μεγαλύτερες από 120 ακόμα και στην μικρότερη αναλογία προσθέτου 5%. Αυτό ήταν αναμενόμενο καθώς ο δείκτης ιξώδους ήταν αρκετά κοντά στην τιμή 120 και πριν την προσθήκη προσθέτου.

Η προσθήκη του ταπεινωτή του σημείου ροής δεν επέφερε καμία σχεδόν βελτίωση στο σημείο ροής που μπορεί να οφειλόταν είτε στην αναλογία προσθέτου που χρησιμοποιήθηκε (0.3%) είτε στην αδυναμία του συγκεκριμένου (ή του συνδυασμού) προσθέτου να αναστείλει τον σχηματισμό των παραφινικών κρυστάλλων.

Τέλος μέσω της προσεγγιστικής μεθόδου n-d-M έγινε μια εκτίμηση της περιεκτικότητας των τελικών και ενδιάμεσων προϊόντων σε αρωματικούς (%CA) και παραφινικούς (%CP) υδρογονάνθρακες. Και στα δύο κλάσματα μετά την εκχύλιση των αρωματικών παρατηρήθηκε μείωση του ποσοστού του αρωματικού άνθρακα και αύξηση του ποσοστού του παραφινικού άνθρακα που αντικατοπτρίστηκε στην μείωση του δείκτη διάθλασης. Επίσης και στα δύο κλάσματα μετά την αποπαραφίνωση αυξήθηκε το ποσοστό του αρωματικού άνθρακα και μειώθηκε το ποσοστό του παραφινικού που αντικατοπτρίστηκε επίσης στην αύξηση του δείκτη διάθλασης. Η προσθήκη προσθέτων δεν μετέβαλλε τον δείκτη διάθλασης των δειγμάτων και στα δύο κλάσματα και κατ' επέκταση και την κατανομή του άνθρακα. Κάτι τέτοιο ήταν αναμενόμενο καθώς τα πρόσθετα δεν μεταβάλλουν τα συστατικά του μίγματος, μόνο βελτιώνουν τις ιδιότητες.

Συνοπτικά τα συμπεράσματα που προέκυψαν είναι τα εξής:

- ✓ Υπόλειμμα ΜΥΠΚ: ευνοϊκή τροφοδοσία για παραγωγή βασικών λιπαντικών υψηλού δείκτη ιξώδους → Απουσία ολεφινών, ετεροατόμων & υψηλός VI
- ✓ Επιτυχής διαδικασία: Αύξηση Δ.Ι. και ελάττωση σημείου ροής → Απομάκρυνση μεγάλου ποσοστού αρωματικών & παραφινικών μορίων
- ✓ Απαραίτητη η κλασμάτωση της τροφοδοσίας για την δημιουργία κλασμάτων με διαφορετικά ιξώδη → Το ελαφρύ κλάσμα (σ.ζ. 400-450 °C) επέδειξε καλύτερη συμπεριφορά από το βαρύ (σ.ζ. 450-500 °C)
- ✓ Ικανοποιητική αύξηση Δ.Ι. στο ελαφρύ κλάσμα μετά το πέρας των διεργασιών, με τιμές δείκτη ιξώδους από 117 έως 138 (Ομάδες II και III κατά API)
- ✓ Βαρύ κλάσμα: Πολύ υψηλό ιξώδες σε χαμηλές T → Χρήση υπολογιστικής σχέσης για εξαγωγή τιμών Δ.Ι. κατά την εκχύλιση με NMP → Μεγάλη αβεβαιότητα
- ✓ Το σημείο ροής μετά την αποπαραφίνωση ήταν 4 °C για το ελαφρύ & 12 °C για το βαρύ κλάσμα κατά μέσο όρο → Μείωση κατά 22 °C για το ελαφρύ & κατά 30 °C για το βαρύ
- ✓ Απαιτήση για περαιτέρω ελάττωση του σημείου ροής και στα δύο κλάσματα – κακές ιδιότητες ψυχρής ροής
- ✓ Η προσθήκη βελτιωτικού του δείκτη ιξώδους αύξησε πολύ τον Δ.Ι.
- ✓ Η προσθήκη ταπεινωτή του σημείου ροής δεν επέφερε κανένα ουσιαστικό αποτέλεσμα → Αναγκαία περαιτέρω μείωση

4.2. Προτάσεις

Σύμφωνα με την διαπίστωση αυτής της διπλωματικής ότι δηλαδή το ελαφρύ κλάσμα (σ.ζ. 400-450 °C) είχε καλύτερα αποτέλεσμα τόσο στον δείκτη ιξώδους όσο και στο σημείο ροής από το βαρύ (σ.ζ. 450-500 °C), κρίνεται απαραίτητη η κλασμάτωση του UCO σε περισσότερα κλάσματα. Με την επιπλέον κλασμάτωση θα ληφθούν κλάσματα με παραπλήσιες τιμές ιδιοτήτων καθώς αυτά θα αποτελούνται από αρωματικά και παραφινικά μόρια παρόμοιων μοριακών βαρών και κατ' επέκταση ιδιοτήτων. Με αυτό τον τρόπο θα είναι δυνατός ο καλύτερος έλεγχος των τιμών του δείκτη ιξώδους για την δημιουργία βασικών λιπαντικών που θα ανήκουν στις Ομάδες II και III κατά API. Παράλληλα θα καταστεί δυνατή και η αξιοποίηση των κλασμάτων με χαμηλότερα σημεία ζέσης (ηπιότερες συνθήκες απόσταξης) ειδικά εάν η συμβατική μέθοδος εξευγενισμού ακολουθηθεί και από προσθήκη βελτιωτικών προσθέτων.

Με βάση τα αποτελέσματα για τις τιμές του σημείου ροής κρίνεται απαραίτητη η εύρεση εναλλακτικών μεθόδων αποπαραφίνωσης ή η επιλογή διαφορετικών παραμέτρων αποπαραφίνωσης της παρούσας μεθόδου (παραδείγματος χάριν χαμηλότερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης ή άλλη μέθοδος διήθησης). Αν και στην παρούσα διπλωματική η προσθήκη ταπεινωτή του σημείου ροής δεν επέφερε καμία βελτίωση στο σημείο ροής, εντούτοις κάποια άλλη κατηγορία αυτής της οικογένειας προσθέτων μπορεί να είχε το επιθυμητό αποτέλεσμα. Πιθανή ελάττωση του δείκτη ιξώδους από την αφαίρεση μεγάλων παραφινικών μορίων δεν αποτελεί ανησυχία καθώς συμπεράθηκε ότι τα βελτιωτικά πρόσθετα του δείκτη ιξώδους προκαλούν σημαντική αύξηση του Δ.Ι. ακόμα και σε μικρές αναλογίες.

Βιβλιογραφία

- [1] Chen, G. S., & Liu, X. (2016). Definitions of Friction, Dynamics, and Friction Dynamics. In G., Jones (Ed). *Friction dynamics: Principles and applications*. Woodhead Publishing.
- [2] Λόης, Ε., Ζαννίκος, Φ., & Καρώνης, Δ. (Eds.). (2014). *ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ* (ed.). Αθήνα, Ελλάδα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Σχολή Χημικών Μηχανικών.
- [3] Universiteit van Amsterdam (UVA). (2018). Friction: Da Vinci revisited. *ScienceDaily*. Retrieved September 15, 2021 from www.sciencedaily.com/releases/2018/03/180301091836.htm
- [4] Courtel, M. R., & Tichvinsky, L. M. (2009). A BRIEF HISTORY OF FRICTION. *Naval Engineers Journal*. 76 (3). 451-460. <https://doi.org/10.1111/j.1559-3584.1964.tb04759.x>
- [5] Burstein, L. (2011). 3 - Lubrication and roughness. In J. P., Davim (Ed.). *Tribology for Engineers* (pp. 65-120). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9780857091444.65>
- [6] Halling, J. (1978) Hydrodynamic Lubrication. In: J., Halling (Ed.) *Principles of Tribology* (pp. 233-287). Palgrave, London. https://doi.org/10.1007/978-1-349-04138-1_10
- [7] Sadeghi, F. (2010). 6 - Elastohydrodynamic lubrication. In H., Rahnejat (Ed.). *Tribology and Dynamics of Engine and Powertrain* (pp. 171-226e). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781845699932.1.171>.
- [8] Bright Hub Engineering. (2010, June 8). *Types of lubrication - BOUNDARY, HYDROSTATIC, and hydrodynamic*. Retrieved September 16, 2021, from <https://www.brighthubengineering.com/manufacturing-technology/73568-hydrostatic-lubrication/>
- [9] Streater, J.L., Huang, J., & Zheng, J. (2000). High shear rate response of thin lubricant films in a slider-disk interface. In D., Dowson, M., Priest, C.M., Taylor, P., Ehret, T.H.C., Childs, G., Dalmaz, A.A., Lubrecht, Y., Berthier, L., Flamand, & J.-M., Georges (Eds.). *Tribology Series* (pp. 285-291). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-8922\(00\)80133-9](https://doi.org/10.1016/S0167-8922(00)80133-9)
- [10] Marinescu, I. D., Rowe, W. B., Dimitrov, B., & Inasaki, I. (2004). 14 - Process Fluids for Abrasive Machining. In I. D., Marinescu, W. B., Rowe, B., Dimitrov, & I., Inasaki (Eds.). *Tribology of Abrasive Machining Processes* (pp. 531-585). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-081551490-9.50015-3>
- [11] Robinson, J., Zhou, Y., Bhattacharya, P., Erck, R., Qu, J., Bays, J., & Cosimbescu, L. (2016). *Probing the molecular design of hyper-branched aryl polyesters towards lubricant applications*. Scientific Reports. <https://doi.org/10.1038/srep18624>
- [12] Sequeira. A. Jr. (1994). *LUBRICANT BASE OIL AND WAX PROCESSING*. (Ed.). United States of America: Marcel Dekker, Inc.

- [13] Marković, M., & Cucic, B. (2018). *Transformer Lifetime Management through Solid and Liquid Insulation Assessment*.
https://www.researchgate.net/publication/330925194_Transformer_Lifetime_Management_through_Solid_and_Liquid_Insulation_Assessment
- [14] (2007). 2 - Properties of fluids. In B., Nesbitt (Ed.). *Handbook of Valves and Actuators* (pp. 43-79). Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/B978-185617494-7/50031-6>
- [15] El-Gayar, M. S., Ahmed, A. E.-M., Gohar, G. A., Hegazi, A. H., Ibrahim, H. M., & Aly, A. M. (2010) The Improvement of the Quality of Raffinate Obtained from Solvent Extraction of Lubricating Oils. *Petroleum Science and Technology* (28:14), 434-1444.
<https://doi.org/10.1080/10916460903096772>
- [16] Harreus, A.L., Backes, R., Eichler, J.-O., Feuerhake, R., Jäkel, C., Mahn, U., Pinkos, R. & Vogelsang, R. (2011). 2-Pyrrolidone. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Ed.). https://doi.org/10.1002/14356007.a22_457.pub2
- [17] National Center for Biotechnology Information (2021). PubChem Compound Summary for CID 13387, 1-Methyl-2-pyrrolidinone. Retrieved September 16, 2021 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Methyl-2-pyrrolidinone>
- [18] Britannica, T. Editors of Encyclopaedia (2019, September 25). Furfural. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/science/furfural>
- [19] National Center for Biotechnology Information (2021). PubChem Compound Summary for CID 7362, Furfural. Retrieved September 16, 2021 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Furfural>
- [20] National Center for Biotechnology Information (2021). PubChem Compound Summary for CID 996, Phenol. Retrieved September 16, 2021 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Phenol>
- [21] Speight, J. G. (2020). Chapter 3 - Hydrocarbons from crude oil. In J. G., Speight (Ed.). *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes* (2nd ed., pp 95-142). Gulf Professional Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809923-0.00003-5>
- [22] National Center for Biotechnology Information (2021). PubChem Compound Summary for CID 6569, Methyl ethyl ketone. Retrieved September 16, 2021 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methyl-ethyl-ketone>
- [23] National Center for Biotechnology Information (2021). PubChem Compound Summary for CID 1140, Toluene. Retrieved September 16, 2021 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Toluene>
- [24] Nimer, A.A., Mohamed, A.A., & Rabah, A.A. (2009). *Nile Blend Crude Oil: Wax Separation Using MEK-Toluene Mixtures*. Arabian Journal of Petroleum Engineering and Technology.
https://www.researchgate.net/publication/258104677_Nile_Blend_Crude_Oil_Wax_Separation_Using_MEK-Toluene_Mixtures

- [25] National Center for Biotechnology Information (2021). PubChem Compound Summary for CID 11, 1,2-Dichloroethane. Retrieved September 16, 2021 from https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_2-Dichloroethane
- [26] National Center for Biotechnology Information (2021). PubChem Compound Summary for CID 6344, Dichloromethane. Retrieved September 16, 2021 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dichloromethane>
- [27] National Center for Biotechnology Information (2021). PubChem Compound Summary for CID 6334, Propane. Retrieved September 16, 2021 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Propane>
- [28] Nelson, W.L. (1958). *PETROLEUM REFINERY ENGINEERING* (ed.). United States of America: McGRAW-HILL BOOK COMPANY.
- [29] Ward, J. W. (1993). Hydrocracking processes and catalysts. *Fuel Processing Technology*, 35 (1-2), 55-85. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(93\)90085-1](https://doi.org/10.1016/0378-3820(93)90085-1)
- [30] Valavarasu, G., & Sairam, B. (2013) Hydrocracking of Vacuum Gas Oil: Conversion, Product Yields, and Product Quality over an Industrial Hydrocracking Catalyst System. *Petroleum Science and Technology*, 31 (6). 551-562. <https://doi.org/10.1080/10916466.2010.516296>
- [31] Technical Committee of Petroleum Additive Manufacturers in Europe (ATC). (2007). *Lubricant Additives: Use and Benefits* [Brochure]. ATC.
- [32] Society of Automotive Engineers (2015). Engine Oil Viscosity Classification. (SAE Standard J300-201501). Retrieved September 16, 2021 from https://www.sae.org/standards/content/j300_201501/
- [33] Passenger Car Motor Oil Part 2 – SAE Grades & Viscosity. (2017, September 10). TOTACHI. Retrieved September 16, 2021 from <https://totachi.com/news/passenger-car-motor-oil-part-2-sae-grades-viscosity/>
- [33] Atefeh, H.-Z., & Poshtiban, M. (2021). Car Engine Oil: Investigation of Function and Related Challenges, and Provision of Environmental Solutions. *Asian Journal of Applied Sciences*, 9. <https://doi.org/10.24203/ajas.v9i1.6486>
- [34] Society of Automotive Engineers (2017). Automotive Gear Lubricant Viscosity Classification. (SAE Standard J306-201708). Retrieved September 16, 2021 from https://www.sae.org/standards/content/j306_201708/
- [35] International Organization for Standardization. (1992). Industrial liquid lubricants – ISO viscosity classification. (ISO/DIS Standard No. 3448/1992(E)). Retrieved September 16, 2021 from <https://www.iso.org/standard/8774.html>
- [36] Bloch, H. P. (2015, June 6). *How Oil Viscosity & Temperature Influence Bearing Function*. PUMPS & SYSTEMS. Retrieved September 16, 2021 from <https://www.pumpsandsystems.com/how-oil-viscosity-temperature-influence-bearing-function>

- [37] MULTIGRADES PART 2 (n.d.). Shell Global. Retrieved September 16, 2021 from <https://www.shell.com/business-customers/aviation/aeroshell/knowledge-centre/technical-talk/techart07-30071235.html>
- [38] Streater, S. (n.d.). *WHAT IS MULTI-GRADE OIL?*. TRANSDIESEL. Retrieved September 16, 2021 from <https://www.transdiesel.com/blog/multi-grade-oil>
- [39] Anton Paar. (2020). *Kinematic viscometer series* [Pamphlet]. Anton Paar. . Retrieved September 16, 2021 from <https://www.anton-paar.com/corp-en/products/details/svm-series/>
- [40] American Society for Testing and Material. (2021). Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity). (ASTM Standard ASTM D7042-21). Retrieved September 16, 2021 from <https://www.astm.org/Standards/D7042>
- [41] American Society for Testing and Material. (2017). Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products. (ASTM Standard ASTM D97-17b). Retrieved September 16, 2021 from <https://www.astm.org/Standards/D97>
- [42] American Society for Testing and Material. (2016). Standard Test Method for Refractive Index and Refractive Dispersion of Hydrocarbon Liquids. (ASTM Standard ASTM D1218-12). Retrieved September 16, 2021 from <https://www.astm.org/Standards/D1218>