



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

Διπλωματική Εργασία

Αξιολόγηση Υπολείμματος Ήπιας Υδρογονοπυρόλυσης για την Παραγωγή Βασικών Λιπαντικών Ελαίων

ΠΑΠΑΘΑΝΑΣΙΟΥ ΑΣΤΕΡΙΟΣ

Επιβλέπων Καθηγητής
ΚΑΡΩΝΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

Αθήνα, 2022

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	5
Πρόλογος	6
Περίληψη.....	7
Abstract	9
1. Θεωρητικό μέρος.....	10
1.1. Τριβή.....	10
1.2. Λιπαντικά	11
1.3. Μορφές λιπαντικών	11
1.4. Υγρά λιπαντικά	12
1.4.1. Υδροδυναμική Λίπανση.....	12
1.4.2. Υδροστατική Λίπανση	13
1.4.3. Ελαστοϋδροδυναμική Λίπανση.....	13
1.4.4. Οριακή Λίπανση.....	14
1.4.5. Ενδιάμεση Λίπανση	14
1.4.6. Λίπανση Υψηλής Πίεσης.....	15
1.5. Δευτερεύουσες λειτουργίες λιπαντικών	15
1.6. Φυσικοχημικές ιδιότητες λιπαντικών.....	16
1.6.1. Ιξώδες.....	16
1.6.2. Δείκτης ιξώδους	17
1.6.3. Πυκνότητα	18
1.6.4. Σημείο Ροής (Pour Point).....	18
1.6.5. Σημείο ανάφλεξης	19
1.6.6. Σημείο καύσης.....	19
1.6.7. Χρώμα	20
1.6.8. Αριθμός εξουδετέρωσης	20
1.6.9. Τέφρα	20
1.6.10. Αντοχή σε οξείδωση	20
1.6.11. Αφρισμός.....	21
1.6.12. Γαλακτωματοποίηση – Απογαλακτωματοποίηση	21
1.6.13. Σημείο Ανιλίνης.....	21
1.6.14. Εξανθράκωμα	22
1.6.15. Διαβρωτικότητα	22
1.6.16. Περιεκτικότητα σε νερό.....	22
1.7. Παρασκευή βασικών λιπαντικών	22

1.8. Ορυκτέλαια.....	23
1.8.1 Ταξινόμηση Ορυκτελαίων με βάση τη Χημική τους Δομή	23
1.8.2. Κατάταξη Βασικών λιπαντικών	25
1.9. Παραγωγή Ορυκτελαίων	28
1.9.1. Ατμοσφαιρική απόσταξη (Distillation at atm pressure).....	28
1.9.2. Απόσταξη υπό κενό (Vacuum Distillation)	29
1.9.3. Απασφάλτωση	30
1.10. Διεργασίες επεξεργασίας των Gasoil Κενού.....	31
1.10.1. Διεργασίες φυσικοχημικών διαχωρισμών με διαλύτες (Solvent Refining) 32	
1.10.1.1. Εκχύλιση με διαλύτη (Solvent extraction)	32
1.10.1.2. Αποπαραφίνωση με διαλύτες (Solvent Dewaxing)	35
1.10.2. Διεργασίες χημικής μετατροπής – Καταλυτική υδρογονοκατεργασία (Catalytic Hydroprocessing)	41
1.10.2.1. Υδρογονοπυρόλυση λιπαντικών – Μονάδα Υδρογονοπυρόλυσης Λιπαντικών (ΜΥΠΛ)	41
1.10.2.2. Καταλυτική αποπαραφίνωση.....	41
1.10.2.3. Ισομερισμός παραφινών.....	42
1.10.2.4. Ήπια υδρογονοκατεργασία.....	43
1.10.2.5. Υδρογονοπυρόλυση καυσίμων – Μονάδα Υδρογονοπυρόλυσης Καυσίμων (ΜΥΠΚ) – Unconverted Oil (UCO).....	43
1.11. Διεργασίες παραγωγής και σύγκριση βασικών λιπαντικών Ομάδων I-III... 46	
1.11.1. Βασικά λιπαντικά Ομάδας I.....	47
1.11.2. Βασικά λιπαντικά Ομάδας II/II+	47
1.11.3. Βασικά λιπαντικά Ομάδας III/III+	48
1.12. Πρόσθετα λιπαντικών	48
1.12.1. Αντιδιαβρωτικά πρόσθετα (Corrosion Inhibitors)	49
1.12.2. Ρυθμιστές τριβής (Friction Modifiers)	49
1.12.3. Πρόσθετα πρόληψης φθοράς (Antiwear Additives).....	49
1.12.4. Πρόσθετα υψηλών πιέσεων (Extreme Pressure Additives).....	50
1.12.5. Αντιαφριστικά Πρόσθετα (Defoamers)	50
1.12.6. Γαλακτωματοποιητές (Emulsifiers) – Απογαλακτωματοποιητές (Demulsifiers).....	50
1.12.7. Βελτιωτικά του Δείκτη Ιξώδους (Viscosity Modifiers).....	51
1.12.8. Ταπεινωτές σημείου ροής (Pour Point Depressants)	52
1.12.9. Διασκορπιστικά Πρόσθετα (Dispersants)	53
1.12.10. Καθαριστικά πρόσθετα (Detergents).....	53

1.12.11. Αντιοξειδωτικά πρόσθετα (Antioxidants).....	53
2. Πειραματικό Μέρος	54
2.1 Απόσταξη υπό κενό.....	54
2.2 Εκχύλιση με διαλύτη NMP	58
2.3 Αποπαραφίνωση με διαλύτη MEK/TOL.....	63
2.4 Χρήση Προσθέτων.....	69
2.5 Έλεγχος ιδιοτήτων.....	70
2.5.1. Ιξώδες – Δείκτης Ιξώδους – Πυκνότητα	71
2.5.1.1 Μέτρηση του Ιξώδους.....	72
2.5.1.2. Μέτρηση της Πυκνότητας.....	72
2.5.1.3. Υπολογισμός Δείκτη Ιξώδους.....	72
2.5.2. Σημείο Ροής	73
2.5.3. Δείκτης Διάθλασης.....	74
2.5.4. Περιεκτικότητα σε θείο - XRF.....	75
2.5.5. FTIR	76
3. Αποτελέσματα	77
3.1 Βασικές ιδιότητες ακατέργαστου UCO	77
3.2. Απόσταξη υπό κενό.....	78
3.3. Εκχύλιση με διαλύτη NMP	84
3.4. Αποπαραφίνωση με διαλύτη MEK/TOL.....	89
3.5. Χρήση Προσθέτων.....	95
3.6. Εκτίμηση κατανομής υδρογονανθράκων (n-d-M).....	100
3.7. Φασματομετρία FTIR	102
3.8. Αποτελέσματα βέλτιστων συνθηκών	111
4. Συμπεράσματα - Προτάσεις.....	115
4.1 Συμπεράσματα	115
4.2 Προτάσεις	117
Βιβλιογραφία.....	118

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Αξιολόγηση Υπολείμματος Ήπιας Υδρογονο-πυρόλυσης για την Παραγωγή Βασικών Λιπαντικών Ελαίων» εκπονήθηκε κατά το εαρινό εξάμηνο του ακαδημαϊκού έτους 2021 – 2022, στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Δημήτριο Καρώνη για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας καθώς και την καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων και συγγραφής της παρούσας εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του εργαστηρίου για τη συνολική βοήθεια που παρείχε κατά την εκπόνηση των πειραμάτων.

Αστέριος Παπαθανασίου

Σεπτέμβριος 2022

Πρόλογος

Στόχος της εργασίας αποτελεί η αξιολόγηση του ακατέργαστου υπολείμματος μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων (UCO) ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βασικών λιπαντικών. Με διαδοχικές διεργασίες εξευγενισμού έγινε προσπάθεια αναβάθμισης των ιδιοτήτων του UCO, η οποία ενισχύθηκε με την προσθήκη βελτιωτικών προσθέτων. Η αξιολόγηση των προϊόντων στηρίχθηκε στη μεταβολή του δείκτη ιξώδους, του σημείου ροής καθώς και της περιεκτικότητά τους σε θείο.

Η σκοπιμότητα της διερεύνησης του συγκεκριμένου θέματος κρίνεται μεγάλη, καθώς τα λιπαντικά αποτελούν προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας, η ζήτηση των οποίων αυξάνεται με την ανάπτυξη της βιομηχανίας. Ταυτόχρονα οι απαιτήσεις ως προς τις επιδόσεις των λιπαντικών είναι ανοδικές εξαιτίας της αυξημένης εξειδίκευσης και δυναμικότητας των σύγχρονων βιομηχανιών.

Οι μονάδες υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων κατασκευάζονται και χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υψηλής ποιότητας καυσίμων και ειδικότερα καυσίμου 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. Η απουσία ετεροατόμων και ολεφινών, ωστόσο, το καθιστούν μια δυνητικά καλή επιλογή για την παραγωγή λιπαντικών υψηλής προστιθέμενης αξίας. Με τον τρόπο αυτό, όχι μόνο θα ικανοποιηθεί σε ένα βαθμό η αυξανόμενη ζήτηση αλλά θα αξιοποιηθεί κιόλας ένα προϊόν χαμηλής αξίας.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί ο εξευγενισμός του ακατέργαστου υπολείμματος μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων (UCO) για την αναβάθμιση των ιδιοτήτων του και η αξιολόγησή του ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βασικών λιπαντικών. Χρησιμοποιήθηκε δείγμα από τη Μονάδα Υδρογονοπυρόλυσης Καυσίμων του διυλιστηρίου της Motor Oil.

Το υπόλειμμα μίας μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων χαρακτηρίζεται από υψηλό Σημείο Ροής και χαμηλό Δείκτη Ιξώδους. Οι ιδιότητες αυτές το καθιστούν ακατάλληλο για άμεση χρήση ως βασικό λιπαντικό και οφείλονται στα παραφινικά μόρια μεγάλου μοριακού βάρους και στα πολυκυκλικά αρωματικά μόρια τα οποία δεν έχουν υδρογονωθεί κατά την υδρογονοπυρόλυση. Για τον εξευγενισμό και την αναβάθμιση των ιδιοτήτων του έγινε χρήση διεργασιών 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.

Προτού, ωστόσο, ξεκινήσει η διαδικασία για την απομάκρυνσή τους, το ακατέργαστο UCO κλασματώθηκε με χρήση αποστακτικής διάταξης υπό κενό σε τρία κλάσματα εκ των οποίων μόνο το ελαφρύ και το βαρύ αυτής (θερμοκρασία απόσταξης 400-450 και 450-500 °C, αντίστοιχα) υποβλήθηκε στις διαδικασίες εξευγενισμού εκχύλισης και αποπαραφίνωσης. Το υπόλειμμα καθώς και το κλάσμα θερμοκρασίας απόσταξης μεγαλύτερης των 500°C αναλύθηκαν ως προς το ιξώδες, το δείκτη ιξώδους και το σημείο ροής τους. Έπειτα, για την απομάκρυνση των αρωματικών μορίων η τροφοδοσία υποβλήθηκε σε εκχύλιση με διαλύτη N-μεθυλο-2-πυρρολιδόνη (NMP) και για την απομάκρυνση των παραφινικών σε κλασική αποπαραφίνωση με μίγμα διαλυτών μέθυλο-αιθυλοκετόνης/τολουολίου (MEK/TOL). Τέλος, για την περαιτέρω βελτίωση του δείκτη ιξώδους και του σημείου ροής στα αποπαραφινωμένα προϊόντα έγινε χρήση βελτιωτικών προσθέτων. Συγκεκριμένα, προστέθηκε βελτιωτικό δείκτη ιξώδους (VI Improver) και ταπεινωτή σημείου ροής (Pour Point Depressant). Ενδιάμεσα από κάθε διεργασία τα προϊόντα αξιολογήθηκαν ως προς το ιξώδες, το δείκτη ιξώδους, το σημείο ροής, το δείκτη διάθλασης, την περιεκτικότητα σε θείο καθώς και την απομάκρυνση των διαλυτών από αυτά.

Μετά το πέρας της διαδικασίας και την ανάλυση των ιδιοτήτων διαπιστώθηκε ότι η κακή αρχική σύσταση του ακατέργαστου UCO, που αντικατοπτρίζεται σε πενιχρές αρχικές ιδιότητες, υπερίσχυσαν των διεργασιών εξευγενισμού, με αποτέλεσμα το δείγμα να είναι ικανό να χρησιμοποιηθεί ως τροφοδοσία για την παραγωγή βασικών λιπαντικών που κατατάσσονται αποκλειστικά στη χαμηλού Δείκτη Ιξώδους Ομάδα I και όχι στις Ομάδες II ή III. Βασικοί παράμετροι που οφείλονται για τις πενιχρές αυτές ιδιότητες αποτελούν η χαμηλή τιμή του Δείκτη Ιξώδους (=90) και η υψηλή περιεκτικότητα σε θείο (=827ppm) του ακατέργαστου UCO. Ακόμα μία παράμετρος που επιδεικνύει την κακή ποιότητα του και τέθηκε σε προτεραιότητα βελτίωσης αποτελεί το σημείο ροής που είναι της τάξης των 44°C.

Ωστόσο, εάν ληφθεί υπόψη η κάθε διεργασία ξεχωριστά παρατηρείται ότι ο βασικός στόχος, που ήταν ο εξευγενισμός του UCO με την απομάκρυνση των αρωματικών και των μεγάλων παραφινικών μορίων της τροφοδοσίας, πραγματοποιήθηκε με επιτυχία, με το βαρύ κλάσμα να δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα. Τελικά, μετά και την προσθήκη των

βελτιωτικών του δείκτη ιξώδους και του ταπεινωτή σημείου ροής, ο δείκτης ιξώδους του τελικού προϊόντος και των δύο κλασμάτων έφτασε σε ικανοποιητικά επίπεδα. Αντίθετα, αν και το σημείο ροής έπεσε σημαντικά, χρήζει βελτίωσης έως ότου φτάσει σε λειτουργικά επίπεδα.

Abstract

The present thesis aims at the evaluation of fuel hydrocracking residue (UCO) as feedstock for the production of base lubricants after refining and upgrading its properties. The sample used was residue from the Hydrocracking Unit of «Motor Oil» refinery.

The residue of a hydrocracking unit displays a high Pour Point value and a relatively low Viscosity Index. These properties make UCO unsuitable for direct use as a base oil and they owe their origin to its paraffin molecules of high molecular weight and polycyclic aromatic molecules which were not hydrogenated under the hydrocracking conditions prevailing in the unit. 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.

However, before starting the process for their removal, the feedstock was fractionated using a vacuum distillation device into three fractions of which only light and heavy ones (distillation temperature 400 - 450 and 450 - 500 °C respectively) were subjected to solvent refining and dewaxing processes. The residue and final product (distillation temperature above 500°C) were evaluated for their viscosity, viscosity index and pour point. 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. Products were evaluated through measuring their refractive Index, Viscosity Index, Pour Point temperature, Refractive Index, sulfur content as well as the removal of solvents.

After the end of the process and property analysis, it was concluded that the poor initial composition of UCO, which reflects in poor initial properties, overcame the refining processes. This means that the sample is capable of only being used as a feedstock for the production of base oils classified in Low Viscosity Index Group I (and not in Groups II or III). The main parameters responsible for these poor properties are the low value of Viscosity Index (=90) and the high sulfur content (=827ppm) of crude UCO. Another parameter that demonstrates its low quality and was attempted to be improved is the pour point, which was measured at 44°C.

However, if each process is considered separately, it is observed that their main goal, which was to refine UCO by removing aromatic and large paraffinic molecules of the feed, was successfully achieved, with heavy fraction giving the best results. Finally, after the addition of the viscosity index improvers and the pour point depressant, viscosity index of the final product of both fractions reached satisfactory levels. On the other hand, although the pour point has significantly dropped, it needs improvement until it reaches operational levels.

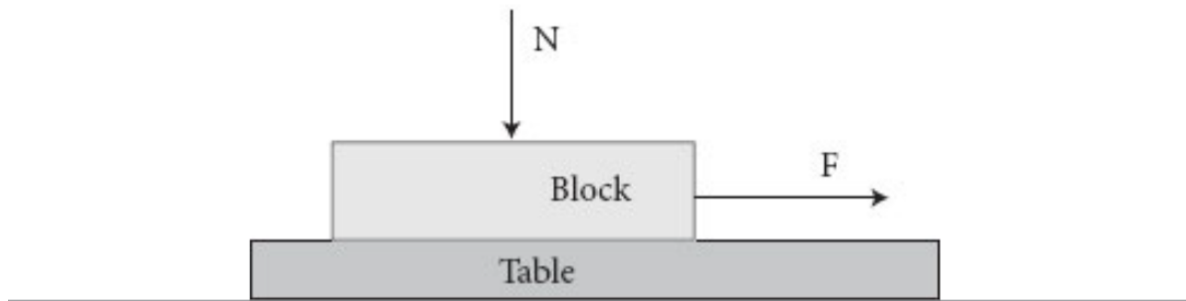
1. Θεωρητικό μέρος

1.1. Τριβή

Η τριβή είναι μια δύναμη που δημιουργείται κάθε φορά που δύο επιφάνειες κινούνται σχετικώς μεταξύ τους. Για όσο διάστημα υπάρχει τριβή, θα παράγεται θερμότητα και το σύστημα θα φθείρεται. Η τριβή αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά προβλήματα στην τριβολογία, η οποία ορίζεται ως η τεχνολογική διερεύνηση των αλληλεπιδρώσεων επιφανειών που βρίσκονται σε σχετική κίνηση μεταξύ τους. Επομένως, τριβή, φθορά και τα σχετικά φαινόμενα οφείλονται στις δυναμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κινούμενων στοιχείων.¹

Η τριβή αποτελεί ένα εξαιρετικά περίπλοκο φαινόμενο από πλευράς ερμηνείας. Για την κατανόηση της, 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.

Το παρακάτω σχήμα (Σχήμα 1) θα βοηθήσει στην ερμηνεία της μαθηματικής σχέσης (I). Το Σχήμα 1 δείχνει ένα κουτί που κάθετα σε ένα τραπέζι και τη δύναμη της τριβής που ασκείται σε αυτό. Για να γλιστρήσει το κουτί πάνω στο τραπέζι, χρειάζεται να εφαρμοστεί μια δύναμη F σε αυτό. Η δύναμη F εξαρτάται από την τιμή του φορτίου N .¹



Σχήμα 1. Παράδειγμα δύναμης τριβής που ενεργεί σε δύο επιφάνειες.¹

Για τη σχέση μεταξύ F και N ισχύει:

$$F = \mu \cdot N \quad (I)$$

όπου F είναι η δύναμη τριβής, μ είναι ο συντελεστής τριβής και N είναι η δύναμη που ενεργεί κάθετα στην επιφάνεια επαφής.

Η δύναμη τριβής εξαρτάται από δύο παράγοντες:

1. Τα υλικά που έρχονται σε επαφή και τη φύση των επιφανειών τους. Οι πιο τραχιές επιφάνειες έχουν υψηλότερους συντελεστές τριβής.
2. Τη δύναμη που ενεργεί κάθετα στην επιφάνεια επαφής.

Διακρίνεται στη στατική και την κινητική τριβή. Η κύρια διαφορά μεταξύ τους είναι ότι η στατική τριβή δρα όταν οι επιφάνειες βρίσκονται σε ηρεμία, ενώ η κινητική όταν υπάρχει σχετική κίνηση μεταξύ τους.¹

1.2. Λιπαντικά

Τα λιπαντικά είναι ειδικά σχεδιασμένα ώστε να μειώνουν την τριβή (friction) και τη φθορά (wear) των επιφανειών που βρίσκονται σε επαφή και σε σχετική κίνηση εντός των μηχανολογικών εξαρτημάτων. Η τριβή είναι υπεύθυνη για ένα μεγάλο μέρος απώλειας χρήσιμης μηχανικής ενέργειας και η φθορά αποτελεί την κύρια αιτία για την αντικατάσταση διαφόρων στοιχείων των μηχανών και μηχανολογικού εξοπλισμού. Ως εκ τούτου, ο κύριος σκοπός της λίπανσης είναι να διαχωρίσει αυτές τις επιφάνειες που έρχονται σε επαφή παρεμβάλλοντας μια ουσία η οποία παρέχει μειωμένη διατμητική τάση μεταξύ των επιφανειών με σκοπό τη βοήθεια στη μεταφορά του φορτίου. Αν και δεν υπάρχει επί του παρόντος λιπαντικό που να μπορεί να εξαλείψει πλήρως την τριβή, η συμβολή τους στη μείωση και τελικά στην ελαχιστοποίησή της κρίνεται κομβική.²

1.3. Μορφές λιπαντικών

Τα λιπαντικά ταξινομούνται σε τέσσερις κατηγορίες με βάση τη μοριακή τους κατάσταση:

- Στερεά λιπαντικά:

Τα στερεά λιπαντικά δε λιώνουν κατά την χρήση τους, αλλά ενεργούν σαν στερεό στρώμα που παρεμβάλλεται μεταξύ των μεταλλικών επιφανειών. Η λιπαντική ικανότητά τους οφείλεται στη δομή τους που αποτελείται από στρωματικά πλέγματα. Έτσι τα στρώματα αποσχίζονται μεταξύ τους και μπορούν να ολισθαίνουν με μικρό συντελεστή τριβής. Τα πιο γνωστά στερεά λιπαντικά είναι ο γραφίτης και το διθειούχο μολυβδαίνιο (MoS_2). Αυτά χρησιμοποιούνται με την μορφή πάρα πολύ λεπτών αιωρημάτων, σε ορυκτέλαια ή συνθετικά λιπαντικά. Ο γραφίτης έχει χρησιμοποιηθεί, επίσης, και σε υδατικά διαλύματα.³

- Ημιστερεά λιπαντικά

Τα ημιστερεά λιπαντικά έχουν μορφή γέλης (gel). Το πιο διαδεδομένο λιπαντικό αυτής της κατηγορίας θεωρείται το γράσσο, το οποίο είναι ένα στερεό ή παχύρευστο προϊόν διασποράς ενός παχυντή μέσα σε ένα υγρό λιπαντικό.³

- Υγρά λιπαντικά:

Τα υγρά λιπαντικά είναι υγρά που μειώνουν την τριβή μεταξύ δύο κινούμενων επιφανειών, διαχωρίζοντάς τες και ελαχιστοποιώντας τη φθορά. Στην κατηγορία αυτή υπάγονται το νερό, τα βιολογικά λιπαντικά (ζωικά και φυτικά λίπη και λάδια), τα ορυκτέλαια και τα συνθετικά λιπαντικά.³

Τα υγρά λιπαντικά αποτελούν κατά βάση το αντικείμενο αυτής της διπλωματικής εργασίας καθώς το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε κατατάσσεται στην κατηγορία αυτή και συγκεκριμένα στα ορυκτέλαια.

- Αέρια λιπαντικά

Η λίπανση με αέρα χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπου υπάρχει υψηλή θερμοκρασία, με αποτέλεσμα τα κοινά λιπαντικά να διασπώνται ή να απανθρακώνονται, καθώς επίσης και σε περιπτώσεις που δεν πρέπει να έλθει σε επαφή το λιπαντικό με την κατεργαζόμενη ύλη. Στην κατηγορία αυτή χρησιμοποιούνται αέρας σε εφαρμογές υψηλής ταχύτητας – χαμηλού φορτίου, αέριο άζωτο υπό πίεση κ.α.³

1.4. Υγρά λιπαντικά

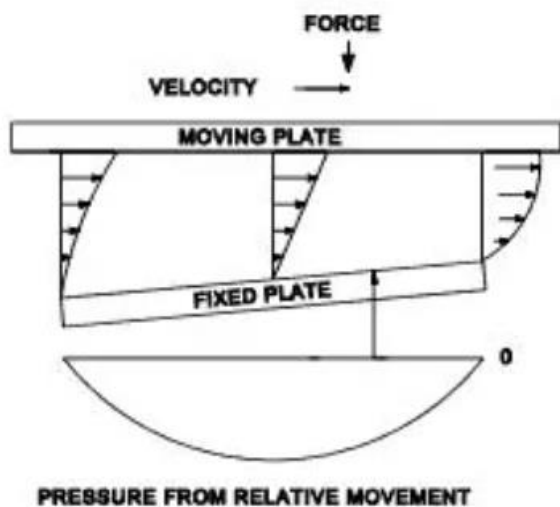
Τα υγρά λιπαντικά χρησιμοποιούνται σε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες στη βιομηχανία και τις μεταφορές σε σχέση με τα υπόλοιπα λιπαντικά. Το υγρό λιπαντικό μεσολαβεί μεταξύ δύο στερεών επιφανειών που βρίσκονται σε επαφή και κινούνται με διαφορετική ταχύτητα.

Στα υγρά λιπαντικά διακρίνονται οι εξής τύποι λίπανσης:

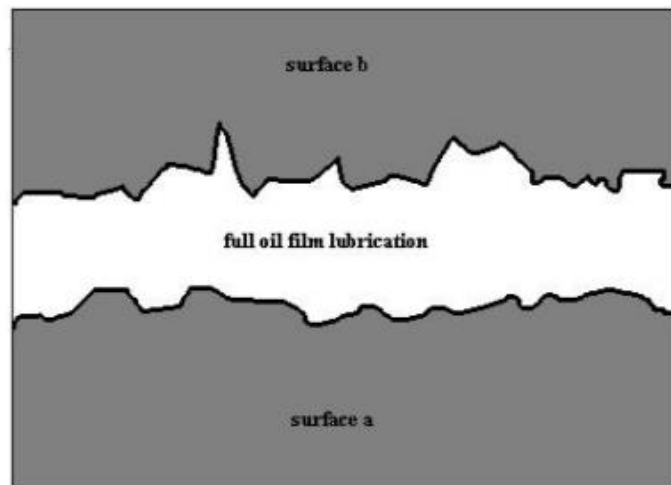
1.4.1. Υδροδυναμική Λίπανση

Κατά την υδροδυναμική λίπανση υπάρχει ένα συνεχόμενο στρώμα λιπαντικού μεταξύ των δύο επιφανειών, που η μία κινείται σε σχέση με την άλλη, ώστε να ελαχιστοποιείται η τριβή και να περιορίζεται η φθορά. Η αντίσταση στην κίνηση προκύπτει από την εσωτερική τριβή του λιπαντικού στρώματος, δηλαδή το ιξώδες, και η φθορά περιορίζεται όταν η γεωμετρία των επιφανειών είναι τέτοια ώστε να μπορεί να αναπτυχθεί πίεση στο στρώμα του λιπαντικού που μεταφέρει το φορτίο των επιφανειών κατά την κίνησή τους. Όπως απέδειξε ο Reynolds, η γεωμετρία που απαιτείται ώστε να δημιουργηθεί πίεση για την υποστήριξη του φορτίου είναι σε σχήμα σφήνας που συγκλίνει, σχήμα που απεικονίζεται στην Εικόνα 1.²

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.



Εικόνα 1. Σχήμα σφήνας²



Εικόνα 2. Σχηματική απεικόνιση υδροδυναμικής λίπανσης.³

1.4.2. Υδροστατική Λίπανση

Η υδροστατική λίπανση είναι ουσιαστικά μια μορφή υδροδυναμικής λίπανσης στην οποία οι μεταλλικές επιφάνειες διαχωρίζονται με μια πλήρη μεμβράνη λαδιού, αλλά αντί να δημιουργείται από μόνη της, η πίεση για το διαχωρισμό παρέχεται από μια εξωτερική αντλία. Το σύστημα τροφοδοτεί συνεχώς τα σημεία λίπανσης με την κατάλληλη ποσότητα (πίεση) λιπαντικού, ώστε οι δύο επιφάνειες να παραμένουν διαρκώς διαχωρισμένες. Χρησιμοποιείται κυρίως σε επιφάνειες με μεγάλο φορτίο όπου το ιξώδες του υγρού από μόνο του δεν επαρκεί για τη διατήρηση ενός φιλμ μεταξύ των κινούμενων επιφανειών. Σε αυτές τις περιπτώσεις απαιτούνται υψηλότερες πιέσεις υγρού για να στηρίζουν το φορτίο μέχρι να δημιουργηθεί η μεμβράνη υγρού. Η υδροστατική λίπανση εξαρτάται από την πίεση εισόδου του λιπαντικού και το διάκενο μεταξύ των μεταλλικών επιφανειών, ενώ στην υδροδυναμική λίπανση εξαρτάται από τη σχετική ταχύτητα μεταξύ των επιφανειών, το ιξώδες λαδιού, το φορτίο στις επιφάνειες και το διάκενο μεταξύ των κινούμενων επιφανειών.^{4,5}

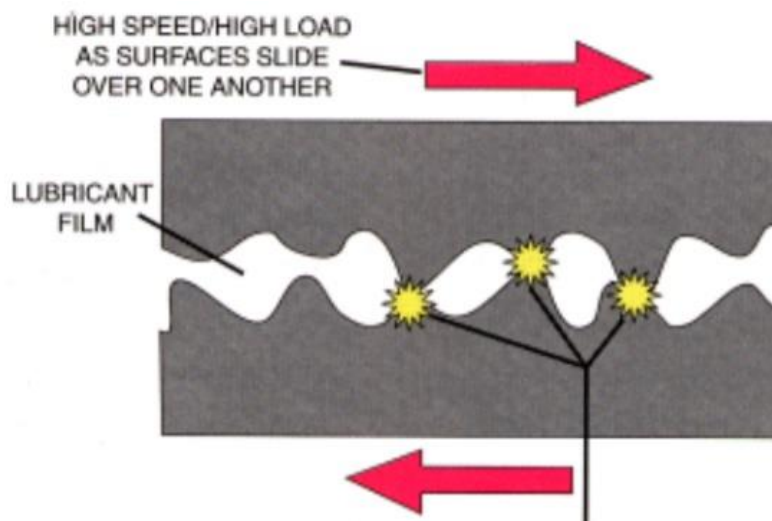
1.4.3. Ελαστοϋδροδυναμική Λίπανση

Κατά τη λίπανση εξαρτημάτων όπως γρανάζια, ρουλεμάν και έκκεντρα, η επαφή μεταξύ των επιφανειών είναι συγκεντρωμένη σε μικρές περιοχές επαφής με αποτέλεσμα την ανάπτυξη πολύ μεγάλων φορτίων. Κάτω από την επίδραση των υψηλών πιέσεων το ιξώδες του λιπαντικού αυξάνεται τόσο πολύ ώστε υποχρεώνει τα μέταλλα σε ελαστική (αντιστρεπτή) παραμόρφωση, ενώ μια λεπτή πολύ ανθεκτική στοιβάδα, που συμπεριφέρεται σα στερεό, παραμένει ανάμεσα στις κινούμενες επιφάνειες και τις διαχωρίζει. Η ελαστοϋδροδυναμική λίπανση είναι μια εξέλιξη της υδροδυναμικής λίπανσης, η οποία λαμβάνει υπόψη την ελαστική παραμόρφωση των στερεών επιφανειών που έρχονται σε επαφή.^{6,7}

1.4.4. Οριακή Λίπανση

Η κατάσταση της οριακής λίπανσης επιτυγχάνεται κατά κύριο λόγο σε χαμηλές στροφές κινητήρα (εκκίνηση και διακοπή λειτουργίας κινητήρα) και σε υψηλά φορτία. Χαρακτηρίζεται από συχνή επαφή των τριβόμενων επιφανειών λόγω των μεγάλων πιέσεων, γεγονός που την καθιστά ανεπιθύμητη. Το πάχος της μεμβράνης είναι μόνο μερικά μόρια λιπαντικού, οπότε η τριβή είναι ανεξάρτητη του ιξώδους και της ταχύτητας, κι εξαρτάται από το φορτίο και τη λιπαρότητα.^{8,9}

Ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά που το συντροφεύουν αποτελούν ο υψηλός συντελεστής τριβής (απώλεια ενέργειας), η αυξημένη φθορά του εξοπλισμού και η ανομοιόμορφη κατανομή του φέροντος φορτίου με αποτέλεσμα να προκαλούνται συχνά πολύ σοβαρές βλάβες στα ρουλεμάν των κινητήρων. Για την αποφυγή τους χρησιμοποιούνται στερεές ουσίες (πολικά μόρια) που προστίθενται αρχικά στο λιπαντικό ή σχηματίζονται κατά τη λειτουργία, οι οποίες προσφύονται στις μεταλλικές επιφάνειες με κάθετο προσανατολισμό (λιπαρότητα).^{8,9}



Εικόνα 3. Σχηματική απεικόνιση οριακής λίπανσης.³

1.4.5. Ενδιάμεση Λίπανση

Στην ενδιάμεση λίπανση σχηματίζεται λεπτή μεμβράνη λιπαντικού και ο διαχωρισμός των τριβόμενων επιφανειών δεν είναι πλήρης. Τόσο η ελαστοϋδροδυναμική λίπανση όσο και η επαφή των τριβόμενων επιφανειών συμβαίνουν στη λίπανση αυτή. Παρατηρείται περιοδική επαφή μετάλλων και ο έλεγχος της τριβής εξαρτάται κυρίως από τις ιδιότητες της μεσοεπιφάνειας και λιγότερο από το ιξώδες όπως στην οριακή λίπανση.⁹

Εάν οι πιέσεις στα μηχανικά στοιχεία που λιπαίνονται ελαστοϋδροδυναμικά είναι πολύ υψηλές ή η ταχύτητα λειτουργίας είναι πολύ χαμηλή, το λιπαντικό φιλμ θα υποστεί διάτρηση.

Τα συνεργαζόμενα μηχανικά μέρη μπορεί να έρθουν σε επαφή. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η μετάβαση από την ελαστοϋδροδυναμική στην ενδιάμεση λίπανση δε συμβαίνει στιγμιαία καθώς αυξάνεται το φορτίο, αλλά ένα μέρος αυτού απορροφάται από τα μηχανικά στοιχεία των στερεών. Επιπροσθέτως, για τις ομαλές επιφάνειες το είδος της λίπανσης μετατρέπεται κατευθείαν από υδροδυναμική σε ενδιάμεση λίπανση.⁶

1.4.6. Λίπανση Υψηλής Πίεσης

Σε αυτόν τον μηχανισμό, οι κινούμενες ή ολισθαίνουσες επιφάνειες βρίσκονται υπό υψηλή πίεση και ταχύτητα με αποτέλεσμα να επιτυγχάνονται και υψηλές τοπικές θερμοκρασίες. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, τα υγρά λιπαντικά δεν κολλάνε στα κινούμενα μέρη και μπορούν να αποσυντεθούν, ακόμα και να εξατμιστούν. Αυτά τα προβλήματα ελαχιστοποιούνται με την προσθήκη ειδικών προσθέτων στα ορυκτέλαια τα οποία σχηματίζουν ανθεκτικές μεμβράνες σε μεταλλικές επιφάνειες που μπορούν να αντέξουν υψηλά φορτία και υψηλές θερμοκρασίες. Σημαντικά πρόσθετα αποτελούν οργανικές ενώσεις που έχουν ομάδα όπως χλώριο, θείο, φώσφορο κ.λπ. Αντιδρούν με τη μεταλλική επιφάνεια σχηματίζοντας μεταλλικές ενώσεις, όπως χλωρίδια, σουλφίδια, φωσφορικά, οι οποίες διαθέτουν υψηλά σημεία τήξης δημιουργώντας πιο ανθεκτικά φιλμ.¹⁰

1.5. Δευτερεύουσες λειτουργίες λιπαντικών

Αν και τα λιπαντικά χρησιμοποιούνται για τη μείωση της τριβής και της φθοράς, διαθέτουν, επίσης, ορισμένες δευτερεύουσες λειτουργίες, όπως:

Ψύξη: Όταν τα μέταλλα τρίβονται μεταξύ τους παράγεται θερμότητα η οποία πρέπει να απορροφηθεί ή να απελευθερωθεί. Τα λιπαντικά εφαρμόζονται για τη μείωση της τριβής, την απορρόφηση της θερμότητας από τις επιφάνειες επαφής και τη μεταφορά της σε σημεία όπου η θερμότητα μπορεί να διαχυθεί με ασφάλεια.

Στεγανοποίηση: Η στεγανοποίηση έχει να κάνει με το κλείσιμο του κενού μεταξύ συστημάτων, όπως ο χώρος μεταξύ εμβόλων και κυλίνδρων στον κινητήρα εσωτερικής καύσης. Τα λιπαντικά λειτουργούν σαν δυναμικοί στεγανοποιητές σε θέσεις όπως ο δακτύλιος του εμβόλου και ο κύλινδρος για να αποτρέψουν τη διαρροή αερίου καύσης και την εισροή εξωτερικών ξένων ουσιών διατηρώντας την καθορισμένη εσωτερική πίεση και προστασία του συστήματος.

Καθαρισμός: Η μακροχρόνια χρήση συστημάτων λίπανσης μπορεί να οδηγήσει σε διάβρωση ή γήρανση, παράγοντας ξένες ουσίες όπως λάσπη από φθορά. Το ίδιο το λιπαντικό συμπεριφέρεται σαν σαπούνι για το σύστημα καθαρίζοντας τις ξένες ουσίες και αποτρέποντας την προσκόλληση των ρύπων στα εξαρτήματα. Τα απολυμαντικά και τα διασκορπιστικά παίζουν βασικό ρόλο στη διατήρηση της εσωτερικής καθαριότητας.

Παρεμπόδιση ανάπτυξης της σκουριάς: Τα μέταλλα παράγουν σκουριά όταν έρχονται σε επαφή με νερό και οξυγόνο. Ωστόσο, ο σχηματισμός σκουριάς μπορεί να ελεγχθεί και η διάρκεια ζωής του συστήματος να παραταθεί εάν οι μεταλλικές επιφάνειες είναι επικαλυμμένες με μια λιπαντική μεμβράνη. Το λιπαντικό, επίσης, αποτρέπει ή ελαχιστοποιεί την

εσωτερική διάβρωση δημιουργώντας ένα φράγμα μεταξύ εξαρτημάτων και διαβρωτικών υλικών.

Πρόβλεψη βλαβών: Η ανάλυση του χρησιμοποιημένου λιπαντικού λαδιού όχι μόνο υποδεικνύει την κατάσταση του λαδιού αλλά παρέχει επίσης μια γρήγορη και ακριβή εικόνα του τι συμβαίνει στο εσωτερικό της μηχανής. Η παρακολούθηση της κατάστασης του λιπαντικού λειτουργεί ως εργαλείο πρόβλεψης συντήρησης βοηθώντας τους πελάτες να αποφύγουν δαπανηρές βλάβες.¹

1.6. Φυσικοχημικές ιδιότητες λιπαντικών

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται συνοπτικά οι βασικότερες φυσικοχημικές ιδιότητες των υγρών λιπαντικών.

1.6.1. Ιξώδες

Το ιξώδες είναι το κυριότερο και πιο σημαντικό χαρακτηριστικό των λιπαντικών και αναφέρεται στην ρευστότητά του ή στην αντίσταση του να ρέει. Ως προς αυτό κατατάσσονται εξάλλου τα λιπαντικά στα διάφορα συστήματα τυποποίησης (SAE, ISO). Υψηλό ιξώδες σημαίνει παχύρευστο υγρό και μεγαλύτερο στρώμα υγρού πάνω στη λιπαινόμενη επιφάνεια. Το ιξώδες αναφέρεται σαν δυναμικό (η) και σαν κινηματικό (ν). Το δυναμικό ιξώδες (η) είναι η αναλογία μεταξύ της εφαρμοζόμενης διατμητικής τάσης ή τάσης απόσχισης και της ταχύτητας διάτμησης ή ταχύτητας απόσχισης και μετριέται συνήθως σε cP ($1P = 0.1Pa \cdot s$). Το κινηματικό ιξώδες (ν) είναι το μέτρο της αντίστασης στη ροή ενός ρευστού, κάτω από την επίδραση της βαρύτητας και μετριέται σε cSt ($1cSt = 1mm^2/s$). Η σχέση που συνδέει τα δύο ιξώδη μεταξύ τους για νευτώνια υγρά είναι:

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

όπου ρ είναι η πυκνότητα του λιπαντικού.^{5,11}

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. Η μέτρησή του γίνεται σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D-445.⁹

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.⁹

Το ιξώδες μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία και την πίεση. Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση του ιξώδους, ενώ αύξηση της πίεσης οδηγεί σε αύξηση του ιξώδους.⁹

Αν είναι γνωστές οι τιμές ιξώδους σε δύο θερμοκρασίες, μπορεί να υπολογιστεί το ιξώδες και σε άλλες θερμοκρασίες. Η εξίσωση με την ευρύτερη εφαρμογή στη βιομηχανία του πετρελαίου που δίνει τη μεταβολή του ιξώδους με τη θερμοκρασία είναι η σχέση του Walther:

$$\log \log(\nu + 0.7) = A + B \cdot \log T$$

όπου T η θερμοκρασία σε K, A και B σταθερές.¹¹

Αντίστοιχα, η μεταβολή του ιξώδους με την πίεση, είναι της μορφής:

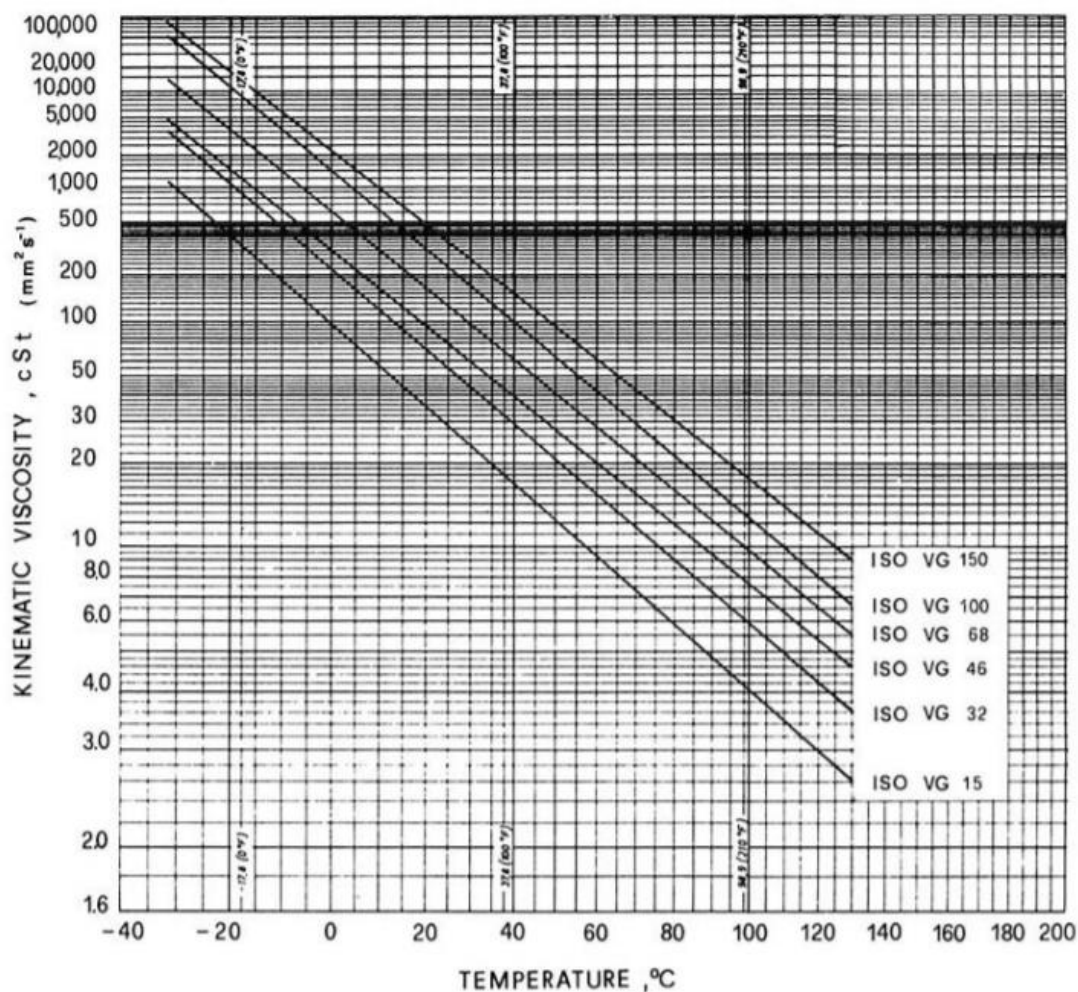
$$\eta_P = \eta_0 \cdot e^{K \cdot P}$$

όπου P είναι η πίεση σε atm, η_0 το δυναμικό ιξώδες σε ατμοσφαιρική πίεση και η_P το δυναμικό ιξώδες στην πίεση P.¹¹

1.6.2. Δείκτης ιξώδους

Μία ακόμα από τις σημαντικότερες παραμέτρους στον τομέα των λιπαντικών είναι ο Δείκτης Ιξώδους (Viscosity Index). Ο Δείκτης Ιξώδους αποτελεί 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. 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.

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 95.⁹



Εικόνα 4. Διάγραμμα κινηματικού ιξώδους – Θερμοκρασίας για τυπικά λιπαντικά ¹²

1.6.3. Πυκνότητα

Η πυκνότητα, μέτρο δηλαδή της μάζας του λιπαντικού ανά μονάδα όγκου σε δεδομένη θερμοκρασία, είναι μια φυσική ιδιότητα που παίζει σημαντικό ρόλο στη λειτουργία του λιπαντικού και στο σχεδιασμό της μηχανής. Επηρεάζεται άμεσα από μεταβολές στη θερμοκρασία (μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας), την πίεση και την οξείδωση (αυξάνεται με αύξηση της πίεσης ή με οξείδωση). Η πυκνότητα σε συνδυασμό με το ιξώδες, τον δείκτη διάθλασης και το θείο αποτελούν βασικές μεταβλητές για το χαρακτηρισμό της δομής των υδρογονανθράκων του πετρελαίου. Σε ένα σύστημα λίπανσης, είναι σημαντικό να διατηρείται η πυκνότητα του λιπαντικού υγρού. Τα περισσότερα συστήματα είναι σχεδιασμένα για λιπαντικά με συγκεκριμένη πυκνότητα, επομένως οι αλλαγές στην πυκνότητα του λιπαντικού που είναι εκτός του σχεδιασμού του συστήματος μπορούν να μειώσουν την απόδοση καθώς και την ανθεκτικότητα του συστήματος.¹³

1.6.4. Σημείο Ροής (Pour Point)

Το σημείο ροής (pour point) συγκαταλέγεται στις 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.⁹

Το σημείο ροής 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.^{9,14}

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 ασφαλούχου βάσης έχουν σημεία ροής χαμηλότερα από -18°C. Το σημείο ροής μειώνεται με διεργασίες αποπαραφίνωσης, όμως μείωση του κάτω από -18°C είναι ασύμφορη λόγω της μεγάλης απώλειας λαδιού στην παραφίνη. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιούνται πρόσθετα (pour point depressants).⁹

1.6.5. Σημείο ανάφλεξης

Όταν ένα λιπαντικό θερμαίνεται, τα ελαφρύτερα συστατικά αρχίζουν να εξατμίζονται. Το σημείο ανάφλεξης (flash point) είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία αναφλέγονται οι ατμοί του δείγματος 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 ιζώδες του λαδιού, τόσο μεγαλύτερο είναι και το σημείο ανάφλεξής του. Το σημείο ανάφλεξης δεν πρέπει να συγχέεται με τη θερμοκρασία αυτανάφλεξης ενός λιπαντικού, που είναι η θερμοκρασία στην οποία ένα λιπαντικό θα αναφλεγεί αυθόρμητα χωρίς εξωτερική πηγή ανάφλεξης.⁹

1.6.6. 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 δευτερόλεπτα.⁹

1.6.7. Χρώμα

Το χρώμα των αχρησιμοποίητων ορυκτελαίων δεν επηρεάζει την ποιότητα ή την συμπεριφορά των λιπαντικών. Διαφέρει ανάλογα με την προέλευση του αργού πετρελαίου, το ιξώδες, τη διαδικασία και το βαθμό εξευγενισμού καθώς και από την ποσότητα και το είδος των προσθέτων. Το χρώμα τους ποικίλει από διαφανές ή διαυγές ως αδιαφανές ή μαύρο και προσδιορίζεται με την μέθοδο ASTM-1500 και εφαρμόζεται για φυσικά προϊόντα χωρίς πρόσθετα.^{5,9}

1.6.8. 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 1g όξινου ελαίου. Αποτελεί ένδειξη της ποιότητας του λιπαντικού και διάγνωση της γήρανσής του. Αχρησιμοποίητα λιπαντικά μπορεί να εμφανίζουν όξινο χαρακτήρα λόγω της περιεκτικότητάς τους σε οργανικά ή ανόργανα οξέα, εστέρες ή όξινα βελτιωτικά πρόσθετα. Ωστόσο ο ολικός αριθμός οξύτητας του λιπαντικού αυξάνεται κατά τη χρήση του καθώς αυτό οξειδώνεται παράγοντας ουσίες με όξινο χαρακτήρα. Έτσι ο TAN αποτελεί ένδειξη του εναπομείναντα χρόνου ζωής ενός λιπαντικού.¹⁵

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 1g αλκαλικού ελαίου. Η αλκαλικότητα ενός αχρησιμοποίητου λιπαντικού αποδίδεται σε απορρυπαντικά και διασκορπιστικά πρόσθετα βασικού χαρακτήρα. Με την κατανάλωση των προσθέτων αυτών κατά τη χρήση του λιπαντικού, ο ολικός βασικός αριθμός ελαττώνεται, επομένως αποτελεί ακόμα μια ένδειξη του χρόνου ζωής του ελαίου.¹⁵

1.6.9. 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.⁹

Τα λιπαντικά χωρίς πρόσθετα περιέχουν ελάχιστες ανόργανες ουσίες. Τα λιπαντικά με πρόσθετα όμως έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε τέφρα που προέρχεται από τα μεταλλικά στοιχεία των προσθέτων.⁹

1.6.10. 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. Ο ρυθμός οξείδωσης των λιπαντικών επηρεάζεται εκτός από τη θερμοκρασία και από διάφορους άλλους παράγοντες όπως είναι η πίεση καθώς και η παρουσία νερού και ρύπων. Η

υψηλή σταθερότητα στην οξείδωση αποτελεί ένα σημαντικό κριτήριο για τα λιπαντικά, καθώς μια χαμηλή σταθερότητα οξείδωσης θα προκαλέσει την ταχεία οξείδωση του λιπαντικού εάν αυτό δεν υποστεί κάποια επεξεργασία. Κατά συνέπεια, το λιπαντικό πυκνώνει και πολυμερίζεται, λαμβάνοντας μια πλαστική υφή. 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.^{9,16}

1.6.11. Αφρισμός

Ο αφρισμός είναι ο εγκλωβισμός αέρα στην μάζα του λιπαντικού. Έντονος αφρισμός μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα το πλημμύρισμα της διεργασίας και τη μείωση της ποσότητας διαθέσιμου λιπαντικού, αφού στη θέση του λιπαντικού κυκλοφορεί αέρας. Ως εκ τούτου, η λιπαντική μεμβράνη μεταξύ των τριβόμενων επιφανειών γίνεται συμπιεστή και καταστρέφεται, ενθαρρύνεται η οξείδωση του λιπαντικού αλλά μπορεί, επίσης, να προκληθεί και δυσλειτουργία στην αντλία λαδιού (σπηλαιώση). Για τους λόγους αυτούς, προφανώς, η πρόκληση αφρισμού κρίνεται ανεπιθύμητη και πρέπει να αποφευχθεί.^{5,9}

Ο προσδιορισμός της τάσης ενός λιπαντικού για αφρισμό γίνεται με την πρότυπη μέθοδο ASTM D – 892 , κατά την οποία διασκορπίζεται αέρας σε συγκεκριμένη ποσότητα λιπαντικού και μετράται η αλλαγή του όγκου του.⁹

Η ρύθμιση του αφρισμού ενός λιπαντικού γίνεται με αντιαφριστικά πρόσθετα όπως σιλικόνες που προκαλούν τη «συσσωμάτωση» των φυσαλίδων με αποτέλεσμα αυτές να ανεβαίνουν στην επιφάνεια και να απομακρύνονται από τα λάδι.⁹

1.6.12. Γαλακτωματοποίηση – Απογαλακτωματοποίηση

Κατά την διάρκεια της χρήσης πολλά λιπαντικά έρχονται σε επαφή με νερό. Η παρουσία του νερού δημιουργεί με το λιπαντικό γαλακτώματα, τα οποία είναι διαβρωτικά για τις επιφάνειες που λιπαίνονται ή αποφράσσουν τα φίλτρα των γραμμών παροχής. Επίσης, ενισχύει την τάση αφρισμού του λιπαντικού. Ενδιαφέρει, επομένως, ο εύκολος και γρήγορος διαχωρισμός του νερού από το λάδι, έτσι ώστε να αποφεύγεται ο σχηματισμός γαλακτωμάτων. Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται συνήθως με την προσθήκη απογαλακτωματοποιητών και μέτρο αυτής της ιδιότητας είναι η απογαλακτωματοποίηση που προσδιορίζεται με την μέθοδο ASTM D-2711.⁵

1.6.13. Σημείο Ανιλίνης

Το σημείο ανιλίνης ενός λιπαντικού ορίζεται ως η θερμοκρασία στην οποία ίσοι όγκοι ανιλίνης και λιπαντικού είναι πλήρως αναμίξιμοι. Θεωρείται, δηλαδή, ως ένα μέτρο της ικανότητας του βασικού ελαίου να συμπεριφέρεται ως διαλύτης. Τα λιπαντικά παραφινικής βάσης έχουν υψηλά σημεία ανιλίνης (σχεδόν 100° C και παραπάνω) ενώ τα ναφθενικής βάσης έχουν χαμηλότερα σημεία ανιλίνης. Χαμηλό σημείο ανιλίνης σημαίνει υψηλό ποσοστό αρωματικών υδρογονανθράκων στο λάδι. Θα πρέπει, επομένως, να είναι όσο το δυνατόν

υψηλότερο, γιατί οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες διαλύουν και αλλοιώνουν τα ελαστικά παρεμβύσματα.⁴

1.6.14. 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.⁹

1.6.15. Διαβρωτικότητα

Η διαβρωτικότητα αποτελεί ένδειξη της τάσης ενός λιπαντικού και των ρύπων του να αντιδρούν χημικά με τα μέταλλα τα οποία έρχεται σε επαφή, καταστρέφοντας τα ρουλεμάν και άλλα δομικά στοιχεία και επιταχύνοντας την οξείδωση του λιπαντικού με κατάλυση. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της τάσης αυτής αποτελεί η μέθοδος διάβρωσης χάλκινου ελάσματος (ASTM D-130). Η διάβρωση μπορεί να μειωθεί με πρόσθετα που αναστέλλουν τη διαδικασία οξείδωσης σχηματίζοντας προστατευτικές μεμβράνες στις επιφάνειες ή απενεργοποιώντας τις καταλυτικές ιδιότητες των διαλυμένων μετάλλων.¹

1.6.16. Περιεκτικότητα σε νερό

Η ύπαρξη νερού στο λιπαντικό μπορεί να οφείλεται είτε σε διαρροή στο κύκλωμα λίπανσης είτε σε κακές συνθήκες αποθήκευσης. Εκφράζεται σε parts per million (ppm), επί τοις εκατό κατ' όγκο ή επί τοις εκατό κατά βάρος και μετράται με φυγοκέντρηση, απόσταξη και βολταμετρία, με την τελευταία να δίνει τα ακριβέστερα αποτελέσματα. Η ανάμειξη του νερού με το λιπαντικό κρίνεται ανεπιθύμητη καθώς δημιουργεί γαλάκτωμα, μειώνοντας τη λιπαντικότητα του, και συμβάλλει στη διάβρωση και την οξείδωσή του.^{9,17}

1.7. Παρασκευή βασικών λιπαντικών

Ένα τυπικό λιπαντικό αποτελείται από 95% βασικό λιπαντικό (base oils/stocks) και 5% πρόσθετα (αν και η περιεκτικότητα σε πρόσθετα μπορεί να φτάσει και το 25% για κάποιες εφαρμογές). Η χρήση προσθέτων αποβλέπει στην αναβάθμιση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών ή/και στην ενίσχυση των επιδόσεων. Οι φυσικές ιδιότητες ενός λαδιού εξαρτώνται από το βασικό λιπαντικό. Στις περισσότερες περιπτώσεις είναι χημικά αδρανές. Τα βασικά λιπαντικά ανάλογα με τη προέλευσή τους διαχωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες: στα βιολογικά λιπαντικά, στα ορυκτέλαια και στα συνθετικά βασικά λιπαντικά. Τα λάδια που παράγονται από αυτές τις πηγές παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες μεταξύ τους και είναι κατάλληλα για διαφορετικές χρήσεις.¹⁷

- Τα *βιολογικά λιπαντικά* είναι κατάλληλα σε εφαρμογές όπου ο κίνδυνος μόλυνσης πρέπει να μειωθεί στο ελάχιστο, όπως δηλαδή στη βιομηχανία τροφίμων ή φαρμακευτικών προϊόντων. Παρασκευάζονται από φυτικές και ζωικές πηγές και συνήθως εφαρμόζονται για λίπανση κλιβάνων, φούρνους αρτοποιίας κ.λπ. Παραδείγματα φυτικών ελαίων είναι το καστορέλαιο και το φοινικέλαιο, ενώ για ζωικά έλαια τα ψάρια.¹⁷
- Τα *ορυκτέλαια* είναι τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα λιπαντικά σε όλη τη βιομηχανία. Έχουν βάση το πετρέλαιο και χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπου οι θερμοκρασιακές απαιτήσεις είναι χαμηλές, όπως είναι οι κινητήρες, τα γρανάζια, οι τουρμπίνες κλπ.¹⁷
- Τα *συνθετικά λιπαντικά* είναι τεχνητά ανεπτυγμένα υποκατάστατα των ορυκτελαίων. Έχουν αναπτυχθεί ειδικά για να παρέχουν λιπαντικά με ανώτερες ιδιότητες από τα ορυκτέλαια. Για παράδειγμα, κατασκευάζονται συνθετικά λιπαντικά με αντοχή στη θερμοκρασία για χρήση σε μηχανήματα υψηλής απόδοσης που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες.¹⁷

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 ιζώδες τους και το βαθμό και είδος της επεξεργασίας.⁹

1.8. Ορυκτέλαια

Η δομή των ορυκτελαίων είναι εξαιρετικά περίπλοκη. Για παράδειγμα, σε μια λεπτομερή ανάλυση του αργού πετρελαίου βρέθηκαν 125 διαφορετικές ενώσεις από τις οποίες μόνο 45 κατάφεραν να αναλυθούν λεπτομερώς. Το μεγαλύτερο μέρος των ορυκτελαίων αποτελείται από υδρογονάνθρακες με περίπου 30 άτομα άνθρακα σε κάθε μόριο. Η δομή κάθε μορίου αποτελείται από πολλές αλειφατικές (ευθείες) και κυκλικές αλυσίδες άνθρακα συνδεδεμένες μεταξύ τους. Σε κάθε τυχαίο δείγμα λιπαντικού μπορεί να εμφανιστεί σχεδόν οποιαδήποτε σύνθεση κυκλικών και αλειφατικών αλυσίδων αποτελούμενη από ένα μεγάλο αριθμό πιθανών μορφών του μορίου.¹⁷

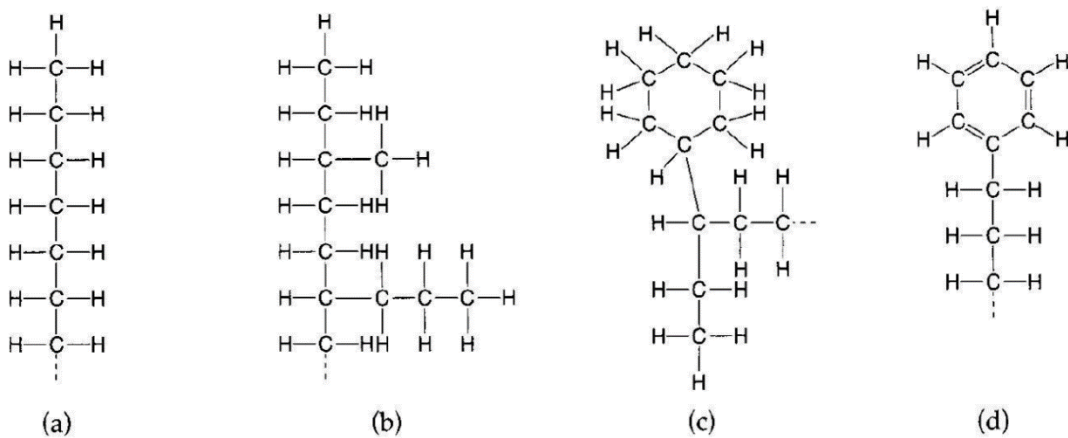
Τα ορυκτέλαια χαρακτηρίζονται επίσης ως ανεπεξέργαστα (crude). Η ανεπεξέργαστη φύση των ορυκτελαίων έχει ως αποτέλεσμα μια σειρά από χρήσιμες αλλά και επιβλαβείς ιδιότητες κατά τη χρήση τους. Για παράδειγμα, ίχνη ενώσεων δύναται να παρέχουν αντιοξειδωτικές και οριακές λιπαντικές ιδιότητες, αλλά προκαλούν επίσης εναποθέσεις που μπορούν να εμποδίσουν τη λίπανση. Υπάρχουν, επίσης, άλλες πολλές ακόμα ενώσεις στα ορυκτέλαια, όπως οι κηροί, οι οποίοι όχι μόνο δεν έχουν κάποια ουσιαστική χρήση αλλά μπορούν κίολας εύκολα να οξειδωθούν σχηματίζοντας επιβλαβή οργανικά οξέα. Για την εξουδετέρωση, λοιπόν, αυτών των κηρών και των σχετικών ενώσεων απαιτούνται και χρησιμοποιούνται ειδικά πρόσθετα.¹⁷

1.8.1 Ταξινόμηση Ορυκτελαίων με βάση τη Χημική τους Δομή

Τα ορυκτέλαια διαφέρουν μεταξύ τους ανάλογα με την προέλευση του αργού πετρελαίου και τη διαδικασία διύλισης του. Οι θεμελιώδεις διαφορές μεταξύ των ορυκτελαίων

βασίζονται στη χημική τους δομή και διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το είδος των υδρογονανθράκων που επικρατούν σε κάθε περίπτωση.¹⁷

Οι κατηγορίες αυτές αναφέρονται ως παραφινικής, ναφθενικής και αρωματικής βάσης ορυκτέλαια. Προέρχονται από αργό πετρέλαιο διαφορετικής προελεύσεως και αντιστοιχούν σε έναν ακριβή χημικό τύπο. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5, τα παραφινικά υποδηλώνουν υδρογονάνθρακες ευθείας αλυσίδας, τα ναφθενικά κυκλικά μόρια άνθρακα χωρίς ακόρεστους δεσμούς και τα αρωματικά λιπαντικά περιέχουν ενώσεις τύπου βενζολίου. Τα λιπαντικά διακρίνονται με βάση τις σχετικές αναλογίες παραφινικών, ναφθενικών και αρωματικών συστατικών που περιέχονται σε αυτά. Έτσι, είναι ευκόλως κατανοητό ότι οι όροι αυτοί έχουν καθοριστεί ανάλογα με το χημικό τύπο που αποτελεί σε κάθε λιπαντικό το μεγαλύτερο ποσοστό του. Για παράδειγμα, σε ένα παραφινικής βάσης λιπαντικό η πλειονότητα των ατόμων υδρογόνου και άνθρακα συνδέονται με παραφινικές αλυσίδες.¹⁷



Εικόνα 5. Κατηγορίες ορυκτελαίων: a) ευθείας αλυσίδας παραφίνες b) διακλαδισμένες παραφίνες c) ναφθένια d) αρωματικά ¹⁷

Τα χαρακτηριστικά τα οποία απαρτίζουν την κάθε κατηγορία περιγράφονται παρακάτω.

- Τα παραφινικής βάσης λιπαντικά (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.
- Τα ναφθενικής βάσης λιπαντικά (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.
- Τα αρωματικής βάσης λιπαντικά (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.⁹

Πίνακας 1. Ιδιότητες τύπων υδρογονανθράκων στην περιοχή των λιπαντικών⁹

Ιδιότητες	Παραφίνες	Ναφθένια	Αρωματικά
Πυκνότητα	Χαμηλή	Ενδιάμεση	Υψηλή
Ιξώδες	Χαμηλό	Ενδιάμεσο	Υψηλό
Πτητικότητα	Χαμηλή	Ενδιάμεση	Υψηλό
Σημείο Ροής	(n-)Υψηλό (iso-) Λιγότερο Υψηλό	Χαμηλός	Χαμηλό
Δείκτης Ιξώδους	(n-) Πολύ Υψηλός ⁽¹⁾ (iso-) Υψηλός	Μέσος	(2)

⁽¹⁾ Δείκτης Ιξώδους των n-παραφινών 150/200

⁽²⁾ Τα μονοαρωματικά με μακριές αρωματικές αλυσίδες έχουν καλό Δείκτη Ιξώδους. Τα πολυκυκλικά αρωματικά έχουν πολύ χαμηλό Δείκτη Ιξώδους (-200/-300)

Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι τα ορυκτέλαια ταξινομούνται και σε Πρωτογενή και Αναγεννημένα αναλόγως με το εάν προέρχονται απευθείας από διεργασίες διύλισης αργού πετρελαίου ή από διαδικασίες ανακύκλωσης χρησιμοποιημένων λιπαντικών αντίστοιχα.⁹

1.8.2. Κατάταξη Βασικών λιπαντικών

Τη δεκαετία του 1990, το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (API) εφάρμοσε ένα σύστημα για την ομαδοποίηση των βασικών λιπαντικών σε πέντε μεγάλες κατηγορίες με βάση το περιεχόμενο ποσοστό των κορεσμένων υδρογονανθράκων τους, την περιεκτικότητα σε θείο και την τιμή του Δείκτη Ιξώδους (VI). Κάπου εδώ να σημειωθεί ότι η ομαδοποίηση αυτή πραγματοποιείται πριν την οποιαδήποτε ανάμειξη του λιπαντικού με πρόσθετα βελτιωτικά.

Όσον αφορά τα κριτήρια αυτά συναρτήσει της ποιότητας του λιπαντικού ισχύουν τα εξής: Όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό των κορεσμένων συστατικών που περιέχονται στο βασικό λιπαντικό, τόσο μεγαλύτερη είναι η ισχύς του μοριακού δεσμού του, με αποτέλεσμα το λιπαντικό να διασπάται δυσκολότερα κατά τη μεταβολή του ιξώδους του. Όσο χαμηλότερη είναι η περιεκτικότητα σε θείο, τόσο καλύτερη είναι η καθαρότητα του λιπαντικού, μειώνοντας έτσι την τάση διάβρωσης και οξειδωσης του. Αντίστοιχα για το Δείκτη Ιξώδους, όσο υψηλότερη τιμή παρουσιάζει, τόσο λιγότερο θα μεταβάλλεται το ιξώδες του βασικού λιπαντικού με τη μεταβολή της θερμοκρασίας, απαιτώντας μικρότερη ποσότητα βελτιωτικού Δείκτη Ιξώδους στην τελική ανάμειξη.¹⁸

ΟΜΑΔΑ I

Τα ορυκτέλαια της ομάδας I χαρακτηρίζονται από περιεκτικότητα σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες μικρότερη από 90% κ.β. και σε θείο μεγαλύτερη από 0,03% κ.β., ενώ ο δείκτης ιξώδους κυμαίνεται από 80 έως 120. Το θερμοκρασιακό εύρος εφαρμογής τους κυμαίνεται από 0°C έως 65°C. Τα λιπαντικά αυτά είναι εξευγενισμένα με διαλύτη, πράγμα που σημαίνει ότι υφίστανται την τυπική διαδικασία διύλισης της βιομηχανίας του πετρελαίου και αποτελούν τη φθηνότερη κατηγορία βασικών λιπαντικών στην αγορά. Το χρώμα τους κυμαίνεται από πορτοκαλί έως χρυσοκάστανο λόγω ορισμένων περιεχομένων σε θείο, άζωτο και άλλες ακαθαρσίες, που συνήθως παραμένουν στο λάδι μετά τη διαδικασία εξευγενισμού.¹⁸ Τέλος, να σημειωθεί ότι στην αγορά οι τιμές δείκτη ιξώδους βασικών λιπαντικών της Ομάδας I που απαντώνται είναι μεταξύ 95 και 105, καθώς είναι οικονομικά ασύμφορο να γίνει προσπάθεια περαιτέρω αύξησης του δείκτη ιξώδους μέσω εκχύλισης λόγω σημαντικής ελάττωσης της απόδοσης της διεργασίας.⁹

ΟΜΑΔΑ II

Τα λιπαντικά της ομάδας II περιέχουν κορεσμένους υδρογονάνθρακες σε ποσοστό μεγαλύτερο ή ίσο με (\geq) 90%, σε θείο μικρότερο ή ίσο με (\leq) 0,03 % και με εύρος δείκτη ιξώδους που κυμαίνεται από 80 μέχρι 120, όπως δηλαδή και στο βασικό λιπαντικό της Ομάδας I. Κατασκευάζονται μέσω υδρογονοεπεξεργασίας ή υδρογονοπυρόλυσης, μια πιο περίπλοκη διαδικασία διύλισης από αυτή των βασικών λιπαντικών της Ομάδας I. Η υδρογονοπυρόλυση αποτελεί μια καταλυτική διεργασία που μπορεί να αναβαθμίσει μια μεγάλη ποικιλία προϊόντων πετρελαίου και εφαρμόζεται συνήθως για την αναβάθμιση των βαρύτερων κλασμάτων που λαμβάνονται από την απόσταξη αργού πετρελαίου. Η διαδικασία αυτή, προσθέτει υδρογόνο το οποίο βελτιώνει την αναλογία υδρογόνου προς άνθρακα των καθαρών εκροών του αντιδραστήρα. Αφαιρεί ακαθαρσίες όπως το θείο παράγοντας ένα προϊόν που πληροί τις φιλικές προς το περιβάλλον προδιαγραφές της χώρας και μετατρέπει τη βαριά τροφοδοσία στην επιθυμητή περιοχή βρασμού. Τα βασικά έλαια της ομάδας II έχουν καλύτερες αντιοξειδωτικές ιδιότητες σε σύγκριση με τα βασικά έλαια της ομάδας I και έχουν επίσης πιο διάφανο χρώμα. Το κόστος αγοράς αυτής της ομάδας λιπαντικών, ωστόσο, είναι ελαφρώς μεγαλύτερο από αυτό της Ομάδας I.¹⁸

ΟΜΑΔΑ III

Τα λιπαντικά της ομάδας III, αντίστοιχα, περιέχουν κορεσμένους υδρογονάνθρακες σε ποσοστό μεγαλύτερο ή ίσο με (\geq) 90 %, σε θείο μικρότερο ή ίσο με (\leq) 0,03 % αλλά χαρακτηρίζονται από τιμή Δείκτη ιξώδους μεγαλύτερου ή ίσου με (\geq) 120. Η διαδικασία εξευγενισμού τους απαιτεί ακόμα μεγαλύτερα χρηματικά ποσά από τις προηγούμενες ομάδες και υποβάλλονται σε πιο απαιτητική υδρογονοπυρόλυση, υψηλότερης θερμοκρασίας και πίεσης.¹⁸

ΟΜΑΔΑ IV

Τα λιπαντικά της ομάδας IV περιλαμβάνουν αποκλειστικά και μόνο τις πολύ-άλφα ολεφίνες (ΡΑΟ), ένα συνθετικό βασικό λιπαντικό. Ενώ οι ομάδες I έως III θεωρούνται ορυκτέλαια ή πετρελαϊκά έλαια, οι ομάδες IV και V θεωρούνται καθαρά συνθετικά λιπαντικά. Τα βασικά λιπαντικά της ομάδας IV έχουν πολύ υψηλότερο εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας από τα ορυκτέλαια και προτιμώνται ιδιαίτερα στις ακραίες θερμοκρασίες (είτε στις πολύ ψηλές είτε στις πολύ χαμηλές). Το μόνο μειονέκτημα αυτής της ομάδας βασικών ελαίων είναι το κόστος της, το οποίο είναι στην πραγματικότητα πολύ μεγαλύτερο από τις προηγούμενες τρεις ομάδες.¹⁸

ΟΜΑΔΑ V

Τα λιπαντικά της ομάδας V περιλαμβάνουν όλα τα υπόλοιπα βασικά λιπαντικά που δεν καλύπτονται από τις προηγούμενες 4 ομάδες, όπως για παράδειγμα τα ορυκτέλαια ναφθениκής βάσης, τους εστέρες, τις πολυγλυκόλες κ.α.⁹ Τα βασικά λιπαντικά της ομάδας αυτής χρησιμοποιούνται κυρίως για τη δημιουργία προσθέτων λαδιών κινητήρα. Σε γενικές γραμμές δεν χρησιμοποιούνται ως βασικά έλαια, αλλά προσθέτουν ευεργετικές ιδιότητες σε άλλα βασικά λιπαντικά, κυρίως λόγω της δυνατότητάς τους να μπορούν να επιβιώσουν σε εξαιρετικά θερμά περιβάλλοντα όπου κανένα άλλο λιπαντικό δεν μπορεί.¹⁸

Λόγω των συνεχών πιέσεων που ασκούνται από την αγορά για παραγωγή βασικών λιπαντικών που να είναι οικονομικώς αποδοτικά και ταυτόχρονα να ανταποκρίνονται σε αυστηρότερες προδιαγραφές, έχουν δημιουργηθεί επιπλέον ανεπίσημες υποκατηγορίες που παρεμβάλλονται μεταξύ των επίσημων ομάδων API. Οι κατηγορίες αυτές είναι II+ (υποκατηγορία της II) με Δείκτη Ιξώδους 110-120 και βελτιωμένη ροή σε χαμηλές θερμοκρασίες και χαμηλή πτητικότητα, καθώς και η III+ (υποκατηγορία της III) με ΔΙ μεγαλύτερο του 130.⁹

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2) παρουσιάζεται συνοπτικά η ομαδοποίηση των βασικών λιπαντικών κατά API.

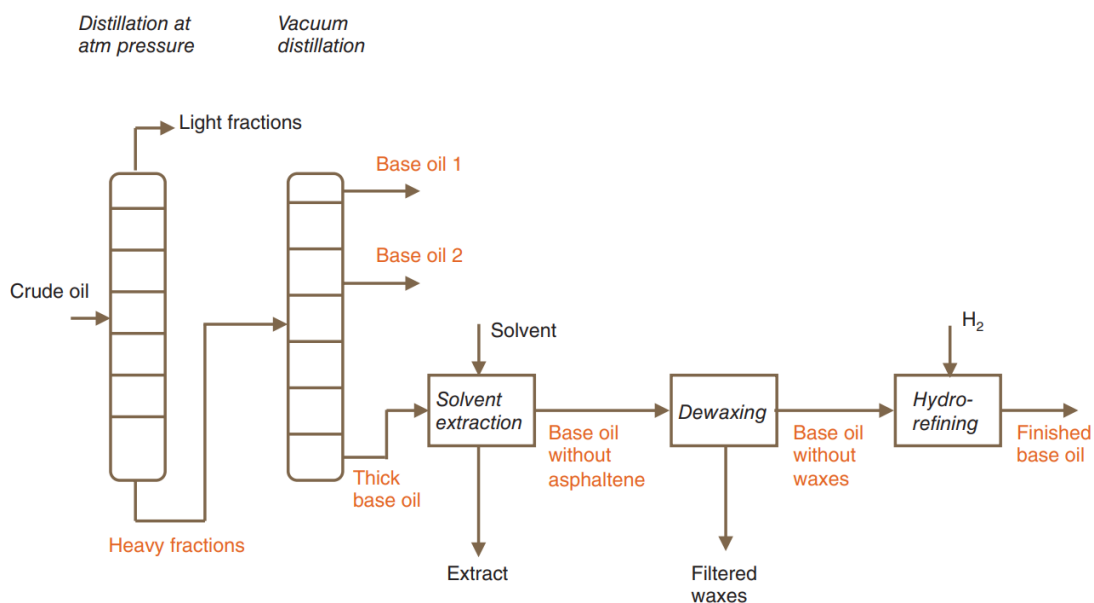
Πίνακας 2. Κατάταξη βασικών λιπαντικών κατά API^{9,18}

Ομάδα (Group)	Διεργασίες		Θείο %κ.β.		Κορεσμένοι HC, %κ.β.	Δείκτης Ιξώδους (VI)
I	Διαλύτες		> 0.03	και /ή	< 90	≥ 80 έως < 120
II	Υδρογονοεπεξεργασία	(Υδρογονοπυρόλυση)	≤ 0.03	και	≥ 90	≥ 80 έως < 120
II+			≤ 0.03	και	≥ 90	≥ 110 έως < 119

III	Έντονη Υδρογονο- νοπυρόλυση	(Καταλυτική αποπα- ραφίνωση)	≤ 0.03	και	≥ 90	≥ 120
III+			≤ 0.03	και	> 90	≥ 130 έως < 150
IV	Χημικές Αντιδράσεις		Όλες οι Πόλυ-άλφα-ολεφίνες (PAO)			
V	Όλες οι κατηγορίες που δεν περιλαμβάνονται στις Ομάδες I-IV					

1.9. Παραγωγή Ορυκτελαίων

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το αργό πετρέλαιο αποτελεί τη βάση για τη σύνθεση των ορυκτελαίων. Ωστόσο, για να φτάσει στο σημείο να μπορεί να θεωρηθεί κατάλληλο για τη χρήση που προορίζεται πρέπει να περάσει από πολλές διεργασίες διύλισης και επεξεργασίας, ώστε να απομακρυνθούν οι ανεπιθύμητες ουσίες, διατηρώντας παράλληλα τις επιθυμητές. Οι διεργασίες αυτές παρουσιάζονται σχηματικά στο Σχήμα 2.¹⁹



Σχήμα 2. Απλουστευμένη εικόνα των διεργασιών που υπόκειται το αργό πετρέλαιο για τη σύνθεση ορυκτελαίων, σύμφωνα με τη συμβατική μέθοδο.¹⁹

1.9.1. Ατμοσφαιρική απόσταξη (Distillation at atm pressure)

Αφού αφαιρεθούν τα άλατα του νερού και τα ιζήματα με αφαλάτωση, το αργό πετρέλαιο προθερμαίνεται ως τους 360°C και εισέρχεται σε μια μονάδα ατμοσφαιρικής απόσταξης ώστε να διαχωριστεί σε κλάσματα με συγκεκριμένη περιοχή σημείων ζέσης. Συγκεκριμένα, αφού τροφοδοτηθεί στο μέσο της αποστακτικής στήλης, το υγρό συγκεντρώνεται στο δίσκο

μέχρι συγκεκριμένο ύψος το οποίο καθορίζεται από την κατασκευή της στήλης. Έπειτα, τα βαριά κλάσματα περνάνε στους κατώτερους δίσκους, ενώ τα ελαφριά εξατμίζονται προς την κορυφή της στήλης. Σε κάθε δίσκο αποκαθίσταται ισορροπία μεταξύ αέριας και υγρής φάσης. Οι ατμοί έρχονται σε επαφή με το υγρό σε κάθε δίσκο με αποτέλεσμα τα βαρύτερα συστατικά των ατμών να συμπυκνώνονται και τα ελαφρύτερα συστατικά του υγρού να εξατμίζονται και να παρασύρονται στους ανώτερους δίσκους.^{9,20}

Με τον τρόπο αυτό, από την κορυφή της αποστακτικής στήλης συλλέγονται τα πιο πτητικά συστατικά του αργού πετρελαίου, δηλαδή τα μόρια με εύρος από 1 έως 10 άτομα άνθρακα. Αυτό το ελαφρύ μίγμα οδηγείται σε σταθεροποιητές, όπου διαχωρίζονται τα αέρια συστατικά (μεθάνιο - 1 άτομο άνθρακα έως βουτάνιο - 4 άτομα άνθρακα) από τη 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.⁹

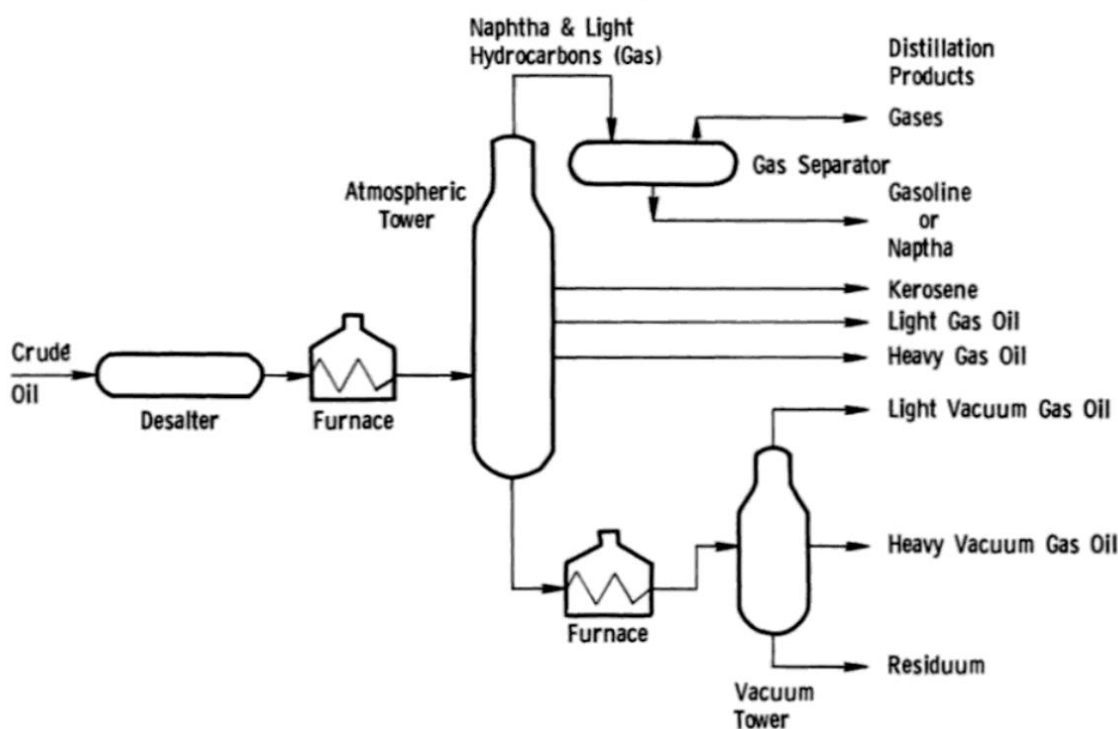
Τα πλευρικά συστατικά της ατμοσφαιρικής απόσταξης αποτελούν η κηροζίνη (8-14 άτομα άνθρακα), το ελαφρύ gasoil (12-16 άτομα άνθρακα) και το βαρύ gasoil (14-24 άτομα άνθρακα). Από τον πυθμένα λαμβάνεται το υπόλειμμα το οποίο αποτελεί το 45- 50% της τροφοδοσίας και περιέχει μόρια άνω των εικοσιτεσσάρων ατόμων άνθρακα.⁹

1.9.2. Απόσταξη υπό κενό (Vacuum Distillation)

Το υπόλειμμα που λαμβάνεται από την ατμοσφαιρική απόσταξη είναι πολύ βαρύ για να αξιοποιηθεί χωρίς επεξεργασία. Μπορεί να αναμιχθεί με ελαφρύτερα συστατικά και να πωληθεί ως μαζούτ ή να οδηγηθεί σε διεργασίες ιξωδολύσης. Διαφορετικά εισάγεται σε δεύτερη αποστακτική στήλη, στην οποία εφαρμόζεται κενό, δηλαδή ελαττωμένη πίεση σε σχέση με την ατμοσφαιρική η οποία κυμαίνεται μεταξύ 10 – 50 mmHg. Ο λόγος που εφαρμόζεται κενό είναι η αποφυγή της αύξησης της θερμοκρασίας άνω των 400°C καθώς σε αυτές τις θερμοκρασίες λαμβάνει χώρα πυρόλυση των βαρύτερων υδρογονανθράκων η οποία δίνει ανεξέλεγκτα και ανεπιθύμητα προϊόντα.^{9,21}

Η διεργασία της απόσταξης υπό κενό δε δίνει προϊόν κορυφής αλλά παράγει έναν αριθμό από διαβαθμισμένα κλάσματα ορυκτελαίων (Lubes Cut) και ένα υπόλειμμα κενού. Τα αποστάγματα (κλάσματα) που λαμβάνονται από την απόσταξη υπό κενό καλούνται gasoil κενού (vacuum gasoil – VGO) κάθε ένα από τα οποία χαρακτηρίζεται από ένα εύρος ιξώδους και σημείου ζέσεως ώστε να διαβαθμίζονται σε:⁹

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



Εικόνα 6. Μονάδα απόσταξης αργού πετρελαίου²⁰

1.9.3. Απασφάλτωση

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).⁹

Σκοπός της απασφάλτωσης είναι η απομάκρυνση των ασφαλτενίων, των ρητινών και των μετάλλων από υπολείμματα κενού. Η απασφάλτωση πραγματοποιείται με εκχύλιση με ελαφρούς παραφινικούς υδρογονάνθρακες (συνήθως ελαφριά νάφθα, προπάνιο, βουτάνιο, πεντάνιο ή εξάνιο) στους οποίους οι βαριές αρωματικές ενώσεις που αποτελούν την ασφαλτο είναι αδιάλυτοι. Αν και η διαδικασία χρησιμοποιείται κυρίως για την αφαίρεση ασφαλτικών ενώσεων από την τροφοδοσία, απομακρύνονται και άλλες ανεπιθύμητες ενώσεις όπως το θείο, το άζωτο, τα αρωματικά και τα μέταλλα και βελτιώνεται το χρώμα και ο δείκτης ιξώδους της. Ωστόσο, τις ωφέλιμες αυτές βελτιώσεις του λαδιού συνοδεύει η αύξηση της περιεκτικότητας σε κηρούς στο αποασφαλτωμένο λάδι.²⁰

Η απασφάλτωση πραγματοποιείται κυρίως με προπάνιο καθώς ενώ είναι σχετικά χαμηλής απόδοσης διεργασία, δίνει ικανοποιητικής ποιότητας προϊόντα σε αντίθεση με τους υπόλοιπους διαλύτες που επιμολύνουν τα απασφαλτωμένα προϊόντα.⁹

1.10. Διεργασίες επεξεργασίας των Gasoil Κενού.

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

- Βελτίωση της οξειδωτικής σταθερότητας
- Αύξηση του Δείκτη Ιξώδους
- Ταπείνωση του Σημείου Ροής

Ανάλογα με την επεξεργασία που θα υποστεί κάθε τροφοδοσία θα οδηγηθεί στην παραγωγή βασικού λιπαντικού κάποιας από τις 4 κατηγορίες βασικών ελαίων στις οποίες μπορούν να καταταγούν τα μη συνθετικά βασικά λιπαντικά.⁹

Ο εξευγενισμός επιτυγχάνεται είτε με φυσικοχημικές μεθόδους διαχωρισμού με διαλύτες είτε με διεργασίες χημικής μετατροπής. Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται συνοπτικά οι κυριότερες διεργασίες που οδηγούν στην παραγωγή βασικών ελαίων.⁹

Πίνακας 3. Διεργασίες παραγωγής βασικών λιπαντικών⁹

Φυσικοχημικές μέθοδοι	Χημική μετατροπή
Εκχύλιση με διαλύτες	Μονάδα Υδρογονοπυρόλυσης Λιπαντικών (ΜΥΠΛ)
	Μονάδα Υδρογονοπυρόλυσης Καυσίμων
	Ισομερείωση παραφινών
Αποπαραφίνωση με διαλύτες	Καταλυτική αποπαραφίνωση
	Υδρογονοκατεργασία

Αν και οι διεργασίες για τον εξευγενισμό βασικών ελαίων αναπτύχθηκαν για συγκεκριμένο σκοπό, έχουν ως αποτέλεσμα πολλές διαφορετικές μεταβολές στη χημική σύνθεση και τις φυσικές ιδιότητες τους. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4) παρουσιάζονται συνοπτικά οι μεταβολές αυτές κατά τις διεργασίες των παραπάνω φυσικοχημικών μεθόδων.

Πίνακας 4. Μεταβολές στη χημική σύνθεση και τις φυσικές ιδιότητες των βασικών ελαίων κατά τις φυσικοχημικές μεθόδους επεξεργασίας των gasoil κενού.²⁰

	Εκχύλιση αρωματικών	Αποπαραφίνωση
Συστατικά		
Ασφατένια	Μείωση	Αύξηση
Ρητίνες	Μείωση	Αύξηση
Αρωματικά	Μείωση	Αύξηση

Ναφθένια	Αύξηση	Αύξηση
Παραφίνες	Αύξηση	Μείωση
Περιεκτικότητα σε κηρούς	Αύξηση	Μείωση
Αζωτο	Μείωση	Αύξηση
Θείο	Μείωση	Αύξηση
Ιδιότητες		
Ειδικό βάρος	Μείωση	Αύξηση
Σημείο ανάφλεξης	Καμία μεταβολή	Καμία μεταβολή
Ιξώδες	Μείωση	Αύξηση
Δείκτης Ιξώδους	Αύξηση	Μείωση
Σημείο Ροής	Αύξηση	Μείωση
Χρώμα	Βελτίωση	Εξαρτάται
Σταθερότητα	Βελτίωση	Καμία μεταβολή
Απόκριση στα πρόσθετα	Βελτίωση	Καμία μεταβολή

1.10.1. Διεργασίες φυσικοχημικών διαχωρισμών με διαλύτες (Solvent Refining)

Οι ανεπιθύμητες ενώσεις και οι 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 εναπομένουσες ενώσεις που υπήρχαν στο αργό πετρέλαιο. Η τεχνολογία του εξευγενισμού με διαλύτες καλείται και συμβατική και παράγει αποκλειστικά βασικά λιπαντικά της Ομάδας I.²⁰

Η επίδραση των ανεπιθύμητων αυτών ενώσεων στο δείκτη ιξώδους και το σημείο ροής των βασικών λιπαντικών παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5. Συνοπτική συσχέτιση σύστασης – επίδρασης στις ιδιότητες

Ιδιότητες	Παραφίνες	Αρωματικά	Ναφθένια
Δείκτης Ιξώδους	θετική (↑)	αρνητική (↓)	αρνητική (↓)
Σημείο Ροής	αρνητική (↓)	θετική (↑)	θετική (↑)

1.10.1.1. Εκχύλιση με διαλύτη (Solvent extraction)

Τα διυλιστήρια πετρελαίου εισήγαγαν την εκχύλιση με διαλύτες στα τέλη της δεκαετίας του 1920 και στις αρχές της δεκαετίας του 1930 ως εναλλακτική λύση στη χημική επεξεργασία με οξύ για τη βελτίωση της οξειδωτικής σταθερότητας και την αναβάθμιση του δείκτη ιξώδους των βασικών λιπαντικών. Ο διαλύτης διαλύει επιλεκτικά τα ανεπιθύμητα αρωματικά συστατικά (extract) αφήνοντας τα επιθυμητά κορεσμένα, ιδιαίτερα τα αλκάνια, ως ξεχωριστή φάση (raffinate). Η επιλογή του διαλύτη καθορίζεται από διάφορους παράγοντες, οι οποίοι είναι οι εξής:

- Εκλεκτικότητα - να μπορεί δώσει, δηλαδή, υψηλές αποδόσεις του εξευγενισμένου προϊόντος και σε καλή ποιότητα.

- Απορροφητική ισχύς του διαλύτη, για ελαχιστοποίηση της αναλογίας διαλύτη/ελαίου.
- Ευκολία διαχωρισμού των φάσεων εκχυλίσματος (extract) και προϊόντος (raffinate).
- Ευκολία ανάκτησης του διαλύτη - το σημείο βρασμού του πρέπει να είναι χαμηλότερο από αυτό των αρωματικών τα οποία θα διαλύσουν.
- Βασικές επιθυμητές ιδιότητες ενός διαλύτη, όπως σταθερότητα, ασφάλεια, χαμηλή τοξικότητα, ευκολία χειρισμού και μικρό κόστος.¹⁹

Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι διαλύτες είναι η *N-μεθυλο-πυρρολιδόνη* (NMP, η χρήση της οποίας αυξάνεται σημαντικά), η *φαινόλη* και η *φουρφουράλη*, ενώ παλαιότερα χρησιμοποιούνταν αρκετά και το υγρό διοξείδιο του θείου (περιορίστηκε η χρήση του καθώς απαιτεί χαμηλές θερμοκρασίες εκχύλισης).¹⁹

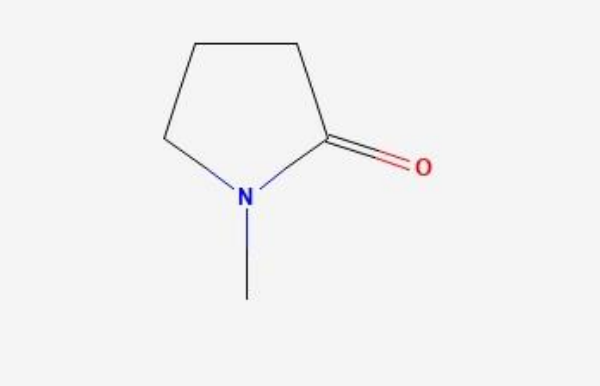
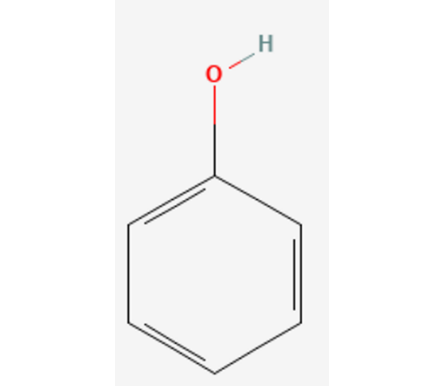
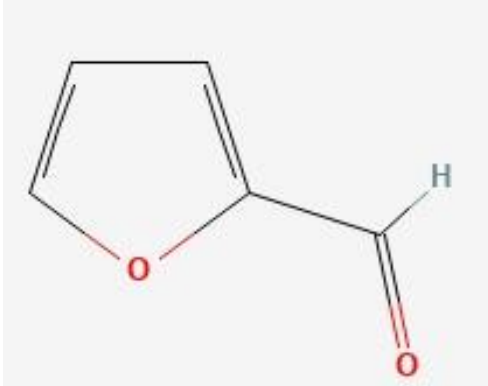
Οι κύριες φυσικοχημικές, και όχι μόνο, ιδιότητές των βασικών διαλυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.

Οι κύριες παράμετροι που επηρεάζουν την διαδικασία εκχύλισης με διαλύτη, εκτός από τη φύση του διαλύτη είναι:

- Αναλογία διαλύτη/ελαίου: Η αύξηση της αναλογίας διαλύτη/ελαίου επιτρέπει τη βαθύτερη εκχύλιση του λαδιού και την απομάκρυνση περισσότερων αρωματικών ουσιών. Η υπερβολική αύξηση της αναλογίας πρέπει να αποφεύγεται γιατί μπορεί να χαθούν επιθυμητά συστατικά.
- Θερμοκρασία εκχύλισης: Η ισχύς του διαλύτη αυξάνεται με τη θερμοκρασία, αλλά η εκλεκτικότητα ως προς τα αρωματικά μειώνεται έως ότου η τροφοδοσία και ο διαλύτης γίνουν πλήρως αναμίξιμοι.¹⁹

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.¹⁹

Πίνακας 6. Βασικές φυσικοχημικές, και όχι μόνο, ιδιότητες των διαλυτών.²²⁻²⁴

Ιδιότητες	NMP	Φαινόλη	Φουρφουράλη
Χημικός Τύπος	C_5H_9NO	C_6H_5OH	$C_5H_4O_2$
Χημική 2D δομή			
Χαρακτηριστικά	ισχυρός πολικός διαλύτης, πλήρως αναμίξιμος με το νερό σε όλες τις θερμοκρασίες, μικρό ιξώδες, υψηλό σημείο ζέσεως, χαμηλό σημείο τήξης, υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ασφάλεια σε πολλές εφαρμογές	πολύ τοξικός διαλύτης, με αποτέλεσμα να περιορίζεται η χρήση του, όταν είναι καθαρή είναι άχρωμη και σε στερεή φάση, ενώ στο εμπόριο διανέμεται ως υγρό	ιξώδες άχρωμο υγρό με ευχάριστη οσμή
Μοριακό Βάρος	99.13	94.11	96.08
Πυκνότητα στους 25 °C (g/cm ³)	1.03	1.06	1.16
Σημείο Βρασμού (°C)	202.0	181.8	161.7
Ιξώδες στους (cP)	1.65 (στους 25°C)	3.437 (στους 50°C)	1.587 (στους 25°C)

1.10.1.1.1. Σύγκριση διαλυτών εκχύλισης

Στο σύντομο χρονικό διάστημα μιας δεκαετίας, η NMP αντικατέστησε την φουρφουράλη και την φαινόλη ως βασικός διαλύτης εκχύλισης. Ο λόγος που αντικατέστησε τη φαινόλη έχει να κάνει με το ότι η φαινόλη τείνει να δίνει χαμηλότερης ποιότητας προϊόν (κυρίως όσον αφορά το Δείκτη Ιξώδους) και να απαιτεί υψηλότερες αναλογίες διαλύτη και υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ παράλληλα δημιουργεί και προβλήματα λόγω της υψηλής τοξικότητάς της. Όσον αφορά τη φουρφουράλη, ενώ δίνουν παραπλήσιες ποιότητες προϊόντος με την NMP, η τελευταία τελικά πλεονεκτεί καθώς απαιτεί ηπιότερες συνθήκες εκχύλισης και δεν επιβαρύνει τον εξοπλισμό.²⁵

Όσον αφορά άλλες παραμέτρους η σύγκριση των τριών αυτών διαλυτών παρουσιάζεται συνοπτικά στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7. Σύγκριση των τριών διαλυτών εκχύλισης ως προς διάφορες παραμέτρους.²⁰

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

Στη συγκεκριμένη διπλωματική για την εκχύλιση του δείγματος με διαλύτη έγινε χρήση της Ν-μεθυλο-πυρρολιδόνης (NMP).

1.10.1.2. Αποπαραφίνωση με διαλύτες (Solvent Dewaxing)

Το εξευγενισμένο ορυκτέλαιο της μονάδας κατεργασίας με διαλύτες (waxy raffinate), μετά την απαλλαγή του από τα ανεπιθύμητα αρωματικά και παρά την επερχόμενη βελτίωση του Δείκτη Ιξώδους του τείνει να έχει πολύ υψηλά σημεία ροής, με αποτέλεσμα να μην είναι

λειτουργικό ως λιπαντικό. Υπαίτιοι για το πρόβλημα αποτελούν οι βαριές παραφίνες που υπάρχουν στο προϊόν, οι οποίες κρυσταλλώνονται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Για να είναι αποδεκτό το έλαιο ως βασικό λιπαντικό θα πρέπει να ελαττωθεί το σημείο ροής του, δηλαδή να απομακρυνθούν από αυτό τα βαριά παραφινικά μόρια που περιέχει. Αυτό επιτυγχάνεται με τη μέθοδο της αποπαραφίνωσης.²⁶

Σε γενικές γραμμές η αποπαραφίνωση με διαλύτες πραγματοποιείται ακολουθώντας τα εξής βήματα:

- Ανάμιξη με διαλύτη και θέρμανση αυτού για την πλήρη διάλυση των παραφινών.
- Ψύξη του δείγματος στους -20°C και κρυστάλλωση των συστατικών του κηρού.
- Διήθηση σε περιστροφικό φίλτρο υπό κενό.
- Ανάκτηση διαλύτη με απόσταξη (εξάτμιση).⁹

Οι σημαντικότεροι διαλύτες που χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο είναι:

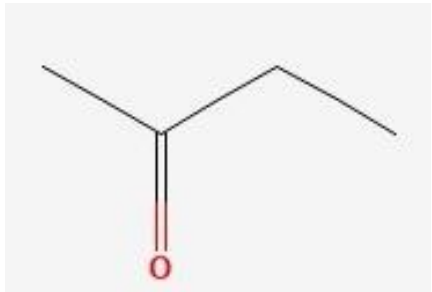
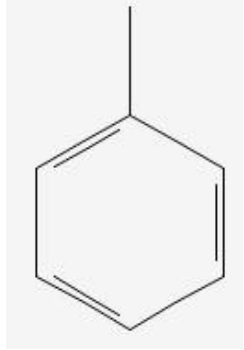

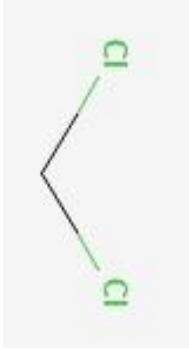

- **Κετόνες:** με την ευρέως χρησιμοποιούμενη κετόνη να είναι η μέθυλο-αιθυλοκετόνη (MEK) που συνδυάζεται κυρίως με τολουόλιο.
- **Μίγμα διχλωροαιθανίου με διχλωριούχο μεθυλένιο (Di/Me):** χρησιμοποιείται με επιτυχία, αν και υπάρχουν φόβοι οι διαρροές τους να επηρεάζουν σημαντικά στην καταστροφή του όζοντος, με αποτέλεσμα να πιθανολογείται ότι θα εκλείψει μελλοντικά η χρήση τους.
- **Προπάνιο:** αποτελεί έναν από τους πρώτους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για το σκοπό της αποπαραφίνωσης.²⁷

Η χρήση μίγματος διαλυτών προσφέρει καλύτερο έλεγχο της διαλυτότητας των ορυκτελαίων και της κρυστάλλωσης των παραφινών σε σχέση με τη χρήση ενός μόνο διαλύτη.

Οι βασικές φυσικοχημικές, και όχι μόνο, ιδιότητές των διαλυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.

Οι πιο ευρέως εφαρμοζόμενες τεχνικές είναι η κατεργασία με κετόνες της Texaco (κλασική) και η μέθοδος Dilchill της Exxon.²¹

Πίνακας 8. Βασικές φυσικοχημικές, και όχι μόνο, ιδιότητες των διαλυτών.²⁸⁻³²

Ιδιότητες	ΜΕΚ	Τολουόλιο	Di	Me	Προπάνιο
Χημικός Τύπος	C_4H_8O	C_7H_8	$C_2H_4Cl_2$	CH_2Cl_2	C_3H_8
Χημική 2D δομή					
Χαρακτηριστικά	άχρωμο πτητικό υγρό	διαυγές άχρωμο υγρό	διαυγές, άχρωμο, λιπαρό, συνθετικό, εύφλεκτο υγρό	άχρωμο υγρό	άχρωμο αέριο που διατίθεται ως υγροποιημένο αέριο υπό πίεση
Μοριακό Βάρος	72.11	92.14	98.96	84.93	44.10
Πυκνότητα στους 20 °C g/cm^3	0.805	0.8623	1.2454	1.3255	0.493
Σημείο Βρασμού (°C)	79.5	110.6	83.5	39.8	-42.1
Ιξώδες στους 25°C (cP)	0.40	0.560	0.84	0.437	$8.3 \cdot 10^{-6}$

1.10.1.2.1. Μέθοδος αποπαραφίνωσης Texaco (Κλασσική, MEK/Τολουόλιο)

Η διαδικασία αυτή χρησιμοποιεί την πρώτη κατηγορία διαλυτών, τις κετόνες και συγκεκριμένα τον ευρέως χρησιμοποιούμενο συνδυασμό της μέθυλο-αιθυλοκετόνης (MEK) και του τολουολίου.

Το καθαρό τολουόλιο αποτελεί εξαιρετικό διαλύτη των παραφινών αλλά εάν χρησιμοποιηθεί μόνος του, θα σχηματιστεί ένα στενό κρυσταλλικό πλέγμα κηρών που θα εμποδίζει τη διήθηση. Αντίθετα, η MEK δείχνει επιλεκτικότητα σε παραφινικές ενώσεις με αποτέλεσμα να βοηθάει αρκετά στην δημιουργία των κηρών. Έχει διαπιστωθεί ότι οι βέλτιστες αναλογίες διαλυτών για την αποπαραφίνωση κυμαίνονται μεταξύ 40-75% v/v περιεκτικότητα σε MEK. Με αύξηση της αναλογίας της MEK αυξάνεται η ταχύτητα της διήθησης και ελαττώνεται η διαφορά θερμοκρασίας διήθησης και σημείου ροής.²⁰

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. Η αναλογία διαλύτη προς τροφοδοσία που χρησιμοποιείται συνήθως κινείται στο εύρος του 2/1 με 4/1.²⁰

1.10.1.2.2. Μέθοδος αποπαραφίνωσης DILCHILL

Η διεργασία DILCHILL (DILution CHILLing) συνιστά μια σημαντική αναβάθμιση της κλασσικής διεργασίας αποπαραφίνωσης με διαλύτη κετόνη. Το κύριο χαρακτηριστικό της είναι ότι παράγει μεγάλους, πυκνούς, σφαιρικούς κρυστάλλους κηρών χρησιμοποιώντας έναν αποκλειστικό κρυσταλλοποιητή πολλαπλών σταδίων. Οι κρύσταλλοι αυτοί έχουν το πλεονέκτημα ότι φιλτράρονται γρηγορότερα και μειώνουν την περιεκτικότητα της απομακρυνόμενης παραφίνης σε ορυκτέλαιο. Η διεργασία αυτή μπορεί να εφαρμοστεί σε όλες τις διαβαθμίσεις ιξώδους της τροφοδοσίας.^{9,33}

Η κρυστάλλωση επιτυγχάνεται μέσω διαδοχικών ψεκασμών της τροφοδοσίας με ψυχρό διαλύτη κάτω από εξαιρετικά τυρβώδεις συνθήκες. Η μέθοδος αυτή συνδυάζεται με μονάδα διαχωρισμού των παραφινών που συγκρατούνται από τα φίλτρα σε μαλακούς και σκληρούς κηρούς, δηλαδή με την τήξη των εξωτερικών στρωμάτων των παραφινικών κρυστάλλων με τη χρήση θερμού διαλύτη και την απόξεση των εσωτερικών βαρύτερων κηρών από τα φίλτρα. Αυτό 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.^{9,33}

1.10.1.2.3. Σύγκριση διαλυτών αποπαραφίνωσης

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι διαλύτες αποτελούν οι κετόνες, με τη μέθοδο αποπαραφίνωσης της Texaco με χρήση μίγματος MEK/TOL να εφαρμόζεται στο 85% των εγκαταστάσεων αποπαραφίνωσης. Το προπάνιο αποτελεί τον αμέσως επόμενο χρησιμοποιούμενο διαλύτη. Η μέθοδος 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. Η αποπαραφίνωση με τους Di/Me περιορίζεται μόνο στην παραγωγή ορυκτελαίων χαμηλού σημείου ροής με εκλεκτική κρυστάλλωση μαλακών και σκληρών κηρών.^{20,34}

Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της χρήσης των διαλυτών αυτών φαίνονται στον Πίνακα 9.

Πίνακας 9. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της χρήσης των διαλυτών (μιγμάτων και μη) αποπαραφίνωσης.^{20,26,34}

Μέθοδος	ΜΕΚ/TOL	Προπάνιο	Di/Me
Πλεονεκτήματα	Υψηλοί ρυθμοί διήθησης	Πολύ υψηλοί ρυθμοί διήθησης ακόμα και για λάδια με υψηλό δείκτη ιξώδους	Δημιουργεί αποπαραφινωμένο προϊόν με πολύ χαμηλά σημεία ροής (Η ΜΕΚ/TOL φτάνει μέχρι τους -12°C , για χαμηλότερα σημεία ροής χρησιμοποιείται Di/Me)
	Επιτρέπονται υψηλοί ρυθμοί ψύξης	Υψηλοί ρυθμοί ψύξης	
	Λιγότερες απαιτήσεις σε ψύξη	Αυτό-ψύξη του συστήματος	
	Μικρή απώλεια σε διαλύτη	Φθηνός και άμεσα διαθέσιμος διαλύτης σε ένα διυλιστήριο	Εκλεκτική κρυστάλλωση σκληρών και μαλακών κηρών
	Εύκολη ανάκτηση διαλύτη		
	Προκύπτει λάδι με μειωμένη περιεκτικότητα σε κηρούς	Εύκολη ανάκτηση διαλύτη	
	Ποιοτικότερο αποπαραφινωμένο προϊόν		
Μειονεκτήματα	Υψηλές τάσεις ατμών	Δυσκολότερος έλεγχος της ψύξης	Περιβαλλοντική επιβάρυνση
	Σχετικά υψηλή διαλυτότητα στο νερό	Μεγάλες διαφοροποιήσεις θερμοκρασίας	

Στη συγκεκριμένη διπλωματική χρησιμοποιήθηκε μίγμα διαλυτών ΜΕΚ/TOL.

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

Εκτός από τις μεθόδους εξευγενισμού των λιπαντικών για την παραγωγή βασικών ελαίων με φυσικοχημικές μεθόδους διαχωρισμού όπου απομακρύνονται τα ανεπιθύμητα συστατικά της τροφοδοσίας, μπορούν να εφαρμοστούν μέθοδοι που περιλαμβάνουν τη χημική μετατροπή τους 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.⁹

1.10.2.1. Υδρογονοπυρόλυση λιπαντικών – Μονάδα Υδρογονοπυρόλυσης Λιπαντικών (ΜΥΠΛ)

Οι διεργασίες υδρογονοπυρόλυσης λιπαντικού είναι οι πιο έντονες διεργασίες διύλισης λιπαντικών με υδρογόνο και χρησιμοποιούνται κυρίως για τον εξευγενισμό των λιπαντικών χαμηλής ποιότητας, τη μείωση του ιξώδους, ως αντικατάσταση της εκχύλισης με διαλύτες και για τη βελτίωση της ποιότητας των βασικών ελαίων ή την αύξηση της απόδοσης βασικών ελαίων που λαμβάνονται από εκχυλίσματα με διαλύτη.²⁰

Συγκεκριμένα στη 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.⁹

Επομένως, συνοπτικά, ο σκοπός της ΜΥΠΛ είναι να επεξεργαστεί το gasoil κενού και το DAO ώστε να προσδώσει λιπαντικά με υψηλό Δείκτη Ιξώδους, χαμηλή περιεκτικότητα σε αρωματικά και να ελαχιστοποιήσει τις περιεκτικότητες σε ενώσεις θείου και αζώτου.

1.10.2.2. Καταλυτική αποπαραφίνωση

Αυτή η διαδικασία έχει κάποιες ομοιότητες με τις διεργασίες υδρογονοπυρόλυσης, με τη βασική διαφορά ότι ο καταλύτης παίρνει τη μορφή ενός πολύ πορώδους μοριακού κόσκινου. Παραφίνες ευθείας αλυσίδας ή ελαφρά διακλαδισμένες εισέρχονται στους πόρους του κόσκινου, παγιδεύονται και σπάνε σε ελαφρύτερα προϊόντα. Ωστόσο, μαζί με τις παραφίνες ευθείας αλυσίδας παγιδεύονται και αφαιρούνται συχνά και πολύπλοκα μόρια μακρών

πλευρικών αλυσίδων, με αποτέλεσμα να χάνονται ορισμένα χρήσιμα συστατικά όπως τα αλκυλικά αρωματικά.²⁷

Η καταλυτική αποπαραφίνωση είναι μια εξαιρετικά ειδική και αποτελεσματική διαδικασία για την αφαίρεση των υδρογονανθράκων ευθείας αλυσίδας. 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. Το προκύπτον βασικό λάδι, βέβαια, τείνει να έχει χαμηλότερο Δείκτη Ιξώδους από τα αποπαραφινωμένα λιπαντικά με διαλύτη, όπου η ποσότητα και η ποιότητα του προϊόντος που αφαιρείται μέσω του διαλύτη καθορίζεται από τη θερμοκρασία κατά τη διαδικασία διαχωρισμού των κηρών και όχι από το σχήμα των μορίων. Ωστόσο, επειδή κατά την καταλυτική αποπαραφίνωση αφαιρούνται τα περισσότερα μόρια μακριάς ευθείας αλυσίδας, οι γενικές ιδιότητες χαμηλής θερμοκρασίας είναι ανώτερες από τα λιπαντικά που εξάγονται με διαλύτες, με αποτέλεσμα να θεωρούνται ιδανικά για χρήση σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. 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.²⁷

1.10.2.3. Ισομερισμός παραφινών

Ο (υδρογονο-) ισομερισμός είναι μια καταλυτική διεργασία αποπαραφίνωσης κατά την οποία οι κηροί που προκύπτουν από διεργασίες εκχύλισης με διαλύτες αντί να διαχωρίζονται ή να πυρολύονται, μετατρέπονται σε βασικά λιπαντικά υψηλού δείκτη ιξώδους και χαμηλού σημείου ροής μέσω αντιδράσεων ισομερισμού των κανονικών παραφινών σε ισοπαραφίνες με μία ή περισσότερες διακλαδώσεις. Η τροφοδοσία της διεργασίας είναι καθαρά παραφινική, επομένως είναι δυνατή η χρήση καταλυτών με υψηλή εκλεκτικότητα και εξειδίκευση στη μετατροπή παραφινών. (χρησιμοποιείται κυρίως πυριτο-αλουμινοφωσφορικός ζεόλιθος παρουσία πλατίνας Pt, Pt-SAPO-11).^{9,26}

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 Δείκτη Ιξώδους.
- Μείωση του κόστους επένδυσης και λειτουργίας⁹

Σημαντικό μειονέκτημα της διεργασίας αποτελεί ότι η μονάδα ισομερισμού δεν μπορεί να διαχειριστεί τροφοδοσίες με αυξημένη περιεκτικότητα σε ενώσεις θείου και αζώτου διότι τίθεται θέμα απενεργοποίησης του καταλύτη, ενώ παράλληλα εξαλείφει την παραγωγή και διάθεση παραφινών ως προϊόν από ένα δυλιστήριο.⁹

1.10.2.4. Ήπια υδρογονοκατεργασία

Η διεργασία πραγματοποιείται σε ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (χαμηλότερες θερμοκρασίες και ίδιες ή κάπως χαμηλότερες πιέσεις από τις διεργασίες υδρογονοπυρόλυσης). Αποσκοπεί στην απομάκρυνση των εναπομεινάντων ολεφινών και των ενώσεων οξυγόνου, αζώτου και θείου μέσω εκλεκτικής καταλυτικής υδρογόνωσης. Εκτός αυτού, βελτιώνει το χρώμα, την οξειδωτική και θερμική σταθερότητα και τις μονωτικές ιδιότητες των ορυκτελαίων. Κατά τη διεργασία οι απώλειες είναι πολύ μικρές και το κύριο παραπροϊόν είναι η νάφθα που διατίθεται είτε για παραγωγή καυσίμων είτε στη βιομηχανία χημικών προϊόντων.^{9,20}

1.10.2.5. Υδρογονοπυρόλυση καυσίμων – Μονάδα Υδρογονοπυρόλυσης Καυσίμων (ΜΥΠΚ) – Unconverted Oil (UCO)

Η υδρογονοπυρόλυση είναι μια ευέλικτη καταλυτική διεργασία δύλισης που αναβαθμίζει τροφοδοσίες με την προσθήκη υδρογόνου, απομακρύνοντας ακαθαρσίες και πυρολύοντας τις ώστε να επιτευχθεί ένα επιθυμητό εύρος σημείων βρασμού για τα προϊόντα. Η υδρογονοπυρόλυση απαιτεί τη μετατροπή μιας μεγάλης κλίμακας τύπων μορίων και χαρακτηρίζεται από το γεγονός ότι τα προϊόντα είναι σημαντικά χαμηλότερου μοριακού βάρους από τις αρχικές τροφοδοσίες. Τροφοδοσία της υδρογονοπυρόλυσης μπορεί να είναι Heavy Vacuum Gas Oil, Coker Gas Oil, ατμοσφαιρικά Gas Oil κ.α. Τέλος, μπορεί να χωριστεί σε δύο κυρίως κατηγορίες ενός και δύο σταδίων.^{9,35}

Τα κύρια τμήματα μιας μονάδας υδρογονοπυρόλυσης ενός σταδίου είναι αρχικά ο φούρνος για τη θέρμανση της τροφοδοσίας, ένας αντιδραστήρας στον οποίο πραγματοποιείται υδρογονοεπεξεργασία της τροφοδοσίας, ένας αντιδραστήρας στον οποίο πραγματοποιείται η πυρόλυση της τροφοδοσίας, διαχωριστές για την απομάκρυνση του υδρογόνου και τέλος ο διαχωριστής των προϊόντων. Οι τροφοδοσίες που οδηγούνται για υδρογονοπυρόλυση συχνά περιέχουν ακαθαρσίες, όπως θειούχες και αζωτούχες ενώσεις, που δρουν ως δηλητήρια για τον καταλύτη της υδρογονοπυρόλυσης. Έτσι, είναι απαραίτητο η τροφοδοσία να διέλθει από έναν πρώτο αντιδραστήρα που θα περιέχει καταλύτη υδρογονοεπεξεργασίας για τη μείωση των βλαβερών ενώσεων. Ωστόσο, είναι δυνατό οι διεργασίες της υδρογονοεπεξεργασίας και της υδρογονοπυρόλυσης να πραγματοποιηθούν στον ίδιο αντιδραστήρα, ο οποίος θα έχει στο πάνω μέρος του στρώματα καταλύτη κατάλληλου για υδρογονοεπεξεργασία και εν συνεχεία στο κάτω μέρος καταλύτη κατάλληλο για υδρογονοπυρόλυση.^{9,35}

Οι καταλύτες υδρογονοπυρόλυσης έχουν διπλή λειτουργία. Για τις αντιδράσεις πυρόλυσης τόσο μεταλλικά όσο και όξινα σημεία πρέπει να υπάρχουν στην επιφάνεια του καταλύτη. Οι καταλύτες υδρογονοπυρόλυσης ωφελούν τόσο αντιδράσεις πυρόλυσης όσο και υδρογόνωσης. Η πυρόλυση ωφελείται από τα όξινα σημεία του καταλύτη, ενώ η υδρογόνωση από τα μεταλλικά. Το όξινο υπόστρωμα αποτελείται από άμορφα οξείδια (πχ, σίλικά-αλούμινα, κρυσταλλικός ζεόλιθος) μαζί με συνδετικό υλικό (πχ, αλούμινα), ή ένα μίγμα από κρυσταλλικό ζεόλιθο και άμορφα οξείδια. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται μπορεί να είναι ευγενή μέταλλα (παλλάδιο, πλατίνα), ή μη ευγενή (συνήθως λέγονται βασικά) σουλφίδια μετάλλων από την ομάδα VIA (μολυβδένιο, βολφράμιο) και από την ομάδα VIIA (κοβάλτιο, νικέλιο) του περιοδικού πίνακα.³⁶

Το υπόλειμμα της υδρογονοπυρόλυσης (Unconverted Oil) στη μονάδα ενός σταδίου επιστρέφει ως ανακυκλοφορία πίσω στον αντιδραστήρα για να επεξεργαστεί ξανά. Γενικά, οι συνθήκες λειτουργίας μιας μονάδας υδρογονοπυρόλυσης είναι: 300-450 °C ως θερμοκρασία στην καταλυτική κλίνη και πίεση 85-200 bar για την περίπτωση υδρογονοπυρόλυσης ενός σταδίου στο οποίο η υδρογονοεπεξεργασία και η υδρογονοπυρόλυση πραγματοποιούνται σε έναν αντιδραστήρα.^{9,35}

Η υδρογονοπυρόλυση δύο σταδίων χρησιμοποιείται ευρέως και χαρακτηρίζεται από υψηλή απόδοση. 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 (UCO). Σε αυτού του τύπου την υδρογονοπυρόλυση η υδρογονοεπεξεργασία και η μερική πυρόλυση συμβαίνουν στο πρώτο στάδιο. Η εκροή από το πρώτο στάδιο διαχωρίζεται και το υπόλειμμα που δε μετατράπηκε οδηγείται σε ένα δεύτερο αντιδραστήρα. Το υπόλειμμα του δεύτερου σταδίου γυρίζει ως ανακύκλωση πίσω στον κοινό διαχωριστή. Οι καταλύτες στο πρώτο στάδιο είναι του ίδιου τύπου όπως αυτοί που χρησιμοποιούνται στην υδρογονοπυρόλυση ενός σταδίου. Ο καταλύτης στο δεύτερο στάδιο λειτουργεί με σχεδόν απουσία αμμωνίας και ανάλογα το σχεδιασμό με απουσία ή παρουσία υδροθείου. Λόγω της απουσίας της αμμωνίας ο δεύτερος αντιδραστήρας είναι δυνατό να λειτουργεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία, της τάξης των 270-370 °C, ενώ ο πρώτος αντιδραστήρας λειτουργεί σε θερμοκρασία της τάξης των 300-450 °C. Οι μονάδες υδρογονοπυρόλυσης δύο σταδίων είναι πιο δαπανηρές σε σχέση με τις μονάδες ενός σταδίου τόσο ως προς το κόστος εγκατάστασης όσο και ως προς το λειτουργικό κόστος.^{9,35,37}

Τα προϊόντα της υδρογονοπυρόλυσης με τις αντίστοιχες συνήθεις αποδόσεις τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.

Πίνακας 10. Συνήθεις αποδόσεις προϊόντων υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων.⁹

Προϊόν	Απόδοση (κ.β.)
Αέρια	1 – 5%
Νάφθα	7 – 25%
Gasoil	30 – 65%
Υπόλειμμα (UCO)	16 – 60%

Οι αποδόσεις διαφοροποιούνται από υδρογονοπυρόλυση σε υδρογονοπυρόλυση λόγω διαφορετικών τροφοδοσιών, συνθηκών λειτουργίας καθώς και καταλυτών. Στον Πίνακα 11, επίσης, παρουσιάζονται οι τυπικές ιδιότητες του υπολείμματος της μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων.

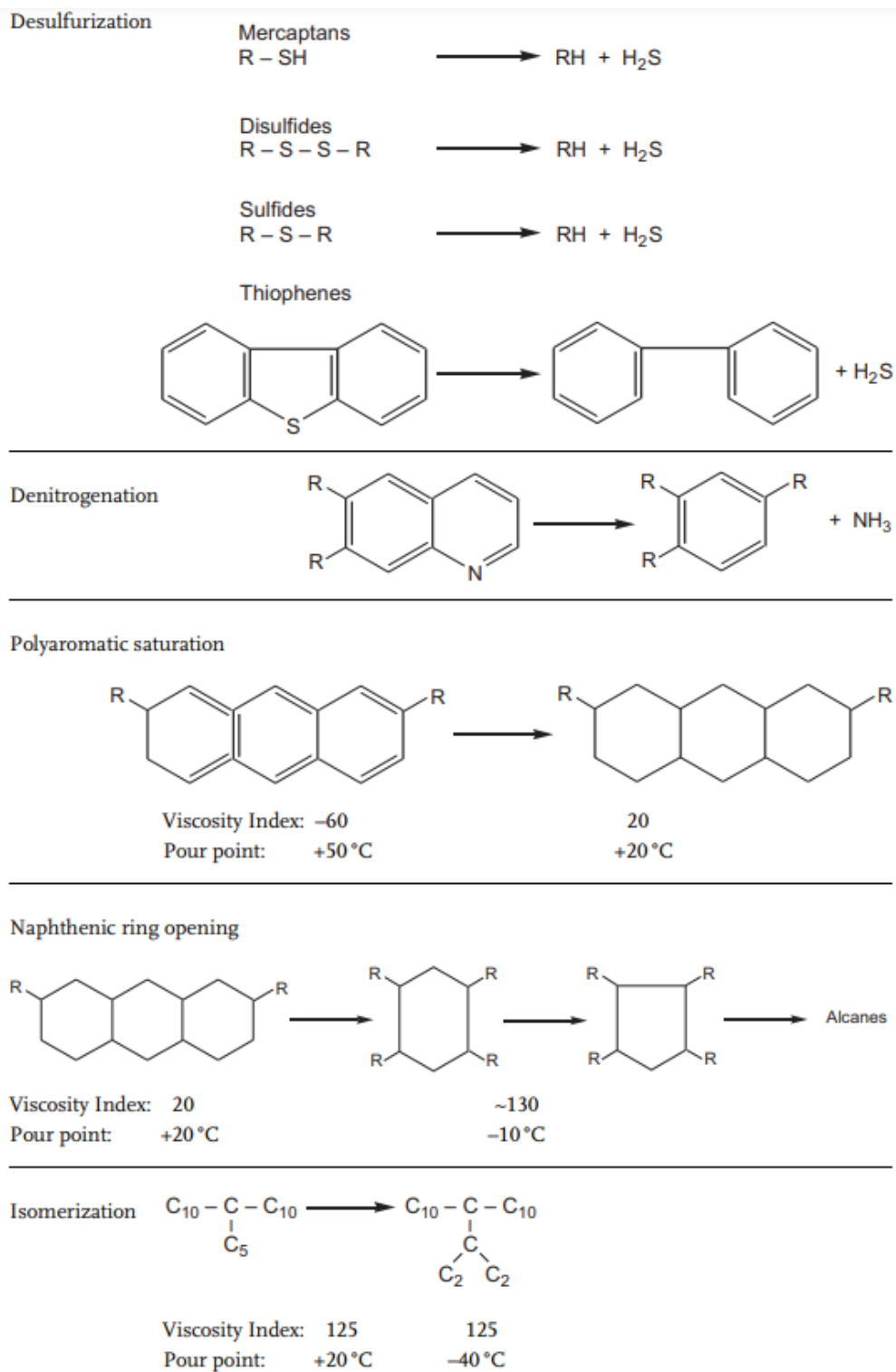
Πίνακας 11. Τυπικές ιδιότητες υπολείμματος ΜΥΠΚ (UCO).⁹

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

Αν και από τη βιβλιογραφία παρατηρείται ότι η τυπική περιεκτικότητα του UCO σε θείο δεν ξεπερνάει την τιμή των 10 ppm, στο UCO της Motor Oil που χρησιμοποιήθηκε η περιεκτικότητα αυτή μετρήθηκε στη τιμή των 827 ppm γεγονός που δυσκόλεψε εξ' αρχής στο λιπαντικό να ενταχθεί σε οποιαδήποτε ομάδα εκτός της Ομάδας I των βασικών λιπαντικών.

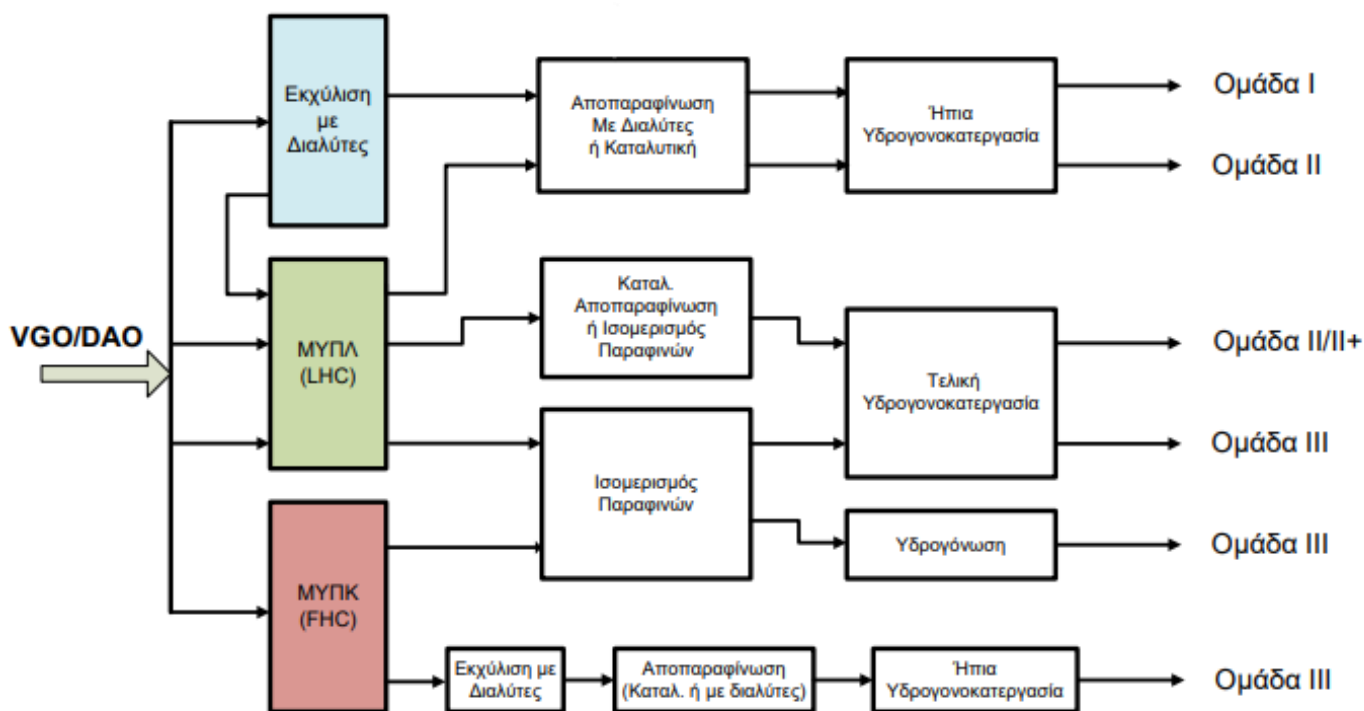
Στην Εικόνα 7 φαίνονται οι βασικοί τύποι αντιδράσεων που εμφανίζονται στις διεργασίες της υδρογονοπυρόλυσης καθώς και οι συνήθεις ιδιότητες των αντιδρώντων και των προϊόντων.



Εικόνα 7. Βασικοί τύποι χημικών αντιδράσεων που εμφανίζονται στις διεργασίες υδρογονοπυρόλυσης.²⁶

1.11. Διεργασίες παραγωγής και σύγκριση βασικών λιπαντικών Ομάδων I-III

Στο Διάγραμμα 1 παρουσιάζεται ένα γενικευμένο διάγραμμα των διεργασιών που ακολουθούνται για την παραγωγή των βασικών λιπαντικών των Ομάδων I-III.



Διάγραμμα 1. Συνολικό διάγραμμα διεργασιών για την παραγωγή βασικών λιπαντικών Ομάδων I-III.⁹

1.11.1. Βασικά λιπαντικά Ομάδας I

Τα κύρια πλεονεκτήματα τους 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. Αποτελούν την ευρέως παραγόμενη ομάδα λιπαντικών από ορυκτέλαια καλύπτοντας το 58% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής βασικών λιπαντικών.⁹

1.11.2. 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 I είναι η αντικατάσταση της μονάδας εκχύλισης από μία Μονάδα Υδρογονοπυρόλυσης Λιπαντικών – ΜΥΠΛ κυρίως στα διυλιστήρια που προορίζονται για παραγωγή βενζινών.

Τα τελευταία χρόνια λόγω της αυξανόμενης ζήτησης σε βασικά λιπαντικά Ομάδας II (αλλά και III) αντί να σχεδιάζονται εξ αρχής αντίστοιχες μονάδες παραγωγής, 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.⁹

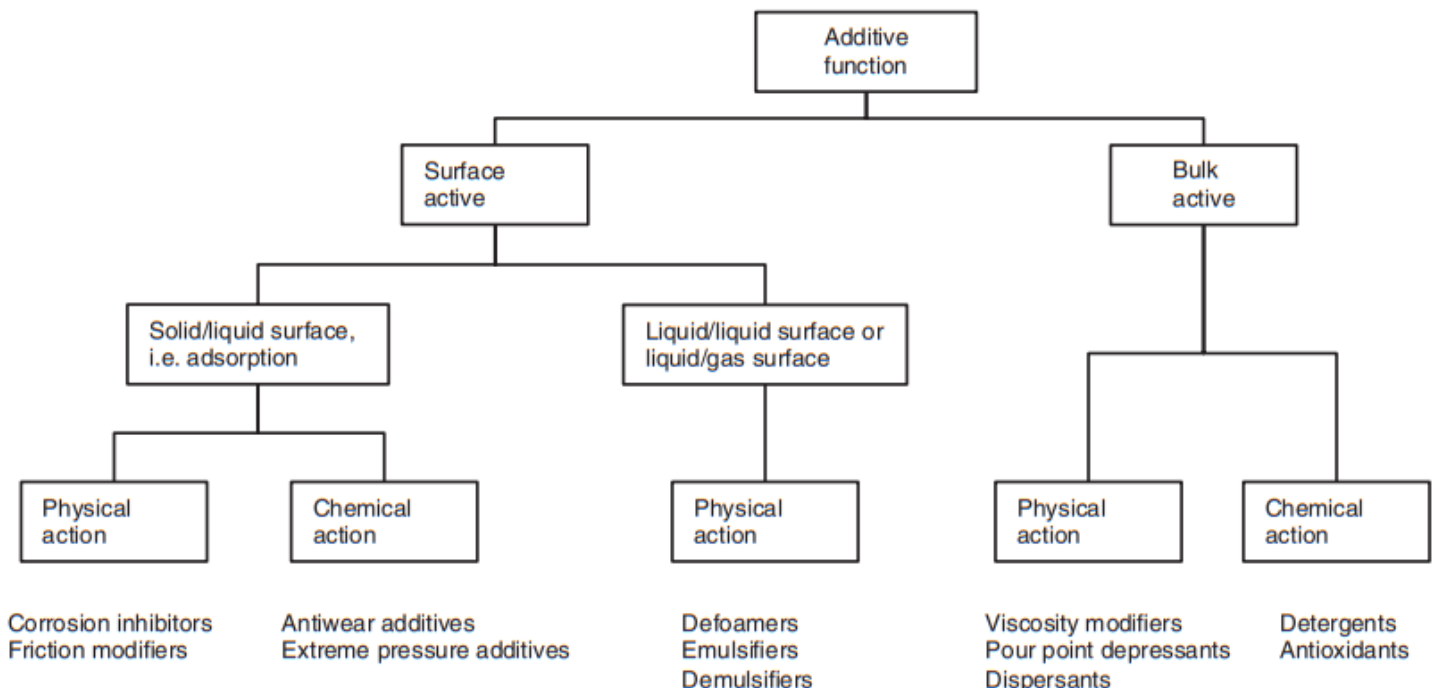
1.11.3. Βασικά λιπαντικά Ομάδας III/III+

Το μεγάλο πλεονέκτημα των βασικών λιπαντικών της Ομάδας III/III+ σε σχέση με τις προηγούμενες ομάδες είναι ότι για παρόμοια βαθμίδα ιξώδους επιδεικνύουν αφενός μεγαλύτερο Δείκτη Ιξώδους, και αφετέρου αισθητά χαμηλότερη πτητικότητα. Η τεχνολογία παραγωγής είναι παρόμοια με αυτή της Ομάδας II και βασίζεται στην υδρογονοπυρόλυση. Στόχος είναι η παραγωγή βασικών λιπαντικών με δείκτη ιξώδους μεγαλύτερο από 120, τα οποία να αποτελούνται επί το πλείστον από ισοπαραφίνες και μονο-κυκλοπαραφίνες με μακρές υδρογονανθρακικές αλυσίδες.⁹

1.12. Πρόσθετα λιπαντικών

Τα βασικά λιπαντικά διαθέτουν όλες τις ιδιότητες που απαιτούνται για το σχηματισμό φιλμ, με αποτέλεσμα να μπορούν από μόνα τους να καλύψουν λίγο πολύ όλες τις πτυχές που απαιτούνται από ένα λιπαντικό. Παρόλα αυτά, για την ενίσχυση πολλών χαρακτηριστικών τους και τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους προστίθενται σε αυτά πρόσθετα. Συγκεκριμένα η ανάμιξη με τα πρόσθετα βελτιώνει το Δείκτη Ιξώδους και το σημείο ροής του λιπαντικού, ανεβάζει τη διάρκεια ζωής του και ενισχύει τις ιδιότητες τριβής και φθοράς υπό οριακή και μικτή λίπανση. Με τον τρόπο αυτό, τα σύγχρονα λιπαντικά επιτρέπουν εφαρμογές με αυξημένες θερμοκρασίες και φορτία.¹⁹

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζονται τα πρόσθετα σε κατηγορίες με βάση το αν δρουν στην επιφάνεια του λιπαντικού ή σε ολόκληρό τον όγκο του, και αν αντιδρούν με το λιπαντικό φυσικά ή χημικά.



Σχήμα 3. Κατηγοριοποίηση των προσθέτων ανάλογα με τον τρόπο δράσης τους στα λιπαντικά.¹⁹

Λαμβάνοντας υπόψη, λοιπόν, το παραπάνω σχήμα, περιγράφονται παρακάτω τα βασικά πρόσθετα και οι λειτουργίες τους.

1.12.1. Αντιδιαβρωτικά πρόσθετα (Corrosion Inhibitors)

Η διάβρωση είναι μια διαδικασία αποσύνθεσης μεταξύ μιας μεταλλικής επιφάνειας και των ουσιών και συνθηκών που την περιτριγυρίζουν. Η περιβάλλουσα φύση (δηλαδή το φιλμ οξειδίου, η παρουσία οξέων, νερού, οξυγόνου και θερμοκρασίας) και το ίδιο το μέταλλο (δηλαδή η σύνθεση, η δομή και η τραχύτητα της επιφάνειας) επηρεάζουν τη διαδικασία διάβρωσης. Όλα τα μέταλλα μπορούν να διαβρωθούν, εκτός από τα ευγενέστερα, όπως ο χρυσός.¹⁹

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. Η ευρέως χρησιμοποιούμενη κατηγορία είναι η δεύτερη. Τα αντιδιαβρωτικά πρόσθετα επιλέγονται με βάση την υψηλή επιφανειακή τους συγγένεια με το επιλεγμένο μέταλλο.^{9,19}

1.12.2. Ρυθμιστές τριβής (Friction Modifiers)

Οι ρυθμιστές τριβής (FM) προστίθενται στο λιπαντικό για να ρυθμίσουν την τριβή κατά την επαφή των τριβόμενων μερών υπό συνθήκες μικτής λίπανσης. Η προσθήκη 1% ποσότητας είναι αρκετή για να μεταβάλλει σημαντικά την τριβή. Είναι ενεργοί σε μικτές συνθήκες λίπανσης μέτριων θερμοκρασιών και φορτίων, αλλά μειώνεται η δραστηριότητά τους σε υψηλότερες θερμοκρασίες και φορτία. Σε κάποιο βαθμό αυτή μείωση της δραστηριότητας μπορεί να αντισταθμιστεί με την προσθήκη περισσότερων FM στο λιπαντικό. Βρίσκουν χρήση σε πολλές εφαρμογές, όπως σε λάδια κινητήρα και κιβωτίου ταχυτήτων για τη μείωση της τριβής και σε υγρά αυτόματου κιβωτίου ταχυτήτων (ATF) για τον έλεγχο της τριβής.¹⁹

1.12.3. Πρόσθετα πρόληψης φθοράς (Antiwear Additives)

Τα πρόσθετα κατά της φθοράς χρησιμοποιούνται για να παρατείνουν τη διάρκεια ζωής της τριβολογικής επαφής τροποποιώντας τη μεταλλική επιφάνεια, με αποτέλεσμα να μειώνεται η φθορά στο καθεστώς της μικτής λίπανσης. Δραστηριοποιούνται σε μικτές συνθήκες λίπανσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες και φορτία από τα FM. Συνήθως προστίθενται σε ποσοστό 1-3%. Βρίσκουν χρήση κυρίως σε λάδια κινητήρων, υδραυλικά υγρά και υγρά αυτόματων κιβωτίων ταχυτήτων.¹⁹

1.12.4. Πρόσθετα υψηλών πιέσεων (Extreme Pressure Additives)

Τα πρόσθετα υψηλών πιέσεων τροποποιούν τη μεταλλική επιφάνεια προκειμένου να αποφευχθούν γδαρσίματα και να ελεγχθεί η φθορά υπό συνθήκες οριακής λίπανσης. Σχηματίζουν προστατευτικές επιφανειακές μεμβράνες χαμηλής διατμητικής αντοχής που μειώνουν την τριβή και τη φθορά. 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. Ωστόσο, πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να προκαλέσουν υπερβολική διάβρωση και φθορά. Τα πρόσθετα αυτά χρειάζονται σε αργά κινούμενα, βαριά φορτισμένα γρανάζια (δηλαδή λάδια κιβωτίων ταχυτήτων) και υγρά μεταλλουργίας.¹⁹

1.12.5. Αντιαφριστικά Πρόσθετα (Defoamers)

Τα αντιαφριστικά έχουν χαμηλή διαλυτότητα στα λιπαντικά και είναι πολύ επιφανειοδραστικά. Προστίθενται σχεδόν σε όλα τα λιπαντικά καθώς βοηθάνε στον έλεγχο του αφρού και της εισαγωγής αέρα με αποτέλεσμα να αποφεύγεται ο σχηματισμός και η ανάπτυξη αφρού καθώς και η σπηλαιώση.¹⁹

1.12.6. Γαλακτωματοποιητές (Emulsifiers) – Απογαλακτωματοποιητές (Demulsifiers)

Τα γαλακτώματα είναι επιθυμητά και χρησιμοποιούνται συνήθως σε μεταλλουργικές εφαρμογές όπου το νερό βοηθάει στην ψύξη. Δεδομένου ότι η θερμοχωρητικότητα του νερού είναι σημαντικά υψηλότερη από τη θερμοχωρητικότητα του λαδιού, το νερό αφαιρεί τη θερμότητα από την επαφή πιο γρήγορα από το λάδι. Σε άλλες εφαρμογές τα γαλακτώματα δεν είναι επιθυμητά, αλλά μπορεί να σχηματιστούν ακούσια στο λιπαντικό όταν το νερό παρασύρεται σε αυτό. Τόσο οι γαλακτωματοποιητές όσο και οι απογαλακτωματοποιητές χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της ποσότητας νερού που μεταφέρεται από το λάδι.¹⁹

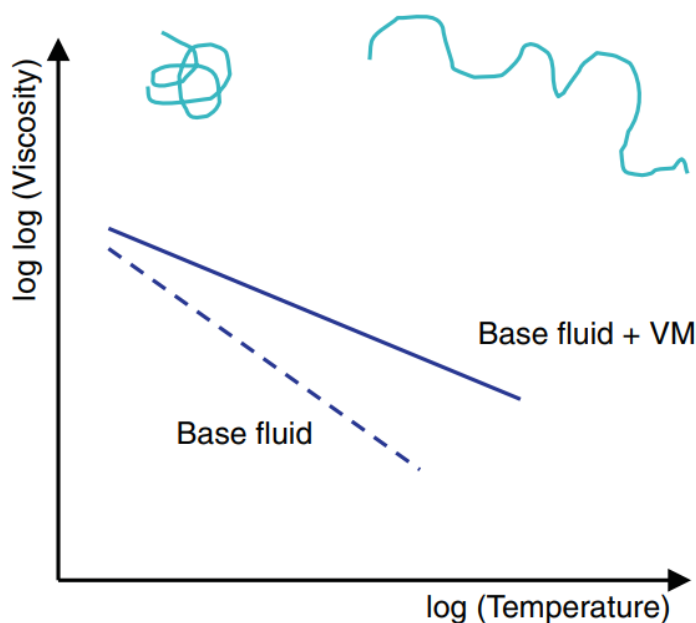
Οι *γαλακτωματοποιητές* χρησιμοποιούνται όταν το νερό που έχει παρασυρθεί δεν μπορεί να διαχωριστεί από το λιπαντικό μέσα στο σύστημα. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε υψηλούς ρυθμούς κυκλοφορίας του λαδιού. Προστίθενται συνήθως σε υγρά αυτόματου κιβωτίου ταχυτήτων, λάδια κινητήρα και προϊόντα μεταλλουργίας (π.χ. υγρά έλασης). Οι γαλακτωματοποιητές μειώνουν την επιφανειακή τάση του νερού, διευκολύνοντας το σχηματισμό γαλακτώματος διαιρώντας τον όγκο του νερού σε μικρότερα σταγονίδια¹⁹

Οι *απογαλακτωματοποιητές* δρουν αντίθετα από τους γαλακτωματοποιητές και βελτιώνουν το διαχωρισμό του νερού. Αυξάνουν την επιφανειακή τάση του νερού, η οποία θα αυξήσει το μέγεθος των σταγονιδίων νερού μέχρι να βυθιστούν. Η απομάκρυνση του νερού μπορεί να είναι σημαντική για τη μείωση της υδρόλυσης ή της οξειδωσης του λιπαντικού. Χρησιμοποιούνται όταν απαιτείται γρήγορος διαχωρισμός του νερού. Αυτό ισχύει για τα υδραυλικά λάδια, τα υγρά αυτόματων κιβωτίων ταχυτήτων και τα βιομηχανικά λιπαντικά κιβωτίων ταχυτήτων.¹⁹

1.12.7. Βελτιωτικά του Δείκτη Ιξώδους (Viscosity Modifiers)

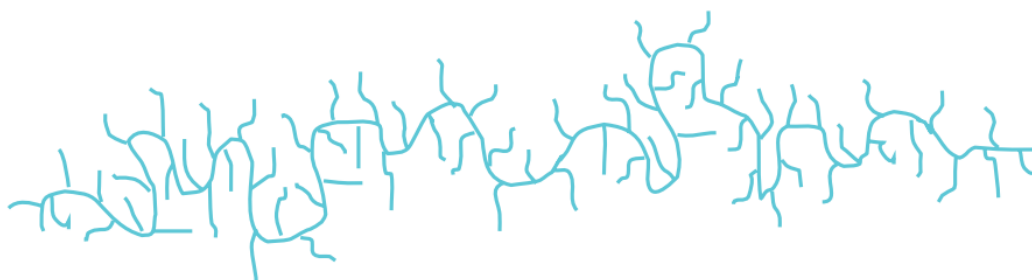
Τα βελτιωτικά του δείκτη ιξώδους (VM) είναι πρόσθετα που δρουν σε όλο τον όγκο του βασικού λιπαντικού και μεταβάλλουν το ιξώδες του μέσω στερεοχημικής δράσης. Προστίθενται σε λιπαντικά που αποδίδουν σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών (πολύτυπα λιπαντικά). Το ιδανικό VM θα πρέπει να μειώνει την κατανάλωση του καυσίμου, να προστίθεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, να μην αλληλεπιδρά με άλλες χημικές ουσίες (συμπεριλαμβανομένων και των βασικών λιπαντικών και των πρόσθετων) και να είναι σταθερό στη διάτμηση.

Τα VM αυξάνουν το ιξώδες του λιπαντικού σε όλες τις θερμοκρασίες (βλ. Διάγραμμα 2). Ωστόσο, η αύξηση του ιξώδους είναι πιο σημαντική σε υψηλότερες θερμοκρασίες όπου οι αλυσίδες πολυμερούς εκτείνονται λόγω της προστιθέμενης θερμικής ενέργειας. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες τα βελτιωτικά του Δ.Ι. καταλαμβάνουν μικρότερο όγκο. Συνεπώς, η διαλυτότητα της πολυμερικής αλυσίδας αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και έτσι τα VM συνδέονται περισσότερο με τα μόρια του βασικού λιπαντικού αυξάνοντας το Δείκτη Ιξώδους του.



Διάγραμμα 2. Επιρροή των βελτιωτικών του δείκτη ιξώδους στο ιξώδες των λιπαντικών συναρτήσει της θερμοκρασίας.¹⁹

Τα VM είναι πολυμερή με μέσο μοριακό βάρος 10.000–150.000 g/mole αποτελώντας τα μεγαλύτερα μόρια του λιπαντικού. Η χημική δομή μπορεί να περιγραφεί ως αλυσίδα πολυμερούς με μικρές υδρογονανθρακικές αλυσίδες (ή πλευρικές αλυσίδες) (βλ. Εικόνα 8). Κατασκευάζονται είτε από πολυμερή με βάση τις ολεφίνες (π.χ. πολυισοβουτυλένιο (PIB), συμπολυμερή ολεφινών (OCPs)) είτε από πολυμερή με βάση εστέρες (π.χ. μεθακρυλικό πολυαλκυλεστέρα (PMA)). Η επιλογή των VM εξαρτάται από την εφαρμογή, τα χαρακτηριστικά του βασικού λιπαντικού, την τιμή ιξώδους που απαιτείται, την απαίτηση σταθερότητας στη διάτμηση, τις απαιτήσεις ιξώδους στις χαμηλές θερμοκρασίες, την ικανότητα διασποράς στο λιπαντικό και το κόστος.



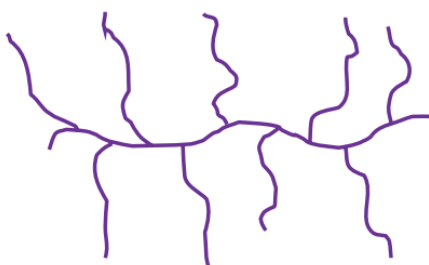
Εικόνα 8. Τυπική χημική δομή βελτιωτικών δείκτη ιξώδους. Κάθε γραμμή αντιπροσωπεύει μια αλυσίδα υδρογονανθράκων.¹⁹

1.12.8. Ταπεινωτές σημείου ροής (Pour Point Depressants)

Οι ταπεινωτές σημείου ροής (PPDs) εισήχθησαν αρχικά για την τροποποίηση και τον έλεγχο των φαινομένων κρυστάλλωσης των κηρών στα παραφινικά ορυκτέλαια. Σήμερα, τα PPD χρησιμοποιούνται επίσης για τη μείωση των σημείων ροής και σε άλλα βασικά λιπαντικά. Ωστόσο, διαφορετικά βασικά λιπαντικά απαιτούν διαφορετικά PPD για τη βελτίωση των ιδιοτήτων ψυχρής ροής τους. Ένα καλό πρόσθετο μπορεί να μειώσει το σημείο ροής έως και 40°C. Υπάρχει σχεδόν πάντα μια βέλτιστη συγκέντρωση όπου πάνω και κάτω από αυτή το PPD γίνεται λιγότερο αποτελεσματικό.

Το ιξώδες του λιπαντικού (όταν αυτό βρίσκεται στην υγρή φάση) αυξάνεται κατά την ψύξη του λιπαντικού. Σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία το λιπαντικό γίνεται μουντό ή θολό (στο σημείο θόλωσης). Αυτό συμβαίνει όταν αρχίζει η κρυστάλλωση του υγρού, με αποτέλεσμα την ταχεία αύξηση του ιξώδους. Τα PPD εφαρμόζονται ώστε να καθυστερήσουν αυτή την αύξηση του ιξώδους. Χρησιμοποιούνται σε λιπαντικά κινητήρα, υγρά αυτόματων κιβωτίων ταχυτήτων, λιπαντικά κιβωτίων ταχυτήτων αυτοκινήτων και βιομηχανικά υδραυλικά υγρά.

Τα PPD έχουν δομή πολυμερούς που μοιάζει με χτένα με ευρεία κατανομή μοριακού βάρους (βλ. Εικόνα 9). Συνήθως κατασκευάζονται από ακρυλικά ή μεθακρυλικά πολυμερή, ακριβώς όπως τα VM. Ωστόσο, ενώ η βασική αλυσίδα του πολυμερούς των PPD είναι μικρότερη, οι πλευρικές αλυσίδες είναι μακρύτερες. Επομένως, ενώ οι χημικές τους ιδιότητες είναι παρόμοιες, η κατανομή τους στο χώρο διαφέρει.



Εικόνα 9. Τυπική χημική δομή ταπεινωτών σημείου ροής. Κάθε γραμμή αντιπροσωπεύει μια αλυσίδα υδρογονανθράκων.¹⁹

1.12.9. Διασκορπιστικά Πρόσθετα (Dispersants)

Τα διασκορπιστικά παρατείνουν τη διάρκεια ζωής του λιπαντικού διασκορπίζοντας, όπως λέει και η ονομασία, τη λάσπη, βοηθώντας στη αιώρηση της αιθάλης, μειώνοντας το σχηματισμό εναποθέσεων και διατηρώντας τα μέρη καθαρά. Προστίθενται σε λιπαντικά, τα οποία χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές. Για παράδειγμα, διατηρούν την καθαριότητα και σε κάποιο βαθμό δρουν ως αντιοξειδωτικά στα υγρά αυτόματων κιβωτίων ταχυτήτων. Ενωσιώνουν τη βρωμιά, διαλυτοποιούν τα πρόσθετα κατά της φθοράς και αποτρέπουν τη διάβρωση στα λιπαντικά κιβωτίων ταχυτήτων. Στα λιπαντικά κινητήρων, διατηρούν τα υπολείμματα από τη διαδικασία καύσης διασκορπισμένα στο λιπαντικό, μειώνοντας έτσι την αύξηση του ιξώδους και βελτιώνοντας τη δυνατότητα φιλτραρίσματος. Έτσι, τα διασκορπιστικά χρησιμοποιούνται σε διαφορετικές εφαρμογές για λόγους καθαριότητας καθώς και για την πρόληψη της συσσωμάτωσης ρύπων και λάσπης.¹⁹

1.12.10. Καθαριστικά πρόσθετα (Detergents)

Τα καθαριστικά πρόσθετα έχουν παρόμοια δράση με τα διασκορπιστικά με τη διαφορά ότι επιπλέον εξουδετερώνουν τα όξινα χαρακτηριστικά των προϊόντων οξείδωσης και καύσης. Η χρήση τους αυξάνεται σε εφαρμογές όπου αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες. Χρησιμοποιούνται σε λιπαντικά κινητήρα όπου παρατείνουν τη διάρκεια ζωής του λιπαντικού διατηρώντας τα εσωτερικά μέρη του κινητήρα καθαρά. Εξουδετερώνουν τα οξέα που σχηματίζονται κατά την καύση και μειώνουν τις εναποθέσεις εμποδίζοντας, έτσι, το κόλλημα των δακτυλίων του εμβόλου.¹⁹

1.12.11. Αντιοξειδωτικά πρόσθετα (Antioxidants)

Τα αντιοξειδωτικά προστίθενται στο λιπαντικό προκειμένου να επιβραδυνθεί ο ρυθμός οξείδωσης. Ένας καλός συνδυασμός αντιοξειδωτικών μπορεί να παρατείνει αποτελεσματικά τη ζωή του λιπαντικού. Ωστόσο, είναι σημαντικό για τη μακροζωία του να μειωθεί η επαφή με τον αέρα και η θερμοκρασία και να ελαχιστοποιηθεί στο λιπαντικό η ποσότητα των μεταλλικών ιόντων προοξειδωτικής φθοράς.¹⁹

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία έγινε χρήση πρόσθετου βελτιώσης του Δείκτη I-ξώδους (VII) καθώς και πρόσθετο μείωσης του σημείου ροής του δείγματος.

2. Πειραματικό Μέρος

2.1 Απόσταξη υπό κενό

Η πρώτη διεργασία που πραγματοποιήθηκε στο δείγμα είναι η απόσταξη υπό κενό. Στόχος της κλασμάτωσης της αρχικής τροφοδοσίας UCO είναι να ρυθμιστεί η περιοχή σημείου ζέσεως της τροφοδοσίας (και κατ' επέκταση του ιζώδους και του σημείου ροής) διαχωρίζοντας και συλλέγοντας 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 γενικά αποτελεί φυσική μέθοδο διαχωρισμού των συστατικών ενός αρχικού μίγματος με βάση το διαφορετικό σημείο βρασμού αυτών. Βασίζεται στη θέρμανση του αρχικού υγρού δείγματος με σκοπό το βρασμό αυτού και την παραγωγή ατμού. Ο ατμός στη συνέχεια αφαιρείται από το αρχικό δείγμα και συλλέγεται μέσω ψύξης και επερχόμενης συμπύκνωσης. Καθώς το σημείο ζέσεως των υδρογονανθράκων διαφέρει με το μέγεθος και τη δομή του μορίου, σε διαφορετικά εύρη θερμοκρασίας ατμοποιούνται διαφορετικά συστατικά της τροφοδοσίας. Έτσι καθώς το δείγμα θερμαίνεται πρώτα βράζουν και απομακρύνονται τα μικρότερα μόρια, με την άνοδο της θερμοκρασίας απομακρύνονται τα ενδιάμεσα μόρια και τέλος παραμένουν τα βαρύτερα.

Κατά τη διάρκεια των αποστάξεων παρατηρήθηκε ότι το δείγμα UCO έχει αρχικό σημείο βρασμού τους 405°C και τελικό τους 550°C σε ατμοσφαιρική πίεση.

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 0,5 - 3 kPa, το οποίο ήταν αρκετά ικανοποιητικό.

ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ

- Υπόλειμμα μονάδας υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων (UCO) διυλιστηρίου της Motor Oil

ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

- Θερμομανδύας
- Αντλία κενού
- Ψυγείο
- Ψυκτήρας

- 2 πλυντρίδες
- Δοχείο συλλογής αποσταγμάτων τεσσάρων εξόδων
- Εργαστηριακό θερμομέτρο υδραργύρου με εσφυρισμένο άκρο
- Μανόμετρο
- Κυκλοφορητής νερού
- Σφαιρική φιάλη χωρητικότητας 1L
- 3 σφαιρικές φιάλες χωρητικότητας 100mL
- 1 κωνική φιάλη χωρητικότητας 100mL
- Τετραπλός σύνδεσμος
- Αντάπτορες (επιθέματα) για την μετατροπή της διαμέτρου των εσφυρισμάτων
- Αναλυτικός ζυγός
- Λάστιχα
- Πλαστικά clips
- Βάσεις στήριξης
- Μεταλλικές λαβίδες στήριξης
- Αλουμινόχαρτο
- Πλαστικά μπουκαλάκια δειγματοληψίας
- Πιστολάκι

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Η πειραματική διαδικασία χωρίζεται σε τέσσερις φάσεις. Στη φάση της προετοιμασίας που περιλαμβάνει τη ζύγιση των φιαλών και την προθέρμανση του δείγματος, στη φάση της συναρμολόγησης της διάταξης, στη φάση της απόσταξης καθώς και στην τελική φάση όπου ζυγίζονται και συλλέγονται τα αποστάγματα.

1. Προετοιμασία

- Ζυγίζεται και καταγράφεται η μάζα της σφαιρικής φιάλης στην οποία εισάγεται το δείγμα καθώς και των τεσσάρων φιαλών όπου πραγματοποιείται η συλλογή των αποσταγμάτων.
- Θερμαίνεται το UCO στο φούρνο (ρυθμισμένος στους 90°C) για την τήξη του, ζυγίζονται περίπου 250g αυτού και εισάγεται το δείγμα στη σφαιρική φιάλη του 1L.

2. Συναρμολόγηση της διάταξης

- Τοποθετείται η φιάλη στο θερμομανδύα.
- Εφαρμόζεται ο τετραπλός σύνδεσμος στην επάνω υποδοχή της φιάλης και στηρίζεται με μεταλλική λαβίδα σε μεταλλική βάση στήριξης.
- Τοποθετείται το μανόμετρο στην πρώτη κατακόρυφη υποδοχή του τετραπλού συνδέσμου για την εξακρίβωση της παρουσίας κενού στο σύστημα ελέγχοντας την πίεση στο εσωτερικό της διάταξης.
- Τοποθετείται το θερμομέτρο στη δεύτερη κατακόρυφη υποδοχή του συνδέσμου για τη μέτρηση της θερμοκρασίας των παραγόμενων ατμών.
- Εφαρμόζεται ο ψυκτήρας (συμπυκνωτής ατμών) στην οριζόντια άκρη του συνδέσμου στηριζόμενος με μεταλλική λαβίδα σε δεύτερη βάση στήριξης.

- Τοποθετείται στο άκρο του οριζόντιου ψυκτήρα το δοχείο συλλογής αποσταγμάτων με τις 4 εξόδους στις οποίες συνδέονται οι προζυγισμένες και αριθμημένες σφαιρικές φιάλες.
- Ρυθμίζεται ο κυκλοφορητής νερού στους 50°C και συνδέεται 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 αντιρροή.
- Εφαρμόζεται άλλο λάστιχο στην αντίστοιχη υποδοχή του συλλέκτη αποσταγμάτων για την εφαρμογή του κενού. Το λάστιχο καταλήγει σε δύο κατά σειρά συνδεδεμένες πλυντρίδες εμβαπτισμένες σε λουτρό θερμοκρασίας περίπου -15 με -25°C. Οι πλυντρίδες συνδέονται με την αντλία κενού.
- Τοποθετούνται γύρω από τη διάταξη φύλλα αλουμινοχαρτού για μείωση των απωλειών θερμότητας από το σύστημα.
- Τέλος, πραγματοποιείται έλεγχος για τη σταθερότητα όλων των συνδέσεων και τίθεται σε λειτουργία η αντλία κενού. Έτσι, φεύγει ο αέρας από το εσωτερικό του συστήματος με αποτέλεσμα την ελάττωση της πίεσης. (Η ένδειξη του μανομέτρου έδειξε ότι το κενό που τελικά επετεύχθη ήταν 0,5 - 3 kPa).

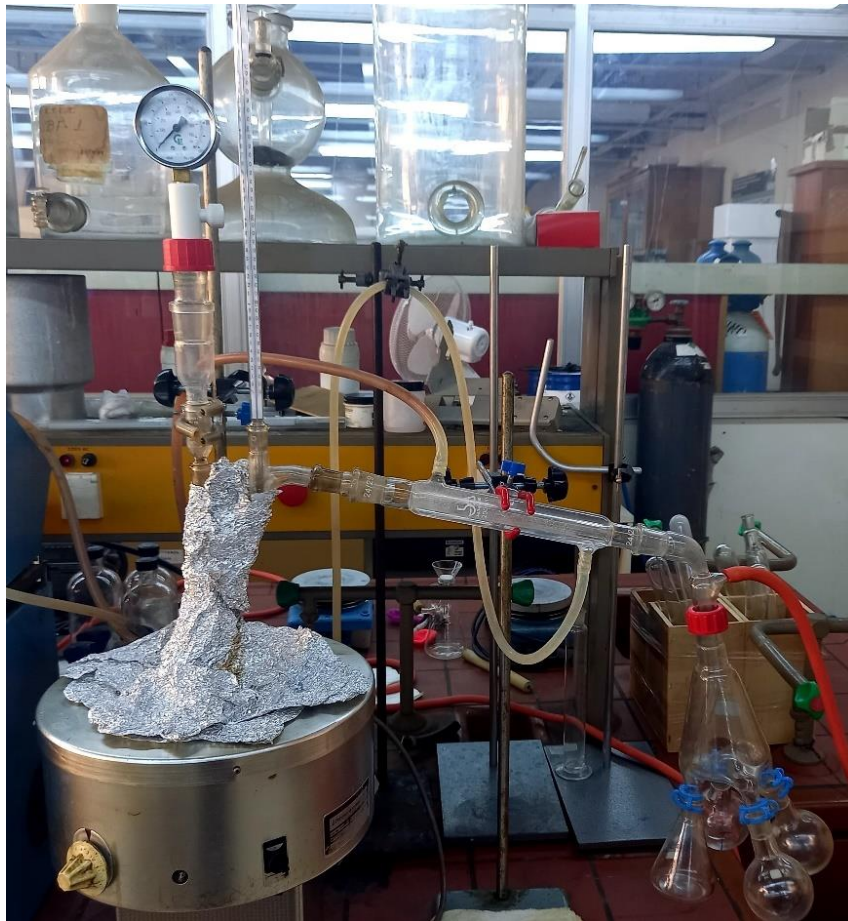
3. Απόσταξη

- Υπολογίζονται μέσω βιβλιογραφικών πινάκων τα σημεία ζέσεως των κλασμάτων του μίγματος στην ελαττωμένη πίεση που τελικά εφαρμόστηκε.
- Ανοίγουν ο θερμαντήρας και ο κυκλοφορητής νερού με σκοπό τη θέρμανση του δείγματος και την υγροποίηση των ατμών στον οριζόντιο ψυκτήρα αντίστοιχα.
- Παρακολουθείται η θερμοκρασία του θερμομέτρου, δηλαδή η θερμοκρασία των ατμών από την έναρξη της θέρμανσης του δείγματος. Όταν γίνει ανάγνωση της θερμοκρασίας των ατμών στην τιμή που αντιστοιχεί στο σημείο ζέσεως στην ελαττωμένη πίεση (π.χ. αυτή των 450°C σε 1atm) περιστρέφεται ο συλλέκτης των αποσταγμάτων με τέτοιο τρόπο ώστε η εσωτερική απόληξή του να καταλήγει στην επόμενη (άδεια) σφαιρική φιάλη. Με τον τρόπο αυτό ενώ έχει ήδη συλλεχθεί το πρώτο κλάσμα (σ.ζ. 400 – 450° C σε 1atm), ξεκινά η συλλογή του επόμενου (σ.ζ. 450 – 500°C σε 1atm) σε διαφορετική φιάλη χωρίς να διαταραχθεί το κενό που επικρατεί στο εσωτερικό του συστήματος.
- Διακόπτεται η θέρμανση και αφαιρείται το αλουμινοχαρτο αφού συλλεχθεί μια ικανοποιητική ποσότητα του τρίτου αποστάγματος (σε θερμοκρασία άνω των 500 °C δηλαδή) ώστε να μπορεί να αναλυθεί περαιτέρω.
- Αναμονή ως ότου το σύστημα να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου. Διακόπτεται η εφαρμογή ελαττωμένης πίεσης αφαιρώντας το λάστιχο από τον συλλέκτη των αποσταγμάτων και απενεργοποιείται η αντλία κενού.

4. Τελική φάση ζύγισης και συλλογής

- Ζυγίζονται οι σφαιρικές φιάλες στις οποίες γίνεται η συλλογή των αποσταγμάτων. Αφαιρείται το απόβαρο και υπολογίζεται η απόδοση της απόσταξης για κάθε κλάσμα.
- Συλλέγονται τα κλάσματα σε αριθμημένα και προζυγισμένα πλαστικά μπουκαλάκια δειγματοληψίας.

Στις παρακάτω εικόνες (Εκόνα 10 και 11) φαίνεται η διάταξη όπως αυτή συναρμολογήθηκε στο Εργαστήριο καθώς και οι σφαιρικές φιάλες κατά τη διαδικασία της απόσταξης.



Εικόνα 10. Διάταξη απόσταξης υπό κενό



Εικόνα 11. Απόσταγματα. (στη μπροστά κωνική φιάλη έχει συλλεχθεί το πρώτο απόσταγμα με σ.ζ. 400 – 450° C σε 1 atm, στη δεξιά το απόσταγμα με σ.ζ. 450 – 500° C και το πίσω σ.ζ. < 500° C)

2.2 Εκχύλιση με διαλύτη NMP

Μετά την αφαίρεση του ακατάλληλου ελαφριού κλάσματος και τη διάκριση του υπόλοιπου μίγματος σε ένα ελαφρύτερο (σ.ζ. 400 – 450 °C) και ένα βαρύτερο (σ.ζ. 450 – 500 °C) κλάσμα, ακολουθεί η εκχύλιση καθενός από αυτά με 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 και όχι τις διαφορετικές τάσεις ατμών όπως η απόσταξη.

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

Ο λόγος που επιλέχθηκε για αυτή τη διεργασία ο διαλύτης NMP έναντι των υπολοίπων έγκειται κυρίως στα παρακάτω χαρακτηριστικά του:

- Εκλεκτικότητα και μη τοξικότητα
- Καλύτερη ισχύ διαλύτη από φαινόλη και φουρφουράλη
- Απαιτήση σε μικρότερη αναλογία διαλύτη/τροφοδοσίας από φαινόλη και φουρφουράλη
- Αυξημένη απόδοση σε εξευγενισμένο προϊόν.

ΥΛΙΚΑ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

- ❖ Ελαφρύ UCO περιοχής βρασμού 400 – 450 °C
- ❖ Βαρύ UCO περιοχής βρασμού 450 – 500 °C
- ❖ Ν-μεθυλο-πυρρολιδόνη (NMP)
- ❖ Νερό

ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

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

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η αποτελεσματικότητα της διεργασίας ποικίλει ανάλογα με τις παραμέτρους αναλογίας διαλύτη/τροφοδοσίας, θερμοκρασίας και χρόνου ανάδευσης.

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:

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

Αύξηση της αναλογίας διαλύτη/τροφοδοσίας αναμένεται να αυξήσει τον Δείκτη Ιξώδους του δείγματος και να μειώσει το ιξώδες του. Αλλά αυτό μένει να επαληθευτεί και πειραματικά.

Για την κάθε αναλογία τα βήματα της πειραματικής διαδικασίας της εκχύλισης είναι ίδια. Συγκεκριμένα:

- Θερμαίνεται το κάθε κλάσμα της απόσταξης στο φούρνο (ρυθμισμένος σταθερά στους 90°C) και ζυγίζονται περίπου 70g αυτών. Συγκεκριμένα λαμβάνονταν ποσότητες από 60 μέχρι 90 g των κλασμάτων.
- Ζυγίζεται η αντίστοιχη ποσότητα NMP για την εκάστοτε επιθυμητή αναλογία διαλύτη/UCO.
- Τοποθετούνται το δείγμα και ο διαλύτης στην κωνική φιάλη και θερμαίνονται μέχρι τους 50°C, με ταυτόχρονη ανάδευση από τον μαγνήτη, για 30 περίπου λεπτά.
- Εισάγεται το μίγμα στη διαχωριστική χοάνη και 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).
- Συλλέγεται σταδιακά το εκχύλισμα (NMP + αρωματικά) σε προζυγισμένα μπουκαλάκια δειγματοληψίας. Κατά το διαχωρισμό των φάσεων και τη συλλογή τους η χοάνη θερμαίνεται εξωτερικά με «πιστολάκι» για να εξασφαλισθεί η ροή του δείγματος (καθώς έχει πολύ υψηλά σημεία ροής και μπορεί να παγώσει σε θερμοκρασία δωματίου ή να εμποδίσει τη μεταφορά των μορίων μεταξύ των φάσεων).
- Εισάγεται θερμό νερό στο εξευγενισμένο υπόλειμμα που έχει απομείνει στη διαχωριστική χοάνη με σκοπό την εκτέλεση τουλάχιστον τριών διαδοχικών εκπλύσεων ώστε να απομακρυνθούν οι μικρές ποσότητες 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).

Αφότου, λοιπόν, πραγματοποιηθεί η εκχύλιση και παρά τις εκπλύσεις, το υπόλειμμα δεν έχει καθαριστεί απόλυτα ακόμα από το διαλύτη και, εκτός αυτού, περιέχει και μικρές ποσότητες νερού που πρέπει να απομακρυνθούν. Για τον καθαρισμό του υπολείμματος χρησιμοποιείται η συσκευή Rotary Evaporator η οποία επιτρέπει τη γρήγορη εξάτμιση διαλυτών μειώνοντας το σημείο ζέσεως τους καθώς λειτουργεί με ελαττωμένη πίεση.

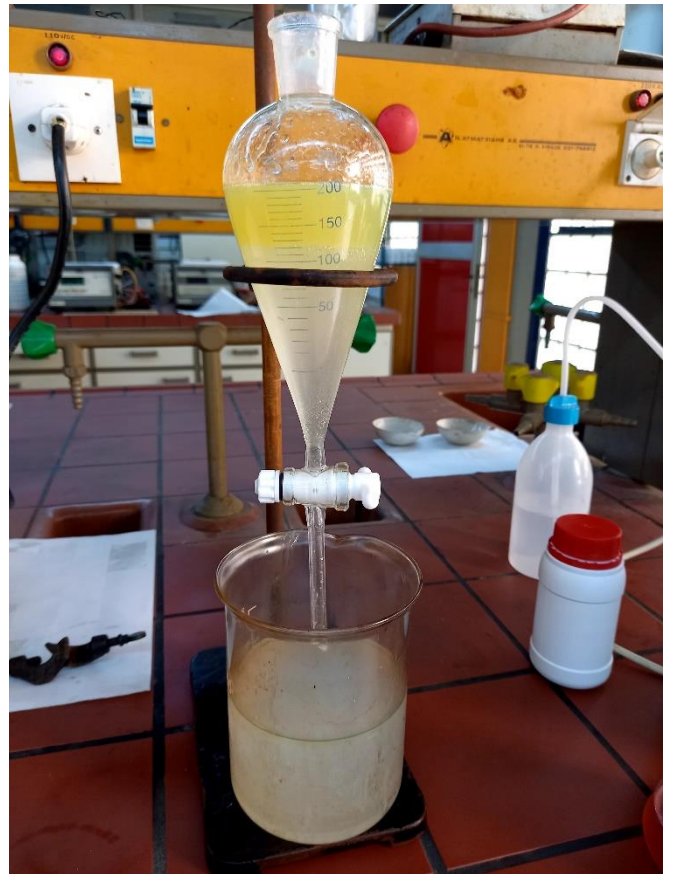
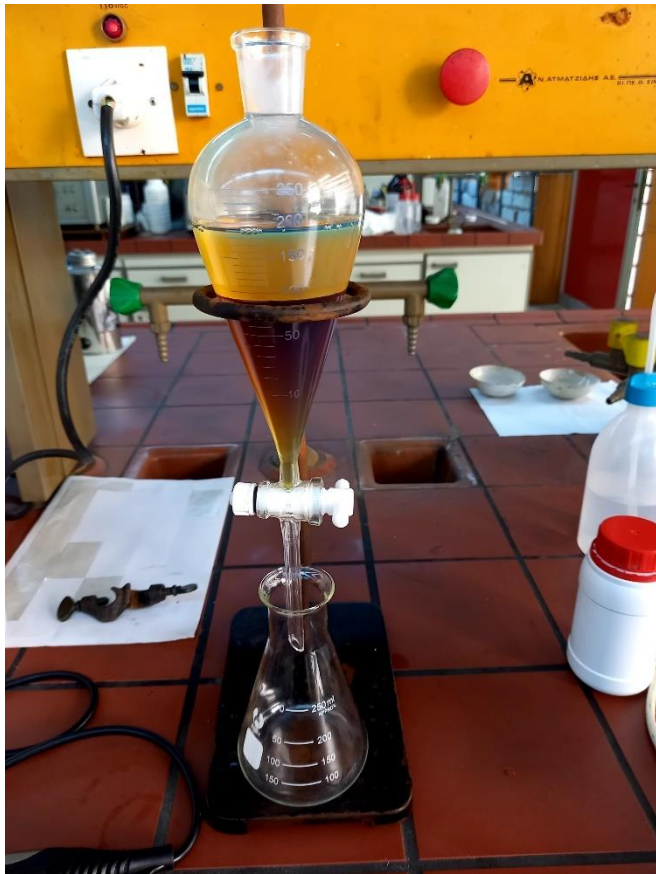
Αφού εισαχθεί, επομένως, το υπόλειμμα σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη και μεταφερθεί στη συσκευή Rotary Evaporator, η πειραματική διαδικασία συνεχίζει ως εξής:

- Τοποθετείται η συσκευή παροχής νερού σε αντιρροή με τους παραγόμενους ατμούς.

- Συνδέονται κατά σειρά οι δύο πλυντρίδες εμβαπτισμένες σε λουτρό θερμοκρασίας -20°C έως -25°C και αυτές συνδέονται με την αντλία κενού. Η αντλία τίθεται σε λειτουργία και απομακρύνει τον αέρα και τους ατμούς από το σύστημα. Οι πλυντρίδες παρεμβάλλονται για να εξασφαλισθεί η υγροποίηση των ατμών πριν φθάσουν στην αντλία.
- Εμβαπτίζεται το δείγμα στο υδατόλουτρο θερμοκρασίας 75°C - 80°C με περιστροφή της σφαιρικής φιάλης για εξασφάλιση μεγαλύτερης επιφάνειας εξάτμισης και ομοιόμορφης θέρμανσης.
- Αφαιρείται η φιάλη όταν σταματάει ο βρασμός, ζυγίζεται και τοποθετείται το τελικό δείγμα σε προζυγισμένο πλαστικό μπουκαλάκι δειγματοληψίας.

Τέλος, αφού αναμειχθούν τα δείγματα ίδιων κλασμάτων και ίδιων αναλογιών NMP/τροφοδοσίας, λαμβάνεται μικρή ποσότητά τους με τη βοήθεια πιπέτας και τοποθετείται στη φασματομετρική συσκευή FTIR. Σκοπός της διαδικασίας αυτής είναι να επιβεβαιωθεί ότι έχουν απομακρυνθεί όλες οι ποσότητες του διαλύτη NMP και του νερού. Σε περίπτωση που κάτι τέτοιο δεν έχει πραγματοποιηθεί, το δείγμα επανατοποθετείται στη συσκευή Rotary Evaporator και συνεχίζεται η εξάτμιση της NMP και του νερού για την πλήρη απομάκρυνσή τους.

Στις παρακάτω εικόνες (Εικόνα 12 και 13) φαίνεται η διαδικασία της εκχύλισης (του ελαφριού κλάσματος) καθώς η διάταξη Rotary Evaporator.



Εικόνα 12. Αριστερά φαίνεται η δημιουργία των δύο διακριτών φάσεων κατά την εκχύλιση, η φάση του εκχυλίσματος (κάτω) και η φάση του υπολείμματος (άνω) και δεξιά η δημιουργία των δύο φάσεων κατά την έκπλυση του δείγματος, η υδατική φάση (κάτω) και η οργανική φάση (άνω).



Εικόνα 13. Συσκευή Rotary Evaporator

2.3 Αποπαραφίνωση με διαλύτη MEK/TOL

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

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

Για την παρούσα διπλωματική εργασία στο εργαστήριο επιλέχθηκε η χρήση του 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 των κηρών. Η MEK ευνοεί, λοιπόν, την κρυστάλλωση των κηρών ενώ το τολουόλιο ευνοεί τη διάλυση των παραφινών του λαδιού.

ΥΛΙΚΑ

- ❖ Ελαφρύ UCO περιοχής βρασμού 400 – 450 °C (εκχυλισμένο)
- ❖ Βαρύ UCO περιοχής βρασμού 450 – 500 °C (εκχυλισμένο)
- ❖ Μεθυλο-αιθυλοκετόνη (MEK)
- ❖ Τολουόλιο

ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

- ❖ Συσκευή θέρμανσης και μαγνητικής ανάδευσης
- ❖ Κωνική φιάλη χωρητικότητας 500ml
- ❖ Μαγνήτης ανάδευσης
- ❖ 2 θερμομέτρα (ένα για τις χαμηλές θερμοκρασίες κατά την κρυστάλλωση και ένα για τις πιο υψηλές κατά τη θέρμανση)
- ❖ Ηθμός Buchner
- ❖ Φιάλη Buchner
- ❖ Διηθητικό χαρτί
- ❖ Συσκευή εξάτμισης υπό κενό (Rotary Evaporator)
- ❖ Αντλία κενού
- ❖ Ψυγείο
- ❖ Πλυντρίδες
- ❖ Κυκλοφορητής νερού
- ❖ Λάστιχα
- ❖ Σφαιρική φιάλη χωρητικότητας 1L

- ❖ Πλαστικά clips
- ❖ Πλαστικά μπουκαλάκια δειγματοληψίας
- ❖ Αναλυτικός ζυγός
- ❖ Συσκευή FTIR
- ❖ Πιπέτες
- ❖ Διαχωριστική χοάνη χωρητικότητας 250 mL
- ❖ Βάση στήριξης
- ❖ Μεταλλική λαβίδα στήριξης

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Όπως και στην εκχύλιση, έτσι και εδώ η παράμετρος που διαδραματίζει το σημαντικότερο ρόλο στην ποιότητα του τελικού προϊόντος αποτελεί η αναλογία μεταξύ του μίγματος των διαλυτών και των κλασμάτων του UCO αλλά και η αναλογία μεταξύ των διαλυτών μεταξύ τους.

Μελέτες έχουν δείξει ότι ο βέλτιστος διαχωρισμός κηρών από το λάδι πραγματοποιείται 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. Επίσης, 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.

Για το λόγο αυτό και σύμφωνα με προηγούμενα πειράματα οι αναλογίες που τελικά εφαρμόστηκαν είναι:

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

Με βάση, λοιπόν, τις αναλογίες αυτές, η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

1. Θέρμανση και ανάδευση
 - Θερμαίνεται το κάθε εκχυλισμένο κλάσμα του UCO στο φούρνο (ρυθμισμένος σταθερά στους 90°C) και ζυγίζονται περίπου 60g αυτού. Συγκεκριμένα λαμβάνονταν ποσότητες από 50 μέχρι 70 g.
 - Ζυγίζεται η αντίστοιχη ποσότητα MEK/TOL για αναλογία διαλύτη/κλάσμα UCO = 3/1
 - Τοποθετούνται το δείγμα και ο διαλύτης στην κωνική φιάλη και θερμαίνονται μέχρι τους 50°C, με ταυτόχρονη ανάδευση από τον μαγνήτη, για 30 περίπου λεπτά.
2. Ψύξη
 - Εμβαπτίζεται η κωνική φιάλη με το μίγμα στο λουτρό (ψυγείο) θερμοκρασίας -25°C ώστε να ψυχθεί και να κρυσταλλωθούν οι παραφίνες.

Ταυτόχρονα με το θερμομέτρο ελέγχεται η θερμοκρασία του δείγματος έως ότου να φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία των -20°C , ώστε να έχουν κρυσταλλωθεί όσο το δυνατόν περισσότερες παραφίνες. (Εικόνες X και X)

3. Διήθηση υπό κενό

- Τοποθετείται ο πορσελάνινος ηθμός Buchner με το διηθητικό χαρτί στο στόμιο της φιάλης Buchner και συνδέεται η διάταξη με την αντλία κενού μέσω λάστιχου.
- Ρίχνεται με ταχύτητα το κρυσταλλωμένο δείγμα στον ηθμό για την πραγματοποίηση της διήθησης.
- Συλλέγονται στον ηθμό οι κρυσταλλωμένες παραφίνες και στη φιάλη το αποπαραφινωμένο πλέον διήθημα (πλούσιο σε διαλύτη).
- Ζυγίζονται οι παραφίνες και μεταφέρονται σε προζυγισμένα πλαστικά μπουκαλάκια δειγματοληψίας. (Εικόνες X και X)

4. Ανάκτηση διαλυτών

- Εισάγεται το διήθημα στην προζυγισμένη σφαιρική φιάλη και μεταφέρεται στη συσκευή Rotary Evaporator.
- Τοποθετείται η συσκευή παροχής νερού σε αντιρροή με τους παραγόμενους ατμούς, το οποίο αντλείται από κυκλοφορητή νερού ρυθμισμένο στους 0°C
- Συνδέονται κατά σειρά οι δύο πλυντρίδες εμβαπτισμένες σε λουτρό θερμοκρασίας -20°C έως -25°C και αυτές συνδέονται 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.
- Εμβαπτίζεται το δείγμα στο υδατόλουτρο θερμοκρασίας που άρχισε από τους 65°C και έφτανε τους 85°C (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 συμπάρσυρσης δείγματος στον ψυκτήρα της συσκευής) με περιστροφή της σφαιρικής φιάλης για εξασφάλιση μεγαλύτερης επιφάνειας εξάτμισης και ομοιόμορφης θέρμανσης.
- Αφαιρείται η φιάλη όταν σταματάει ο βρασμός, ζυγίζεται και τοποθετείται το τελικό δείγμα σε προζυγισμένο πλαστικό μπουκαλάκι δειγματοληψίας.

Αφού συλλεχθούν τα αποπαραφινωμένα δείγματα πρέπει να εξασφαλιστεί ότι έχουν απομακρυνθεί πλήρως οι διαλύτες MEK και TOL. Για το λόγο αυτό πραγματοποιείται ποιοτικός έλεγχος με τη φασματομετρική συσκευή FTIR. Τα δείγματα των οποίων τα φάσματα έδειξαν ότι έχει παραμείνει ποσότητα διαλυτών, υποβλήθηκαν σε εκπλύσεις.

5. Εκπλύσεις

- Το δείγμα τοποθετείται στη διαχωριστική χοάνη
- Θερμαίνεται νερό και εισάγεται σε αυτήν με σκοπό την εκτέλεση τουλάχιστον τριών διαδοχικών εκπλύσεων ώστε να απομακρυνθούν οι μικρές ποσότητες MEK και TOL που μπορεί να έχουν παραμείνει σε αυτό. (Αναμένεται να απομακρυνθούν κυρίως οι ποσότητες MEK που έχουν παραμείνει καθώς από τους δύο είναι ο μόνος αναμίξιμος με το νερό διαλύτης).

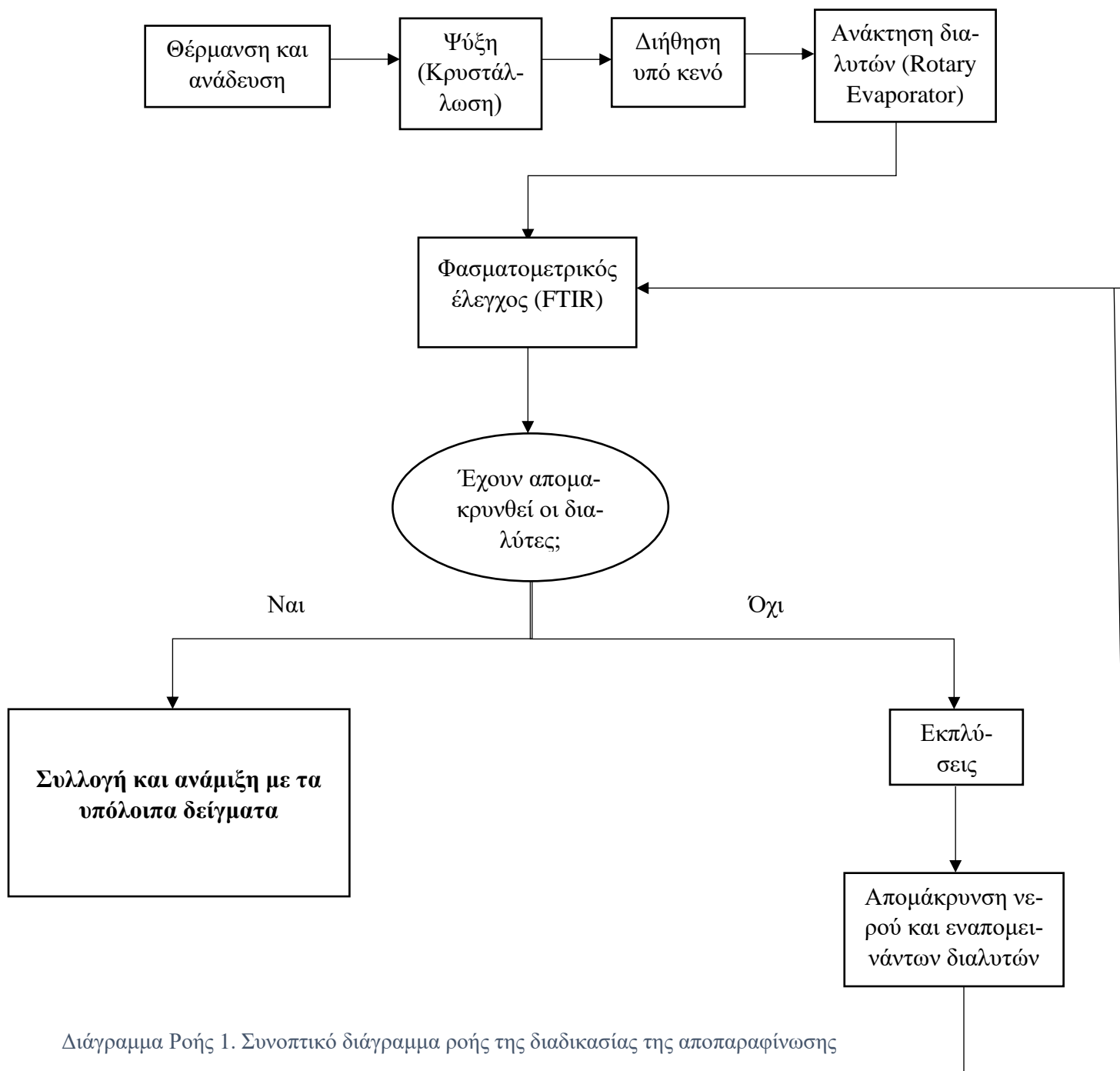
Για να απομακρυνθούν οι ποσότητες νερού που παρέμειναν λόγω των εκπλύσεων καθώς και οι εναπομένουσες ποσότητες των διαλυτών, το δείγμα επανατοποθετείται στη συσκευή Rotary Evaporator.

6. Απομάκρυνση νερού

Η διαδικασία είναι η ίδια με του βήματος 4 (ανάκτηση διαλυτών) με τη διαφορά ότι η θερμοκρασία του υδατόλουτρου είναι καθορισμένη από την αρχή στους 75°C

Τέλος, τα εκπλυμένα δείγματα αναλύονται εκ νέου στη συσκευή FTIR. Όσων δειγμάτων τα φάσματα έδειξαν ότι έχουν απομακρυνθεί οι διαλύτες και οι ποσότητες νερού, αναμιγνύονται με τα υπόλοιπα.

Παρακάτω παρουσιάζονται σχηματικά τα βήματα της διαδικασίας της αποπαραφίνωσης (Διάγραμμα ροής 1).



Διάγραμμα Ροής 1. Συνοπτικό διάγραμμα ροής της διαδικασίας της αποπαραφίνωσης



Εικόνα 14. Κρυσταλλωμένο δείγμα μετά την ψύξη στους -20°C . Αριστερά το ελαφρύ κλάσμα UCO και δεξιά το βαρύ.



Εικόνα 15. Κρυσταλλωμένες παραφίνες που προέκυψαν μετά το πέρας της διήθησης. Αριστερά το ελαφρύ δείγμα UCO και δεξιά το βαρύ.

2.4 Χρήση Προσθέτων

Για τη βελτίωση των επιθυμητών ιδιοτήτων του λιπαντικού και συγκεκριμένα την αύξηση του Δείκτη Ιξώδους του σε όλες τις θερμοκρασίες και την εξασφάλιση επαρκούς ροής στις συνθήκες λειτουργίας έγινε χρήση προσθέτων βελτιωτικών του δείκτη ιξώδους (Viscosity Index Improver – VII) και ταπεινωτών σημείου ροής (Pour Point Depressant – PPD).

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.

Τελικά, στη συγκεκριμένη διπλωματική έγινε χρήση ενός προσθέτου υδρογονωμένου στυροπρενίου – 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 παρουσιάζονται στον Πίνακα 12.

Πίνακας 12. Ιδιότητες των προσθέτων βελτιωτικών δείκτη ιξώδους και ταπεινωτών σημείων ροής.

Ιδιότητα	VII	PPD	Μέθοδος
Κιν. Ιξώδες στους 100°C (cSt)	1500	320	ASTM D445
Πυκνότητα στους 15°C (kg/m ³)	860	-	ASTM D4052
Πυκνότητα στους 15°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

ΥΛΙΚΑ

- ❖ Ελαφρύ UCO περιοχής βρασμού 400 – 450 °C (εκχυλισμένο και αποπαραφινωμένο)
- ❖ Βαρύ UCO περιοχής βρασμού 450 – 500 °C (εκχυλισμένο και αποπαραφινωμένο)
- ❖ Πρόσθετο Βελτίωσης Δείκτη Ιξώδους (VII)
- ❖ Πρόσθετο Μείωσης Σημείου Ροής (PPD)

ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

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

❖ Αναλυτικός ζυγός

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Οι αναλογίες με τις οποίες αναμίχθηκαν τα πρόσθετα στην παρούσα διπλωματική φαίνονται στον Πίνακα 13. Οι αναλογίες προσθήκης βασίστηκαν σε υποδείξεις από βιομηχανία παραγωγής λιπαντικών.

Πίνακας 13. Αναμιχθείσες αναλογίες των προσθέτων.

Τύπος πρόσθετου	Ελαφρύ κλάσμα	Βαρύ κλάσμα
VII	5% και 7%	5%
PPD	0.3%	

Λόγω περιορισμένης ποσότητας σε βαρύ κλάσμα πραγματοποιήθηκε προσθήκη VII μόνο σε αναλογία 5%.

Με βάση, λοιπόν, τις αναλογίες αυτές τα πειραματικά βήματα που ακολουθήθηκαν είναι τα εξής:

- Θερμαίνεται το αποπαραφινωμένο UCO στο φούρνο (ρυθμισμένος σταθερά στους 90°C) και ζυγίζονται περίπου 45g αυτού. Συγκεκριμένα λαμβάνονταν ποσότητες από 35 μέχρι 55g.
- Ζυγίζεται η αντίστοιχη ποσότητα προσθέτου VII για κάθε αναλογία
- Τοποθετούνται το δείγμα και η ποσότητα του προσθέτου στην κωνική φιάλη και θερμαίνονται μέχρι τους 50°C, με ταυτόχρονη ανάδευση από τον μαγνήτη, για 15 περίπου λεπτά.
- Λαμβάνονται μετρήσεις ιξώδους και σημείου ροής του δείγματος και καταγράφονται οι τιμές.
- Ζυγίζεται η αντίστοιχη ποσότητα προσθέτου PPD σε 0.3% της μάζας του δείγματος.
- Τοποθετούνται το δείγμα και η ποσότητα του προσθέτου στην κωνική φιάλη και θερμαίνονται μέχρι τους 50°C, με ταυτόχρονη ανάδευση από τον μαγνήτη, για 15 περίπου λεπτά.
- Μετριέται το τελικό σημείο ροής του δείγματος και καταγράφεται η τιμή του.

2.5 Έλεγχος ιδιοτήτων

Μετά το πέρας της κάθε διεργασίας διεξάγεται αξιολόγηση της ποιότητας των δειγμάτων ελαίων που προκύπτουν. Συγκεκριμένα, μετριέται η πυκνότητα, το ιξώδες, το σημείο ροής και ο δείκτης διάθλασης. Εκτός αυτού στα αρχικά και στα τελικά δείγματα εκτιμάται η περιεκτικότητα σε θείο.

Στόχος της διαδικασίας αποτελεί ο εξευγενισμός του UCO και η αξιολόγηση του ως τροφοδοσία για την παραγωγή βασικών λιπαντικών μέσω της συμβατικής οδού παραγωγής βασικών λιπαντικών. Για να θεωρηθεί η διαδικασία επιτυχής θα πρέπει να παρατηρηθεί:

- Αύξηση του Δείκτη Ιξώδους
- Ταπείνωση του Σημείου Ροής
- Ελάττωση της περιεκτικότητας σε θείο

Απαραίτητο κρίνεται, επίσης, μετά την κάθε διεργασία το δείγμα να καθαρίζεται πλήρως από τους διαλύτες, καθώς σε αντίθετη περίπτωση όχι μόνο τα αποτελέσματα θα είναι αλλοιωμένα αλλά και η οποιαδήποτε χρήση του λιπαντικού θα εγκυμονεί κινδύνους.

2.5.1. Ιξώδες – Δείκτης Ιξώδους – Πυκνότητα

Η μέτρηση του ιξώδους και της πυκνότητας των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με το περιστροφικό ιξωδόμετρο Stabinger Viscometer SVM 3000 της Anton Paar (Εικόνα 16) σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D-7042.³⁸

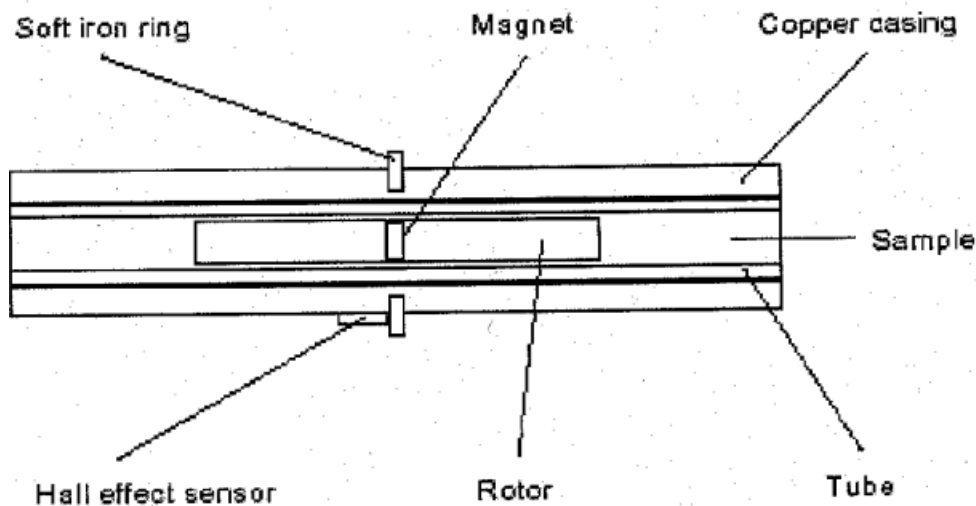
Τα ιξωδόμετρα SVM βασίζονται σε μια τροποποιημένη μορφή της αρχής μέτρησης Couette και αποτελούνται από ένα κελί πυκνότητας και ένα κελί ιξώδους. Το όργανο επιτρέπει ρύθμιση της επιθυμητής θερμοκρασίας στην οποία γίνεται η μέτρηση κάθε φορά. Μετά την ρύθμιση της θερμοκρασίας το δείγμα εισάγεται στη συσκευή 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 κυβελίδα με το ακροφύσιο τοποθετημένο στους 15°C να είναι μικρότερη από 0.0018g/cm³.



Εικόνα 16. Συσκευή Stabinger Viscometer SVM 3000.

2.5.1.1 Μέτρηση του Ιξώδους

Για τη μέτρηση του ιξώδους το ιξωδόμετρο Stabinger χρησιμοποιεί ένα περιστροφικό ομοαξονικό κυλινδρικό σύστημα μέτρησης (βλ. Εικόνα 17). Ο εξωτερικός κύλινδρος (σωλήνας) κινείται από έναν κινητήρα με σταθερή και γνωστή ταχύτητα περιστροφής. Ο εσωτερικός κύλινδρος χαμηλής πυκνότητας (ρότορας) συγκρατείται αξονικά από τις φυγόκεντρες δυνάμεις του υψηλότερης πυκνότητας δείγματος και διαμήκως από ένα μαγνήτη. Οι φυγόκεντρες δυνάμεις του δείγματος κινούν το ρότορα, ενώ οι μαγνητικές δυνάμεις καθυστερούν την περιστροφή του. Λίγο μετά την έναρξη της μέτρησης, ο ρότορας φτάνει την ταχύτητα ισορροπίας, η οποία μετρείται από ένα ηλεκτρονικό σύστημα (Hall effect sensor) μετρώντας τη συχνότητα του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου και μεταφράζεται στο δυναμικό ιξώδες του ρευστού. Το δυναμικό ιξώδες δίνεται σε μονάδες $\text{mPa}\cdot\text{s}$. Το κινηματικό ιξώδες υπολογίζεται αυτόματα διαιρώντας το δυναμικό ιξώδες με την πυκνότητα και δίνεται σε μονάδες mm^2/s .



Εικόνα 17. Περιστροφικό ομοαξονικό κυλινδρικό σύστημα μέτρησης ιξώδους (ιξωδόμετρο Stabinger).³⁸

2.5.1.2. Μέτρηση της Πυκνότητας

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

2.5.1.3. Υπολογισμός Δείκτη Ιξώδους

Όπως έχει ήδη αναφερθεί ο Δείκτης Ιξώδους αποτελεί μια υπολογιστική παράμετρο 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 λαμβάνονται από 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 μετريέται το κινηματικό ιξώδες του δείγματος στους 40°C και στους 100°C και με χρήση των παραπάνω υπολογιστικών σχέσεων προκύπτει η τελική τιμή.

2.5.2. Σημείο Ροής

Όπως έχει ήδη αναφερθεί ως σημείο ροής ορίζεται η θερμοκρασία στην οποία ο διαχωρισμός παραφίνης είναι τόσο έντονος που δεν επιτρέπει στο λιπαντικό, όταν ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες, να είναι ρευστό (ASTM D-97).³⁹

Ο απαιτούμενος εξοπλισμός για τη μέτρηση αποτελείται από ένα ψυγείο με 4 ψυκτικά λουτρά σε διαφορετικές θερμοκρασίες (0°C, -18°C, -33°C και -51°C), ένα δοκιμαστικό γυάλινο σωλήνα με χαραγή, ένα φελλό, ένα θερμόμετρο ειδικό για μέτρηση σημείου ροής και ένα περίβλημα (ελαστικός δακτύλιος από αλουμινοχάρτο)

Το δείγμα, για την προετοιμασία του, εισάγεται στο δοκιμαστικό σωλήνα ως την χαραγή και ο σωλήνας πωματίζεται με τον φελλό. Ο φελλός φέρει οπή στην οποία εισάγεται το θερμόμετρο μέτρησης του σημείου ροής, το οποίο βυθίζεται στα 3mm κάτω από την χαραγή. Γύρω από τον σωλήνα προσαρμόζεται προστατευτικός ελαστικός δακτύλιος σε ύψος περίπου 25mm από τον πυθμένα. Καθώς παγώνει το δείγμα για να επιτραπεί ο

σχηματισμός των κρυστάλλων παραφίνης πρέπει να δοθεί προσοχή ώστε να μην διαταραχθεί η μάζα του και καταστραφεί το δίκτυο παραφίνης.

Για δείγμα που αναμένεται σημείο ροής πάνω από τους -33°C (όπως αυτά της παρούσας διπλωματικής) η διαδικασία ξεκινάει θερμαίνοντάς το 9°C πάνω από το αναμενόμενο σημείο ροής, αλλά τουλάχιστον μέχρι τους 45°C , σε λουτρό που διατηρείται 12°C πάνω από το αναμενόμενο σημείο ροής, αλλά τουλάχιστον στους 48°C . Έπειτα, αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 27°C . Όταν η θερμοκρασία του δείγματος είναι 9°C πάνω από το αναμενόμενο σημείο ροής ξεκινάει η εξέταση της ροής του δείγματος. Συγκεκριμένα φέρεται σε κλίση ο γυάλινος σωλήνας αρκετά ώστε να παρατηρηθεί εάν υπάρχει ροή του δείγματος σε αυτό. Η πλήρης διαδικασία αφαίρεσης, σκουπίσματος (της υγρασίας εκτός του σωλήνα για να φαίνεται καθαρά το δείγμα) και αλλαγής λουτρού δεν πρέπει να διαρκεί περισσότερο από 3 δευτερόλεπτα.

Εάν το δείγμα συνεχίζει να ρέει και μετά τη θερμοκρασία των 27°C , μεταφέρεται το δοχείο στο επόμενο λουτρό χαμηλότερης θερμοκρασίας σύμφωνα με το ακόλουθο πρόγραμμα:

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

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

Αν θερμοκρασία δείγματος είναι στους -6°C → μεταφορά στο λουτρό των -33°C

Αν θερμοκρασία δείγματος είναι στους -24°C → μεταφορά στο λουτρό των -51°C

Εάν το δείγμα δε δείχνει κίνηση όταν έχει οριζόντια κλίση για 5s, τότε καταγράφεται αυτή η ένδειξη του θερμομέτρου. Εάν παρατηρηθεί κίνηση στο διάστημα των 5s η διαδικασία συνεχίζεται με νέο έλεγχο του δείγματος ανά 3°C . Ως σημείο ροής δίνεται η προηγούμενη καταγεγραμμένη θερμοκρασία αυξημένη κατά 3°C .

2.5.3. Δείκτης Διάθλασης

Ο δείκτης διάθλασης μετρείται με οπτικό διαθλασίμετρο Bausch & Lomb (Εικόνα 18) σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D-1218.⁴⁰ Αποτελεί θεμελιώδη φυσική ιδιότητα, η οποία σε συνδυασμό με άλλες ιδιότητες μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το χαρακτηρισμό της σύστασης του δείγματος σε καθαρούς υδρογονάνθρακες και σε μίγματά τους.

Η διαδικασία ξεκινάει σιγουρεύοντας ότι οι επιφάνειες του πρίσματος του διαθλασίμετρου είναι καθαρές και ανοίγοντας την παροχή του νερού για τη διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας του θερμοστάτη στους 20°C . Τοποθετούνται μία ή δύο σταγόνες του δείγματος στην κάτω επιφάνεια του πρίσματος και κλείνει με το κουτί του πρίσματος. Κατεβάζοντας το μοχλό που βρίσκεται στα αριστερά του οργάνου ανοίγεται η πηγή φωτός και αφήνεται το όργανο 3 λεπτά να ισορροπηθεί θερμοκρασιακά.

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. Στη 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 πιο ευκρινή ανάγνωση της κλίμακας γίνεται ρύθμιση του προσοφθαλμίου του διαθλασίμετρου. Μετά το πέρας των μετρήσεων το πρίσμα καθαρίζεται με χρήση τολουολίου.



Εικόνα 18. Οπτικό διαθλασίμετρο Bausch & Lomb.

2.5.4. Περιεκτικότητα σε θείο - XRF

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε θείο μετρήθηκε με φθορισμό ακτίνων X με τη βοήθεια της συσκευής SPECTRO XEPOS (Εικόνα 19) σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D-4294.⁴¹ Η γνώση της ποσότητας του θείου στο δείγμα σχετίζεται άμεσα με την ποιότητα του λιπαντικού (κυρίως με την τάση διάβρωσης και οξείδωσης του) και αποτελεί βασική παράμετρο στην κατάταξή του με βάση το σύστημα API.

Η διαδικασία για τη μέτρηση του θείου με το XRF ξεκινάει εισάγοντας το δείγμα σε καθαρές και στεγνές κυψελίδες και κλείνοντάς τες αεροστεγώς με επίσης καθαρές και στεγνές ζελατίνες. Σε αυτήν την κατάσταση είναι έτοιμο να εισαχθεί στο XRF όπου και αυτόματα υπολογίζεται η περιεκτικότητα σε θείο.

Πρώτου, όμως, αναλυθούν τα ζητούμενα δείγματα απαιτείται βαθμονόμηση του οργάνου, η οποία πραγματοποιείται μετρώντας το θείο σε δύο ήδη γνωστής περιεκτικότητας σε θείο δείγματα. Μετά τη βαθμονόμηση εισάγονται στο όργανο τα ζητούμενα δείγματα, λαμβάνεται η τιμή που δίνει το όργανο και, σύμφωνα με τη βαθμονόμηση, ανάγεται στην πραγματική τιμή του θείου.



Εικόνα 19. Συσκευή Spectro Xepos.

2.5.5. FTIR

Για την εξασφάλιση της πλήρους ανάκτησης των διαλυτών, τα δείγματα αναλύονται στη φασματομετρική συσκευή IRAffinity-1 FTIR (Εικόνα 20).

Η διαδικασία για την εύρεση των φασμάτων είναι απλή και αρκεί να τοποθετηθεί το δείγμα στο όργανο. Ωστόσο, μεγάλη σημασία έχει να κρατηθεί ο εξοπλισμός καθαρός. Εκτελείται, λοιπόν, για αρχή μία μέτρηση του υποβάθρου (μέτρηση χωρίς δείγμα). Εισάγεται το δείγμα στην κυψελίδα και εκτελείτε εκ νέου μέτρηση με το δείγμα. Έτσι, λαμβάνεται το φάσμα του δείγματος το οποίο τίθεται σε επεξεργασία με τη βοήθεια του λογισμικού IRsolution. Για να εξασφαλιστεί η καθαρότητα της κυψελίδας, αφού καθαριστεί με εξάνιο, επανεισάγεται στο FTIR. Με τον τρόπο αυτό αναλύεται το φάσμα της κυψελίδας και σε περίπτωση που δεν έχει φτάσει σε ικανοποιητικά επίπεδα καθαρότητας, συνεχίζεται ο καθαρισμός. Εάν φτάσει τα επίπεδα που αναμένονται το όργανο είναι έτοιμο για το επόμενο δείγμα.



Εικόνα 20. Συσκευή IRAffinity-1

3. Αποτελέσματα

3.1 Βασικές ιδιότητες ακατέργαστου UCO

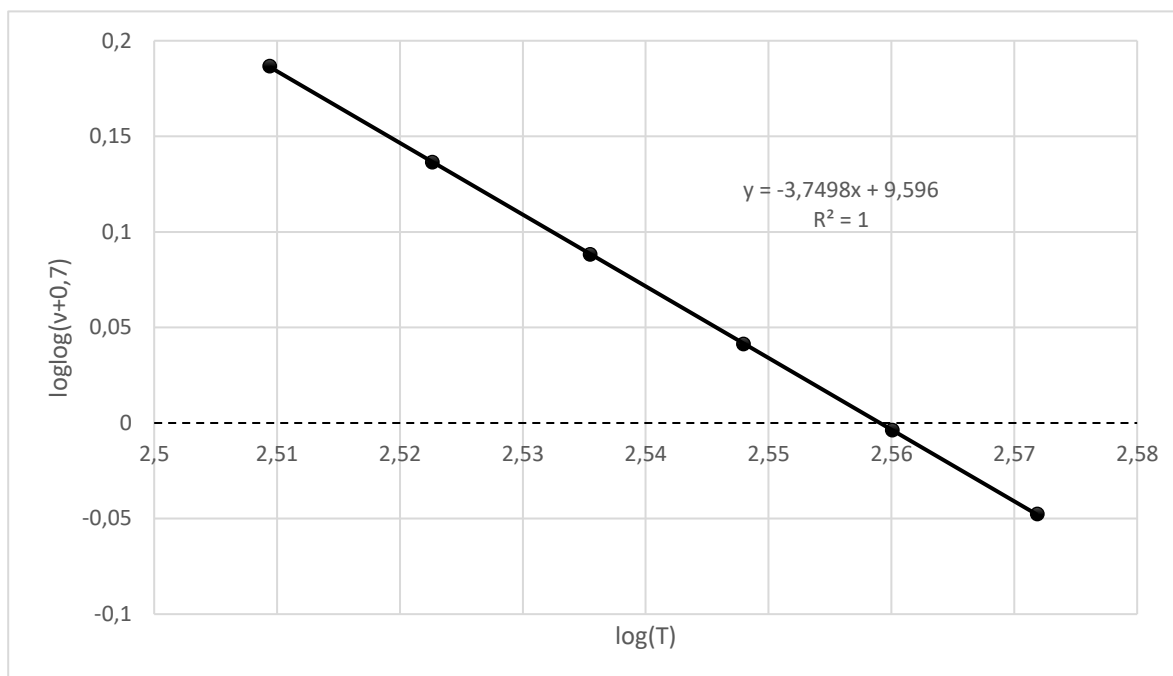
Οι βασικές ιδιότητες του ακατέργαστου UCO όπως αυτές μετρήθηκαν στο εργαστήριο παρουσιάζονται στον Πίνακα 14.

Πίνακας 14. Ιδιότητες ακατέργαστου UCO.

Ιδιότητες	Ακατέργαστο UCO
Κινηματικό ιξώδες στους 40°C (cSt)	53,27
Κινηματικό ιξώδες στους 100°C (cSt)	7,17
Δείκτης Ιξώδους	90
Σημείο Ροής (°C)	44
Δείκτης Διάθλασης	1,499
Πυκνότητα στους 40°C (kg/m ³)	0,8825
Περιεκτικότητα σε θείο (ppm)	827,0

Όπως φαίνεται και από το σημείο ροής του ακατέργαστου UCO, στους 40°C το δείγμα πήζει καθιστώντας τη μέτρηση του κινηματικού ιξώδους αδύνατη. Η τιμή εν τέλει ανακτήθηκε χρησιμοποιώντας τη σχέση του Walther, η οποία περιεγράφηκε στο Κεφάλαιο 1.6.1., κάνοντας προεκβολή για τη θερμοκρασία στους 40°C. Το διάγραμμα για την εύρεση της σχέσης Walther από τους 50°C έως τους 100°C παρουσιάζεται παρακάτω (Διάγραμμα 3) και από τη σχέση αυτή ανακτάται η τιμή για του 40°C η οποία όπως φαίνεται στον Πίνακα 14 είναι ίση με 53,27cSt.

Από τον Πίνακα 14, επίσης, συμπεραίνεται ότι τα βασικά χαρακτηριστικά του ακατέργαστου UCO (χαμηλός Δ.Ι., υψηλό Σημείο Ροής, υψηλή περιεκτικότητα σε θείο) δεν είναι ευνοϊκά για την παραγωγή βασικών λιπαντικών υψηλού τύπου ιξώδους.



Διάγραμμα 3. Γραμμική γραμμική τάσης του ακατέργαστου UCO για τη σχέση του Walther από 50°C έως 100°C.

3.2. Απόσταξη υπό κενό

3.2.1. Ισοζύγια μάζας

Όπως προαναφέρθηκε, η πρώτη διεργασία στην οποία υποβλήθηκε το UCO για τη ρύθμιση της περιοχής σημείου ζέσεως (διαχωρίζοντας και συλλέγοντας δύο συγκεκριμένα κλάσματα από αυτή) είναι η απόσταξη υπό κενό. Συγκεκριμένα, για να συλλεχθεί ποσότητα ελαφριών και βαριών κλασμάτων των περιοχών σημείων βρασμού 400°C – 450°C και 450 °C – 500 °C αντίστοιχα, η αρχική ποσότητα τροφοδοσίας UCO υποβλήθηκε σε 25 αποστάξεις. Έπειτα, μετρήθηκαν η πυκνότητα και το ιξώδες στους 40°C και στους 100°C του κάθε κλάσματος. Ανάμεσα από τις 25 αποστάξεις έγινε επιλογή ορισμένων από αυτών με σκοπό την ανάμιξή τους για τη δημιουργία ενός ενιαίου ελαφριού και βαριού κλάσματος. Η επιλογή έγινε με βάση την απόκλιση των τιμών ιξώδους στους 40°C και στους 100°C για το κάθε δείγμα της κάθε απόσταξης (και για τα δύο κλάσματα) με την τιμή αυτή να ορίζεται μικρότερη από 6,5%. Στους Πίνακες 15 και 16 φαίνονται τα ισοζύγια μάζας της διεργασίας καθώς και οι ανακτήσεις (%) των αποστάξεων για κάθε κλάσμα.

Πίνακας 15. Ισοζύγιο μάζας και ανακτήσεις των αποστάξεων του ελαφριού κλάσματος

Μάζα (g)	Αρχική τροφο-δοσία UCO	Κλάσμα 400 °C-450 °C	Κλάσμα 450 °C-500 °C	Κλάσμα >500 °C και υπόλειμμα	Τελική ποσότητα	Απώλειες
Ανάκτηση (%)						
1^η απόσταξη	257,72	76,66	97,96	73,32	247,94	9,78
		29,75%	38,01%	28,45%	96,21%	3,79%
2^η απόσταξη	249,3	72,29	107,54	68,71	248,54	0,76
		29,00%	43,14%	27,56%	99,70%	0,30%
3^η απόσταξη	255,28	77,91	95,11	79,42	252,44	2,84
		30,52%	37,26%	31,11%	98,89%	1,11%
4^η απόσταξη	247,09	84,84	98,32	63,63	246,79	0,3
		34,34%	39,79%	25,75%	99,88%	0,12%
5^η απόσταξη	263,2	88,29	106,5	66,57	261,36	1,84
		33,54%	40,46%	25,29%	99,30%	0,70%
6^η απόσταξη	253,86	82,41	100,76	68,49	251,66	2,2
		32,46%	39,69%	26,98%	99,13%	0,87%
7^η απόσταξη	270,85	86,07	106,44	73,68	266,19	4,66
		31,78%	39,30%	27,20%	98,28%	1,72%
8^η απόσταξη	255,89	76,65	99,04	76,52	252,21	3,68
		29,95%	38,70%	29,90%	98,56%	1,44%
9^η απόσταξη	264,22	82,64	100,56	78,94	262,14	2,08
		31,28%	38,06%	29,88%	99,21%	0,79%
10^η απόσταξη	275,75	84,5	100,51	88,69	273,7	2,05
		30,64%	36,45%	32,16%	99,26%	0,74%
11^η απόσταξη	273,64	85,95	103,51	81,9	271,36	2,28
		31,41%	37,83%	29,93%	99,17%	0,83%
12^η απόσταξη	268,26	80,3	107,24	77,65	265,19	3,07
		29,93%	39,98%	28,95%	98,86%	1,14%
13^η απόσταξη	268,39	83,67	93,47	88,82	265,96	2,43
		31,17%	34,83%	33,09%	99,09%	0,91%
Μέσος όρος ανάκτησης		31,21%	38,73%	28,94%	98,89%	1,11%

Πίνακας 16. Ισοζύγιο μάζας και ανακτήσεις των αποστάξεων του βαριού κλάσματος

Μάζα (g)	Αρχική τροφο-δοσία UCO	Κλάσμα 400 °C- 450 °C	Κλάσμα 450 °C- 500 °C	Κλάσμα >500 °C και υπό-λειμμα	Τελική ποσότητα	Απώλειες
Ανάκτηση (%)						
1^η απόσταξη	258,73	57,26	118,47	79,03	254,76	3,97
		22,13%	45,79%	30,55%	98,47%	1,53%
2^η απόσταξη	255,28	77,91	95,11	79,42	252,44	2,84
		30,52%	37,26%	31,11%	98,89%	1,11%
3^η απόσταξη	247,09	88,12	99,18	55,92	243,22	3,87
		35,66%	40,14%	22,63%	98,43%	1,57%
4^η απόσταξη	253,86	82,41	100,76	68,49	251,66	2,2
		32,46%	39,69%	26,98%	99,13%	0,87%
5^η απόσταξη	270,85	86,07	106,44	73,68	266,19	4,66
		31,78%	39,30%	27,20%	98,28%	1,72%
6^η απόσταξη	255,89	76,65	99,04	76,52	252,21	3,68
		29,95%	38,70%	29,90%	98,56%	1,44%
7^η απόσταξη	264,22	82,64	100,56	78,94	262,14	2,08
		31,28%	38,06%	29,88%	99,21%	0,79%
8^η απόσταξη	275,75	84,5	100,51	76,52	273,7	2,05
		30,64%	36,45%	29,90%	99,26%	0,74%
9^η απόσταξη	273,64	85,95	103,51	81,9	271,36	2,28
		31,41%	37,83%	29,93%	99,17%	0,83%
10^η απόσταξη	268,26	80,3	107,24	77,65	265,19	3,07
		29,93%	39,98%	28,95%	98,86%	1,14%
Μέσος όρος ανάκτησης και απωλειών		30,58%	39,32%	28,93%	98,83%	1,27%

Η βασική μεταβλητή που επηρέαζε τη σταθερότητα των μετρήσεων και μετριάστηκε επαναλαμβάνοντας τη διαδικασία της απόσταξης πολλές φορές (25 όπως αναφέρθηκε) είναι η πίεση λειτουργίας της απόσταξης. Ενώ ιδανικά ο σκοπός είναι να πραγματοποιηθεί η απόσταξη σε απόλυτο κενό, στην πράξη αυτό δεν επιτυγχάνεται. Ως αποτέλεσμα, οι

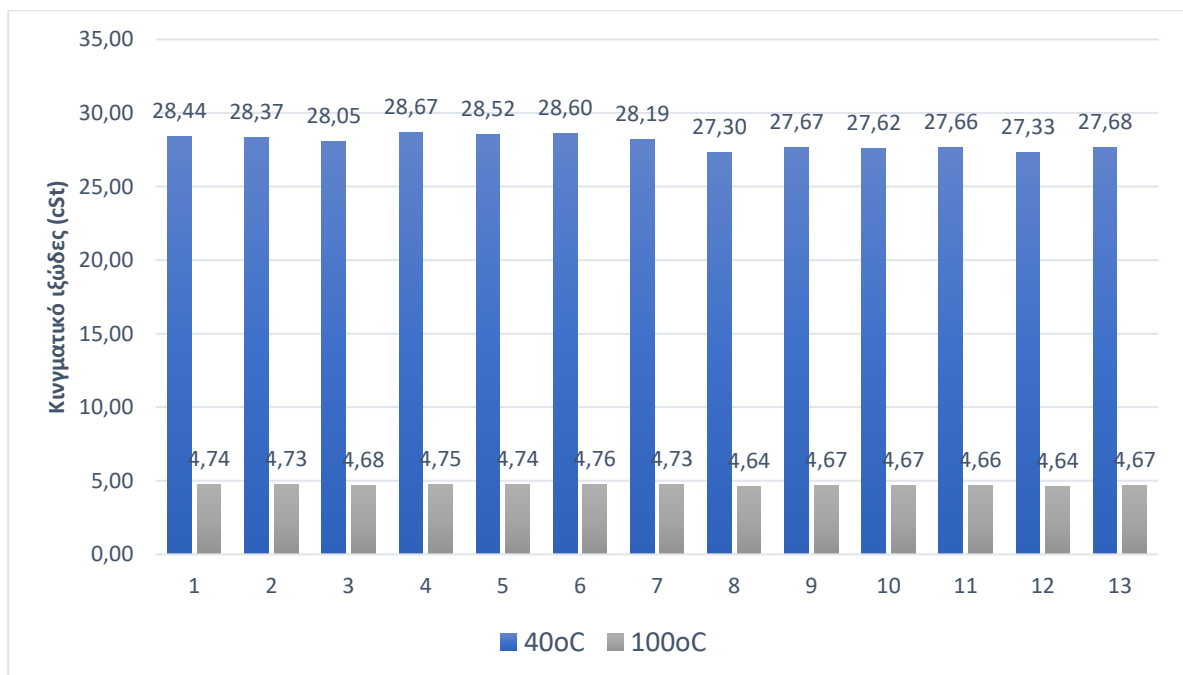
διαφορετικές τιμές πίεσης που λαμβάνονται από απόσταξη σε απόσταξη διαφοροποιούν σε κάποιο βαθμό και το ποσοστό ανάκτησης του κάθε κλάσματος.

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

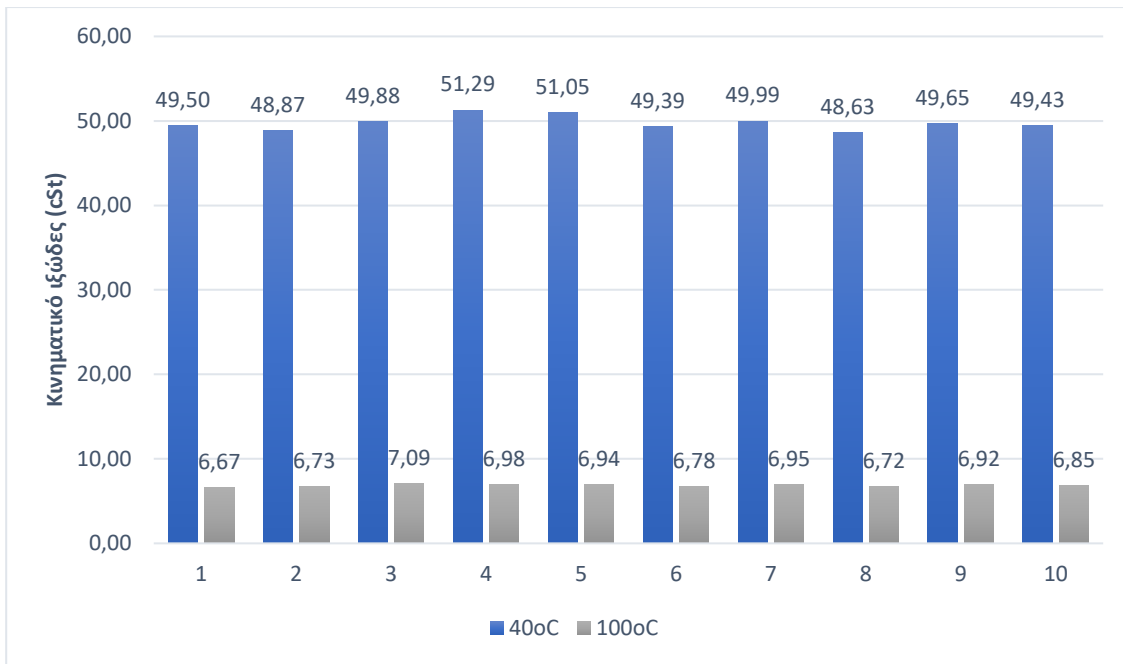
Μετά τις αποστάξεις τα κλάσματα των διαφορετικών αποστάξεων με τις παραπλήσιες τιμές ιξώδους αναμίχθηκαν και συλλέχθηκαν σε μπουκάλια δειγματοληψίας, με σκοπό να υποβληθούν σε διαδικασίες εκχύλισης και αποπαραφίνωσης με διαλύτες για τον περαιτέρω εξευγενισμό τους. Τελικά, συλλέχθηκε μια ποσότητα των 1060g από το ελαφρύ κλάσμα και 1030g από το βαρύ.

3.2.2. Ιδιότητες

Όπως ειπώθηκε και πριν, η επιλογή των δειγμάτων για την περαιτέρω ανάμιξη και επεξεργασία τους έγινε με βάση την απόκλιση των τιμών ιξώδους στους 40°C και στους 100°C. Συγκεκριμένα η απόκλιση αυτή αποφασίστηκε ότι δε θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη του 6.5%. Οι τιμές αυτές των δειγμάτων της κάθε απόσταξης για το ελαφρύ και το βαρύ κλάσμα φαίνονται στα Διαγράμματα 4 και 5.



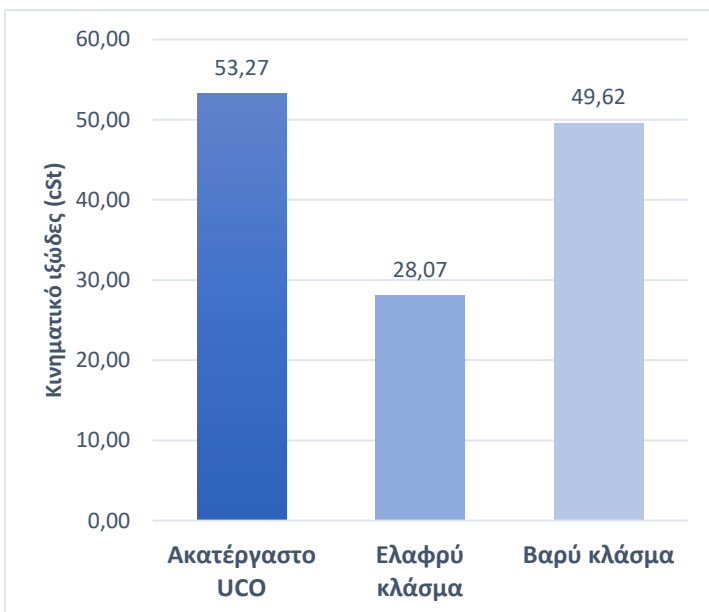
Διάγραμμα 4. Κινηματικό ιξώδες στους 40°C και στους 100°C για το ελαφρύ κλάσμα των διαφορετικών αποστάξεων.



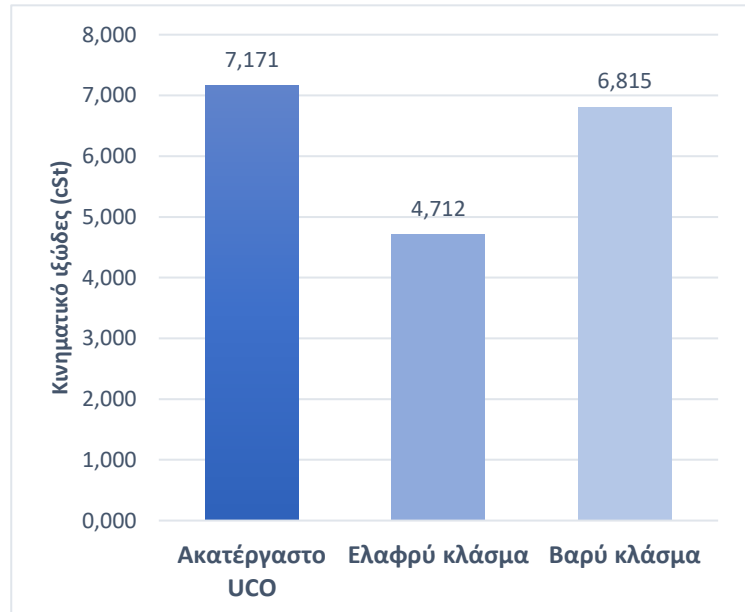
Διάγραμμα 5. Κινηματικό ιξώδες στους 40°C και στους 100°C για το βαρύ κλάσμα των διαφορετικών αποστάξεων.

Μετά την ανάμιξη.

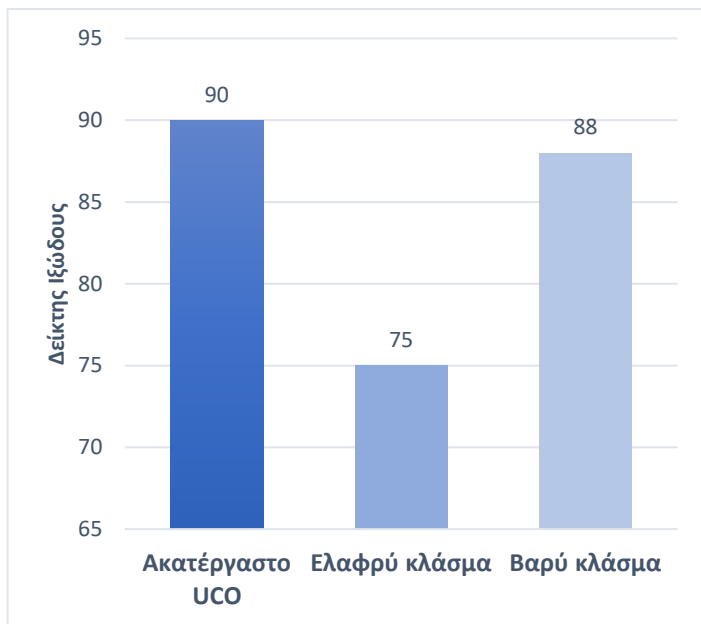
Μετά την ανάμιξη των κλασμάτων των ξεχωριστών αποστάξεων με τις παρόμοιες ιδιότητες ιξώδους προέκυψε ένα τελικό ελαφρύ και ένα τελικό βαρύ κλάσμα. Οι βασικές ιδιότητες αυτών εν συγκρίσει με την ακατέργαστη τροφοδοσία (πριν τις αποστάξεις) παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 6 έως 9.



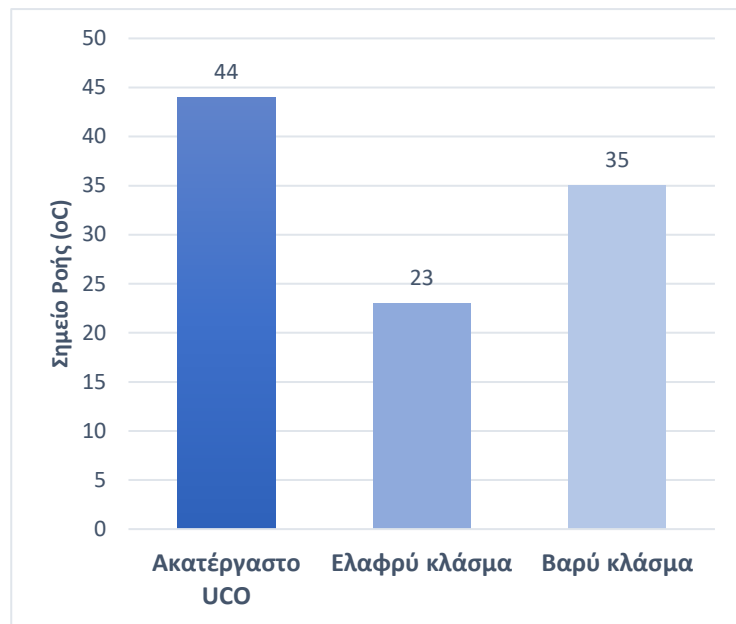
Διάγραμμα 6. Κινηματικό ιξώδες στους 40°C για το ακατέργαστο UCO, το ελαφρύ και το βαρύ κλάσμα.



Διάγραμμα 7. Κινηματικό ιξώδες στους 100°C για το ακατέργαστο UCO, το ελαφρύ και το βαρύ κλάσμα.



Διάγραμμα 8. Δείκτης Ιξώδους για το ακατέργαστο UCO, το ελαφρύ και το βαρύ κλάσμα.



Διάγραμμα 9. Σημείο Ροής για το ακατέργαστο UCO, το ελαφρύ και το βαρύ κλάσμα

Από τη σύγκριση των ιξωδών παρατηρείται ότι και τα δύο κλάσματα που προέκυψαν από την απόσταξη υπό κενό χαρακτηρίζονται από μικρότερα κινηματικά ιξώδη σε σχέση με το αρχικό ακατέργαστο UCO. Συγκεκριμένα το ελαφρύ και το βαρύ κλάσμα στους 40°C είναι κατά 47% και 7% μικρότερα και στους 100°C κατά 34% και 5% αντίστοιχα. Κάτι τέτοιο δικαιολογείται από το ότι τα πιο πτητικά κλάσματα είναι πιο λεπτόρρευστα σε σχέση με τα λιγότερο πτητικά τα οποία αρχίζουν και γίνονται πιο παχύρρευστα καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία ανάκτησής τους.

Από τη σύγκριση των Δεικτών Ιξώδους και των Σημείων Ροής παρατηρείται ότι και οι δύο αυτές ιδιότητες του ακατέργαστου UCO είναι μεγαλύτερες από αυτές των κλασμάτων, ειδικά σε σχέση με το ελαφρύ. Από αυτό πιθανολογείται ότι το UCO είτε περιέχει μεγάλες ποσότητες μεγαλομοριακών παραφινών (οι οποίες είναι υπεύθυνες για την αύξηση των ιδιοτήτων αυτών), το μεγαλύτερο μέρος των οποίων κατά την απόσταξη πρέπει να παραμείνει στο υπόλειμμα, είτε τα κλάσματα συγκράτησαν μεγαλύτερες ποσότητες αρωματικών μορίων.

Περιεκτικότητα σε Θείο: Η περιεκτικότητα σε θείο μετρήθηκε με τη βοήθεια της συσκευής XRF στην τιμή των 808ppm για το ελαφρύ και 1005ppm για το βαρύ κλάσμα. Αν και αναμένεται οι τιμές αυτές να πέσουν μετά την απομάκρυνση των αρωματικών στην εκχύλιση με NMP, δε φαίνεται να μπορούν να κατέβουν το φράγμα των 300 ppm ώστε να καταταχτεί σε υψηλού τύπου λιπαντικό.

3.3. Εκχύλιση με διαλύτη NMP

3.3.1. Ισοζύγια μάζας

Τα συνολικά ισοζύγια μάζας καθώς και οι απώλειες της κάθε εκχύλισης για τις 3 αναλογίες διαλύτη/τροφοδοσίας για το ελαφρύ και το βαρύ κλάσμα φαίνονται στους Πίνακες 17 και 18 αντίστοιχα.

Πίνακας 17. Συνολικό ισοζύγιο μάζας για τη διεργασία της εκχύλισης του ελαφριού κλάσματος

Αναλογίες Διαλύτη		Μάζα (g)	Είσοδος		Έξοδος		Απώλειες	Απώλεια (%)
			UCO	NMP	Εκχύλισμα	Υπόλειμμα		
1:1	1		60,48	61,76	62,60	47,73	11,91	9,74%
	2		61,41	61,60	63,63	51,25	8,13	6,61%
	3		81,60	82,43	83,44	70,48	10,11	6,16%
	4		86,33	89,46	92,31	74,00	9,48	5,39%
	5		96,59	96,46	98,08	83,8	11,17	5,79%
	Μέση απώλεια							
1.5:1	1		72,83	108,57	112,36	60,83	8,21	4,53%
	2		73,23	112,03	115,84	60,29	9,13	4,93%
	3		86,04	128,85	135,55	70,98	8,36	3,89%
	4		76,71	114,82	118,66	64,49	8,38	4,38%
	Μέση απώλεια							
2:1	1		62,42	126,50	131,52	43,63	13,77	7,29%
	2		60,74	120,92	125,68	48,17	7,81	4,30%
	3		85,74	174,06	181,04	70,51	8,25	3,18%
	4		59,88	120,05	124,87	48,25	6,81	3,78%
	Μέση απώλεια							

Πίνακας 18. Συνολικό ισοζύγιο μάζας για τη διεργασία της εκχύλισης του βαριού κλάσματος

Αναλογίες Διαλύτη		Μάζα (g)	Είσοδος		Έξοδος		Απώλειες	Απώλεια (%)
			UCO	NMP	Εκχύλισμα	Υπόλειμμα		
1:1	1		65,17	65,47	64,54	58,27	7,83	5,99%
	2		70,54	72,70	71,90	62,98	8,36	5,84%
	3		85,27	85,04	83,70	77,29	9,32	5,47%
	4		54,31	56,15	54,74	43,08	12,64	11,44%
	Μέση απώλεια							
1.5:1	1		67,77	100,52	100,90	59,56	7,83	4,65%
	2		80,82	121,52	121,96	71,19	9,19	4,54%
	3		84,19	125,66	126,10	73,63	10,12	4,82%
	4		97,28	145,87	147,17	87,06	8,92	3,67%
	Μέση απώλεια							
2:1	1		82,96	166,13	169,23	70,98	8,88	3,56%
	2		77,69	155,16	156,30	66,57	9,98	4,29%

	3	84,17	169,22	171,26	73,49	8,64	3,41%
	4	75,14	149,93	151,56	65,00	8,51	3,78%
	Μέση απόλεια						3,76%

Κάπου εδώ να σημειωθεί ότι κατά το μηχανικό διαχωρισμό των δύο φάσεων στη διαχωριστική χοάνη κατά τη διαδικασία της αφαίρεσης του διαλύτη αλλά και των εκπλύσεων, αφέθηκε επίτηδες μικρή ποσότητα του εξευγενισμένου υπολείμματος να <<χαθεί>> ώστε να εξασφαλισθεί όσο το δυνατόν μεγαλύτερη καθαρότητα του υπολείμματος. Η απόλεια αυτή επηρεάζει και το συνολικό ισοζύγιο αλλά κυρίως το ισοζύγιο μάζας του ελαίου που ενδιαφέρει περισσότερο και παρουσιάζεται στους Πίνακες 19 και 20.

Εκτός αυτού, λόγω του σχετικά υψηλού σημείου ροής των δειγμάτων (ειδικά του βαριού κλάσματος), μικρή ποσότητα αυτών έπανε να ρέει μετά από λίγο ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με αποτέλεσμα να παραμένει στα γυάλινα σκεύη κατά τις μεταγίσεις, επηρεάζοντας εκ νέου τα ισοζύγια μάζας.

Όπως αναφέρθηκε για την πλήρη εξάλειψη του διαλύτη από τη φάση του υπολείμματος έγινε χρήση νερού το οποίο είναι πλήρως αναμιξιμο 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.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζεται το ισοζύγιο μάζας του ελαίου για όλη τη διεργασία απομάκρυνσης των αρωματικών των δύο κλασμάτων. Σαν είσοδος δηλαδή λαμβάνεται υπόψη η αρχική ποσότητα UCO πριν τη διεργασία της εκχύλισης και ως έξοδος η ποσότητα UCO μετά και την απομάκρυνση του νερού. Παρότι όπως αναφέρθηκε χάνεται ένα μικρό ποσοστό για την εξασφάλιση της καθαρότητας του προϊόντος και τη μερική πήξη τους στα γυάλινα σκεύη, θεωρείται ότι η διαφορά μάζας του ελαίου πριν και μετά την εκχύλιση οφείλεται κατά κύριο λόγο στην απομάκρυνση των αρωματικών.

Πίνακας 19. Ισοζύγιο μάζας ελαίου κατά την εκχύλιση για το ελαφρύ κλάσμα.

Μάζα (g)		Είσοδος δείγματος UCO	Έξοδος δείγματος UCO	Απομάκρυνση αρωματικών	Απομάκρυνση (%)
Αναλογίες Διαλύτη					
1:1	1	60,48	46,96	13,52	22,4%
	2	61,41	50,70	10,71	17,4%
	3	81,60	70,20	11,40	14,0%
	4	86,33	72,93	13,40	15,5%
	5	96,59	83,44	13,15	13,6%
Μέση απομάκρυνση					16,6%
1.5:1	1	72,83	60,67	12,16	16,7%
	2	73,23	59,94	13,29	18,1%
	3	86,04	70,70	15,34	17,8%
	4	76,71	64,09	12,62	16,5%
Μέση απομάκρυνση					17,3%
2:1	1*	62,42	43,51	18,91	30,3%

	2	60,74	47,94	12,80	21,1%
	3	85,74	70,32	15,42	18,0%
	4	59,88	47,73	12,15	20,3%
	Μέση απομάκρυνση				19,8%

*Κατά τη διαδικασία διαχωρισμού του διαλύτη με το UCO, λόγω πειραματικού λάθους, χάθηκε ποσότητα UCO περισσότερη από όσο θα έπρεπε. Ως αποτέλεσμα, δε μετριέται η % απομάκρυνση των αρωματικών της εκχύλισης αυτής στη μέση απομάκρυνση

Πίνακας 20. Ισοζύγιο μάζας ελαίου κατά την εκχύλιση για το βαρύ κλάσμα.

Μάζα (g)		Είσοδος δείγματος UCO	Έξοδος δείγματος UCO	Απομά- κρυνση α- ρωματικών	Απομά- κρυνση (%)
Αναλογίες Διαλύτη					
1:1	1	65,17	57,97	7,20	11,0%
	2	70,54	62,39	8,15	11,6%
	3	85,27	76,83	8,44	9,9%
	4*	54,31	42,64	11,67	21,5%
	Μέση απομάκρυνση				10,8%
1.5:1	1	67,77	59,01	8,76	12,9%
	2	80,82	70,60	10,22	12,6%
	3	84,19	73,02	11,17	13,3%
	4	97,28	85,60	11,68	12,0%
	Μέση απομάκρυνση				12,7%
2:1	1	82,96	70,59	12,37	14,9%
	2	77,69	65,82	11,87	15,3%
	3	84,17	72,65	11,52	13,7%
	4	75,14	64,23	10,91	14,5%
	Μέση απομάκρυνση				14,6%

*Κατά τη διαδικασία διαχωρισμού του διαλύτη με το UCO, λόγω πειραματικού λάθους, χάθηκε ποσότητα UCO περισσότερη από όσο θα έπρεπε. Ως αποτέλεσμα, δε μετριέται η % απομάκρυνση των αρωματικών της εκχύλισης αυτής στη μέση απομάκρυνση.

Από τα αποτελέσματα αυτά παρατηρείται ότι μέγιστη απομάκρυνση αρωματικών (που είναι και το ζητούμενο για την αύξηση του Δείκτη Ιξώδους και τη βελτίωση της οξειδωτικής σταθερότητας) και για τα δύο κλάσματα επιτυγχάνεται για **αναλογία διαλύτη/τροφοδοσία = 2/1**.

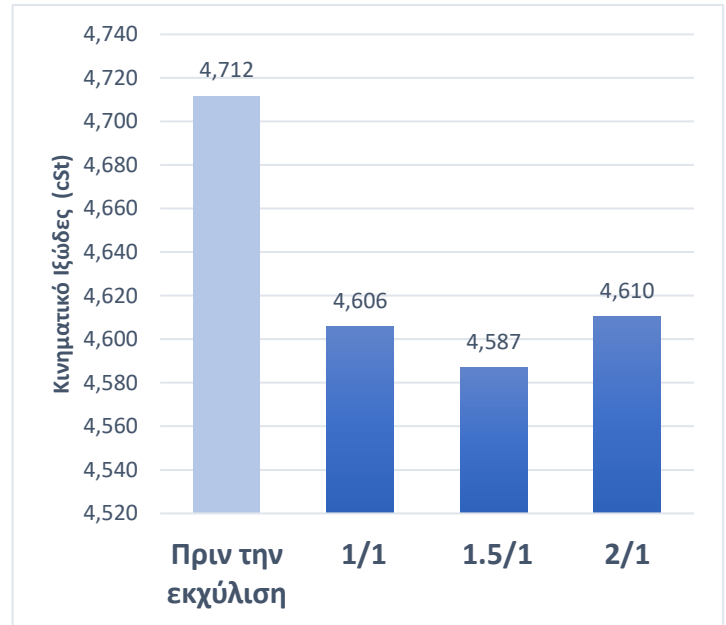
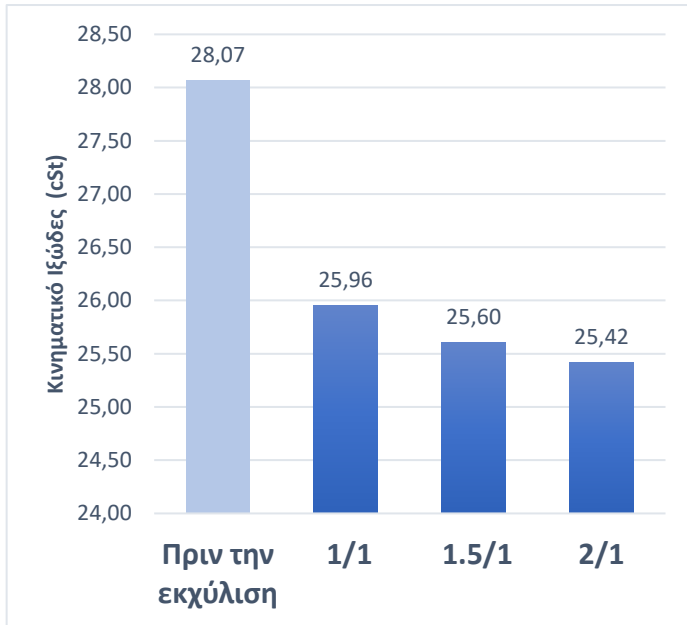
Παρατηρείται, επίσης, ότι η ποσοστιαία απομάκρυνση μάζας είναι σχετικά μεγάλη (της τάξης του 17% για το ελαφρύ και του 12% για το βαρύ). Αυτό σημαίνει ότι η τροφοδοσία πρέπει να περιείχε υψηλές ποσότητες αρωματικών μορίων, γεγονός που αντανακλάται και στο χαμηλό δείκτη ιξώδους των κλασμάτων πριν την εκχύλιση.

3.3.2. Ιδιότητες

Αφού συλλεχθούν και αναμιχθούν μεταξύ τους τα δείγματα που εκχυλίστηκαν με τις ίδιες αναλογίες διαλύτη/τροφοδοσία και για τα δύο κλάσματα, μετρούνται εκ νέου οι ιδιότητες

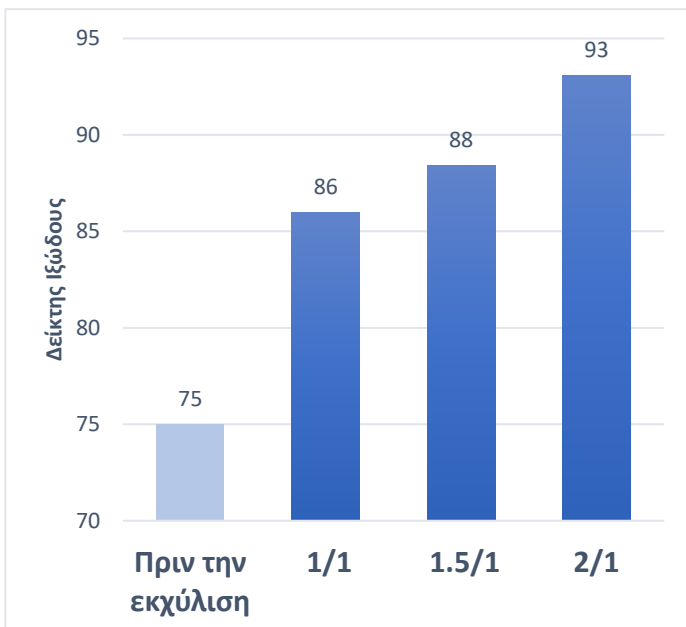
τους. Οι βασικές αυτές ιδιότητες εν συγκρίσει με της αρχική τροφοδοσία (πριν τις εκχυλίσεις) παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 10 έως 17.

Ελαφρύ κλάσμα (400°C – 450°C)

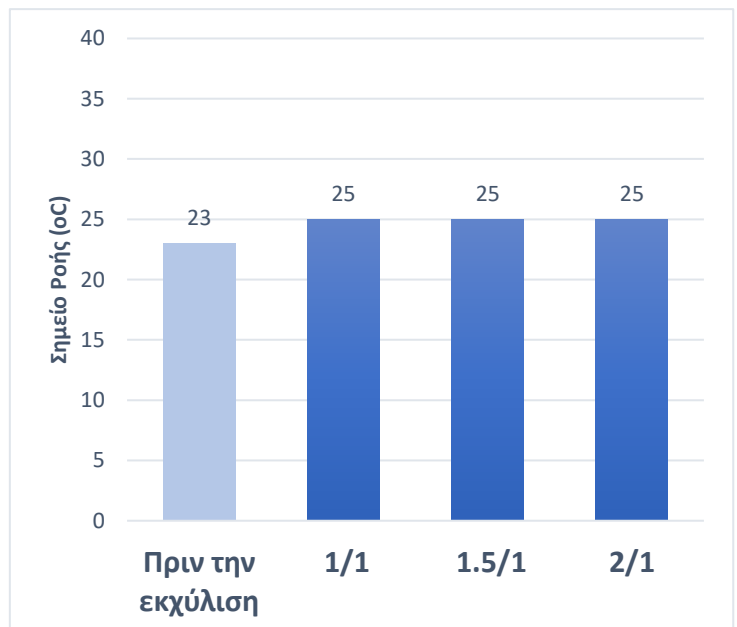


Διάγραμμα 10. Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C πριν και μετά την εκχύλιση για το ελαφρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP.

Διάγραμμα 11. Κινηματικό ιξώδες στους 100 °C πριν και μετά την εκχύλιση για το ελαφρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP.



Διάγραμμα 12. Δείκτης ιξώδους πριν και μετά την εκχύλιση για το ελαφρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP



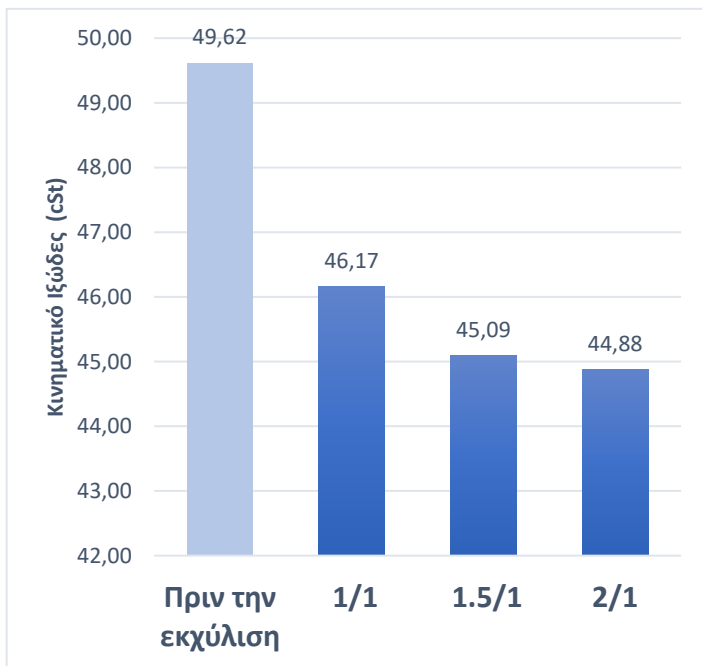
Διάγραμμα 13. Σημείο ροής πριν και μετά την εκχύλιση για το ελαφρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP

Από τη θεωρία, με την απομάκρυνση των αρωματικών αναμένεται να προκληθεί αύξηση του Δείκτη Ιξώδους του δείγματος και μείωση του ιξώδους του. Από την πρώτη ματιά παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν πλήρως τη θεωρία. Συγκεκριμένα παρατηρείται μείωση κατά 9% του ιξώδους στους 40°C και κατά 2.65% στους 100°C και αύξηση του Δείκτη Ιξώδους κατά 24%, η οποία πραγματοποιήθηκε για αναλογία 2/1 αποτελώντας την αναλογία με τη μεγαλύτερη αύξηση.

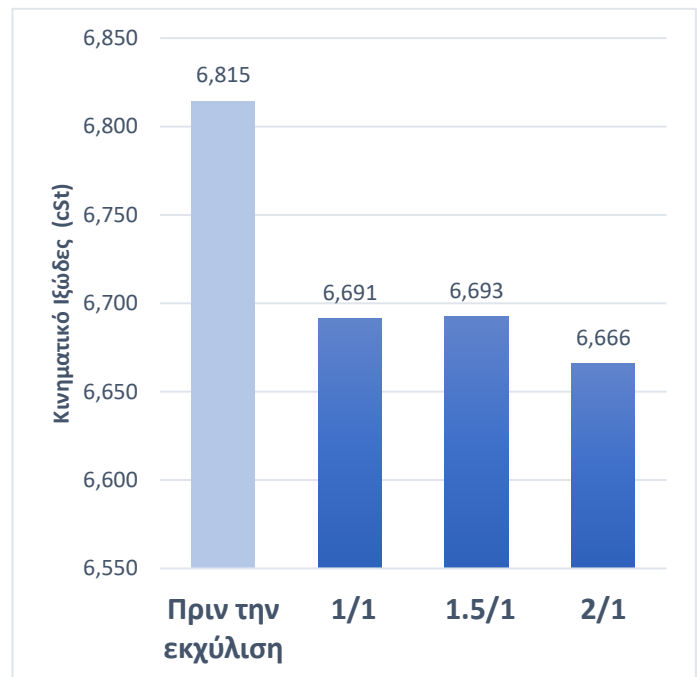
Επιπλέον, η απομάκρυνση των αρωματικών από τα δείγματα αναμένεται να αυξήσει το σημείο ροής τους καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε παραφινικά μόρια. Αν και προέκυψαν μικρές διαφορές στο σημείο ροής των δειγμάτων για πριν και μετά τις εκχυλίσεις, η απομάκρυνση των αρωματικών όντως αύξησε κατά 2°C το σημείο ροής τους.

Τα αποτελέσματα, λοιπόν, των ισοζυγίων μάζας του ελαίου, όπου έδειξαν ότι η μεγαλύτερη απομάκρυνση αρωματικών επιτεύχθηκε για αναλογία 2/1, φαίνεται να συνάδουν πλήρως με τη μέτρηση των ιδιοτήτων, η οποία έδωσε μέγιστη τιμή του ζητούμενου Δείκτη Ιξώδους επίσης για αναλογία 2/1. Ως εκ τούτου, **η βέλτιστη αναλογία διαλύτη (NMP)/τροφοδοσίας για την απομάκρυνση των αρωματικών από το ελαφρύ κλάσμα επιλέχθηκε η αναλογία 2/1.**

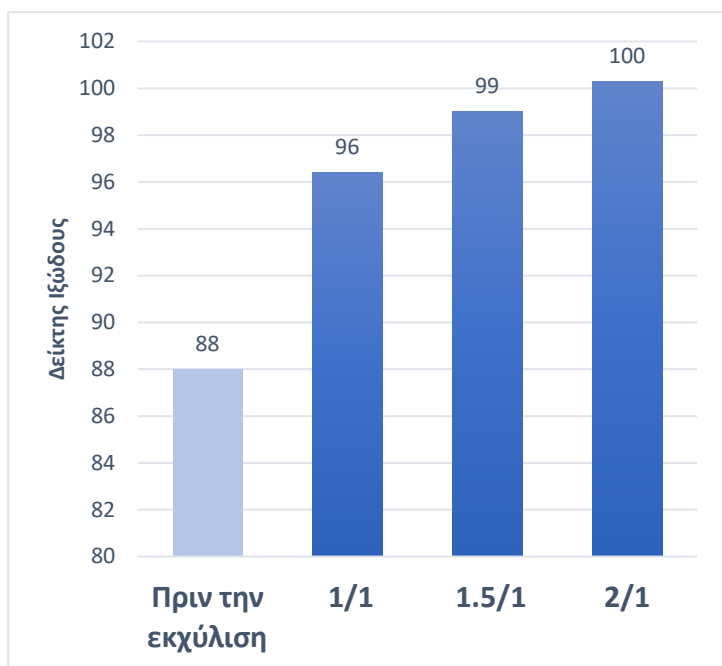
Βαρύ κλάσμα (450°C – 500°C)



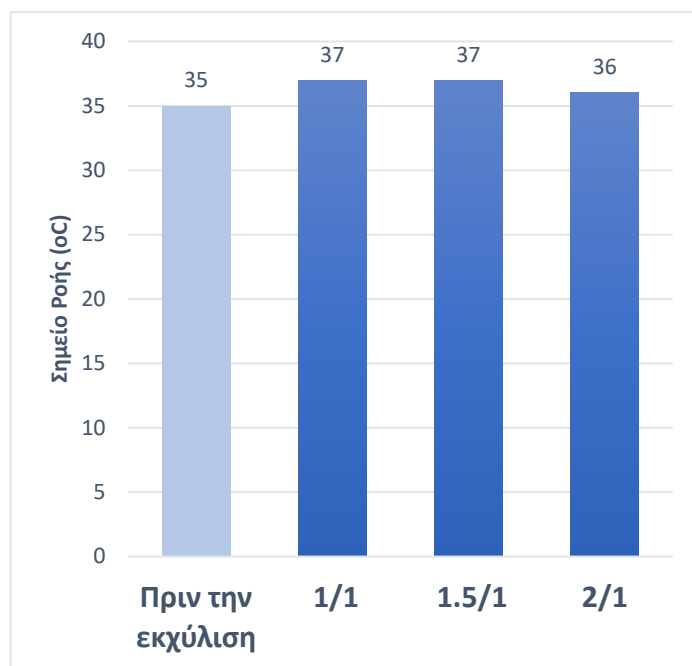
Διάγραμμα 14. Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C πριν και μετά την εκχύλιση για το βαρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP.



Διάγραμμα 15. Κινηματικό ιξώδες στους 100 °C πριν και μετά την εκχύλιση για το βαρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP.



Διάγραμμα 16. Δείκτης ιξώδους πριν και μετά την εκχύλιση για το βαρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP.



Διάγραμμα 17. Σημείο ροής πριν και μετά την εκχύλιση για το βαρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP.

Αντίστοιχα για το βαρύ κλάσμα, τα συμπεράσματα είναι παρόμοια με αυτά του ελαφριού. Συγκεκριμένα, παρατηρείται μείωση κατά 10% του ιξώδους στους 40°C και κατά 2% στους 100°C και αύξηση Δείκτη Ιξώδους κατά 14%, η οποία πραγματοποιήθηκε για αναλογία 2/1 αποτελώντας επίσης την αναλογία με τη μεγαλύτερη αύξηση

Ομοίως, λοιπόν, τα αποτελέσματα των ισοζυγίων μάζας του ελαίου, όπου έδειξαν ότι η μεγαλύτερη απομάκρυνση αρωματικών επιτεύχθηκε για αναλογία 2/1, φαίνεται να συνάδουν πλήρως με τη μέτρηση των ιδιοτήτων, η οποία έδωσε μέγιστη τιμή του ζητούμενου Δείκτη Ιξώδους επίσης για αναλογία 2/1. Ως εκ τούτου, **η βέλτιστη αναλογία διαλύτη (NMP)/τροφοδοσίας για την απομάκρυνση των αρωματικών από το βαρύ κλάσμα επίσης επιλέχθηκε η αναλογία 2/1.**

3.4. Αποπαραφίνωση με διαλύτη MEK/TOL

3.4.1. Ισοζύγια μάζας

Τα συνολικά ισοζύγια μάζας καθώς και οι απώλειες της μάζας κάθε αποπαραφίνωσης μέχρι και τη διεργασία της διήθησης υπό κενό για το εκχυλισμένο ελαφρύ και βαρύ κλάσμα για τις 3 αναλογίες διαλύτη/τροφοδοσίας φαίνονται στους Πίνακες 21 και 22 αντίστοιχα.

Πίνακας 21. Συνολικό ισοζύγιο μάζας για τη διεργασία της αποπαραφίνωσης του ελαφριού κλάσματος

Μάζα (g) Αναλογίες Διαλύτη		Είσοδος			Έξοδος		Από- λειες	Από- λεια(%)
		UCO	MEK	TOL	Κηροί	Αποπαρα- φινωμένο UCO		
1:1	1	52,6	87,47	79,54	7,54	185,17	26,90	12,25%
	2	60,89	91,81	90,52	10,11	213,82	19,29	7,93%
	3	63,3	100,02	96,91	8,46	235,37	16,40	6,30%
	4	63,61	95,77	95,24	6,87	229,65	18,10	7,11%
	5	47,51	71,31	71,52	5,24	162,23	46,87	12,02%
Μέση απώλεια								9,12%
1.5:1	1	68,97	103,33	102,56	5,17	251,43	18,26	6,64%
	2	65,10	100,07	96,95	6,40	237,37	18,35	7,00%
	3	54,69	82,92	84,39	4,73	191,42	25,85	11,64%
	Μέση απώλεια							
2:1	1	58,03	88,68	87,06	6,38	200,99	26,40	11,29%
	2	58,93	88,48	89,39	6,31	204,78	25,71	10,86%
	3	71,80	110,08	107,72	10,05	259,75	19,80	6,84%
	Μέση απώλεια							

Πίνακας 22. Συνολικό ισοζύγιο μάζας για τη διεργασία της αποπαραφίνωσης του βαριού κλάσματος

Μάζα (g) Αναλογίες Διαλύτη		Είσοδος			Έξοδος		Από- λειες	Από- λεια (%)
		UCO	MEK	TOL	Κηροί	Αποπαρα- φινωμένο UCO		
1:1	1	56,49	86,01	83,94	11,28	141,13	74,03	32,69%
	2	57,02	87,84	87,02	18,77	152,62	60,49	26,09%
	3	57,95	87,13	87,08	14,96	183,23	33,97	14,63%
	Μέση απώλεια							
1.5:1	1	57,48	90,45	86,70	16,92	168,44	49,27	21,00%
	2	56,47	83,96	93,99	13,93	180,09	40,40	17,23%
	3	58,94	88,69	89,71	17,62	171,98	47,74	20,11%
	Μέση απώλεια							
2:1	1	65,79	99,33	99,29	16,54	179,67	68,20	25,79%
	2	65,89	99,44	99,36	19,78	179,50	65,41	24,71%
	3	49,60	75,25	75,52	11,84	132,63	55,90	27,90%
	Μέση απώλεια							

Το πρώτο πράγμα που παρατηρείται από τα αποτελέσματα του συνολικού ισοζυγίου για τη διεργασία της αποπαραφίνωσης είναι οι μεγάλες απώλειες μάζας, ειδικά σε σχέση με την προηγούμενη διεργασία των εκχυλίσεων με NMP. Ο κύριος λόγος που συμβαίνει αυτό, ιδιαίτερα στο βαρύ κλάσμα, είναι ότι εφόσον πήξει το μίγμα (αφού ψυχθεί στους -20°C) ποσότητα κηρών προσκολλάται στα τοιχώματα της κωνικής φιάλης, με αποτέλεσμα να χάνεται ποσότητα κατά τη μετάγγισή του στον ηθμό Buchner για τη διήθηση.

Στους πίνακες παρακάτω (Πίνακας 23 και 24) παρουσιάζονται τα ισοζύγια μάζας του ελαίου για όλη τη διεργασία της απομάκρυνσης των κηρών συμπεριλαμβανομένου και των εκπλύσεων (σε όσα δείγματα απαιτήθηκαν). Σαν είσοδος, επομένως, λαμβάνεται υπόψη η αρχική ποσότητα UCO και ως έξοδος το δείγμα που προέκυψε μετά την ανάκτηση των διαλυτών ή του νερού ανάλογα με το αν πραγματοποιήθηκε έκπλυση.

Πίνακας 23. Ισοζύγιο μάζας ελαίου για τη διεργασία της αποπαραφίνωσης του ελαφριού κλάσματος.

Μάζα (g)		Πραγματοποιήθηκε έκπλυση	Είσοδος UCO	Έξοδος UCO	Απομάκρυνση	Απομάκρυνση (%)
Αναλογίες Διαλύτη						
1:1	1	Όχι	52,60	47,87	4,73	8,99%
	2	Ναι	60,89	51,14	9,75	16,01%
	3	Όχι	63,30	46,64	16,66	26,32%
	4	Όχι	63,61	59,47	4,14	6,51%
	5	Ναι	47,51	37,67	9,84	20,71%
	Μέση απομάκρυνση					
1.5:1	1	Όχι	68,97	66,37	2,60	3,77%
	2	Ναι	65,10	57,40	7,70	11,83%
	3	Όχι	54,69	52,63	2,06	3,77%
	Μέση απομάκρυνση					
2:1	1	Ναι	58,03	55,73	2,30	3,96%
	2	Όχι	58,93	50,33	8,60	14,59%
	3	Ναι	71,80	61,61	10,19	14,19%
	Μέση απομάκρυνση					

*Η μεταβλητότητα των απομακρύνσεων των κηρών από αποπαραφίνωση σε αποπαραφίνωση μπορεί να οφείλεται στην πολυσυστατικότητα και πολυπλοκότητα της σύστασης του δείγματος, η οποία σε πολλές περιπτώσεις επιφέρει μεταβολές στις διεργασίες που δε μπορούν να προβλεφθούν και να δικαιολογηθούν.

Πίνακας 24. Ισοζύγιο μάζας ελαίου για τη διεργασία της αποπαραφίνωσης του βαριού κλάσματος.

Μάζα (g) Αναλογίες Διαλύτη		Πραγματοποιήθηκε έκπλυση	Είσοδος UCO	Έξοδος UCO	Απομά- κρυνση	Απομά- κρυνση (%)
1:1	1	Όχι	56,49	38,12	18,37	32,52%
	2	Ναι	57,02	41,93	15,09	26,46%
	3	Ναι	57,95	42,38	15,57	26,87%
	Μέση απομάκρυνση					
1.5:1	1	Ναι	57,48	37,40	20,08	34,93%
	2	Ναι	56,47	42,67	13,80	24,44%
	3	Ναι	58,94	42,87	16,07	27,27%
	Μέση απομάκρυνση					
2:1	1	Ναι	65,79	50,40	15,39	23,39%
	2	Ναι	65,89	48,60	17,29	26,24%
	3	Ναι	49,60	35,36	14,24	28,71%
	Μέση απομάκρυνση					

Η διαδικασία της αποπαραφίνωσης, όπως έχει ήδη αναφερθεί, πραγματοποιείται για την απομάκρυνση των κανονικών και μεγαλομοριακών παραφινών με σκοπό την ταπείνωση του σημείου ροής, καθώς αυτές διαθέτουν πολύ υψηλά σημεία πήξης. Ως εκ τούτου, η %απομάκρυνση των κηρών αντικατοπτρίζει σε κάποιο βαθμό την περιεκτικότητα της πρώτης ύλης στις παραφίνες αυτές. Από τα αποτελέσματα, λοιπόν, συμπεραίνεται ότι εφόσον η %απομάκρυνση μάζας του βαριού κλάσματος είναι σε υψηλά ποσοστά, η πρώτη ύλη πρέπει να περιείχε μεγάλες ποσότητες κανονικών και μεγαλομοριακών παραφινών, γεγονός που αναμενόταν καθώς τα δείγματά του εμφάνιζαν πολύ υψηλά σημεία ροής. Από την άλλη πλευρά, βέβαια, φαίνεται ότι στο ελαφρύ κλάσμα η %απομάκρυνση είναι σε χαμηλά επίπεδα, συμπεραίνοντας ότι η περιεκτικότητά του στις παραφίνες αυτές είναι αρκετά χαμηλότερη.

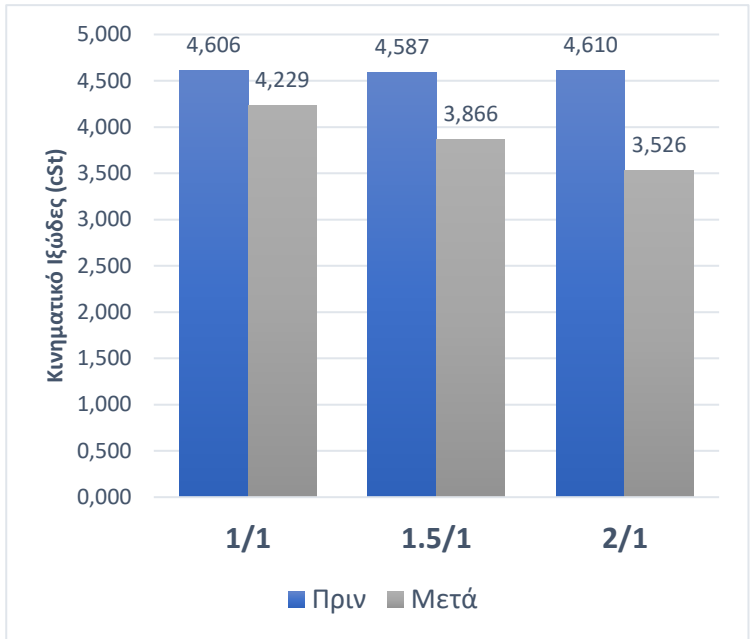
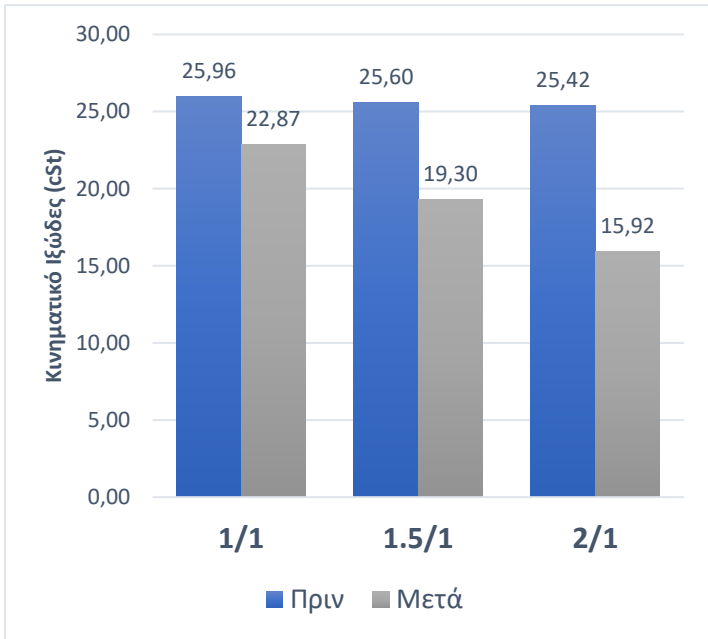
Ένα πρόβλημα που παρατηρήθηκε και κατέστησε προβληματική την κατασκευή του ισοζυγίου μάζας των διαλυτών έχει να κάνει με την ανάκτηση τους με τη συσκευή Rotary Evaporator. Μέρος της ανακτώμενης ποσότητας συγκεντρωνόταν στη φιάλη συλλογής του Rotary Evaporator και το υπόλοιπο σε δύο πλυντρίδες που ήταν εμβαπτισμένες σε λουτρό. Οι πλυντρίδες αυτές λόγω των πολύ χαμηλών θερμοκρασιών που επικρατούσαν στο λουτρό, πάγωναν εξωτερικά, με αποτέλεσμα να κολλούν στα τοιχώματα του λουτρού και να μη δύναται να αποσπαστούν άμεσα από αυτό χωρίς να σπάσουν ώστε να μεταφερθούν στον αναλυτικό ζυγό. Ως αποτέλεσμα, η καταγραφή της μάζας της ανακτώμενης ποσότητας των διαλυτών και επομένως η ακριβής κατασκευή του ισοζυγίου μάζας τους κρίνεται αδύνατη.

3.4.2. Ιδιότητες

Αφού συλλεχθούν και αναμιχθούν μεταξύ τους τα δείγματα και των δύο κλασμάτων που υποβλήθηκαν σε αποπαραφίνωση για όλες τις αναλογίες NMP/τροφοδοσίας, μετρούνται εκ

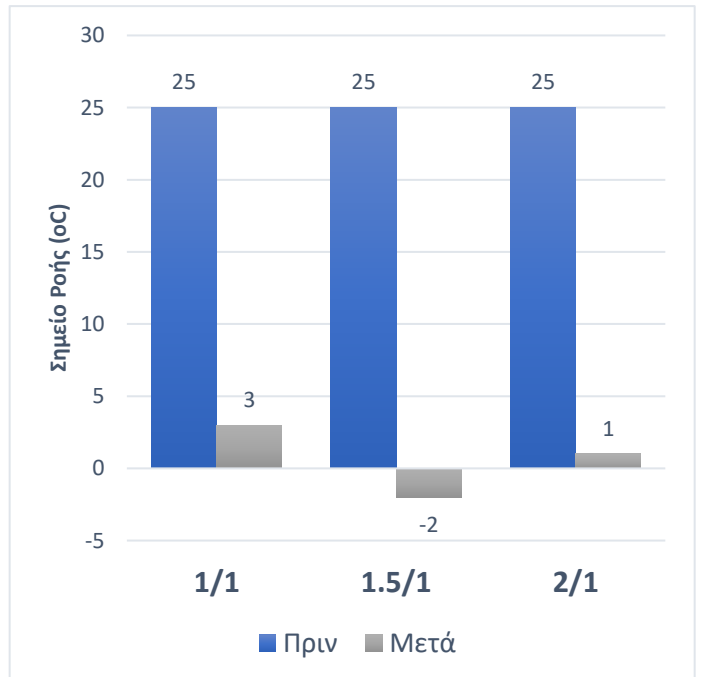
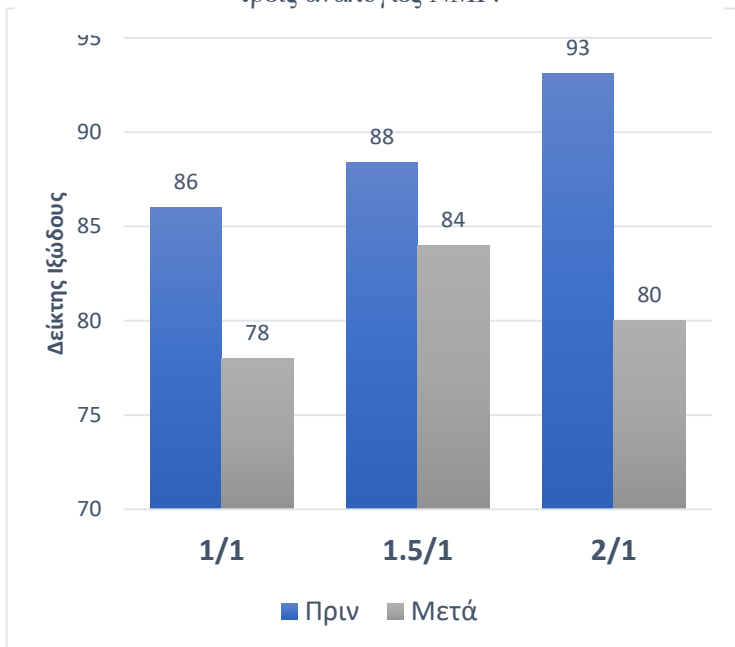
νέου οι ιδιότητες τους. Οι βασικές αυτές ιδιότητες σε σύγκριση με της αρχική τροφοδοσία (πριν την αποπαραφίνωση) και για τα δύο κλάσματα παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 18 έως 25.

Ελαφρύ κλάσμα (400°C – 450°C)



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

Διάγραμμα 19. Κινηματικό ιξώδες στους 100 °C πριν και μετά την αποπαραφίνωση για το ελαφρύ κλάσμα για τις τρεις ανα-



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

Διάγραμμα 21. Σημείο ροής πριν και μετά την αποπαραφίνωση για το ελαφρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP.

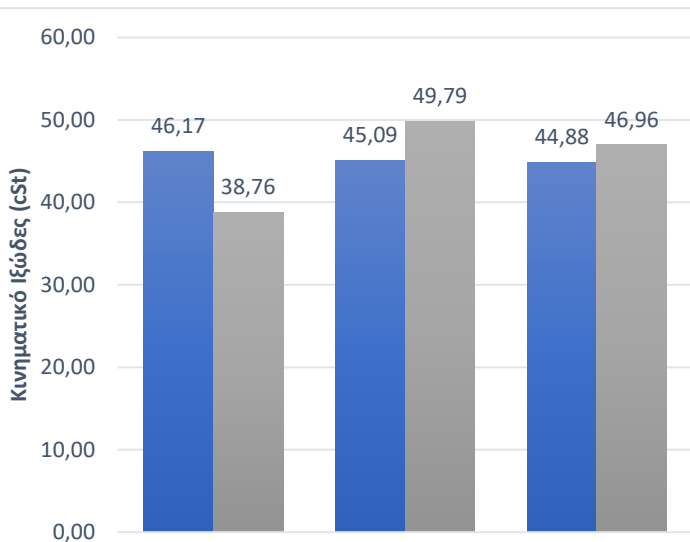
Από το Διάγραμμα 21 παρατηρείται ότι η μείωση του σημείου ροής των δειγμάτων, που ήταν και ο αποκλειστικός σκοπός της απομάκρυνσης των παραφινών, επιτεύχθηκε με

απόλυτη επιτυχία, με τη μεγαλύτερη μείωση να φαίνεται στο δείγμα που είχε εκχυλιστεί με αναλογία NMP/τροφοδοσίας 1.5/1 (μείωση κατά 27°C).

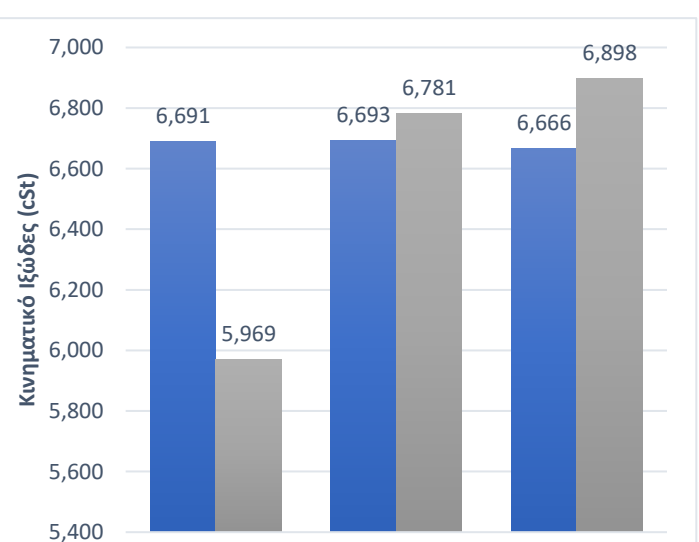
Παρατηρείται, επίσης, ότι τα κινηματικά ιξώδη στους 40°C και στους 100°C των δειγμάτων μετά την αποπαραφίνωση μειώθηκαν σημαντικά με τη μεγαλύτερη μείωση να επιτυγχάνεται στα δείγματα που είχαν εκχυλιστεί με αναλογία NMP/τροφοδοσία 2/1. Συγκεκριμένα το ιξώδες τους μειώθηκε κατά 37% στους 40°C και κατά 24% στους 100°C. Ωστόσο, η θεωρία υποστηρίζει ότι μετά την αποπαραφίνωση αναμενόταν αύξηση του ιξώδους. Η απόκλιση αυτή από τη θεωρία μπορεί να δικαιολογηθεί από τη πολυσυστατικότητα και πολυπλοκότητα της σύστασης του δείγματος, η οποία σε πολλές περιπτώσεις επιφέρει μεταβολές στις ιδιότητες που δε μπορούν να προβλεφθούν. Έτσι κι αλλιώς, όπως έχει ήδη αναφερθεί, η δομή των ενώσεων της τροφοδοσίας παραμένει αμετάβλητη από διεργασία σε διεργασία επομένως οι ιδιότητες των δειγμάτων καθορίζονται από τις εναπομένουσες ενώσεις που υπήρχαν στο αργό πετρέλαιο. Ως αποτέλεσμα, οι διαφορετικές προελεύσεις των αργών πετρελαίων που αντανακλώνται σε διαφορετικές αρχικές συστάσεις φέρνουν αποκλίσεις και στις τελικές ιδιότητες των προϊόντων τους.

Όσον αφορά το Δείκτη Ιξώδους έχει ήδη αναφερθεί ότι οι παραφίνες επηρεάζουν σημαντικά την αύξησή του. Η επερχόμενη απομάκρυνσή τους, λοιπόν, αναμένεται να μειώσει το Δ.Ι. των δειγμάτων, γεγονός που επιβεβαιώνεται και πειραματικά από τα αποτελέσματα, με τη μεγαλύτερη μείωση του να ανέρχεται στο 14% για το δείγμα που είχε εκχυλιστεί με αναλογία NMP/τροφοδοσίας 2/1. Η μικρότερη μείωση του Δ.Ι. υπήρξε για την αναλογία 1.5/1 το οποίο είναι απόλυτα λογικό καθώς από το ισοζύγιο μάζας του ελαίου είχε φανεί ότι για αυτήν την αναλογία είχε επιτευχθεί η μικρότερη απομάκρυνση παραφινών. Η τελική τιμή του Δ.Ι. για το ελαφρύ κλάσμα μετά και τη διεργασία της αποπαραφίνωσης φαίνεται να είναι σε πολύ χαμηλά επίπεδα, γεγονός που αποτρέπει τη χρήση του δείγματος στις περισσότερες εφαρμογές.

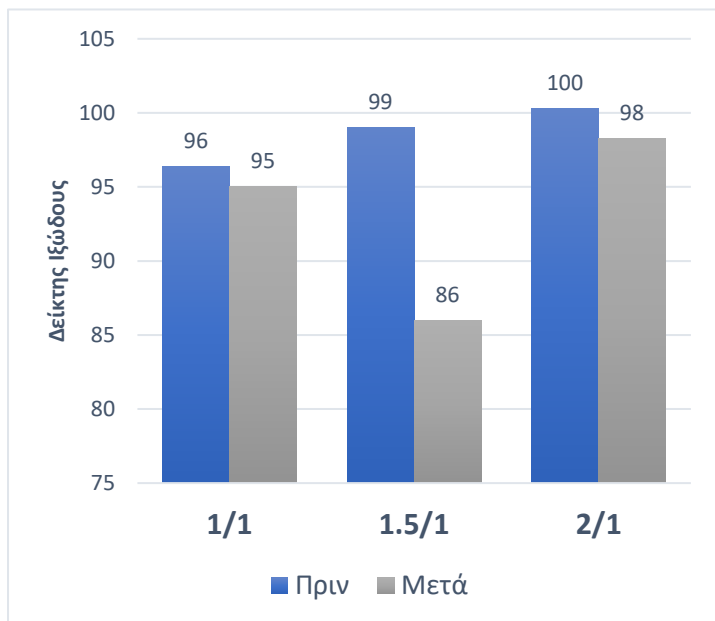
Βαρύ κλάσμα (450°C – 500°C)



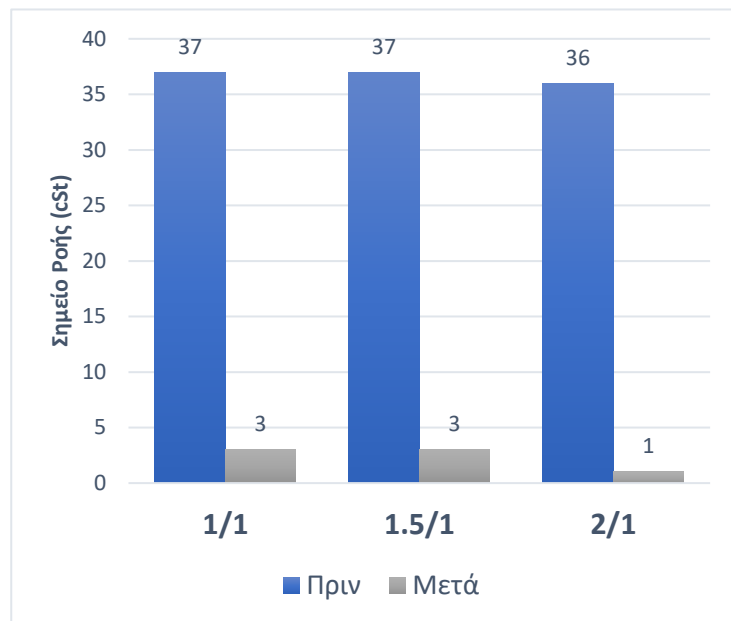
Διάγραμμα 22. Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C πριν και μετά την αποπαραφίνωση για το βαρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP.



Διάγραμμα 23. Κινηματικό ιξώδες στους 100 °C πριν και μετά την αποπαραφίνωση για το βαρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP.



Διάγραμμα 24. Δείκτης ιξώδους πριν και μετά την αποπαραφίνωση για το βαρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP.



Διάγραμμα 25. Σημείο ροής πριν και μετά την αποπαραφίνωση για το βαρύ κλάσμα για τις τρεις αναλογίες NMP.

Όπως στο ελαφρύ κλάσμα, έτσι κι εδώ παρατηρείται ότι επιτεύχθηκε σε πολύ μεγάλο βαθμό ο βασικός σκοπός της αποπαραφίνωσης που συνδέεται με την ελαχιστοποίηση του σημείου ροής των δειγμάτων. Συγκεκριμένα, φαίνεται ότι η μείωση έφτασε για το εκχυλισμένο δείγμα με 2/1 NMP/τροφοδοσία ως και 35°C κάτω από την αρχική τιμή.

Διαφορά, ωστόσο, σε σχέση και με το ελαφρύ κλάσμα παρατηρείται στα ιξώδη των δειγμάτων των αναλογιών 1.5/1 και 2/1, όπου υπήρξε αύξηση των ιξωδών τους με αποτέλεσμα να ακολουθείται η θεωρία. Ωστόσο το ίδιο δε συνέβη και για την 1/1 αναλογία όπου παρατηρήθηκε μείωση, όπως ακριβώς και στο ελαφρύ κλάσμα. Η μείωση αυτή, όπως και πριν, μπορεί να αποδοθεί στην πολυσυστατικότητα του αναλυόμενου δείγματος.

Όσον αφορά το Δ.Ι., ενώ φαίνεται να μειώθηκε και στις τρεις αναλογίες, στην 1/1 και 2/1 η μείωση αυτή είναι ανεπαίσθητη της τάξης του 2% και για τις δύο. Για την 1.5/1 αναλογία η πτώση του Δ.Ι. είναι αρκετά σημαντική της τάξης του 13%. Φαίνεται, έτσι, και στο βαρύ κλάσμα ότι η τελική τιμή του Δ.Ι. είναι αρκετά χαμηλή.

Περιεκτικότητα σε θείο: Η περιεκτικότητα σε θείο μετρήθηκε με τη βοήθεια της συσκευής XRF στην τιμή των 584ppm για το ελαφρύ και 678ppm για το βαρύ κλάσμα. Όπως ακριβώς αναμενόταν, οι τιμές έμειναν σε υψηλά επίπεδα πάνω από το φράγμα των 300ppm. Ως αποτέλεσμα, μόνο και μόνο λόγω της περιεκτικότητας σε θείο το βασικό λιπαντικό της παρούσας διπλωματικής δύναται να χρησιμοποιηθεί αποκλειστικά για λιπαντικό Ομάδας I.

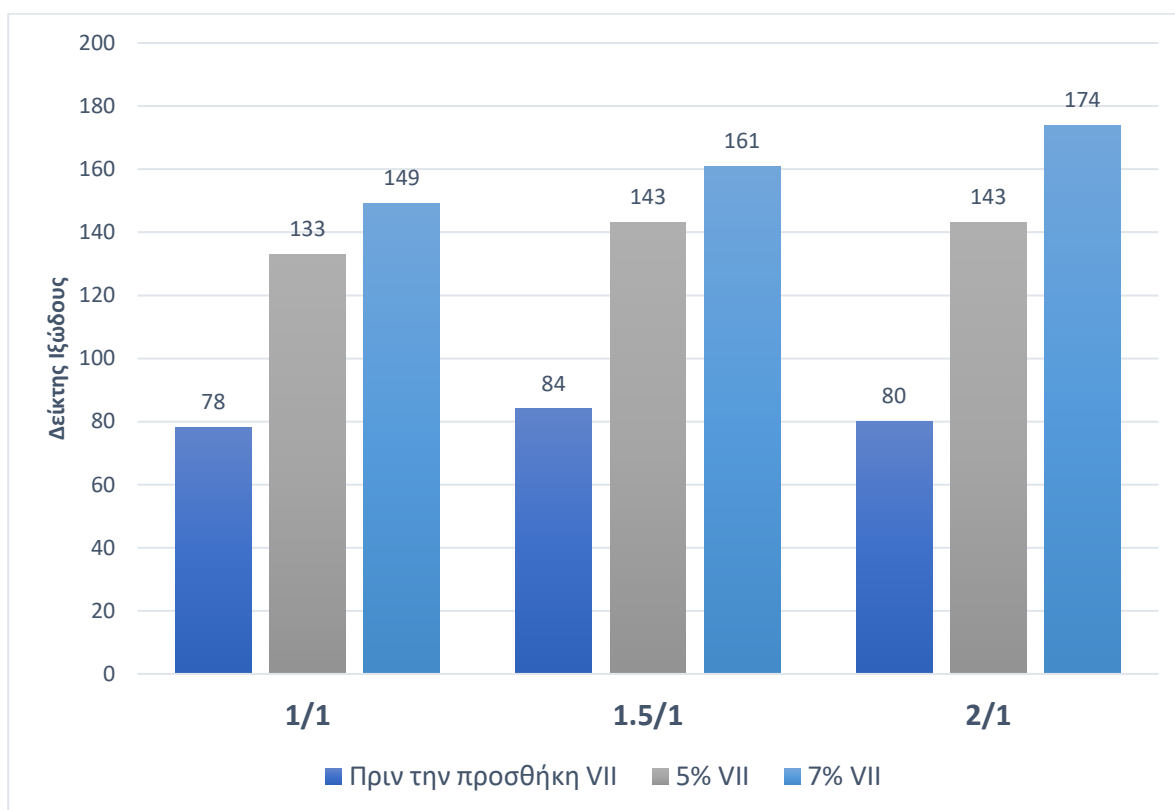
3.5. Χρήση Προσθέτων

Όπως αναφέρθηκε προ λίγου, το βασικό λιπαντικό της παρούσας διπλωματικής δύναται να χρησιμοποιηθεί αποκλειστικά για λιπαντικό τύπου I εφόσον οι περιεκτικότητες των

κλασμάτων σε θείο υπερβαίνουν τις προδιαγραφές των υπολοίπων τύπων λιπαντικών. Ωστόσο για τον ολοκληρωμένο εξευγενισμό του UCO πραγματοποιήθηκε προσθήκη προσθέτων για την αναβάθμιση των ιδιοτήτων του όσον αφορά το Δείκτη Ιξώδους και το Σημείο Ροής.

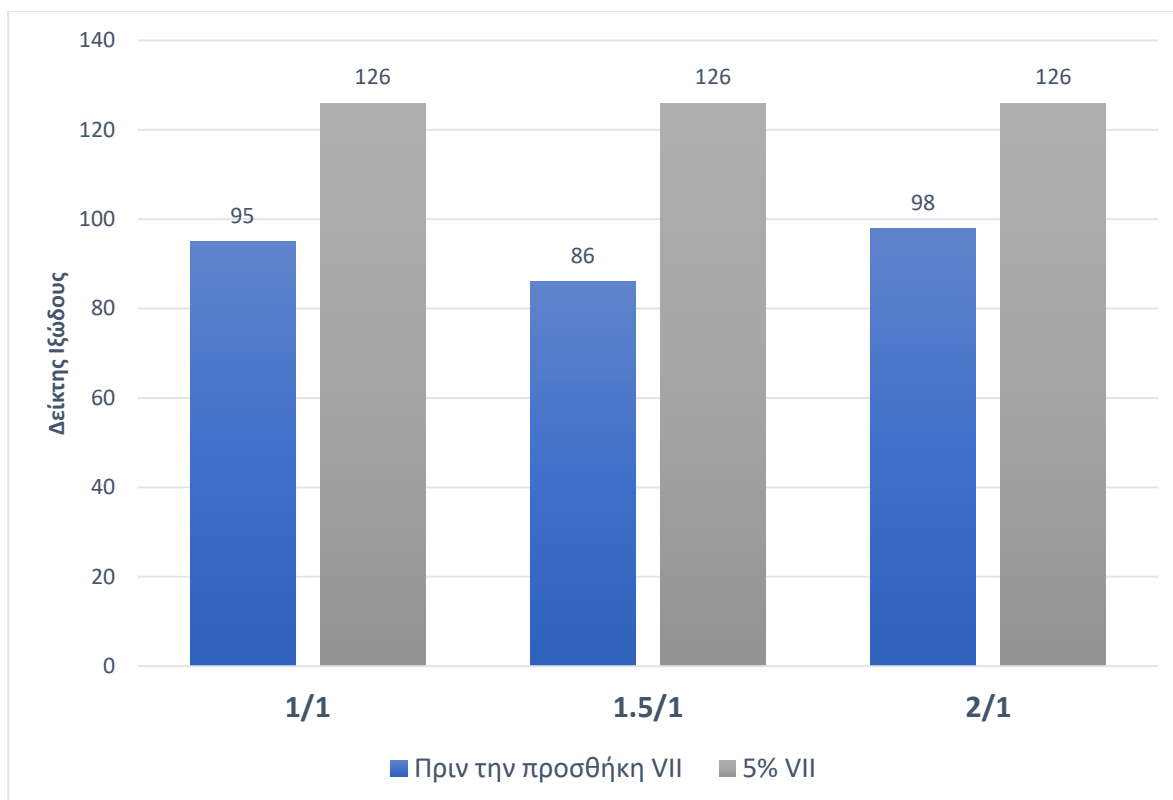
Η αναβάθμιση του Δ.Ι. για τα δύο κλάσματα μετά την προσθήκη αναλογίας 5 και 7% του VII στο δείγμα παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 26 και 27. Συγκεκριμένα παρουσιάζονται οι τιμές του Δ.Ι. πριν την προσθήκη VII και μετά για όλες τις αναλογίες NMP/τροφοδοσίας των προηγούμενων εκχυλίσεων.

Ελαφρύ κλάσμα (400°C – 450°C)



Διάγραμμα 26. Μεταβολή του δείκτη ιξώδους σε σύγκριση με την αναλογία προσθέτου VII για το ελαφρύ κλάσμα.

Βαρύ κλάσμα (450°C – 500°C)



Διάγραμμα 27. Μεταβολή του δείκτη ιξώδους σε σύγκριση με την αναλογία προσθέτου VII για το βαρύ κλάσμα.

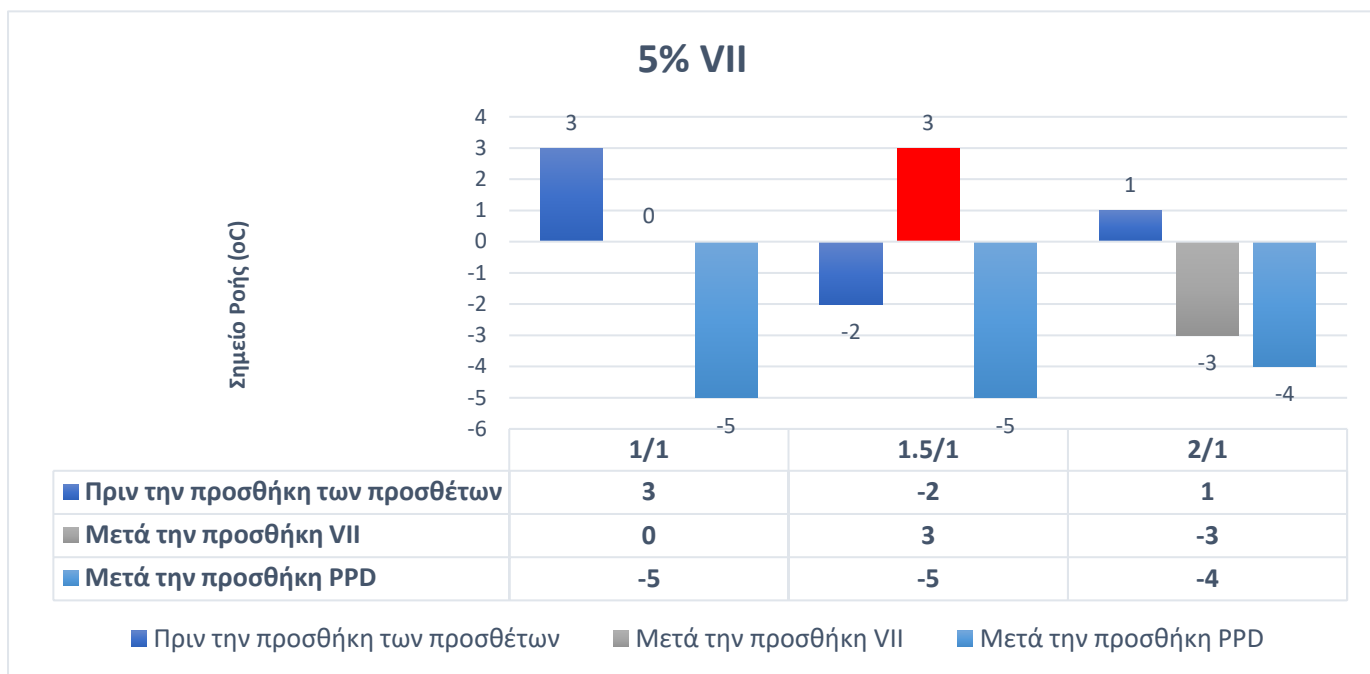
Το πρώτο πράγμα που παρατηρείται στα παραπάνω διαγράμματα είναι η μεγάλη επιρροή του προσθέτου βελτιωτικού ιξώδους στο Δείκτη Ιξώδους του δείγματος. Συγκεκριμένα, για την προσθήκη 5% VII στην αναλογία 2/1 (όπου υπήρξε η μεγαλύτερη αύξηση Δ.Ι.) του ελαφριού κλάσματος ο Δ.Ι. έχει την πολύ μεγάλη αύξηση της τάξης του 79% και στην αναλογία 1.5/1 του βαριού της τάξης του 47%.

Παρατηρείται, επίσης, ότι όσο αυξάνεται η αναλογία του VII τόσο αυξάνεται και η μεταβολή του δείκτη ιξώδους σε σύγκριση με το αρχικό ελαφρύ αποπαραφινωμένο δείγμα. Για παράδειγμα, για την αναλογία 2/1 του ελαφριού κλάσματος η προσθήκη 7% VII φαίνεται να ανέβασε κατά 22% περισσότερο το Δ.Ι. του δείγματος σε σχέση με την 5% αναλογία, η οποία μεταφράζεται σε 118% αύξηση του Δ.Ι. σε σχέση με το αρχικό αποπαραφινωμένο δείγμα.

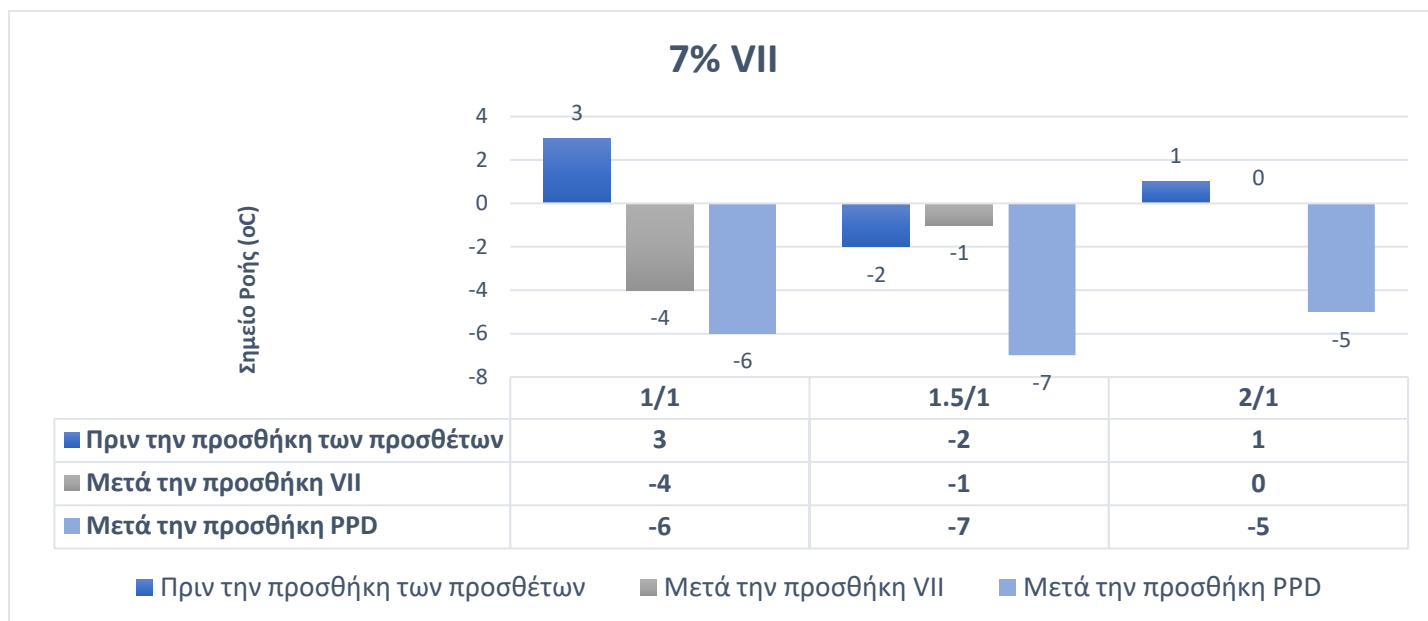
Οι τελικές τιμές του Δείκτη Ιξώδους, σύμφωνα με τα τελικά αυτά αποτελέσματα μετά και την προσθήκη του πρόσθετου βελτίωσης δείκτη ιξώδους φαίνεται να φτάνουν σε ικανοποιητικές τιμές για χρήση σε βασικές εφαρμογές (σε περίπτωση που ληφθεί υπόψη σα μεταβλητή αποκλειστικά ο Δ.Ι. και όχι π.χ. η περιεκτικότητα του θείου στο δείγμα). Ωστόσο, η προσθήκη μεγάλης ποσότητας VII με επερχόμενη τεράστια αύξηση του Δ.Ι. (πολύ πάνω από τις απαιτούμενες προδιαγραφές) κρίνεται ασήμαντη και οικονομικά ασύμφορη.

Στα Διαγράμματα 28 έως 30 παρουσιάζονται οι συγκρινόμενες μετρήσεις των Σημείων Ροής των δειγμάτων πριν την προσθήκη των προσθέτων, μετά την προσθήκη του VII και μετά την προσθήκη και του PPD.

Ελαφρύ κλάσμα (400°C – 450°C)

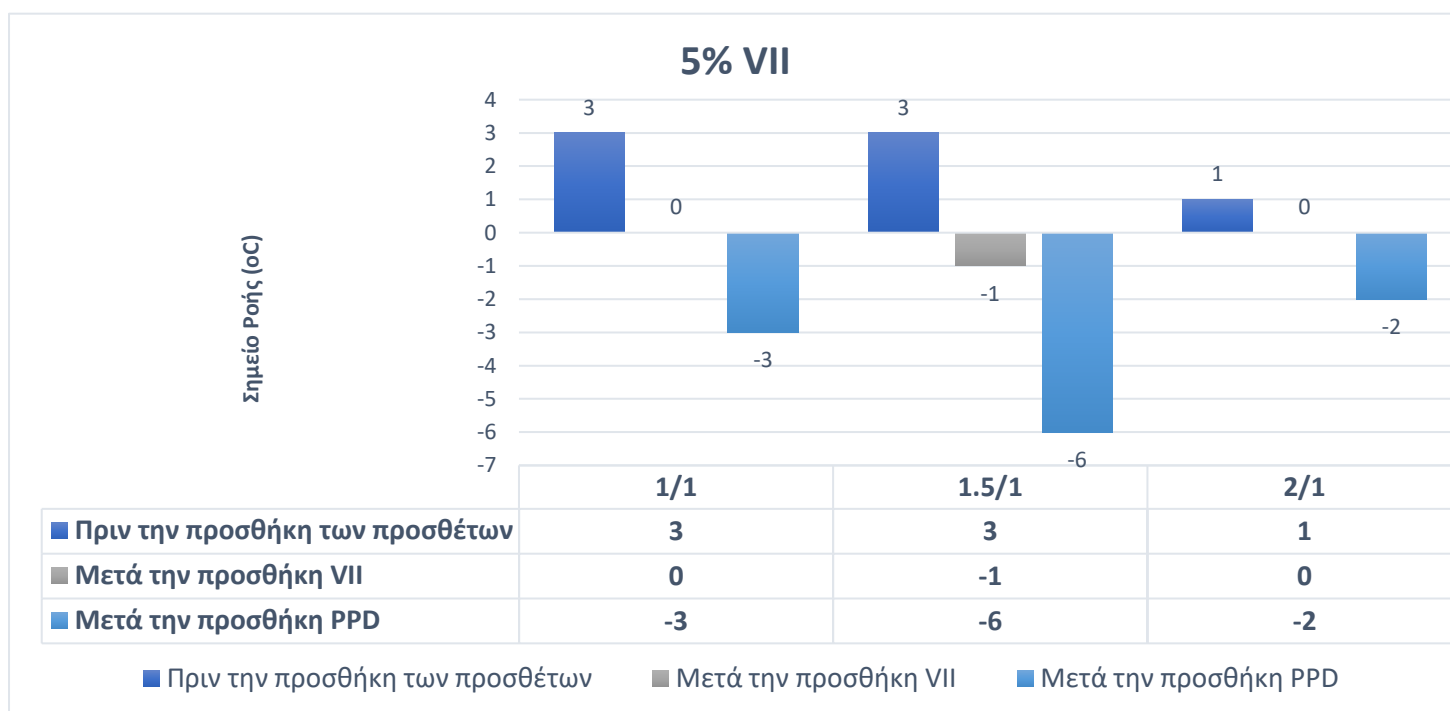


Διάγραμμα 28. Μεταβολή του σημείου ροής του ελαφριού κλάσματος μετά την προσθήκη 5% VII και μετά την προσθήκη PPD



Διάγραμμα 29. Μεταβολή του σημείου ροής του ελαφριού κλάσματος μετά την προσθήκη 7% VII και μετά την προσθήκη PPD

Βαρύ κλάσμα (450°C – 500°C)



Διάγραμμα 30. Μεταβολή του σημείου ροής του βαριού κλάσματος μετά την προσθήκη 5% VII και μετά την προσθήκη PPD

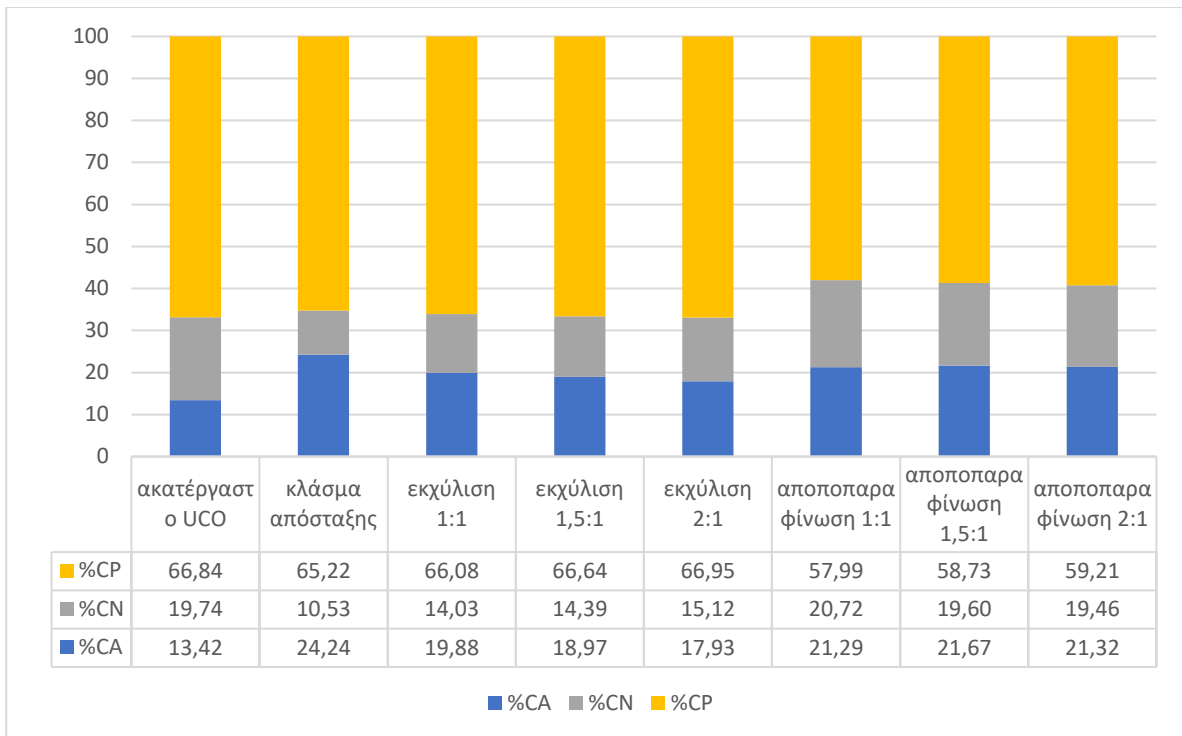
Οι μεταβολές των σημείων ροής, εκτός από μία εξαίρεση (φαίνεται με κόκκινο), μετά την προσθήκη των προσθέτων ακολούθησαν τη λογική που αναμενόταν από τη θεωρία. Η προσθήκη του VII βελτίωσε σε μικρό βαθμό τη θερμοκρασία στην οποία σταματάει η ροή του δείγματος και η επερχόμενη ανάμειξή του με το PPD την έριξε ακόμα περισσότερο. Στην εξαίρεση, όπου η ανάμειξη με το VII όχι μόνο δε μείωσε αλλά αύξησε αισθητά το σημείο πιθανόν να υπήρξε σφάλμα μέτρησης, το οποίο δεν εντοπίστηκε άμεσα ώστε να πραγματοποιηθεί επανάληψη της. Σε γενικές γραμμές πάντως η προσθήκη των προσθέτων βελτίωσε σε σημαντικό βαθμό τις ιδιότητες ψυχρής ροής των δειγμάτων.

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

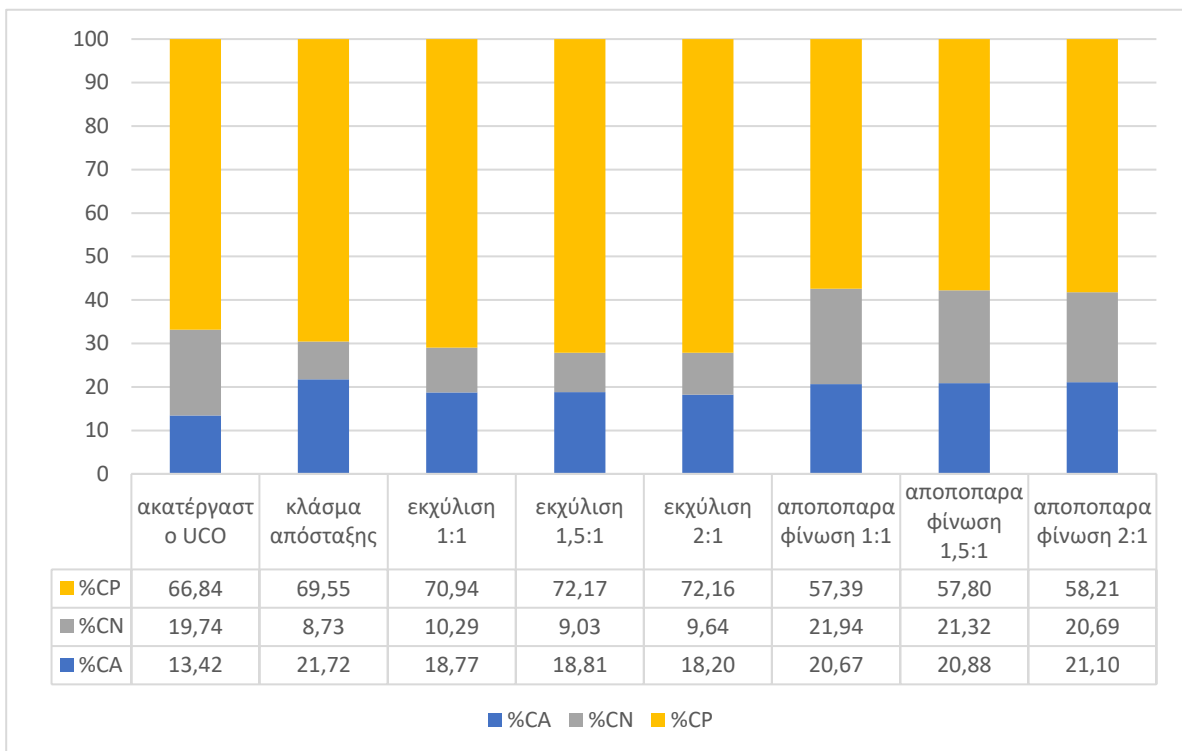
Με βάση τις πρότυπες μεθόδους ASTM D-2502 και ASTM D-3238 δύναται να εκτιμηθεί προσεγγιστικά η ποσοστιαία κατανομή άνθρακα για το ακατέργαστο UCO, το ελαφρύ και το βαρύ κλάσμα που προέκυψε μετά την απόσταξη υπό κενό και τα προϊόντα μετά την διαδικασία εκχύλισης αρωματικών και αποπαραφίνωσης και για τις τρεις αναλογίες NMP που χρησιμοποιήθηκαν. Απαραίτητα δεδομένα που απαιτούνται για την εκτίμηση αυτή αποτελούν τα κινηματικά ιξώδη στους 37.78 και 98.89°C, το μέσο μοριακό βάρος, η περιεκτικότητα σε θείο καθώς και ο δείκτης διάθλασης και η πυκνότητα στους 20°C. Οι επιθυμητές τιμές του ιξώδους προήλθαν από τη 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.^{42,43}

Συγκεκριμένα, τα κινηματικά ιξώδη συνέβαλλαν στον υπολογισμό του μέσου μοριακού βάρους του υδρογονανθρακικού μίγματος που εξεταζόταν κάθε φορά (ASTM D-2502) και έπειτα με τη βοήθεια της παραμέτρου του μέσου μοριακού βάρους εκτιμήθηκε η σύσταση των υδρογονανθράκων (ASTM D-3238).

Μέσω υπολογιστικών σχέσεων, λοιπόν, προκύπτει το ποσοστό σε αρωματικούς (%CA), παραφινικούς (%CP) και ναφθενικούς (%CN) υδρογονάνθρακες για κάθε δείγμα. Στα παρακάτω διαγράμματα (Διάγραμμα 31 και 32) παρουσιάζονται οι κατανομές αυτές για το ελαφρύ και το βαρύ κλάσμα αντίστοιχα.



Διάγραμμα 31. Εκτιμώμενη ποσοστιαία κατανομή άνθρακα για το ελαφρύ κλάσμα.



Διάγραμμα 32. Εκτιμώμενη ποσοστιαία κατανομή άνθρακα για το βαρύ κλάσμα.

Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρείται ότι η εξέλιξη των ποσοστιαίων συστάσεων των υδρογονανθράκων από διεργασία σε διεργασία συνάδει σε πολύ μεγάλο βαθμό με τα συμπεράσματα που εξάχθηκαν και για τα δύο κλάσματα από τα ισοζύγια μάζας και τις ιδιότητες καθώς και με τα αποτελέσματα που αναμένονταν από τη θεωρία. Συγκεκριμένα επιβεβαιώνονται τα εξής:

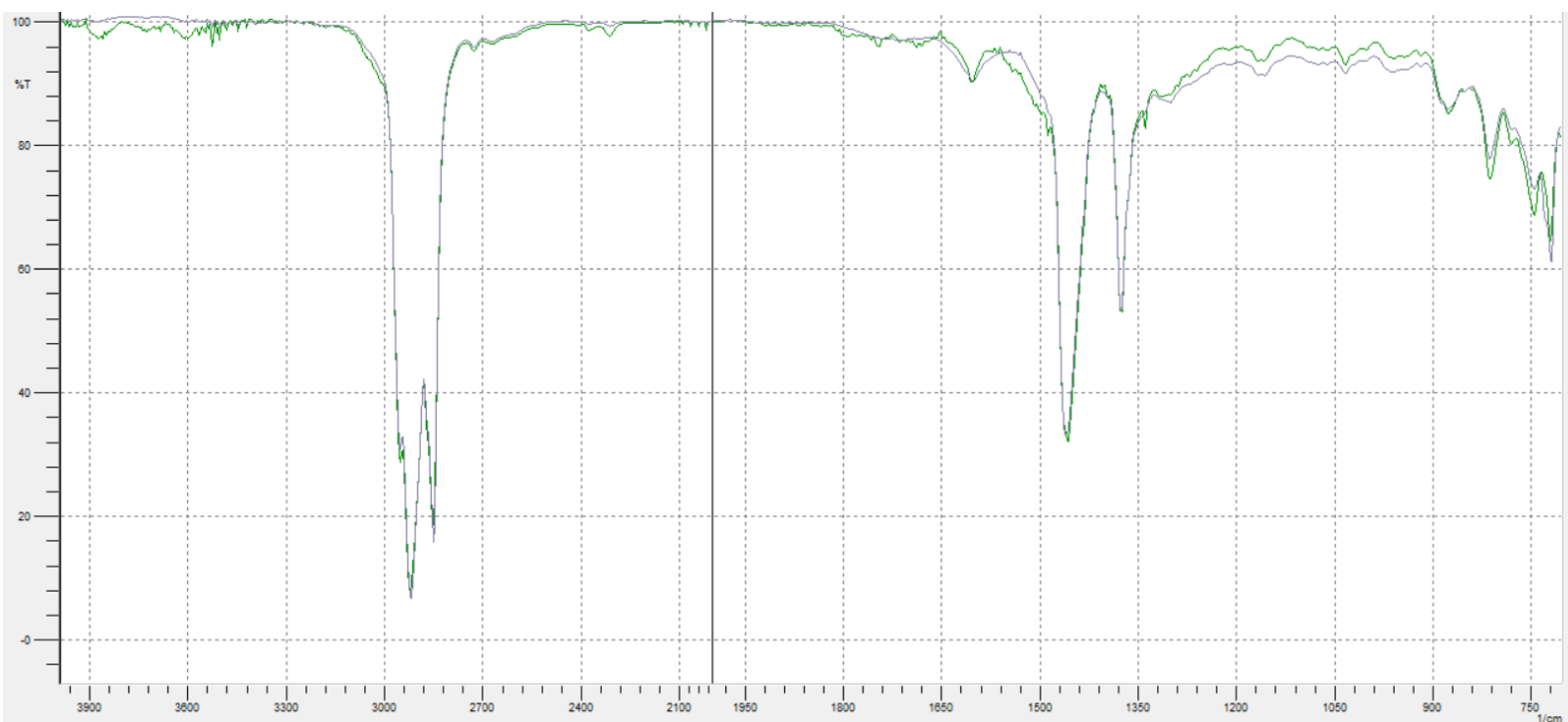
- Μετά τη διεργασία της απόσταξης υπήρξε αύξηση της περιεκτικότητας σε αρωματικά η οποία δικαιολογεί τη μείωση του δείκτη ιξώδους των κλασμάτων και του σημείου ροής τους. Στο βαρύ κλάσμα παρατηρείται και μια μικρή αύξηση της σύστασης των παραφινικών μορίων η οποία αντικατοπτρίστηκε σε μικρότερη μείωση του Δ.Ι. του.
- Μετά τη διεργασία της εκχύλισης με NMP υπήρξε απομάκρυνση των αρωματικών με τη μεγαλύτερη μείωση να παρατηρείται στο ελαφρύ κλάσμα.
- Μετά την αποπαραφίνωση υπήρξε μεγάλη απομάκρυνση παραφινικών μορίων, ειδικά στο βαρύ κλάσμα, που αντανακλάται σε μικρή αύξηση της περιεκτικότητας σε αρωματικά. Οι μεταβολές αυτές και στα δύο κλάσματα μεταφράστηκαν σε μεγάλη μείωση του σημείου ροής τους (με τη μεγαλύτερη να συμβαίνει για το βαρύ κλάσμα) και με μικρή μείωση του δείκτη ιξώδους.

3.7. Φασματομετρία FTIR

Πρωταρχικός στόχος των διεργασιών της εκχύλισης με NMP και της αποπαραφίνωσης, όπως έχει ήδη αναφερθεί, αποτελεί ο εξευγενισμός του UCO βελτιώνοντας τις ιδιότητές του. Ωστόσο, η διαδικασία αυτή δεν θα έχει κανένα νόημα σε περίπτωση που δεν απομακρυνθεί όλη η ποσότητα των διαλυτών από το δείγμα. Για την εξασφάλιση της πλήρους ανάκτησης των διαλυτών, τα δείγματα αναλύονται στη φασματομετρική συσκευή IRAffinity-1 FTIR.

3.7.1. Απόσταξη υπό κενό

Τα φάσματα των κλασμάτων που έχουν συλλεχθεί κατευθείαν από την απόσταξη υπό κενό και δεν έχουν αναμιχθεί με καμία ποσότητα διαλύτη φαίνονται στο Διάγραμμα 33.



Διάγραμμα 33. Φάσματα των κλασμάτων που προέκυψαν κατευθείαν από την απόσταξη. (ελαφρύ κλάσμα, βαρύ κλάσμα)

Οι βασικές κορυφές των παραπάνω φασμάτων αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες ομάδες χημικών ενώσεων. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 25) παρουσιάζονται οι συχνότητες που παρατηρούνται οι κορυφές σε συνδυασμό με τις ομάδες που αντιστοιχούν στις συχνότητες αυτές. Έτσι, θεωρείται ότι στα κλάσματα θα περιέχονται ενώσεις των παρακάτω χημικών ομάδων που βρέθηκαν μέσω των κορυφών των φασμάτων.

Πίνακας 25. Κατηγοριοποίηση των κορυφών του ελαφριού και βαριού κλάσματος.⁴⁴

Κορυφές των κλασμάτων (cm ⁻¹)	Ομάδα*	Κατηγοριοποίηση	Συχνότητες των ομάδων (cm ⁻¹)	Σχόλια
2847, 2918	C-H τάση	Αλκάνια	3000-2840	
1605	C-H τάση	Κυκλοαλκένια	1650-1580	
	N-H κάμψη	Αμίνες	1650-1580	
1455	C-H κάμψη	Αλκάνια	1450	
1378	C-H κάμψη	αλκάνια	1380-1375	Κυρίως στη μορφή δύο μεθυλικών ομάδων

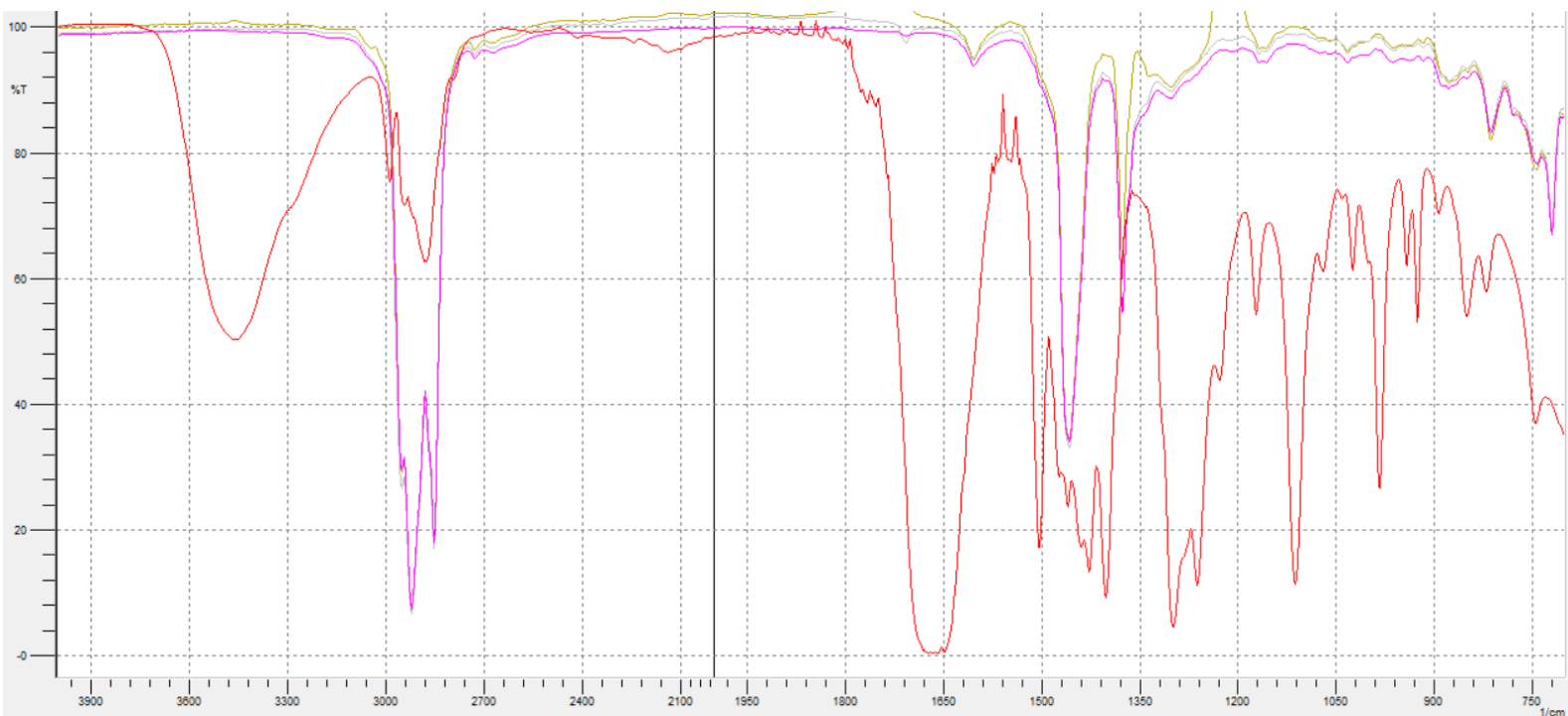
				ενωμένων σε ένα άτομο άνθρακα (Gem dimethyl)
880	C-H κάμψη	1,2,4 τριποκατεστημένοι 1,3 διποκατεστημένοι	880	
815	C=C	αλκένια	840-790	Τριποκατεστημένοι
749	C-H κάμψη	1,2- διποκατεστημένοι	775-735	
		μονούποκατεστημένοι	770-730	
720		Παράγωγα βενζολίου	720-680	

*Η απορρόφηση της ακτινοβολίας IR προκαλεί τέντωμα – (διάταση (*stretching*) και κάμψη (*bending*) των δεσμών. Οι (δια)τάσεις αντιστοιχούν στην αύξηση και τη μείωση των μηκών δεσμού μέσα σε ένα μόριο. Οι κάμψεις αντιστοιχούν στην αύξηση και τη μείωση της γωνίας μεταξύ των δεσμών σε ένα μόριο.

3.7.2. Εκχύλιση με NMP

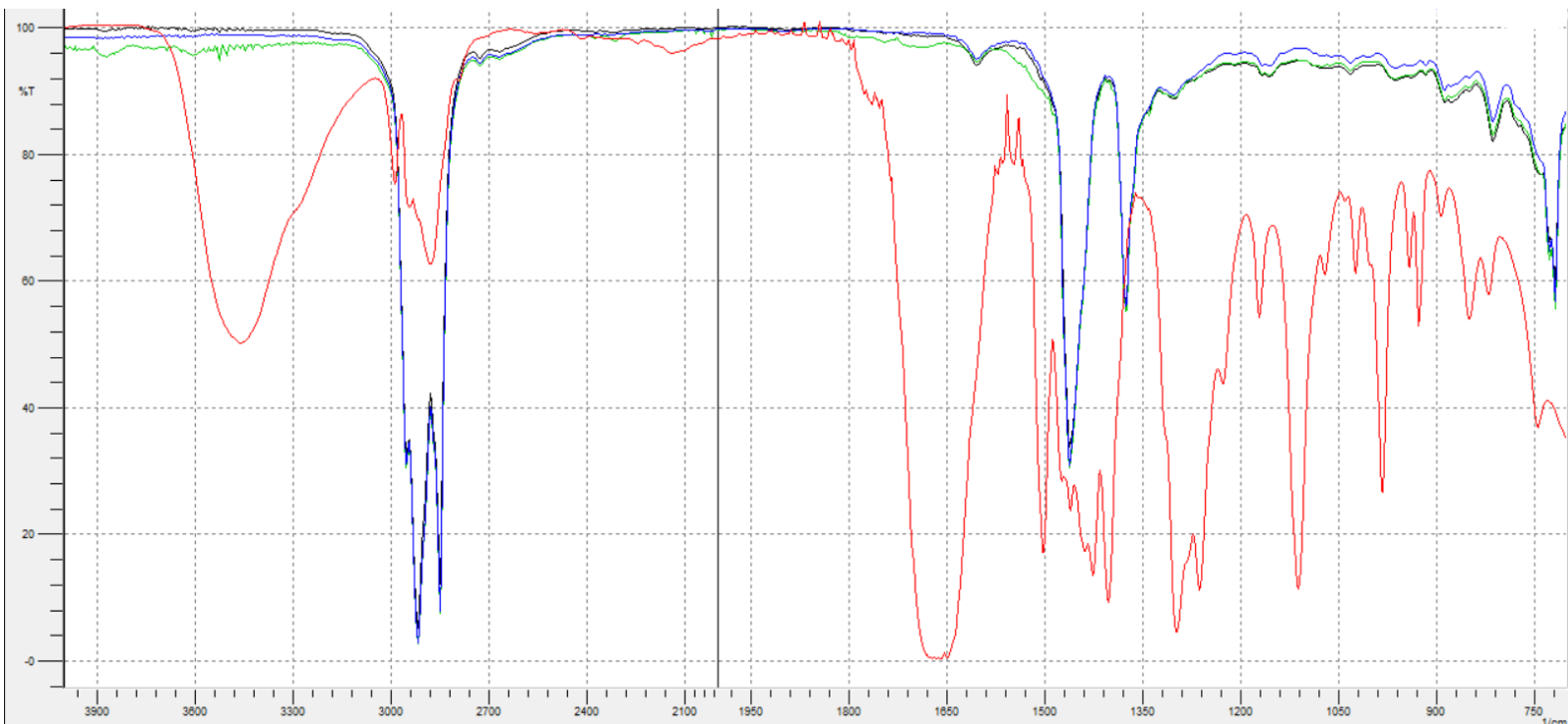
Κατά την εκχύλιση με NMP τα δείγματα αναμιγνύονται με το διαλύτη N-μεθυλο-πυρρολιδόνη (C₅H₉NO) καθώς και με νερό (εκπλύσεις). Για την απομάκρυνσή τους, μετά την εκχύλιση και τις εκπλύσεις, τα δείγματα εισέρχονται στη συσκευή Rotary Evaporator η οποία επιτρέπει τη γρήγορη εξάτμιση διαλυτών μειώνοντας το σημείο ζέσεως τους καθώς λειτουργεί με ελαττωμένη πίεση. Μετά το πέρας της ανάκτησης, αναλύονται στη συσκευή FTIR όπου και λαμβάνονται τα φάσματά τους.

Τα φάσματα της N-μεθυλο-πυρρολιδόνης σε σύγκριση με το ελαφρύ και το βαρύ κλάσμα και των τριών αναλογιών παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 34 και 35.



Διάγραμμα 34. Φάσματα της NMP και των ελαφριών εκχυλισμένων κλασμάτων. (NMP, 1:1, 1,5:1, 2:1)

Όπως παρατηρείται από τη σύγκριση των παραπάνω φασμάτων και συμβουλευόμενοι το Διάγραμμα 33, οι βασικές κορυφές της NMP δε φαίνεται να αντανακλώνται στα φάσματα των ελαφριών εκχυλισμένων κλασμάτων. Επίσης, σε περίπτωση που τα δείγματα περιείχαν νερό στα φάσματά τους θα φαινόνταν μία πλατιά κορυφή στο εύρος $3700 - 3100 \text{ cm}^{-1}$. Επομένως, συμπεραίνεται ότι η NMP και το νερό έχουν απομακρυνθεί επιτυχώς και το ελαφρύ κλάσμα είναι έτοιμο να υποβληθεί στην επόμενη διεργασία.



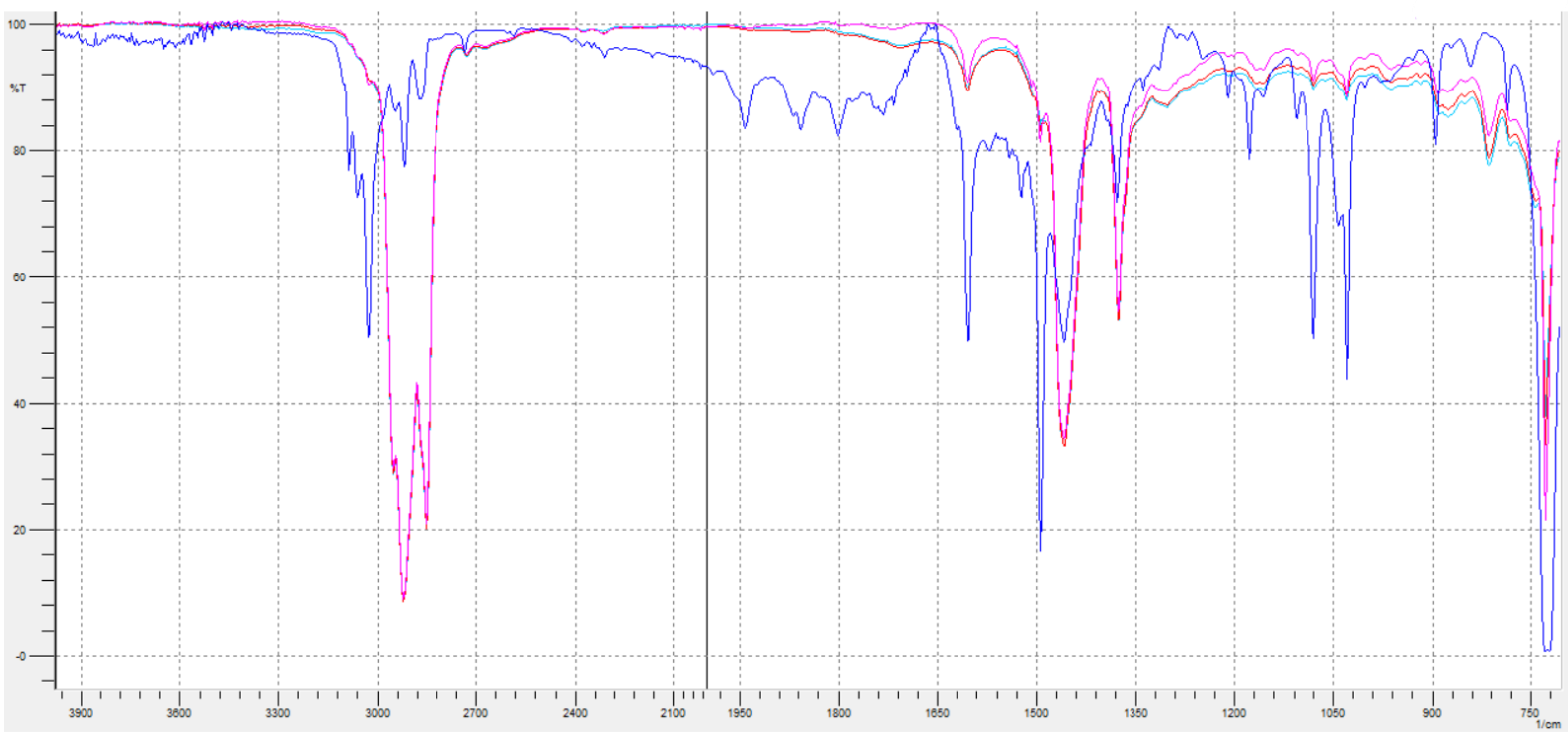
Διάγραμμα 35. Φάσματα της NMP και των βαριών εκχυλισμένων κλασμάτων. (NMP, 1:1, 1,5:1, 2:1).

Ομοίως, συγκρίνοντας τα παραπάνω φάσματα και με τη βοήθεια του Διαγράμματος 33, παρατηρείται ότι η NMP και το νερό απομακρύνθηκαν πλήρως και από το βαρύ κλάσμα.

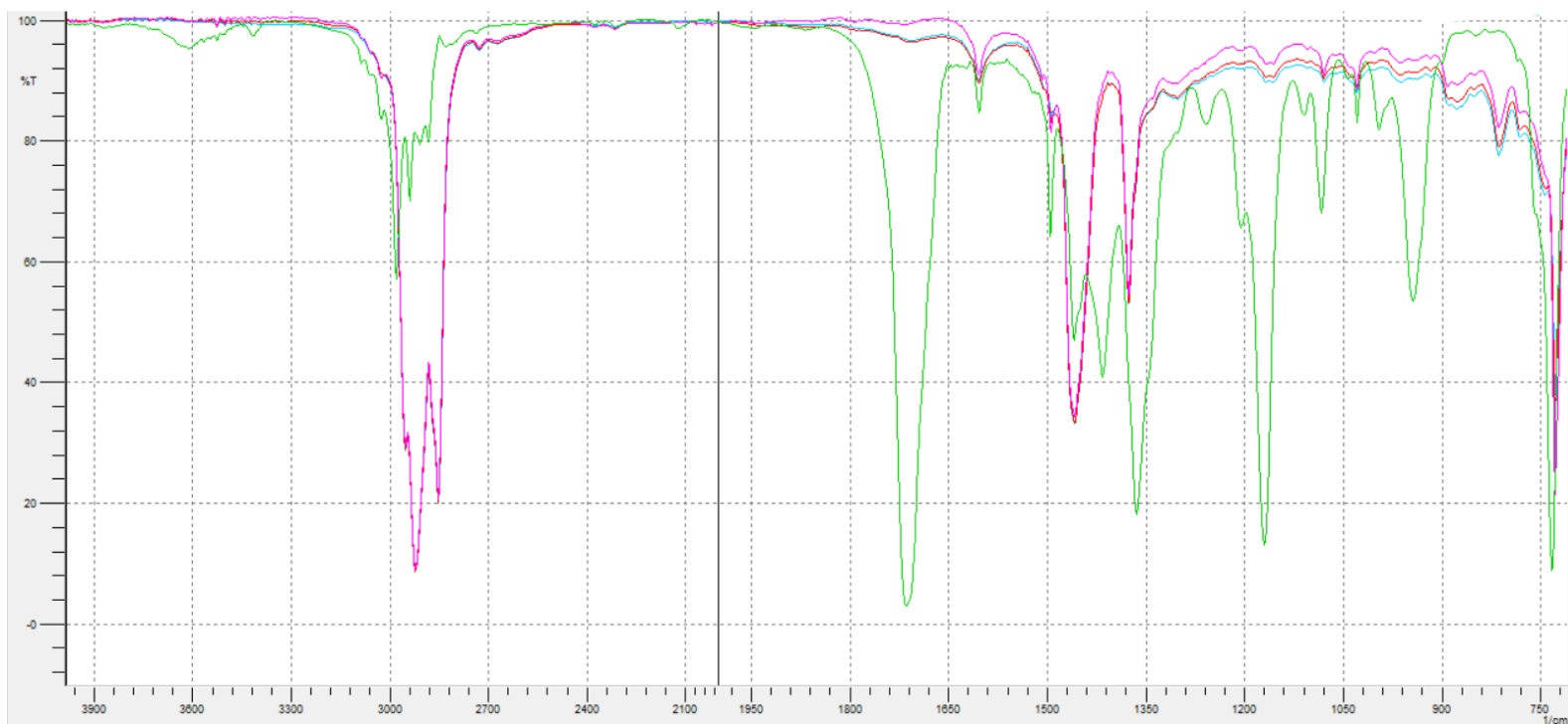
3.7.3. Αποπαραφίνωση

Κατά την αποπαραφίνωση τα δείγματα αναμιγνύονται με τους διαλύτες μέθυλο-αιθυλοκετόνη (MEK, C_4H_8O) και τολουόλιο (TOL, C_7H_8). Αφού τελειώσει η διαδικασία της αποπαραφίνωσης οι διαλύτες απομακρύνονται και πάλι μέσω της συσκευής Rotary Evaporator. Για να επιβεβαιωθεί ότι απομακρύνθηκαν πλήρως αναλύονται στη συσκευή FTIR όπου και λαμβάνονται τα φάσματά τους. Τα δείγματα των οποίων τα φάσματα έδειξαν ότι έχει παραμείνει ποσότητα διαλύτη σε αυτά, εκπλένονται με ζεστό νερό και εισέρχονται στη συσκευή Rotary Evaporator για την εξάτμιση του εναπομείναντος νερού και των διαλυτών. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου να φανεί από τη συσκευή FTIR ότι οι διαλύτες απομακρύνθηκαν πλήρως. Τέλος τα δείγματα που είναι καθαρά από τους διαλύτες αναμιγνύονται μεταξύ τους και λαμβάνεται ένα τελικό φάσμα για κάθε αναλογία ελαφριού και βαριού κλάσματος

Τα φάσματα των MEK και TOL σε σύγκριση με το αποπαραφινωμένο ελαφρύ κλάσμα και των τριών αναλογιών παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 36 έως 39.

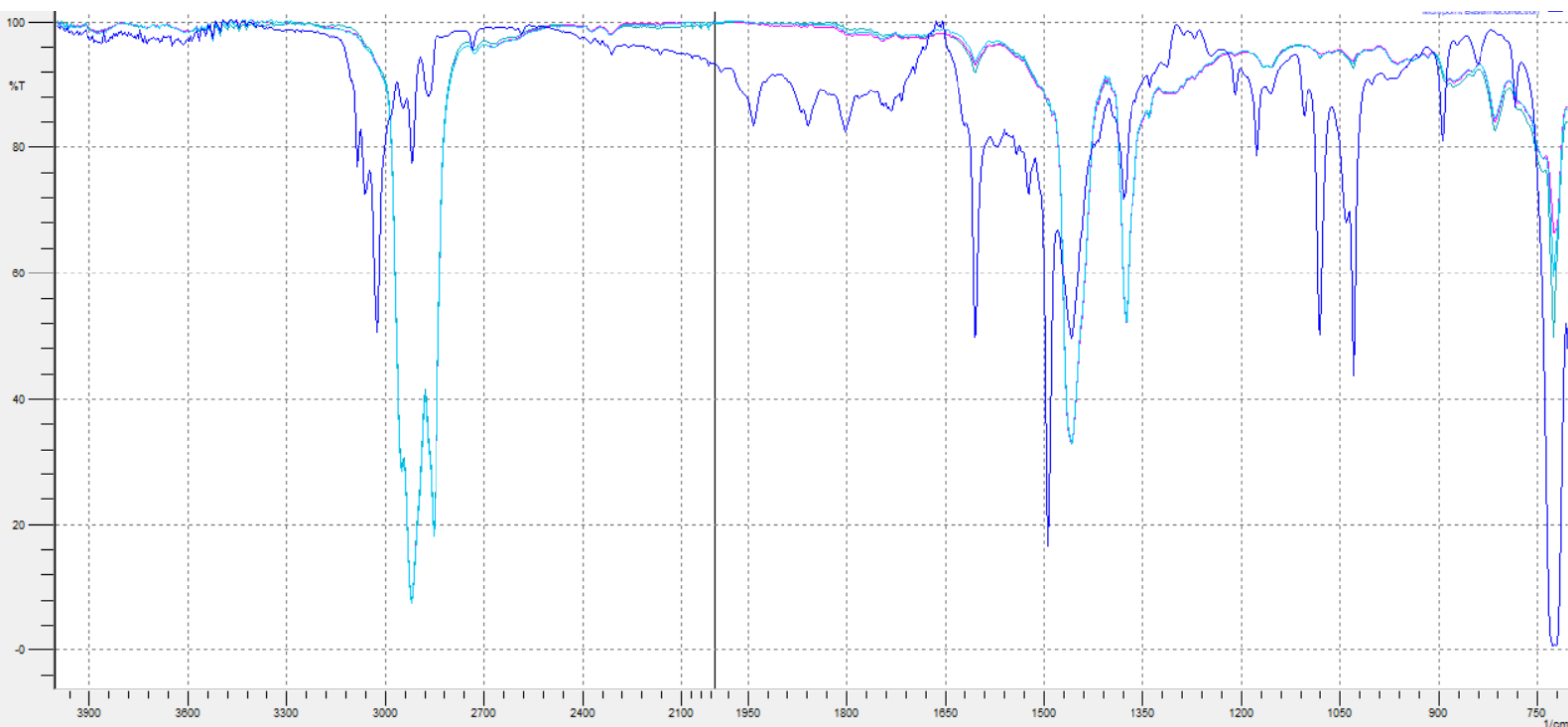


Διάγραμμα 36. Φάσματα του τολουολίου και των ελαφριών αποπαραφινωμένων κλασμάτων. (TOL, 1:1, 1,5:1, 2:1).

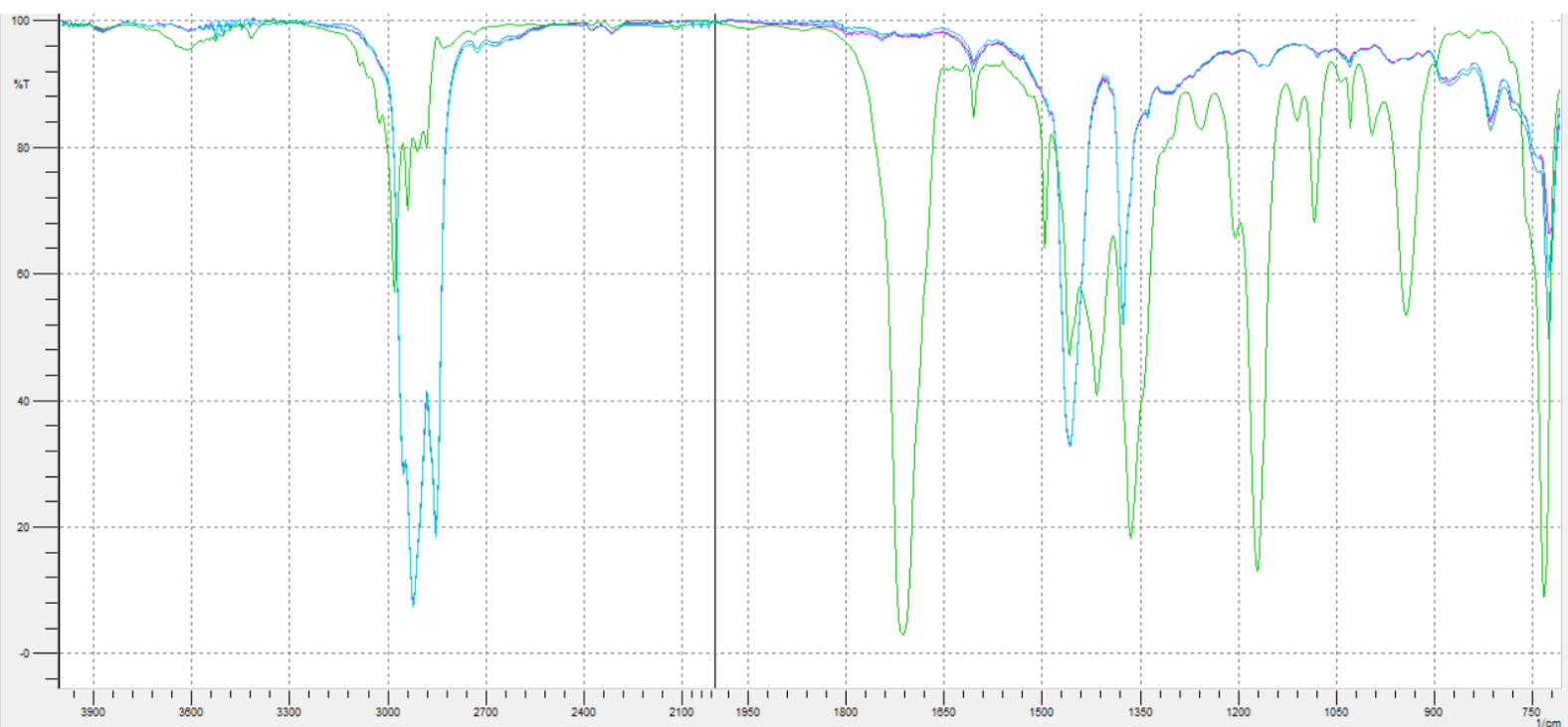


Διάγραμμα 37. Φάσματα του MEK και των ελαφριών αποπαραφινωμένων κλασμάτων. (MEK, 1:1, 1,5:1, 2:1).

Όπως παρατηρείται από τη σύγκριση των παραπάνω φασμάτων και συμβουλευόμενοι τα προηγούμενα διαγράμματα (Διάγραμμα 33 έως 35), οι βασικές κορυφές της MEK και του τολουολίου δε φαίνεται να αντανakλώνται στα φάσματα των ελαφριών αποπαραφινωμένων κλασμάτων. Επίσης, όπως και πριν, δεν παρατηρείται καμπύλη στις συχνότητες $3700-3100\text{ cm}^{-1}$ που να υποδηλώνει ύπαρξη νερού. Επομένως, συμπεραίνεται ότι η MEK, το τολουόλιο και το νερό έχουν απομακρυνθεί επιτυχώς και το ελαφρύ κλάσμα είναι εξευγενισμένο και έτοιμο για πιθανή ανάμιξη με πρόσθετα βελτιωτικά. Παρακάτω παρουσιάζονται τα φάσματα των MEK και TOL σε σύγκριση με το αποπαραφινωμένο βαρύ κλάσμα και των τριών αναλογιών.



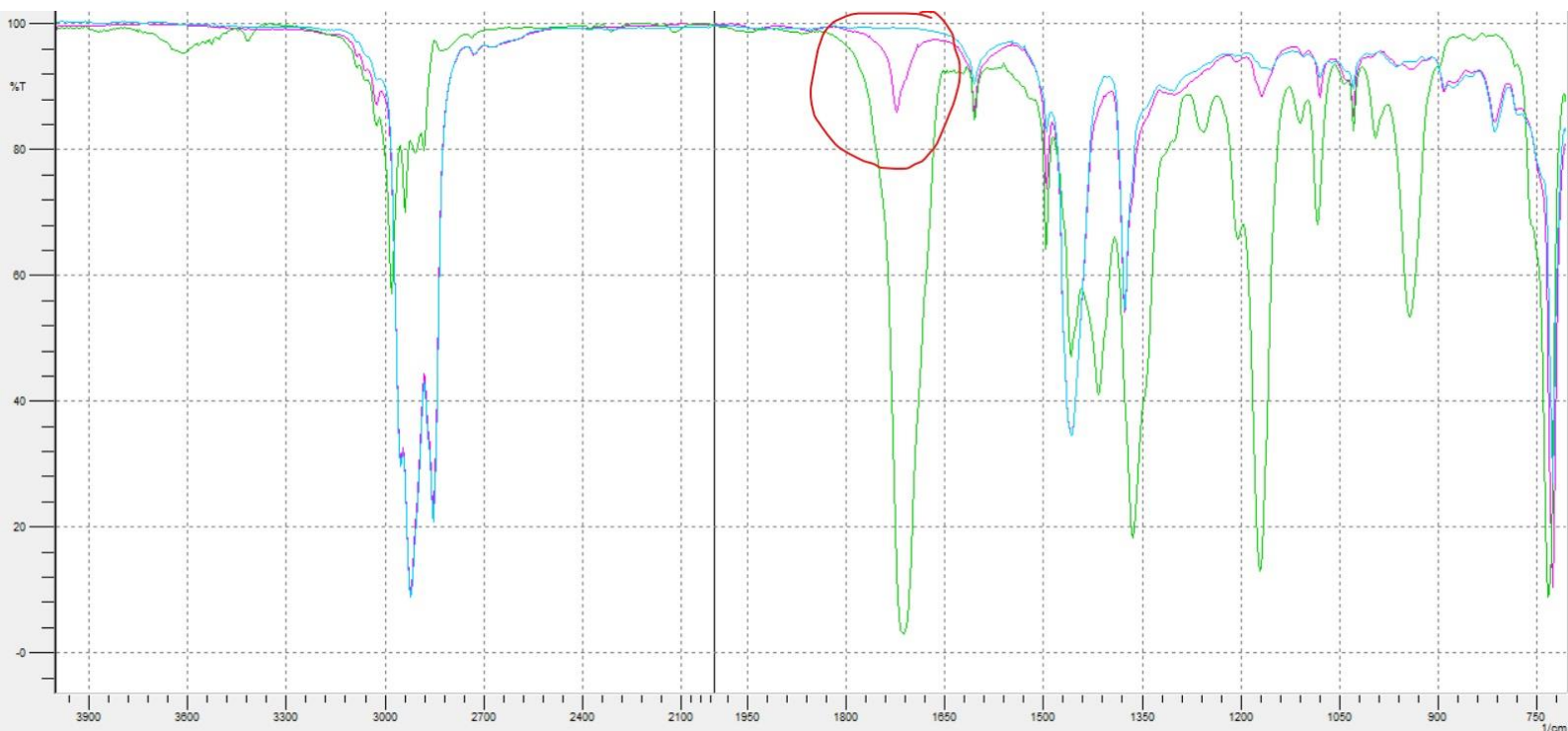
Διάγραμμα 38. Φάσματα του τολουολίου και των βαριών αποπαραφινωμένων κλασμάτων. (TOL, 1:1, 1,5:1, 2:1).



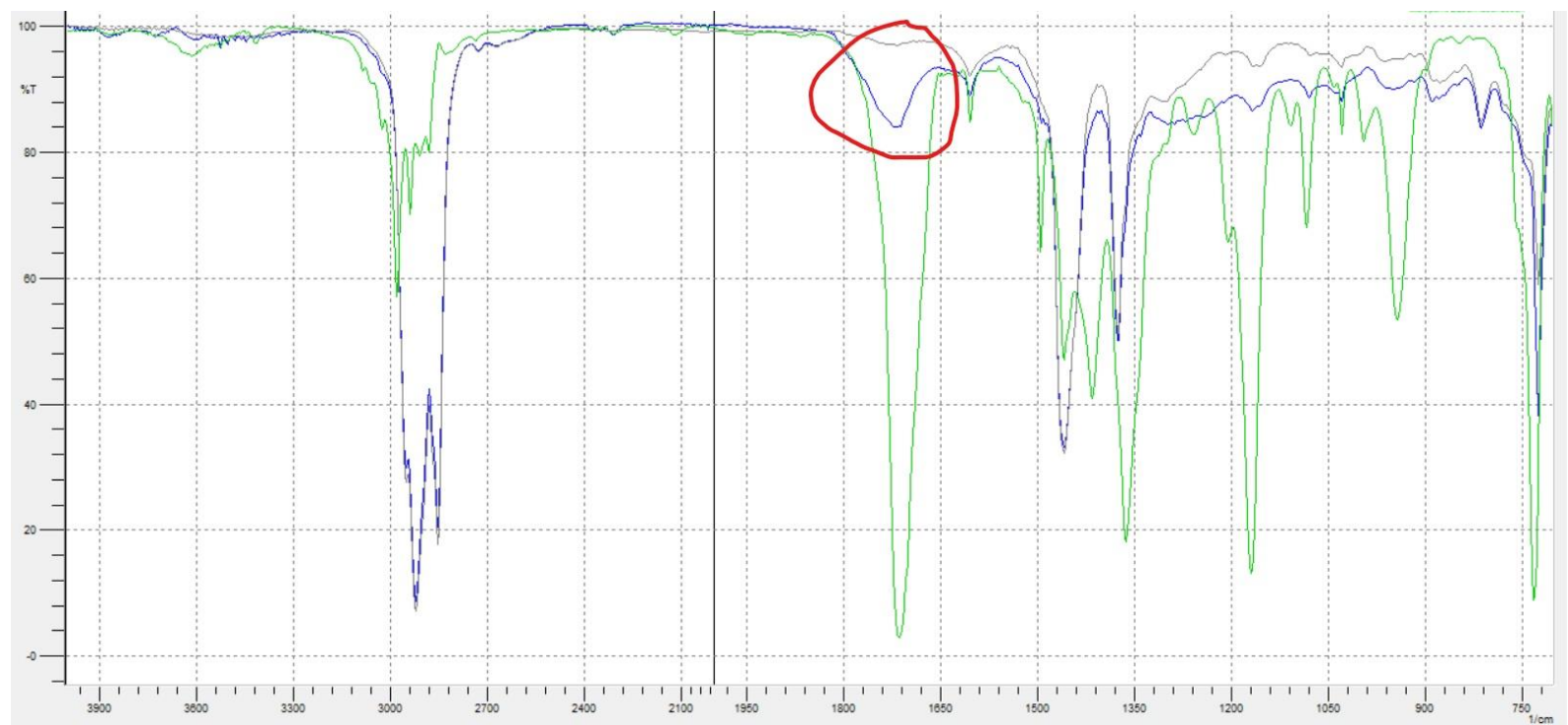
Διάγραμμα 39. Φάσματα της MEK και των βαριών αποπαραφινωμένων κλασμάτων. (MEK, 1:1, 1,5:1, 2:1).

Ομοίως, συγκρίνοντας τα παραπάνω φάσματα και με τη βοήθεια του Διαγράμματος 33, παρατηρείται ότι η MEK, το τολουόλιο και το νερό απομακρύνθηκαν πλήρως και από το βαρύ κλάσμα.

Παρακάτω παρουσιάζονται δύο παραδείγματα δειγμάτων των οποίων τα φάσματα υποδηλώνουν ύπαρξη διαλυτών, με αποτέλεσμα να χρειάστηκε να υποβληθούν σε εκπλύσεις. Συγκεκριμένα, τα δείγματα που φαίνονται είναι της 3^{ης} αποπαραφίνωσης της 2:1 αναλογίας του ελαφριού κλάσματος και της 1^{ης} αποπαραφίνωσης της 2:1 αναλογίας του βαριού κλάσματος. Τα φάσματα συγκρίνονται με αυτό της MEK καθώς όπως παρατηρείται είναι ο διαλύτης ο οποίος παραμένει στο δείγμα ακόμα και μετά την εξάτμισή τους στη συσκευή Rotary Evaporator, ο οποίος, ωστόσο, φαίνεται να απομακρύνεται με τις εκπλύσεις.



Διάγραμμα 40. Φάσματα της MEK σε σύγκριση με το δείγμα της 3^{ης} αποαπαρίνωσης της 2:1 αναλογίας του ελαφριού κλάσματος πριν και μετά τις εκπλύσεις (MEK, πριν τις εκπλύσεις, μετά τις εκπλύσεις).

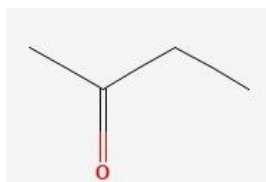


Διάγραμμα 41. Φάσματα της MEK σε σύγκριση με το δείγμα της 1^{ης} αποαπαρίνωσης της 2:1 αναλογίας του βαριού κλάσματος πριν και μετά τις εκπλύσεις (MEK, πριν τις εκπλύσεις, μετά τις εκπλύσεις).

Και για τα δύο αυτά κλάσματα παρατηρείται στα φάσματα τους ότι πριν τις εκπλύσεις υπάρχει μια κορυφή στη συχνότητα των 1720 cm^{-1} η οποία δε φαινόταν να είχε δημιουργηθεί στα προηγούμενα διαγράμματα. Συγκρίνοντάς, λοιπόν, τα φάσματα των δειγμάτων αυτών με αυτό της MEK και ανατρέχοντας στη βιβλιογραφία (Πίνακας 26) συμπεραίνεται ότι τα δείγματα αυτά δεν έχουν καθαριστεί πλήρως από τη MEK. Μετά τη διαδικασία των εκπλύσεων, όμως, η κορυφή αυτή εξομαλύνεται συμπεραίνοντας ότι η MEK απομακρύνθηκε πλήρως από τα δείγματα.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 26) παρουσιάζονται οι πιθανές χημικές ομάδες που αντιστοιχούν στην κορυφή των 1720 cm^{-1} . Επιβεβαιώνεται, έτσι, και από τη βιβλιογραφία ότι η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στο δεσμό C=O ο οποίος προήλθε από την ανάμιξη του δείγματος με τη MEK.

Υπενθυμίζεται ότι η χημική δομή της MEK είναι:



Πίνακας 26. Πιθανές χημικές ομάδες της 1720 cm^{-1} συχνότητας.⁴⁴

Συχνότητες των ομάδων (cm^{-1})	Ομάδα*	Κατηγοριοποίηση
1740-1720	C=O τάση	Αλδεΐδες
1730-1715	C=O τάση	α,β – ακόρεστοι εστέρες
1725-1705	C=O τάση	Αλειφατικές κετόνες

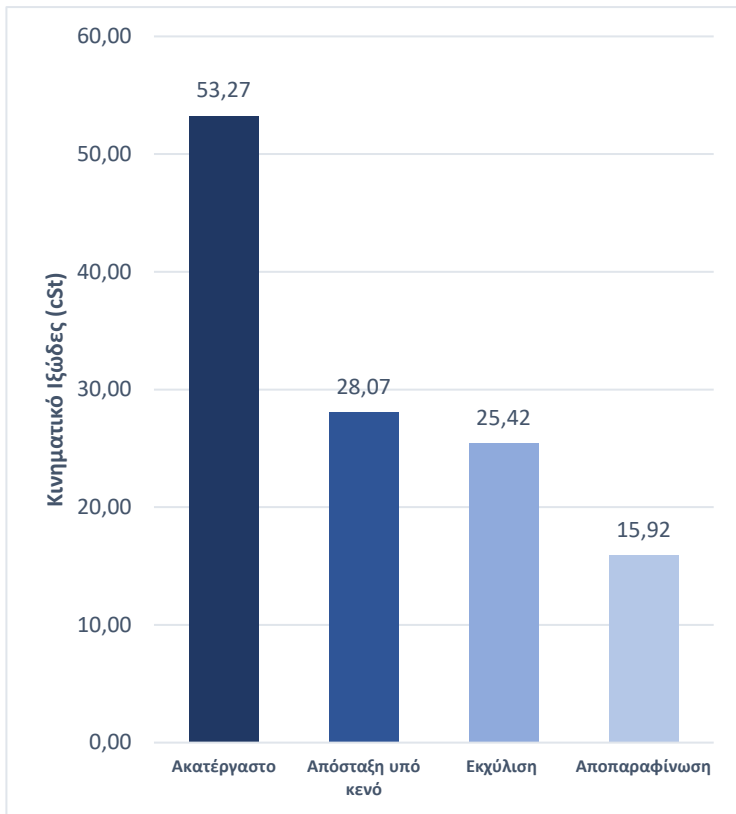
*Η απορρόφηση της ακτινοβολίας IR προκαλεί τέντωμα – (διά)ταση (*stretching*) και κάμψη (*bending*) των δεσμών. Οι (δια)τάσεις αντιστοιχούν στην αύξηση και τη μείωση των μηκών δεσμού μέσα σε ένα μόριο.

3.8. Αποτελέσματα βέλτιστων συνθηκών

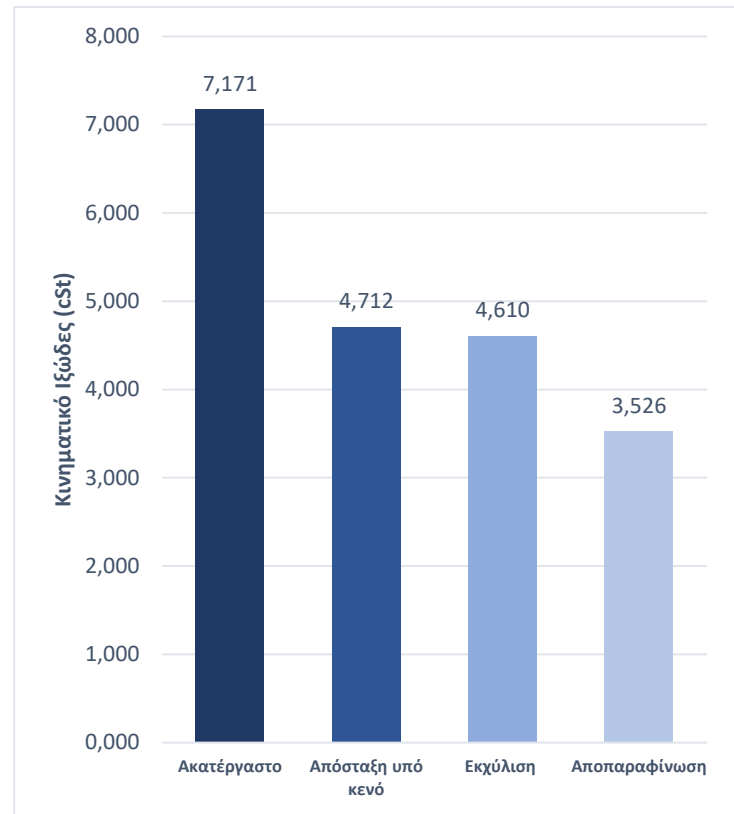
Ως βέλτιστη αναλογία διαλύτη NMP προς έλαιο επιλέχθηκε η αναλογία 2/1 και για τα δύο κλάσματα καθώς όπως έχει ήδη αναφερθεί συντέλεσε στη μεγαλύτερη απομάκρυνση των αρωματικών μορίων της τροφοδοσίας, βελτιώνοντας έτσι στο μεγαλύτερο βαθμό το Δείκτη Ιξώδους της.

Οι βασικές ιδιότητες ιξώδους και ψυχρής ροής της αναλογίας 2/1 από διεργασία σε διεργασία (μέχρι και την αποπαραφίνωση) και για τα δύο κλάσματα παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 42 έως 49.

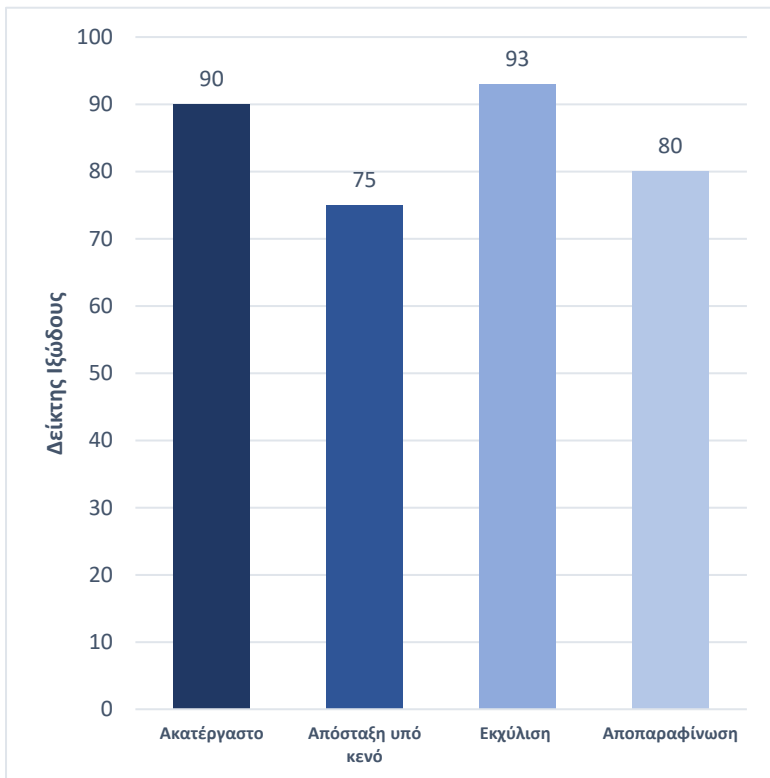
Ελαφρύ κλάσμα ($400^\circ\text{C} - 450^\circ\text{C}$)



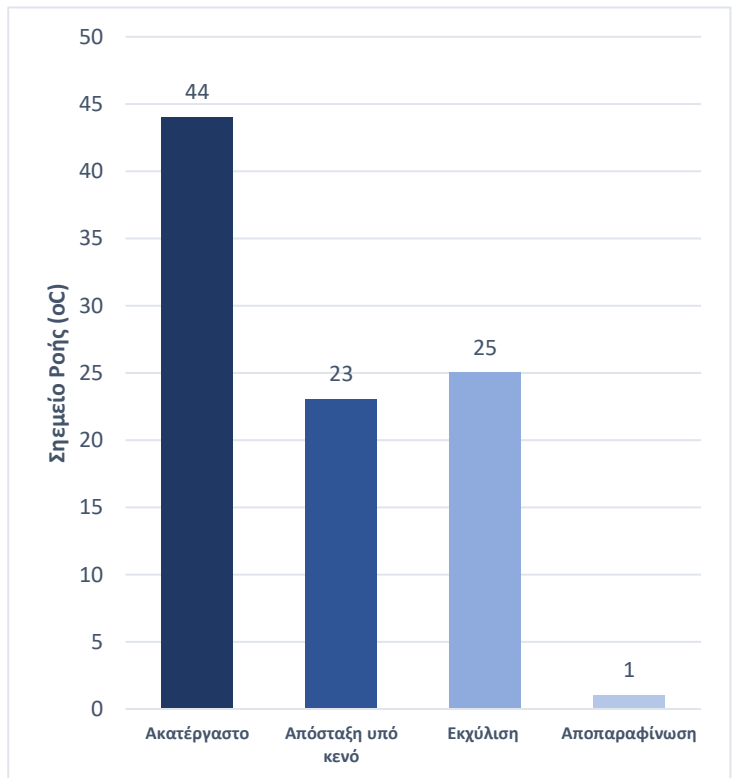
Διάγραμμα 42. Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C κατά την πορεία των διεργασιών για την βέλτιστη αναλογία (2/1) για το ελαφρύ κλάσμα.



Διάγραμμα 43. Κινηματικό ιξώδες στους 100 °C κατά την πορεία των διεργασιών για την βέλτιστη αναλογία (2/1) για το ελαφρύ κλάσμα

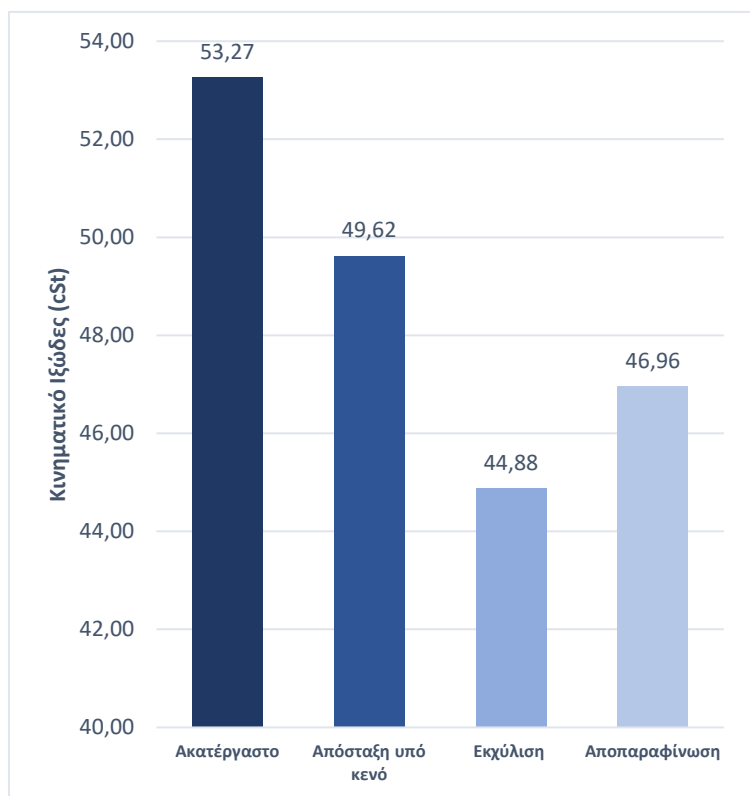


Διάγραμμα 44. Δείκτης ιξώδους κατά την πορεία των διεργασιών για την βέλτιστη αναλογία (2/1) για το ελαφρύ κλάσμα.

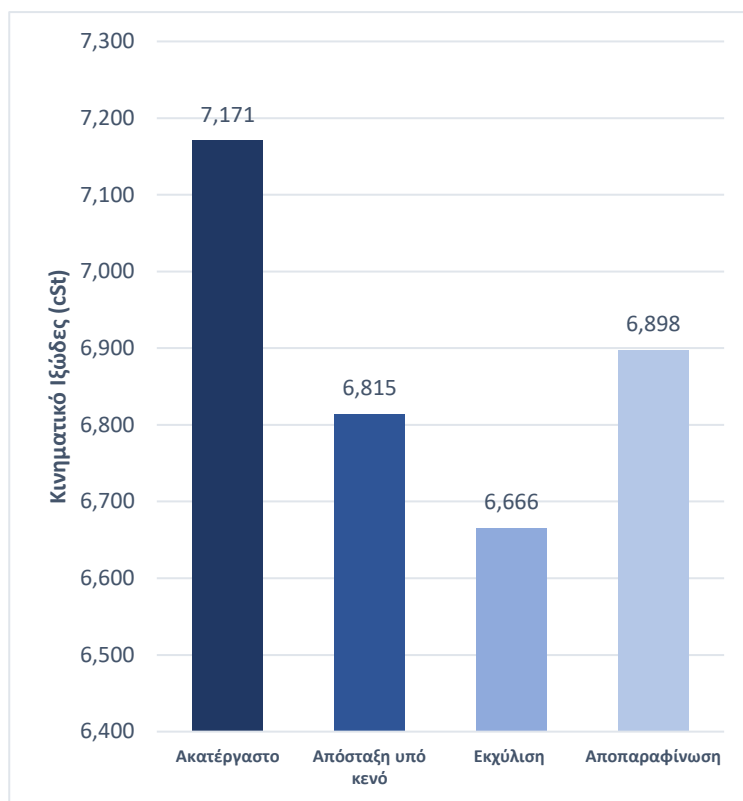


Διάγραμμα 45. Σημείο ροής κατά την πορεία των διεργασιών για την βέλτιστη αναλογία (2/1) για το ελαφρύ κλάσμα.

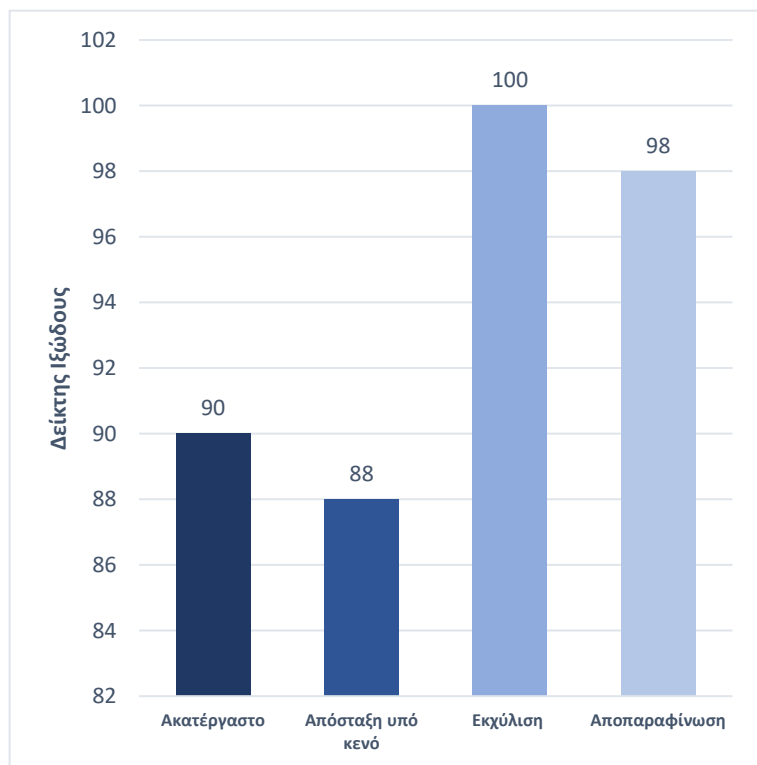
Βαρύ κλάσμα (450°C – 500°C)



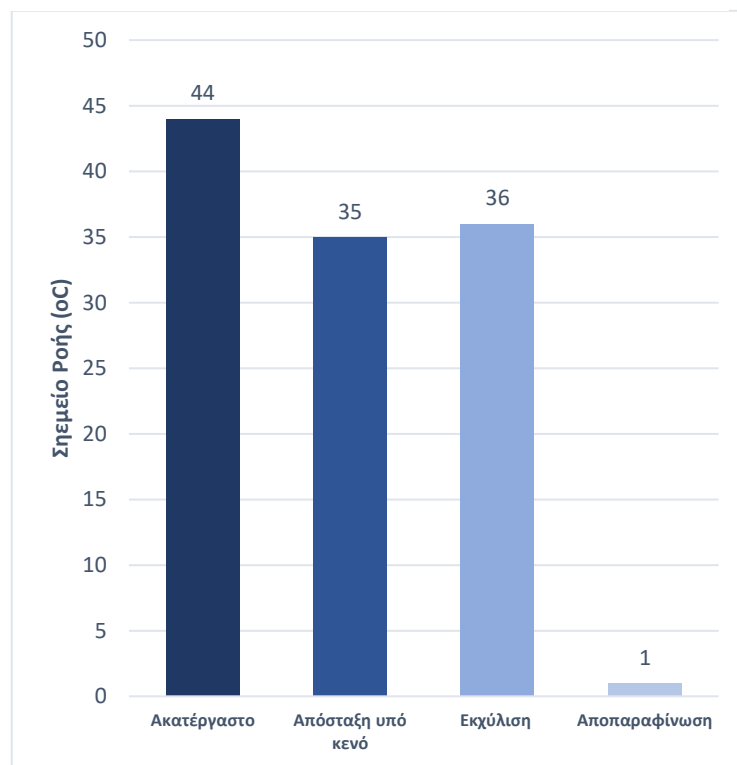
Διάγραμμα 46. Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C κατά την πορεία των διεργασιών για την βέλτιστη αναλογία (2/1) για το βαρύ κλάσμα.



Διάγραμμα 47. Κινηματικό ιξώδες στους 100 °C κατά την πορεία των διεργασιών για την βέλτιστη αναλογία (2/1) για το βαρύ κλάσμα.



Διάγραμμα 48. Δείκτης ιξώδους κατά την πορεία των διεργασιών για την βέλτιστη αναλογία (2/1) για το βαρύ κλάσμα.

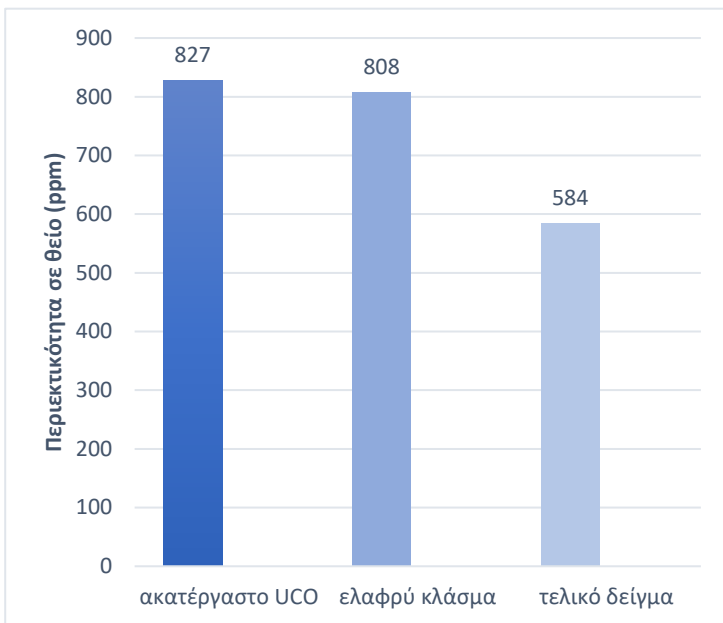


Διάγραμμα 49. Σημείο ροής κατά την πορεία των διεργασιών για την βέλτιστη αναλογία (2/1) για το βαρύ κλάσμα.

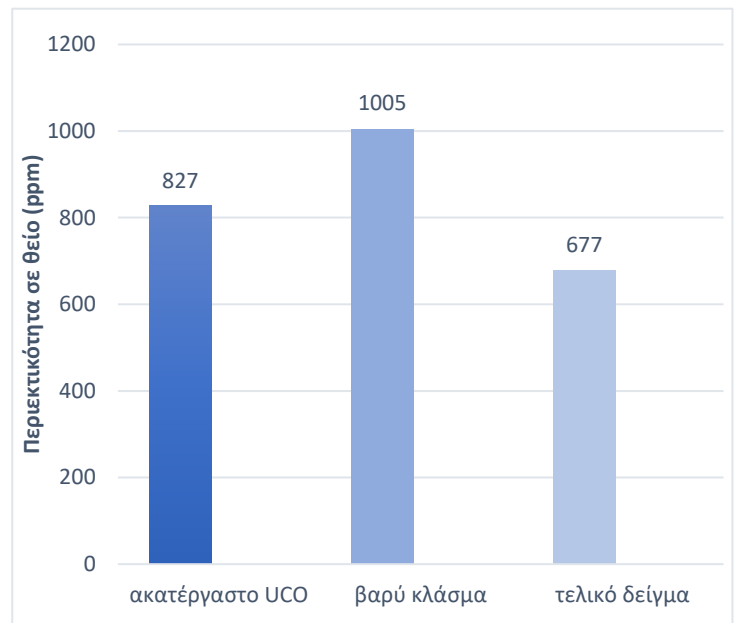
Το βασικότερο συμπέρασμα που προκύπτει παρατηρώντας τα αποτελέσματα είναι η αποτυχία σημαντικής βελτίωσης του Δείκτη Ιξώδους μέχρι και τη διεργασία της αποπαραφίνωσης. Στο βαρύ κλάσμα υπήρξε μια μικρή αύξηση του ιξώδους της τάξης του 11% και στο ελαφρύ η αύξηση αυτή ήταν ακόμα μικρότερη της τάξης του 7%.

Ωστόσο, σημαντική κρίνεται η επιτυχία ταπείνωσης του σημείου ροής, η οποία βέβαια και πάλι δεν έφτασε σε λειτουργικά επίπεδα (κάτω από -15°C).

Τέλος, στα Διαγράμματα 50 και 51 παρουσιάζονται συνοπτικά οι τιμές της περιεκτικότητας σε θείο στο ακατέργαστο UCO, μετά την απόσταξη και στο τελικό δείγμα μετά και την αποπαραφίνωση και για τα δύο κλάσματα.



Διάγραμμα 50. Περιεκτικότητα σε θείο του ακατέργαστου UCO, του δείγματος μετά την απόσταξη και του τελικού δείγματος για το ελαφρύ κλάσμα.



Διάγραμμα 51. Περιεκτικότητα σε θείο του ακατέργαστου UCO, του δείγματος μετά την απόσταξη και του τελικού δείγματος για το βαρύ κλάσμα.

Όσο χαμηλότερη είναι η περιεκτικότητα σε θείο, τόσο καλύτερη είναι η καθαρότητα του λιπαντικού, μειώνοντας έτσι την τάση διάβρωσης και οξείδωσης του. Όπως παρατηρείται και από τα παραπάνω διαγράμματα και όπως έχει ήδη αναφερθεί, παρά την απομάκρυνση των αρωματικών που είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της περιεκτικότητας σε θείο, το δείγμα δεν κατάφερε να φτάσει σε επίπεδα ($<300\text{ppm}$) που θα του επέτρεπαν να χρησιμοποιηθεί ως βασικό λιπαντικό τύπου II ή III.

4. Συμπεράσματα - Προτάσεις

4.1 Συμπεράσματα

Μετά το πέρας της διαδικασίας και την ανάλυση των ιδιοτήτων συμπεραίνεται ότι η κακή αρχική σύσταση του ακατέργαστου UCO, που αντικατοπτρίζεται σε πενιχρές αρχικές ιδιότητες, υπερίσχυσαν των διεργασιών εξευγενισμού, με αποτέλεσμα το δείγμα να είναι ικανό να χρησιμοποιηθεί ως τροφοδοσία για την παραγωγή βασικών λιπαντικών που κατατάσσονται αποκλειστικά στη χαμηλού Δείκτη Ιξώδους Ομάδα I και όχι στις Ομάδες II ή III. Βασικοί παράμετροι που οφείλονται για τις πενιχρές αυτές ιδιότητες αποτελούν η χαμηλή τιμή του Δείκτη Ιξώδους (=90) και η υψηλή περιεκτικότητα σε θείο (=827ppm) του ακατέργαστου UCO. Ακόμα μία παράμετρος που επιδεικνύει την κακή ποιότητα του και τέθηκε σε προτεραιότητα βελτίωσης αποτελεί το σημείο ροής που είναι της τάξης των 44°C.

Ωστόσο, εάν ληφθεί υπόψη η κάθε διεργασία ξεχωριστά παρατηρείται ότι ο βασικός στόχος τους, που ήταν ο εξευγενισμός του UCO με την απομάκρυνση των αρωματικών και των μεγάλων παραφινικών μορίων της τροφοδοσίας, πραγματοποιήθηκε με επιτυχία.

Για την κάθε διεργασία ισχύουν τα εξής:

- Η αρχική τροφοδοσία κλασματώθηκε σε τρία κλάσματα, εκ των οποίων το ελαφρύ (σημείο ζέσεως 400-450°C) και το βαρύ (σημείο ζέσεως 450-500°C) με δείκτες ιξώδους 75 και 88 αντίστοιχα επεξεργάστηκαν ξεχωριστά. Το υπόλειμμα καθώς και το κλάσμα θερμοκρασίας απόσταξης μεγαλύτερης των 500°C αναλύθηκαν απλά ως προς το ιξώδες, το δείκτη ιξώδους και το σημείο ροής τους και δεν επεξεργάστηκαν περαιτέρω. Μετά την απόσταξη υπό κενό, λοιπόν, παρατηρήθηκε ότι ο Δ.Ι. του ελαφριού και βαριού κλάσματος έπεσε. Η μείωση αυτή σε συνδυασμό με το υψηλότερο σημείο ροής του ακατέργαστου UCO δείχνει ότι κατά πάσα πιθανότητα το UCO είτε περιέχει μεγάλες ποσότητες παραφινών το μεγαλύτερο μέρος των οποίων κατά την απόσταξη πρέπει να παρέμεινε στο υπόλειμμα, είτε τα κλάσματα κατά την απόσταξη συγκράτησαν μεγαλύτερες ποσότητες αρωματικών μορίων. Η εκτίμηση της σύστασης των υδρογονανθράκων που πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια των πρότυπων μεθόδων (n-d-M) επιβεβαιώνει τη δεύτερη εκδοχή καθώς υπολογίστηκε ότι η περιεκτικότητα των κλασμάτων σε αρωματικά μόρια είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή του UCO. Η περιεκτικότητα σε θείο παρέμεινε στα ίδια επίπεδα για το ελαφρύ κλάσμα, ενώ για το βαρύ αυξήθηκε φτάνοντας στα 1005ppm και τα σημεία ροής έπεσαν στους 23 και 35°C αντίστοιχα.
- Κατά τη διαδικασία της εκχύλισης των αρωματικών, από τα ισοζύγια μάζας των ελαίων και την αύξηση του Δ.Ι. (που φτάνει στο 24% για το ελαφρύ και στο 14% για το βαρύ) συμπεραίνεται ότι και τα δύο κλάσματα περιείχαν υψηλές ποσότητες αρωματικών μορίων, οι οποίες απομακρύνθηκαν στο μεγαλύτερο μέρος τους επιτυχώς. Η μέγιστη αυτή αύξηση του Δ.Ι. παρατηρήθηκε για τη βέλτιστη, όπως φάνηκε εκ του αποτελέσματος, αναλογία NMP προς έλαιο 2/1. Επίσης, παρόλο που αναμενόταν αύξηση του σημείου ροής των δειγμάτων λόγω της απομάκρυνσης των αρωματικών (εφόσον αυξάνεται έτσι η περιεκτικότητα σε παραφίνες), η αύξηση αυτή ήταν ανεπαίσθητη της τάξης των 2°C.

- Η διαδικασία της αποπαραφίνωσης πραγματοποιείται για την απομάκρυνση των κανονικών και μεγαλομοριακών παραφινών με σκοπό την ταπείνωση του σημείου ροής, καθώς αυτές διαθέτουν πολύ υψηλά σημεία πήξης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η απομάκρυνση των παραφινών του βαριού κλάσματος είναι σε υψηλά ποσοστά συμπεραίνοντας ότι η πρώτη ύλη πρέπει να περιείχε μεγάλες ποσότητες κανονικών και μεγαλομοριακών παραφινών, γεγονός που αναμενόταν καθώς τα δείγματά του εμφάνιζαν πολύ υψηλά σημεία ροής. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώνεται και από τη μεγάλη ελάττωση του σημείου ροής της τάξης των 35°C (τελική τιμή δείγματος 1°C). Από την άλλη πλευρά, όμως, φαίνεται ότι στο ελαφρύ κλάσμα η απομάκρυνση των παραφινών είναι σε χαμηλά επίπεδα, συμπεραίνοντας ότι η περιεκτικότητά του στις παραφίνες αυτές είναι αρκετά χαμηλότερη. Ωστόσο, και εδώ παρατηρήθηκε μείωση της τάξης των 24°C (τελική τιμή δείγματος 1°C). Βέβαια, αν και οι τιμές των σημείων ροής είχαν μεγάλη πτώση, και πάλι δεν έφτασαν κοντά στα λειτουργικά επίπεδα.

Όσον αφορά τον Δείκτη Ιξώδους οι παραφίνες επηρεάζουν σημαντικά την αύξησή του, με αποτέλεσμα η επερχόμενη απομάκρυνσή τους να επέφερε μείωση στο Δ.Ι. των κλασμάτων της τάξης του 14% για το ελαφρύ και 2% για το βαρύ.
- Μετά την προσθήκη του βελτιωτικού του δείκτη ιξώδους (VII) οι τιμές του Δ.Ι. των κλασμάτων είχαν κατακόρυφη αύξηση η οποία ήταν ακόμα μεγαλύτερη όσο αυξανόταν η αναλογία του στο λιπαντικό. Συγκεκριμένα για το ελαφρύ κλάσμα η αύξηση έφτασε στο 79% (τελική τιμή 143) για 5% αναλογία VII και 118% για 7% (τελική τιμή 174) και για το βαρύ (5% VII) έφτασε στο 47% (τελική τιμή 126). Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι η προσθήκη του VII στο λιπαντικό μπορεί να αυξήσει το Δ.Ι. του και να το φέρει σε πολύ ικανοποιητικά επίπεδα. Ωστόσο, η προσθήκη μεγάλης ποσότητας VII με επερχόμενη τεράστια αύξηση του Δ.Ι. (πολύ πάνω από τις απαιτούμενες προδιαγραφές) κρίνεται ασήμαντη και οικονομικά ασύμφορη. Εκτός της επίδρασης που είχε ο VII στο Δείκτη Ιξώδους εξετάστηκε και η επίδραση που είχε στο σημείο ροής του λιπαντικού, όπου και παρατηρήθηκε κατά βάση μια μικρή ελάττωση σε αυτό (κατά μέσο όρο της τάξης του 3°C).
- Μετά την ανάμειξη του ταπεινωτή σημείου ροής (PPD) με το λιπαντικό οι μεταβολές των σημείων ροής ακολούθησαν τη λογική που αναμενόταν από τη θεωρία. Ωστόσο, αν και υπήρξε μείωση των τελικών σημείων ροής, δεν κατάφεραν οι ιδιότητες ψυχρής ροής του λιπαντικού να φτάσουν σε λειτουργικά επίπεδα (<-15°C).
- 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 στη 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 δε 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 δε μεταβάλλουν τα συστατικά του μίγματος, μόνο βελτιώνουν τις ιδιότητες.

- Η αυξημένη περιεκτικότητα σε θείο του ακατέργαστου UCO δεν κατάφερε μετά το πέρας των διεργασιών με την τεχνολογία συμβατικής μεθόδου να πέσει κάτω από το επιθυμητό φράγμα των 300ppm, αλλά έφτασε μέχρι τις τιμές των 584ppm για το ελαφρύ και 677ppm για το βαρύ. Αποκλειστικά και μόνο από τη μεταβλητή αυτή, το UCO δε δύναται να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βασικών λιπαντικών τύπου II ή III.
- Για την εξασφάλιση της πλήρους απομάκρυνσης των διαλυτών και του νερού από τα δείγματα, πραγματοποιήθηκε φασματομετρική ανάλυση με τη βοήθεια της συσκευής FTIR. Με τον τρόπο αυτό παρατηρήθηκε ότι μετά την εκχύλιση με διαλύτη, η NMP απομακρύνθηκε πλήρως από τα δείγματα. Το ίδιο, βέβαια, δε συνέβη για όλα τα δείγματα μετά και την αποπαραφίνωση, όπου φάνηκε σε μερικά από αυτά ότι είχε παραμείνει ποσότητα διαλύτη, η οποία σύμφωνα με τα φάσματα και τη βιβλιογραφία συμπεραίνεται ότι ανήκε στη MEK. Μετά από μια σειρά εκπλύσεων, όμως, το νερό καθάρισε τα δείγματα από το διαλύτη (σύμφωνα με τα τελικά φάσματα) καθιστώντας τα έτοιμα για περαιτέρω επεξεργασία.

4.2 Προτάσεις

Οι δύο σημαντικότερες ιδιότητες που στέρησαν στο δείγμα να αξιολογηθεί ως βασικό λιπαντικό υψηλού δείκτη ιξώδους αποτελούν ο χαμηλός Δείκτης Ιξώδους και η υψηλή περιεκτικότητα σε θείο. Για τη μείωση της περιεκτικότητας σε θείο προτείνεται περαιτέρω υδρογονοκατεργασία του ακατέργαστου UCO, η οποία είναι πιθανό να βοηθήσει και στην αύξηση του δείκτη ιξώδους. Επίσης, εφόσον, φάνηκε ότι με την αύξηση της αναλογίας NMP/ τροφοδοσία απομακρύνοντουσαν όλο και μεγαλύτερες ποσότητες αρωματικών μπορεί να εξεταστεί η πιθανή αύξηση της σε αναλογία 2.5/1 για τη συγκεκριμένη πρώτη ύλη. Ωστόσο, όσον αφορά τη λειτουργικότητα του λιπαντικού η χαμηλή τιμή του Δ.Ι. δεν προκαλεί ιδιαίτερη ανησυχία καθώς συμπεράθηκε ότι τα βελτιωτικά πρόσθετα του δείκτη ιξώδους προκαλούν σημαντική αύξηση του ακόμα και σε μικρές αναλογίες.

Σημαντικό πρόβλημα, επίσης, που χρήζει βελτίωσης αποτελεί η αυξημένη τιμή του σημείου ροής, η οποία ξεφεύγει των ορίων λειτουργικότητάς του. Για το λόγο αυτό, κρίνεται απαραίτητη η διερεύνηση άλλων μεθόδων αποπαραφίνωσης ή η ρύθμιση των παραμέτρων αποπαραφίνωσης της παρούσας μεθόδου με σκοπό την καλύτερη απομάκρυνση των παραφινών και την περαιτέρω ελάττωση του σημείου ροής της τροφοδοσίας. Ωστόσο τονίζεται η σημασία ελέγχου της πιθανής ελάττωσης του Δείκτη Ιξώδους κατά την προσπάθεια αποτελεσματικότερης αποπαραφίνωσης. Επίσης, αν και υπήρχε κάποια βελτίωση του σημείου ροής μετά την προσθήκη του ταπεινωτή σημείου ροής μπορεί να εξεταστεί είτε η προσθήκη του ίδιου προσθέτου σε υψηλότερη αναλογία είτε η προσθήκη κάποιου παραπλήσιου πολυμερικού προσθέτου.

Βιβλιογραφία

- (1) Dr. Trinath Sahoo. *Machinery Lubrication and Reliability*; Judy Bass: South Norwalk, Connecticut, 2020.
- (2) Μπατσούλας, Δ. Ν. ΤΡΙΒΟΛΟΓΙΑ. **2019**, 69–78.
- (3) Narendra Mahajan, M. R.; Jitesh, M. R.; Altaf, M. M.; Chaitanya Patil, M. M. “*LUBRICATION SYSTEM*” PRESENTED BY.
- (4) Banday, J. A. *Lubricants & Lubrication*.
- (5) Αποστολίδης, Χ.; Ηλεκτρολόγος, Δ. Μ.; Εμπ, Μ. ΣΥΝΤΟΜΟΣ ΟΔΗΓΟΣ ΛΙΠΑΝΣΗΣ Νοέμβριος-Δεκέμβριος 2014.
- (6) Κόντης, Χ. Κ. ΥΔΡΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΥΔΡΟΣΤΑΤΙΚΗ ΛΙΠΑΝΣΗ ΕΔΡΑΝΩΝ ΟΛΙΣΘΗΣΗΣ.
- (7) Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc, 2015.
- (8) Sameer, S. *HYDRODYNAMIC JOURNAL BEARING ANALYSIS USING FINITE ELEMENT METHOD*; 2014; Vol. 2.
- (9) Λόης, Ε.; Ζαννίκος, Φ.; Καρώνης, Δ. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ . Αθήνα, Ελλάδα: Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο. Σχολή Χημικών Μηχανικών 2014.
- (10) Ranvijay Pratap Singh Assistant Professor, B. *LECTURE NOTES ON LUBRICANTS ENGINEERING CHEMISTRY B.Tech 1 St Year*.
- (11) *ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ ΚΙΝΗΜΑΤΙΚΟ ΙΞΩΔΕΣ ΔΙΑΦΑΝΩΝ ΚΑΙ ΑΔΙΑΦΑΝΩΝ ΥΓΡΩΝ (ASTM D-445, IP 71)*.
- (12) Bassani, R.; Piccigallo, B. *HYDROSTATIC LUBRICATION*, TRIBOLOGY SERIES, 22.; ELSEVIER SHIENCE PUBLISHER, 1992.
- (13) Ramasamy, U. S. *UNDERSTANDING SURFACE AND BULK PROPERTIES OF LUBRICANTS*; 2017.
- (14) Lesson, W. *ΛΙΟΤΗΤΕΣ ΨΥΧΡΗΣ ΡΟΗΣ*.
- (15) Marika Torbacke, Åsa Kassman Rudolphi, Elisabet Kassfeldt, *Lubricants: Introduction to Properties and Performance*, John Wiley & Sons Ltd, 2014.
- (16) Zainal, N. A.; Zulkifli, N. W. M.; Gulzar, M.; Masjuki, H. H. A Review on the Chemistry, Production, and Technological Potential of Bio-Based Lubricants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd 2018, pp 80–102. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.004>.
- (17) Stachowiak, G. W.; Batcelor, A. W. *ENGINEERING TRIBOLOGY, THIRD EDITION*. 2005, pp 63–105.

- (18) Rolly Angeles. *Lubrication Tactics for Industries Made Simple*, First Edition.; 2020.
- (19) Torbacke, M.; Kassman Rudolphi, A.; Kassfeldt, E. *Lubricants, Introduction to Properties and Performance*, 1st ed.; Wiley, J., Ltd Sons, Eds.; Wiley.
- (20) Sequeira, A. *Lubricant Base Oil and Wax Processing*; 1994.
- (21) Mortier, R. M.; Fox, M. F.; Orszulik, S. T. *Chemistry and Technology of Lubricants*; Springer Netherlands, 2010. <https://doi.org/10.1023/b105569>.
- (22) National Center for Biotechnology Information. *PubChem Compound Summary for CID 13387, 1-Methyl-2-pyrrolidinone*.
- (23) National Center for Biotechnology Information. *PubChem Compound Summary for CID 996, Phenol*.
- (24) National Center for Biotechnology Information. *PubChem Compound Summary for CID 7362, Furfural*.
- (25) El-Gayar, Sh.; Ahmed, M.; Gohar, A. E.-M.; Hegazi, G. A.; Ibrahim, A. H. *The Improvement of the Quality of Raffinate Obtained from Solvent Extraction of Lubricating Oils. Petroleum Science and Technology*; 2010.
- (26) Mang, Theo.; Dresel, Wilfried. *Lubricants and Lubrication*; Wiley-VCH, 2007.
- (27) Caines, A. J.; Haycock, R. F.; Hillier, J. E. *Automotive Lubricants Reference Book*, Second Edition.; 1996.
- (28) National Center for Biotechnology Information. *PubChem Compound Summary for CID 1140, Toluene*.
- (29) National Center for Biotechnology Information. *PubChem Compound Summary for CID 6569, Methyl ethyl ketone*.
- (30) National Center for Biotechnology Information. *PubChem Compound Summary for CID 11, 1,2-Dichloroethane*.
- (31) National Center for Biotechnology Information. *PubChem Compound Summary for CID 6344, Dichloromethane*.
- (32) National Center for Biotechnology Information. *PubChem Compound Summary for CID 6334, Propane*.
- (33) *LUBES TECHNOLOGIES, DILCHILL*; Virginia, 1972.
- (34) Nelson, W. L. *Petroleum Refinery Engineering, Fourth Edition*, Fourth.; McFRAW - HILL BOOK COMPANY, 1958.
- (35) Jones, D. S. J.; Pujado, P. P. *Handbook of Petroleum Processing*; Springer, Ed.; 2006.
- (36) Parkash, S. *Refining Processes Handbook*; Elsevier, Ed.; 2003.
- (37) Scherzer, J.; Gruia, A. *Hydrocracking Science and Technology*; Marchel Dekker, Ed.; New York, 1996.

- (38) ASTM D7042 - 04. *Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity).*
- (39) ASTM D97 - 04. *Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products.*
- (40) ASTM D1218 - 02. *Standard Test Method for Refractive Index and Refractive Dispersion of Hydrocarbon Liquids.*
- (41) ASTM D4294 - 03. *Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry.*
- (42) ASTM D2502 - 04. *Standard Test Method for Estimation of Mean Relative Molecular Mass of Petroleum Oils from Viscosity Measurements.*
- (43) ASTM D3238 - 95. *Standard Test Method for Calculation of Carbon Distribution and Structural Group Analysis of Petroleum Oils by the N-d-M Method.*
- (44) [IRtable.](#)