

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**



Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιετήρων

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΑΡΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ
ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ ΣΕ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ**

Εργαστηριακή μελέτη σε πιλοτική μονάδα

ΣΟΥΡΛΙΓΚΑΣ ΣΤΑΥΡΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

**Ν. ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ
Ε. ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ
Δ. ΚΑΡΩΝΗΣ**

**ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)
ΑΝΑΠΛ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (ΜΗ.ΠΕΡ.)
ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.**

**ΧΑΝΙΑ
ΙΟΥΝΙΟΣ 2007**

ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν να διερευνηθεί η επίδραση των παραμέτρων λειτουργίας μίας βιομηχανικής μονάδας εκχύλισης ορυκτελαίων με N-Μεθυλοπυρολλιδόνη στην απόδοση και την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, της αναλογίας αναμίξης διαλύτη-τροφοδοσίας και της περιεκτικότητας του διαλύτη σε νερό στην απόδοση της μονάδας σε χρήσιμο προϊόν - υπόλειμμα καθώς και στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του.

Στις πειραματικές δοκιμές χρησιμοποιήθηκε πιλοτική μονάδα εκχύλισης που αποτελεί γεωμετρική υποκλίμακα (scale down) του βιομηχανικού εκχυλιστήρα C-302 RDC (Rotary disk contactor) της μονάδας U-300 του διυλιστηρίου της εταιρείας MOTOR OIL HELLAS (Διυλιστηρία Κορίνθου). Για τον σχεδιασμό των εργαστηριακών δοκιμών στην μονάδα αυτή, πέραν της βιβλιογραφικής διερεύνησης, πραγματοποιήθηκε μία σειρά δοκιμών εκχύλισης ενός σταδίου με στόχο τον προσδιορισμό των περιοχών αναμιξιμότητας των φάσεων ορυκτελαίου και διαλύτη. Για την ανάγκες της παρούσας εργασία αναπτύχθηκε επίσης μία πρότυπη μεθοδολογία προσδιορισμού της περιεκτικότητας των πετρελαϊκών κλασμάτων σε διαλύτη NMP.

Από την μελέτη της διεργασίας προέκυψε η σημαντική επίδραση της περιεκτικότητας του διαλύτη σε νερό στην απόδοση σε προϊόν υπολλείματος καθώς και στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του, ενώ σημαντικά ασθενέστερη είναι η επίδραση των άλλων παραμέτρων που εξετάστηκαν. Τα πειραματικά αποτελέσματα μοντελοποιήθηκαν με χρήση της τεχνικής παλινδρόμησης και προσδιορίστηκαν οι περιοχές των τιμών των παραμέτρων της εκχύλισης που εξασφαλίζουν υψηλή απόδοση σε προϊόν - υπολείμμα με αποδεκτά ποιοτικά χαρακτηριστικά. Επιπλέον αναπτύχθηκε μοντέλο πρόβλεψης της απόδοσης της βιομηχανικής μονάδας με αλγόριθμους Τεχνητών Νευρωνικών Δικτύων. Το μοντέλο χρησιμοποιεί ως δεδομένα εισαγωγής τις τιμές επιλεγμένων λειτουργικών παραμέτρων της μονάδας και φυσικοχημικών ιδιοτήτων της τροφοδοσίας και εμφανίζει ικανοποιητική ακρίβεια στην πρόβλεψη της απόδοσης της.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Επιμέρους μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Χημείο του διωλιστηρίου της εταιρείας MOTOR OIL (HELLAS) ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ Α.Ε.

Κατά την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αυτής, είχα την ευκαιρία να συνεργαστώ με πολλούς ανθρώπους τόσο στο Τμήμα Μηχ.Ο.Π. όσο και στο διωλιστήριο και να αποκομίσω ένα ευρύ φάσμα επιστημονικών και τεχνικών γνώσεων, πάνω σε θέματα σχεδιασμού διεργασιών, χημειομετρίας, και μοντελοποίησης. Θεωρώ απαραίτητο να αναφέρω όλους αυτούς τους ανθρώπους που με βοήθησαν στην ολοκλήρωση της.

Καταρχήν ευχαριστώ τον κ. Νίκο Πασαδάκη, επιβλέποντα καθηγητή, που με τις συμβουλές του, την πολύτιμη καθοδήγηση και την απεριόριστη προσωπική του εργασία και ανοχή, κατέστη δυνατή η εκτέλεση και η ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Ευχαριστώ τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Γιδαράκο Ευάγγελο του Πολυτεχνείου Κρήτης και τον κ. Καρώνη Δημήτριο, επίκουρο καθηγητή του ΕΜΠ, που είχαν την καλοσύνη να την αξιολογήσουν.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά την διεύθυνση και τα στελέχη του Διωλιστηρίου της ΜΟΗ, που με την προσφορά εξοπλισμού, την τεχνική καθοδήγηση τους και την διάθεση του εργαστηριακού εξοπλισμού του Χημείου, συντέλεσαν ουσιαστικά στην δημιουργία και την λειτουργία της διάταξης και την ομαλή εκτέλεση των πειραματικών μετρήσεων. Ιδιαίτερα θα ήθελα να αναφέρω τους κ.κ. Νεοφυτιάδη Β., Μπροκαλάκη Ν., Μαραγκάκη Α. από το Τμήμα Λιπαντικών, και τους κ.κ. Κοτσόκολο Π., Παπαδόπουλο Σ. και Σοφό Σ. από το Χημείο. Τέλος ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Φωτεινόπουλο Χαράλαμπο για την επιστημονική αρωγή και την συνεχή υποστήριξη του στην διάρκεια του έργου.

Επίσης επιθυμώ να ευχαριστήσω τον Ε.Λ.Κ.Ε του Πολυτεχνείου Κρήτης για την οικονομική υποστήριξη η οποία μου δόθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Βασικής Έρευνας 2004 για την εκπόνηση της διατριβής αυτής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους του εργαστηρίου κ.κ. Χαμηλάκη Ελένη, Γαγάνη Βασίλειο, Μαρινάκη Δημήτριο και Δήμου Δημήτριο για την ουσιαστική βοήθεια και τις συμβουλές που προσέφεραν, τόσο στο πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας, όσο και στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ

MEK: Μηχανές Εσωτερικής Καύσης

FP: Flash Point, Σημείο Ανάφλεξης

PP: Pour Point, Σημείο ροής

CIP: Cloud Point, Σημείο Θόλωσης

VI: Viscosity Index, Δείκτης Ιξώδους

V: Kinematic Viscosity, Κινηματικό Ιξώδες

BP: Boiling Point, Σημείο Βρασμού

RI: Refractive Index, Δείκτης Διάθλασης

HVGO: Heavy Vacuum Gasoil

LVGO: Light Vacuum Gasoil

VGO: Vacuum Gasoil

FCC: Fluidized Catalytic Cracking, Μονάδα Καταλυτικής Πυρόλυσης Ρευστοστερεής Κλίνης

NMP: N-Methyl-Pyrrolidone, N-Μέθυλοπυρολλιδόνη

MEK: Methyl-Ethyl-Ketone, ΜέθυλοΑίθυλοΚετόνη

MOH: Motor Oil (HELLAS), Motor Oil (ΕΛΛΑΣ) Διυλιστήρια Κορίνθου Α.Ε.

RDC: Rotary Disk Contactor, Εκχυλιστήρας Περίστρεφόμενων Δίσκων

Sp. Gr.: Specific Gravity, Σχετική Πυκνότητα

ΚΘΔ: Κρίσιμη Θερμοκρασία Διάλυσης

UV-DAD: Ultra-Violet-Diode-Array Detector, Ανιχνευτής Διάταξης Διόδων Υπεριώδους

HPLC: High Performance Liquid Chromatography, Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης

IR: Infra-Red, Υπέρυθρη περιοχή του φάσματος

FT-IR, Fourier Transform Infra-Red, Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier

E.A.P.Π.Υ.Τ.: Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων

LHSV: Liquid Hourly Space Velocity, Ωριαία Χωρική Ταχύτητα Υγρού

PCA: Principal Component Analysis, Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών

MLR: Multiple Linear Regression, Πολλαπλή Γραμμική Παλινδρόμηση

MT/yr: Metric Tonnes/year

Scf/Bbl: Standard cubic feet/British barrel

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΛΙΠΑΝΤΙΚΑ	1
1.1 Εισαγωγή-Ορισμοί	1
1.2 Η σημασία των λιπαντικών ορυκτελαίων και της λίπανσης	1
1.2.1 Γενικά	1
1.2.2 Λειτουργίες λίπανσης	2
1.2.3 Επιλογή λιπαντικών ορυκτελαίων ως μέσα λίπανσης	2
1.3 Οικονομικά στοιχεία παραγωγής ορυκτελαίων στην Ελλάδα	3
1.4 Κατηγορίες λιπαντικών υλών και ορυκτελαίων	5
1.4.1 Κατηγορίες λιπαντικών υλών	5
1.4.2 Κατηγορίες ορυκτελαίων	7
1.4.3 Τύποι βασικών ορυκτελαίων	7
1.4.4 Κατηγορίες προδιαγραφών ποιότητας τελικών λιπαντικών	10
1.5. Βιομηχανικές διεργασίες παραγωγής πετρελαϊκών λιπαντικών	11
1.5.1 Εισαγωγή	11
1.5.2 Συμβατικές διεργασίες (Conventional Methods)	13
1.5.3 Πλήρως καταλυτικές διεργασίες (All Catalytic Methods)	15
1.5.4 Υβριδικές διεργασίες (Hybrid Methods)	21
1.5.5 Περιγραφή της παραγωγής λιπαντικών στο διυλιστήριο της ΜΟΗ	22
1.5.6 Περιγραφή της διεργασίας της εκχύλισης στην μονάδα U-300	26
1.5.7 Παράμετροι λειτουργίας αντιδραστήρα εκχύλισης RDC C-302	31
1.6 Ιδιότητες των λιπαντικών	33
1.7 Τα βελτιωτικά πρόσθετα	48
2. ΕΚΧΥΛΙΣΗ	50
2.1 Εισαγωγή-Ορισμοί της εκχύλισης	50
2.2 Εκχύλιση ενός σταδίου	52
2.2.1 Εκχύλιση μη αναμίξιμων υγρών ενός σταδίου	52
2.2.2 Εκχύλιση μερικώς αναμίξιμων υγρών ενός σταδίου	54
2.3 Εκχύλιση πολλαπλών σταδίων (βαθμίδων)	57
2.3.1 Εκχύλιση πλήρως μη αναμίξιμων ρευστών πολλαπλών σταδίων	58
2.3.2 Εκχύλιση μερικώς αναμίξιμων υγρών πολλαπλών σταδίων	60
2.4 Εκχύλιση κατ'αντιρροή	62
2.4.1 Εκχύλιση κατ'αντιρροή πλήρως μη αναμίξιμων ρευστών	63
2.4.2 Εκχύλιση κατ'αντιρροή μερικώς αναμίξιμων ρευστών	64

2.5 Εφαρμογές της εκχύλισης	65
2.5.1 Παράμετροι εκχύλισης	67
2.6 Περιγραφή λειτουργίας συστημάτων εκχύλισης (εκχυλιστήρων)	69
2.7 Εκχύλιση πετρελαϊκών κλασμάτων	72
2.7.1 Γενικά	72
2.7.2 Εκχύλιση λιπαντικών ορυκτελαίων με βιομηχανικό και πιλοτικό σύστημα	80
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	83
3.1 Γενικά	83
3.2 Επισκόπηση δεδομένων παραγωγής της βιομηχανικής μονάδας εκχύλισης λιπαντικών της ΜΟΗ	84
3.3 Επισκόπηση δεδομένων παραγωγής άλλων βιομηχανικών μονάδων εκχύλισης	87
3.4. Δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου	91
3.4.1 Γενικά	91
3.4.2 Πειραματική μεθοδολογία δοκιμών εκχύλισης ενός σταδίου	91
3.4.3 Αποτελέσματα-Ερμηνεία	91
3.5 Επιλογή περιοχών διερεύνησης πιλοτικού εκχυλιστήρα	99
3.6 Πειραματικός σχεδιασμός	101
3.6.1 Γενικά	101
3.6.2 Τεχνικές πειραματικού σχεδιασμού	102
3.7 Μεθοδολογίες μέτρησης ιδιοτήτων ορυκτελαίων	110
3.8 Περιγραφή της πιλοτικής μονάδας εκχύλισης	112
3.8.1 Περιγραφή στήλης εκχύλισης	112
3.8.2 Περιγραφή και τεχνικά χαρακτηριστικά αντλιών	114
3.8.3 Περιγραφή λειτουργίας της πειραματικής διάταξης	115
3.9 Πειραματική διαδικασία	121
3.10 Αποτελέσματα δοκιμών εκχύλισης πιλοτικού αντιδραστήρα	126
3.10.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων	123
3.10.2 Υπολογισμός της επίδρασης των παραμέτρων της εκχύλισης στην απόδοση και το δείκτη ιξώδους	135
3.10.2 Μοντελοποίηση των αποτελεσμάτων	141

4. ΜΟΝΤΕΛΟ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΣΕ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΤΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ U-300 ΤΟΥ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ ΤΗΣ ΜΟΗ	151
4.1 Εισαγωγή	151
4.2 Νευρωνικά δίκτυα	151
4.2.1 Εισαγωγή	151
4.2.2 Εκπαίδευση ΤΝΔ	152
4.2.3 Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών	154
4.3 Ανάπτυξη του μοντέλου πρόβλεψης	155
4.4 Αποτελέσματα του μοντέλου πρόβλεψης της απόδοσης	158
4.5 Συμπεράσματα – Προτάσεις	161
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	162
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α	164
Εργαστηριακή μεθοδολογία προσδιορισμού της περιεκτικότητας της NMP σε προϊόντα εκχύλισης λιπαντικών ορυκτελαίων	
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β	167
Διαγράμματα αποτελεσμάτων πειραματικών δοκιμών	
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ	181
Διαγράμματα αποτελεσμάτων μοντελοποίησης της πιλοτικής διάταξης	
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	185

1. ΛΙΠΑΝΤΙΚΑ

1.1 Εισαγωγή-Ορισμοί

Με τον όρο λιπαντικές ύλες αναφέρονται τα υλικά εκείνα που χρησιμοποιούνται σε μηχανικές κατασκευές προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι τριβές που αναπτύσσονται κατά την λειτουργία τους. Συνήθως ως λιπαντικά αναφέρονται τα ορυκτέλαια που παρασκευάζονται με βάση το πετρέλαιο. Ωστόσο, εκτός των πετρελαϊκών κλασμάτων και αλλά υλικά, απλά (π.χ. αέρας, νερό) ή πιο σύνθετα (λίπη, συνθετικά λιπαντικά, έλαια), χρησιμοποιούνται για λίπανση. Στα πλαίσια της εργασίας αυτής, θα γίνει αναφορά των διαφόρων τύπων λιπαντικών, αλλά το ενδιαφέρον θα επικεντρωθεί στις λιπαντικές ύλες, που προέρχονται από το πετρέλαιο.

1.2 Η σημασία των λιπαντικών ορυκτελαίων και της λίπανσης

1.2.1 Γενικά

Η σωστή λίπανση είναι ζωτικός παράγοντας για την ομαλή λειτουργία ενός μηχανικού συστήματος. Με τον όρο λίπανση εννοείται η παρεμβολή κατάλληλου υλικού (λιπαντικού), με διάφορους τρόπους και μορφές, ανάμεσα στα κινούμενα μέρη ενός μηχανικού συστήματος, με στόχο τον περιορισμό των τριβών και της επακόλουθης φθοράς. Τα σύγχρονα λιπαντικά, εκτός από λίπανση, επιτελούν και μια σειρά άλλες λειτουργίες προστατευτικές για τα μηχανήματα, όπως απαγωγή θερμότητας (ψύξη), αντιοξειδωτική προστασία κ.α.

Η σωστή λίπανση εξασφαλίζει:

- 1) Ομαλή και απρόσκοπτη λειτουργία του μηχανήματος
- 2) Μειωμένο κόστος συντήρησης, επισκευών και ανταλλακτικών
- 3) Μεγαλύτερη διάρκεια ζωής του μηχανήματος
- 4) Εξοικονόμηση ενέργειας μέσω του περιορισμού των απωλειών λόγω τριβών

Υπολογίζεται ότι, περίπου 4,5% της ενέργειας που καταναλώνεται, θα μπορούσε να εξοικονομηθεί εάν εφαρμοζόταν σ' όλες τις περιπτώσεις σωστή λίπανση. Για την Ελλάδα αυτό σημαίνει οικονομία 720.000 tn/yr ισοδύναμου πετρελαίου. Και μόνο απ' αυτή την πλευρά γίνεται φανερό η σημασία της λίπανσης, ενώ επί πλέον πρέπει να συνυπολογιστεί η οικονομία στη συντήρηση, τα ανταλλακτικά και οι χαμένες ώρες εργασίας [1].

Η σημασία της λίπανσης έχει ενισχυθεί τα τελευταία χρόνια με την χρήση σύγχρονων τεχνολογιών στην κατασκευή μηχανημάτων (υψηλές ταχύτητες και φορτία), με αποτέλεσμα υψηλότερες καταπονήσεις. Η εξέλιξη αυτή απαιτεί για την λίπανση τους υλικά αντίστοιχης υψηλής τεχνολογίας.

1.2.2 Λειτουργίες λίπανσης

Η επαφή μεταξύ των τριβομένων επιφανειών των εξαρτημάτων ενός μηχανήματος γίνεται στις «κορυφές» των ανωμαλιών των επιφανειών. Σε αυτά τα σημεία οι πιέσεις που αναπτύσσονται είναι εξαιρετικά υψηλές, ενώ ανάλογες είναι και οι καταπονήσεις των επιφανειών. Άμεσο αποτέλεσμα αυτών των καταπονήσεων είναι η φθορά.

Ως φθορά ορίζεται η ανεπιθύμητη αλλαγή διαστάσεων ενός σώματος σαν αποτέλεσμα των καταπονήσεων κατά την επαφή και τη σχετική του κίνηση σε σχέση με κάποιο άλλο σώμα. Σε ορισμένες βέβαια περιπτώσεις (π.χ. «στρώσιμο κινητήρα»), η φθορά σε ένα βαθμό είναι επιθυμητή. Κύρια είδη φθοράς είναι η φθορά προσκόλλησης, η μηχανική φθορά, η φθορά χημικής διάβρωσης, η αποκόλληση υλικού, η δημιουργία κρατήρων και η πλαστική ροή του υλικού.

Η φθορά μπορεί να περιοριστεί με διάφορους τρόπους, όπως καλύτερη σχεδίαση των μηχανικών μερών ή χρήση ειδικών κραμάτων μετάλλων. Ωστόσο, η λίπανση, εξακολουθεί να παίζει σημαντικό λόγο στον περιορισμό της. Στην περίπτωση της προστασίας από τη φθορά, η σωστή λίπανση διασφαλίζει συμπληρωματικά προς τις βασικές λειτουργίες λίπανσης και:

- Μείωση των ενεργειακών απωλειών λόγω τριβών
- Απαγωγή της θερμότητας που αναπτύσσεται κατά την τριβή
- Απομάκρυνση των σωματιδίων φθοράς που σχηματίζονται μεταξύ των τριβομένων επιφανειών και μπορούν να οδηγήσουν σε παραπέρα φθορά.
- Μείωση των κραδασμών και του θορύβου λειτουργίας

1.2.3 Επιλογή λιπαντικών ορυκτελαίων ως μέσα λίπανσης

Οι κύριοι λόγοι για την επικράτηση των λιπαντικών ορυκτελαίων που προέρχονται από πετρελαϊκά κλάσματα, ως κύρια επιλογή για την λίπανση μηχανών είναι οι ακόλουθοι:

- α) Παρουσιάζουν πολύ καλές λιπαντικές ιδιότητες
- β) Παρουσιάζουν πολύ καλή θερμική και οξειδωτική σταθερότητα

γ) Υπάρχουν σε επαρκείς ποσότητες

δ) Είναι προσιτά σε τιμή

Σε συνδυασμό με ειδικά βελτιωτικά πρόσθετα που προστίθενται στην μάζα ενός βασικού ορυκτελαίου, δημιουργείται το κατάλληλο λιπαντικό μέσο για κάθε εφαρμογή.

1.3 Οικονομικά στοιχεία παραγωγής ορυκτελαίων στην Ελλάδα

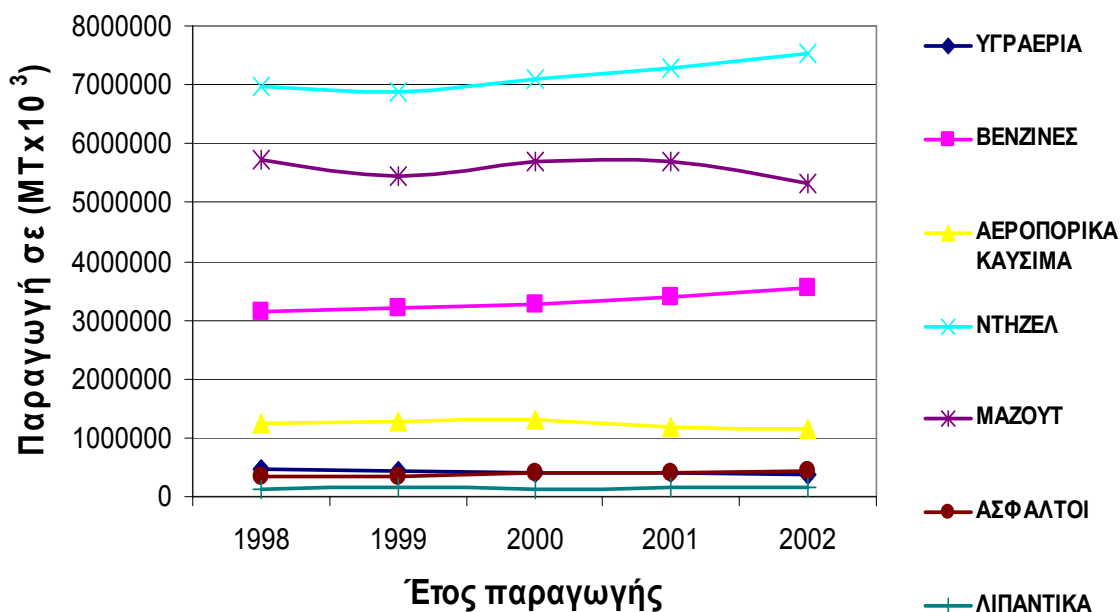
Τα οικονομικά μεγέθη που χαρακτηρίζουν την παραγωγή λιπαντικών στη χώρα μας καταδεικνύουν πως πρόκειται για έναν τομέα με μικρό μερίδιο στην αγορά πετρελαιοειδών συγκρινόμενος με αυτόν των καυσίμων. Η ετήσια εγχώρια παραγωγή λιπαντικών ορυκτελαίων στην χώρα μας ανέρχεται στους 160000 MT/yr, ενώ η ετήσια κατανάλωση είναι γύρω στους 140000-150000 MT/yr. Το ποσοστό των παραγόμενων λιπαντικών αντιστοιχεί σε λιγότερο από 1% (0,85%) της συνολικής εγχώριας παραγωγής πετρελαϊκών προϊόντων, ενώ το 40-50% της καταναλισκόμενης ποσότητας ορυκτελαίων καλύπτει τις ανάγκες μηχανών εσωτερικής καύσης (ΜΕΚ). Τα τελευταία χρόνια παρατηρήθηκε αύξηση της συνολικής εγχώριας παραγόμενης ποσότητας λιπαντικών, γεγονός που οφείλεται στην αναβάθμιση και τον εκσυγχρονισμό των εγχώριων εγκαταστάσεων παραγωγής. Αυτό έγινε τόσο για την κάλυψη των εγχωρίων αναγκών αλλά και για εξαγωγή. Χαρακτηριστικά αναφέρονται εξαγωγές ορυκτελαίων που γίνονται προς γειτονικές χώρες, κυρίως βαλκανικές, όπως Αλβανία, FYROM, Σερβία, Μαυροβούνιο, Βουλγαρία κ.α. [1]

Στον πίνακα 1.1 παρουσιάζεται η εγχώρια παραγωγή λιπαντικών την πενταετία 1998-2002 [2].

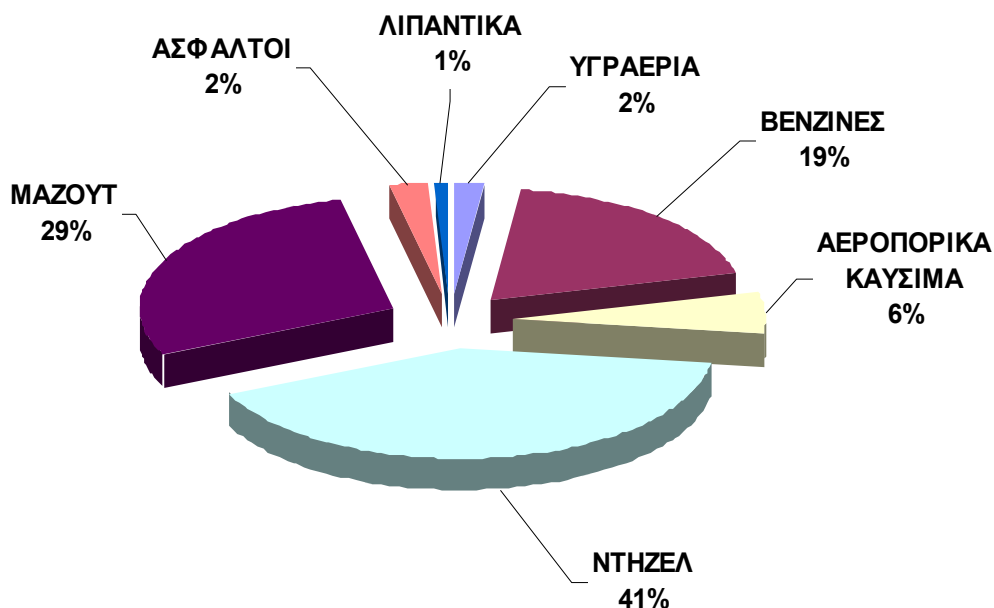
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1	
ΕΓΧΩΡΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ	
Έτος	Παραγωγή MT
1998	120000
1999	143607
2000	120000
2001	160000
2002	160000

Στα Σχήματα 1.1 και 1.2 δίνονται οι γραφικές παραστάσεις της ετήσιας παραγωγής των βασικών πετρελαϊκών προϊόντων για την πενταετία 1998-2002 και το ποσοστό που

καταλαμβάνει κάθε πετρελαϊκό προϊόν στην ελληνική αγορά για το έτος 2002 αντίστοιχα [2].



Σχήμα 1.1: Διάγραμμα εγχώριας παραγωγής πετρελαϊκών προϊόντων της τελευταίας πενταετίας



Σχήμα 1.2: Διάγραμμα εγχώριας κατανομής παραγόμενων πετρελαϊκών προϊόντων το έτος 2002

Ο κύριος όγκος των λιπαντικών ορυκτελαίων διακινείται από τις εταιρείες SHELL, BP, TEXACO, MOBIL, CHEVRON, ΕΚΟ και τον όμιλο επιχειρήσεων Βαρδινογιάννη (ΜΟΗ, CYCLON, AVIN). Ο βασικός παραγωγός ορυκτελαίων στην χώρα μας είναι το διυλιστήριο της ΜΟΗ, το μοναδικό στην Ελλάδα που διαθέτει εγκαταστάσεις παραγωγής βασικών πρωτογενών πετρελαϊκών ορυκτελαίων. Οι υπόλοιπες εταιρείες συνήθως

αναθέτουν την παρασκευή των ορυκτελαίων τους στο διυλιστήριο της MOH είτε εξ' ολοκλήρου (π.χ. CHEVRON, CASTROL, TEXACO) για την παραγωγή τελικών προϊόντων, είτε μερικώς για την παρασκευή των βασικών λιπαντικών προϊόντων (BP, SHELL, MOBIL, EKO). Οι τελευταίες παραλαμβάνουν την παραγόμενη ποσότητα λιπαντικών και στις εγκαταστάσεις τους προσθέτουν βελτιωτικά πρόσθετα. Εξάιρεση στα παραπάνω αποτελεί η CYCLON που παράγει αναγεννημένα ορυκτέλαια από χρησιμοποιημένα λιπαντικά κυρίως MEK.

1.4 Κατηγορίες λιπαντικών υλών και ορυκτελαίων

1.4.1 Κατηγορίες λιπαντικών υλών

Τα λιπαντικά ως προς την φυσική τους κατάσταση κατατάσσονται στις ακόλουθες κατηγορίες [3,4]:

A) Αέρια. Η συνηθέστερη αέρια λιπαντική ύλη είναι ο ατμοσφαιρικός αέρας. Συνήθως χρησιμοποιείται σε εφαρμογές υψηλής ταχύτητας και χαμηλού φορτίου, όπως υπερφυγόκεντρους, κυκλοφορητές αερίων, διατρητικές αερόσφυρες, σε περιπτώσεις υψηλών θερμοκρασιών στις οποίες θα διασπώνταν τα συνήθη λιπαντικά αλλά και σε περιπτώσεις που υφίσταται επαφή του λιπαντικού με την κατεργαζόμενη ύλη (π.χ. τρόφιμα).

B) Υγρά. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται κυρίως τα γνωστά λιπαντικά που προέρχονται από την κατεργασία του πετρελαίου. Ωστόσο, αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει και υλικά που προέρχονται από υγροποιημένα αέρια μέχρι και συνθετικά παρασκευαζόμενα υγρά. Τα σημαντικότερα και συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα λιπαντικά υγρά είναι:

1) Νερό. Επιτελεί λίπανση και απαγωγή θερμότητας (ψύξη) σε συνήθεις θερμοκρασίες περιβάλλοντος ($>0^{\circ}\text{C}$). Κατά την χρήση του είναι δυνατόν να προκαλέσει προβλήματα λόγω της διαβρωτικής δράσης του. Χρησιμοποιείται σε εφαρμογές όπως οι διατρητικές σφύρες, σε κοπτικά συστήματα κ.α..

2) Ορυκτέλαια. Τα ορυκτέλαια αποτελούν μίγματα υδρογονανθράκων που περιέχουν σε διάλυση μικρές ποσότητες στερεών ή υγρών ουσιών, τα πρόσθετα, τα οποία χρησιμοποιούνται για να βελτιώσουν τις τιμές επιμέρους ιδιοτήτων τους. Τα ορυκτέλαια είναι προϊόντα της απόσταξης υπό κενό του φυσικού πετρελαίου. Οι ιδιότητες τους καθορίζονται κατά το τεχνολογικό σχήμα και τις παραμέτρους

λειτουργίας της παραγωγής τους. Χρησιμοποιούνται σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, ενώ με τα κατάλληλα πρόσθετα αποκτούν καλή συμπεριφορά (θερμική και οξειδωτική σταθερότητα) ως προς τα υλικά για την λίπανση των οποίων προορίζονται. Η κύρια χρήση των λιπαντικών αυτής της κατηγορίας, όπως και της επόμενης είναι οι ΜΕΚ.

3) Συνθετικά λιπαντικά. Πρόκειται για λιπαντικές ύλες που παρασκευάζονται με διεργασίες χημικής σύνθεσης. Τέτοιες διεργασίες είναι ο πολυμερισμός, ο ολιγομερισμός, η αντίδραση δύο ενώσεων, όπως αλκοόλης και οξέος για την παραγωγή εστέρος κ.α. Με αυτό τον τρόπο παρασκευάζονται λιπαντικά σταθερής ποιότητας με ιδιότητες ανεξάρτητες από την πρώτη ύλη. Οι σπουδαιότερες συνθετικές λιπαντικές ύλες είναι τα διαλκυλβενζόλια, οι διεστέρες και οι πολυ(α)ολεφίνες. Τα λιπαντικά αυτής της κατηγορίας παρά την συνθετική φύση τους συχνά συγχέονται με τα πετρελαϊκής προέλευσης ορυκτέλαια λόγω των κοινών πεδίων εφαρμογής τους και κατατάσσονται στην ίδια κατηγορία.

Γ) Ημιστερεά: Τις λιπαντικές ύλες αυτής της κατηγορίας τις απαρτίζουν ουσίες όπως φυτικά και ζωικά λίπη και έλαια, σαπωνοποιημένα λίπη (στερεάς και ημιστερεάς μορφής). Κατά την χρήση τους παίρνουν υγρή μορφή και συμπεριφέρονται σαν υγρά. Παρουσιάζουν άριστη λιπαντική ικανότητα και μικρό συντελεστή τριβής. Γενικά έχουν μειωμένη σταθερότητα, καθώς οξειδώνονται εύκολα.

Στην ίδια κατηγορία υπάγονται και τα λιπαντικά λίπη (γράσσα) τα οποία αποτελούν κολλοειδή διαλύματα (gel) ορυκτελαίων και στερεοποιητικών ουσιών σε ημιστερεή ή στερεή κατάσταση. Για την παρασκευή τους χρησιμοποιούνται σάπωνες ανώτερων λιπαρών οξέων, ανόργανες ενώσεις και πολυμερή. Τα περισσότερα λιπαντικά λίπη παράγονται από σάπωνες ασβεστίου, μολύβδου, νατρίου, αργιλίου, λιθίου, βαρίου, καλίου, μολύβδου κ.α..

Δ) Στερεά Το κύρια χαρακτηριστικό τους είναι ότι δεν τήκονται κατά την χρήση και δρουν σαν στερεό στρώμα που παρεμβάλλεται μεταξύ των κινούμενων μεταλλικών επιφανειών. Η λίπανση που επιτελούν οφείλεται στην απόσχιση και ολίσθηση με μικρό συντελεστή τριβής, μεταξύ των πλεγματικών στρωμάτων της λιπαντικής ουσίας. Τα συνηθέστερα στερεά λιπαντικά είναι οι πάστες γραφίτη, η μίκα (μαρμαρυγίες, μοσχοβίτης), ο τάλκης $MgSiO_4$, τα άνθη θείου, θειούχου μολυβδαινίου MoS_2 , ανθρακικού ασβεστίου $CaCO_3$, καθώς και πλαστικά υλικά όπως το τεφλόν.

1.4.2 Κατηγορίες ορυκτελαίων

Δεδομένου, ότι η παρούσα εργασία θα επικεντρωθεί στις υγρές λιπαντικές ύλες και συγκεκριμένα στα ορυκτέλαια πετρελαϊκής προέλευσης, όταν γίνεται αναφορά παρακάτω με τον όρο λιπαντικά ορυκτέλαια η απλώς ορυκτέλαια θα εννοούνται αποκλειστικά τα προϊόντα του πετρελαίου. Επιπλέον, κρίνεται απαραίτητο να δοθούν οι ορισμοί των βασικών και τελικών ορυκτελαίων καθώς αυτές είναι οι δυο κύριες κατηγορίες ορυκτελαίων που προκύπτουν στην παραγωγική διαδικασία ενός διυλιστηρίου. Ως βασικό ορυκτέλαιο ορίζεται το πετρελαϊκό προϊόν που έχει παραχθεί από την διεργασία της υπό κενό απόσταξης και στη συνέχεια έχει υποστεί διεργασίες εξευγενισμού και στο οποίο δεν έχουν εισαχθεί βελτιωτικά πρόσθετα. Βασικά ορυκτέλαια είναι δυνατόν να παραχθούν και από διεργασίες υδρογονοδιάσπασης (hydrocracking) σε συνδυασμό με ατμοσφαιρική απόσταξη. Τα τελικά ορυκτέλαια αποτελούν προϊόντα περαιτέρω επεξεργασίας των βασικών ορυκτελαίων, με προσθήκη βελτιωτικών προσθέτων.

Τα βασικά ορυκτέλαια επίσης ταξινομούνται με βάση την προέλευση της πρώτης ύλης και την διαδικασία παραγωγής τους. Διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

- 1) Πρωτογενή Αφορά τα συνήθη βασικά ορυκτέλαια που προέρχονται από αργό πετρέλαιο και δεν έχουν υποστεί προηγούμενη χρήση
- 2) Αναγεννημένα Πρόκειται για βασικά ορυκτέλαια που έχουν υποστεί διαδικασίες αναγέννησης και έχουν προέλθει από ορυκτέλαια που έχουν ξαναχρησιμοποιηθεί.

Στην Ελλάδα, όπως αναφέρθηκε, κύρια παραγωγός εταιρεία βασικών ορυκτελαίων είναι η MOH (~160000 MT/yr), ενώ κύρια παραγωγός αναγεννημένων βασικών ορυκτελαίων είναι η εταιρεία CYCLON (12000-20000MT/yr) [4].

1.4.3 Τύποι βασικών ορυκτελαίων

Ανάλογα με το είδος της διεργασίας παραγωγής και τις τιμές των ιδιοτήτων τους, τα βασικά ορυκτέλαια κατατάσσονται σε αντίστοιχες κατηγορίες [5]. Οι κατηγορίες αυτές κατά API (American Petroleum Institute) είναι οι εξής:

-Group I Περιλαμβάνει βασικά ορυκτέλαια που έχουν προκύψει με συμβατικές διεργασίες, κυρίως επεξεργασία με διαλύτες (Solvent Processing). Αυτά τα ορυκτέλαια είναι τα λιγότερο επεξεργασμένα και αποτελούν μίγματα υδρογονανθράκων με ευρύ φάσμα αριθμού ατόμων άνθρακα. Χαρακτηρίζονται από τις χαμηλότερες και λιγότερο αυστηρές ποιοτικές προδιαγραφές έναντι των υπολοίπων ομάδων.

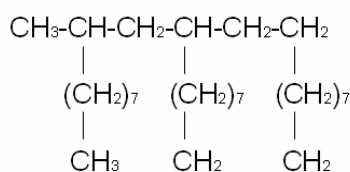
-Group II Περιλαμβάνει βασικά ορυκτέλαια τα οποία έχουν υποστεί κάποια επεξεργασία με καταλυτική διεργασία, κυρίως διεργασία υδρογόνωσης (Hydroprocessing and Refining). Είναι η πιο διαδεδομένη και ευρέως χρησιμοποιούμενη ομάδα βασικών ορυκτελαίων. Συνήθως, προκύπτουν από συμβατική επεξεργασία με διαλύτες για την απομάκρυνση των αρωματικών συστατικών (Solvent Extraction), αποκήρωση (Solvent Dewaxing) και καταλυτική υδρογόνωση (Hydroprocessing, Hydrofinishing), για την βελτίωση της οξειδωτικής σταθερότητας, του χρώματος, την απομάκρυνση των ετεροατόμων κ.α. Παρουσιάζουν σχετικά καλές λιπαντικές ιδιότητες, οξειδωτική σταθερότητα, υψηλά σημεία ανάφλεξης, χαμηλές τιμές σημείων ροής, καλές τιμή ιξώδους σε χαμηλές θερμοκρασίες (Cold Crank Viscosity), υψηλή περιεκτικότητα σε παραφινικά συστατικά, χαμηλές συγκεντρώσεις σε ανεπιθύμητα στοιχεία και ενώσεις (κυρίως S) και σχετικά καλή συμπεριφορά σε υψηλές πιέσεις.

-Group III Περιλαμβάνει βασικά ορυκτέλαια τα οποία έχουν υποστεί τον υψηλότερο βαθμό επεξεργασίας και διύλισης από τα βασικά ορυκτέλαια όλων των ομάδων. Συνήθως, παράγονται από διεργασίες που περιλαμβάνουν υδρογονοδιάσπαση (Hydrocracking), καταλυτική αποπαραφίνωση (Isodewaxing) και καταλυτική υδρογόνωση (Hydrofinishing). Παρά το γεγονός ότι δεν έχουν παραχθεί συνθετικά, έχουν πολύ καλή μοριακή ομοιομορφία και σταθερότητα και παρουσιάζουν εξαιρετική απόδοση στις εφαρμογές τους. Συγκεκριμένα, εμφανίζουν τις καλύτερες τιμές ιδιοτήτων για πετρελαϊκά λιπαντικά ορυκτέλαια, όπως υψηλό δείκτη ιξώδους VI, υψηλό περιεχόμενο σε παραφινικά συστατικά, μικρή περιεκτικότητα σε ανεπιθύμητα στοιχεία και ενώσεις (N,S), εξαιρετικά χαμηλές τιμές ψυχρών ιδιοτήτων κ.α. Τα βασικά ορυκτέλαια αυτής της κατηγορίας, με ή χωρίς την προσθήκη βελτιωτικών προσθέτων, παρουσιάζουν τιμές ιδιοτήτων συγκρίσιμες με αυτές των συνθετικών λιπαντικών και γι' αυτό το λόγο κατά την εμπορική διάθεση των τελικών προϊόντων τους καταχρηστικά αναφέρονται ως συνθετικά (synthetic) ή ημισυνθετικά (semi-synthetic). Οι εξαιρετικές προδιαγραφές στις οποίες ανταποκρίνονται τα ορυκτέλαια αυτής της κατηγορίας, η ευκολία παραγωγής τους και η διαθεσιμότητα τους έχουν οδηγήσει σε αναθέρμανση του ενδιαφέροντος της αγοράς λιπαντικών ξανά προς τα ορυκτέλαια πετρελαϊκής προέλευσης.

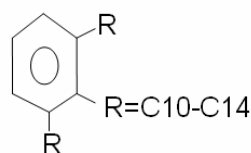
-Group IV Περιλαμβάνει βασικά λιπαντικά τα οποία δεν έχουν προκύψει από την κατεργασία κλασμάτων πετρελαίου, αλλά είναι συνθετικά, δηλαδή παράγονται με χημική

σύνθεση. Πρόκειται για επιλεγμένες χημικές ενώσεις που αποτελούν προϊόντα χημικής αντίδρασης συστατικών υπό καθορισμένες συνθήκες και έχουν προκαθορισμένες χημικές ιδιότητες. Λόγω της συνθετικής φύσης τους, η χημική τους σύσταση είναι σταθερή και τα μορία τους έχουν πολύ μεγάλη ομοιομορφία [4,5]. Γι' αυτό τον λόγο, όταν τα συνθετικά αυτά βασικά λιπαντικά αναμιχθούν και με επιπλέον βελτιωτικά πρόσθετα, δημιουργούν τελικά προϊόντα με εξαιρετική απόδοση, συμπεριφορά και σταθερότητα με τον χρόνο. Οι βασικότερες ομάδες συνθετικών λιπαντικών είναι:

- 1) Υδρογονάνθρακες καθαροί (εκ συνθέσεως) SHF: ολεφινικά ολιγομερή, όπως οι πολυ-α-ολεφίνες (π.χ. ολιγομερές 1-δεκενίου) και αλκυλοαρωματικά (π.χ. διαλκυλοβενζόλιο).

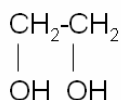


Ολιγομερές δεκενίου-1

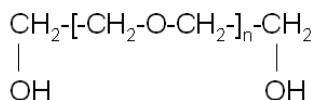


Διαλκυλοβενζόλιο

- 2) Πολυγλυκόλες (πολυαλκυλενογλυκόλες, πολυεστέρες, αιθέρες πολυγλυκόλης και αιθέρες πολυαλκυλενογλυκόλης): πολυμερή που παρασκευάζονται με προσθήκη αλκυλενοοξειδίου σε ένωση που διαθέτει υδροξύλομάδα (-OH) π.χ. νερό, αλκοόλη αιθυλενογλυκόλη, γλυκερίνη.

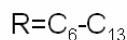
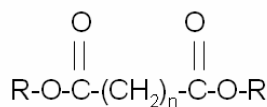


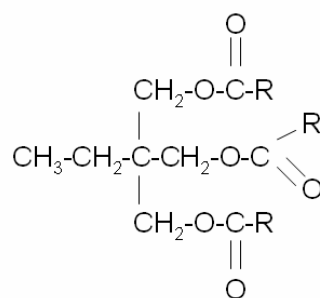
Αιθυλενογλυκόλη



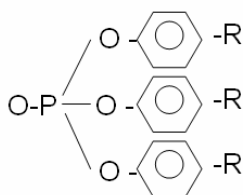
Αιθέρας πολυαιθυλενογλυκόλης

- 3) Οργανικοί εστέρες: προϊόντα αντίδρασης αλκοόλης και οργανικού οξέος. Συνήθως χρησιμοποιούνται στις αεροπορικές εφαρμογές. Οι κυριότεροι τύποι αυτής κατηγορίας συνθετικών λιπαντικών είναι διεστέρες ή εστέρες διβασικών οξέων (π.χ. αδιπικού) με μονοδρική αλκοόλη (π.χ. 2-αιθυλο-εξανόλη) και εστέρες πολυόλης (πολυδρικής αλκοόλης) με μονοβασικό οξύ.





4) Φωσφατικοί εστέρες



Τα περισσότερο διαδεδομένα βασικά συνθετικά λιπαντικά αποτελούν οι πολυ-α-ολεφίνες (PAO's). Τα πλεονεκτήματα αυτής της κατηγορίας των λιπαντικών έναντι αυτών που έχουν προκύψει από την κατεργασία κλασμάτων πετρελαίου είναι ο υψηλότερος δείκτης ιξώδους, τα χαμηλότερα σημεία ροής, η εξαιρετική θερμική και οξειδωτική σταθερότητα (thermal and oxidation stability), η μεγαλύτερη αντοχή στην οξείδωση (oxidation resistance), τα υψηλότερα σημεία ανάφλεξης, η χαμηλότερη τάση ατμών, η χημική αδράνεια, η καλύτερη λιπαντικότητα (lubricity) κ.α. Τα λιπαντικά αυτής της κατηγορίας είναι πολύ διαδεδομένα τόσο σε εφαρμογές κίνησης όσο και στη βιομηχανία [4].

-Group V Περιλαμβάνει όλα τα βασικά λιπαντικά τα οποία δεν ανήκουν στις προαναφερθείσες κατηγορίες. Αποτελούν υλικά τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως βελτιωτικά πρόσθετα των φυσικών ορυκτελαίων. Η χρήση αυτών των λιπαντικών, ως έχουν, χωρίς ανάμειξη τους με άλλα, δεν συνηθίζεται. Οι οργανικοί εστέρες, όπως οι διεστέρες και οι εστέρες της πολυόλης, είναι τα πιο γνωστά λιπαντικά αυτής της κατηγορίας. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν και τα λιπαντικά λίπη (γράσσα).

Στον πίνακα 1.2 παρουσιάζονται οι διάφορες κατηγορίες βασικών ορυκτελαίων κατά API και οι προδιαγραφές που πρέπει να πληρούν.

1.4.4 Κατηγορίες προδιαγραφών ποιότητας τελικών λιπαντικών

Στην αγορά συνήθως τα λιπαντικά ταξινομούνται με βάση το ιξώδες και την ποιότητα λίπανσης. Γενικά στην παραγωγή έχει επικρατήσει η κατάταξη με βάση το ιξώδες αλλά η

επιλογή ενός ορυκτελαίου για ειδικές εφαρμογές γίνεται πάντα σε συνδυασμό με άλλες προδιαγραφές ποιότητας.

Όσον αφορά τις προδιαγραφές με βάση το ιξώδες υπάρχουν δύο συστήματα κατάταξης των λιπαντικών ελαίων η κατάταξη κατά SAE (Society of Automotive Engineers), που αφορά τα ορυκτέλαια κινητήρων και γρναζοκιβωτίων οχημάτων, και η κατάταξη κατά ISO (International Standardization Organization), που αναφέρεται στα ορυκτέλαια βιομηχανικών εφαρμογών. Για την κατάταξη των λιπαντικών με βάση την ποιότητα τους, χρησιμοποιείται το γερμανικό σύστημα DIN. Υπάρχει, επίσης, το σύστημα κατάταξης κατά AGMA (American Gear Manufacturers) για τις προδιαγραφές λαδιών βιομηχανικών γρναζοκιβωτίων, αλλά το σύστημα αυτό περιορίζεται στις Η.Π.Α. Τέλος, ποιοτική κατάταξη των λιπαντικών έχει αναπτυχθεί και από το API σε συνεργασία με την SAE και την ASTM [4].

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2				
ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΒΑΣΙΚΩΝ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ ΚΑΤΑ API				
API Group	Περιεκτικότητα σε κορεσμένα (%) κ.β.	Περιεκτικότητα σε θείο S (%) κ.β.	Δείκτης ιξώδους V.I.	Τυπική διαδικασία παραγωγής
I	<90	>0.03	80-119	Συμβατικές διεργασίες (Solvent Processing)
II	>90	<0.03	80-119	Υβριδικές διεργασίες (Hydroprocessing)
III	>90	<0.03	120+	Πλήρως καταλυτικές διεργασίες (Hydrocracking/ Isodewaxing/ Hydrofinishing)
IV			130+	Χημική σύνθεση
V				Βελτιωτικά πρόσθετα

Πηγή [5]

1.5. Βιομηχανικές διεργασίες παραγωγής πετρελαϊκών λιπαντικών

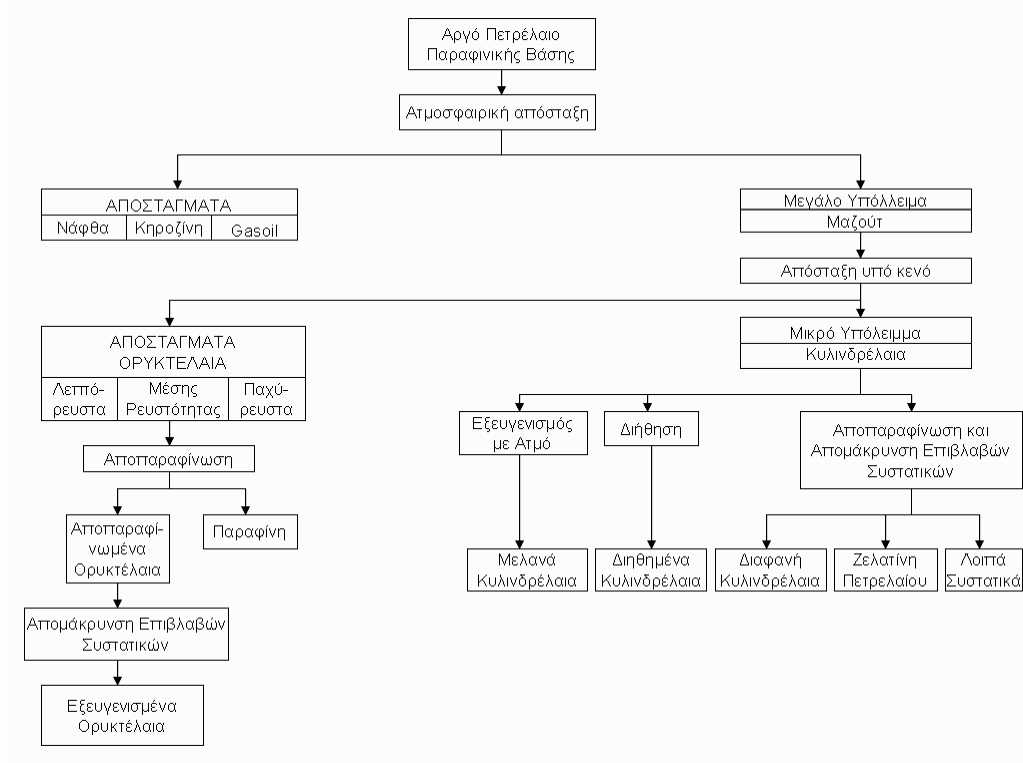
1.5.1 Εισαγωγή

Ο τύπος και τα χαρακτηριστικά των βασικών ορυκτέλαιων εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά των πετρελαίων από την επεξεργασία των οποίων προέκυψαν. Τα σχήματα παραγωγής και επεξεργασίας των λιπαντικών υλών καθορίζονται εν πολλοίς από την διαθέσιμη πρώτη ύλη (αργό πετρέλαιο). Τα αργά πετρέλαια ανάλογα με την συστασή τους κατατάσσονται στις ακόλουθες κατηγορίες :

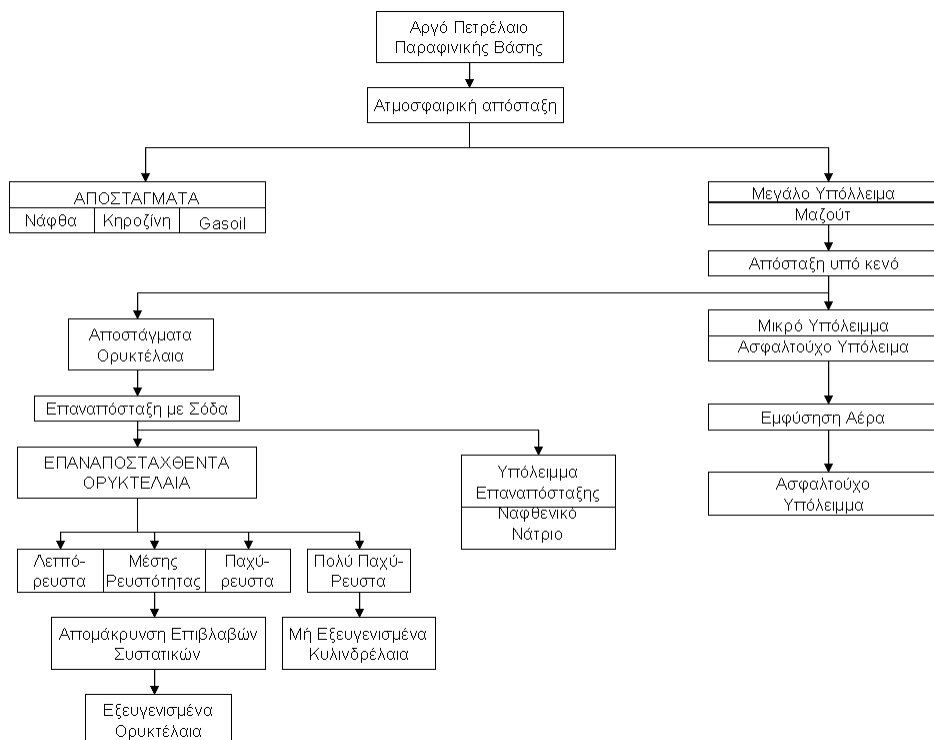
-Παραφινικής βάσης. Έχουν μικρό ειδικό βάρος, περιέχουν κυρίως παραφινικά συστατικά και ελάχιστη άσφαλτο και αποδίδουν μεγάλο ποσοστό βασικών λαδιών

-Ασφαλτικής βάσης. Έχουν μεγάλο ειδικό βάρος, περιέχουν μεγάλο ποσοστό ασφαλικών συστατικών και μικρό ποσοστό παραφινικών και αποδίδουν μικρό ποσοστό ορυκτελαίων.

-Μικτής βάσης.



Σχήμα 1.3: Σχηματικό διάγραμμα διαδικασίας επεξεργασίας φυσικού πετρελαίου παραφινικής βάσης [3]



Σχήμα 1.4: Σχηματικό διάγραμμα διαδικασίας επεξεργασίας φυσικού πετρελαίου ασφαλικής βάσης [3]

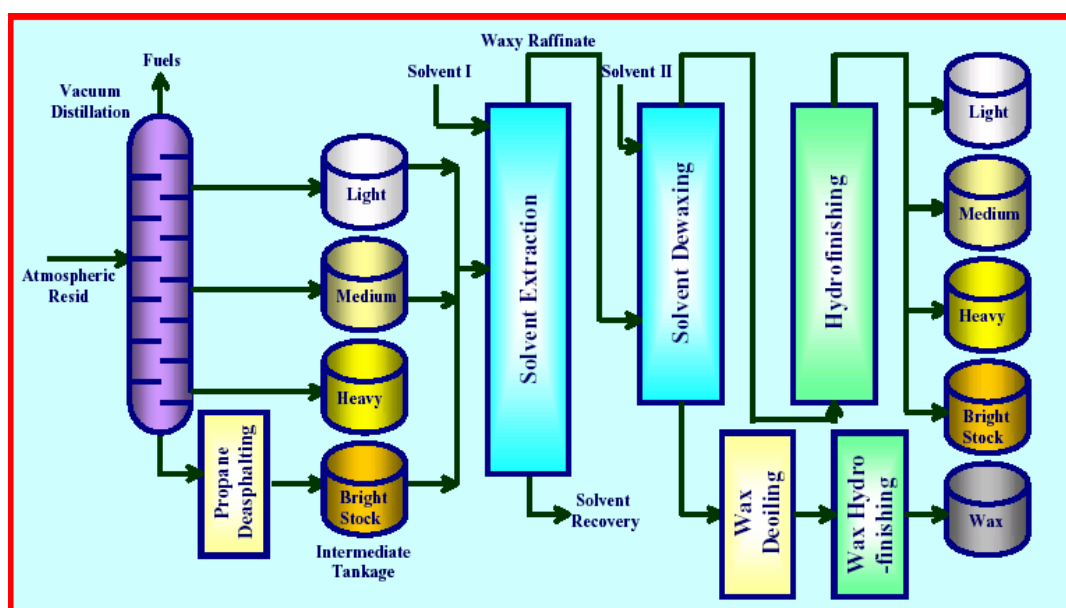
Οι τεχνολογικές διεργασίες παραγωγής πετρελαϊκών ορυκτελαίων διακρίνονται σε:

- συμβατικές διεργασίες (Conventional Methods)
- πλήρως καταλυτικές διεργασίες (All Catalytic Methods)
- υβριδικές διαδικασίες (Hybrid Methods)

Στην παραγωγή των λιπαντικών ορυκτελαίων με συμβατικές διεργασίες παραγωγής, ως τροφοδοσία χρησιμοποιείται το υπόλειμμα της ατμοσφαιρικής απόσταξης (b.p. +380°C). Αντίθετα, στα συστήματα των καταλυτικών διεργασιών, που περιλαμβάνουν μονάδες υδρογοναδιάσπασης (hydrocracker), τα παραγόμενα ορυκτέλαια έχουν προκύψει από την επεξεργασία διαφόρων πετρελαϊκών κλασμάτων, όπως πλευρικών κλασμάτων της απόσταξης υπό κενό (π.χ. HVGO), του υπολείμματος της ατμοσφαιρικής απόσταξης (residue), αργού κ.α. [3,4].

Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά τα κυριότερα τεχνολογικά σχήματα παραγωγής ορυκτελαίων.

1.5.2 Συμβατικές διεργασίες (Conventional Methods)



Σχήμα 1.5: Σχηματικό διάγραμμα συμβατικών διαδικασιών παραγωγής ορυκτελαίων [5]

Στις διεργασίες αυτές ως πρώτη ύλη χρησιμοποιούνται τα πλευρικά προϊόντα της απόσταξης υπό κενό, τα οποία υφίστανται κυρίως επεξεργασία με διαλύτες. Τέτοια διεργασία είναι η εκχύλιση με φουρφουράλη, φαινόλη και NMP, για την απομάκρυνση των αρωματικών συστατικών και τον εξευγενισμό των παραγόμενων ορυκτελαίων (Solvent Extraction). Ακολουθεί η αποπαραφίνωση (Dewaxing) με διαλύτες, όπως η

Μέθυλ-Αίθυλο-Κετόνη, για την απομάκρυνση των βαριών παραφινικών συστατικών (C_{20+}) με στόχο τη βελτίωση των ρεολογικών χαρακτηριστικών τους σε χαμηλές θερμοκρασίες [6,7]. Στο Σχήμα 1.5 δίνεται ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα ροής συμβατικών διεργασιών παραγωγής λιπαντικών ορυκτελαίων.

-Εκχύλιση με διαλύτη NMP

Τα πλευρικά κλάσματα της απόσταξης κενού στην συνέχεια κατευθύνονται ξεχωριστά σε μονάδες εκλεκτικής εκχύλισης με διαλύτη (Solvent Extraction) για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων αρωματικών υδρογονανθράκων χαμηλού δείκτη ιξώδους. Παλαιότερα, για την εκχύλιση γίνονταν χρήση φουρφουράλης, όμως λόγω της επικινδυνότητας αυτού του διαλύτη, έγινε αντικατάσταση του από την NMP. Τα προϊόντα αυτής της κατεργασίας είναι το εξευγενισμένο υπόλειμμα της εκχύλισης (Raffinate), που είναι σχετικά απαλλαγμένο από αρωματικές ενώσεις και το παραπροϊόν εκχύλισης (Extract), που χρησιμοποιείται ως καύσιμο ή ως τροφοδοσία στις μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης. Παράλληλα, κατά την διαδικασία αυτή που αναφέρεται και ως εξευγενισμός των ορυκτελαίων πέραν από το V.I. βελτιώνεται και το χρώμα του λιπαντικού (γίνεται πιο ανοιχτόχρωμο) [7].

-Αποκήρωση με διαλύτη MEK

Το εξευγενισμένο υπόλειμμα (raffinate) στην συνέχεια οδηγείται στις μονάδες αποκήρωσης (Solvent Dewaxing) για απομάκρυνση των παραφινικών συστατικών μεγάλου μοριακού βάρους. Η απομάκρυνση αυτή γίνεται με την χρήση διαλυτών MEK και τολουολίου, στους οποίους διαλύονται εκλεκτικά οι παραφίνες με μεγάλο μοριακό βάρος. Μετά την διάλυση των παραφινών, ακολουθεί ψύξη και φιλτράρισμα για την απομάκρυνση των στερεοποιημένων παραφινών από την κύρια μάζα του ορυκτελαίου. Το αποκηρωμένο λιπαντικό στην συνέχεια οδηγείται στις μονάδες υδρογόνωσης για περαιτέρω κατεργασία, ενώ οι στερεοποιημένες παραφίνες (Slack wax) χρησιμοποιούνται είτε για την παραγωγή παραφινικών κήρων, είτε για την τροφοδοσία μονάδων καταλυτικής πυρόλυσης. Με την διαδικασία της αποκήρωσης πέρα από την βελτίωση του δείκτη ιξώδους, επιτυγχάνεται ταπείνωση των σημείων ροής και θολώσεως των λιπαντικών [7].

Παλαιότερα, στις συμβατικές διεργασίες μετά την αποκήρωση δεν γινόταν περαιτέρω επεξεργασία των λιπαντικών και το προϊόν των μονάδων αποκήρωσης με την κατάλληλη

προσθήκη βελτιωτικών διατίθετο στην αγορά. Τα βασικά λιπαντικά που παράγονταν από αυτές τις διεργασίες είχαν μέτρια ποιοτικά χαρακτηριστικά και κατατάσσονταν στα λιπαντικά του Group I κατά API. Ωστόσο, οι ολοένα αυξανόμενες απαιτήσεις των ποιοτικών προδιαγραφών των λιπαντικών και η πρόοδος των καταλυτικών διεργασιών, κατέστησαν αναγκαία την εισαγωγή μονάδας καταλυτικής υδρογόνωσης, μετά τις μονάδες αποκήρωσης, στα σχήματα παραγωγής των λιπαντικών των διυλιστηρίων, προκειμένου να παραχθούν ποιοτικά αναβαθμισμένα προϊόντα. Παρόλο, που η εισαγωγή μιας καταλυτικής διεργασίας στην παραγωγική διαδικασία των λιπαντικών, αυτομάτως, την κατατάσσει στις υβριδικές, όλες οι συμβατικές μονάδες παραγωγής, σήμερα, χρησιμοποιούν μονάδα καταλυτικής υδρογόνωσης (hydrofinishing), προκειμένου να ικανοποιήσουν τις απαιτούμενες προδιαγραφές των προϊόντων τους. Αυτό έχει σαν συνέπεια η διεργασία της καταλυτικής υδρογόνωσης να θεωρείται και αυτή μέρος των συμβατικών διαδικασιών παραγωγής.

-Καταλυτική υδρογόνωση (Hydrofinishing)

Το προϊόν των μονάδων αποκήρωσης υφίσταται στις μονάδες υδρογόνωσης (Hydrofinishing) καταλυτική υδρογόνωση με σκοπό κυρίως τη βελτίωση του χρώματος και της οξειδωτικής σταθερότητας (oxidation stability). Με την υδρογόνωση, μέρος των αρωματικών συστατικών, που δεν απομακρύνθηκαν κατά τον εξευγενισμό των ορυκτελαίων, μετατρέπονται σε ναφθενικά ή και παραφινικά συστατικά. Από την διεργασία αυτή παράγονται βασικά λιπαντικά που έχουν εξαιρετική οξειδωτική σταθερότητα και χρώμα [4,7,9]. Αναλυτικότερα η διεργασία αυτή περιγράφεται στο κεφάλαιο των πλήρως καταλυτικών διεργασιών.

Τα βασικά λιπαντικά στην συνέχεια οδηγούνται για ανάμιξη με βελτιωτικά πρόσθετα προκειμένου να αποκτήσουν τις επιθυμητές ιδιότητες. Από τις συμβατικές διαδικασίες παραγωγής λιπαντικών είναι δυνατή η παραγωγή μόνο λιπαντικών της πρώτης κατηγορίας κατά API, σε αντίθεση με τις καταλυτικές που μπορούν να δώσουν λιπαντικά και των τριών κατηγοριών.

1.5.3 Πλήρως καταλυτικές διεργασίες (All Catalytic Methods)

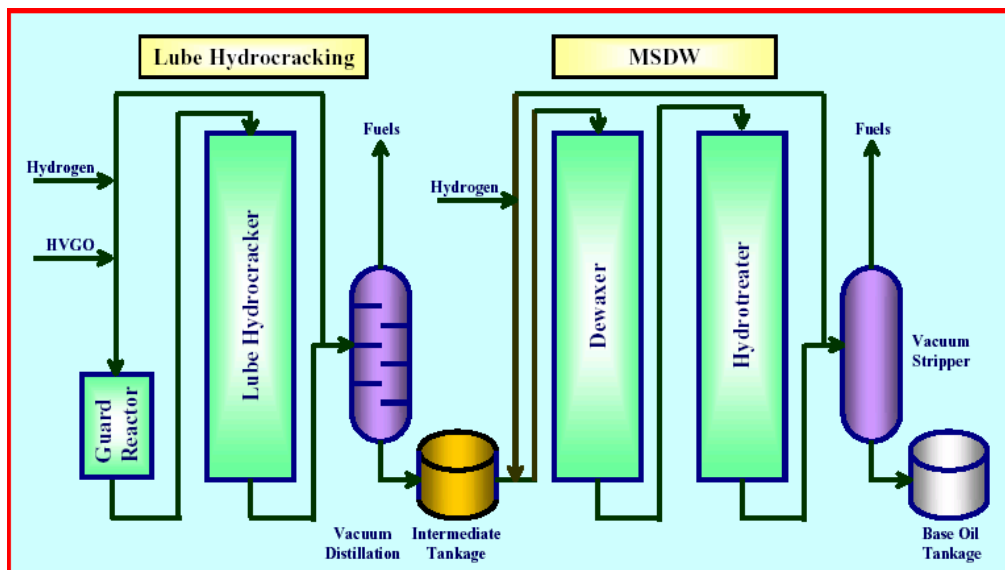
Σήμερα, οι καταλυτικές διαδικασίες παραγωγής λιπαντικών τείνουν να υποκαταστήσουν είτε μερικώς, είτε ολικώς τις συμβατικές τεχνολογίες παραγωγής λιπαντικών. Τόσο τα καλύτερα ποιοτικά προϊόντα που προσφέρουν, όσο και το μεγάλο

εύρος τροφοδοσιών που μπορούν να επεξεργαστούν με μικρότερο κόστος, έχει οδηγήσει στην είσοδό τους ολοένα και περισσότερο στην παραγωγή. Από τις καταλυτικές διεργασίες παραγωγής είναι εφικτή η παραγωγή βασικών λιπαντικών υψηλής ποιότητας και όλων των Group κατά API (I, II, III). Υπολογίζεται ότι το 20% της παγκόσμιας παραγωγής σε βασικά λιπαντικά προέρχεται από καταλυτικές διεργασίες. Οι μεγαλύτεροι κατασκευαστές καταλυτικών συστημάτων παραγωγής λιπαντικών είναι οι εταιρείες Chevron Lummus Global CLG (κοινοπραξία της Asea Brown Boveri ABB Lummus και της Chevron), ExxonMobil, Bechtel, Shell κ.α. [9]

Τα τεχνολογικά σχήματα των πλήρως καταλυτικών διεργασιών περιλαμβάνουν καταλυτικές διεργασίες παραγωγής λιπαντικών σε όλο το φάσμα της διαδικασίας παρασκευής τους. Τέτοιες είναι η υδρογονοδιάσπαση (Hydrocracking/Isocracking), η καταλυτική αποπαραφίνωση (Isodewaxing) και η καταλυτική υδρογόνωση (Hydrofinishing/Isofinishing) των λιπαντικών. Σε κάθε διεργασία το είδος και ο βαθμός μεταβολής της σύστασης είναι διαφορετικός και εξαρτάται από το είδος των καταλυτών και τις συνθήκες λειτουργίας των αντιδραστήρων, τα οποία καθορίζονται ανάλογα με τις προδιαγραφές του επιθυμητού προϊόντος.

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται αποτελούνται είτε από βασικά μέταλλα (Ni, Co, Mo) πάνω σε μήτρα (matrix) από άμορφα υλικά, όπως μίγματα $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (silica-alumina), ή ζεολίθους, είτε από ευγενή μέταλλα σε ζεολιθικής φύσεως μήτρες. Τα μεταλλικά στοιχεία των καταλυτών επιδρούν στις διαδικασίες της υδρό-αφυδρογόνωσης, που λαμβάνουν χώρα στους αντιδραστήρες υδρογονοδιάσπασης (hydrocracker) και υδρογόνωσης, ενώ το είδος και η σύσταση της μήτρας του καταλύτη καθορίζει την όξινη συμπεριφορά του συστήματος και το είδος των προϊόντων που θα παραχθούν [5,9]. Στο Σχήμα 1.6 δίνεται ένα τυπικό διάγραμμα καταλυτικών διαδικασιών παραγωγής λιπαντικών.

Από το Σχήμα 1.6 προκύπτει ότι με τις διεργασίες αυτές επιτυγχάνεται και παράλληλη παραγωγή καυσίμων, όπως νάφθας (naphtha), κηροζίνης (kerosene), μεσαίων απόσταγμάτων του πετρελαίου (gasoil, diesel) κ.α.. Έτσι, με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται μεγάλος βαθμός ανάκτησης και σε καύσιμα, που είναι πολύ σημαντικό, καθώς αξιοποιεί τροφοδοσίες χαμηλής αξίας για την παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας.



Σχήμα 1.6: Σχηματικό διάγραμμα παραγωγής ορυκτελαίων με καταλυτικές διεργασίες [5]

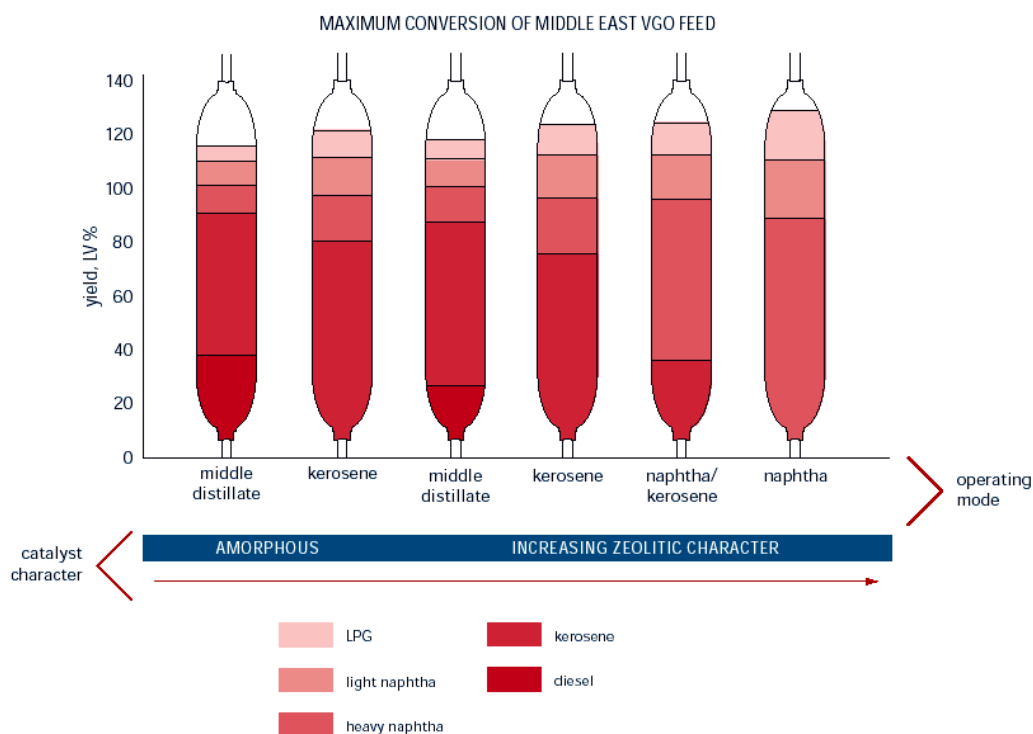
Παρακάτω περιγράφονται συνοπτικά οι κυριότερες καταλυτικές διεργασίες:

-Υδρογονοδιάσπαση (Hydrocracking/Isocracking)

Οι διεργασίες υδρογονοδιάσπασης ή Hydrocracking/Isocracking αποτελούν διαδικασίες υδρογόνωσης των πετρελαϊκών κλασμάτων που προορίζονται για την παραγωγή λιπαντικών με την παρουσία καταλυτών. Σε ένα ολοκληρωμένο σύστημα καταλυτικών διεργασιών παραγωγής λιπαντικών, ως τροφοδοσία συνήθως χρησιμοποιείται ένα πλευρικό προϊόν μίας μονάδας απόσταξης υπό κενό, όπως HVGO. Αυτό αναμιγνύεται με υδρογόνο και εισάγεται σε μονάδα υδρογονοδιάσπασης (hydrocracker) όπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε με σκοπό την παράλληλη παραγωγή καυσίμων, είτε για να υποστεί καταλυτική υδρογονοδιάσπαση, με αποκλειστικό σκοπό την παραγωγή λιπαντικών. [5,9]

Οι χημικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα κατά τις διαδικασίες υδρογονοδιάσπασης (hydrocracking/isocracking) είναι η απομάκρυνση των ενώσεων που περιέχουν ανεπιθύμητα ετεροάτομα (N,S), η υδρογόνωση και η απαλκυλίωση των αρωματικών και η διάσπαση (cracking) των ναφθενίων. Το αποτέλεσμα των διεργασιών Hydrocracking είναι η παραγωγή προϊόντων με υψηλό δείκτη ιξώδους V.I., με αυξημένη την οξειδωτική και την θερμική σταθερότητα (Oxidation and Thermal Stability), η απομάκρυνση των αρωματικών και μετατροπή τους σε ναφθενικά συστατικά, η αύξηση της συγκέντρωσης των λιπαντικών σε παραφινικά συστατικά κ.α..

Η μονάδα υδρογονοδιάσπασης περιλαμβάνει έναν αντιδραστήρα και μια αποστακτική στήλη κενού (Vacuum Distillation-Fractionator), που διαχωρίζει τα προϊόντα του hydrocracker, όπως ελαφριά και βαριά νάφθα, κηροζίνη, μεσαία αποστάγματα (gasoil, diesel) και λιπαντικά. Πριν την είσοδο της οιασδήποτε τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα, υπάρχει ένας αντιδραστήρας (guard reactor) στον οποίο απομακρύνεται το μεγαλύτερο μέρος των ετεροατόμων (N,S), προκειμένου να αποφευχθεί ή να επιβραδυνθεί η δηλητηρίαση (απενεργοποίηση) των καταλυτών του κύριου αντιδραστήρα. [9]



Σχήμα 1.7: Σχηματικό διάγραμμα κατανομής παραγόμενων προϊόντων ανάλογα με το υλικό πλήρωσης της στήλης του Hydrocracker

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3	
ΤΥΠΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ HYDROCRACKER	
LHSV	0.5-1.0 h ⁻¹
Θερμοκρασία	~ 400 °C
Πίεση H ₂	> 100 atm
Παροχή H ₂	5000 - 10000 scf/bbl

Πηγή [5]

Οι διαφορές μεταξύ των διεργασιών του hydrocracking και του isocracking έγκειται στο γεγονός ότι στο τελευταίο, παράλληλα με τις διεργασίες πυρόλυσης ευνοούνται και αντιδράσεις ισομερισμού μορίων των κλασμάτων. Ακόμα, οι συνθήκες λειτουργίας των

isocrackers είναι πιο ήπιες από αυτές των συνηθισμένων hydrocrackers, λόγω της μεγαλύτερης ενεργότητας, αποδοτικότητας και εκλεκτικότητας των καταλυτών τους [9].

-Καταλυτική αποκήρωση (Isodewaxing)

Συνήθως μετά από μια μονάδα hydrocracker στο σχήμα παραγωγής λιπαντικών ορυκτελαίων με πλήρεις καταλυτικές διεργασίες, έπεται μια μονάδα καταλυτικής αποκήρωσης (isodewaxer). Κατά τη διεργασία της καταλυτικής αποκήρωσης λαμβάνει χώρα αποκήρωση της τροφοδοσίας με υδρογόνωση παρουσία καταλυτών. Η αποκήρωση στην περίπτωση αυτή δεν επιτελείται με απομάκρυνση των n-παραφινών μεγάλου μοριακού βάρους (κηροί), όπως γίνεται στις συμβατικές διεργασίες των διαλυτών, αλλά με ισομερισμό αυτών των μοριακών δομών (C_{20+}) σε ισοπαραφίνες. Από αυτή τη διαδικασία παράγονται προϊόντα που διαθέτουν καλύτερα ρεολογικά χαρακτηριστικά σε ένα ευρύτερο φάσμα θερμοκρασιών π.χ. μεγαλύτερο δείκτη ιξώδους, καλύτερες ψυχρές ιδιότητες, όπως χαμηλότερα σημεία ροής και σημεία θολώσεως και υψηλή περιεκτικότητα σε αλκάνια. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι, από αυτή την διεργασία δύναται να παραχθούν βασικά ορυκτέλαια με V.I. από 95 έως 140, ενώ επιτυγχάνεται ταπείνωση των PP από ένα χαμηλό πεδίο τιμών (από -9°C έως -15°C) σε πολύ χαμηλότερο ($<-40^{\circ}\text{C}$). [10]

Αξίζει να σημειωθεί ότι, οι μονάδες αυτές έχουν τη δυνατότητα να επεξεργαστούν τροφοδοσίες που περιέχουν έως και 100% κηρούς (slack wax, hard wax κ.τ.λ.). Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό καθώς καθίσταται εφικτή η αξιοποίηση ενός ευρύτατου φάσματος τροφοδοσιών με παράλληλη αξιοποίηση των κήρων για την παραγωγή ποιοτικών προϊόντων, όπως είναι τα λιπαντικά υψηλού δείκτη ιξώδους. Οι καταλύτες που συνήθως χρησιμοποιούνται για αυτές τις διεργασίες είναι ευγενή μέταλλα (Pt, Pd, κ.τ.λ.), οι οποίοι μπορούν να λειτουργήσουν σε ηπιότερες συνθήκες (πίεση, θερμοκρασία) από τους καταλύτες βασικών μετάλλων.

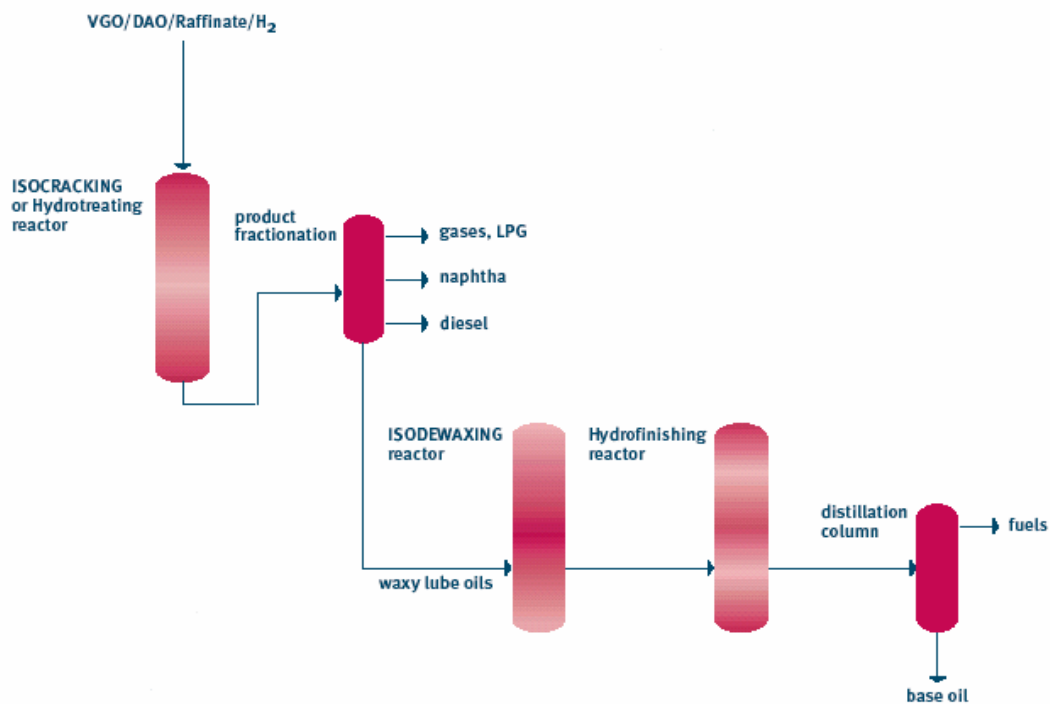
-Καταλυτική υδρογόνωση (Hydrofinishing/Isotfinishing)

Σε ένα ολοκληρωμένο σύστημα καταλυτικής παραγωγής λιπαντικών τα προϊόντα των μονάδων αποκήρωσης κατευθύνονται στις μονάδες καταλυτικής υδρογόνωσης (hydrofinishing), όπου απομακρύνονται επιπλέον αρωματικά συστατικά, με μετατροπή σε ναφθενικά, και οι ανεπιθύμητες ενώσεις ετεροατόμων (N,S), που δεν απομακρύνθηκαν στα προηγούμενα στάδια επεξεργασίας. Στόχος της διεργασίας είναι, η παραγωγή προϊόντων βασικών ορυκτελαίων σχεδόν απαλλαγμένων από αρωματικά συστατικά, η

βελτίωση της οξειδωτικής σταθερότητας και τους χρώματος τους. Πρόκειται ουσιαστικά για διαδικασία «φινιρίσματος» των λιπαντικών [5,7,11].

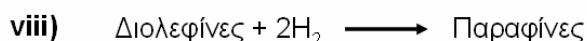
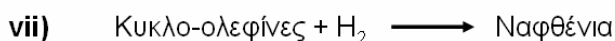
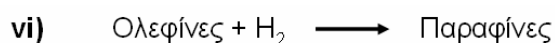
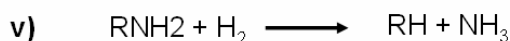
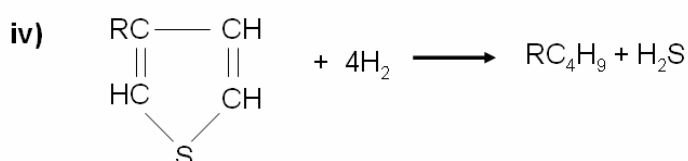
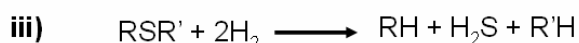
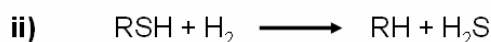
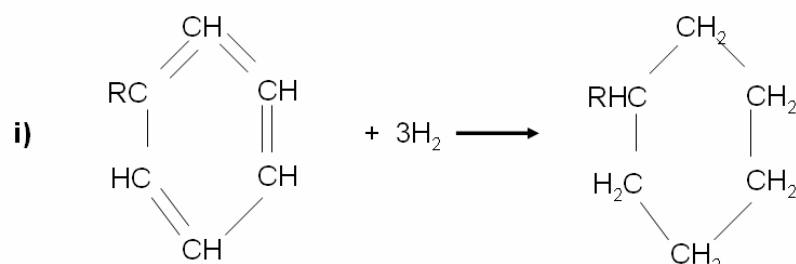
Η διεργασία επιτελείται παρουσία καταλυτών ευγενών μετάλλων, που έχουν ως μήτρα υλικά από ζεόλιθους. Παλαιότερα στις μονάδες Hydrofinishing χρησιμοποιούνταν καταλύτες βασικών μετάλλων (Ni, Mo, Co, W κ.τ.λ.). Τα τελευταία χρόνια οι καταλύτες αυτοί έχουν αντικατασταθεί από αυτούς των ευγενών μετάλλων, διότι παρουσιάζουν μεγαλύτερη ενεργότητα. Αυτή η μεγαλύτερη ενεργότητα παρέχει την δυνατότητα στα διυλιστήρια να κάνουν εξοικονόμηση ενέργειας, καθώς έχουν την δυνατότητα να χρησιμοποιήσουν μικρότερους αντιδραστήρες σε χαμηλότερες πιέσεις.

Στο Σχήμα 1.8 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα καταλυτικών διεργασιών για την παρασκευή βασικών λιπαντικών [9,10].



Σχήμα 1.8: Σχηματικό διάγραμμα ολοκληρωμένης καταλυτικής εγκατάστασης για την παραγωγή λιπαντικών [9,10]

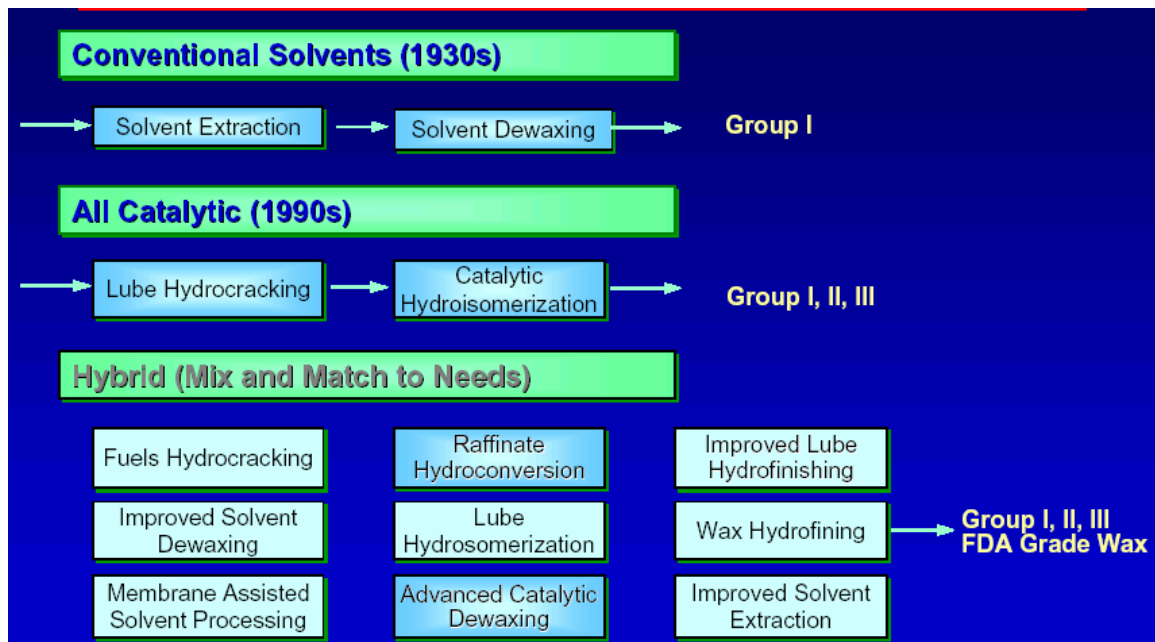
Οι σημαντικότερες αντιδράσεις αποθείωσης, απονίτρωσης και υδρογόνωσης που λαμβάνουν χώρα κατά την διεργασία καταλυτικής υδρογόνωσης παρουσιάζονται παρακάτω [7]:



1.5.4 Υβριδικές διεργασίες (Hybrid Methods)

Σε αρκετές περιπτώσεις οι σύγχρονες καταλυτικές διεργασίες συνδυάζονται με τις παλιές συμβατικές, προκειμένου να βελτιωθούν τα προϊόντα των τελευταίων, δημιουργώντας σύνθετα υβριδικά συστήματα. Αυτά, περιλαμβάνουν συνδυασμούς καταλυτικών και συμβατικών μεθόδων παραγωγής ορυκτελαίων, οι οποίες διαμορφώνονται ανάλογα με τις ανάγκες και τις παραγωγικές δυνατότητες κάθε διυλιστηρίου (Mix and Match to Needs). Ένας συνήθης συνδυασμός διεργασιών, ο οποίος χρησιμοποιείται κατά την παραγωγή ορυκτελαίων και στην χώρα μας, είναι αυτός της εκχύλισης με διαλύτη NMP/αποκρήρωση με διαλύτη MEK/καταλυτικής υδρογόνωσης (Solvent Extraction/Solvent Dewaxing/Hydrofinishing) [5]. Αποτελεί μία συνήθη τακτική να χρησιμοποιείται συνδυασμός διεργασιών, καθώς πέρα από την ανάγκη επίτευξης των επιθυμητών προδιαγραφών των τελικών και βασικών λιπαντικών, τίθενται και οικονομικοί λόγοι επιλογής ενός τέτοιου συστήματος παραγωγής. Αυτό γίνεται διότι, δεν είναι πάντα εφικτή οικονομικά η απευθείας μετάβαση των μονάδων παραγωγής λιπαντικών από συμβατικές διαδικασίες σε πλήρως καταλυτικές και επομένως μια σταδιακή μετάβαση είναι η πιο οικονομική λύση [5,9]. Η χρήση τέτοιων συστημάτων παραγωγής είναι σε θέση

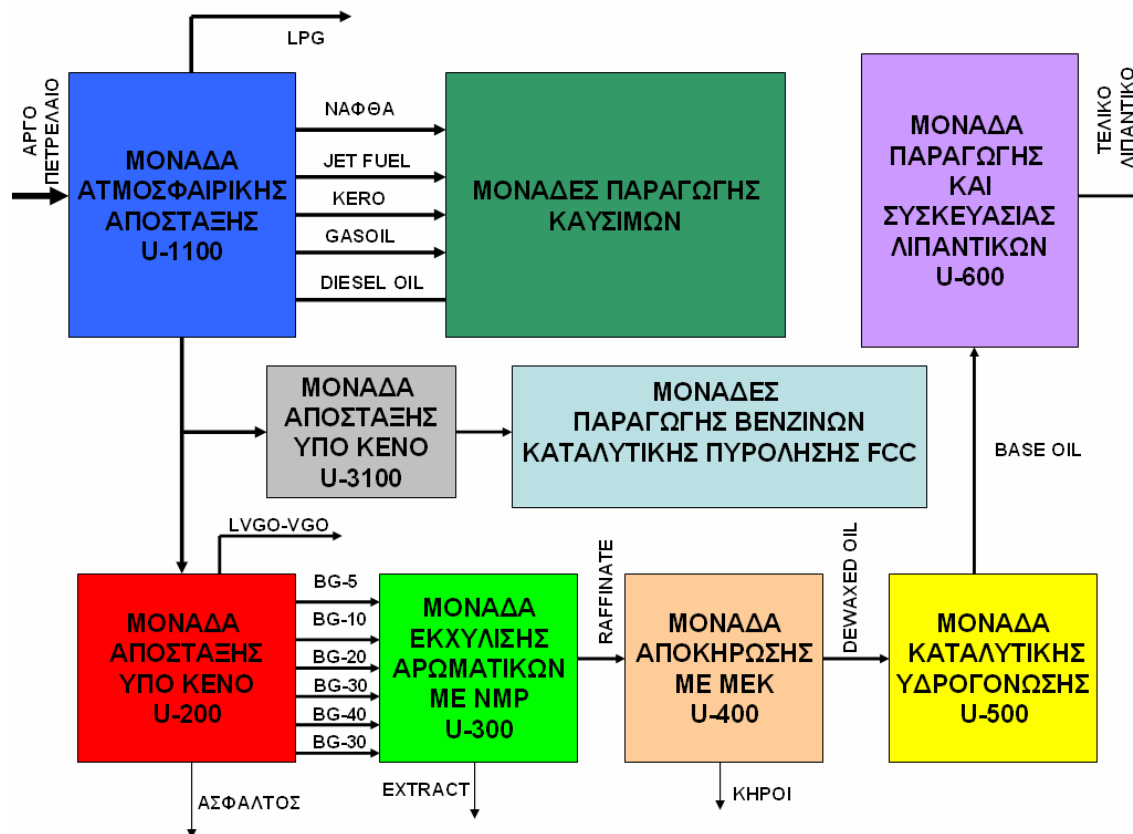
να παράγει προϊόντα ικανοποιητικών προδιαγραφών που σε πολλές περιπτώσεις πλησιάζουν αυτές των προϊόντων των πλήρως καταλυτικών διεργασιών. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι, από κατάλληλα υβριδικά συστήματα, με την χρήση ή όχι βελτιωτικών προσθέτων, είναι δυνατή η παραγωγή λιπαντικών και των τριών Group κατά API βασικών λιπαντικών. Έτσι, επιτυγχάνονται τα ίδια αποτελέσματα με μικρότερο κόστος. Παρόλα αυτά, το εύρος τροφοδοσίας που δύναται να κατεργαστούν οι πλήρως καταλυτικές διεργασίες είναι ευρύτερο σε σχέση με αυτό των υβριδικών.



Σχήμα 1.9: Διάγραμμα παραγωγικών διαδικασιών βασικών ορυκτελαίων [5]

1.5.5 Περιγραφή της παραγωγής λιπαντικών στο διυλιστήριο της MOTOR OIL (ΕΛΛΑΣ)

Το τεχνολογικό σχήμα παραγωγής του διυλιστηρίου της MOTOR OIL το οποίο παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.10 ανήκει στην κατηγορία των υβριδικών διεργασιών, καθώς περιλαμβάνει την μονάδα καταλυτικής υδρογόνωσης (Hydrofinishing) U-500, όπου γίνεται η τελική κατεργασία των παραγόμενων βασικών λιπαντικών. Η παραγωγή λιπαντικών περιλαμβάνει τη μονάδα απόσταξης υπο κενό U-200, τη μονάδα εκχύλισης των λιπαντικών U-300 με NMP, τη μονάδα αποκήρωσης U-400, τη μονάδα καταλυτική υδρογόνωσης U-500 και την μονάδα παραγωγής και συσκευασίας λιπαντικών U-600. Συνοπτικά η λειτουργία των μονάδων αυτών στο διυλιστήριο της MOH περιγράφεται παρακάτω.



Σχήμα 1.10: Σχηματικό διάγραμμα παραγωγής λιπαντικών

-Μονάδα απόσταξης υπό κενό U-200 (Vaccum distillation)

Στην μονάδα αυτή χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη το υπόλειμμα (residue) της ατμοσφαιρικής απόσταξης ($bp > 371^{\circ}\text{C}$) όπου και κλασματώνεται, με βάση τα σημεία βρασμού σε συνθήκες κενού των συστατικών του, σε 5 κατηγορίες ποιότητας που διαφοροποιούνται στις τιμές του ιξώδους, του ειδικού βάρους και της συστασής τους. Αυτά τα κλάσματα είναι το spindle oil ή BG-5, το BG-10, το BG-20, BG-40 και BG-50. Το BG-30 προκύπτει με ανάμιξη καταλλήλων ποσοτήτων BG-20 και BG-40. Στον πίνακα 1.4 δίνονται οι τιμές ιξώδους των παραγόμενων κλασμάτων ορυκτελαίων από την μονάδα [7].

Η απόσταξη υπο κενό στην μονάδα U-200 και η κλασμάτωση των ορυκτελαίων παραγματοποιείται σε δυο απόστακτικές στήλες κενού σε σειρά. Στο πρώτο στάδιο με την αποστακτική στήλη κενού C-201 γίνεται κλασμάτωση της τροφοδοσίας στα αποσταγματα BG-5, BG-10 και BG-20. Από την κορυφή της στήλης εξέρχονται αέρια προϊόντα (fuel gas) και κλάσματα LVGO και VGO. Το παραγόμενο υπόλειμμα από τον πυθμένα αυτής της αποστακτικής στήλης κενού τροφοδοτείται στην αποστακτική στήλη κενού C-205, όπου διαχωρίζεται στα κλάσματα BG-40 και BG-50. Παράλληλα, όπως και στην C-201

από την κορυφή της στήλης εξέρχονται αέρια προϊόντα (fuel gas), ενώ από το κάτω μέρος λαμβάνεται κλάσμα slop cut, το οποίο μαζί με την άσφαλτο χρησιμοποιούνται ως τροφοδοσία της μονάδας θερμικής πυρόλυσης του διωλιστηρίου U-100 (Visbraker).

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.4	
ΤΙΜΕΣ ΙΞΩΔΟΥΣ	
ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ	
Κλάσμα distillate	Κινηματικό ιξώδες (cSt)
BG-5	3-3.5
BG-10	5-5.5
BG-20	11-12
BG-30	-
BG-40	18-20
BG-50	38-40

Η πίεση στην κορυφή του πυργου απόσταξης C-201 είναι περίπου 65mmHg και η δυναμικότητα της μονάδας ήταν 100MT/h. Από το σύνολο της τροφοδοσίας της μονάδας περίπου το 51-54% προορίζεται για την παραγωγή ορυκτελαίων. Στον Πίνακα 1.5 δίδονται ενδεικτικά ποσοστά των παραγόμενων κλασμάτων σε σχέση με την αρχική τροφοδοσία [7].

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.5	
ΠΟΣΟΣΤΑ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ	
ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ	
ΠΡΟΪΟΝ	(%)
fuel gas	0.5
LVGO	1.5
VGO	8.5-9
BG-5	5.5-6
BG-10	9-11
BG-20	19-21
BG-30	3-4
BG-40	3-4
BG-50	4-5
Slop cut	4-5
Vaccum Residue	30-32

Τα παραγόμενα κλάσματα ορυκτελαίων (distillates) από την μονάδα απόσταξης υπο κενό αποθηκεύονται μετά την απογύμνωση τους σε δεξαμενές.

-Μονάδα εκχύλισης με NMP U-300 (Aromatic Extraction)

Τα παραγόμενα κλάσματα (distillates) της μονάδος U-200 διαβιβάζονται από τις δεξαμενές αποθήκευσης, μεμονωμένα το κάθε ένα, στην μονάδα U-300 για εκχύλιση με διαλύτη NMP. Τα προϊόντα αυτής της μονάδας είναι το υπόλειμμα (Raffinate) της διεργασίας, το οποίο αποτελεί το χρήσιμο και εξευγενισμένο προϊόν της διεργασίας, που είναι εμπλουτισμένο σε κορεσμένα συστατικά και θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή των λιπαντικών, και το εκχύλισμα (Extract) που είναι το ανεπιθύμητο κλάσμα και εμπλουτισμένο σε αρωματικά συστατικά το οποίο θα χρησιμοποιηθεί ως τροφοδοσία της μονάδας καταλυτικής πυρόλυσης FCC ή ως καύσιμο του διυλιστηρίου. Τα προϊόντα της διεργασίας μετά την απογύμνωσή τους από τις ποσότητες του διαλύτη οδηγούνται σε δεξαμενές αποθήκευσης [7].

-Μονάδα αποκήρωσης U-400 (Dewaxing Unit)

Το προϊόν του υπολείμματος (Raffinate) της μονάδας εκχύλισης λιπαντικών, οδηγείται στην μονάδα αποκήρωσης U-400. Εκεί απομακρύνονται οι παραφινικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους από την μάζα του ορυκτελαίου με διαλύτη (MEK) και τολουόλιο. Η MEK ευνοεί την κρυστάλλωση των κήρων, ενώ το τολουόλιο ευνοεί την διάλυση των συστατικών του λαδιού.

Με ψύξη σε εναλλάκτες ψύξεως αποξεόμενης επιφάνειας (scrappers) απομακρύνονται οι στερεοποιημένες παραφίνες και με φιλτράρισμα σε περιστρεφόμενα φίλτρα κενού ανακτάται ο διαλύτης. Το αποκηρωμένο ορυκτέλαιο (Dewaxed Oil) στην συνέχεια οδηγείται προς τις δεξαμενές αποθήκευσης, ενώ οι παραγόμενοι κηροί (slack wax) χρησιμοποιούνται στην τροφοδοσία της μονάδας καταλυτικής πυρόλυσης [7].

-Μονάδα καταλυτικής υδρογόνωσης U-500 (Hydrofinishing)

Το αποκηρωμένο ορυκτέλαιο διαβιβάζεται στη συνέχεια σε μονάδα καταλυτικής υδρογόνωσης U-500, όπου αρχικά με την βοήθεια εναλλακτών και κλιβάνων προθερμαίνεται σε κατάλληλη θερμοκρασία 260-325°C. Στην συνέχεια εισάγεται στον αντιδραστήρα R-501, όπου υφίσταται καταλυτική υδρογόνωση σε θερμοκρασία 300-320°C και πίεση εισόδου 51Kg/cm². Ο καταλύτης αποτελείται από δυο σταθερές κλίνες που περιέχουν μεταλλικά στοιχεία κοβαλτίου Co και μολυβδαινίου Mo προσροφημένα πάνω σε σωματίδια αλούμινας σε λεπτότατο διαμερισμό. Τα προϊόντα του αντιδραστήρα

είναι υδρογονάνθρακες που αποστάζουν στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή με τα ορυκτέλαια, μικρές ποσότητες νάφθας, ελαφρύτεροι υδρογονάνθρακες και υδρόθειο. Η πίεση εξόδου του αντιδραστήρα είναι 47Kg/cm^2 . Τα προϊόντα του αντιδραστήρα R-501 με κατάλληλους διαχωριστήρες υψηλής και χαμηλής πίεσης διαχωρίζονται ώστε να ανακτηθεί το επεξεργασμένο λιπαντικό ορυκτέλαιο. Το προϊόν αυτής της μονάδας είναι το βασικό ορυκτέλαιο (Base Oil). Στον πίνακα 1.6 παρατίθενται ενδεικτικές ιδιότητες των βασικών ορυκτελαίων ανα κατηγορία ποιότητας [7].

-Μονάδα ανάμιξης και συσκευασίας λιπαντικών U-600

Το βασικό ορυκτέλαιο μετά την παραγωγή του οδηγείται σε δεξαμενές αποθήκευσης για να τροφοδοτήσει στην συνέχεια τη μονάδα ανάμιξης και συσκευασίας λιπαντικών, όπου ανάλογα με το επιδιωκόμενο τελικό προϊόν αναμιγνύεται με άλλα βασικά λιπαντικά και προστίθενται βελτιωτικά πρόσθετα. Τέλος, συσκευάζεται προκειμένου να διατεθεί στην αγορά.

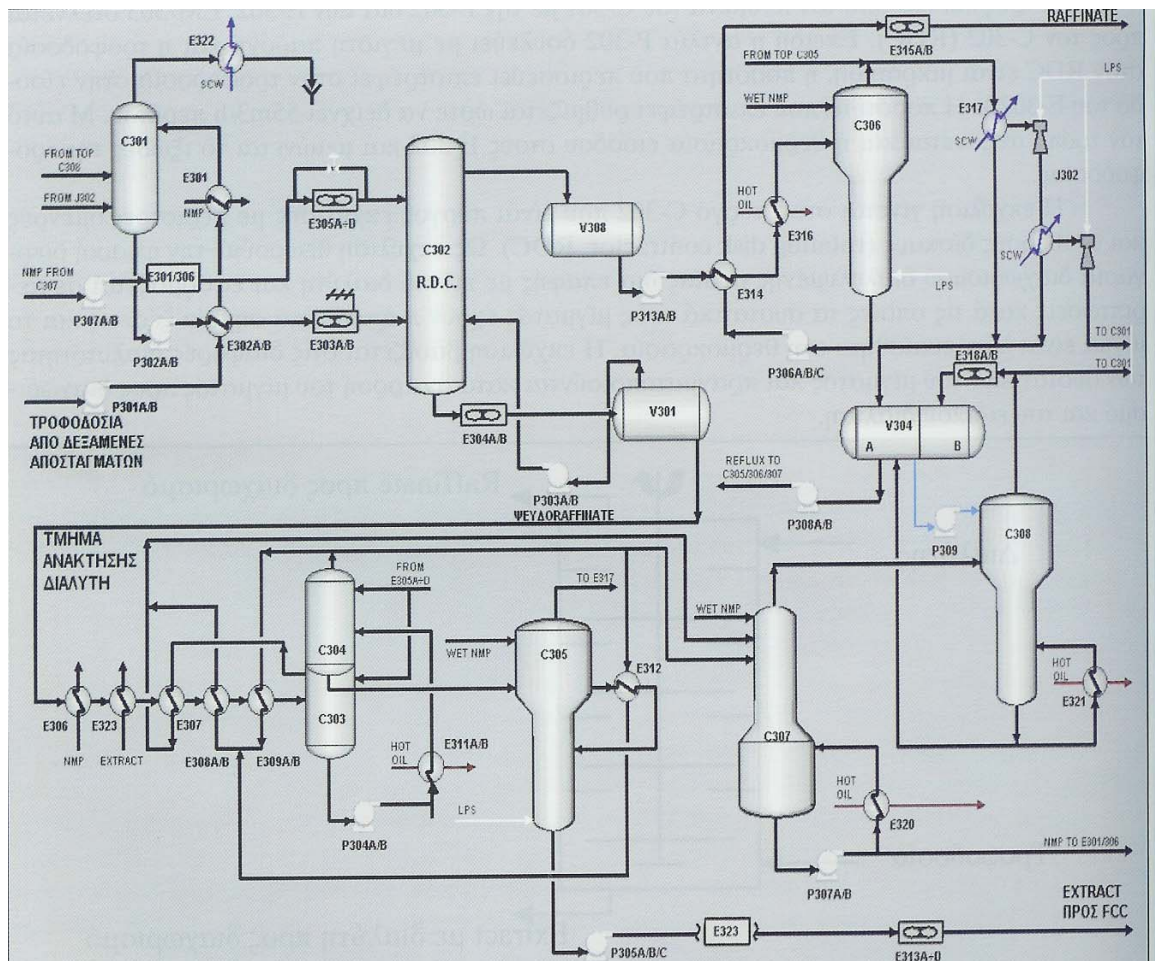
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.6					
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΒΑΣΙΚΩΝ ΛΑΔΙΩΝ					
Είδος κλάσματος	Κινηματικό ιξώδες στους 100°C $V_{100}^0 \text{ cSt}$	Δείκτης ιξώδους VI	Χρώμα	Σημείο ροής PP($^{\circ}\text{C}$)	Σημείο ανάφλεξης FI.P.($^{\circ}\text{C}$)
BG-5	4	100	1	9	185
BG-10	5	100	1.5	-9	200
BG-20	7.7	95	2.5	-9	220
BG-30	10.7	95	3.5	-9	230
BG-40	14.5	95	4.5	-6	240
BG-50	17	95	5	-6	250

1.5.6 Περιγραφή της διεργασίας της εκχύλισης στην μονάδα U-300

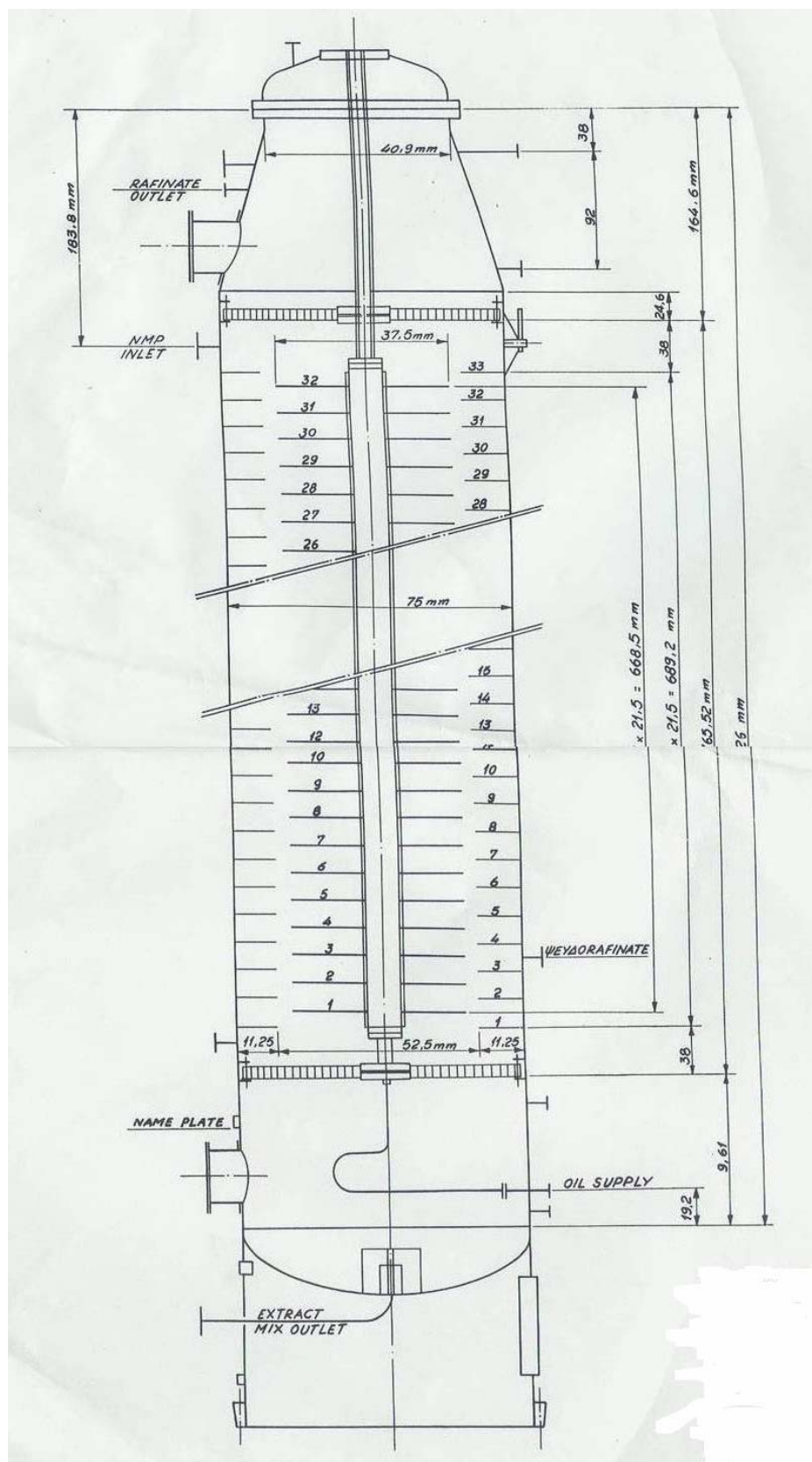
Στο Σχήμα 1.11 παρουσιάζεται αναλυτικά το τεχνολογικό σχήμα της μονάδας εκχύλισης U-300, η οποία αποτελεί και το αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας. Το απόσταγμα (distillate) από την μονάδα απόσταξης κενού U-200 οδηγείται σε στήλη απορρόφησης (absorber C-301) με την κατάλληλη αντλία (P-301) μέσω των εναλλάκτων (E-302A/B, E-301) που λειτουργούν κατά αντιρροή με τα ρεύματα του πυθμένα του πύργου απορρόφησης και της NMP, θερμαίνοντας την τροφοδοσία στους 116°C . Στον πύργο απορρόφησης C-301 επιτελείται ανάμιξη της τροφοδοσίας με μικρές ποσότητες διαλύτη NMP, που προέρχονται από τους ατμούς της κατάθλιψης (stripper vacuum eject

set, τζιφάρι J-302) των απογυμνωτών (strippers, C-305, 306) των προϊόντων του εκχυλιστήρα RDC C-302. Η τροφοδοσία εισέρχεται από την κορυφή του πύργου, ενώ οι ατμοί της πυρολιδόνης εισέρχονται από τον πυθμένα του πύργου και ανέρχονται διαμέσου της τροφοδοσίας. Κατά την αντίθετη πορεία τους, και την μεταξύ τους επαφή, αναμιγνύεται η NMP με το ορυκτέλαιο της τροφοδοσίας. Είναι σημαντικό να επιτελείται καλή ανάμειξη στον C-301, έτσι ώστε οι ατμοί που εξέρχονται από αυτόν να περιέχουν όσο το δυνατόν λιγότερη NMP. Οι ατμοί κορυφής αυτού οδηγούνται προς συμπύκνωση στο E-322 και το συμπύκνωμα οδηγείται προς τον API Separator [7,13,14].

Το προϊόν του πυθμένα του πύργου απορρόφησης C-301, οδηγείται με την βοήθεια της αντλίας P-302 και διαμέσου των εναλλακτών E-302, EM-303 στον εκχύλιστήρα C-302.



Σχήμα 1.11: Διάγραμμα ροής της μονάδας απομάκρυνσης αρωματικών συστατικών U-300 του διυλιστηρίου της MOTOR OIL (HELLAS) [7]



Σχήμα 1.12: Σχηματικό διάγραμμα πιλοτικού εκχυλιστήρα αντιγράφου του RDC-302

Η τροφοδοσία εισέρχεται στον πύργο εκχύλισης (C-302) RDC, από είσοδο πλησίον του πυθμένου, με κατάλληλη ροή και θερμοκρασία (53°C), που έχει αποκτήσει με την

διέλευσή της από εναλλάκτες. Κατάλληλη ποσότητα NMP από τον απογυμνωτή C-307 της NMP και από δοχείο, εισέρχεται από το πάνω μέρος στον αντιδραστήρα, σε θερμοκρασία 74°C και αναλογία (1.2-1.8) ως προς την τροφοδοτούμενη ποσότητα ορυκτελαίου, που εξαρτάται από το επεξεργαζόμενο κλάσμα. Η τροφοδοσία ορυκτελαίου στην μονάδα κυμαίνεται κατά περίπτωση από 38-55 ton/h, ενώ της N-μέθυλοπυρολλιδόνης λαμβάνει τιμές από 120-170% κ.ο. της τροφοδοσίας ορυκτελαίου, ανάλογα με το κατεργαζόμενο κλάσμα και το επιθυμητό προϊόν. Συνήθως, στα ελαφρύτερα κλάσματα η αναλογία NMP-ορυκτέλαιο είναι μικρότερη ενώ στα βαρύτερα είναι μεγαλύτερη. Για παράδειγμα στο κλάσμα του Spindle oil ή BG-5 η αναλογία NMP-ορυκτελαίου λαμβάνει τιμές 120% κ.ο, ενώ στο BG-20 είναι 150% κ.ο. Χαρακτηριστικά στον παρακάτω Πίνακα 1.7 δίνονται οι αναλογίες διαλύτη NMP-ορυκτελαίου για κάθε κλάσμα [7,13].

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.7	
ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ NMP-ΟΡΥΚΤΕΛΑΙΟΥ	
Κλάσμα ορυκτελαίου BG	Αναλογία NMP-τροφοδοσίας (%) κ.ο.
BG-5	130-140
BG-10	130-140
BG-20	150
BG-30/40	160
BG-50	170

Στον εκχυλιστήρα RDC ο οποίος είναι μια στήλη πολλαπλών περιστρεφόμενων και σταθερών δίσκων πραγματοποιείται η εκχύλιση. Κατά την ανάμιξη του ορυκτελαίου και του διαλύτη της NMP, το ορυκτέλαιο, λόγω μικρότερου ειδικού βάρους, κινείται προς τα πάνω διερχόμενο μέσα από την μάζα της NMP, η οποία κινείται αντίθετα λόγω μεγαλύτερου ειδικού βάρους. Έτσι επιτυγχάνεται η ανάμιξη του ορυκτελαίου με τον διαλύτη της NMP και μεταφέρεται στον διαλύτη το πολικό κλάσμα της τροφοδοσίας, που περιέχει κυρίως αρωματικά συστατικά. Οι σταγόνες του λαδιού που ανέρχονται, ενώνονται στο πάνω μέρος της εκχυλιστικής στήλης και δημιουργούν συνεχή φάση, με αποτέλεσμα την εμφάνιση διεπιφάνειας μεταξύ ενός ελαφρότερου μίγματος (υπόλειμμα-NMP) με μικρή περιεκτικότητα σε NMP και ενός βαρύτερου μίγματος (εκχύλισμα-NMP) με μεγάλη περιεκτικότητα σε NMP. Το ελαφρύτερο μίγμα είναι μίγμα του υπόλειμματος (Raffinate) της εκχύλισης με NMP, που σαν ελαφρύτερο εξέρχεται από σημείο πλησίον της κορυφής του πύργου εκχύλισης, ενώ το δεύτερο είναι το μίγμα του εκχυλίσματος (Extract) με NMP, το οποίο εξέρχεται από σημείο πλησίον του πυθμένος. Η ροή του

μίγματος Raffinate-NMP, που εξέρχεται από την κορυφή του C-302, ρυθμίζεται με βάση την θέση της διεπιφανείας, που δημιουργείται ανάμεσα στις δυο φάσεις.

Τα δυο ρεύματα εξόδου του εκχυλιστήρα RDC, πριν οδηγηθούν στα επόμενα στάδια επεξεργασίας, πρέπει να απαλλαγούν από την περιεχόμενη ποσότητα NMP που περιέχουν. Συνήθως, το υπόλλειμα περιέχει NMP σε ποσοστό περίπου 20% κ.ο., ενώ το εκχύλισμα σε ποσοστό περίπου 80% κ.ο.. Για τον διαχωρισμό και την ανάκτηση της NMP, χρησιμοποιούνται δύο ξεχωριστά παράλληλα συστήματα ανάκτησης του διαλύτη.

Για την ανάκτηση της NMP από το υπόλλειμα, το μίγμα οδηγείται στο δοχείο V-308 και στην συνέχεια στον απογυμνωτή C-306. Με την βοήθεια της αντλίας P-313, τα μίγμα διέρχεται από το φίλτρο S-303 και στην συνέχεια από τους εναλλάκτες E-314A/B και E-316, όπου εξατμίζεται το μεγαλύτερο μέρος της NMP. Το μίγμα αυτό ατμών-υγρού εισέρχεται στον απογυμνωτή C-306 στο ύψος του 15^{ου} δίσκου. Εδώ απομακρύνεται η NMP με διαχωρισμό (flushing) στους δίσκους 17 και 18 και με χρήση υπέρθερμου ατμού στους δίσκους 1-15. Το καθαρό ορυκτέλαιο εξέρχεται από τον πυθμένα του C-306 και με την βοήθεια της αντλίας P-306A/B οδηγείται για ψύξη στους εναλλάκτες E-314A/B και E-315 και στην συνέχεια προς τις δεξαμενές T-401A/B.

Για την απογύμνωση του εκχυλίσματος από την NMP, το μίγμα Extract-NMP οδηγείται σε δύο διαχωριστήρες (flashers) C-303, C-304 χαμηλής και υψηλής πίεσης αντίστοιχα και απογυμνωτή (stripper) C-305 από όπου παράγεται το καθαρό πλέον εκχύλισμα. Αναλυτικότερα, το εξερχόμενο ρεύμα του εκχυλίσματος, από τον πυθμένα του εκχυλιστήρα οδηγείται στο δοχείο V-301, αφού πρώτα ψυχθεί κατά την διελευσή του από τον εναλλάκτη EM-304. Επειδή στο δοχείο V-301 η θερμοκρασία του μίγματος είναι μικρότερη από ότι στον αντιδραστήρα, η διαλυτότητα του ορυκτελαίου μειώνεται με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας φάσης ορυκτελαίου στο πάνω μέρος του V-301, που ονομάζεται ψευδο-Raffinate. Το ψευδο-Raffinate με την βοήθεια της αντλίας P-303 επιστρέφει σαν αναρροή στον πυθμένα του RDC για την αύξηση της απόδοσης σε υπόλλειμα. Το διάλυμα του εκχυλίσματος οδηγείται στον απογυμνωτή (stripper) C-305, στον οποίο εισέρχεται στο ύψος του 15^{ου} δίσκου του. Η απομάκρυνση της NMP πραγματοποιείται με διαχωρισμό (flushing) στους δίσκους 17 και 18 και με χρήση υπέρθερμου ατμού στους δίσκους 1-15. Στην συνέχεια με την βοήθεια κενού από δύο τζιφάρια J-302A,B, ενός συμπυκνωτή E-317 και ενός ενδιάμεσου συμπυκνωτή

απομακρύνεται και από τον απογυμνωτή και οδηγείται στην στήλη απορρόφησης C-301 (absorber). Το καθαρό εκχύλισμα εξέρχεται από τον πυθμένα του C-305 και με την βοήθεια της αντλίας P-305 οδηγείται προς τη δεξαμενή, αφού πρώτα ψυχθεί στους εναλλάκτες E-323 και EM-313.

Τα συστήματα ανάκτησης λαμβάνουν την απαιτούμενη θερμότητα για τον διαχωρισμό από κλειστό κύκλωμα ελαίου θέρμανσης (hot oil) [7].

1.5.7 Παράμετροι λειτουργίας αντιδραστήρα εκχύλισης RDC C-302

Καθοριστικοί παράγοντες λειτουργίας του εκχυλιστήρα οι οποίοι εξασφαλίζουν τον επιτυχή διαχωρισμό των αρωματικών συστατικών από την μάζα του ορυκτελαίου, είναι η αναλογία διαλύτη NMP-ορυκτελαίου, οι θερμοκρασίες κορυφής-πυθμένα, οι ροές εισόδου και εξόδου και η πίεση. Κατά την εκχύλιση ενός κλάσματος ανεξάρτητα από την προέλευση και σύσταση του (παραφινικής, ναφθενικής ή μικτής σύστασης), η παραγωγή του επιθυμητού προϊόντος επιτυγχάνεται με κατάλληλη ρύθμιση.

Για ένα δεδομένο είδος τροφοδοσίας η μείωση της θερμοκρασίας του πυθμένα του εκχυλιστήρα RDC, ή του V-301 συμβάλλει στην αύξηση της απόδοσης σε προϊόν υπολλείματος. Ωστόσο, αυτή η αύξηση της απόδοσης αποβαίνει σε βάρος της ποιότητας του προϊόντος. Παρόμοιο αποτέλεσμα επιτυγχάνεται μειώνοντας την θερμοκρασία στην κορυφή του αντιδραστήρα διατηρώντας σταθερή την θερμοκρασία του πυθμένα και την αναλογία διαλύτη-τροφοδοσίας. Ένα υπόλειμμα με επιθυμιτά χαρακτηριστικά ποιότητας επιτυγχάνεται με μεγάλη αναλογία διαλύτη NMP-τροφοδοσίας και με χαμηλές θερμοκρασίες κορυφής-πυθμένα.

Ως θερμοκρασία εκχύλισης θεωρείται η θερμοκρασία στην κορυφή του RDC και εξαρτάται από την θερμοκρασία εισόδου του διαλύτη της NMP. Η θερμοκρασία εκχύλισης μαζί με την αναλογία NMP-τροφοδοσίας καθορίζουν την απόδοση της μονάδας σε προϊόν υπολλείματος και τον δείκτη ιξώδους του. Αύξηση της θερμοκρασίας εκχύλισης για σταθερή αναλογία διαλύτη NMP-τροφοδοσίας, συνεπάγεται μείωση της απόδοσης σε προϊόν υπολλείματος (raffinate), αλλά αύξηση του δείκτη ιξώδους και συνεπώς καλύτερα ποιοτικά χαρακτηριστικά. Με την αύξηση της θερμοκρασίας ελαττώνεται η εκλεκτικότητα του διαλύτη και αυξάνεται η διαλυτότητα του λαδιού στον διαλύτη με αποτέλεσμα συστατικά του υπολλείματος να πηγαίνουν στην φάση του εκχυλίσματος. Η αύξηση του

VI για την ίδια απόδοση σε υπόλειμμα είναι μικρότερη από την αύξηση του VI που επιτυγχάνεται με την αύξηση της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας. Η άριστη θερμοκρασία εκχύλισης μπορεί να προσδιοριστεί με δοκιμές στην μονάδα για κάθε είδος τροφοδοσίας.

Ο πύργος εκχύλισης RDC λειτουργεί με θερμοκρασία κορυφής 10-40 °C βαθμούς υψηλότερα σε σχέση με τη θερμοκρασία του πυθμένος. Η χρήση αυτής της θερμοκρασιακής διαφοράς δημιουργεί εσωτερική αναρροή στον πύργο αυξάνοντας την απόδοση της μονάδας. Η αύξηση της απόδοσης της διεργασίας εξαρτάται πάντα από τα θεωρητικά στάδια της εκχύλισης, που είναι συνέπεια των παραμέτρων σχεδιασμού του εκχυλιστήρα. Όταν τα θεωρητικά στάδια της εκχύλισης είναι πολλά τότε μειώνεται η επίδραση της θερμοκρασιακής βαθμίδας κορυφής-πυθμένα του RDC στην απόδοση της εκχύλισης. Βελτίωση της απόδοσης επιτυγχάνεται και με την ανακυκλοφορία του εκχυλίσματος. Μέγιστη δυνατή θερμοκρασιακή βαθμίδα στον πύργο εκχύλισης επιτυγχάνεται με την ταυτόχρονη είσοδο διαλύτη NMP στην υψηλότερη δυνατή θερμοκρασία και αποστάγματος με την χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία εισόδου [7].

Η αναλογία διαλύτη NMP-τροφοδοσίας που εισέρχεται στον εκχυλιστήρα είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που παίζουν ρόλο στην διεργασία της εκχύλισης. Η αύξηση του λόγου των ποσοτήτων διαλύτη NMP/τροφοδοσίας έχει σαν αποτέλεσμα μικρότερη απόδοση σε προϊόν υπολείμματος αλλά καλύτερα ποιοτικά χαρακτηριστικά, και μεγαλύτερο δείκτη ιξώδους. Αντίθετα, μείωση της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας δημιουργεί μεγαλύτερη παραγωγή σε υπόλειμμα, αλλά με μικρότερο VI. Εάν η θερμοκρασία εκχύλισης μειωθεί και ταυτόχρονα αυξηθεί η αναλογία NMP-τροφοδοσίας το αποτέλεσμα θα είναι μεγαλύτερη παραγωγή υπολείμματος με το ίδιο VI. Ωστόσο, αυξημένη ποσότητα διαλύτη NMP στον πύργο εκχύλισης RDC προκαλεί υπερφόρτωση των συστημάτων ανάκτησης διαλύτη, υψηλές θερμοκρασίες και γρήγορη αύξηση των αποθέσεων στον εξοπλισμό. Από την άλλη, χαμηλή ροή NMP δημιουργεί αστάθεια στην λειτουργία του εκχυλιστήρα και αύξηση της ταχύτητας δημιουργίας αποθέσεων.

Σημαντικό ρόλο στην απόδοση της εκχύλισης έχει η ροή της τροφοδοσίας του εκχυλιστήρα και η θερμοκρασία της. Αυξημένη παροχή τροφοδοσίας αποστάγματος στην εκχυλιστική στήλη RDC είναι δυνατόν να προκαλέσει πλημμύρισμα (flooding) του C-302, με αποτέλεσμα τον κακό διαχωρισμό, την υπερφόρτωση των τμημάτων ανάκτησης της NMP και την απώλεια διαλύτη. Ωστόσο, και η μικρή ροή τροφοδοσίας δημιουργεί

προβλήματα καθώς οι ταχύτητες ροής μέσα στους εναλλάκτες είναι μικρές με αποτέλεσμα χαμηλούς ρυθμούς εναλλαγής θερμότητας, ασταθή λειτουργία της μονάδας και αυξημένο ρυθμό αποθέσεων στους εναλλάκτες.

Η ανακτηση της NMP στο σύστημα είναι καθοριστική για το κόστος λειτουργίας της μονάδας, καθώς με την απογύμνωση των προϊόντων του εκχυλιστήρα, την αναγεννήσή και την επαναδιαθεσή στο σύστημα αποφεύγεται σημαντικά η προσθήκη και χρήση νέων ποσοτήτων διαλύτη .

Η θερμοκρασία που απαιτείται για την εκχύλιση στην κορυφή και τον πυθμένα του πύργου εξασφαλίζεται, αφενός από την προθέρμανση των ρευστών στις κατάλληλες θερμοκρασίες εισόδου στους κλιβάνους και τους εναλλάκτες, αφετέρου σε θερμικές ζώνες οι οποίες διαθέτουν θερμαντικές ταινίες-σώματα (coils) περιελιγμένα γύρω από τον εκχυλιστήρα σε διάφορα επίπεδα και θερμοκρασίες. Οι συνθήκες πίεσης στις οποίες λαμβάνει χώρα η διαδικασία της εκχύλισης καθορίζονται ανάλογα με τις ανάγκες τις παραγωγής και ελέγχονται με κατάλληλους αυτοματισμούς. Μια συνήθης τιμή πίεσης στην οποία λαμβάνει χώρα η εκχύλιση είναι 7 atm.

1.6 Ιδιότητες των λιπαντικών

Κατά την παραγωγή των λιπαντικών στο διυλιστήριο, τόσο το τελικά παραγόμενα προϊόντα όσο και τα ενδιάμεσα κλάσματα, υποβάλλονται σε μια σειρά δοκιμών και μετρήσεων, τόσο για τη διασφάλιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος, όσο και για τον έλεγχο της παραγωγής.

Οι σημαντικότερες φυσικοχημικές ιδιότητες οι οποίες μετρούνται είναι:

- η Πυκνότητα (density), η Σχετική Πυκνότητα ή Ειδικό Βάρος S.G. (Specific Gravity)
- το Ιξώδες (Viscosity) V
- ο Δείκτης Ιξώδους (Viscosity Index) VI
- το Σημείο Ροής (Pour Point) PP
- το Σημείο Θόλωσης (Cloud Point) CIP
- το Σημείο Ανάφλεξης (Flash Point) FP
- το Σημείο Καύσης (Fire Point) FrP
- το Χρώμα (Color)
- ο Αριθμός Εξουδετέρωσης (Neutralization Number)

- η Περιεκτικότητα σε Τέφρα (Ash content)
- η Περιεκτικότητα σε Υδρογονάνθρακες
- η Τάση Αφρισμού (Foam)
- η Γαλακτωματοποίηση-Τάση Απογαλακτωματοποίησης (Emulsification-Demulsification)
- το Εξανθράκωμα (Carbon Residue)
- η Διαβρωτικότητα (Copper Corrosion)
- η Οξειδωτική σταθερότητα (Oxidation Stability)
- η Περιεκτικότητα σε νερό (Water Content)

Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικότερα οι σημαντικότερες ιδιότητες των λιπαντικών ορυκτελαίων και η σημασία κάθε μιας από αυτές:

-Πυκνότητα (Density)-Σχετική πυκνότητα ή Ειδικό βάρος S.G. (Specific Gravity)

Η πυκνότητα(density) αποτελεί μια σημαντική ιδιότητα των ορυκτελαίων και μετράται τόσο στα ενδιάμεσα όσο και στα τελικά προϊόντα της παραγωγής λιπαντικών ενός διυλιστηρίου. Ορίζεται ως ο λόγος της μάζας του υγρού ανά μονάδα όγκου στους 15.5 °C (60 F). Συνήθως στα πετρελαιοειδή προσδιορίζεται η σχετική πυκνότητα (specific gravity), ή το ειδικό βάρος, που ορίζεται ως η αναλογία της μάζας ενός δοθέντος όγκου υγρού στους 15.5 °C (60F) προς τη μάζα ενός ίσου όγκου καθαρού νερού στην ίδια θερμοκρασία.

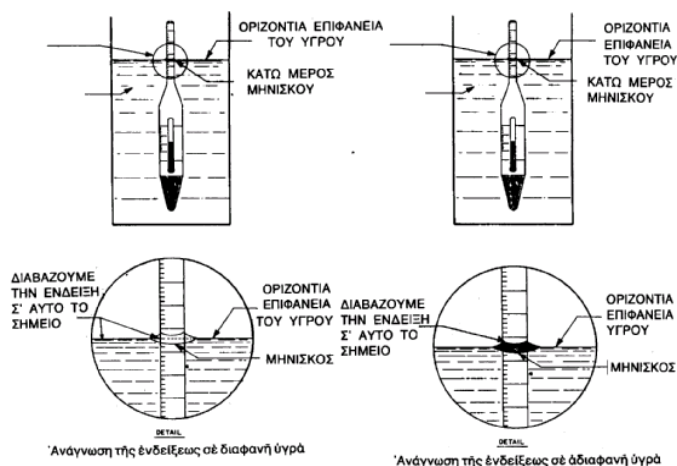
Ο τύπος που δίνει το ειδικό βάρος είναι:

$$S.G.=\frac{d_{υγρού}}{d_{νερού}} \text{ (στους } 15.5 \text{ }^{\circ}\text{C}/60 \text{ F)}$$

Μια ειδική έκφραση του ειδικού βάρους είναι η πυκνότητα κατά API που ορίστηκε από το Αμερικάνικο Ινστιτούτο Πετρελαίου (American Petroleum Institute) και δίνεται από τον τύπο:

$$API(^{\circ})=\frac{141,5}{S.G._{60^{\circ} F}}-131,5$$

Η μέτρηση των παραπάνω μεγεθών είναι σχετικά απλή και εκτελείται σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM D 1298-80 και IP-160 [3,15,16], με την υδρομετρική μέθοδο (Σχήμα 1.13). Σύμφωνα με τις μεθόδους αυτές, χρησιμοποιείται ένα πρότυπο βαθμονομημένο πυκνόμετρο, το οποίο βυθίζεται στο υγρό δείγμα και αφήνεται να ηρεμήσει προκειμένου να δώσει ένδειξη, ενώ παράλληλα μετράται η θερμοκρασία του υγρού, και με βάση αυτή γίνονται οι διορθώσεις και αναγωγές της πυκνότητας από την θερμοκρασία του δείγματος στην θερμοκρασία των 15.5 °C ή 60F.



Σχήμα 1.13: Τρόπος μέτρησης του ειδικού βάρους με πυκνόμετρο



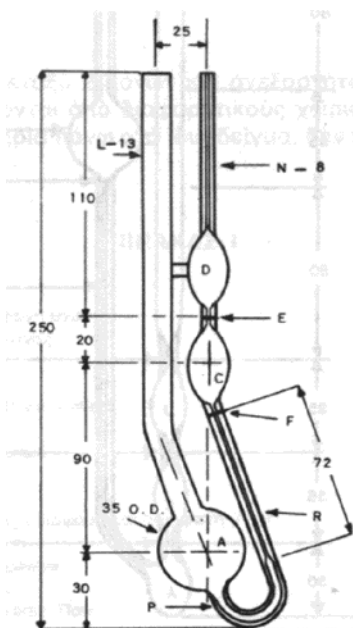
Εικόνα 1.1 : Αυτόματη συσκευή μέτρησης της πυκνότητας και του ειδικού βάρους της εταιρείας Anton Paar

Η μονάδα μέτρησης της πυκνότητας στο SI είναι το Kg/m^3 . Η πυκνότητα έχει άμεση σχέση με τις ομάδες των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο λιπαντικό, καθώς και με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα των μορίων. Η τιμή της πυκνότητας των ομάδων των υδρογονανθράκων για ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα αυξάνεται σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά: παραφινικοί < ναφθενικοί < αρωματικοί. Με την αύξηση των ατόμων άνθρακα στα μόρια των ανθρακικών αλυσίδων των καυσίμων αυξάνει και η πυκνότητα τους. Η τιμή της πυκνότητας μπορεί να μας δώσει χρήσιμες πληροφορίες για την σύσταση και τα χαρακτηριστικά του λιπαντικού. Στην περίπτωση των ορυκτελαίων αποτελεί ένα μέτρο της λιπαντικής ικανότητας που επιτυγχάνουν και των ιδιοτήτων ροής σε χαμηλές και κανονικές θερμοκρασίες κ.α. [3,15,16]. Σήμερα, το ειδικό βάρος τόσο στα πετρελαιοειδή προϊόντα προσδιορίζεται κυρίως με αυτόματα μηχανήματα, όπως το πυκνόμετρο τύπου Paar (Εικόνα 1.1).

-Ιξώδες (Viscosity)

Το ιξώδες αποτελεί μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες των λιπαντικών, όπως και όλων των πετρελαϊκών προϊόντων. Χαρακτηρίζει την ρεολογική συμπεριφορά των ρευστών και εκφράζει την αντίσταση τους στην ροή. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του ιξώδους ενός ρευστού, τόσο μεγαλύτερη είναι η αντίσταση του στην ροή. Παράλληλα, το ιξώδες σχετίζεται με την λιπαντική ικανότητα (lubricity) του ορυκτελαίου. Κατάλληλη τιμή του ιξώδους ανά εφαρμογή αντιστοιχεί σε καλή λιπαντική ικανότητα [3,15,17].

Το ιξώδες εκφράζεται ποσοτικά με δυο συναφή μεταξύ τους μεγέθη το κινηματικό και το δυναμικό ιξώδες. Για τη μέτρηση του κινηματικού ιξώδους ν ακολουθείται η πρότυπη μέθοδος ASTM D-445 [15]. Σύμφωνα με αυτή, μετράται ο χρόνος (σε sec) που απαιτείται για την ροή καθορισμένου όγκου υγρού (λιπαντικού), με την επίδραση της βαρύτητας, διαμέσου πρότυπου ιξωδομέτρου βυθισμένου σε θερμοστατημένο λουτρό (Σχήμα 1.14).



Σχήμα 1.14 : Σχηματικό διάγραμμα ιξωδομέτρου

Το δυναμικό ιξώδες προσδιορίζεται από το γινόμενο του κινηματικού με τη πυκνότητας του ρευστού και δίνεται από την σχέση:

$$\eta = v^* d$$

όπου: ν = κινηματικό ιξώδες (cSt)

η = δυναμικό ιξώδες (cP)

$$d = \text{πυκνότητα (gr / cm}^3\text{)}$$

Η μονάδα μέτρησης του δυναμικού ιξώδους είναι το poise (P), το οποίο είναι η δύναμη σε dynes που απαιτείται για την μετατόπιση ενός λεπτού στρώματος (υμενίου) ρευστού επιφάνειας 1cm^2 , το οποίο μετατοπίζεται πάνω σε μια παράλληλη στοιβάδα ρευστού με ταχύτητα 1cm/sec κατά 1cm . Η μονάδα μέτρησης του κινηματικού ιξώδους είναι το stoke (St). Συνήθως οι τιμές του ιξώδους αναφέρονται σε υποπολλαπλάσια των παραπάνω μεγεθών, κυρίως σε centipoises (10^{-2} poise) και centistokes (10^{-2} stokes).

Στα λιπαντικά ορυκτέλαια οι θερμοκρασίες μέτρησης του κινηματικού ιξώδους είναι 100°C , και δευτερευόντως 40°C . Κατά την επιλογή ενός ορυκτελαίου σε μία εφαρμογή λίπανσης, η σημαντικότερη και πιο χαρακτηριστική ιδιότητα που πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν είναι το ιξώδες, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται κατάλληλο στρώμα λίπανσης για την εφαρμογή και παράλληλα να μην υπάρχουν μεγάλες απώλειες ενέργειας λόγω τριβών.

-Δείκτης ιξώδους (Viscosity Index V.I.)

Με την μεταβολή της θερμοκρασίας μεταβάλλεται και η ρεολογική συμπεριφορά των λιπαντικών ορυκτελαίων, επομένως και οι τιμές του ιξώδους. Με την αύξηση της θερμοκρασίας οι τιμές ιξώδους μειώνονται. Στις εφαρμογές λίπανσης, είναι επιθυμητή η κατά το δυνατόν σταθερή ρεολογική συμπεριφορά των λιπαντικών και η μικρότερη δυνατή μεταβολή του ιξώδους. Το μέγεθος που περιγράφει την μεταβολή του ιξώδους με την θερμοκρασία είναι ο δείκτης ιξώδους. Συγκεκριμένα, ο δείκτης ιξώδους είναι το μέτρο μεταβολής του ιξώδους με την θερμοκρασία και εκφράζεται, σύμφωνα με τον αρχικό ορισμό του, σαν ακέραιος αριθμός στην κλίμακα 0-100. Πρέπει να σημειωθεί ότι σήμερα παράγονται και διατίθενται στην αγορά και λιπαντικά με $VI > 100$ [3,12].

Σε εφαρμογές λίπανσης όπου η θερμοκρασία παραμένει σχετικά 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. Για παράδειγμα, τα λιπαντικά των κινητήρων πρέπει να είναι αρκετά λεπτόρευστα σε χαμηλές θερμοκρασίες, ώστε να διευκολύνουν την εκκίνηση, αλλά και αρκετά παχύρευστα στις θερμοκρασίες λειτουργίας του κινητήρα ($80-120^\circ\text{C}$) για να μειώνουν την τριβή σχηματίζοντας συνεχές υμένιο μεταξύ των μεταλλικών επιφανειών.

Πειραματικά, ο δείκτης ιξώδους προσδιορίζεται με την μέτρηση του κινηματικού ιξώδους στους 100 και 40 °C και την χρήση ενός εκ των ακόλουθων τύπων:

-Αν $VI < 100$ τότε:

$$VI = \frac{L - U}{L - H} * 100 \text{ με } U > H$$

όπου U: το κινηματικό ιξώδες του ορυκτελαίου στους 40°C

L: το κινηματικό ιξώδες στους 40°C ενός πρότυπου ορυκτελαίου το οποίο έχει $VI=0$ και το οποίο έχει το ίδιο κινηματικό ιξώδες στους 100°C με το ορυκτέλαιο του οποίου είναι επιθυμητός ο προσδιορισμός του δείκτη ιξώδους.

H: το κινηματικό ιξώδες στους 40°C ενός πρότυπου ορυκτελαίου το οποίο έχει $VI=100$ και το οποίο έχει το ίδιο κινηματικό ιξώδες στους 100°C με το ορυκτέλαιο του οποίου είναι επιθυμητός ο προσδιορισμός του δείκτη ιξώδους και $U > H$

-Αν $VI > 100$ τότε:

$$VI = 100 + \frac{10^N - 1}{0.00715} \text{ με } U < H$$

$$\text{όπου: } N = \frac{\log H - \log U}{\log Y}$$

Y= ιξώδες ορυκτελαίου στους 100°C

Ο δείκτης ιξώδους αναφέρεται πάντα σαν ακέραιος αριθμός ανεξάρτητα αν είναι μικρότερος ή μεγαλύτερος από 100 [15].

Οι τιμές των L και H είναι διαθέσιμες σε πίνακες της πρότυπης μεθόδου της ASTM D-2270. Ως πρότυπα ορυκτέλαια με $VI=0$ χαρακτηρίστηκε μια σειρά ορυκτελαίων ασφαλικής βάσης, προερχόμενα από αργό πετρέλαιο του κόλπου του Μεξικού, με σημαντική μεταβολή του ιξώδους με την θερμοκρασία. Αντίστοιχα, ως πρότυπα ορυκτέλαια με $VI=100$ χαρακτηρίστηκε μια σειρά ορυκτελαίων παραφινικής βάσης, προερχόμενα από αργό πετρέλαιο της Πενσυλβάνια (Η.Π.Α), τα οποία παρουσίασαν μεγάλη αντίσταση στην μεταβολή του ιξώδους με την θερμοκρασία.

Ο δείκτης ιξώδους κυμαίνεται από αρνητικές τιμές για ορυκτέλαια που προέρχονται από αργό πετρέλαιο ασφατικού βάσης μέχρι περίπου 100 για ορυκτέλαια από αργό πετρέλαιο παραφινικής βάσης. Σήμερα στα λιπαντικά ορυκτέλαια οι τιμές του δείκτη ιξώδους, όσον αφορά τα βασικά ορυκτέλαια, σπάνια ξεπερνούν το 105, ενώ στα πολύτυπα

ορυκτέλαια πολλές φορές είναι μεγαλύτερες από 150, το οποίο επιτυγχάνεται με την χρήση ειδικών βελτιωτικών προσθέτων του δείκτη ιξώδους (VI improvers). Ειδικά επεξεργασμένα λάδια με 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 έχουν δείκτες ιξώδους από 75 ως 95.

Ψυχρές ιδιότητες

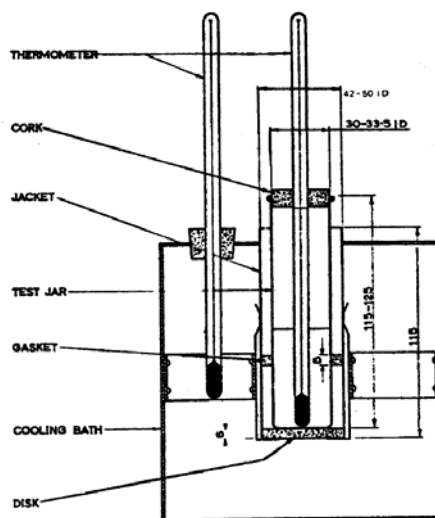
Ένα σημαντικό σύνολο ιδιοτήτων είναι αυτό που χαρακτηρίζει τις λιπαντικές ιδιότητες των ορυκτελαίων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι παραφινικές ενώσεις είναι επιθυμητές στα ορυκτέλαια λόγω της πολύ καλής ρεολογικής και οξειδωτικής σταθεροτητάς τους. Ωστόσο, στις χαμηλές θερμοκρασίες παρουσιάζουν το μειονέκτημα να διαχωρίζονται τα μεγάλου μεγέθους μόρια των n-αλκανίων από την υγρή φάση του ορυκτελαίου και να σχηματίζουν δίκτυα (νέφη) παραφινών, που εμποδίζουν την ροή. Έχει αναπτυχθεί μια σειρά πειραματικών μετρήσεων, οι οποίες χαρακτηρίζουν ποσοτικά την τάση για κρυστάλλωση των βαρέων παραφινικών συστατικών των ορυκτελαίων. Οι ιδιότητες αυτές παράλληλα αποτελούν ένα σημαντικό δείκτη της περιεκτικότητας των ορυκτελαίων αυτών σε παραφινικά συστατικά. Αναλυτικότερα οι σημαντικότερες ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες ή αλλιώς οι ψυχρές ιδιότητες των καυσίμων είναι οι ακόλουθες:

-Σημείο θολώσεως (Cloud Point CIP)

Το σημείο θολώσεως αποτελεί μια από τις σημαντικότερες και συνηθέστερα μετρούμενες ιδιότητες των λιπαντικών ορυκτελαίων στις περισσότερες από τις φάσεις παραγωγής τους. Ως σημείο θολώσεως ορίζεται η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται ο σχηματισμός κρυστάλλων παραφίνης στο ορυκτέλαιο, όταν αυτό ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες. Η μέθοδος προσδιορισμού του σημείου θολώσεως ακολουθεί τις πρότυπες μεθόδους ASTM D-2500 και IP-219 [15,16]. Σύμφωνα με αυτές, το δείγμα ψύχεται με καθορισμένο ρυθμό και εξετάζεται περιοδικά. Η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται για πρώτη φορά θολότητα (δίκτυο-νέφος κρυστάλλων) στην ποσότητα δείγματος του ορυκτελαίου αναφέρεται σαν **σημείο θολώσεως CIP**. (Σχήμα 1.15).

Η τιμή της ιδιότητας αυτής είναι ένας δείκτης της χαμηλότερης θερμοκρασίας, στην οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί το ορυκτέλαιο. Αν και η εμφάνιση των πρώτων κρυστάλλων παραφίνης δεν περιορίζει την δυνατότητα ροής του λιπαντικού, ωστόσο η

χρήση του σε τιμές θερμοκρασιών κάτω από το σημείο θολώσεως είναι δυνατόν να προκαλέσει προβλήματα (π.χ. αδυναμία εκκίνησης κινητήρων και μηχανών).



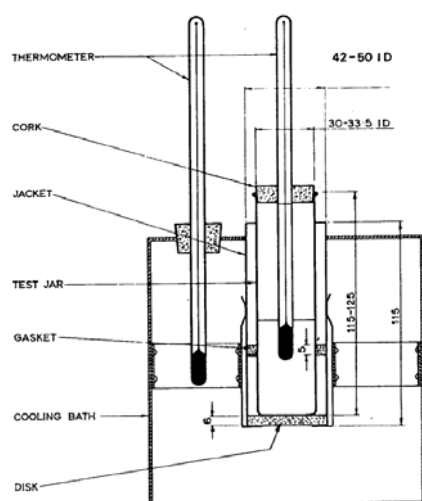
Σχήμα 1.15: Πρότυπη διάταξη μέτρησης του σημείου θολώσεως

-Σημείο ροής (Pour Point PP)

Το σημείο ροής αποτελεί επίσης μια από τις πιο σημαντικές και συνήθεις μετρούμενες ιδιότητες των ορυκτελαίων. Ως σημείο ροής ορίζεται η θερμοκρασία κατά την οποία ο σχηματισμός των κρυστάλλων παραφίνης είναι τόσο έντονος, που δεν επιτρέπει στο λιπαντικό να ρέει, όταν αυτό ψυχθεί κάτω από καθορισμένες συνθήκες.

Οι μέθοδοι με τις οποίες προσδιορίζεται το σημείο ροής ενός πετρελαιϊκού προϊόντος είναι η ASTM D-97 και IP-15 [15,16]. Σύμφωνα με τις μεθόδους αυτές, ως σημείο ροής ορίζεται η χαμηλότερη θερμοκρασία, εκφρασμένη σε πολλαπλάσιο των 3°C (5F), στην οποία παρατηρείται ροή του δείγματος, όταν ψύχεται και εξετάζεται κάτω από προκαθορισμένες συνθήκες. Κατά τον προσδιορισμό του σημείου ροής, το δείγμα μετά από αρχική θέρμανση, ψύχεται με καθορισμένο ρυθμό και εξετάζεται ανά 3°C, ή 5°F, αν ρέει (Σχήμα 1.16). Η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται ροή αποτελεί το σημείο ροής (pour point). Η μέθοδος αυτή έχει μικρή ακρίβεια και χαμηλή επαναληψιμότητα.

Τα ορυκτέλαια 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.



Σχήμα 1.16: Πρότυπη διάταξη μέτρησης του σημείου ροής



Εικόνα 1.2: Διάταξη μέτρησης του σημείου ροής και του σημείου θολώσεως

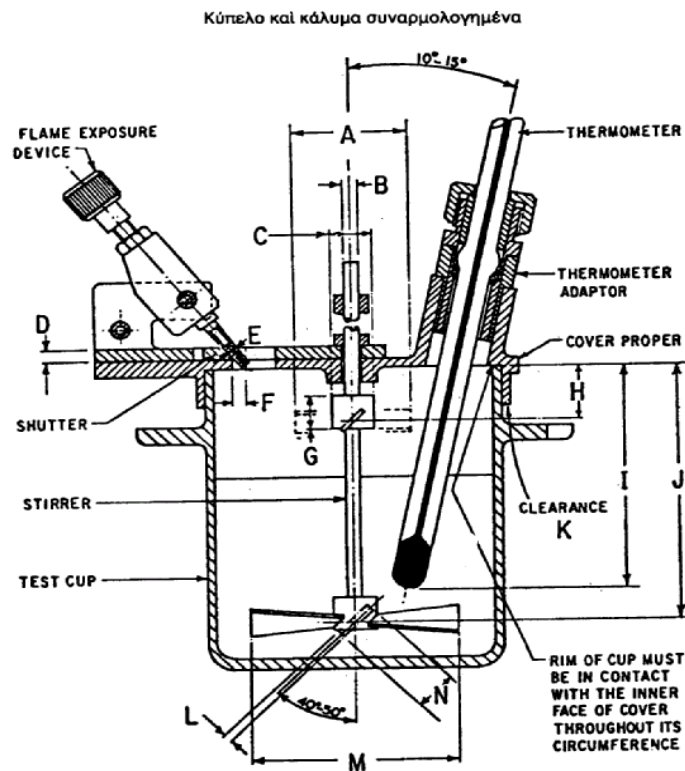
Το σημείο θόλωσης και το σημείο ροής μειώνονται με διεργασίες αποπαραφίνωσης, όμως μείωση του σημείου ροής κάτω από τους -18°C είναι ασύμφορη γιατί απαιτεί απομάκρυνση σημαντικών ποσοτήτων παραφινικών συστατικών από το ορυκτέλαιο.

-Σημείο αναφλέξεως (Flash Point FIP)

Μία πολύ σημαντική ιδιότητα των λιπαντικών ορυκτελαίων τόσο των βασικών όσο και των τελικών προϊόντων είναι το σημείο ανάφλεξης. Προσδιορίζεται ως σημείο ανάφλεξης ανοικτού ή κλειστού δοχείου ανάλογα με τον εξοπλισμό που χρησιμοποιείται.

Ως σημείο ανάφλεξης ορίζεται η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία η εφαρμογή δοκιμαστικής φλόγας έχει σαν αποτέλεσμα τη στιγμιαία ανάφλεξη των ατμών του λιπαντικού όταν αυτό θερμαίνεται κάτω από πρότυπες συνθήκες. Προσδιορίζεται με τις μεθόδους κλειστού δοχείου ASTM D-93 και IP-34 [15,16,17] κατά Pensky-Martens (Pensky-Martens closed test) (Σχήμα 1.17) ή ανοικτού δοχείου ASTM D-93 κατά Cleveland (Εικόνα 1.3).

Το σημείο ανάφλεξης καθορίζεται από την πτητικότητα και την περιεκτικότητα των ελαφρών συστατικών του δείγματος (μετωπική πτητικότητα). Παράλληλα αποτελεί και προδιαγραφή ασφαλείας για τις συνθήκες αποθήκευσης και μεταφοράς, καθώς και ένδειξη για τυχόν επιμόλυνση του ορυκτελαίου με ελαφρύτερα συστατικά (καύσιμα) [3,18].



Σχήμα 1.17 : Διάταξη πρότυπης συσκευής μέτρησης του σημείου αναφλέξεως FL.P.

Το σημείο ανάφλεξης των ορυκτελαίων είναι συνήθως μεγαλύτερο από 200°C. Όσο μεγαλύτερο είναι το ιξώδες του λαδιού, τόσο υψηλότερο είναι και το σημείο ανάφλεξης του, ενώ τα ναφθενικά ορυκτέλαια έχουν μικρότερο σημείο ανάφλεξης από τα παραφινικά του ιδίου ιξώδους.



Εικόνα 1.3 : Αυτόματη συσκευή μέτρηση του σημείου ανάφλεξης της Petrotect

-Σημείο καύσης (Fire Point FP)

Το σημείο καύσης όπως και το σημείο ανάφλεξης αποτελεί μια ιδιότητα που σχετίζεται με την πτητικότητα των λιπαντικών. Συγκεκριμένα, αποτελεί την ελάχιστη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται ανάφλεξη των ατμών του δείγματος με την εφαρμογή φλόγας και διατήρηση αυτής για ένα μικρό χρονικό διάστημα, όταν αυτό θερμαίνεται υπο καθορισμένες συνθήκες. Η παραγωγή ατμών στο σημείο ανάφλεξης δεν είναι ικανή να διατηρήσει φλόγα. Ωστόσο, με υψηλότερη θερμοκρασία η ποσότητα των παραγόμενων ατμών μπορεί να διατηρήσει φλόγα. Η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται σημείο καύσης, εμφανίζεται συνήθως 5 έως 20°C πάνω από το σημείο ανάφλεξης και υποδηλώνει την διατήρηση φλόγας για τουλάχιστον 5 sec [15,17].

Εκτός απ' το σημείο καύσης, στα ορυκτέλαια προσδιορίζεται και το σημείο αυτανάφλεξης. Σαν σημείο αυτανάφλεξης προσδιορίζεται η θερμοκρασία στην οποία το ορυκτέλαιο αυταναφλέγεται, χωρίς εξωτερική πηγή έναυσης. Αυτό λαμβάνει χώρα όταν οι ατμοί του ορυκτελαίου, όταν αυτό θερμαίνεται υποκαθορισμένες συνθήκες, δημιουργούν με τον αέρα μίγμα που αυταναφλέγεται. Όσο υψηλότερο είναι το σημείο ανάφλεξης ενός προϊόντος πετρελαίου, τόσο υψηλότερο είναι και το σημείο αυτανάφλεξης του.

-Χρώμα (Colour)

Το χρώμα των ορυκτελαίων ποικίλλει από διαφανές ή διαυγές ως αδιαφανές ή μαύρο. Το χρώμα εξαρτάται από τον τύπο του αργού πετρελαίου απ' το οποίο προήλθαν, το ιξώδες, τη διαδικασία και το βαθμό του εξευγενισμού, καθώς και από την ποσότητα και το είδος των προσθέτων. Το χρώμα των ορυκτελαίων και των προϊόντων πετρελαίου προσδιορίζεται με την μέθοδο ASTM D-1500. Η μέθοδος χρησιμοποιείται σε πετρελαϊκά κλάσματα, χωρίς πρόσθετα που μπορεί να μεταβάλλουν το χρώμα τους. Κατα την μέθοδο αυτή, το χρώμα του υπο εξέταση δείγματος προσδιορίζεται με σύγκρισή του με το χρώμα ενός από το σύνολο 16 υάλινων χρωματιστών δίσκων, που περιέχονται σε πρότυπη συσκευή που ονομάζεται χρωματομέτρο. Αυτή η συσκευή περιέχει δύο φωτιζόμενες, από πρότυπη πηγή φωτός, περιοχές, όπου στην μία τοποθετείται το δείγμα και στην άλλη ένας εκ των 16 χρωματιστών υάλινων δίσκων και συγκρίνεται το χρώμα του φωτός που διέρχεται το δείγμα με αυτό που διέρχεται τον υάλινο δίσκο. Το εύρος των τιμών του χρώματος των υάλινων δίσκων είναι από 0.5 έως 8 με μεσοδιάστημα 0.5 [15,17].

-Αριθμός Εξουδετέρωσης (Neutralization Number)

Ο αριθμός εξουδετέρωσης αποτελεί μέτρο της οξύτητας ή της αλκαλικότητας των λιπαντικών ορυκτελαίων. Η οξύτητα εκφράζεται με τον ολικό αριθμό οξύτητας (total acid number, TAN) που είναι η ποσότητα (mgr) καυστικού καλίου KOH που απαιτείται για την εξουδετέρωση 1gr όξινου ελαίου. Κατά την χρήση του ορυκτελαίου, αυτό οξειδώνεται και παράγονται ουσίες με όξινο χαρακτήρα, αυξάνοντας έτσι το TAN. Η αλκαλικότητα εκφράζεται με τον ολικό αριθμό αλκαλικότητας (total base number, TBN) που είναι η ποσότητα (mgr) οξέος (ισοδυνάμου σε mgr KOH, συνήθως οξικού οξέος CH_3COOH) που απαιτείται για την εξουδετέρωση 1 gr αλκαλικού ελαίου. Ένα ορυκτέλαιο πρέπει να έχει την δυνατότητα να εξουδετερώνει τα όξινα συστατικά που παράγονται κατά την χρήση του [17,18].

Τα πρόσθετα που ενσωματώνονται στο λάδι κατά την παραγωγή του αυξάνουν συνήθως την αλκαλικότητα του. Με την χρήση του ορυκτελαίου και την δημιουργία όξινων συστατικών, παρατηρείται μείωση των αλκαλικών συστατικών. Ο αριθμός οξύτητας και ο αριθμός αλκαλικότητας προσδιορίζονται με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση με τις μεθόδους ASTM D-3339 (TAN) και ASTM D-4739 (TBN) [15, 17].

-Τέφρα(Ash)

Κατά την καύση των ορυκτελαίων στο τέλος απομένει άκαυστο ένα μέρος ανόργανης σύστασης. Προσδιορίζεται με την μέθοδο ASTM D-482. Με τη μέθοδο αυτή καίγεται μια ποσότητα ορυκτελαίου μέχρι να καταναλωθεί όλη η ποσότητα του, και να απομείνουν μόνο τα άκαυστα ανόργανα συστατικά. Εκφράζεται ως ποσοστό επί τοις εκατό στην συνολική μάζα του δείγματος. Τα βασικά ορυκτέλαια περιέχουν ελάχιστες ανόργανες ουσίες. Τα ορυκτέλαια με πρόσθετα εμφανίζουν υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα που προέρχεται από τα μεταλλικά στοιχεία των προσθέτων. Η τέφρα από τα μεταλλικά πρόσθετα λαμβάνεται κυρίως υπο μορφή ανθρακικών αλάτων, μέρος των οποίων κατά την πύρωση μετατρέπεται σε οξείδια [3,15,18].

-Περιεκτικότητα σε ομάδες υδρογοναθράκων

Η περιεκτικότητα σε ομάδες υδρογοναθράκων είναι δυνατόν να γίνει με αναλυτικές τεχνικές όπως η φασματοσκοπία μάζας, η υγρή χρωματογραφία, η φασματοσκοπία υπερύθρου κ.α.. Αυτό που κυρίως ενδιαφέρει στα ορυκτέλαια είναι το περιεχόμενο σε ομάδες συστατικών και συγκεκριμένα σε αρωματικά συστατικά. Η περιεκτικότητα σε

αρωματικά συστατικά επηρεάζει αρκετές ιδιότητες, όπως το ιξώδες, τις ψυχρές ιδιότητες, την οξειδωτική σταθερότητα, το χρώμα κ.τ.λ.. Ο προσδιορισμός των αρωματικών συστατικών πραγματοποιείται συνήθως με φασματοσκοπία μάζας (ASTM D-3239), υγρή χρωματογραφία (ASTM D-2549), φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (ASTM D-5292) κ.α. [3,15,18].

-Τάση αφρισμού

Ως αφρισμός ορίζεται ο εγκλωβισμός φυσαλλίδων αέρα στη μάζα του ορυκτελαίου. Κατά τη διάρκεια της λίπανσης ανάμεσα στα λιπαινόμενα μέρη πρέπει να κυκλοφορεί το λιπαντικό. Αν το λάδι αφρίζει, τότε αντί για το λιπαντικό κυκλοφορεί αέρας, γι' αυτό και ο αφρισμός είναι ανεπιθύμητος. Επιπλέον συμβάλλει στην οξείδωση του λιπαντικού. Η τάση ενός ορυκτελαίου για αφρισμό προσδιορίζεται με την μέθοδο ASTM D-892. Σε ορισμένο όγκο ορυκτελαίου διαβιβάζεται αέρας, ο οποίος διασκορπίζεται στην μάζα του. Η τάση για αφρισμό υπολογίζεται από το ύψος του παραγόμενου αφρού. Υπάρχουν προδιαγραφές κατα περίπτωση που ορίζουν την επιτρεπτή έκταση αφρισμού και τη σταθερότητα του σχηματιζόμενου αφρού σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες [3,15,18].

-Γαλακτωματοποίηση-Τάση απογαλακτωματοποίησης

Κατά τη διάρκεια της χρήσης τους τα ορυκτέλαια έρχονται σε επαφή με νερό. Αυτή η επαφή είναι δυνατόν να οδηγήσει στον σχηματισμό ανεπιθύμητων γαλακτωμάτων, στη δημιουργία αποθέσεων λάσπης ή στην υδρόλυση και καταστροφή των προσθέτων. Επομένως είναι επιθυμητό, τα ορυκτέλαια να διαχωρίζονται εύκολα από το νερό. Μέτρο αυτής της ιδιότητας είναι η απογαλακτωματοποίηση που προσδιορίζεται με την μέθοδο ASTM D-2711. Η τάση σχηματισμού γαλακτώματος προσδιορίζεται με τη μέθοδο ASTM D-1401 σύμφωνα με την οποία παρατηρείται ο ρυθμός διαχωρισμού της φάσης του ορυκτελαίου από αυτή του νερού και μετράται ο χρόνος που αυτό λαμβάνει χώρα, όταν μίγμα ποσοτήτων νερού και ορυκτελαίου, το οποίο προηγουμένως έχει αναδευτεί για να ομογενοποιηθεί, αφήνεται να ηρεμήσει [15,17,18].

Ωστόσο, σε ειδικές εφαρμογές (λάδια κοπής, επεξεργασίας νημάτων, κ.λ.π.) είναι επιθυμητή η διατήρηση ενός σταθερού γαλακτώματος λαδιού-νερού. Σε αυτές τις περιπτώσεις ενσωματώνονται στο λάδι κατάλληλα πρόσθετα-γαλακτωματοποιητές.

-Εξανθράκωμα (Carbon Residue)

Το εξανθράκωμα χαρακτηρίζει την ποσότητα βαρέων συστατικών που υπάρχουν στο λάδι, τα οποία κατά την διάρκεια της καύσης δεν οξειδώνονται πλήρως, αλλά πολυμερίζονται σχηματίζοντας ένα είδος αιθάλης. Έτσι κατα τον προσδιορισμό του εξανθρακώματος προσδιορίζεται η τάση του λαδιού να δημιουργεί ανθρακούχες αποθέσεις σε συνθήκες πυρόλυσης. Οι δυο μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι κατά Condration (ASTM D-189) και Ramsbottom (ASTM D-524). Και στις δυο μεθόδους το δείγμα υφίσταται έντονη θέρμανση (~550°C κατά Ramsbottom) και υπολογίζεται η ποσότητα του εξανθρακώματος που απομένει στον υποδοχέα. Στα ορυκτέλαια, το εξανθράκωμα αυξάνει όσο αυξάνει και το ιξώδες τους. Τα παραφινικά λάδια έχουν μεγαλύτερη τάση για σχηματισμό εξανθρακωμάτων από τα ναφθενικά. Για αυτό και χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές ναφθενικά λάδια, παρά το χαμηλό δείκτη ιξώδους τους [3,15,18].

-Διαβρωτικότητα (Copper Corrosion)

Ένα από τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένα ορυκτέλαιο είναι να μην προσβάλλει τα μέταλλα με τα οποία έρχεται σε επαφή στο σύστημα λίπανσης. Ο χαλκός και τα κράματά του είναι ευπρόσβλητα από συγκεκριμένες ενώσεις θείου που περιέχονται στα ορυκτέλαια και έχουν διαβρωτικό χαρακτήρα. Η πρότυπη μέθοδος διάβρωσης χάλκινου ελάσματος (ASTM D-130), δίνει μια ένδειξη της τάσης του ορυκτελαίου να προσβάλλει μεταλλικές επιφάνειες. Σύμφωνα με την μέθοδο, ένα χάλκινο έλασμα εμβαπτίζεται σε καύσιμο και θερμαίνεται για 24 ώρες στους 100°C. Ο βαθμός αμαύρωσης ή διάβρωσης προσδιορίζεται με σύγκριση με την πρότυπη κλίμακα της ASTM [15,17].

-Αντοχή στην Οξείδωση (Oxidation Stability)

Σε όλες σχεδόν τις εφαρμογές λίπανσης τα λιπαντικά έρχονται σ' επαφή με τον αέρα. Το οξυγόνο του αέρα και μάλιστα σε υψηλές θερμοκρασίες ευνοεί την οξείδωση του λιπαντικού. Η οξείδωση ενός ορυκτελαίου έχει σαν συνέπεια την δημιουργία όξινων συστατικών, τα οποία είναι διαβρωτικά.

Ο υψηλός ρυθμός οξείδωσης εξαρτάται από τον τύπο του ορυκτελαίου. Τα υψηλής ποιότητας εξευγενισμένα παραφινικά ορυκτέλαια έχουν υψηλή οξειδωτική σταθερότητα, ενώ τα ναφθενικά οξειδώνονται ταχύτερα. Η σταθερότητα στην οξείδωση των ορυκτελαίων προσδιορίζεται με την μέθοδο ASTM D-943. Με την μέθοδο αυτή μετράται

η κατανάλωση οξυγόνου μέσα σε αυτόκλειστο και σε επαφή με το υπο εξέταση δείγμα σε θερμοκρασία 99°C και πίεση 7.5 atm για διάστημα 100 ωρών [15,17].

Η οξείδωση ενός ορυκτελαίου οδηγεί συνήθως στην αύξηση του ιξώδους του και την παραγωγή στερεών υπολειμάτων από την διάβρωση που προκαλεί, η οποία μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα στα συστήματα κυκλοφορίας του λιπαντικού, όπως επικαθίσεις, απόφραξεις κ.τ.λ. Παράλληλα επηρεάζει την ικανότητα του ορυκτελαίου να διαχωρίζεται από το νερό, δηλαδή την τάση απογαλακτωματοποίησης, καθώς μεταβάλλεται η διαλυτότητα του. Η οξειδωτική σταθερότητα των ορυκτελαίων ενισχύεται με κατάλληλα αντιοξειδωτικά πρόσθετα, η ακόμα και αντιαφριστικά μέσα, ώστε να μειώνεται η τάση για δημιουργία αφρού και φυσαλίδων στο λιπαντικό που παρέχουν αέρα για την οξείδωση του [3, 18].

-Περιεκτικότητα σε νερό (Water content)

Το νερό μπορεί να υπάρξει στο ορυκτέλαιο είτε σα διαχωρισμένη στοιβάδα, είτε σε διασπορά και αυτό οφείλεται συνήθως σε διαρροή στο κύκλωμα λίπανσης ή σε κακές συνθήκες αποθήκευσης (π.χ. όρθια βαρέλια). Η ύπαρξη νερού στο ορυκτέλαιο είναι ανεπιθύμητη γιατί μειώνει τη λιπαντική ικανότητα και ενισχύει στην οξείδωση. Σε σχετικά μεγάλες ποσότητες (πάνω από 0.05%) προσδιορίζεται με την πρότυπη μέθοδο κατά ASTM D-95, σύμφωνα με την οποία γίνεται απόσταξη του δείγματος σε μίγμα με τολουόλιο/ξυλόλιο. Για μικρότερες ποσότητες νερού χρησιμοποιείται η ποτενσιομετρική τιτλοδότηση Karl-Fischer (ASTM D-1744) [3,14,15].

-Περιεκτικότητα σε ετεροενώσεις

Η ύπαρξη ετεροατόμων όπως θείο, άζωτο, οξυγόνο και μεταλλικά στοιχεία (Ba, Ca, Mg, Zn, Sn, Si, Al, K, Na) είναι ανεπιθύμητη στην σύσταση του ορυκτελαίου, καθώς οι ενώσεις τους έχουν οξειδωτική συμπεριφορά και είναι δυνατόν να προκαλέσουν επικαθίσεις στα συστήματα κυκλοφορίας. Το θείο παλαιότερα προσδιορίζονταν με την μέθοδο της καύσης σε αυτόκλειστο (ASTM D-129 ή IP-61), όπου γινόταν τιτλοδότηση και το θείο S καταβυθίζετο στον πυθμένα ενός δοχείου υπό μορφή θειούχου βαρίου BaSO_3 . Σήμερα, ο προσδιορισμός του θείου γίνεται με φθορισμομετρία ακτίνων X (XRF, X-Ray Fluorescence) κατά ASTM D-4927. Με την ίδια τεχνική προσδιορίζονται οι συγκεντρώσεις των υπολοίπων ετεροατόμων [3,15,18,19].

Στην καθημερινή βιομηχανική πρακτική οι ιδιότητες που ελέγχονται συνήθως είναι:

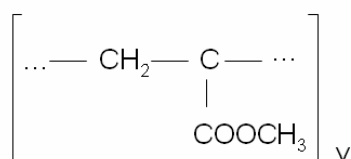
- οι τιμές του ιξώδους στις θερμοκρασίες των 40°C και 100°C
- ο δείκτης ιξώδους
- τα σημεία ροής και θολώσεως
- το σημείο ανάφλεξης
- η σύσταση σε υδρογονάνθρακες
- η τάση αφρισμού
- η τάση απογαλάκτοματοποίησης σε μίγμα με νερό
- Τα περιεχόμενα ετεροσυστατικά (κυρίως θείο)

1.7 Τα βελτιωτικά πρόσθετα

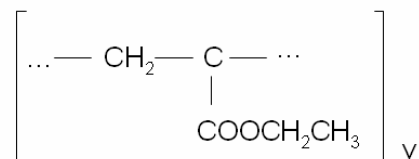
Στα βασικά λιπαντικά, πριν να διατεθούν στην αγορά συνήθως προστίθενται βελτιωτικά πρόσθετα, ώστε να αποκτήσουν τις επιθυμητές τιμές ιδιοτήτων σύμφωνα με τις εμπορικές τεχνικές προδιαγραφές. Τα βελτιωτικά πρόσθετα αποτελούν οργανικές ή οργανομεταλλικές ενώσεις που προστίθενται στα λιπαντικά έλαια είτε για να βελτιώσουν κάποια (ή κάποιες) από τις αρχικές ιδιότητες του βασικού ορυκτελαίου, είτε να μειώσουν τον ρυθμό ποιοτικής υποβάθμισης του, με την πάροδο του χρόνου λειτουργίας του λιπανόμενου συστήματος, ή και για να επιτελέσουν παράλληλα τις δύο παραπάνω λειτουργίες.

Τα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα βελτιωτικά πρόσθετα είναι:

-Βελτιωτικά του δείκτη ιξώδους (V.I. Improvers): Είναι πολυμερή υψηλού μοριακού βάρους, που όταν προστεθούν στο λιπαντικό διατηρούν σταθερές τις ρεολογικές ιδιότητες τους σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες. Χαρακτηριστικές τέτοιες ενώσεις είναι κυρίως πολυμερείς εστέρες, όπως ο μεθακρυλικός πολυεστέρας ή αιθακρυλικός πολυεστέρας, ολεφινικά συμπολυμερή κ.α. [3,4,18]



Μεθακρυλικός Πολυεστέρας



Αιθακρυλικός Πολυεστέρας

-Αντιοξειδωτικά πρόσθετα (Oxidation Inhibitors): Είναι ενώσεις που βελτιώνουν την αντιοξειδωτική ικανότητα των λιπαντικών, επιβραδύνοντας το φαινόμενο της οξείδωσης. Τέτοιες λειτουργίες είναι η δέσμευση των οργανικών ριζών, η δημιουργία προστατευτικού στρώματος πάνω στις μεταλλικές επιφάνειες και η απενεργοποίηση καταλυτών που επιταχύνουν το φαινόμενο της οξείδωσης του λιπαντικού (π.χ. μεταλλικά σωματίδια). Επειδή η οξείδωση των λιπαντικών εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την παρουσία οξυγόνου, είναι προφανές ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες ($<90^{\circ}\text{C}$), όπου οι ρυθμοί οξείδωσης είναι χαμηλοί, η προσθήκη στο λιπαντικό ενός ανασταλτικού της οξείδωσης, όπως η τεταρτοταγής διβούτυλο-κρεζόλη ή η φαίνυλο-1-ναφθυλαμίνη είναι επαρκής. Αντίθετα, σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου η οξείδωση επιταχύνεται και από φαινόμενα κατάλυσης, απαιτείται η χρήση προσθέτων που επικαλύπτουν τις επιφάνειες των καταλυτικών σωματιδίων απενεργοποιώντας τα. Είναι συνήθως ενώσεις θείου, φωσφόρου, όπως ο διθειοφωσφορικός ψευδάργυρος, οι φαινόλες κ.α. [4,19,20].

-Καταστολείς διάβρωσης (Corrosion Inhibitors): Τα πρόσθετα αυτής της κατηγορίας προστατεύουν τον κινητήρα από την διάβρωση, που προκαλείται από τα προϊόντα της οξείδωσης του λιπαντικού (οργανικά οξέα). Συνήθως, είτε αντιδρούν με τις μεταλλικές επιφάνειες δημιουργώντας προστατευτικά στρώματα, είτε αντιδρούν με τις όξινες ενώσεις και τις εξουδετερώνουν προτού προκαλέσουν χημική διάβρωση των μετάλλων. Τέτοια πρόσθετα είναι αζωτούχες, θειούχες και φωσφορούχες ενώσεις, όπως μεταλλικά διθειανθρακικά ή διθειοφωσφορικά άλατα.

-Ταπεινωτές Σημείου Ροής (Pour Point Depressants-PPD): Είναι συνήθως βινυλό-καρβοξυλικές ενώσεις οι οποίες είτε παρεμποδίζουν τη δημιουργία παραφινικών κρυστάλλων, είτε προσκολλούνται πάνω τους παρεμποδίζοντας την συνένωση τους σε μεγαλύτερους [4,19].

-Αντιαφριστικά (Antifoam Agents): Τα πρόσθετα αυτά παρεμποδίζουν τη δημιουργία φυσαλίδων που προκύπτουν κατά την ανάμειξη του λιπαντικού με αέρα. Αποτελούν επιφανειακά ενεργές ενώσεις, οι οποίες ελαττώνουν τον χρόνο ζωής των φυσαλίδων συνένωνοντας τις σε μεγαλύτερες, που φτάνουν πιο εύκολα στην διεπιφάνεια λαδιού/αέρα όπου και απελευθερώνουν τον αέρα που περιέχουν. Είναι συνήθως πολυμερή πυριτίου μεγάλου μοριακού βάρους [1,4].

-Πρόσθετα προστασίας από φθορά (Antiwear Additives): Συνήθως χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές υψηλών πιέσεων. Επιδρούν χημικά στις επιφάνειες των μετάλλων που τρίβονται και σχηματίζουν ένα προστατευτικό λιπαντικό στρώμα μικρού συντελεστή τριβής που είναι ανθεκτικό στα μεγάλα φορτία. Τέτοια πρόσθετα είναι θειούχες, φωσφορούχες και χλωριούχες ενώσεις.

-Καθαριστικά (Detergent-Dispersants Additives): Τα πρόσθετα της κατηγορίας αυτής έχουν την ικανότητα να περιορίζουν τις αποθέσεις στις MEK. Δρουν είτε ως απορρυπαντικά, είτε ως διασκορπιστικά. Ως απορρυπαντικά εμποδίζουν ή περιορίζουν την δημιουργία καταλοίπων στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας ή εξουδετερώνουν τα όξινα προϊόντα της καύσης. Ως διασκορπιστικά κρατούν σε λεπτή διασπορά τα ξένα προς το λιπαντικό συστατικά, όπως σκόνη, σκουριά, προϊόντα οξείδωσης, εξανθρακώματα κ.λ.π. ώστε να μην δημιουργούνται συσσωματώματα, επικαθίσεις κ.α. Είναι συνήθως οργανομεταλλικές ενώσεις, κυρίως βαρίου, μαγνησίου, ασβεστίου, φωσφορικά και φαινολικά άλατα [4, 19].

-Γαλακτωματοποιητές-Απογαλκωματοποιητές: Αποτελούν πολικές τασιενεργές ενώσεις. Όταν στόχος είναι σχηματισμός σταθερού γαλακτώματος χρησιμοποιούνται γαλακτωματοποιητές, ενώ όταν στόχος είναι ο διαχωρισμός του γαλακτώματος λαδιού-νερού χρησιμοποιούνται απογαλκωματοποιητές. Αυτό επιτυγχάνεται χάρη στα πολικά μόρια αυτών των προσθέτων τα οποία ενώνουν ή απομακρύνουν τα μόρια του λαδιού και του νερού.

-Βακτηριοκτόνα: Καταπολεμούν τα βακτήρια που αναπτύσσονται, για παράδειγμα στα λιπαντικά κοπής μετάλλων.

Πολλά πρόσθετα εμφανίζουν ταυτόχρονα πολλαπλές δράσεις, όπως τα βελτιωτικά του δείκτη ιξώδους, τα οποία έχουν παράλληλα και δράση ως ταπεινωτικά του σημείου ροής και ως μέσα διασποράς. Κατά την χρήση των προσθέτων υπάρχει κίνδυνος να επιτευχθούν αντίθετα αποτελέσματα από τα αναμενόμενα και αυτό συμβαίνει αν η ποσότητα προσθέτου που χρησιμοποιείται δεν είναι η ενδεδειγμένη ή όταν συμβαίνουν αλληλεπιδράσεις με άλλα πρόσθετα [1]. Οι σημαντικότερες εταιρείες παραγωγής βελτιωτικών προσθέτων από τις οποίες εφοδιάζονται οι μονάδες παραγωγής τελικών λιπαντικών στην χώρα μας είναι οι BZ, LUBRIZOL κ.α. [1,4]

2. ΕΚΧΥΛΙΣΗ

2.1 Εισαγωγή

Η διεργασία της εκχύλισης αποτελεί μία από τις σημαντικότερες φυσικές διεργασίες διαχωρισμού συστατικών μίγματος, η οποία βρίσκει ευρεία εφαρμογή ιδιαίτερα σε περιπτώσεις, όπου η διεργασία της απόσταξης δεν μπορεί να οδηγήσει στα επιθυμητά αποτελέσματα διαχωρισμού. Ως εκχύλιση ορίζεται η φυσική διεργασία διαχωρισμού των συστατικών μίγματος (στερεού ή υγρού) με επιλεκτική διάλυση ενός ή περισσοτέρων από αυτά σε κάποιο επιλεγμένο διαλύτη. Ο διαλύτης αυτός αναφέρεται ως εκχυλιστικό μέσο, το εμπλουτισμένο στα επιθυμητά συστατικά διάλυμα ονομάζεται εκχύλισμα (extract) και το εκχυλισθέν εναπομένει από το αρχικό μίγμα, διάλυμα αναφέρεται ως υπόλειμμα της εκχύλισης (raffinate).

Η διεργασία της εκχύλισης βασίζεται στα φαινόμενα ισορροπίας φάσεων και μεταφοράς μάζας. Κινητήρια δύναμη για τη μεταφορά μάζας των συστατικών του αρχικού μίγματος στο εκχύλισμα, είναι η διαφορά της συγκέντρωσης που παρουσιάζουν στο αρχικό μίγμα και στο διαλύτη εκχύλισης, σε σχέση με τις συγκεντρώσεις ισορροπίας. Με τον διαχωρισμό που επιτυγχάνεται κατά την εκχύλιση δημιουργούνται δυο διακριτές υγρές φάσεις και η ολοκλήρωση της διεργασίας επέρχεται με την αποκατάσταση ισορροπίας ανάμεσα σε αυτές.

Στην περίπτωση της εκχύλισης υγρού-υγρού, όπως στην περίπτωση που μελετάται στα πλαίσια της εργασίας αυτής, η διεργασία συνίσταται στην ανάμιξη ενός διαλύματος με ένα άλλο διαλύτη, ο οποίος είναι μη αναμίξιμος, ή μερικώς αναμίξιμος με συστατικά του πρώτου. Τα συστατικά του αρχικού διαλύματος θα πρέπει είναι διαλυτά στο νέο διαλύτη, ενώ για τον επιτυχή διαχωρισμό είναι απαραίτητο να υφίσταται σημαντική διαφορά διαλυτότητας των εκχυλιζόμενων συστατικών ανάμεσα στους δύο διαλύτες.

Βασικό κριτήριο για την επιλογή του κατάλληλου διαλύτη είναι η μεγαλύτερη εκλεκτικότητα που πρέπει να παρουσιάζει ως προς την διαλυμένη ουσία, συγκριτικά με τον αρχικό διαλύτη, ώστε να επιτυγχάνεται η μεταφορά μάζας ανάμεσα στις δύο φάσεις. Στην περίπτωση της εκχύλισης υγρού-στερεού η διαλυτή ουσία ενός στερεού μίγματος απομακρύνεται με επαφή με τον κατάλληλο διαλύτη [21,22,23].

Ποσοτικά, η ισορροπία στην εκχύλιση περιγράφεται από τον συντελεστή κατανομής k_p , ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος της συγκέντρωσης του εκχυλιζόμενου συστατικού στο εκχύλισμα y προς την συγκέντρωση αυτού στο υπόλειμμα της εκχύλισης x :

$$k_p = \frac{y}{x} \quad (2.1)$$

Όταν ο συντελεστής κατανομής k_p λαμβάνει υψηλές τιμές, τότε εμφανίζονται υψηλές συγκεντρώσεις εκχυλιζόμενων συστατικών σε κατάσταση ισορροπίας στην φάση του εκχυλίσματος, δηλαδή εμφανίζονται υψηλές συγκεντρώσεις των συστατικών, των οποίων η απομάκρυνση είναι επιθυμητή. Επομένως, ο συντελεστής κατανομής δείχνει την δυνατότητα εκχύλισης μεγάλων ποσοτήτων με μικρές ποσότητες διαλύτη. Για κάθε συγκεκριμένο σύστημα εκχύλισης οι τιμές του συντελεστή κατανομής k_p προσδιορίζονται πειραματικά.

Η διεργασία της εκχύλισης ανάλογα με την τάση ανάμιξης που εμφανίζει ο διαλύτης του αρχικού μίγματος με τον διαλύτη της εκχύλισης διακρίνεται σε εκχύλιση μή αναμίξιμων ή μερικώς αναμίξιμων υγρών. Επίσης ανάλογα με το καθεστώς ροής μέσα στις εκχυλιστικές διατάξεις διακρίνονται στην εκχύλιση με ομορροή ή κατ' αντιρροή. Συνήθως, η διεργασία της εκχύλισης υλοποιείται κατ' αντιρροή ιδιαίτερα στις βιομηχανικές εφαρμογές. Παρακάτω περιγράφεται συνοπτικά η διαδικασία της εκχύλισης σε συστήματα ενός και πολλαπλών σταδίων.

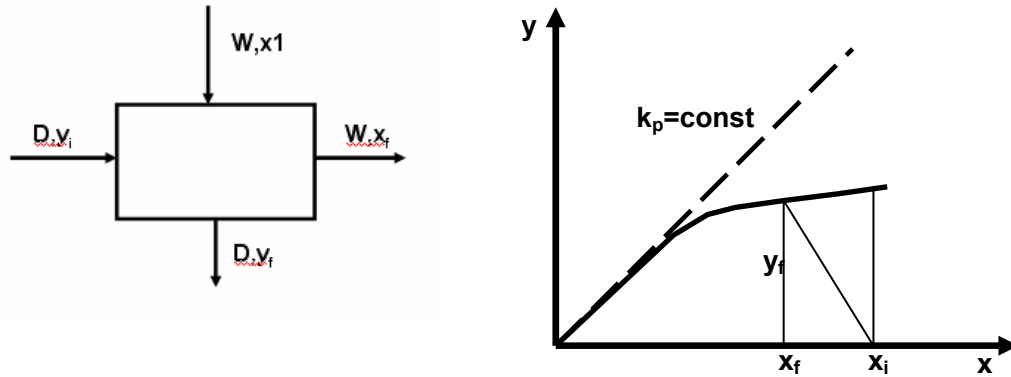
2.2 Εκχύλιση ενός σταδίου

2.2.1 Εκχύλιση μη αναμίξιμων υγρών ενός σταδίου

Στην περίπτωση των πλήρως μη αναμίξιμων υγρών κατά την εκχύλιση, λαμβάνει χώρα ανάμιξη του αρχικού διαλύματος με τον διαλύτη της εκχύλισης και δημιουργείται ένα ετερογενές μίγμα δυο φάσεων. Στην πραγματικότητα όλα τα υγρά εμφανίζουν σχετική αναμιξιμότητα μεταξύ τους, όμως για τις ιδιαίτερα χαμηλές διαλυτότητες μπορούν να θεωρηθούν μη αναμίξιμα.

Έστω ότι σε μία διάταξη εκχύλισης (extractor) εισέρχεται μια ποσότητα $D(\text{kg})$ του διαλύτη εκχύλισης και μια ποσότητα $W(\text{kg})$ του αρχικού διαλύτη, η οποία περιέχει την προς εκχύλιση ουσία σε συγκέντρωση $x_i(\text{kg/kg})$ (Σχήμα 2.1). Αν υποθεθεί ότι υπάρχει έντονη ανάδευση και επαρκής χρόνος επαφής μεταξύ δύο υγρών, ώστε να επέλθει αποκατάσταση ισορροπίας μεταξύ των φάσεων, τότε θα δημιουργηθούν δυο διακριτές

φάσεις, αυτή του εκχύλισματος με συγκέντρωση του συστατικού y_f στο διαλύτη εκχύλισης και αυτή του υπολείμματος της εκχύλισης με συγκέντρωση του συστατικού x_f στον διαλύτη.



Σχήμα 2.1 Σχηματικό διάγραμμα και γραφική παράσταση εκχύλισης μίας βαθμίδας

Η εξίσωση του ισοζυγίου μάζας για το εκχυλιζόμενο συστατικό είναι:

$$W * x_i = W * x_f + D * y_f \quad (2.2)$$

Εάν ο συντελεστής κατανομής k_p του συστατικού ανάμεσα στις δύο φάσεις είναι σταθερός ($k_p = \text{const}$), τότε ισχύει:

$$y_f = k_p * x_f \quad (2.3)$$

Από τις παραπάνω εξισώσεις (2.2) και (2.3) προκύπτει ότι:

$$x_f = \frac{W * x_i}{W + k_p * D} = \frac{x_i}{1 + k_p * \frac{D}{W}} \quad (2.4)$$

Από την παραπάνω εξίσωση παρατηρείται ότι με την αύξηση του συντελεστή κατανομής ή/και την αύξηση της ποσότητας του διαλύτη της εκχύλισης, επέρχεται ελάττωση της συγκέντρωσης του συστατικού στο υπόλειμμα. Για τιμές συντελεστή κατανομής k_p ή και του λόγου D/W πολύ υψηλές η μεταφορά της προς εκχύλιση ουσίας από το αρχικό μίγμα στον διαλύτη εκχύλισης είναι σχεδόν πλήρης [21].

Το μέγεθος που εκφράζει την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης είναι ο βαθμός της εκχύλισης η , ο οποίος δίνεται από την εξίσωση 2.5, και παρέχει το ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης, της εκχυλιζόμενης ουσίας, που κατευθύνεται στο εκχύλισμα:

$$\eta = \frac{W^*(x_i - x_f)}{W^*x_i} = 1 - \frac{x_f}{x_i} = 1 - \frac{1}{1 + k_p^* \frac{D}{W}} \quad (2.5)$$

Σε περιπτώσεις που ο συντελεστής κατανομής k_p δεν είναι σταθερός, τότε η γραμμή ισορροπίας (διαλυτότητας) αποτελεί καμπύλη γραμμή. Για ένα δεδομένο σύστημα μίγματος-διαλύτη εκχύλισης ο προσδιορισμός των τελικών συγκεντρώσεων x_f και y_f πραγματοποιείται με γραφικό τρόπο (Σχήμα 2.1).

Από την τιμή x_i του διαγράμματος φέρεται υπό γωνία $\alpha = \arctan(W/D)$ ευθεία, η οποία τέμνει τη γραμμή ισορροπίας σε σημείο, οι συντεταγμένες του οποίου αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις x_f και y_f , και αποτελούν το ζητούμενο του υπολογισμού. Η γραφική αυτή λύση προκύπτει από την εξίσωση 2.6:

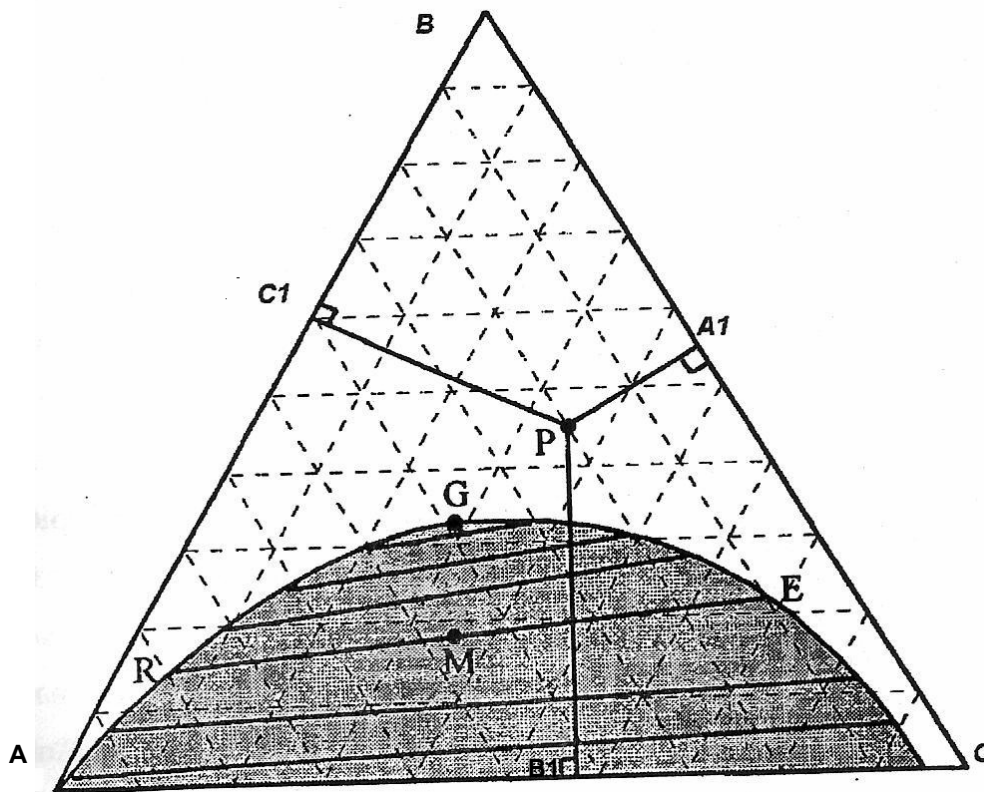
$$y_f = \frac{W}{D}^*(x_i - x_f) \quad (2.6)$$

2.2.2 Εκχύλιση μερικώς αναμίξιμων υγρών ενός σταδίου

Στην περίπτωση που ο διαλύτης της εκχύλισης είναι μερικώς αναμίξιμος με τον διαλύτη του αρχικού μίγματος, τότε το αποτέλεσμα της διεργασίας της εκχύλισης είναι ο σχηματισμός δύο υγρών φάσεων σε ισορροπία, καθεμία από τις οποίες αποτελεί μίγμα τριών συστατικών. Αν Α είναι ο διαλύτης του αρχικού μίγματος, Β το προς εκχύλιση συστατικό και C ο διαλύτης της εκχύλισης, τότε οι δυο προκύπτουσες από την εκχύλιση φάσεις θα περιέχουν ποσότητες και από τα τρία συστατικά σε διαφορετικές βέβαια συγκεντρώσεις. Τα μίγματα αυτά που περιέχουν τρία συστατικά ονομάζονται τριαδικά και στην περίπτωση που έχει επέλθει ισορροπία μεταξύ των φάσεων αυτών, κάθε σύστημα δύναται να απεικονιστεί γραφικά σε ένα τριγωνικό διάγραμμα ισορροπίας (Σχήμα 2.2).

Κάθε τριγωνικό διάγραμμα αποτελείται από ένα ισόπλευρο τρίγωνο του οποίου κάθε κορυφή παριστά ένα καθαρό συστατικό. Κάθε σημείο μιας εκ των πλευρών του τριγώνου, αντιπροσωπεύει ένα μίγμα των δύο συστατικών που απεικονίζονται στα άκρα αυτής της πλευράς, ενώ κάθε σημείο εντός του τριγώνου αποτελεί μίγμα τριών συστατικών. Η σύσταση ενός σημείου εντός του τριγωνικού διαγράμματος προσδιορίζεται από τον υπολογισμό της απόστασης του σημείου από κάθε πλευρά του τριγώνου. Πιο συγκεκριμένα, η απόσταση του σημείου από κάθε πλευρά του τριγώνου, παρέχει την συγκέντρωση του μίγματος στο συστατικό, το οποίο παρίστανεται από την κορυφή του

τριγώνου, που βρίσκεται έναντι της πλευράς αυτής. Αυτό βέβαια προκύπτει από την ιδιότητα του ισόπλευρου τριγώνου κατά την οποία το άθροισμα των αποστάσεων ενός σημείου εντός αυτού από τις πλευρές του τριγώνου να ισούται με το μήκος της πλευράς του.



Σχήμα 2.2 : Σχηματικό διάγραμμα τριγωνικού διαγράμματος εκχύλισης

Έτσι για ένα σημείο P εντός του τριγώνου του σχήματος ισχύει:

$$Y = PA1 + PB1 + PC1 \quad (2.7)$$

όπου Y το μήκος της πλευράς του τριγώνου. Η παραπάνω εξίσωση γράφεται:

$$1 = \frac{PA1}{Y} + \frac{PB1}{Y} + \frac{PC1}{Y} \quad (2.8)$$

Οι λόγοι $PA1/Y$, $PB1/Y$, $PC1/Y$ εκφράζουν τα κλάσματα μάζας των συστατικών A, B, C στο μίγμα που απεικονίζεται στο σημείο P.

Οι παράλληλες γραμμές προς τις πλευρές του ισόπλευρου τριγώνου απεικονίζουν μίγματα σταθερής σύστασης ως προς το συστατικό της κορυφής που βρίσκεται απέναντι από την συγκεκριμένη πλευρά.

Επειδή οι διαλύτες είναι μερικώς αναμιξιμοί υπάρχουν κάποια όρια αναμιξιμότητας ανάμεσα στους διαλύτες και την προς εκχύλιση ουσία, όπου σε καταστάσεις ισορροπίας

ενός συστήματος σχηματίζεται μία μόνο φάση και σε άλλη περίπτωση δυο. Αυτα τα όρια αναμιξιμότητας αποτελούν **οριακά σημεία ισορροπίας** ανάμεσα στις συγκεντρώσεις των τριών συστατικών και η γραμμή που ενώνει αυτά τα οριακά σημεία σε ένα τριγωνικό διάγραμμα αποτελεί την καμπύλη της μεταξύ των συστατικών διαλυτότητας. Χαρακτηριστική καμπύλη διαλυτότητας στο παραπάνω σχήμα είναι η γραμμή RGE, η οποία αποτελείται από τα οριακά σημεία ισορροπίας ανάμεσα στις συγκεντρώσεις των τριών συστατικών. Τα σημεία του τριγώνου πάνω από την γραμμή RGE (και της γραμμής RGE συμπεριλαμβανομένης) απεικονίζουν τις καταστάσεις ισορροπίας του συστήματος, όπου μια μόνο φάση είναι παρούσα, δηλαδή τα τρία συστατικά είναι πλήρως αναμίξιμα. Αντίθετα κάτω από την γραμμή ισορροπίας τα σημεία απεικονίζουν ετερογενή μίγματα, δηλαδή συστήματα δύο φάσεων με διαφορετική σύσταση η κάθε μία από αυτές. Στο σημείο M του τριγώνου (Σχήμα 2.2) επομένως συνυπάρχουν δυο υγρές φάσεις, μη αναμίξιμες μεταξύ τους, οι οποίες βρίσκονται σε ισορροπία και κάθε μία από αυτές περιέχει και τα τρία συστατικά A, B, C. Οι συστάσεις των δύο φάσεων απεικονίζονται στα σημεία R και E και μπορούν να υπολογιστούν από τον κανόνα των καθέτων που παρουσιάστηκε παραπάνω. Η ποσότητα κάθε φάσης και των R και E στο σημείο M είναι δυνατόν να υπολογιστούν από τον κανόνα του μοχλού, όπως στην ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{Q_R}{Q_E} = \frac{ME}{MR} \quad (2.9)$$

όπου Q_R και Q_E οι μάζες των δύο φάσεων αντίστοιχα.

Η ευθεία RME η οποία συνδέει σημεία πάνω στην γραμμή (όριο) αναμιξιμότητας, αναφέρεται ως γραμμή σύνδεσης (tie line). Οι γραμμές σύνδεσης στα τριγωνικά διαγράμματα προσδιορίζονται πειραματικά. Για τη δημιουργία τους, παρασκευάζονται διαλύματα οι συστάσεις των οποίων βρίσκονται στη διφασική περιοχή του τριγωνικού διαγράμματος, δηλαδή κάτω από την γραμμή ισορροπίας. Εκεί το διφασικό μίγμα διαχωρίζεται και στην συνέχεια γίνεται υπολογισμός της ποσότητας και της σύστασης κάθε φάσης. Με αυτόν τον τρόπο προσδιορίζονται και τα σημεία R και E από το αρχικό μίγμα M.

Οι γραμμές σύνδεσης στο βαθμό που πλησιάζουν, ανεβαίνοντας προς τα πάνω, την γραμμή ισορροπίας ελαττώνονται σε μήκος και εκφυλίζονται τελικά στο σημείο G, το οποίο ονομάζεται κρίσιμο σημείο (Σχήμα 2.2). Στο σημείο αυτό υπάρχει μόνο μια υγρή φάση. Το σημείο αυτό διαχωρίζει την καμπύλη RGE σε δυο τμήματα, τα RG και GE, και

δεν είναι απαραίτητα το υψηλότερο σημείο της. Η καμπύλες ισορροπίας στα τριγωνικά διαγράμματα δημιουργούνται με βάση πειραματικά δεδομένα. Η γραμμή ισορροπίας RGE δημιουργείται από αποτελέσματα τιτλοδότησης, στα οποία προσδιορίζεται το σημείο θόλωσης. Για παράδειγμα σε διάλυμα των συστατικών A και B γνωστής σύστασης προστίθεται σταδιακά, υπό σταθερή θερμοκρασία, το συστατικό C μέχρι την εμφάνιση του σημείου θολώσεως που αντιστοιχεί στην δημιουργία της δεύτερης φάσης [21].

Τα τριγωνικά διαγράμματα απεικονίζουν την ισορροπία φάσεων σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα σε αυτή. Όταν δεν υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα για την δημιουργία των τριγωνικών διαγραμμάτων, χρησιμοποιούνται υπολογιστικοί αλγόριθμοι, που είναι διαθέσιμοι στην βιβλιογραφία και επιλύουν στην ουσία το πρόβλημα της ισόθερμης εκτόνωσης υγρού-υγρού. Τα διαγράμματα φάσεων αφορούν «καθαρά» συστατικά A,B,C (ενώσεις και όχι ομάδες ενώσεων) με σαφή όρια αναμιξιμότητας μεταξύ τους.

Σε περιπτώσεις εκχύλισης μιγμάτων, όπως είναι τα πετρελαϊκά κλάσματα, δεν είναι δυνατή η δημιουργία τριγωνικών διαγραμμάτων ισορροπίας φάσεων. Ο λόγος είναι ότι κάθε μια από τις ενώσεις που απαρτίζουν τις ομάδες των συστατικών, έχει διαφορετικά όρια αναμιξιμότητας με τα συστατικά των άλλων ομάδων και με το διαλύτη της εκχύλισης και συνεπώς διαφορετικούς συντελεστές κατανομής, με αποτέλεσμα η ισορροπία των φάσεων να είναι αδύνατο να αποτυπωθεί στις τρεις διαστάσεις του τριγωνικού διαγράμματος φάσεων.

2.3 Εκχύλιση πολλαπλών σταδίων (βαθμίδων)

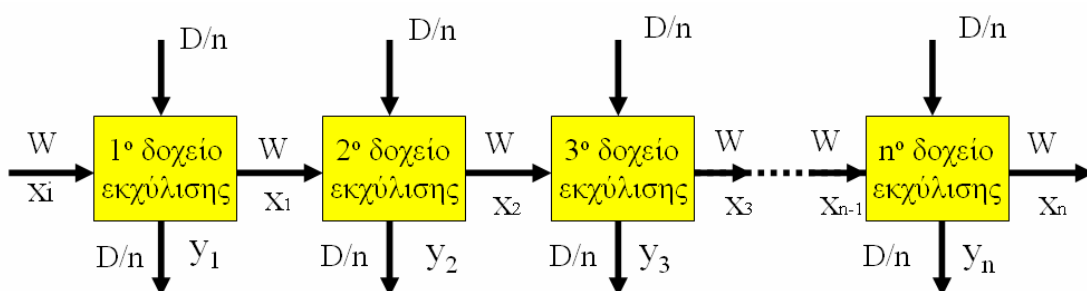
Σε προηγούμενη παράγραφο αναφέρθηκε ότι ο υψηλός βαθμός εκχύλισης στη διεργασία ενός σταδίου μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη μεγάλων ποσοτήτων εκχυλιστικού μέσου. Αυτό έχει σαν συνέπεια την δημιουργία μεγάλων όγκων αραιών διαλυμάτων του εκχυλίσματος, όπου η συγκέντρωση των εκχυλιζόμενων συστατικών με απογύμνωση (π.χ. απόσταξη) από τον διαλύτη να έχει υψηλό κόστος. Συνεπώς, η εκχύλιση ενός σταδίου έχει νόημα, μόνο όταν ο συντελεστής κατανομής εμφανίζει υψηλές τιμές.

Για μέσες και χαμηλές τιμές του συντελεστή κατανομής χρησιμοποιείται η εκχύλιση πολλαπλών σταδίων (βαθμίδων), διότι είναι δυνατόν να υποκατασταθεί η μεγάλη ποσότητα διαλύτη, που απαιτείται για την εκχύλιση ενός σταδίου, και η ενέργεια για την

απογύμνωση των εκχυλιζόμενων συστατικών, με μικρότερες ποσότητες σε περισσότερα από ένα στάδια, χωρίς να καταλώνεται η ίδια ποσότητα διαλύτη και ενέργειας για την απογύμνωση. Αυτό, διότι κατά την εκχύλιση πολλαπλών σταδίων γίνεται πλήρης εκμετάλλευση, σε κάθε στάδιο, της διαλυτότητας της επιθυμητής ουσίας σε καθαρό και μη κορεσμένο διαλύτη [21].

2.3.1 Εκχύλιση πλήρως μη αναμίξιμων ρευστών πολλαπλών σταδίων

Στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζεται ένα απλό σχεδιάγραμμα της διεργασίας εκχύλισης πολλαπλών σταδίων. Περιλαμβάνεται η σταδιακή προσθήκη εκχυλιστικού μέσου σε μια σειρά από ξεχωριστούς εκχυλιστήρες συνδεδεμένους σε σειρά. Το υπόλειμμα της εκχύλισης (raffinate) μεταφέρεται διαδοχικά στον επόμενο εκχυλιστήρα, ενώ τα εκχυλίσματα από κάθε στάδιο εκχύλισης, είτε συγκεντρώνονται σε ένα κοινό ρεύμα είτε συμπεκνώνονται ξεχωριστά. Με την αύξηση των σταδίων εκχύλισης η περιεκτικότητα του εκχυλιζόμενου συστατικού στα εκχυλίσματα μειώνεται κατά την σειρά των εκχυλιστήρων. Αυτό το σχήμα ροής (Σχήμα 2.3) χαρακτηρίζεται ως σταυρωτή ροή αλλά και ομορροή ως προς το υπόλειμμα της εκχύλισης.



Σχήμα 2.3 : Σχηματικό διάγραμμα εκχύλισης πολλαπλών σταδίων

Παρατηρώντας στο σχήμα 2.3 υποθέτουμε ότι στο 1^ο δοχείο εκχύλισης (extractor) εισάγεται ποσότητα $W(\text{kg})$ του αρχικού μίγματος, η οποία περιέχει το προς εκχύλιση συστατικό σε συγκέντρωση $x_i(\text{kg/kg})$, ενώ ο διαλύτης της εκχύλισης εισάγεται σε ίσες ποσότητες $D/n (\text{kg})$ στους εκχυλιστήρες, όπου n είναι ο αριθμός των σταδίων του εκχυλιστικού συστήματος. Με την αποκατάσταση της ισορροπίας στο πρώτο δοχείο, το υπόλειμμα της εκχύλισης οδηγείται στο δεύτερο με συγκέντρωση του εκχυλιζόμενου συστατικού x_1 , ενώ το εκχύλισμα με συγκέντρωση του συστατικού y_1 απομακρύνεται από το σύστημα.

Αν ο συντελεστής κατανομής είναι σταθερός για όλη την περιοχή των συγκεντρώσεων που εμφανίζονται στο συγκεκριμένο σύστημα, το ισοζύγιο μάζας ως προς το εκχυλιζόμενο συστατικό στο πρώτο δοχείο γράφεται ως εξής:

$$W * x_1 = W * x_1 + \frac{D}{n} * y_1 = W * x_1 + k_p * \frac{D * x_1}{n} \quad (2.10)$$

Επομένως, η συγκέντρωση του εκχυλιζόμενου συστατικού στο υπόλειμμα της εκχύλισης x_1 υπολογίζεται ως:

$$x_1 = \frac{x_i}{1 + \frac{k_p * D}{n * W}} \quad (2.11)$$

Ο γενικευμένος τύπος για n στάδια εκχύλισης δίνεται από την σχέση:

$$x_n = \frac{x_i}{\left(1 + \frac{k_p * D}{n * W}\right)^n} \quad (2.12)$$

Ο βαθμός εκχύλισης του εκχυλιζόμενου συστατικού μετά από n στάδια εκχύλισης υπολογίζεται ως:

$$\eta = \frac{W * (x_i - x_n)}{W * x_i} = 1 - \frac{x_n}{x_i} = 1 - \left(1 + \frac{k_p * D}{n * W}\right)^{-n} \quad (2.13)$$

Η οριακή τιμή που μπορεί να πάρει ο βαθμός εκχύλισης για άπειρα στάδια εκχύλισης είναι:

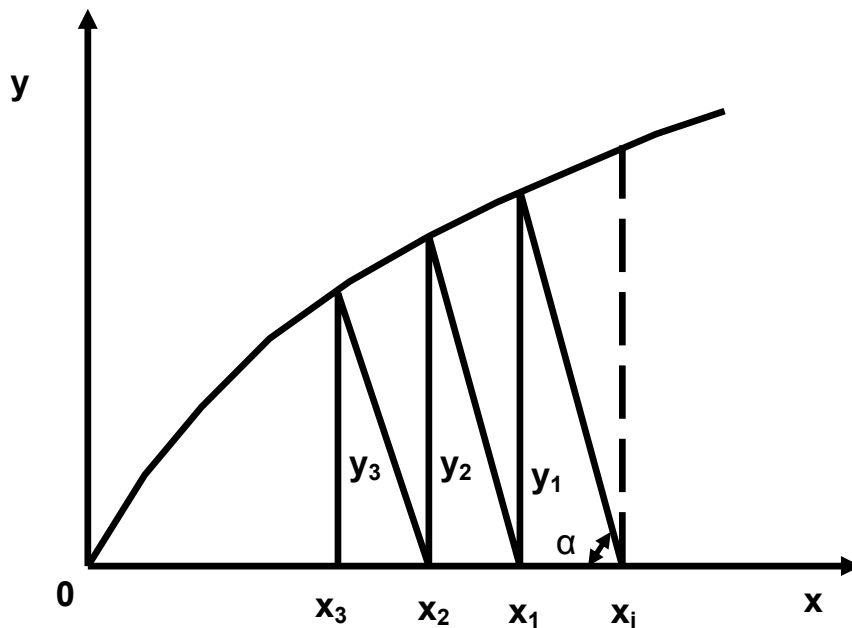
$$\eta_{n \rightarrow \infty} = \lim \left[1 - \left(1 + \frac{k_p * D}{n * W}\right)^{-n} \right] = 1 - e^{-k_p * D / W} \quad (2.14)$$

Η απόδοση της εκχύλισης εξαρτάται εκθετικά από τον αριθμό των σταδίων και αποδεικνύεται ότι μετά τα πρώτα στάδια η συγκέντρωση του τελικού προϊόντος στο εκχύλισμα είναι συνήθως πολύ μικρή και χωρίς πρακτική αξία.

Στην περίπτωση που ο συντελεστής κατανομής δεν είναι σταθερός για όλη την περιοχή συγκεντρώσεων, τότε χρησιμοποιούμε μεθοδολογία αντίστοιχη με εκείνη της εκχύλισης ενός σταδίου και οι συγκεντρώσεις στο εκχύλισμα και το υπόλειμμα υπολογίζονται γραφικά. Από τις εξισώσεις (2.10) και (2.13) προκύπτει ότι για το πρώτο στάδιο της εκχύλισης ισχύει:

$$\frac{y_1}{x_{n-1} - x_n} = \frac{n * W}{D} \quad (2.15)$$

Στο διάγραμμα του σχήματος 2.4, εάν από το σημείο x_i φέρουμε ευθεία υπό γωνία ίση με $\alpha = \arctan(n \cdot W/D)$, αυτή θα ορίσει στην καμπύλη των τιμών του συντελεστή κατανομής το σημείο με συντεταγμένες x_1, y_1 , οι οποίες αποτελούν τις συγκεντρώσεις του συστατικού μετά το πρώτο στάδιο της εκχύλισης. Επαναλαμβάνοντας την διαδικασία για τα επόμενα στάδια προσδιορίζονται διαδοχικά τα σημεία x_n, y_n . Στην περίπτωση κατά την οποία οι ποσότητες του εκχυλιστικού μέσου δεν είναι ίσες σε όλα τα στάδια της εκχύλισης, η διαδικασία προσδιορισμού των σημείων ισορροπίας είναι όμοια, αλλά οι γωνίες των γραμμών για κάθε στάδιο έχουν διαφορετική κλίση.



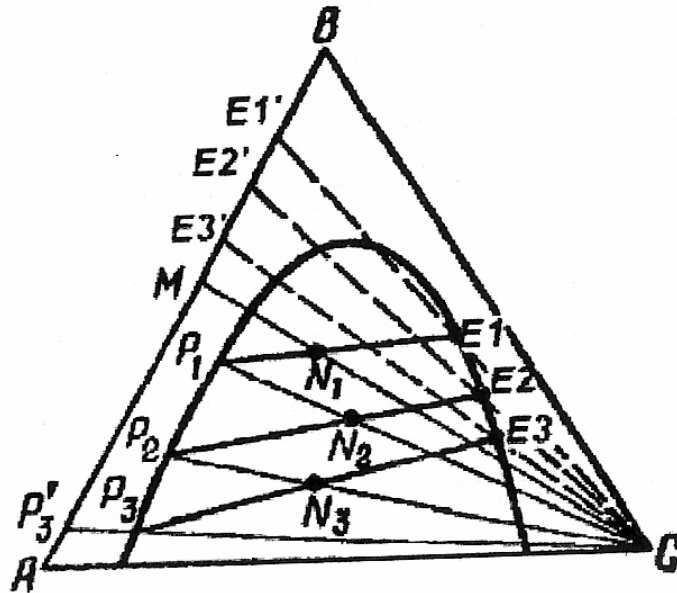
Σχήμα 2.4: Παράσταση εκχύλισης πολλαπλών σταδίων

Αποδεικνύεται ότι, η ελάχιστη ποσότητα διαλύτη εκχύλισης που απαιτείται για τον ίδιο βαθμό εκχύλισης και συγκεκριμένο αριθμό σταδίων εξασφαλίζεται με την ισόποση κατανομή του διαλύτη ανάμεσα στα διαφορετικά στάδια [21,23].

2.3.2 Εκχύλιση μερικώς αναμίξιμων υγρών πολλαπλών σταδίων

Στην εκχύλιση πολλαπλών σταδίων μερικώς αναμίξιμων ρευστών, όπως και στην περίπτωση της εκχύλισης πλήρως αναμίξιμων ρευστών πολλαπλών σταδίων, το υπόλειμμα της εκχύλισης κάθε σταδίου έρχεται σε επαφή με νέα ποσότητα διαλύτη εκχύλισης. Η διαδικασία περιγράφεται γραφικά στο σχήμα 2.5. Ας υποθεθεί ότι με την ανάμιξη του αρχικού μίγματος M , το οποίο περιλαμβάνει τα συστατικά A, B με τον διαλύτη C δημιουργείται το ετερογενές μίγμα N_1 . Από το μίγμα αυτό θα παραχθεί το υπόλειμμα R_1 , το οποίο με ανάμιξη με νέα ποσότητα διαλύτη εκχύλισης, θα δημιουργηθεί το διφασικό σύστημα N_2 . Όμοια το μίγμα N_2 θα δώσει το υπόλειμμα του δεύτερου σταδίου εκχύλισης

P₂. Με την ολοκλήρωση όλων των σταδίων της εκχύλισης το τελικό υπόλειμμα μετά την απομάκρυνση του διαλύτη C θα δώσει το τελικό προϊόν. Παράλληλα με το κάθε στάδιο της εκχύλισης θα παραχθούν τα εκχυλίσματα E₁, E₂, E₃, τα οποία με την απομάκρυνση του διαλύτη C θα δώσουν τα προϊόντα E'₁, E'₂, E'₃.



Σχήμα 2.5: Εκχύλιση πολλαπλών σταδίων μερικώς αναμίξιμων στερεών

Η διεργασία της εκχύλισης πολλαπλών σταδίων υπερτερεί της διεργασίας εκχύλισης ενός σταδίου, τόσο γιατί εξασφαλίζει υψηλότερη συγκέντρωση του εκχυλιζόμενου συστατικού στο διάλυμα του εκχυλίσματος, όσο και διότι απαιτεί μικρότερες ποσότητες διαλύτη-εκχυλιστικού μέσου.

Για την επίτευξη της ίδιας συγκέντρωσης x_3 στο τελικό εκχύλισμα ισχύει για την εκχύλιση ενός και τριών σταδίων αντίστοιχα:

$$W^*(x_i - x_3) = D^* y_3 \quad (2.16)$$

$$\text{και } W^*(x_i - x_3) = D_1^* y_1 + D_2^* y_2 + D_3^* y_3 \quad (2.17)$$

Δεδομένης της ισότητας του πρώτου μέρους των εξισώσεων και επειδή $y_1 > y_2 > y_3$, ισχύει ότι $D > D_1 + D_2 + D_3$. Η μέση συγκέντρωση των εκχυλισμάτων της διαδικασίας πολλαπλών σταδίων υπολογίζεται ως:

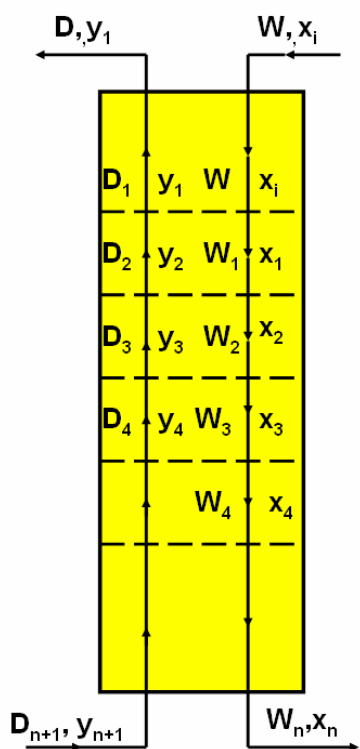
$$y_{mean} = \frac{(y_1 + y_2 + y_3)}{3} > y_3 \quad (2.18)$$

Η βασική αδυναμία της εκχύλισης πολλαπλών σταδίων είναι το γεγονός ότι παράγει μια σειρά από εκχυλίσματα διαφορετικής (μειούμενης) συγκέντρωσης στο επιθυμητό συστατικό, με αποτέλεσμα το υψηλό κόστος ανάκτησης του, λόγω της μεγάλης ποσότητας

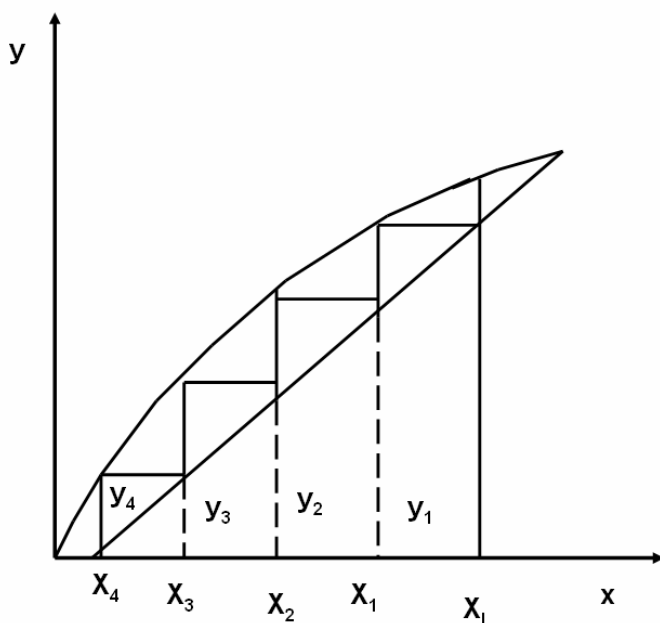
εκχυλιστικού μέσου (διαλύτη) που χρησιμοποιείται, αλλά και του κόστους αναγέννησης του τελευταίου. Τα μειονεκτήματα αυτά αντιμετωπίζονται με επιτυχία στην εκχύλιση πολλαπλών σταδίων κατ' αντιρροή [21,23].

2.4 Εκχύλιση κατ'αντιρροή

Η εκχύλιση κατ' αντιρροή αποτελεί το πλέον διαδεδομένο τεχνολογικό σχήμα εκχύλισης, λόγω της υψηλής αποτελεσματικότητάς της, συγκρινόμενη με την εκχύλιση κατ' ομορροή. Στην διεργασία αυτή το αρχικό μίγμα και το εκχυλιστικό μέσο εισάγονται στο δοχείο εκχύλισης με αντίθετη φορά από τις δυο άκρες του (Σχήμα 2.6). Τα δυο ρεύματα συναντώνται με τα ρεύματα του εκχυλίσματος και του υπολείμματος της εκχύλισης. Η επαφή της νέας ποσότητας εκχυλιστικού μέσου με το υπόλειμμα εξασφαλίζει μεγαλύτερη ανάκτηση του επιθυμητού συστατικού, ενώ η επαφή του αρχικού μίγματος με το εξερχόμενο ρεύμα του εκχυλίσματος ευνοεί την αύξηση της συγκέντρωσης του συστατικού με μικρές ποσότητες διαλύτη. Η διεργασία είναι συνεχής και πραγματοποιείται σε οριζόντιους, κατακόρυφους ή φυγόκεντρους εκχυλιστήρες.



Σχήμα 2.6: Σχήμα εκχύλισης κατ' αντιρροή μερικώς αναμίξιμων στερεών



Σχήμα 2.7: Γραφική παράσταση εκχύλισης κατ' αντιρροή μη αναμίξιμων ρευστών

2.4.1 Εκχύλιση κατ' αντιστροφή πλήρως μη αναμίξιμων ρευστών

Η διεργασία κατ' αντιστροφή πολλαπλών σταδίων υπολογίζεται συνολικά και αυτό γιατί δεν είναι δυνατός ο υπολογισμός κάθε σταδίου ξεχωριστά. Οι βαθμίδες (στάδια εκχύλισης) είναι θεωρητικές και αντιπροσωπεύουν καταστάσεις ισορροπίας ανάμεσα στις ροές που συμμετέχουν στη διεργασία. Οι θεωρητικές βαθμίδες ή στάδια εκχύλισης ενός εκχυλιστήρα αντιστοιχούν με τον αριθμό των δοχείων που απαιτούνται σε μια πρότυπη συσκευή Craig για να παρουσιάζει την ίδια ικανότητα διαχωρισμού. Το ισοζύγιο μάζας για τον εκχυλιστήρα τεσσάρων βαθμίδων του σχήματος 2.6, θεωρώντας σταθερό τον συντελεστή κατανομής k_p και με τροφοδοσία καθαρού διαλύτη($y_i=0$), γράφεται ως ακολούθως:

$$W * (x_i - x_4) = D * y_1 = k_p * D * x_1 \quad (2.19)$$

Η συγκέντρωση του εκχυλιζόμενου συστατικού στο υπόλειμμα του πρώτου σταδίου(βαθμίδας) που διαβιβάζεται στο επόμενο στάδιο εκχύλισης θα είναι :

$$x_1 = \frac{W}{k_p * D} * (x_i - x_1) \quad (2.20)$$

Γενικεύοντας, για n το πλήθος βαθμίδες η συγκέντρωση του εκχυλιζόμενου συστατικού στο υπόλειμμα της εκχύλισης θα είναι:

$$x_n = \left[\left(\frac{W}{k_p * D} \right)^n * \left(\frac{W}{k_p * D} - 1 \right) * x_i \right] / \left[\left(\frac{W}{k_p * D} \right)^{n+1} - 1 \right] \quad (2.21)$$

Με βάση την εξίσωση 2.21 προσδιορίζεται και ο αριθμός των βαθμίδων κατά την εκχύλιση, εφόσον είναι γνωστές οι παροχές μάζας του μίγματος και του διαλύτη, ο συντελεστής κατανομής και η αρχική και η τελική συγκέντρωση του εκχυλιζόμενου συστατικού στο αρχικό μίγμα και στο τελικό εκχύλισμα στην έξοδο του εκχυλιστήρα.

Στην περίπτωση που ο συντελεστής κατανομής δεν είναι σταθερός τότε ο απαραίτητος αριθμός των θεωρητικών βαθμίδων εκχύλισης προσδιορίζεται με την γραφική μεθοδολογία, χρησιμοποιώντας το διάγραμμα της ισορροπίας των φάσεων σύμφωνα με το σχήμα 2.7. Το ισοζύγιο μάζας για ένα τμήμα του εκχυλιστήρα που ορίζεται από την έξοδο του και από τυχαία ενδιάμεση θέση γράφεται ως:

$$W * (x_i - x) = D * (y_f - y) \quad (2.22)$$

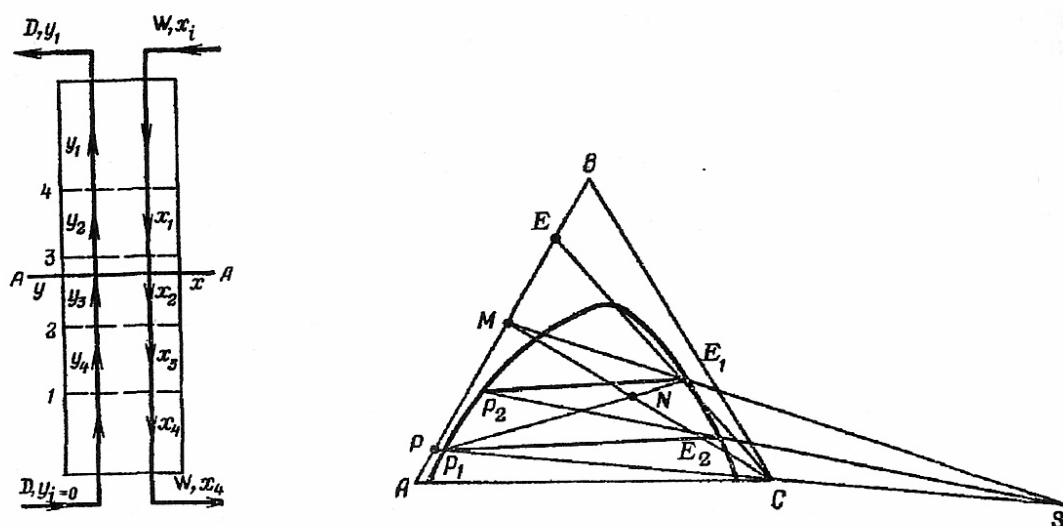
Επομένως:

$$y = \frac{D * y_f - W * x_i}{D} + \frac{W}{D} * x \quad (2.23)$$

Η ευθεία η οποία ορίζεται από την εξίσωση 2.23 αποτελεί τη γραμμή εργασίας (working line) της διεργασίας (Σχήμα 2.7) [21].

2.4.2 Εκχύλιση κατ'αντιρροή μερικώς αναμίξιμων ρευστών

Στην εκχύλιση κατ'αντιρροή μερικώς αναμίξιμων ρευστών, κατά τη διαδρομή της ροής δεν αλλάζει μόνο η συγκέντρωση του εκχυλιζόμενου συστατικού B και στις δύο φάσεις, αλλά και η ποσότητα του διαλύτη A και του εκχυλιστικού μέσου C σε κάθε φάση. Η αναμιξιμότητα (διαλυτότητα) μεταξύ των δυο ρευστών A και C εξαρτάται από την συγκέντρωση του τρίτου συστατικού B. Για το λόγο αυτό παρακάτω οι συγκεντρώσεις x και y θα αποτελούν απόλυτες και όχι σχετικές συγκεντρώσεις (x η συγκέντρωση του συστατικού στην φάση με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε A και y η συγκέντρωση στην φάση με την μεγαλύτερη συγκέντρωση σε C. Σχηματικά η διεργασία παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.8.



Σχήμα 2.8: Σχηματικό διάγραμμα εκχύλισης κατ'αντιρροή μερικώς αναμίξιμων ρευστών

Το ισοζύγιο μάζας για κάθε βαθμίδα της εκχύλισης για μια στήλη 4 σταδίων, περιγράφεται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$W + D_2 = W_1 + D_1 \quad (2.24)$$

$$W_1 + D_3 = W_2 + D_2 \quad (2.25)$$

$$W_2 + D_4 = W_3 + D_3 \quad (2.26)$$

Γενικεύοντας το ισοζύγιο μάζας για n το πλήθος βαθμίδες στο n στάδιο εκχύλισης γράφεται:

$$W_{n-1} + D_{n+1} = W_n + D_n \quad (2.27)$$

Από τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει ότι:

$$W - D_1 = W_1 - D_2 = W_2 - D_3 = \dots = W_n - D_{n+1} = \text{const} \quad (2.28)$$

Επομένως κατα μήκος του εκχυλιστήρα οι τιμές των παροχών μάζας των δυο φάσεων αλλάζουν αλλά παραμένει σταθερή η μεταξύ των διαφορά.

Τα ισοζύγια μάζας στις βαθμίδες του εκχυλιστήρα ως προς το εκχυλιζόμενο συστατικό περιγράφονται από τις εξισώσεις:

$$W * x + D_2 * y_2 = W_1 * x_1 + D_1 * y_1 \quad (2.29)$$

$$W_1 * x_1 + D_3 * y_3 = W_2 * y_2 + D_2 * y_2 \quad (2.30)$$

$$W_2 * x_2 + D_4 * y_4 = W_3 * x_3 + D_3 * y_3 \quad (2.31)$$

$$W_{n-1} * x_{n-1} + D_{n+1} * y_{n+1} = W_n * x_n + D_n * y_n \quad (2.32)$$

Από τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει ότι:

$$\begin{aligned} W * x - D_1 * y_1 &= W_1 * x_1 - D_2 * y_2 = W_2 * x_3 - D_3 * y_3 = \dots \\ \dots &= W_n * x_n - D_{n+1} * y_{n+1} = \text{const} \end{aligned} \quad (2.33)$$

Επομένως οι απόλυτες ποσότητες του εκχυλιζόμενου συστατικού στα ρεύματα των δυο φάσεων έχουν σταθερή διαφορά για κάθε θέση του εκχυλιστήρα. Συνεπώς, για κάθε διατομή του εκχυλιστήρα υπάρχει μια σταθερή ανηγμένη συγκέντρωση του εκχυλιζόμενου συστατικού, η οποία δίδεται από την εξίσωση:

$$\frac{W_n * x_n - D_{n+1} * y_{n+1}}{W_n - D_{n+1}} = S_B = \text{const} \quad (2.34)$$

Ανάλογες εξισώσεις μπορούν να γραφούν για τον διαλύτη A και το εκχυλιστικό μέσο C, εάν οι απόλυτες συγκεντρώσεις μάζας των είναι a και c αντίστοιχα:

$$\frac{W_n * a_n - D_{n+1} * y_{n+1}}{W_n - D_{n+1}} = S_A = \text{const} \quad (2.35)$$

$$\frac{W_n * x_n - D_{n+1} * y_{n+1}}{W_n - D_{n+1}} = S_C = \text{const} \quad (2.36)$$

Τα μεγέθη S_A , S_B και S_C ορίζουν στο επίπεδο του τριγωνικού διαγράμματος της ισορροπίας φάσεων ένα σημείο το οποίο ονομάζεται πόλος σύμφωνα με γνωστή ιδιότητα των τριγωνικών διαγραμμάτων. Το σημείο αυτό ορίζει την σύσταση ενός υποθετικού μίγματος και χρησιμοποιείται για τον γραφικό υπολογισμό του πλήθους των βαθμίδων

ισορροπίας κατά την εκχύλιση με αντιρροή μερικώς αναμιγμένων ρευστών. Η διαδικασία αυτή παρουσιάζεται με βάση το σχήμα 2.8.

Υποθέτουμε ότι από ένα αρχικό μίγμα με σύσταση M πρέπει να εκχυλιστεί το συστατικό B , έως ότου στο υπόλειμμα η συγκέντρωση του γίνει P . Λόγω της μερικής αναμιξιμότητας μεταξύ του διαλύτη A και του εκχυλιστικού μέσου C το διάλυμα P μπορεί να παραχθεί από την συμπύκνωση του διαλύματος P_1 , το οποίο όπως έχει προαναφερθεί βρίσκεται στο σημείο τομής της γραμμής ισορροπίας και της ευθείας CP_1P .

Στον εκχυλιστήρα προστίθεται γνωστή ποσότητα διαλύτη C και δημιουργείται το ετερογενές (διφασικό) μίγμα N . Το σημείο N βρίσκεται πάνω στην ευθεία που ενώνει τα σημεία P_1 και E_1 που ορίζουν τις συστάσεις του εκχυλίσματος και του υπολοίπου της εκχύλισης που εξέρχονται από τον εκχυλιστήρα. Επομένως, εάν είναι γνωστή η σύσταση του αρχικού μίγματος M και η συγκέντρωση του συστατικού στο υπόλειμμα P , με επιλογή της ποσότητας του εκχυλιστικού μέσου C προσδιορίζεται το σημείο E_1 , το οποίο καθορίζει και την ποιότητα του εκχυλίσματος. Για τον προσδιορισμό του σημείου S χρησιμοποιούμε την εξίσωση 2.34. Στο κατώτερο σημείο του εκχυλιστήρα συναντάται το αρχικό διάλυμα M και το εκχύλισμα E_1 . Σύμφωνα με την εξίσωση 2.34, η διαφορά των δυο αυτών διαλυμάτων δημιουργεί το υποθετικό διάλυμα S , το οποίο βρίσκεται πάνω στην γραμμή ME_1 . Αλλά, όπως προαναφέρθηκε το σημείο S είναι κοινό για όλες τις θέσεις κατά μήκος του εκχυλιστήρα. Στο ανώτερο σημείο του συναντώνται το υπόλειμμα P_1 και το εκχυλιστικό μέσο C . Επομένως, το σημείο S βρίσκεται πάνω στην ευθεία P_1C και συνεπώς προσδιορίζεται από την τομή της με την ME_1 . Με βάση την ιδιότητα ότι το σημείο S ανήκει σε κάθε θέση (διατομή του εκχυλιστήρα), είναι τώρα δυνατόν να προσδιοριστεί ο αριθμός των βαθμίδων ισορροπίας. Το εκχύλισμα E_1 , το οποίο δημιουργήθηκε στην πρώτη βαθμίδα, αντιστοιχεί σύμφωνα με τις γραμμές σύνδεσης στο υπόλειμμα P_2 . Η γραμμή SP_2 προσδιορίζει το σημείο E_2 , που αποτελεί το εκχύλισμα μετά την δεύτερη βαθμίδα. Επομένως, ο αριθμός των βαθμίδων στην περίπτωση που εξετάζουμε εδώ είναι δυο.

2.5 Εφαρμογές της εκχύλισης

Η διεργασία της εκχύλισης, όπως προαναφέρθηκε, χρησιμοποιείται όταν μέθοδοι διαχωρισμού, όπως η απόσταξη και η απορρόφηση, δεν είναι δυνατόν να εφαρμοστούν. Τέτοιες περιπτώσεις είναι η ύπαρξη συστατικών στο μίγμα με όμοιες πτητικότητες, η θερμική αστάθεια συστατικών στις συνθήκες απόσταξης, τεχνολογικοί λόγοι κ.α. Απουσία

αυτών των προβλημάτων προτιμούνται οι άλλες μέθοδοι, καθώς η εκχύλιση είναι πιο πολύπλοκη και δαπανηρή. Σε καποιες περιπτώσεις, είναι περισσότερο ενεργοβόρα ακόμη και από την απόσταξη. Βασικό μειονέκτημα της εκχύλισης έναντι των άλλων διεργασιών διαχωρισμού μιγμάτων είναι η χρήση του διαλύτη εκχύλισης, η ολική απομάκρυνση του οποίου από το εκχύλισμα και το υπόλειμμα είναι συχνά ενεργοβόρα και δύσκολη διεργασία. Σε αρκετές περιπτώσεις, η συμπύκνωση του εκχυλίσματος και του υπολείματος από τον διαλύτη εκχύλισης γίνεται με απόσταξη [21,22,23].

Παραδείγματα χρήσης της εκχύλισης ως διεργασίας διαχωρισμού συστατικών μιγμάτων είναι ο διαχωρισμός συστατικών με κοντινά σημεία ζέσεως (βουταδιένιο-βουτηλένιο), ο διαχωρισμός μιγμάτων χαμηλής πτητικότητας (νερό-οξικό οξύ), διαχωρισμός θερμικά ασταθών υλικών (βιταμίνες, λιπαρά οξέα), ο διαχωρισμός αζεοτροπικών μιγμάτων (νερό-μεθυλαιθυλκετόνη) και ο διαχωρισμός σύνθετων μιγμάτων με παρόμοια χημική σύσταση και κοντινές πτητικότητες (αρωματικοί και κορεσμένοι υδρογονάνθρακες).

Μερικές από τις πιο διαδεδομένες εφαρμογές της εκχύλισης στην βιομηχανία του πετρελαίου είναι οι παρακάτω:

- 1) Απομάκρυνση ανεπιθύμητων συστατικών (ρητίνες, ασφαλτένια, πολυαρωματικά) από τα λιπαντικά έλαια
- 2) Εκχύλιση παραφινικών υδρογοναθράκων από πετρελαϊκά κλάσματα
- 3) Καθαρισμός πετρελαίου από τις θειοενώσεις
- 4) Διαχωρισμός αρωματικών ενώσεων από ελαφρά πετρελαϊκά κλάσματα
- 5) Εξαγωγή αρωματικών υδρογοναθράκων και φαινολών στη βιομηχανία κόκ

Στην παρούσα εργασία η εκχύλιση εφαρμόζεται στην απομάκρυνση ανεπιθύμητων συστατικών, όπως αρωματικές ενώσεις, ασφαλτένια, ρητίνες, θειοενώσεις και ετεροσυστατικά από πετρελαϊκά κλάσματα για την παραγωγή λιπαντικών ορυκτελαίων.

2.5.1 Παράμετροι εκχύλισης

Η διεργασία της εκχύλισης τεχνολογικά υλοποιείται σε τρεις διαδοχικές φάσεις:

- α) Ανάμιξη του αρχικού μίγματος με τον διαλύτη
- β) Διαχωρισμός (μηχανικός) του ετερογενούς μίγματος

γ) Διαχωρισμός των εκχυλισθέντων συστατικών από το εκχύλισμα ή/και το υπόλειμμα με απόσταξη του διαλύτη εκχύλισης και επαναχρησιμοποίησή του.

Οι δυο πρώτες φάσεις συνήθως υλοποιούνται στον ίδιο εξοπλισμό, ενώ η τρίτη πραγματοποιείται με απόσταξη.

Για τον σχεδιασμό της διεργασίας ένα σύνολο παραμέτρων λαμβάνεται υπόψιν, προκειμένου να έχει τα επιθυμητά αποτελέσματα. Οι σημαντικότερες από αυτές τις παραμέτρους είναι:

- 1) Η θερμοκρασία της εκχύλισης
- 2) Η παροχή της τροφοδοσίας και του διαλύτη
- 3) Η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη
- 4) Η πίεση λειτουργίας του συστήματος

Η θερμοκρασία και η πίεση επηρεάζουν σημαντικά την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης. Για την επίτευξη καλού διαχωρισμού, πρέπει να εξασφαλίζεται ότι όλα τα συστατικά του συστήματος παραμένουν στην υγρή φάση, διότι η ύπαρξη ατμών μειώνει σημαντικά την αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Επίσης, η θερμοκρασία πρέπει να είναι κατάλληλη, ώστε να εξασφαλίζει την επιθυμητή διαλυτότητα των συστατικών στις υγρές φάσεις που δημιουργούνται. Οι παροχές της τροφοδοσίας και του διαλύτη επηρεάζουν τον χρόνο παραμονής, άρα και τον χρόνο επαφής των φάσεων στην εκχυλιστική διάταξη, ενώ και η μεταξύ τους αναλογία μεταβάλλει την απόδοση σε προϊόν της διεργασίας.

Η φύση και οι ιδιότητες κάθε διαλύτη είναι σημαντικές και για τον σχεδιασμό της διεργασίας της εκχύλισης. Τα κυριότερα κριτήρια επιλογής βιομηχανικών διαλυτών για την εκχύλιση από στερεά ή υγρά είναι τα ακόλουθα:

- 1) Εκλεκτικότητα, δηλαδή η ικανότητα να διαλύουν μόνο ή κατά κύριο λόγο τα συστατικά η απομάκρυνση των οποίων είναι επιθυμητή
- 2) Χημική αδράνεια ως προς όλα τα συστατικά του αρχικού μίγματος αλλά και τα υλικά του εξοπλισμού
- 3) Χαμηλή τοξικότητα και επικινδυνότητα για ανάφλεξη ή έκρηξη
- 4) Διαθεσιμότητα και χαμηλό κόστος

- 5) Σημαντικά υψηλότερη πτητικότητα σε σχέση με τα εκχυλιζόμενα συστατικά ώστε να είναι δυνατή η απομάκρυνσή του με απόσταξη

Συμπληρωματικά, στην εκχύλιση υγρού/υγρού, όπως στην περίπτωση μας, ισχύουν δύο επιπλέον κριτήρια επιλογής του κατάλληλου διαλύτη:

- 1) Κατά το δυνατόν χαμηλή διαλυτότητα των υπολοίπων πλην των εκχυλιζόμενων συστατικών του αρχικού μίγματος στον διαλύτη
- 2) Μεγάλη διαφορά στην πυκνότητα μεταξύ του διαλύτη και του αρχικού μίγματος και μεταξύ του εκχυλίσματος και του υπολείμματος της εκχύλισης. Η διαφορά στην πυκνότητα εξασφαλίζει την καλύτερη χρήση του διαλύτη και τον ευκολότερο μηχανικό διαχωρισμό μεταξύ των φάσεων που δημιουργούνται κατά την εκχύλιση.

Επιπλέον, ο διαλύτης της εκχύλισης πρέπει να εμφανίζει χαμηλό ιξώδες, διότι απαιτεί λιγότερη ενέργεια κατά τη μεταφορά του, και επιφανειακή τάση τέτοια ώστε να μην δημιουργούνται γαλακτώματα, τα οποία παραμποδίζουν την διεργασία της εκχύλισης [21].

2.6 Περιγραφή λειτουργίας συστημάτων εκχύλισης (εκχυλιστήρων)

Κατά τον σχεδιασμό των εκχυλιστικών διατάξεων (εκχυλιστήρες) κύριος στόχος είναι η διασφάλιση της άμεσης και όσο το δυνατόν αποτελεσματικής επαφής ανάμεσα στις φάσεις των ρευστών που συμμετέχουν στη διεργασία και η μεγιστοποίηση της απόληψης των επιθυμητών συστατικών. Η αποτελεσματικότητα ενός εκχυλιστήρα στο διαχωρισμό ενός συγκεκριμένου μίγματος με τον ίδιο διαλύτη εκχύλισης και υπο τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας, εξαρτάται από την αποτελεσματικότητα της επαφής που εξασφαλίζει ανάμεσα στο μίγμα και στον διαλύτη, αλλά και την αποτελεσματικότητα του διαχωρισμού του ετερογενούς μίγματος που δημιουργείται από το εκχύλισμα και το υπόλειμμα. Η αποτελεσματικότητα της επαφής ανάμεσα στο μίγμα και τον διαλύτη απαιτεί την μέγιστη επιφάνεια επαφής ανάμεσα στις δυο φάσεις και επιτυγχάνεται με την μεγαλύτερη δυνατή διασπορά της μίας φάσης μέσα στην άλλη. Ο ικανοποιητικός διαχωρισμός ανάμεσα στο εκχύλισμα και το υπόλειμμα εξασφαλίζεται με την χρήση κατάλληλων διατάξεων, που βοηθούν τον διαχωρισμό με την βαρύτητα ή με φυγοκέντρωση [21].

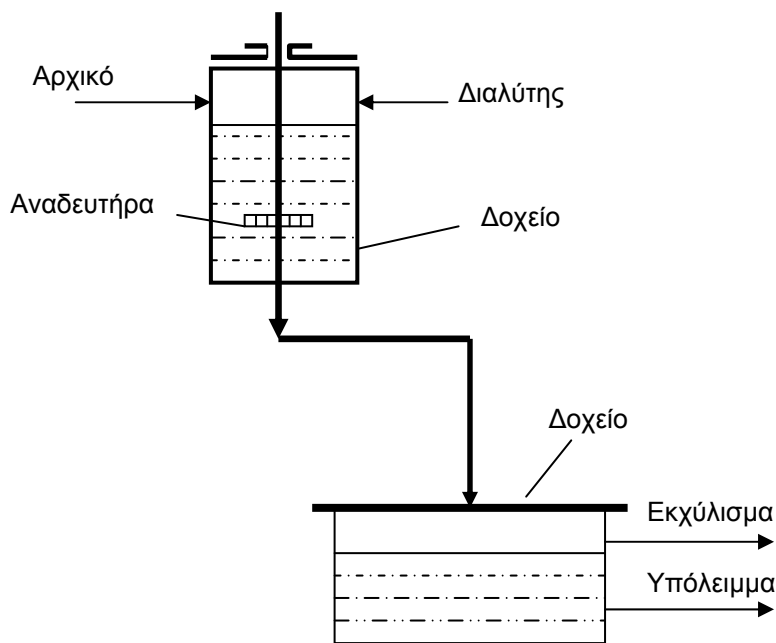
Οι κυριότεροι τύποι εκχυλιστήρων που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία είναι οι παρακάτω:

- 1) Εκχυλιστήρες ανάμιξης-καθίζησης (Mixer-settlers)

- 2) Πύργοι εκχύλισης στατικοί (Column contactors static)
- 3) Πύργοι εκχύλισης με ανάδευση (Column contactors agitated)
- 4) Φυγοκεντρικοί εκχυλιστήρες (Centrifugal devices)

Εκχυλιστήρες ανάμιξης-καθίζησης

Ο απλούστερος τύπος εκχυλιστήρα ενός σταδίου αποτελείται από κατακόρυφο κυλινδρικό δοχείο με αναδευτήρα (Σχήμα 2.9). Ο εκχυλιστήρας αυτός είναι τύπου ανάμιξης-καθίζησης και μπορεί να είναι συνεχούς ή διαλείποντος έργου. Κατά την περιοδική λειτουργία μετά την ανάμιξη των δύο φάσεων, η ανάδευση διακόπτεται και το μίγμα αφήνεται να διαχωριστεί σε εκχύλισμα και υπόλειμμα, τα οποία διαδοχικά απομακρύνονται από το δοχείο. Οι εκχυλιστήρες ανάμιξης-καθίζησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνεχή λειτουργία, αλλά στην περίπτωση αυτή η ανάμιξη καθίζηση πραγματοποιούνται σε διαφορετικά δοχεία.



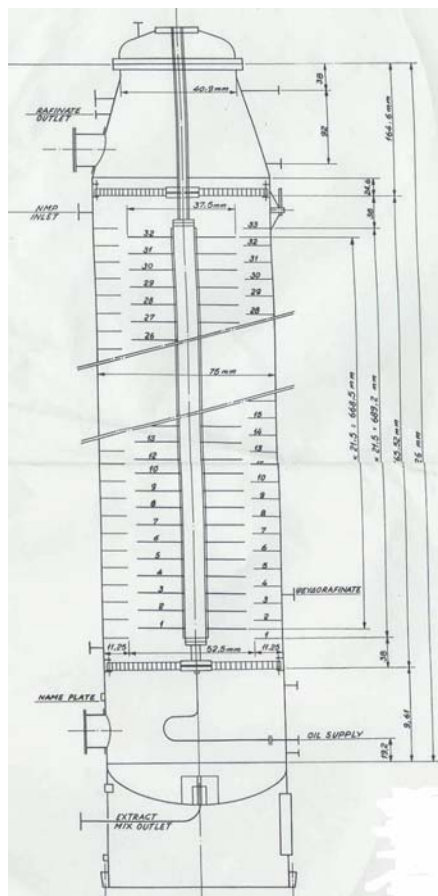
Σχήμα 2.9: Σχηματικό διάγραμμα εκχυλιστήρα ανάδευσης-καθίζησης ενός σταδίου

Πύργοι εκχύλισης

Οι πύργοι εκχύλισης με διάτρητους δίσκους ομοιάζουν στην κατασκευή των με του πύργους απόσταξης. Η βαρύτερη φάση εισάγεται με συνεχή ροή από το άνω μέρος της στήλης, ενώ η ελαφρύτερη εισάγεται από το κάτω μέρος και ανέρχεται διασπαρμένη, εξασφαλίζοντας έτσι την μεταφορά μάζας. Η ύπαρξη διάτρητων δίσκων στην στήλη διευκολύνει την διεργασία δημιουργώντας σταγονίδια και αυξάνοντας την διεπιφάνεια μεταξύ των φάσεων. Οι πύργοι εκχύλισης με διάτρητους δίσκους έχουν μικρή σχετικά απόδοση (6-24%).

Πύργοι εκχύλισης με ανάδευση

Στη απλούστερη κατασκευή οι πύργοι εκχύλισης με ανάδευση αποτελούνται από ένα κατακόρυφο κυλινδρικό δοχείο εντός του οποίου περιστρέφεται ένας άξονας, ο οποίος φέρει στο μήκος τους οριζόντιους δίσκους. Συνήθως ανάμεσα στους δίσκους και στα τοιχώματα του δοχείου υπάρχουν ανακλαστήρες (baffles) για την καλύτερη ανάμιξη. Επίσης, χρησιμοποιούνται ασύμμετροι δίσκοι ή αναδευτήρες τύπου τουρμπίνας για την εξασφάλιση εντονότερης κίνησης των ρευστών. Η απόδοση της εκχύλισης φθάνει το 70%.



Σχήμα 2.10: Σχήμα εκχυλιστήρα με ανάδευση

Ο πιλοτικός εκχυλιστήρας που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων της εργασίας αυτής, όπως και ο βιομηχανικός αντιδραστήρας εκχύλισης λιπαντικών RDC-302 του διυλιστηρίου της MOTOR OIL (HELLAS), ανήκουν στην κατηγορία αυτή (Σχήμα 2.10).

Άλλοι τύποι εκχυλιστήρων είναι οι πύργοι εκχύλισης με πληρωτικό υλικό (γέμισμα) και οι πύργοι εκχύλισης με ψεκασμό. Στους εκχυλιστήρες αυτούς η ανάμιξη και η

καθίζηση λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα. Στους πύργους ψεκασμού το ελαφρύτερο υγρό εισάγεται σε διασπορά μέσα στην βαρύτερη φάση, η οποία είναι συνεχής και κατέρχεται της στήλης. Η διάταξη σχεδιάζεται και αντίθετα με καταιονισμό της βαρύτερης φάσης εντός της ελαφρύτερης. Η μεταφορά μάζας ανάμεσα στις φάσεις είναι συνεχής και η σύσταση των αλλάζει κατά μήκος της ροής. Οι πύργοι καταιονισμού δεν θεωρούνται ιδιαίτερα αποδοτικοί, διότι η μεταφορά μάζας συντελείται κατά κύριο λόγο κοντά στο ακροφύσιο, όπου υπάρχει υψηλή διασπορά. Για την βελτίωση της επιφάνειας επαφής ανάμεσα στις φάσεις συχνά χρησιμοποιείται πληρωτικό υλικό (συνήθως δακτύλιοι). Το «γέμισμα» του πύργου αναγκάζει τις σταγόνες του ρευστού να υποστούν διαδοχικές συμφύσεις και διαχωρισμούς με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης της διάταξης. Η επιλογή του πληρωτικού υλικού γίνεται έτσι ώστε αυτό να είναι διαβρεκτό από την συνεχή φάση της εκχύλισης. Οι πύργοι με πληρωτικό υλικό είναι απλοί στην κατασκευή, εμφανίζουν όμως λειτουργικά προβλήματα από αποθέσεις στερεών πάνω στο «γέμισμα» με αποτέλεσμα να δημιουργείται διαύλωση (channeling) των ρευστών που οδηγεί σε μείωση της απόδοσης τους.

Φυγοκεντρικοί εκχυλιστήρες

Οι φυγοκεντρικοί εκχυλιστήρες χρησιμοποιούνται, όταν η διαφορά των πυκνοτήτων ανάμεσα στις υγρές φάσεις είναι μικρή αλλά και στον διαχωρισμό ευαίσθητων υλικών (τρόφιμα, φαρμακευτικά). Βασικό πλεονέκτημα τους είναι ο μικρός χρόνος που απαιτείται για τον διαχωρισμό. Αποτελούνται από ένα κυλινδρικό δοχείο (οριζόντιο ή κάθετο) εντός του οποίου περιστρέφεται ένας στροφέας (ρότορ). Η ελαφρύτερη φάση εισάγεται με πίεση στην περιφέρεια του στροφείου, ενώ η βαρύτερη στο εσωτερικό του. Η φυγόκεντρος δύναμη εξασφαλίζει έντονη κατ' αντιρροή επαφή των φάσεων. Συνήθως εξασφαλίζουν έως και 10 θεωρητικές βαθμίδες εκχύλισης. Οι κυριότεροι βιομηχανικοί τύποι φυγοκεντρικών εκχυλιστήρων είναι οι Podbielniak, Westfalia και Laval.

2.7 Εκχύλιση πετρελαϊκών κλασμάτων

2.7.1 Γενικά

Η απομάκρυνση ανεπιθύμητων συστατικών από πετρελαϊκά κλάσματα με χρήση διαλυτών είναι μία διαδεδομένη διεργασία στην βιομηχανία των πετρελαίων. Η μέθοδος στηρίζεται στις διαφορές διαλυτότητας που εμφανίζουν ξεχωριστοί υδρογονάνθρακες σε διαλύτες υπό συγκεκριμένες αναλογίες διαλύτη-πετρελαϊκού κλάσματος και θερμοκρασίας.

Οι οργανικοί (αλλά και μερικοί ανόργανοι) διαλύτες διακρίνονται σε δύο κατηγορίες σύμφωνα με την ικανότητα τους να διαλύουν συστατικά πετρελαϊκών κλασμάτων. Στην πρώτη κατηγορία κατατάσσονται διαλύτες, οι οποίοι στις συνήθεις θερμοκρασίες αναμιγνύονται με τους υγρούς υδρογονάνθρακες του πετρελαίου σε οποιαδήποτε αναλογία. Τέτοιοι διαλύτες είναι τα ελαφρά αλκάνια (υγρά ή υγροποιημένα), ο αιθυλαιθέρας, το χλωροφόρμιο, ο τετραχλωράνθρακας κ.α.. Οι διαλύτες αυτοί είτε είναι μη πολικές ενώσεις, είτε ελαφρά πολικές, όπως το χλωροφόρμιο και ο αιθυλαιθέρας. Στην δεύτερη κατηγορία εντάσσονται έντονα πολικές ενώσεις, όπως η φαινόλη, η φουρφουράλη, το νιτροβενζόλιο, οι αλειφατικές κετόνες κ.λ.π.. Η διαλυτότητα των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στις ενώσεις της κατηγορίας αυτής εξαρτάται από την αναλογία διαλύτη-κλάσματος και την θερμοκρασία.

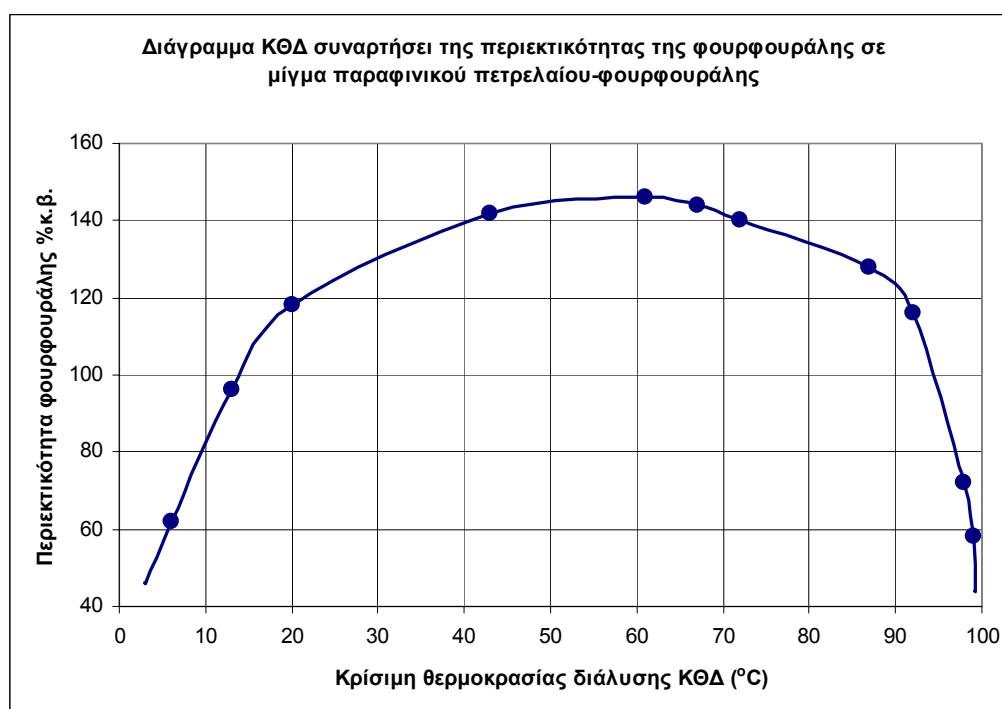
Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μόνο περιορισμένη ποσότητα διαλύτη αναμιγνύεται (διαλύεται) στα πετρελαϊκά κλάσματα. Η αύξηση της ποσότητας του διαλύτη οδηγεί σε δημιουργία δυο φάσεων. Στην μία εξ' αυτών περιέχεται το πετρελαϊκό κλάσμα με μικρή περιεκτικότητα διαλύτη, ενώ στην δεύτερη ο διαλύτης, ο οποίος περιέχει και μέρος των υδρογονανθράκων του αρχικού κλάσματος. Με επιπλέον αύξηση του όγκου του διαλύτη αυξάνεται η ποσότητα των διαλυμένων υδρογονανθράκων σε αυτόν, ενώ σε πολύ υψηλές αραιώσεις επέρχεται πλήρης ανάμιξη με το πετρελαϊκό κλάσμα. Με αύξηση της θερμοκρασίας, υπό δεδομένη αραιώση (λόγο διαλύτη προς το πετρελαϊκό κλάσμα), αυξάνεται η διαλυτότητα των υδρογονανθράκων. Μετά από μια τιμή θερμοκρασίας, η οποία αναφέρεται και ως κρίσιμη θερμοκρασία διάλυσης (ΚΘΔ), οι υδρογονάνθρακες αναμιγνύονται πλήρως με τον διαλύτη, δηλαδή το σύστημα γίνεται μονοφασικό.

Η μοριακή δομή των υδρογονανθράκων επηρεάζει την ΚΘΔ, η οποία εξαρτάται από τον αριθμό των δακτυλίων και το μήκος των αλκυλικών αλυσίδων. Με την αύξηση του αριθμού των δακτυλίων στους υδρογονάνθρακες η ΚΘΔ μειώνεται σημαντικά, ενώ αντίθετα αυξάνεται με την αύξηση του μήκους των αλυσίδων. Η μείωση της θερμοκρασίας είναι γραμμική συνάρτηση του αριθμού των δακτυλίων στους ναφθενικούς και τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Επιπλέον για τους ναφθενικούς υδρογονάνθρακες η μείωση αυτή είναι εντονότερη στους πεντοκυκλικούς και εξακυκλικούς δακτυλίους.

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες εμφανίζουν σημαντικά χαμηλότερη ΚΘΔ συγκρινόμενοι με ναφθενικούς αντίστοιχης μοριακής δομής και για τον ίδιο διαλύτη. Οι ναφθeno-αρωματικοί υδρογονάνθρακες εμφανίζουν χαμηλότερη ΚΘΔ σε σχέση με τους

αντίστοιχους ναφθενικούς, ενώ την υψηλότερη ΚΘΔ εμφανίζουν τα κανονικά αλκάνια. Η ΚΘΔ ενός κλάσματος αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης των αρωματικών, ενώ για διαφορετικά κλάσματα προερχόμενα από το ίδιο πετρέλαιο αυξάνει με την αύξηση των σημείων βρασμού.

Η φύση του διαλύτη επίσης επηρεάζει την ΚΘΔ. Έτσι, για παράδειγμα η ΚΘΔ μειώνεται στην σειρά φουρφουράλη, φαινόλη, νιτροβενζόλιο. Στο Σχήμα 2.11 παρουσιάζονται για την φουρφουράλη οι περιοχές πλήρους και μερικής αναμιξιμότητας (πάνω και κάτω από την καμπύλη αντίστοιχα) σε μίγμα με κλάσμα λιπαντικού από παραφινικό πετρέλαιο. Προφανώς, η γραμμή των ΚΘΔ μπορεί να έχει διαφορετική μορφή ανάλογα με τη σύσταση του πετρελαϊκού κλάσματος και το είδος του διαλύτη [24].



Σχήμα 2.11

Η διάλυση των συστατικών σε κάποιο διαλύτη απαιτεί την ανάπτυξη δυνάμεων έλξης ανάμεσα στα μοριά τους. Οι δυνάμεις αυτές είναι δυνάμεις Van-Der Waals ή δεσμοί υδρογόνου.

Οι δυνάμεις Van der Waals δημιουργούνται στις παρακάτω περιπτώσεις αλληλεπίδρασης των μορίων:

- α) Μεταξύ μορίων με ισχυρή πολικότητα (δίπολα) τα οποία προσανατολίζουν στο χώρο τα γειτονικά τους.

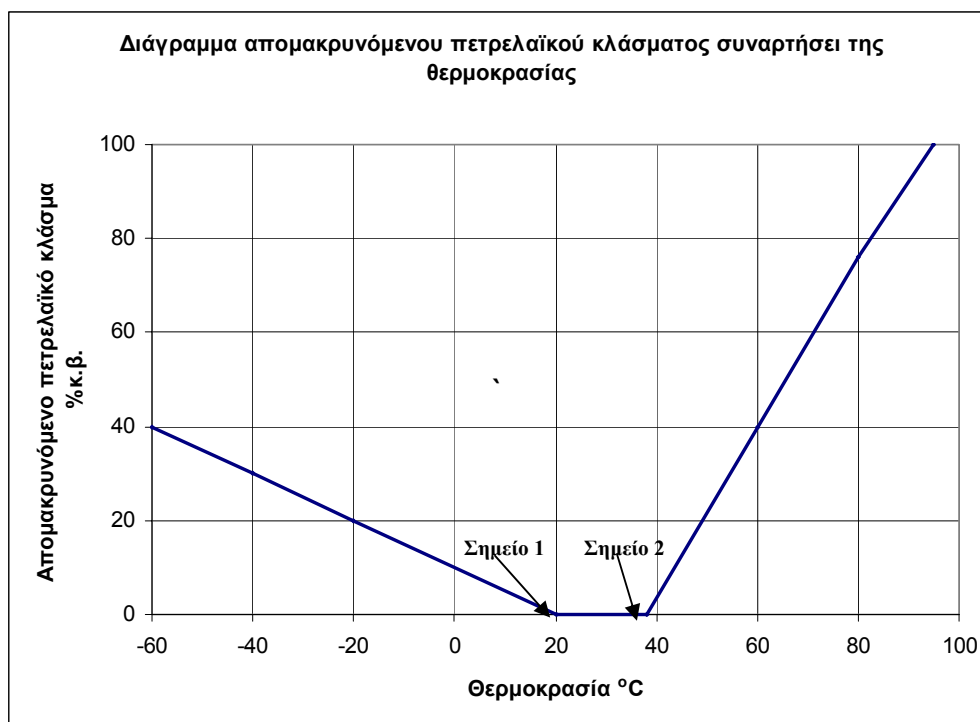
β) Στην εξ επαγωγής αλληλεπίδραση πολικών μορίων πάνω σε πολικά

γ) Λόγω κβαντομηχανικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ ηλεκτρονίων (δυνάμεις London)

Η αλληλεπίδραση αυτή λαμβάνει χώρα σε κάθε περίπτωση μεταξύ κοντινών μορίων ανεξάρτητα από την πολικότητα τους

Ο δεσμός υδρογόνου δημιουργείται όταν τα άτομα του υδρογόνου δημιουργούν δεσμούς με αρνητικά φορτισμένα άτομα (O, N, F) γειτονικών μορίων, τα οποία διαθέτουν ελεύθερο τουλάχιστον ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων. Ο δεσμός υδρογόνου επηρεάζει σημαντικά φυσικές ιδιότητες των ενώσεων, όπως την διαλυτότητα.

Στο σχήμα 2.12 παρουσιάζεται η απομάκρυνση υδρογονανθράκων και ρητινών από διάλυμα πετρελαίου σε προπάνιο σε διαφορετικές θερμοκρασίες και σε αναλογία 2:1 [24].



Σχήμα 2.12

Το αριστερό μέρος της καμπύλης χαρακτηρίζει την απομάκρυνση των συστατικών του πετρελαϊκού κλάσματος από το διάλυμα σαν αποτέλεσμα του κορεσμού του με την μείωση της θερμοκρασίας. Το σημείο 1 αποτελεί την ΚΘΔ του συγκεκριμένου κλάσματος στο προπάνιο και στην συγκεκριμένη αναλογία διαλύματος. Μεταξύ των σημείων 1 και 2 ο διαλύτης και το πετρελαϊκό κλάσμα είναι πλήρως αναμίξιμα, ενώ μετά το σημείο 2 αρχίζει ο διαχωρισμός συστατικών, ο οποίος καταλήγει σε πλήρη απομάκρυνση από το διάλυμα. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι η διαλυτότητα ξεχωριστών συστατικών

του πετρελαίου για συγκεκριμένο διαλύτη και δεδομένη αναλογία ανάμιξης εξαρτάται από την θερμοκρασία, λόγω της αλλαγής των δυνάμεων που αναπτύσσονται ανάμεσα στα μόρια του διαλύτη και τους υδρογονάνθρακες του πετρελαίου.

Δεδομένου ότι πετρελαϊκά κλάσματα περιέχουν κυρίως άπολα μόρια υδρογονανθράκων, η επιλεκτική εκχύλιση των ανεπιθύμητων συστατικών είναι δυνατή με την επαγωγική πόλωση που δημιουργείται υπο την επίδραση των πολικών μορίων του διαλύτη. Η επίδραση αυτή είναι ισχυρότερη στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες και ασθενέστερη στους ναφθενικούς και παραφινικούς. Στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες η εξ επαγωγής πόλωση των μορίων ενισχύεται με την αύξηση του αριθμού των δακτυλίων, ενώ εξασθενεί από την ύπαρξη αλειφατικών αλυσίδων ή ναφθενικών δακτυλίων. Η ΚΘΔ αυξάνει σημαντικά με την αύξηση του μήκους των πλευρικών αλυσίδων και με τον βαθμό διακλάδωσης τους. Σημειώνεται ότι η διαλυτότητα των ενώσεων με μακριές αλειφατικές αλυσίδες εξασφαλίζεται κυρίως από τις δυνάμεις London και δευτερευόντως από την εξ'επαγωγής πόλωση των μορίων τους.

Επομένως, κατά την ανάμιξη των πετρελαϊκών κλασμάτων με πολικό διαλύτη σε μεγαλύτερο βαθμό επηρεάζονται οι πολυκυκλικές αρωματικές δομές και ιδιαίτερα αυτές με κοντές αλειφατικές αλυσίδες ή/και μικρό αριθμό ναφθενικών δακτυλίων. Οι ενώσεις αυτές εμφανίζουν και την μεγαλύτερη διαλυτότητα σε πολικούς διαλύτες. Η εξ επαγωγής πόλωση των ναφθενικών και παραφινικών υδρογονανθράκων είναι εξαιρετικά αδύνατη και η διαλυτότητα τους οφείλεται κυρίως σε δυνάμεις London. Για τον λόγο αυτό η διαλυτότητα των υδρογονανθράκων σε διαλύτες που διαθέτουν την ίδια χαρακτηριστική ομάδα αλλά διαφορετικές σε μήκος αλκυλικές αλυσίδες αυξάνεται με το μήκος των αλυσίδων για ίδιες θερμοκρασιακές συνθήκες. Οι διαλύτες με ιδιαίτερα ισχυρή πολικότητα των μορίων, όπως το νιτροβενζόλιο είναι σε θέση να δημιουργήσουν επαγωγική πόλωση στους υδρογονάνθρακες ανεξαρτήτως δομής με αποτέλεσμα να εμφανίζεται ισχυρή διαλυτική ικανότητα και επομένως χαμηλή επιλεκτικότητα στην εκχύλιση. Συνοψίζοντας, η αποτελεσματικότητα των πολικών διαλυτών στην επιλεκτική εκχύλιση συστατικών πετρελαϊκών κλασμάτων στηρίζεται τόσο στην πολικότητα του μορίου τους, όσο και στην γενική μορφή του μορίου λόγω ύπαρξης των δυνάμεων London [24].

Η διαλυτότητα των συστατικών κλασμάτων ορυκτελαίων σε πολικούς και άπολους διαλύτες επηρεάζεται από την ύπαρξη συστατικών, (νερό, οι οργανικές ενώσεις). Η επίδραση του νερού στην διαλυτότητα των υδρογονανθράκων είναι σημαντική σαν

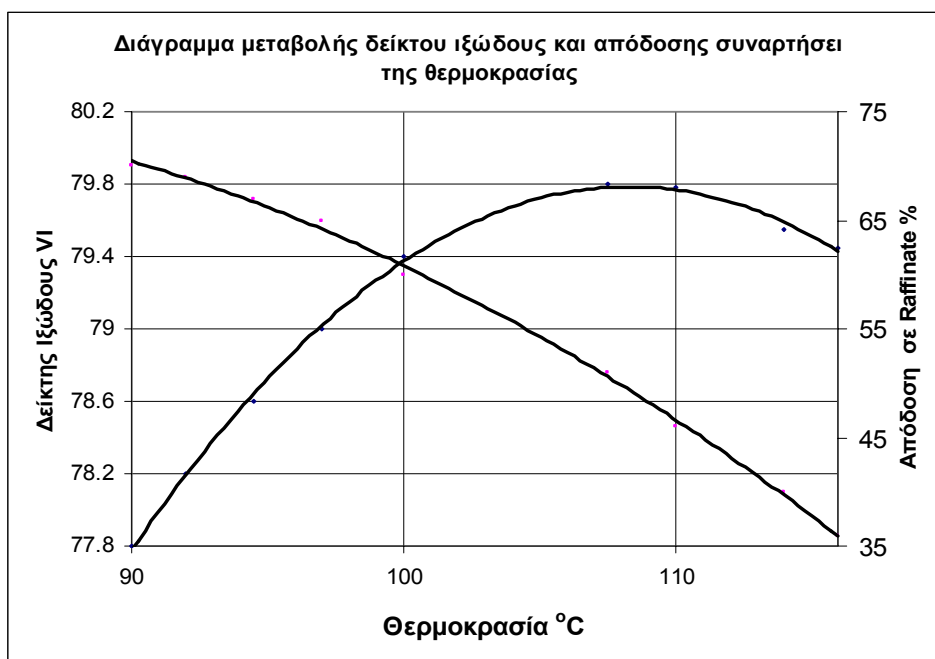
αποτέλεσμα της εμφάνισης των δεσμών υδρογόνου. Η διαλυτική ικανότητα ενώσεων όπως οι αλκοόλες, οι φαινόλες, η φουρφουράλη σε σχέση με τους υδρογονάνθρακες μειώνεται σημαντικά με την προσθήκη νερού με αποτέλεσμα την μείωση του επιλεκτικού διαχωρισμού μη πολικών (επιθυμητών) υδρογοναθράκων από τα κλάσματα των ορυκτελαίων. Προφανώς, η ΚΘΔ αυξάνεται στα μίγματα διαλύτης-νερό-πετρέλαιό κλασμα. Η αύξηση αυτή για μερικούς διαλύτες είναι σημαντική. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό οδηγεί σε ένα μέγιστο πέραν του οποίου δεν επηρεάζεται η ΚΘΔ, καθώς το νερό διαχωρίζεται πλέον ως ξεχωριστή φάση. Αντίθετα προσθήκη συστατικών όπως το βενζόλιο και το τουλουόλιο σε διαλύτες εκχύλισης ορυκτελαίων οδηγεί σε αντίθετα αποτελέσματα, δηλαδή αύξηση της διαλυτότητας, μείωση της ΚΘΔ και μείωση της επιλεκτικής ικανότητας του διαλύτη.

Ο σχεδιασμός της διεργασίας επιλεκτικής απομάκρυνσης ανεπιθύμητων συστατικών από κλάσματα ορυκτελαίων συνίσταται στην επιλογή του κατάλληλου διαλύτη ή μίγματος διαλυτών, το οποίο πρέπει να εμφανίζει διαφορετική διαλυτική ικανότητα ως προς διαφορετικές ομάδες συστατικών. Ανεπιθύμητες ομάδες συστατικών στα ορυκτέλαια είναι οι πολυκυκλικοί αρωματικοί και ναφθενο-αρωματικοί υδρογονάνθρακες με μικρού μήκους πλευρικές αλκυλικές αλυσίδες, οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες, τα ετεροσυστατικά του θείου και του αζώτου και οι ρητίνες. Η θερμοκρασία και ο λόγος ανάμιξης διαλύτη-ορυκτελαίου είναι οι κυριότερες παράμετροι που καθορίζουν την αποτελεσματικότητα της διεργασίας.

Η επιλογή της θερμοκρασίας εκχύλισης καθορίζεται από την ΚΘΔ του συγκεκριμένου μίγματος. Η εκχύλιση είναι δυνατή στην θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία επικρατεί διφασική ισορροπία μεταξύ του υπολλείματος, που περιέχει και μέρος του διαλύτη, και του εκχυλίσματος, που αποτελείται κατά κύριο λόγο από τον διαλύτη με διαλυμένα εντός του τα ανεπιθύμητα συστατικά του ορυκτελαίου. Σημαντικός παράγοντας στον σχεδιασμό της διεργασίας είναι και η επιλογή του είδους των κλασμάτων που θα χρησιμοποιηθούν. Ενδείκνυται η χρήση κλασμάτων με «στενά» όρια βρασμού, που εξασφαλίζουν μικρή διασπορά των τιμών διαλυτότητας των περιεχόμενων συστατικών.

Η επιλογή του είδους της διεργασίας, όπως και του τεχνολογικού σχήματος για την υλοποίηση της, αποτελεί πρόβλημα βελτιστοποίησης της απόδοσης της εκχύλισης και της τιμής του δείκτη ιξώδους του προϊόντος. Ενδεικτικά στο Σχήμα 2.13 παρατίθεται η μεταβολή του δείκτη ιξώδους του προϊόντος εκχύλισης με την φουρφουράλη. Όπως

φαίνεται από το σχήμα η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει την απόδοση σε υπόλλειμα, ενώ ο δείκτης ιξώδους μεταβάλλεται περνώντας από ένα μέγιστο. Το μέγιστο αυτό αποτελεί και την βέλτιστη θερμοκρασία της εκχύλισης. Υψηλότερες θερμοκρασίες εκχύλισης οδηγούν σε χαμηλότερες τιμές του δείκτη ιξώδους, διότι αυξάνουν την διαλυτική ικανότητα της φουρφουράλης και επομένως την εκλεκτικότητα της ως προς τα συστατικά του ορυκτελαίου. Επομένως, η εκχύλιση πετρελαϊκού κλάσματος σχεδιάζεται για δεδομένη σχέση λιπαντικού-διαλύτη στην βέλτιστη αυτή θερμοκρασία ή σε μια τιμή θερμοκρασίας που εξασφαλίζει αποδεκτή απόδοση σε προϊόν με επίσης αποδεκτό δείκτη ιξώδους. Οι θερμοκρασίες αυτές για κάθε σύστημα ορυκτελαίου-διαλύτη προσδιορίζονται μόνο πειραματικά [24].



Σχήμα 2.13

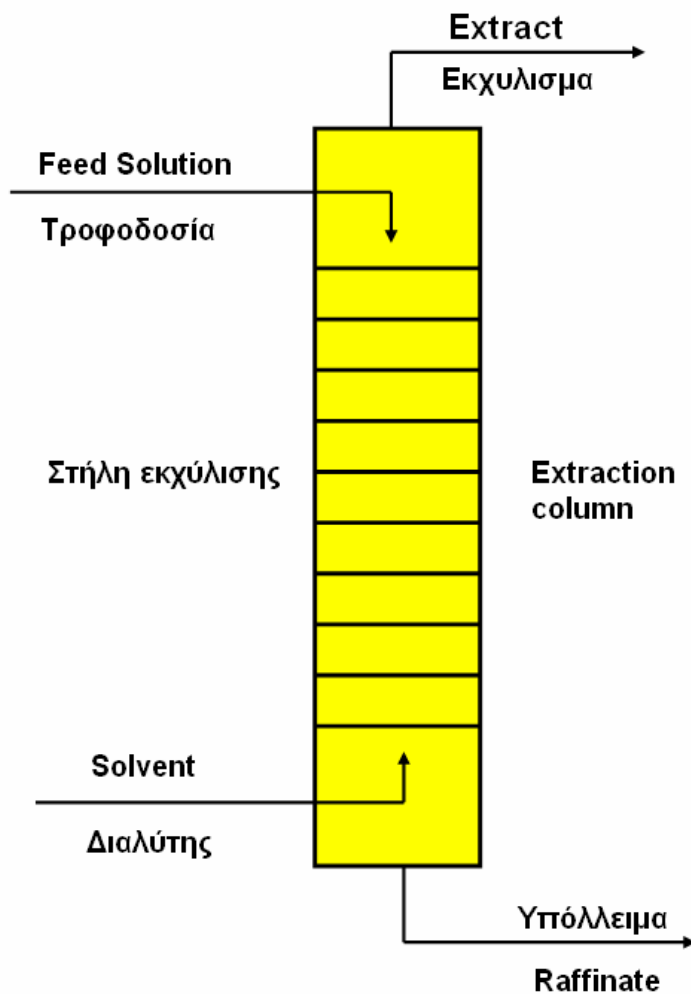
Ο βαθμός απομάκρυνσης των ανεπιθύμητων συστατικών από τα πετρελαϊκά κλάσματα εξαρτάται από την αναλογία κλάσματος-διαλύτη που χρησιμοποιείται. Η αναλογία αυτή με την σειρά της καθορίζεται από τις ιδιότητες του ίδιου του διαλύτη (διαλυτική ικανότητα, επιλεκτικότητα), την χημική σύσταση της τροφοδοσίας, τον επιθυμητό βαθμό εκχύλισης, την θερμοκρασία αλλά και τον τεχνολογικό σχεδιασμό. Γενικά αύξηση της χρησιμοποιούμενης ποσότητας του διαλύτη οδηγεί σε μείωση της απόδοσης σε υπόλλειμα και στην βελτίωση της ποιότητας του.

Η απόδοση της εκχύλισης σε υπόλλειμα δεδομένης ποιότητας εξαρτάται και από την χημική σύσταση της τροφοδοσίας. Γενικά τα αρωματικά πετρέλαια με υψηλή

περιεκτικότητα σε ρητίνες περιέχουν στα κλάσματα που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ορυκτελαίων χαμηλές συγκεντρώσεις συστατικών με μικρές αρωματικές δομές και μακριές πλευρικές αλυσίδες. Τα πετρέλαια αυτά αποδίδουν μικρές ποσότητες υπολλείματος υψηλής ποιότητας.

Η ποιότητα του υπολλείματος και η απόδοση της εκχύλισης εξαρτώνται για ένα συγκεκριμένο σύστημα ορυκτελαίου-διαλύτη και δεδομένη θερμοκρασία από το τεχνολογικό σχήμα παραγωγής. Κατα την εκχύλιση ενός σταδίου η τροφοδοσία αναμιγνύεται με όλη την ποσότητα του διαλύτη και μετά απο την απαιτούμενη ανάδευση για την αποκατάσταση της επαφής μεταξύ τους, το μίγμα αφήνεται να διαχωριστεί. Τα τελικά προϊόντα (raffinate και extract) παράγονται με απόσταξη του διαλύτη και από τις δυο φάσεις. Κατα την περιοδική εκχύλιση πολλαπλών σταδίων η τροφοδοσία έρχεται σε επαφή με ξεχωριστές ποσότητες διαλύτη. Κάθε νέα ποσότητα προστίθεται μετά την απομάκρυνση του εκχυλίσματος. Γενικά με τον τρόπο αυτό παράγεται raffinate καλύτερης ποιότητας σε σχέση με την εκχύλιση ενός σταδίου για την ίδια ποσότητα διαλύτη και θερμοκρασία. Κατα την εκχύλιση κατ' αντιρροή η τροφοδοσία κινείται συνεχώς αντίθετα με τον διαλύτη, εξασφαλίζοντας συνεχή μεταφορά μάζας ανάμεσα στα δυο ρεύματα. Η ποσότητα του διαλύτη που απαιτείται για την παραγωγή υπολλείματος της ίδιας ποιότητας είναι σημαντικά μικρότερη με τον τρόπο αυτό, με ενδιάμεση την κατανάλωση διαλύτη στην περίπτωση εκχύλισης πολλαπλών σταδίων και μέγιστη στην περίπτωση της εκχύλισης ενός σταδίου. Αντίστροφα διαμορφώνεται η απόδοση σε υπολλείμα για τα τρία αυτά τεχνολογικά σχήματα. Δεδομένων των παραπάνω πλεονεκτημάτων αλλά και της απλότητας του εξοπλισμού που απαιτείται για την εκχύλιση κατ' αντιρροή η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται καθολικά στην βιομηχανία (Σχήμα 2.14).

Η τροφοδοσία κατα την κίνηση της κατ' αντιρροή με τον διαλύτη χάνει συνεχώς συστατικά, τα οποία διαλύονται σε αυτόν. Επομένως, η ΚΘΔ του ορυκτελαίου γίνεται συνεχώς υψηλότερη και για την συσχέτιση της διαδικασίας της εκχύλισης απαιτείται συνεχώς και υψηλότερη θερμοκρασία. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η διαμόρφωση ενός θερμοκρασιακού προφίλ ανοδικού κατα την κατεύθυνση ροής της τροφοδοσίας. Το προφίλ αυτό πρέπει να εξασφαλίζει βέλτιστες συνθήκες σε κάθε σημείο-βαθμίδα εκχύλισης. Ο προσδιορισμός του γίνεται μόνο πειραματικά.



Σχήμα 2.14: Σχηματική παράσταση εκχύλισης

2.7.2 Εκχύλιση λιπαντικών ορυκτελαίων με βιομηχανικό και πιλοτικό αντιδραστήρα

Στην διεργασία της εκχύλισης τόσο σε επίπεδο πιλοτικού αντιδραστήρα, όσο και σε βιομηχανικό, υπεισέρχονται και παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία ως προς την απόδοσή της ποιοτικά και ποσοτικά, όπως η πίεση, η θερμοκρασία, η αναλογία διαλύτη-τροφοδοσίας, η περιεκτικότητα σε νερό του διαλύτη, ο χρόνος παραμονής των αντιδρώντων στην εκχυλιστική διάταξη, η σύσταση της τροφοδοσίας κ.α..

Οι παράγοντες που κυρίως διερευνήθηκαν στα πλαίσια των πειραμάτων με τον πιλοτικό αντιδραστήρα και με δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου, ήταν η θερμοκρασία εκχύλισης, η αναλογία διαλύτη ορυκτελαίου και η περιεκτικότητα σε νερό του διαλύτη. Αυτό έγινε σε διάφορα κλάσματα, όπως το BG-5 και ιδιαίτερα το BG-10 που αποτέλεσε το

κύριο αντικείμενο αυτής της μελέτης. Η μελέτη αυτή δεν επεκτάθηκε σε άλλους παράγοντες και περισσότερα κλάσματα για λόγους οικονομίας χρόνου.

Ειδικά, στην περίπτωση των δοκιμών εκχύλισης ενός σταδίου (στατικών πειραμάτων), για διάφορες αναλογίες διαλύτη-ορυκτελαίου προσδιορίστηκε η διαλυτότητα των συστατικών του ορυκτελαίου στο διαλύτη της NMP σε διάφορες θερμοκρασίες. Έτσι, κατα τα πειράματα του πιλοτικού αντιδραστήρα ήταν γνωστές οι ΚΘΔ και αποφεύχθηκαν πειράματα σε περιοχές, όπου δεν γίνεται διαχωρισμός των φάσεων και ο διαλύτης είναι πλήρως αναμίξιμος με το ορυκτέλαιο.

Η περίπτωση της διεργασίας της εκχύλισης των λιπαντικών ορυκτελαίων υπάγεται στην εκχύλιση των μερικώς αναμίξιμων ρευστών. Το υπόλειμμα της εκχύλισης αποτελεί το χρήσιμο προϊόν της διεργασίας, ενώ το εκχύλισμα είναι αυτό το οποίου η απομάκρυνση είναι επιθυμητή. Ο διαλύτης της εκχύλισης (NMP) είναι αναμίξιμος κατα κύριο λόγο με το αρωματικό κλάσμα των λιπαντικών ορυκτελαίων και ελάχιστα με το παραφινικό. Έτσι, σε μία διεργασία εκχύλισης λιπαντικών ορυκτελαίων στο υπόλειμμα της εκχύλισης συγκεντρώνονται τα παραφινικά συστατικά του ορυκτελαίου.

Η χρήση της NMP (N-Methyl-Pyrrolidone, N-Μέθυλοπυρολλιδόνη) ως διαλύτη της εκχύλισης στηρίζεται στο γεγονός ότι αποτελεί ένα πολύ ισχυρό διαλύτη με υψηλή διαλυτότητα και μεγάλη εκλεκτικότητα προς τους ακόρεστους και αρωματικούς υδρογονάνθρακες, μεγαλύτερη από την φουρφουράλη και την φαινόλη. Η μεγαλύτερη εκλεκτικότητα που παρουσιάζει την καθιστούν καλύτερη για τον διαχωρισμό, οικονομικότερη και λιγότερο ενεργοβόρα. Τόσο στον βιομηχανικό εκχυλιστήρα, όσο και στον πιλοτικό, υπάρχει η δυνατότητα της ανάδευσης, η οποία όμως δεν χρησιμοποιήθηκε, καθώς η αποδόσεις που επιτυγχάνονται με την χρήση της NMP είναι ιδιαίτερα υψηλές και καθίσταται αντιοικονομική η χρήση ανάδευσης. Παράλληλα η χαμηλή πτητικότητα της, το υψηλό σημείο βρασμού και σημείο ανάφλεξης την καθιστούν ασφαλή στην χρήση της. Επίσης, έχει πολύ καλή διαλυτότητα στο νερό, γεγονός που αυξάνει την απόδοση της μονάδας σε προϊόν με την προσθήκη νερού σε αυτή, με σχετικά μικρή μείωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του παραγόμενου ορυκτελαίου [7,13,25].

Στον πίνακα 2.1 δίνονται τα τεχνικά χαρακτηριστικά της NMP:

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1	
Τιμές ιδιοτήτων NNP (N-1Methyl-2Pyrrolidone)	
Αναλυτικός τύπος	
Εμπειρικός τύπος	C ₅ H ₉ NO
Μοριακό Βάρος	99,1
Καθαρότητα	99.5% κ.ο
Φυσική κατάσταση	Υγρή
Χρώμα(ΑΡΗΑ)	50
Υγρασία	0.2% κ.ο. max
Σημείο ψύξεως	-24.4°C (-11.9°F)
Σημείο βρασμού	202°C (395°F) 760mm
	150°C (302°F) 162mm
	100°C (212°F) 24mm
Κινηματικό Ιξώδες (25°C)	1.61 cSt
Δείκτης διάθλασης (n _D 25°C)	1.469
Ειδικό βάρος (d ₂₅ ^o C)	1.027
(d ₇₅ ^o C)	0.987
(d ₁₀₀ ^o C)	0.969
Επιφανειακή τάση (25°C)	40.7 dynes/cm
Σημείο ανάφλεξης (ανοιχτού δοχείου)	95°C (204°F)
Όρια έκρηξης	0.058 gr/lt χαμηλότερο όριο
	2.18% κ.ο. αέρα στους 360°F(182°C)
	0.323 gr/lt υψηλότερο όριο
	12.24% κ.ο. αέρα στους 370°F(188°C)
Τάση διπόλου	4.09+0.04 Debye
Διηλεκτρική σταθερά (25°C)	32.2 p/Debye
Θερμότητα καύσης	719 Kcal/mol
Ειδική θερμότητα	0.40 Kcal/kg στους 20oC
Θερμότητα εξάτμισης	127.3 Kcal/kg 212 (BTU/lb)
Σημείο αυτανάφλεξης	346°C (655°F)
Αναμιξιμότητα με άλλους διαλύτες	Πλήρης αναμιξιμότητα με το νερό και τους περισσότερους οργανικούς διαλύτες όπως αλκοόλες, αιθέρες, κετόνες,αρωματικοί και χλωριούχοι υδρογονάνθρακες, φυτικά έλαια
Παράμετρος διαλυτότητας	11

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Γενικά

Όπως προαναφέρθηκε, σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης των παραμέτρων της εκχύλισης πετρελαϊκών κλασμάτων στην απόδοση και την ποιότητα του εξευγενισμένου λιπαντικού, καθώς και η επιλογή των βέλτιστων τιμών τους. Συγκεκριμένα, διερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης, της αναλογίας της τροφοδοσίας ορυκτελαίου-διαλύτη, και της περιεκτικότητας του διαλύτη σε νερό. Η βελτιστοποίηση είχε στόχο την μεγιστοποίηση της απόδοσης σε προϊόν (εξευγενισμένο ορυκτέλαιο), με αποδεκτά ποιοτικά χαρακτηριστικά, όπως ο δείκτης ιξώδους, το κινηματικό ιξώδες, η περιεκτικότητα σε αρωματικά συστατικά κ.α.

Η διερεύνηση της διεργασίας έγινε με τόσο την εκτέλεση δοκιμών εκχύλισης ενός σταδίου, όσο και με την διεξαγωγή πειραματικών δοκιμών σε πιλοτικό εκχυλιστήρα. Η επιλογή των πειραματικών συνθηκών στον πιλοτικό εκχυλιστήρα στηρίχθηκε στα δεδομένα λειτουργίας του αντίστοιχου εκχυλιστήρα του διυλιστηρίου της ΜΟΗ, σε βιβλιογραφική επισκόπηση, αλλά και στα αποτελέσματα των δοκιμών εκχύλισης ενός σταδίου, οι οποίες αναφέρονται παρακάτω ως στατικά πειράματα. Η επιλογή των παραμέτρων λειτουργίας της πιλοτικής μονάδας έγινε με την βοήθεια πειραματικού σχεδιασμού (Experimental Design) και συγκεκριμένα με την τεχνική του πλήρους παραγοντικού πειράματος.

Επισημαίνεται ότι, ως απόδοση της εκχύλισης σε μια μονάδα εκχύλισης λιπαντικών ορυκτελαίων, εννοείται η απόδοση στο χρήσιμο προϊόν, το υπολείμμα (raffinate), και ορίζεται ως ο λόγος της παραγόμενης ποσότητας του προς την ποσότητα του αποστάγματος-τροφοδοσίας, σε αντίθεση με τις συνήθεις διεργασίες εκχύλισης, όπου ως απόδοση εννοείται ο λόγος του εκχυλίσματος (Extract) προς την τροφοδοσία.

Σε αντίστοιχα βιομηχανικά σχήματα εκχύλισης αρωματικών συστατικών από πετρελαϊκά κλάσματα, παλαιότερα, χρησιμοποιήθηκαν διαλύτες, όπως η φουρφουράλη και η φαινόλη. Η επιλογή και η χρήση της NMP σήμερα οφείλεται στην χαμηλή της τοξικότητα και στην μεγάλη εκλεκτικότητα που παρουσιάζει, η οποία αυξάνεται με την προσθήκη νερού, με αποτέλεσμα να απαιτούνται μικρότερες ποσότητες διαλύτη για την διεργασία και να μειώνεται το λειτουργικό κόστος [13,26].

Επιπλέον στα πλαίσια της παρούσας εργασίας για την υποστήριξη των πειραματικών δοκιμών αναπτύχθηκε μια νέα αναλυτική μεθοδολογία που είχε ως στόχο τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας της NMP στα προϊόντα της εκχύλισης με την χρήση υπέρυθρης φασματοφωτομετρίας FTIR. Αναπτύχθηκε για να ελέγχεται η αποτελεσματικότητα της απογύμνωσης των προϊόντων της εκχύλισης από την NMP. Αναλυτικά η μεθοδολογία αυτή παρατίθεται στο Παράρτημα της εργασίας.

Για τον ποιοτικό έλεγχο των αποτελεσμάτων της εκχύλισης τόσο στα προϊόντα, όσο και στην αρχική τροφοδοσία, προσδιορίστηκαν εργαστηριακά βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως το κινηματικό ιξώδες, ο δείκτης ιξώδους, το ειδικό βάρος και ο δείκτης διάθλασης. Η σύσταση της τροφοδοσίας και των προϊόντων της εκχύλισης προσδιορίστηκε με αναλύσεις HPLC.

3.2 Επισκόπηση δεδομένων παραγωγής της βιομηχανικής μονάδας εκχύλισης λιπαντικών της ΜΟΗ

Τα δεδομένα παραγωγής και οι παράμετροι λειτουργίας της βιομηχανικής διεργασίας στο διωλιστήριο της ΜΟΗ αποτέλεσαν σημαντικά στοιχεία για τον σχεδιασμό της διεργασίας εκχύλισης σε πιλοτικό επίπεδο. Σε προηγούμενο κεφάλαιο έγινε περιγραφή της βιομηχανικής μονάδας εκχύλισης λιπαντικών ορυκτελαίων και των παραμέτρων που επηρεάζουν την λειτουργία και την απόδοση της. Εδώ θα παρουσιαστούν λεπτομερώς οι συνθήκες και τα χαρακτηριστικά λειτουργίας της βιομηχανικής μονάδας, τα οποία καθορίζουν την απόδοση της σε εξευγενισμένο προϊόν καθώς και την ποιότητά του.

Η μονάδα εκχύλισης λιπαντικών της ΜΟΗ έχει την δυνατότητα να επεξεργαστεί τροφοδοσίες με μεγάλο εύρος ποιοτικών χαρακτηριστικών. Στους πίνακες 3.1 και 3.2 δίνονται χαρακτηριστικές τιμές φυσικοχημικών ιδιοτήτων και σύστασης των επεξεργαζόμενων κλάσματος [12,13].

Ανάλογα με το επεξεργαζόμενο κλάσμα χρησιμοποιείται η κατάλληλη αναλογία NMP-ορυκτελαίου. Τα βαρύτερα κλάσματα, τα οποία περιέχουν μεγαλύτερα ποσοστά αρωματικών συστατικών, απαιτούν και μεγαλύτερες ποσότητες διαλύτη για την απομακρυνσή τους. Στον πίνακα 3.3 δίνονται οι αναλογίες διαλύτη NMP-ορυκτελαίου, που χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση κάθε κλάσματος [7].

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1			
ΠΙΝΑΚΑΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ			
Κλάσμα	Κινηματικό ιξώδες στους 100°C $V_{100}^{\circ C}(\text{cst})$	Ειδικό βάρος Sp. Gr.	Δείκτης διάθλασης στους 70°C $RI_{70}^{\circ C}$
BG-5	2.91-4.00	0.8972-0.9030	1.4775-1.4849
BG-10	5.00-6.00	0.9101-0.9181	1.4891-1.4944
BG-30	12.98-17.00	0.9317-0.9405	1.5020-1.5075
BG-40	20.00-25.00	0.9427-0.9503	1.5096-1.5137

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2					
ΠΙΝΑΚΑΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ					
Κλάσμα	Κορεσμένα Sat-(%)	Αρωματικά Arom-(%)	Μονο-αρωματικά Mono-(%)	Δι-αρωματικά Di-(%)	Πολυ-αρωματικά Poly-(%)
BG-5	51.1-55.2	44.8-48.9	17.1-22.1	12.4-17.4	9.5-16.1
BG-10	49.8-59.0	41.0-50.2	13.4-22.4	9.8-18.9	9.2-17.9
BG-30	33.2-47.6	52.4-66.8	17.3-31.5	13.7-25.5	9.0-19.7
BG-40	33.9-46.0	54.1-66.1	20.6-31.9	12.7-26.8	9.3-21.4

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.3	
ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΝΑΛΟΓΙΩΝ NMP-ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ	
Κλάσμα	Αναλογία NMP-ορυκτελαίου (%NMP)
BG-5	120-130
BG-10	130-150
BG-30	150-160
BG-40	160-180

Η αύξηση της αναλογίας του διαλύτη στην εκχύλιση έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης σε προϊόν υπολείμματος. Ταυτόχρονα όμως, η αύξηση αυτή οδηγεί σε καλύτερα ποιοτικά χαρακτηριστικά του παραγόμενου προϊόντος υπολείμματος, όπως υψηλότερος δείκτης ιξώδους, μικρότερο ειδικό βάρος και δείκτης διάθλασης, υψηλότερο ποσοστό κορεσμένων και μικρότερο ποσοστό αρωματικών συστατικών.

Αντίστοιχα αποτελέσματα επιτυγχάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας εκχύλισης, καθώς μειώνεται η εκλεκτικότητα του διαλύτη και αυξάνεται η διαλυτότητα των συστατικών της τροφοδοσίας σε αυτόν. Ωστόσο, για την επεξεργασία βαρύτερων κλασμάτων καθίσταται αναγκαία η αύξηση της θερμοκρασίας προκειμένου να επιτευχθούν τα επιθυμητά ποιοτικά χαρακτηριστικά. Επίσης, η θερμοκρασιακή διαφορά ανάμεσα στην κορυφή και τον πυθμένα είναι επιβεβλημένη, καθώς έτσι εξασφαλίζεται η εσωτερική αναρροή στον εκχυλιστήρα και επιτυγχάνονται υψηλότερα επίπεδα απόδοσης και

καλύτερη απομάκρυνση των αρωματικών συστατικών. Στον πίνακα 3.4 δίνονται οι περιοχές τιμών της θερμοκρασίας στην κορυφή και τον πυθμένα του εκχυλιστήρα, καθώς και η μέση διαφορά θερμοκρασίας κορυφής πυθμένος και η θερμοκρασιακή βαθμίδα για κάθε επεξεργαζόμενο κλάσμα. Ως θερμοκρασιακή βαθμίδα ορίζεται η μεταβολή της θερμοκρασίας ανα μονάδα μήκους της εκχυλιστικής στήλης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.4				
ΠΙΝΑΚΑΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ				
Κλάσμα	Θερμοκρασία κορυφής	Θερμοκρασία πυθμένος	Μέση διαφορά θερμοκρασίας κορυφής-πυθμένος	Μέση θερμοκρασιακή βαθμίδα κορυφής-πυθμένος
	$T_{top}(^{\circ}\text{C})$	$T_{bot}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta T_{av}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta T_{av}(^{\circ}\text{C/m})$
BG-5	74-60	67-52	7.9	0.78
BG-10	75-68	66-60	9.0	0.88
BG-30	92-74	84-65	8.0	0.78
BG-40	98-87	90-82	5.9	0.58

Η προσθήκη νερού στο διαλύτη στην βιομηχανική διεργασία γίνεται σε περιορισμένη κλίμακα (περίπου 1% κ.ο.) και έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης σε υπόλειμμα, καθώς ελαττώνει την εκλεκτικότητα του σε μη πολικούς υδρογονάνθρακες.

Ο έλεγχος της διεργασίας σε σταθερή κατάσταση γίνεται με την διατήρηση της στάθμης της διεπιφάνειας στον πύργο εκχύλισης ανάμεσα στις φάσεις του υπολλείματος και του εκχυλίσματος. Το υπόλλειμα της εκχύλισης λόγω μικρότερου ειδικού βάρους «επιπλέει» πάνω από το εκχύλισμα. Έτσι, με κατάλληλη ρύθμιση των ροών εξόδου των ρευμάτων των προϊόντων του εκχυλιστήρα διατηρείται σταθερή η θέση της διεπιφάνειας. Συνήθως, η στάθμη αυτή βρίσκεται σε απόσταση από την κορυφή ίση με το 10% του συνολικού ύψους του πύργου. Ελέγχεται, με ελεγκτές στάθμης (interface controllers), οι οποίοι σε συνεργασία με αυτόματες βάνες ρυθμίζουν τις ροές στις εξόδους.

Οι ροές εισόδου και εξόδου καθορίζουν τον χρόνο παραμονής των συστατικών της εκχύλισης στην στήλη και κατ'επέκταση τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά των προϊόντων. Μεγάλος χρόνος παραμονής συνεπάγεται καλύτερο και πιο επιλεκτικό διαχωρισμό αλλά μικρότερη απόδοση σε υπόλλειμα, ενώ μικρός χρόνος παραμονής οδηγεί σε μικρότερη επιλεκτικότητα αλλά μεγαλύτερη απόδοση. Ο χρόνος παραμονής $LHSV^{-1}$ (Liquid Hourly Space Velocity) του ορυκτελαίου στην βιομηχανική διάταξη είναι περίπου 56min.

Ανάλογα, με τις συνθήκες επεξεργασίας κάθε κλάσματος και την σύσταση διαμορφώνονται και οι ιδιότητες του παραγόμενου υπολλείματος και η απόδοση της μονάδας στο προϊόν αυτό. Στον Πίνακα 3.5 παρουσιάζονται τυπικές τιμές ιδιοτήτων του εξευγενισμένου λιπαντικού και η απόδοση της μονάδος για τα διάφορα κλάσματα [13].

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.5			
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΟΥ ΥΠΟΛΛΕΙΜΑΤΟΣ			
Κλάσμα	Ειδικό βάρος sp.gr.	Δείκτης διάθλασης στους 70oC RI ₇₀ ^o _C	Απόδοση σε υπολείμμα yield (%)
BG-5	0.8471-0.8642	1.4502-1.4595	53-72
BG-10	0.8594-0.8714	1.4550-1.4625	54-62
BG-30	0.8695-0.8938	1.4626-1.4744	36-62
BG-40	0.8854-0.8999	1.4691-1.4736	37-46

3.3. Επισκόπηση δεδομένων παραγωγής άλλων βιομηχανικών μονάδων εκχύλισης

Παλαιότερα, η εκχύλιση στο διυλιστήριο της ΜΟΗ όπως και σε άλλες βιομηχανικές μονάδες γινόταν με φουρφουράλη (Furfural), η οποία έχει μεγάλη επιλεκτικότητα ως προς τα αρωματικά συστατικά, που μειώνεται ελάχιστα με την θερμοκρασία. Αυτό καθιστά τον διαλύτη κατάλληλο για την επεξεργασία παραφινικών ορυκτελαίων με υψηλά σημεία βρασμού, που απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες εκχύλισης. Επίσης, ενδείκνυται για την απομάκρυνση συστατικών που επηρεάζουν το χρώμα των λιπαντικών ορυκτελαίων, όπως ρητίνες και ενώσεις θείου. Τα τεχνολογικά σχήματα εκχύλισης με φουρφουράλη είναι παρόμοια με τα αντίστοιχα της ΝΜΡ. Ωστόσο, η μικρότερη εκλεκτικότητα που παρουσιάζει η φουρφουράλη σε σχέση με την ΝΜΡ, απαιτεί μεγαλύτερες θερμοκρασίες εκχύλισης και πολύ υψηλότερες αναλογίες διαλύτη-ορυκτελαίου. Στον Πίνακα 3.6 δίνονται οι παράμετροι λειτουργίας των μονάδων που χρησιμοποιούν ως διαλύτη εκχύλισης φουρφουράλη, καθώς και οι τιμές ιδιοτήτων της τροφοδοσίας και των προϊόντων τους [26].

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.6								
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΦΟΥΡΦΟΥΡΑΛΗ								
Ιδιότητες	Αποκηρωμένο απόσταγμα Κόλπου Μεξικού		Απόσταγμα (East Texas)			Απασφαλισμένο υπόλειμμα (Brightstock) (East Texas)		
Αναλογία διαλύτη φουρφουράλης- ορυκτελαίου (%)	174		124			507		
Θερμοκρασία κορυφής (°C)	74		80			143		
πυθμένος (°C)	38		60			112		
Απόδοση σε υπόλειμμα (%)	80.2		85			60.9		
	Τροφοδοσία	Υπόλειμμα	Τροφοδοσία	Υπόλειμμα	Αποκηρωμένο	Τροφοδοσία	Υπόλειμμα	Αποκηρωμένο
Ειδικό βάρος	0.929	0.906	0.886	0.863	0.887	0.915	0.878	0.892
Κινηματικό ιξώδες								
στους 40 °C (mm ² /s)	93	77			30			432
στους 100 °C (mm ² /s)	8.2	8.1			5.1			28.9
Δείκτης Ιξώδους	26	61			96			94
Σημείο ροής (°C)	-32	-32			-7			-18
Εξανθράκωμα (%) κ.β.	0.17	0.07	0.07	0.01	-	1.4	0.2	-

Η φαινόλη είναι ένας ακόμη διαλύτης που έχει χρησιμοποιηθεί στην εκχύλιση των λιπαντικών. Τα συστήματα εκχύλισης λιπαντικών ορυκτελαίων με φαινόλη είναι επίσης όμοια με αυτά της NMP, καθώς διαθέτουν πύργο απορρόφησης πριν από τον εκχυλιστήρα για την ανάμιξη της τροφοδοσίας με μικρές ποσότητες διαλύτη. Επίσης, η προσθήκη νερού στην φαινόλη αυξάνει την εκλεκτικότητα της και συνεπώς την απόδοση της διεργασίας. Οι θερμοκρασίες στις οποίες λαμβάνει χώρα η εκχύλιση με την χρήση της φαινόλης είναι υψηλότερες σε σχέση με αυτές της NMP και οι αναλογίες διαλύτη-ορυκτελαίου πολύ μεγαλύτερες. Στο πίνακα 3.7 δίνονται παράμετροι λειτουργίας μονάδων εκχύλισης λιπαντικών με χρήση φαινόλης και τιμές φυσικοχημικών ιδιοτήτων της τροφοδοσίας και του υπολείμματος της εκχύλισης [26].

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.7				
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΦΑΙΝΟΛΗ				
Ιδιότητες	Απόσταγμα (West Edmont)		Απασφατωμένο Υπόλειμμα (East Texas)	
Αναλογία διαλύτη φουρφουράλης-ορυκτελαίου (%)	210		300	
Θερμοκρασία εκχύλισης (°C)	94		118	
Απόδοση σε εκχύλισμα (%)	88		65	
	Τροφοδοσία	Υπόλειμμα	Τροφοδοσία	Υπόλειμμα
Ειδικό βάρος	0.886	0.875	0.916	0.882
Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C (mm ² /s)	171.5	133.9	778	252
στους 100 °C (mm ² /s)	14.6	13.3	32.7	20.3
Δείκτης ιξώδους	81	93	59	94
Χρώμα	3	<2	5	4.5
Εξανθράκωμα (%) κ.β.	0.2	0.04	1.6	0.26

Από τους πίνακες 3.6 και 3.7 γίνεται φανερό ότι η NMP πλεονεκτεί έναντι των άλλων διαλυτών, λόγω των ηπιότερων συνθηκών που απαιτεί (χαμηλότερες θερμοκρασίες εκχύλισης και πολύ μικρότερες τιμές αναλογίας διαλύτη-ορυκτελαίου). Ωστόσο, οι αποδόσεις σε προϊόν υπολείμματος που επιτυγχάνονται κατά την εκχύλιση με NMP είναι συνήθως μικρότερες, σε σχέση με αυτές που επιτυγχάνονται με τους άλλους διαλύτες, οι οποίες όμως βελτιώνονται με προσθήκη νερού. Στον πίνακα 3.8 δίνονται χαρακτηριστικές παράμετροι λειτουργίας μονάδων εκχύλισης λιπαντικών με NMP και τιμές φυσικοχημικών ιδιοτήτων της τροφοδοσίας και του υπολείμματος της εκχύλισης [26].

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.8				
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ ΜΕ NMP				
Ιδιότητες	350-Neutral distillate		Ναφθενικό απόσταγμα	
Αναλογία διαλύτη φουρφουράλης-ορυκτελαίου (%)	120		200	
Θερμοκρασία κορυφής (°C)	63		63	
πυθμένος (°C)	53		52	
Απόδοση σε εκχύλισμα (%)	82.3		56.7	
	Τροφοδοσία	Υπόλειμμα	Τροφοδοσία	Υπόλειμμα
Ειδικό βάρος	0.884	0.865	0.924	0.892
Δείκτης διάθλασης	1.4769	1.4603	1.4921	1.4714
Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C (mm ² /s)	68.9	52.5	156	89.5
στοις 100 °C (mm ² /s)	8.8	7.9	10.6	8.7
Δείκτης Ιξώδους	99	118	9	57
Σημείο ροής (°C)	35	43	-18	-12
Περιεκτικότητα σε Θείο S (%) κ.β.	0.7	0.24	0.23	0.08
ASTM colour	8.0+	2	8.0+	<4.5

Απο την μελέτη δεδομένων παραγωγής του διωλιστηρίου της MOH και τη βιβλιογραφική επισκόπηση προέκυψαν ορισμένες περιοχές συνθηκών της διεργασίας της εκχύλισης με ιδιαίτερο ενδιαφέρον για διερεύνηση. Διαπιστώθηκε ότι, όσο υψηλότερες είναι οι τιμές της θερμοκρασίας εκχύλισης, τόσο καλύτερα είναι τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του παραγόμενου υπολείμματος, και μικρότερη η απόδοση σε αυτό. Επίσης, με την αύξηση της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας βελτιώνονται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του ορυκτελαίου. Η προσθήκη νερού στο διαλύτη αυξάνει την επιλεκτική ικανότητα της NMP με συνέπεια και την αύξηση της απόδοσης σε υπόλειμμα. Με βάση τα παραπάνω κρίθηκε σκόπιμη η μελέτη της διεργασίας της εκχύλισης σε θερμοκρασίες άνω των 75°C, για τιμές αναλογίας διαλύτου NMP-τροφοδοσίας από 0 έως 3.5 και περιεκτικότητα της NMP σε νερό 0-5 % κ.ο.. Επιπλέον επιλέχθηκε για την μελέτη το κλάσμα BG-10 ως το πλέον αντιπροσωπευτικό (ενδιάμεσο) από τα κλάσματα που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή βασικών ορυκτελαίων στο διωλιστήριο της MOH.

3.4. Δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου

3.4.1 Γενικά

Όπως προαναφέρθηκε, πριν την μελέτη της διεργασίας εκχύλισης στην πιλοτική διάταξη, πραγματοποιήθηκε μια σειρά δοκιμών εκχύλισης ενός σταδίου, προκειμένου να καθοριστούν τα όρια αναμιξιμότητας των συστατικών της εκχύλισης και να σχηματισθεί έτσι ο φάκελος φάσεων. Συγκεκριμένα, διερευνήθηκε η θερμοκρασιακή περιοχή 75°C έως 85°C, για εύρος αναλογίων διαλύτη NMP-ορυκτελαίου από 0.1 έως 3.5 και περιεκτικότητα διαλύτη σε νερό από 0 έως και 5% κ.β. και προσδιορίστηκαν οι κρίσιμες θερμοκρασίες διάλυσης ΚΘΔ. Με βάση τα αποτελέσματα από τα πειράματα αυτά, αποκλείστηκαν στην συνέχεια από τις δοκιμές των πιλοτικών πειραμάτων οι περιοχές θερμοκρασίας και ανάμιξης, όπου εμφανίζεται χαμηλή διαλυτότητα ή πλήρης αναμιξιμότητα.

3.4.2 Πειραματική μεθοδολογία δοκιμών εκχύλισης ενός σταδίου

Για την εκτέλεση των δοκιμών εκχύλισης ενός σταδίου αρχικά λαμβάνονταν σε διαφανές φιαλίδιο των 40ml καθορισμένες ποσότητες (~ 30 ml) ορυκτελαίου και NMP, σε αναλογίες που κυμαίνονταν από 0.1 έως 3.5. Μετά από αναδευση 5min το μίγμα θερμαίνονταν σε υδατόλουτρο, μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία εκχύλισης. Με την παρέλευση χρόνου περίπου 15 min και την αποκατάσταση ισορροπίας ανάμεσα στις φάσεις, το φιαλίδιο με το μίγμα εξάγονταν από το λουτρό και γινόταν μέτρηση του όγκου της φάσης του υπολείμματος-NMP (Raffinate-NMP). Στην συνέχεια συλλέγονταν δείγμα από την φάση του μίγματος Raffinate-NMP, στο οποίο μετρούνταν ο δείκτης διάθλασης για να προσδιοριστεί ο βαθμός παραφινικότητας του.

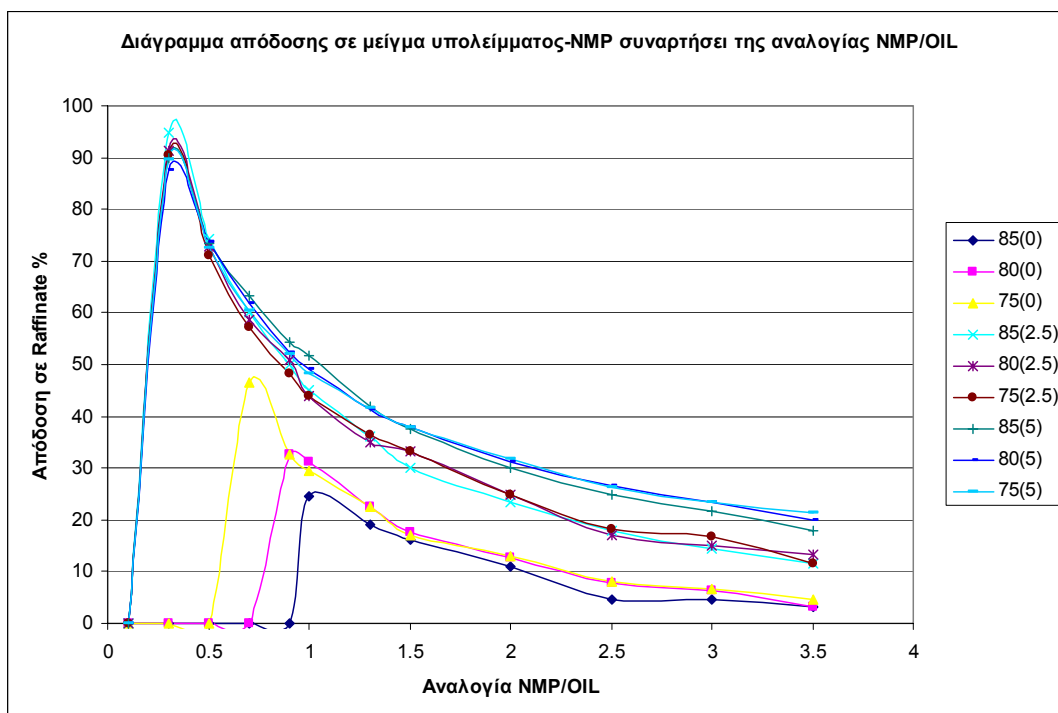
3.4.3 Αποτελέσματα-Ερμηνεία

Στους πίνακες 3.9 και 3.10 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που δίνουν την απόδοση σε προϊόν μίγματος υπολείμματος-NMP και τους δείκτες διάθλασης αυτών συναρτήσει της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας (NMP-distillate), για κάθε θερμοκρασία εκχύλισης και για κάθε περιεκτικότητα του διαλύτη σε νερό. Στα Διαγράμματα 4.1 και 4.2 παρουσιάζονται η απόδοση σε προϊόν μίγματος υπολείμματος-NMP και οι δείκτες διάθλασης του, αντίστοιχα, συναρτήσει της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για κάθε θερμοκρασία εκχύλισης και κάθε περιεκτικότητα διαλύτη σε νερό.

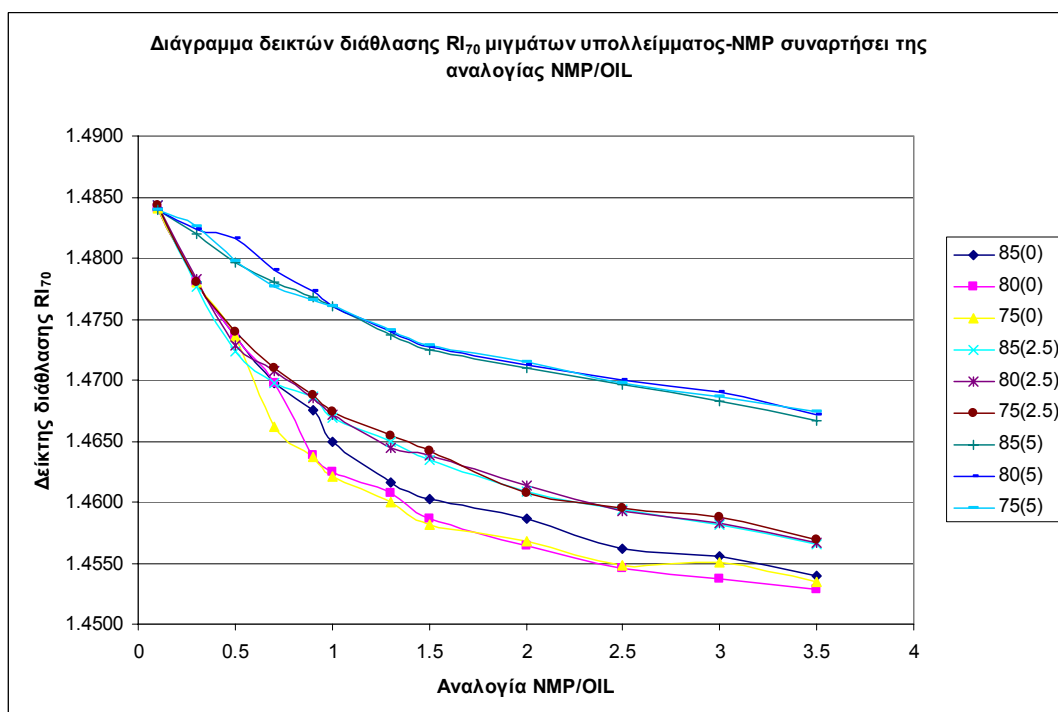
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.9									
ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΣΕ ΠΡΟΪΟΝ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ-NMP									
Αναλογία NMP/OIL	Απόδοση σε προϊόν Υπολείμματος-NMP(%)								
	Θερμοκρασίες εκχύλισης T(°C) (περιεχόμενο %κ.ο. σε νερό)								
	85(0)	80(0)	75(0)	85(2.5)	80(2.5)	75(2.5)	85(5)	80(5)	75(5)
0.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.3	0.00	0.00	0.00	94.92	91.23	90.34	89.83	87.50	89.47
0.5	0.00	0.00	0.00	74.14	72.88	71.19	73.33	73.68	72.41
0.7	0.00	0.00	46.67	60.00	58.62	57.12	63.27	61.75	60.37
0.9	0.00	32.79	32.79	50.00	50.85	48.35	54.35	52.45	51.93
1.0	24.59	31.15	29.51	45.00	44.07	44.07	51.67	49.15	48.28
1.3	19.05	22.58	22.58	36.07	35.00	36.54	41.78	41.45	41.52
1.5	16.13	17.74	16.95	30.00	33.33	33.33	37.67	37.98	37.73
2.0	10.94	12.70	12.90	23.33	25.00	25.00	30.00	31.15	31.67
2.5	4.62	7.94	8.06	18.03	16.95	18.33	24.75	26.54	26.37
3.0	4.69	6.25	6.56	14.52	15.00	16.67	21.67	23.33	23.33
3.5	3.13	3.17	4.76	11.48	13.33	11.67	18.03	20.00	21.31

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.10									
ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΕΙΚΤΩΝ ΔΙΑΘΛΑΣΗΣ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ-NMP									
Αναλογία NMP/OIL	Δείκτες διάθλασης RI ₇₀ στους 70°C								
	Θερμοκρασίες εκχύλισης (T°)C (περιεχόμενο %κ.ο. σε νερό)								
	85(0)	80(0)	75(0)	85(2.5)	80(2.5)	75(2.5)	85(5)	80(5)	75(5)
0.1	1.4841	1.4841	1.4841	1.4843	1.4843	1.4843	1.4839	1.4839	1.4839
0.3	1.4780	1.4780	1.4780	1.4776	1.4783	1.4780	1.4820	1.4824	1.4826
0.5	1.4736	1.4736	1.4736	1.4724	1.4729	1.4739	1.4796	1.4816	1.4797
0.7	1.4697	1.4697	1.4662	1.4697	1.4707	1.4710	1.4780	1.4790	1.4777
0.9	1.4675	1.4638	1.4637	1.4686	1.4685	1.4688	1.4768	1.4773	1.4766
1.0	1.4649	1.4625	1.4621	1.4669	1.4672	1.4674	1.4760	1.4760	1.4760
1.3	1.4616	1.4607	1.4600	1.4649	1.4645	1.4654	1.4737	1.4739	1.4741
1.5	1.4602	1.4586	1.4581	1.4635	1.4638	1.4642	1.4725	1.4727	1.4729
2.0	1.4587	1.4564	1.4568	1.4609	1.4614	1.4608	1.4710	1.4712	1.4715
2.5	1.4562	1.4546	1.4548	1.4594	1.4592	1.4595	1.4696	1.4700	1.4698
3.0	1.4555	1.4537	1.4551	1.4582	1.4583	1.4588	1.4683	1.4690	1.4686
3.5	1.4540	1.4528	1.4535	1.4566	1.4567	1.4569	1.4667	1.4672	1.4674

Διάγραμμα 3.1

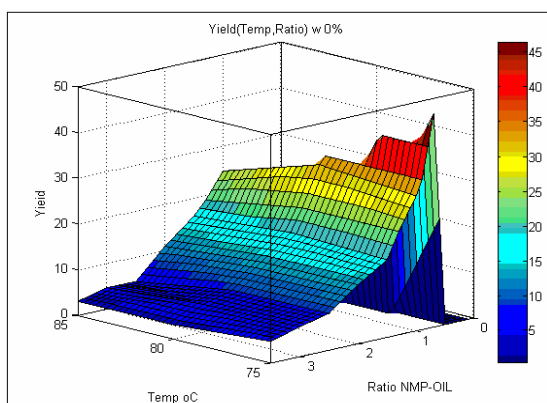


Διάγραμμα 3.2

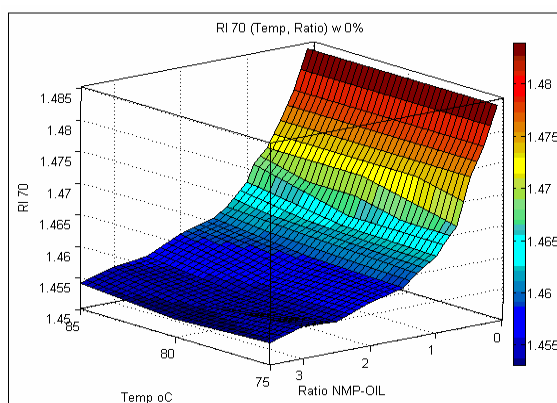


Για την καλύτερη παρατήρηση των μεταβολών της απόδοσης και του δείκτη διάθλασης του μίγματος υπολείμματος-NMP σε σχέση με την θερμοκρασία εκχύλισης, την αναλογία NMP-τροφοδοσίας και την περιεκτικότητα της NMP σε νερό, παρουσιάζονται τρισδιάστατα διαγράμματα, όπου απεικονίζονται οι επιφάνειες απόκρισης (Response Surface) που σχηματίζονται από τις τιμές των μεταβλητών στον τρισδιάστατο χώρο. Για κάθε τιμή περιεκτικότητας της NMP σε νερό δίνονται τα διαγράμματα της απόδοσης και του δείκτη διάθλασης συναρτήσει των υπολοίπων μεταβλητών. Τέλος, δίνονται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα μεταβολής της απόδοσης και του δείκτη διάθλασης σε σχέση με τις υπόλοιπες μεταβλητές και για τις τρεις τιμές περιεκτικότητας της NMP σε νερό:

Για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 0% κ.ο.:

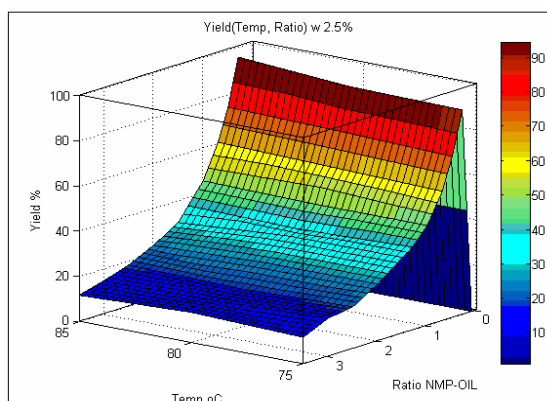


Διάγραμμα 3.3: Απόδοση σε μίγμα υπολείμματος-NMP συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας

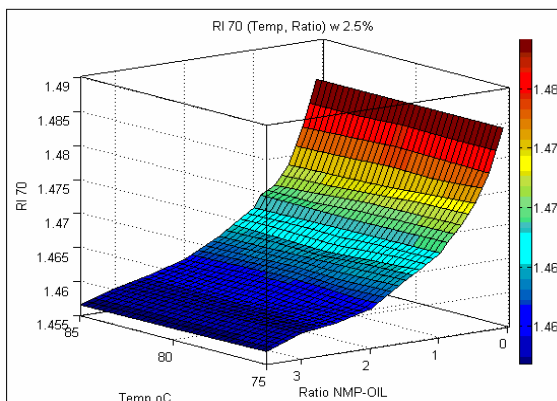


Διάγραμμα 3.4: Δείκτης διάθλασης μιγμάτων υπολείμματος-NMP συναρτήσει θερμοκρασίας κορυφής και αναλογίας NMP-τροφοδοσίας

Για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 2.5% κ.ο:

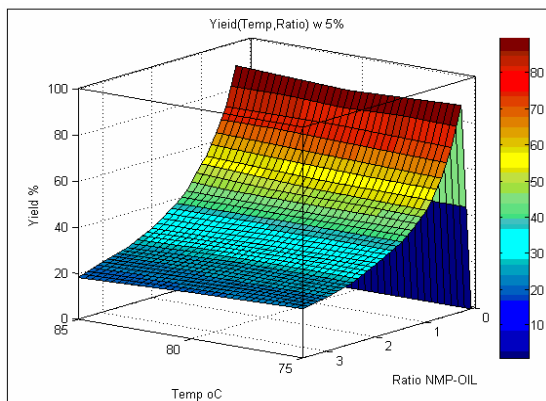


Διάγραμμα 3.5: Απόδοση σε μίγμα υπολείμματος-NMP συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας

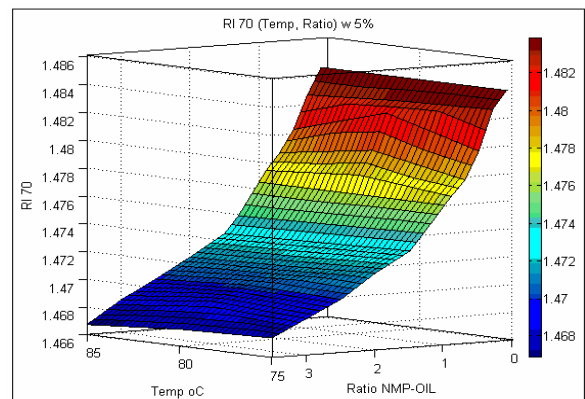


Διάγραμμα 3.6: Δείκτης διάθλασης μιγμάτων υπολείμματος-NMP συναρτήσει θερμοκρασίας κορυφής και αναλογίας NMP-τροφοδοσίας

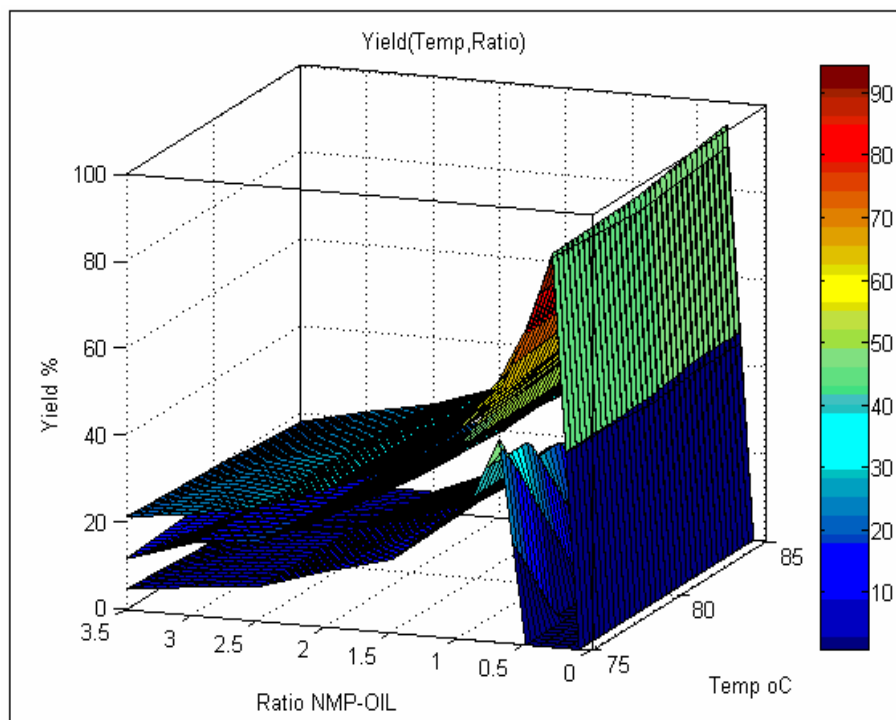
-Για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 5% κ.ο.:



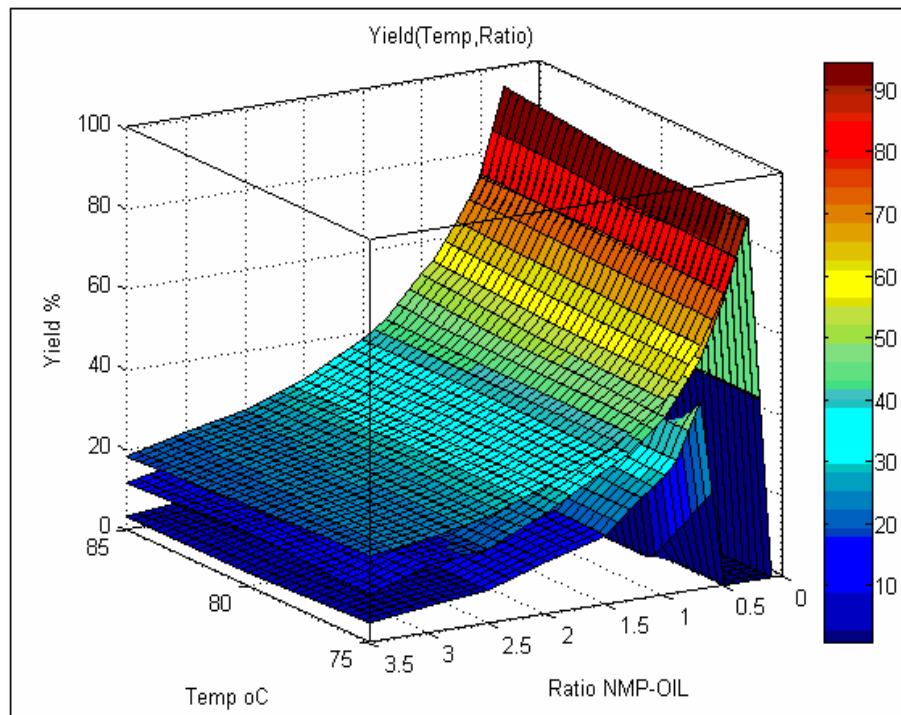
Διάγραμμα 3.7: Απόδοση σε μίγμα υπολείμματος-NMP συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας



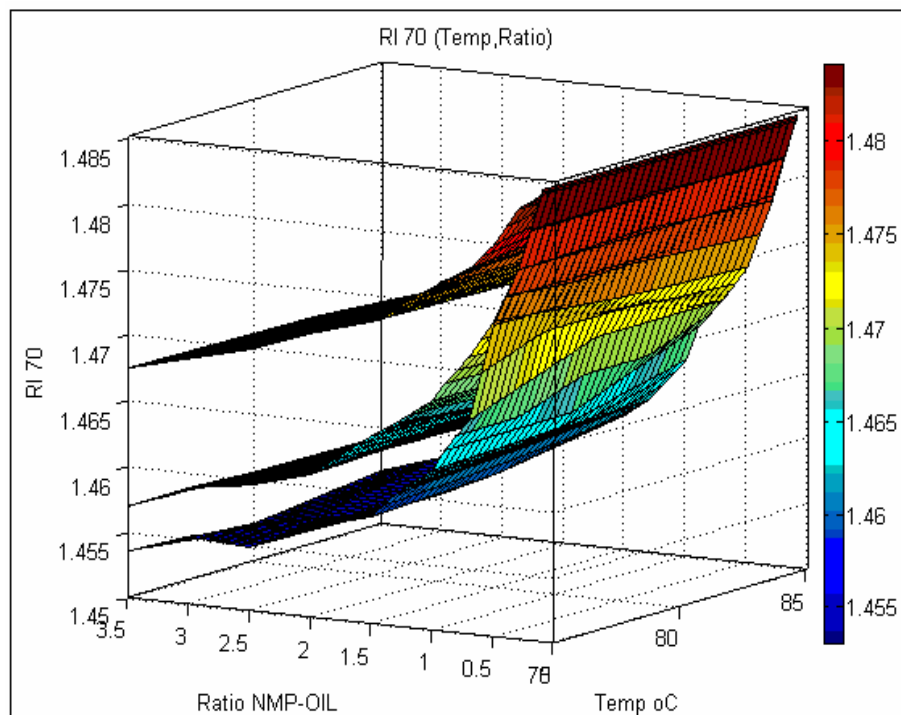
Διάγραμμα 3.8: Δείκτης διάθλασης μιγμάτων υπολείμματος-NMP συναρτήσει θερμοκρασίας κορυφής και αναλογίας NMP-τροφοδοσίας



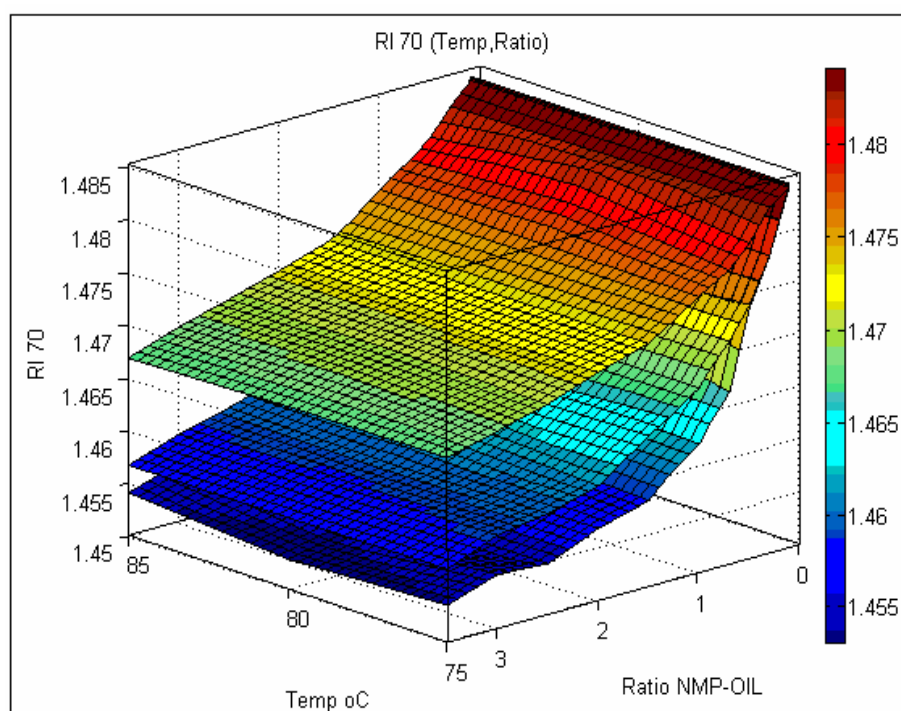
Διάγραμμα 3.9: Συγκεντρωτικό διάγραμμα απόδοσης σε μίγμα υπολείμματος-NMP συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για όλες τις τιμές περιεκτικότητας σε νερό



Διάγραμμα 3.10: Συγκεντρωτικό διάγραμμα απόδοσης σε μίγμα υπολείμματος-NMP συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για όλες τις τιμές περιεκτικότητας σε νερό από άλλη οπτική γωνία



Διάγραμμα 3.11: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δεικτών διάθλασης μιγμάτων υπολείμματος-NMP συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για όλες τις τιμές περιεκτικότητας σε νερό



Διάγραμμα 3.12: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δεικτών διάθλασης μιγμάτων υπολείμματος-NMP συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για όλες τις τιμές περιεκτικότητας σε νερό από άλλη οπτική γωνία

Από τα διαγράμματα παρατηρείται ότι η προσθήκη ποσοτήτων νερού στον διαλύτη αυξάνει σημαντικά την απόδοση σε προϊόν υπολείμματος-NMP, ενώ παράλληλα αυξάνεται και ο δείκτης διάθλασής του. Δηλαδή η προσθήκη νερού μειώνει την εκλεκτικότητα του διαλύτη της NMP, οδηγώντας σε αύξηση της εκχύλισης μη πολικών (ανεπιθυμητών υδρογοναθράκων), και μείωση της συγκέντρωσης των παραφινικών συστατικών στο μίγμα υπολείμματος-NMP.

Επίσης, παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας επέρχεται ελαφρά μείωση της απόδοσης σε προϊόν υπολείμματος, καθώς και ελαφρά μείωση των τιμών του δείκτη διάθλασης. Η αύξηση της θερμοκρασίας εκχύλισης αυξάνει την εκλεκτικότητα του διαλύτη στα παραφινικά συστατικά με αποτέλεσμα να είναι μικρότερο το ποσοστό μάζας του αρχικού ορυκτελαίου που κατευθύνεται στο προϊόν μίγμα υπολείμματος-NMP, και ως εκ τούτου να είναι μικρότερη η απόδοση, αλλά το μίγμα να είναι περισσότερο εμπλουτισμένο σε παραφινικά συστατικά και συνεπώς να παρουσιάζει μικρότερο δείκτη διάθλασης.

Για πολύ μικρές τιμές αναλογίας NMP-ορυκτελαίου (<0.1) το σύστημα είναι μονοφασικό και δεν επιτυγχάνεται διαχωρισμός μεταξύ των φάσεων. Οι μικρές ποσότητες

διαλύτη σε σχέση με ορυκτέλαιο παραμένουν διαλυμένες σε αυτό. Όμοια για πολύ μεγάλες αναλογίες διαλύτη-ορυκτελαίου ($NMP/OIL > 4$), πρακτικά το σύστημα είναι μονοφασικό και δεν επέρχεται διαχωρισμός ανάμεσα στα προϊόντα της εκχύλισης, διότι πολύ μικρές ποσότητες ορυκτελαίου είναι πλήρως διαλυτές στην NMP.

Με την προσθήκη νερού αυξάνονται τα όρια αναμιξιμότητας της NMP και του ορυκτελαίου, καθώς επέρχεται ανάμιξη και διαχωρισμός φάσεων σε χαμηλότερες ($NMP/OIL < 0.5$) και υψηλότερες αναλογίες.

Το μέγιστο της απόδοσης σε προϊόν μίγμα Raffinate-NMP επιτυγχάνεται σε μικρές σχετικά αναλογίες NMP-ορυκτελαίου ($0.3 < NMP < 1$). Ωστόσο, οι τιμές των δεικτών διάθλασης για αυτές τις αναλογίες είναι υψηλές και δείχνουν ότι η εκχύλιση και η απομάκρυνση των αρωματικών συστατικών από την μάζα του ορυκτελαίου στο προϊόν μίγμα Raffinate-ορυκτελαίου δεν είναι ικανοποιητική. Επομένως, αναζητάται μια περιοχή αναλογίας NMP-ορυκτελαίου στην οποία η απόδοση σε προϊόν Raffinate-NMP και οι τιμές των δεικτών διάθλασης θα αποδίδουν ταυτόχρονα καλές τιμές απόδοσης και ποιοτικών χαρακτηριστικών του παραγόμενου υπολείμματος. Αυτές οι περιοχές εντοπίζονται για τιμές αναλογίας διαλύτου NMP-ορυκτελαίου από 1.1-1.8 περίπου.

Για τιμές περιεκτικότητας της NMP σε νερό 5% κ.ο. παρουσιάζεται πολύ υψηλή απόδοση αλλά και υψηλές τιμές δείκτη διάθλασης. Αντίθετα για τιμές περιεκτικότητας της NMP σε νερό 2,5% κ.ο., ενώ η απόδοση που επιτυγχάνεται είναι ιδιαίτερα υψηλή, οι τιμές των δεικτών διάθλασης είναι σημαντικά μικρότερες από αυτές για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 5% κ.ο. Έτσι το μίγμα Raffinate-NMP είναι περισσότερο εμπλουτισμένο σε παραφινικά συστατικά.

Για τιμές περιεκτικότητας της NMP σε νερό 0% οι τιμές των δεικτών διάθλασης είναι μικρότερες και συνεπώς το μίγμα είναι πιο εμπλουτισμένο σε κορεσμένα συστατικά, αλλά η απόδοση σε προϊόν είναι μικρή. Συνεπώς, η προσθήκη μικρών ποσοτήτων νερού ($w \sim 2.5 \pm 1$ % κ.ο.) μέσα στον διαλύτη της NMP αυξάνει σημαντικά την απόδοση της εκχύλισης, χωρίς να υποβαθμίζει σημαντικά τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του παραγόμενου προϊόντος.

Από τα διαγράμματα της 1 και 2 παρατηρείται ότι για μεγάλες τιμές αναλογίας NMP-ορυκτελαίου ($NMP/OIL > 2$), τόσο η απόδοση της εκχύλισης, όσο και οι τιμές του δείκτη διάθλασης μεταβάλλονται με μικρότερο ρυθμό συγκρινόμενες με τις μεταβολές σε χαμηλές αναλογίες. Για πολύ μεγάλες τιμές αναλογίας τείνει η απόδοση της εκχύλισης να μηδενιστεί και ο δείκτης διάθλασης να λάβει μια συγκεκριμένη τιμή. Ο λόγος είναι ότι σε πολύ μεγάλες τιμές αναλογίας NMP/OIL η ποσότητα διαλύτη που παρέχεται στο ορυκτέλαιο είναι μεγάλη με αποτέλεσμα την διάλυση του τελευταίου στον διαλύτη και το σχηματισμό μιας μόνο φάσης στην οποία υπάρχει το ορυκτέλαιο σε διάλυση στην NMP.

Πρακτικά, από τα παραπάνω εξάγεται το συμπέρασμα ότι για αναλογία NMP-ορυκτελαίου $NMP/OIL > 2$, η εκχύλιση αφενός δεν προσδίδει μεγάλες τιμές απόδοσης, αφετέρου η βελτίωση στις τιμές των δεικτών διάθλασης και συνεπώς στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του παραγόμενου μίγματος Raffinate-NMP, δηλαδή σε παραφινικά συστατικά, δεν είναι μεγάλη. Επίσης, η χρήση υψηλών αναλογιών NMP/OIL συνιστά και χρήση μεγάλων ποσοτήτων διαλύτη NMP για την επεξεργασία ενός όγκου ορυκτελαίου, γεγονός που είναι αντιοικονομικό.

Συμπερασματικά, από τις δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου συνάγεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει την απόδοση, αλλά αυξάνει την εκλεκτικότητα της εκχύλισης και την συγκέντρωση σε παραφινικά συστατικά του παραγόμενου μίγματος Raffinate-NMP. Αντίθετα, η προσθήκη νερού αυξάνει την απόδοση και μειώνει την περιεκτικότητα σε παραφινικά συστατικά, καθώς μειώνει την εκλεκτικότητα του διαλύτη. Η μεταβολή που επιτυγχάνεται με την προσθήκη νερού στην διεργασία της εκχύλισης είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή που επιτυγχάνεται με την μεταβολή της θερμοκρασίας.

Τέλος, για τιμές αναλογίας διαλύτη-ορυκτελαίου από 1.1 έως 1.8 παρουσιάζεται η βέλτιστη περιοχή συνδυασμού τιμών απόδοσης σε προϊόν Raffinate-NMP και τιμών δείκτη διάθλασης για την εκχύλιση.

3.5 Επιλογή περιοχών διερεύνησης πιλοτικού εκχυλιστήρα

Με βάση την βιβλιογραφική επισκόπηση και τις δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου η μελέτη της διεργασίας επικεντρώθηκε στο παρακάτω σύνολο περιοχών τιμών λειτουργίας του πιλοτικού εκχυλιστήρα θερμοκρασία εκχύλισης από 75°C έως 85°C, αναλογίες διαλύτη NMP-τροφοδοσίας από 1.2 έως και 1.5 και περιεκτικότητα διαλύτου σε νερό από

0% έως και 5% κ.β.. Οι επιλεγμένες συνθήκες είναι ελαφρώς διαφοροποιημένες σε σχέση με αυτές που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικό επίπεδο για την εκχύλιση του κλάσματος BG-10, καθώς μεταβάλλονται σε άλλο ευρύς τιμών, ωστόσο όχι σημαντικά διαφορετικό, το οποίο δύναται να επιτευχθεί και από τον τεχνολογικό εξοπλισμό της βιομηχανικής μονάδας. Ιδιαίτερα, για τον τελευταίο λόγο η διερεύνηση σε πιλοτική κλίμακα έχει ξεχωριστό ενδιαφέρον.

Η επιλογή του χρόνου παραμονής των συστατικών στην εκχυλιστική στήλη ήταν τα 40 min, που είναι μικρότερος με τον χρόνο παραμονής των συστατικών της εκχύλισης στον βιομηχανικό εκχυλιστήρα, 55min. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε η ίδια τροφοδοσία σε όλες τις δοκιμές τόσο για λόγους ελαχιστοποίησης των παραμέτρων του πειράματος και εξοικονόμησης χρόνου, όσο και επειδή είναι το σύνηθες χρησιμοποιούμενο κλάσμα για την παραγωγή λιπαντικών και η σύσταση του δεν διαφοροποιείται αισθητά από παρτίδα σε παρτίδα. Στην συγκεκριμένη περίπτωση η προέλευση του κλάσματος ήταν 70% Arabian Light και 30% Arabian Medium.

Επειδή η μεμονωμένη εξέταση κάθε μιας από τις παραπάνω παραμέτρους της εκχύλισης, στον πιλοτικό αντιδραστήρα είναι εξαιρετικά χρονοβόρα λόγω του μεγάλου αριθμού δοκιμών που απαιτούνται, αποφασίστηκε η εκτέλεση ενός αριθμού πειραματικών δοκιμών, με συγκεκριμένες επιλεγμένες πειραματικές συνθήκες οι οποίες προέκυψαν από πειραματικό σχεδιασμό (experimental design). Πραγματοποιήθηκαν 11 πειραματικές δοκιμές στο εύρος των τιμών παραμέτρων που δίνονται στον πίνακα 3.11. Με βάση τους τις τιμές των παραμέτρων οι οποίες τέθηκαν από τον παραμετρικό σχεδιασμό έγινε η εκτέλεση των πειραματικών δοκιμών με τον πιλοτικό αντιδραστήρα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.11	
ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΙΩΝ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗΣ	
Παράμετρος διεργασίας	Ευρύς τιμών διερεύνησης
Θερμοκρασία κορυφής	74-86°C
Αναλογία NMP-ορυκτελαίου	120-150%
Περιεκτικότητα σε νερό	0-5% κ.β.

Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά οι βασικές αρχές της τεχνικής του πειραματικού σχεδιασμού

3.6 Πειραματικός σχεδιασμός

3.6.1 Γενικά

Ο πειραματικός σχεδιασμός (Experimental Design) αποτελεί ένα σημαντικό βοήθημα της πολυπαραματρικής ανάλυσης δεδομένων. Συνίσταται στον προγραμματισμό μιας σειράς μετρήσεων-δοκιμών, οι οποίες μπορούν να αναδείξουν τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν ένα σύστημα καθώς και την αλληλεξάρτησή τους. Αποτελεί μια μέθοδο συλλογής γνώσης, που βασίζεται σε πειραματικά αποτελέσματα και εφαρμόζεται σε περιπτώσεις διερεύνησης ενός φαινομένου ή συστήματος προκειμένου είτε να κατανοηθεί η λειτουργία του, είτε να βελτιστοποιηθεί η απόδοσή του.

Βασικές συνισταμένες του πειραματικού σχεδιασμού είναι να λαμβάνεται όσο το δυνατόν περισσότερη πληροφορία από λιγότερα πειράματα. Στην συνέχεια μπορεί να αναζητηθούν εκείνες οι τιμές των παραμέτρων που θα βελτιώνουν την συμπεριφορά του συστήματος του είτε αυτό είναι μια εργαστηριακή διάταξη, είτε μια βιομηχανική μονάδα. Η διαδικασία αυτή αναφέρεται και ως αριστοποίηση ή βελτιστοποίηση (optimization).

Κατά τον πειραματικό σχεδιασμό, η ανεξάρτητη ή ανεξάρτητες μεταβλητές, οι οποίες και μεταβάλλονται κατά την κρίση του ερευνητή αναφέρονται ως παράγοντες (factors). Ως παράγοντας μπορεί να θεωρηθεί κάθε πειραματική συνθήκη, η οποία επηρεάζει τα αποτελέσματα που λαμβάνουμε από το πείραμα. Προφανώς, οι παράγοντες μπορεί να έχουν ποσοτικό ή ποιοτικό χαρακτήρα. Παράδειγμα, η τιμή του pH και η παρουσία ή μη καταλύτη σε μια αντίδραση είναι ποσοτική και ποιοτική μεταβλητή αντίστοιχα. Το πειραματικό αποτέλεσμα, το οποίο εμφανίζεται ως η εξαρτημένη μεταβλητή αναφέρεται ως απόκριση (response) του συστήματος. Στην διάρκεια μιας σειράς πειραματικών δοκιμών κάθε ανεξάρτητη μεταβλητή (παράγοντας) παίρνει τιμές εντός κάποιων ορίων που εξαρτώνται από την φύση της μεταβλητής αλλά και τον στόχο του πειράματος. Κάθε μια από τις τιμές αυτές αναφέρεται σαν επίπεδο ή στάθμη (level) και κάθε επίπεδο ενός παράγοντα εξασφαλίζει μια τιμή απόκρισης του συστήματος. Η διαφορά μεταξύ δυο αποκρίσεων, που οφείλεται σε δυο διαφορετικά επίπεδα ενός παράγοντα αναφέρεται σαν αποτέλεσμα.

Οι παράγοντες ενός πειράματος καθορίζουν ένα χώρο k-διαστάσεων, όπου k- ο αριθμός τους, εντός του οποίου πρέπει να διερευνηθεί η συμπεριφορά του συστήματος. Ο χώρος αυτός αναφέρεται ως πειραματικός χώρος. Φυσικά οι παράγοντες μεταβάλλονται

εντός συγκεκριμένων ορίων που καθορίζονται από την φύση της διεργασίας και τον διαθέσιμο εξοπλισμό (μέγιστη-ελάχιστη επιτρεπόμενη θερμοκρασία, συγκέντρωση πρόσθετων εντός συγκεκριμένων ορίων, συγκεντρώσεις συστατικών μίγματος με άθροισμα την μονάδα κ.λ.π.) [21,27].

3.6.2 Τεχνικές πειραματικού σχεδιασμού

Η διενέργεια πειραματικών μετρήσεων είναι απαραίτητη όταν είναι αδύνατη η αναλυτική έκφραση, με κάποιες συνήθως διαφορικές εξισώσεις, της απόκρισης ενός συστήματος συναρτήσει των παραγόντων που το επηρεάζουν ή της αλληλεξάρτησης ανάμεσα στους παράγοντες του. Τα πειράματα γενικά μπορούν να χωριστούν σε δυο κατηγορίες, τα συγκριτικά και τα παραγοντικά. Στα συγκριτικά πειράματα ο στόχος είναι να συγκριθούν οι αποκρίσεις του συστήματος σε επαναληπτικές δοκιμές. Παραδείγματα συγκριτικού πειράματος είναι μια σειρά ελέγχου καταπόνησης ενός υλικού, οι εργαστηριακές μετρήσεις με στόχο τον προσδιορισμό της επαναληψιμότητας ενός αναλυτικού οργάνου, ο προσδιορισμός της μεταβολής των ποιοτικών δεικτών ενός προϊόντος που παρήχθη από διαφορετικές παρτίδες πρώτων υλών κ.α.. Αντίθετα, στα παραγοντικά πειράματα στόχος είναι η διερεύνηση της συμπεριφοράς της απόκρισης ενός συστήματος με τη μεταβολή διαφορετικών παραγόντων του. Συνήθως η ανάλυση των αποτελεσμάτων ενός παραγοντικού πειράματος καταλήγει στον προσδιορισμό του συνδυασμού εκείνου των τιμών των παραγόντων του, οι οποίες εξασφαλίζουν μια βέλτιστη (μέγιστη ή ελάχιστη) τιμή της απόκρισης. Για παράδειγμα την μέγιστη τιμή ενός ποιοτικού δείκτη προϊόντος, την μέγιστη τιμή διακριτικής ικανότητας ενός αναλυτικού οργάνου ή την ελάχιστη τιμή κόστους των απαιτούμενων πρώτων υλών για την παραγωγή ενός προϊόντος. Επομένως, τα παραγοντικά πειράματα είναι συνήθως συνδυασμένα με προβλήματα βελτιστοποίησης.

Κάθε διαδικασία πειραματικών δοκιμών περιλαμβάνει δυο διακριτές φάσεις, τον προγραμματισμό και την εκτέλεση των απαραίτητων δοκιμών και την ανάλυση των αποτελεσμάτων που θα προκύψουν. Η διενέργεια μιας σειράς πειραμάτων προϋποθέτει την ύπαρξη ενός «σεναρίου» που θα περιγράφει όχι μόνο τις δοκιμές που θα πραγματοποιηθούν, αλλά και τον τρόπο χρήσης των δεδομένων που θα παραχθούν. Φυσικά το «σενάριο» αυτό υπόκειται πάντα στους περιορισμούς των διαθέσιμων μέσων, του απαιτούμενου χρόνου και του κόστους που συνεπάγεται η διενέργεια του. Οι περιορισμοί αυτοί είναι ιδιαίτερα σημαντικοί στο χώρο των βιομηχανικών διεργασιών,

όπου η διενέργεια ενός πειράματος-δοκιμής σημαίνει συχνά και απώλεια χρόνου παραγωγής. Επομένως, στόχος ενός πειραματικού σχεδιασμού πρέπει να είναι πάντα η εξασφάλιση της μέγιστης δυνατής πληροφορίας με το μικρότερο κόστος σε πειραματικό χρόνο, μέσα και προσπάθεια. Οι συνήθεις τρόποι σχεδιασμού πειραμάτων είναι:

Η ad hoc προσέγγιση σύμφωνα με την οποία διεξάγεται η πρώτη πειραματική δοκιμή, που στηρίζεται στην διαθέσιμη γνώση και εμπειρία, και στην συνέχεια με βάση τα αποτελέσματα της προγραμματίζεται η επόμενη μεταβολή ενός ή περισσότερων παραγόντων. Η τακτική αυτή, όπως είναι φυσικό, μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλο αριθμό πειραμάτων. Επιπλέον, η μη συστηματική μεταβολή των παραγόντων δεν δημιουργεί τις προϋποθέσεις ώστε να εντοπιστούν οι σημαντικότεροι εξ' αυτών και έτσι δεν είναι δυνατή η γενίκευση των αποτελεσμάτων του συγκεκριμένου πειράματος σε άλλα συστήματα και δεν προσφέρεται για τον προσδιορισμό της βέλτιστης απόκρισης ενός συστήματος [21].

Μια άλλη, διαδεδομένη τακτική κατάστρωσης του πλάνου μιάς σειράς πειραματικών δοκιμών είναι εκείνη, που επιτρέπει την αλλαγή ενός μόνο παράγοντα σε κάθε νέα δοκιμή. Έτσι θεωρείται ότι εξασφαλίζεται η ευκολία στην εξήγηση των αποτελεσμάτων. Αν και γενικά αυτό φαίνεται προφανές, δεν είναι πάντα αληθινό. Η αδυναμία της προσέγγισης αυτής έγκειται στο ότι δεν μπορεί να λάβει υπόψη της την πιθανή αλλαγή της επίδρασης στο τελικό αποτέλεσμα του πειράματος που μπορεί να εμφανίσει ένας παράγοντας του συστήματος, όταν δρα υπό διαφορετικές τιμές των υπολοίπων παραγόντων. Δηλαδή, τα φαινόμενα συνέργειας ή ανταγωνιστικής δράσης των παραγόντων παραμένουν εκτός του πεδίου μελέτης. Στην βιβλιογραφία αναφέρονται αρκετά παραδείγματα που αναδεικνύουν την αδυναμία της προσέγγισης αυτής να διερευνήσει τον συνολικό πειραματικό χώρο.

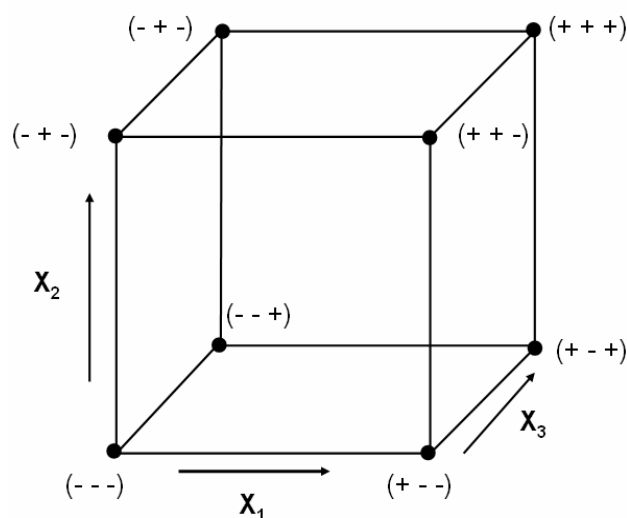
Λύση στα παραπάνω προβλήματα εξασφαλίζει σε μεγάλο βαθμό η χρήση των παραγοντικών τεχνικών σχεδιασμού πειράματος (Factorial Experimental Design).

Πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός πειράματος (Full Factorial Design)

Η λογική του παραγοντικού πειράματος έγκειται στην ταυτόχρονη μεταβολή περισσότερων του ενός παραγόντων αλλά με «έξυπνο» τρόπο, ώστε να εξασφαλίζεται η διερεύνηση της συμπεριφοράς του συστήματος σε όλο το εύρος των τιμών που μπορούν να λάβουν οι παράγοντές του. Οι ανεξάρτητες μεταβλητές στο παραγοντικό πείραμα λαμβάνουν τιμές σε ένα περιορισμένο αριθμό επιπέδων, ο οποίος καθορίζεται από τον

ερευνητή ανάλογα με την φύση του συστήματος και τον αριθμό των δοκιμών που έχει την δυνατότητα να πραγματοποιήσει. Μελετάται δηλαδή ένας ακριβώς προσδιορισμένος ως προς τα όρια του πειραματικός χώρος εκτελώντας ένα γνωστό εκ των προτέρων αριθμό πειραματικών δοκιμών. Οι στόχοι του παραγοντικού σχεδιασμού είναι αφ' ενός ο προσδιορισμός του αποτελέσματος που επιφέρει μια μεταβολή των παραγόντων στην απόκριση του συστήματος και αφετέρου η μοντελοποίηση της σχέσης μεταξύ της απόκρισης από των παραγόντων. Επισημαίνεται ότι, ως παράγοντες του συστήματος που μελετάται μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο αριθμητικές όσο και ποιοτικές (category) μεταβλητές. Με βάση τα παραπάνω προκύπτει ότι στον πλήρη παραγοντικό σχεδιασμό πειράματος μελετώνται όλοι οι δυνατοί συνδυασμοί ανάμεσα σε όλους τους παράγοντες ενός συστήματος και για όλα τα επίπεδα τιμών των μεταβλητών του. Εάν ο αριθμός των επιπέδων μεταβολής της τιμής των k -παραγόντων ενός συστήματος είναι αντίστοιχα $L_1, L_2, L_3, \dots, L_k$, τότε το σύνολο των $L_1 * L_2 * L_3 * \dots * L_k$ πειραματικών δοκιμών συνιστούν ένα πλήρες παραγοντικό πείραμα για το δεδομένο σύστημα.

Παρακάτω θα περιγραφεί ο παραγοντικός σχεδιασμός κατα τον οποίο όλοι οι παράγοντες έχουν τον ίδιο αριθμό επιπέδων L . Ο αριθμός των δοκιμών που απαιτείται σε ένα σχεδιασμό αυτού του τύπου είναι προφανώς L^k . Έτσι, ο πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός για ένα σύστημα τριών παραγόντων X_1, X_2 και X_3 , ο καθένας εκ των οποίων λαμβάνει τιμές σε 2 επίπεδα, περιλαμβάνει $2^3=8$ δοκιμές. Γραφικά το σύστημα παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1: Ένα σύστημα τριών παραγόντων X_1, X_2, X_3

Κάθε σημείο στο εσωτερικό του κύβου αντιστοιχεί σε ένα πείραμα που θεωρητικά θα ήταν επίσης δυνατόν να εκτελεσθεί. Ο ορισμός μόνο δυο επιπέδων τιμών (2^k design) είναι μια συνήθης πρακτική τουλάχιστον στο αρχικό διερευνητικό στάδιο μιας πειραματικής μελέτης. Στο παράδειγμα μας οι κορυφές του κύβου αντιστοιχούν στις πειραματικές δοκιμές που θα εκτελεστούν. Το βασικό πλεονέκτημα του σχεδιασμού αυτού είναι ότι απαιτεί σχετικά μικρό αριθμό πειραμάτων, ενώ ταυτόχρονα διερευνά την συμπεριφορά (απόκριση) του συστήματος για όλο το εύρος του πεδίου τιμών των μεταβλητών του. Έτσι προσδιορίζονται οι περιοχές που έχουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον και η κατεύθυνση στην οποία πρέπει να συνεχιστεί η έρευνα. Συνήθως ακολουθεί η λεπτομερέστερη διερεύνηση των περιοχών που ενδιαφέρουν με ένα πιο πυκνό σε επίπεδα πειραματικό σχεδιασμό.

Η συνήθης πρακτική στον πειραματικό σχεδιασμό είναι να εισάγονται οι τιμές των παραγόντων στα διάφορα επίπεδα ανηγμένες στο διάστημα -1 έως +1. Έτσι στο σχεδιασμό δυο επιπέδων οι παράγοντες εισάγονται ως -1 και +1 ή με απλή χρήση των προσήμων - και + για το χαμηλό και υψηλό επίπεδο αντίστοιχα. Η χρήση των παραγόντων σταθμισμένων με αυτό τον τρόπο εξασφαλίζει την συμμετοχή τους με το ίδιο βάρος σε ποσοτικά μοντέλα ανεξάρτητα από το απόλυτο μέγεθος των τιμών τους.

Έστω ότι X_1 , X_2 , X_3 οι παράγοντες-μεταβλητές ενός συστήματος, των οποίων η μεταβολή επηρεάζει μια μεταβλητή y . Η τιμή της μεταβλητής y θεωρείται η απόκριση του συστήματος. Αν οι τιμές των παραγόντων μεταβάλλονται σε δύο επίπεδα π.χ. για τον X_1 στο από X_{11} έως X_{12} , για τον X_2 από X_{21} έως X_{22} και για τον X_3 από X_{31} έως X_{32} , τότε ο πλήρης παραγόντικός σχεδιασμός για το σύστημα απαιτεί $2^3=8$ πειραματικές δοκιμές, που περιλαμβάνουν όλους τους δυνατούς συνδυασμούς τιμών παραγόντων.

Το γενικό πειραματικό πλάνο στην πρότυπη μορφή (standard form) παρουσιάζεται στον πίνακα 3.12. Σύμφωνα με την μορφή αυτή ο πρώτος παράγοντας παρουσιάζεται με διαδοχικά πρόσημα μείον και συν που αντιπροσωπεύουν την χαμηλή και την υψηλή τιμή του X_1 δηλαδή τα X_{11} και X_{12} αντίστοιχα, ο δεύτερος με διαδοχικά ζεύγη μείον και συν που αντιπροσωπεύουν την χαμηλή και την υψηλή τιμή του X_2 αντίστοιχα, και ο τρίτος με διαδοχικές τετράδες αρνητικών και θετικών προσήμων που αντιπροσωπεύουν την χαμηλή και την υψηλή τιμή του X_3 αντίστοιχα. Το πειραματικό πλάνο με τις τιμές των παραγόντων και της αποκρίσης της εξαρτημένης μεταβλητής δίνεται στον πίνακα 3.13.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.12								
ΓΕΝΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΛΑΝΟ								
Αριθμός πειράματος	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ *X ₂	X ₁ *X ₃	X ₂ *X ₃	X ₁ *X ₂ *X ₃	y
1	-	-	-	+	+	+	-	y ₁
2	+	-	-	-	-	+	+	y ₂
3	-	+	-	-	+	-	+	y ₃
4	+	+	-	+	-	-	-	y ₄
5	-	-	+	+	-	-	+	y ₅
6	+	-	+	-	+	-	-	y ₆
7	-	+	+	-	-	+	-	y ₇
8	+	+	+	+	+	+	+	y ₈

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.13				
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΛΑΝΟ ΤΙΜΩΝ				
Αριθμός πειράματος	X ₁	X ₂	X ₃	y
1	X ₁₁	X ₂₁	X ₃₁	y ₁
2	X ₁₂	X ₂₁	X ₃₁	y ₂
3	X ₁₁	X ₂₂	X ₃₁	y ₃
4	X ₁₂	X ₂₂	X ₃₁	y ₄
5	X ₁₁	X ₂₁	X ₃₂	y ₅
6	X ₁₂	X ₂₁	X ₃₂	y ₆
7	X ₁₁	X ₂₂	X ₃₂	y ₇
8	X ₁₂	X ₂₂	X ₃₂	y ₈

Η μεταβολή της απόκρισης ενός συστήματος, η οποία οφείλεται στην αλλαγή ενός παράγοντα από την χαμηλότερη στην υψηλότερη τιμή του αναφέρεται ως κύριο αποτέλεσμα του παράγοντα αυτού πάνω στην απόκριση και υπολογίζεται ως ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων του συγκεκριμένου παράγοντα για όλους τους συνδυασμούς των υπολοίπων παραγόντων. Ανάλογα με το μέγεθος του αποτελέσματος οι παράγοντες χαρακτηρίζονται σημαντικοί ή μη. Το κύριο αποτέλεσμα ενός μεμονωμένου παράγοντα ισούται με την διαφορά των μέσων όρων των αποκρίσεων του συστήματος στο υψηλό επίπεδο (επίπεδο +) και το χαμηλό επίπεδο (επίπεδο -) τιμών του ή Κύριο αποτέλεσμα= $y_{+} - y_{-}$. Για παράδειγμα, αν ήταν επιθυμητός ο υπολογισμός της επίδρασης του παράγοντα X₁ στην απόκριση του παραπάνω συστήματος, το κύριο αποτέλεσμα της επίδρασης αυτού του παράγοντα παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.14:

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.14		
ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ ΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ		
	X_2	X_3
$y_2 - y_1 = k_1$	X_{21}	X_{31}
$y_4 - y_3 = k_2$	X_{22}	X_{31}
$y_6 - y_5 = k_3$	X_{21}	X_{32}
$y_8 - y_7 = k_4$	X_{22}	X_{32}
Κύριο αποτέλεσμα του παράγοντα $X_1 = \frac{\sum_{i=0}^n k_i}{n} = \frac{k_1 + k_2 + k_3 + k_4}{4}$		

Αντίστοιχα γίνεται ο υπολογισμός του κύριου αποτελέσματος για τις άλλες μεταβλητές. Για τον προσδιορισμό του κύριου αποτελέσματος κάθε παράγοντα λαμβάνονται υπ' όψιν όλες οι πειραματικές μετρήσεις, άρα αξιοποιείται όλη η διαθέσιμη πληροφορία που παράγεται από τις πειραματικές δοκιμές.

Συχνά, η μεταβολή κάποιου παράγοντα επιφέρει και αλλαγή στο μέγεθος της επίδρασης κάποιου άλλου παράγοντα στην απόκριση ενός συστήματος. Για παράδειγμα, η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση μιας αντίδρασης μπορεί να είναι διαφορετική υπό διαφορετικές τιμές κάποιου άλλου παράγοντα, όπως το pH. Έτσι ένας επιτυχής πειραματικός σχεδιασμός πρέπει να περιλαμβάνει την διερεύνηση και την ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων που οφείλονται σε αλληλοεπιδράσεις των παραγόντων. Στο παράδειγμα του συστήματος που μελετάμε, θεωρούμε ότι η επίδραση του παράγοντα X_1 στην απόκριση του συστήματος είναι διαφορετική για τις δυο τιμές του παράγοντα X_3 , X_{31} και X_{32} . Ως αποτέλεσμα της αλληλοεπίδρασης των παραγόντων X_1 και X_3 αναφέρεται η ημιδιαφορά των μέσων όρων των αποτελεσμάτων του παράγοντα X_1 για τις δυο τιμές του παράγοντα X_3 :

Μέσο αποτέλεσμα του παράγοντα X_1 για τιμή του X_3 ίση με X_{31} :

$$\frac{y_2 - y_1 + y_4 - y_3}{2} = d_1 \quad (3.1)$$

Μέσο αποτέλεσμα του παράγοντα X_1 για τιμή του X_3 ίση με X_{32} :

$$\frac{y_6 - y_5 + y_8 - y_7}{2} = d_2 \quad (3.2)$$

Επομένως η αλληλεπίδραση r των παραγόντων X_1 - X_3 είναι:

$$\frac{d_2 - d_1}{2} = r \quad (3.3)$$

Το ίδιο αποτέλεσμα προκύπτει εάν χρησιμοποιήσουμε τον τύπο του κύριου αποτελέσματος, όπως αυτός παρουσιάστηκε παραπάνω αλλά χρησιμοποιώντας ως πρόσημα στην εισαγωγή των τιμών των αποκρίσεων γι' τα γινόμενα των προσήμων των παραγόντων (Πίνακας 3.12) που συμμετέχουν στην συγκεκριμένη αλληλεπίδραση. Έτσι για την αλληλεπίδραση των παραγόντων X_1 - X_3 σύμφωνα με τα πρόσημα της αντίστοιχης στήλης στον πίνακα 3.12 ισχύει:

$$X_1 \times X_3 = r = \frac{y1 + y3 + y6 + y8}{4} - \frac{y2 + y4 + y5 + y7}{4} \quad (3.4)$$

Με παρόμοιο τρόπο υπολογίζονται και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υπολοίπων παραγόντων του συστήματος.

Η αλληλεπίδραση και των τριών παραγόντων του συστήματος δίνεται παρακάτω:

$$X_1 \times X_2 \times X_3 = \frac{y2 + y3 + y5 + y8}{4} - \frac{y1 + y4 + y6 + y7}{4} \quad (3.5)$$

Μοντελοποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων

Τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών σε παραγοντικά πειράματα είναι δυνατόν μοντελοποιηθούν, δηλαδή να εκφραστούν με μια συνάρτηση της μορφής $y=f(x)$. Η διαδικασία αυτή αναφέρεται και ως εμπειρική μοντελοποίηση (empirical modeling), και συνήθως για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται πολυωνυμικές συναρτήσεις.

Το απλούστερο πολυωνυμικό μοντέλο περιλαμβάνει μόνο γραμμικούς όρους και προφανώς περιγράφει μόνο γραμμικές εξαρτήσεις μεταξύ μεταβλητών. Το γραμμικό μοντέλο για δυο μεταβλητές x_1, x_2 είναι:

$$\hat{y} = b_0 + b_1 * x_1 + b_2 * x_2 = y + e \quad (3.6)$$

όπου e το υπόλοιπο, δηλαδή η διαφορά μεταξύ της πειραματικής και υπολογιζόμενης τιμής της απόκρισης.

Το επόμενο επίπεδο των πολυωνυμικών μοντέλων περιλαμβάνει επιπλέον όρους που περιγράφουν και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταβλητών. Ένα τέτοιο μοντέλο μπορεί να είναι ένα δευτέρου βαθμού πολυώνυμο, που έχει την μορφή:

$$\hat{y} = b_0 + b_1 * x_1 + b_2 * x_2 + b_{12} * x_1 * x_2 = y + e \quad (3.7)$$

Αν στόχος είναι η βελτιστοποίηση του πειραματικού συστήματος, τότε πρέπει να γίνει εισαγωγή τετραγωνικών όρων στο μοντέλο, ώστε να είναι δυνατή η περιγραφή μη γραμμικών εξαρτήσεων ανάμεσα στις μεταβλητές. Ένα τετραγωνικό μοντέλο για δυο μεταβλητές x_1, x_2 δύναται να γραφεί στην γενική του μορφή ως εξής:

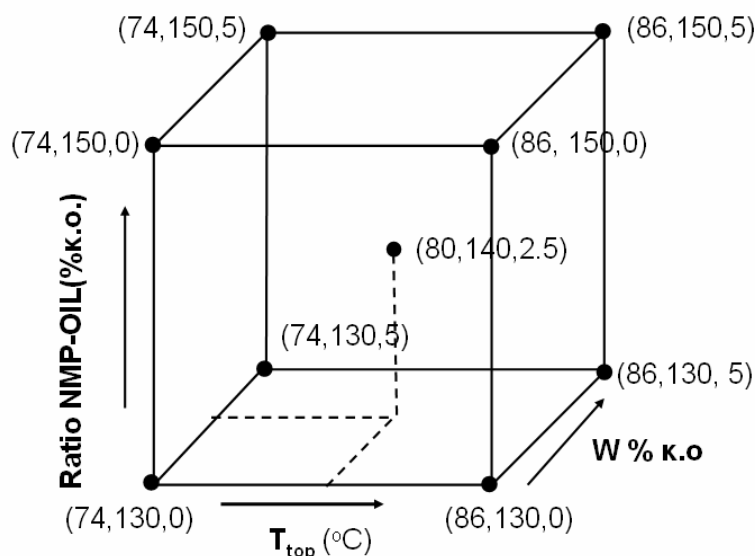
$$\hat{y} = b_0 + b_1 * x_1 + b_2 * x_2 + b_{11} * x_1^2 + b_{22} * x_2^2 + b_{12} * x_1 * x_2 = y + e \quad (3.8)$$

Οι συντελεστές των πολυωνύμων υπολογίζονται με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα και στην ουσία αποτελούν την έκφραση των κύριων αποτελεσμάτων και των αποτελεσμάτων αλληλεπίδρασης μεταξύ των μεταβλητών, όπως περιγράφηκαν στο παραγοντικό πείραμα

Στην περίπτωση της εργασίας αυτής εφαρμόστηκε η τεχνική του πλήρους παραγοντικού σχεδιασμού και προέκυψε μια σειρά 11 πειραματικών δοκιμών εκχύλισης με τον πιλοτικό εκχυλιστήρα. Δεδομένου ότι οι μεταβλητές που μελετούνται στα πλαίσια της εργασίας αυτής είναι τρεις, δηλαδή η θερμοκρασία, η αναλογία NMP-τροφοδοσία και η περιεκτικότητα της NMP σε νερό, για δύο επίπεδα τιμών παραγόντων-μεταβλητών της διεργασίας, ο αριθμός των πειραματικών δοκιμών, που απαιτούνται από τον πειραματικό σχεδιασμό είναι $2^3=8$. Οι υπόλοιπες τρεις πειραματικές δοκιμές έχουν τις ίδιες τιμές μεταβλητών, ενδιάμεσα των δύο επιπέδων, και είναι επαναληπτικές προκειμένου να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα της πειραματικής διαδικασίας. Στον πίνακα 3.15 δίνονται οι τιμές των μεταβλητών της διεργασίας που προέκυψαν από τον σχεδιασμό:

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.15			
ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΙΜΩΝ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ			
Αριθμός δοκιμής	Θερμοκρασία κορυφής (oC)	Αναλογία NMP/OIL (%)	Περιεκτικότητα σε νερό (% κ.ο.)
1	74	130	0
2	74	150	0
3	74	130	5
4	74	150	5
5	86	130	0
6	86	150	0
7	86	130	5
8	86	150	5
9	80	140	2.5
10	80	140	2.5
11	80	140	2.5

Γραφικά το σύστημα παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2:



Σχήμα 3.2: Πειραματικός χώρος τριών μεταβλητών της διεργασίας εκχύλισης

3.7 Μεθοδολογίες μέτρησης ιδιοτήτων ορυκτελαίων

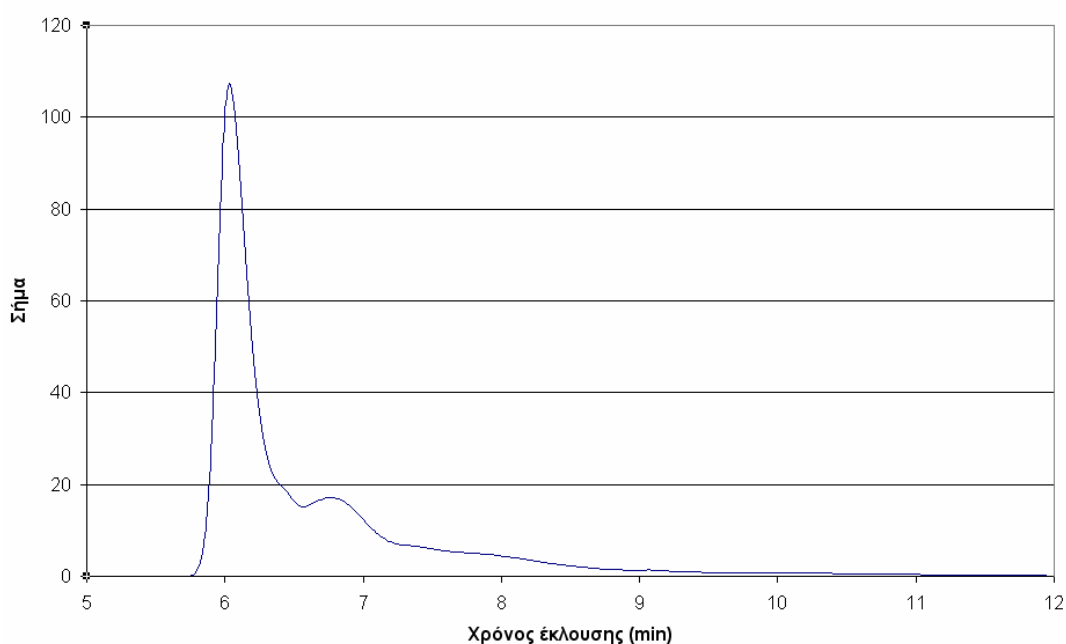
Για την ποιοτική και ποσοτική αξιολόγηση των μεταβολών που επιτυγχάνει η διεργασία της εκχύλισης μετρήθηκαν τόσο στην τροφοδοσία όσο και στα προϊόντα, τιμές διαφόρων φυσικοχημικών ιδιοτήτων και συγκεκριμένα το κινηματικό ιξώδες $V_{40}^{\circ}\text{C}$ στους 40°C και $V_{100}^{\circ}\text{C}$ στους 100°C , ο δείκτης ιξώδους V.I., το ειδικό βάρος sp.gr., ο δείκτης διάθλασης $RI_{70}^{\circ}\text{C}$ στους 70°C και η σύσταση σε ομάδες συστατικών.

Οι τιμές ιξώδους, ο δείκτης διάθλασης και το ειδικό βάρος της τροφοδοσίας και των προϊόντων του πιλοτικού εκχυλιστήρα μετρήθηκαν στο εργαστήριο του διυλιστηρίου της MOH σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM. Αναλυτικά, οι μεθοδολογίες μέτρησης των ιδιοτήτων παρουσιάστηκαν στο 1^ο κεφάλαιο.

Οι χρωματογραφικές αναλύσεις για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης έγιναν με υγρό χρωματογραφο υψηλής απόδοσης HPLC (High Performance Liquid Chromatography) στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Συγκεκριμένα, έγινε προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε παραφινικά, αρωματικά, μονο-αρωματικά, δι-αρωματικά και πολυ-αρωματικά συστατικά των προϊόντων της εκχύλισης σύμφωνα με μεθοδολογία που έχει αναπτυχθεί στο παρελθόν στο εργαστήριο και η οποία αποτελεί τροποποίηση της πρότυπης μεθόδου IP-391. Κατά την μέθοδο αυτή έγινε ποσοτικοποίηση του σήματος του

ανιχνευτή δείκτη διάθλασης RI, με απόδοση διαφορετικών συντελεστών απόκρισης σε κάθε χρονικό παράθυρο έκλυσης. Στον πίνακα 3.16 δίνονται τα χρονικά παράθυρα που εντοπίζονται οι διάφορες ομάδες συστατικών στην συγκεκριμένη χρωματογραφική διάταξη, ενώ στο Σχήμα 3.3 δίνεται το χρωματογράφημα του ανιχνευτή που προκύπτει για ένα δείγμα υπολλείματος της εκχύλισης.

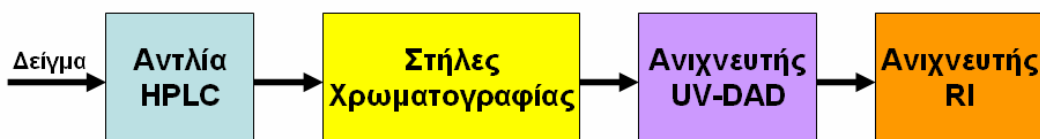
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.16	
Ομάδες Συστατικών	Χρονικά παράθυρα κορυφών έκλυσης
	(min)
Κορεσμένα	5.3-6.5
Αρωματικά	6.5-40
Μono-Αρωματικά	6.5-7.5
Δι-Αρωματικά	7.5-9.2
Πολυ-αρωματικά	9.2-40



Σχήμα 3.3.Χρωματογράφημα ανιχνευτή RI για ένα δείγμα υπολλείματος της εκχύλισης

Το χρωματογραφικό σύστημα που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από μία αντλία υψηλής πίεσης (Waters 600), έναν ανιχνευτή διάταξης φωτοδιόδων υπεριώδους UV-DAD (Waters 996) και έναν ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (Waters 410) σε σειρά. Σαν κινούμενη φάση χρησιμοποιήθηκε μίγμα 95% κ.ο. n-εξανίου και 5% κ.ο. ισοπροπυλικού αιθέρα με ρυθμό ροής 1ml/min. Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν δυο στήλες Versapack NH₂ 4,1x300mm σε σειρά θερμοστατημένες στους 35 °C [28]. Η λειτουργία της χρωματογραφικής διάταξης και τα αναλυτικά σήματα των ανιχνευτών ελέγχονται και καταγράφονται από ηλεκτρονικό υπολογιστή με την βοήθεια κατάλληλου λογισμικού (Millenium).

Στο Σχήμα 3.4 δίνεται σχηματικά η χρωματογραφική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 3.4: Σχηματικό διάγραμμα χρωματογραφικής διάταξης για τις αναλύσεις προσδιορισμού της σύστασης των προϊόντων της εκχύλισης



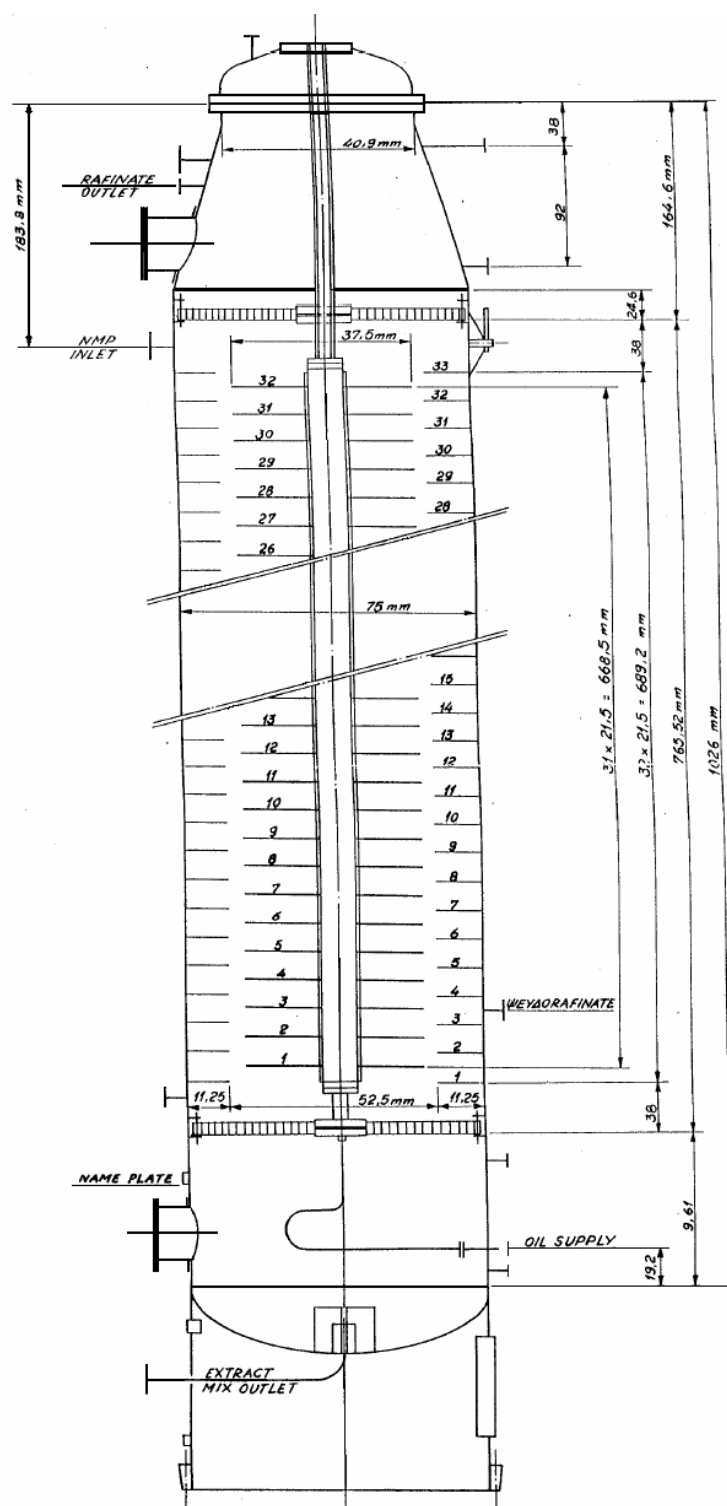
Εικόνα 3.1: Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης

3.8 Περιγραφή της πιλοτικής μονάδας εκχύλισης

Η πειραματική διάταξη που δημιουργήθηκε για την μελέτη της εκχύλισης αποτελείται από έναν εκχυλιστήρα RDC (Rotor Disk Contactor) από ανοξείδωτο χάλυβα (Stainless Steel SS 316), δυο δοσομετρικές αντλίες για την τροφοδοσία του ορυκτελαίου και του διαλύτη, δύο δοχεία προθέρμανσης των ρευμάτων εισόδου, σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας και σύστημα παρακολούθησης της διεπιφάνειας των προϊόντων.

3.8.1 Περιγραφή στήλης εκχύλισης

Ο πιλοτικής κλίμακας εκχυλιστήρας RDC (Rotary Disk Contractor), αποτελεί γεωμετρική υποκλίμακα του βιομηχανικού εκχυλιστήρα εκχύλισης C-302 RDC του διυλιστηρίου της εταιρείας MOTOR OIL(HELLAS), ο οποίος παραχωρήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων του Πολυτεχνείου Κρήτης από την εταιρεία. Το σχηματικό διάγραμμα του εκχυλιστήρα δίνεται στο Σχήμα 3.5.



Σχήμα 3.5: Σχήμα του εκχυλιστήρα RDC

Πρόκειται για στήλη πολλαπλών περιστρεφόμενων και σταθερών δίσκων, με μήκος 1.026m, εσωτερική διάμετρο 7.5cm και όγκο 4.56 lt. Ο μηχανισμός περιστροφής των δίσκων του εκχυλιστήρα, επιτελεί ανάδευση των συστατικών της εκχύλισης για να βελτιώσει τον διαχωρισμό. Ωστόσο, στην παρούσα εργασία η ανάδευση δεν

χρησιμοποιήθηκε, δεδομένου ότι και στην βιομηχανική μονάδα της ΜΟΗ δεν χρησιμοποιείται ανάδευση.

3.8.2 Περιγραφή και τεχνικά χαρακτηριστικά αντλιών

Για την τροφοδοσία του εκχυλιστήρα με τα συστατικά της εκχύλισης χρησιμοποιήθηκαν δυο δοσομετρικές αντλίες, μία για την τροφοδοσία ορυκτελαίου distillate και μία για τον διαλύτη της N-μέθυλοπυρολλιδόνης NMP. Η επιλογή των αντλιών, καθώς και των εξαρτημάτων τους, έγινε λαμβάνοντας υπόψιν την χημική συμβατότητα των υλικών τους με τα ρευστά της εκχύλισης. Ιδιαίτερα, στην περίπτωση της αντλίας παροχής της NMP έγινε χρήση μεταλλικών υλικών και teflon 66, καθώς ο συγκεκριμένος διαλύτης είναι πολύ δραστικός στα συνήθη πολυμερή.

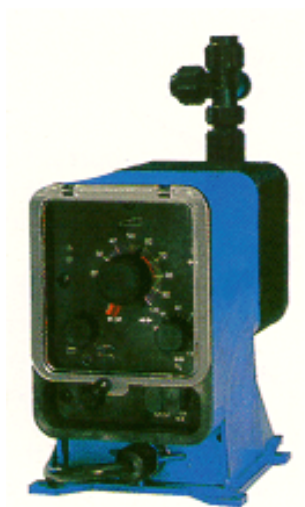
Τα τεχνικά χαρακτηριστικά κάθε αντλίας δίνονται παρακάτω:

-Αντλία τροφοδοσίας ορυκτελαίου

PULSATRON Series E Plus της εταιρείας PULSAFEEDER. Δοσομετρική αντλία με διάφραγμα, που αποδίδει μέγιστη παροχή 3.8 lt/h και μέγιστη πίεση λειτουργίας 7 atm [28].

-Αντλία διαλύτη NMP

MINIDOS A5 της εταιρείας JESCO. Παλινδρομική αντλία με μέγιστη παροχή 6.4 lt/h και μέγιστη πίεση λειτουργίας 10 atm. Ορισμένα μέρη αυτής της αντλίας είναι από ανοξείδωτο χάλυβα (ανεπίστροφες βαλβίδες), ενώ κάποια άλλα (κεφαλή, διάφραγμα), από τεφλόν 66 [29].



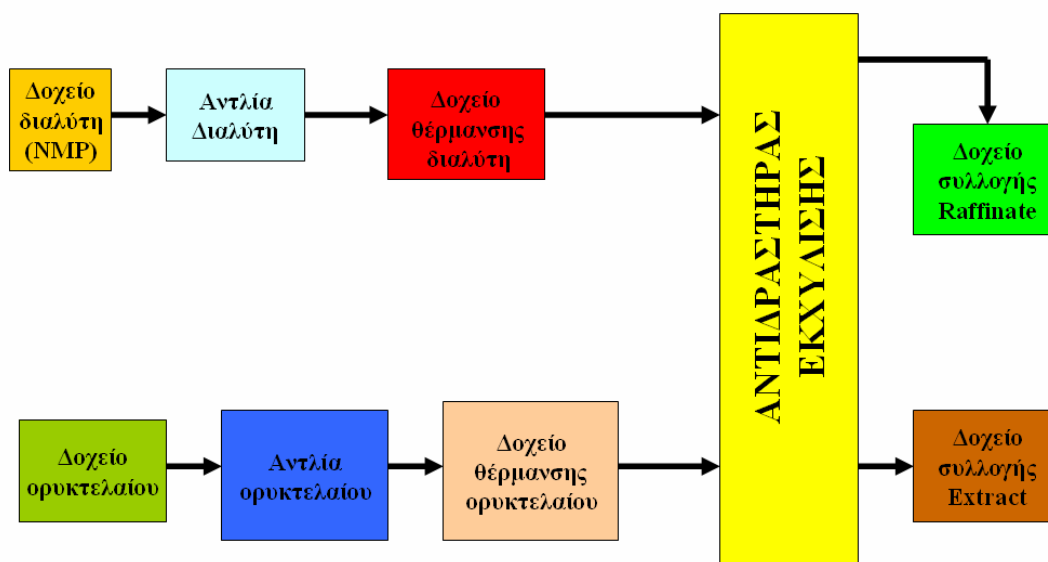
Εικόνα 3.2: Αντλίας ορυκτελαίου PULSATRON Series E Plus



Εικόνα 3.3: Αντλία διαλύτη NMP JESCO MINIDOS A5

3.8.3 Περιγραφή λειτουργίας της πειραματικής διάταξης

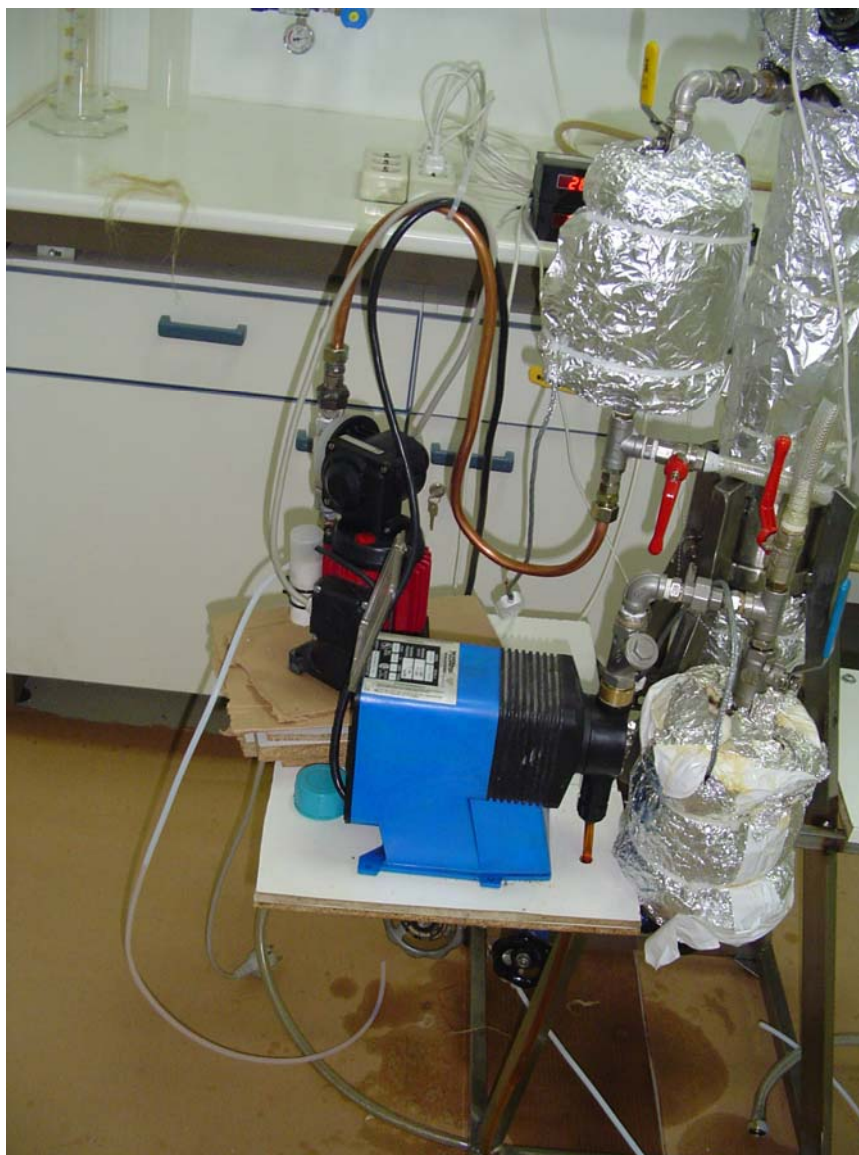
Στο Σχήμα 3.6 δίνεται ένα σχηματικό διάγραμμα της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων.



Σχήμα 3.6: Σχεδιάγραμμα πειραματικής διάταξης

Κατά την λειτουργία της διάταξης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6, η NMP και το ορυκτέλαιο λαμβάνονταν από κατάλληλα δοχεία με την βοήθεια των αντλιών. Η παροχές των αντλιών ρυθμίζονταν έτσι, ώστε να τροφοδοτείται ο αντιδραστήρας με κατάλληλη αναλογία διαλύτη NMP-ορυκτελαίου, προκαθορισμένη για κάθε πειραματική δοκιμή.

Οι τροφοδοτούμενες ποσότητες NMP και ορυκτελαίου διέρχονταν από δύο ξεχωριστά μεταλλικά δοχεία όγκου 1lt, όπου θερμαίνονταν με την βοήθεια θερμομανδύα στη κατάλληλη θερμοκρασία, ώστε να εξασφαλίζεται το επιθυμητό θερμοκρασιακό προφίλ του εκχυλιστήρα. Η επιλογή της θερμοκρασίας γινόταν με διαδικασία δοκιμής και σφάλματος. Συνήθως, η θερμοκρασία στο δοχείο του διαλύτη της NMP ήταν ρυθμισμένη σε υψηλότερες τιμές σε σχέση με αυτή στο δοχείο του λαδιού για να δημιουργείται θερμοκρασιακή βαθμίδα ανάμεσα στην κορυφή και τον πυθμένα του αντιδραστήρα. Τα δοχεία θέρμανσης, το σώμα του εκχυλιστήρα και οι σωληνώσεις ήταν θερμικά μονωμένα, για ελαχιστοποίηση των απωλειών θερμότητας κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων. Οι μονώσεις έγιναν με ύλικά όπως ο υαλοβάμβακας, αλουμινόχαρτο βιομηχανικής χρήσης, θερμικά καλλύματα σωληνώσεων από αφρώδη πολυμερή, μονωτικές ταινίες για θερμικές χρήσεις κ.α.



Εικόνα 3.4: Σύστημα αντλιών και δοχείων θέρμανσης αντιδραστήρος

Δεδομένου ότι ο αντιδραστήρας δεν ήταν θερμοστατούμενος, η επίτευξη και διατήρηση της θερμοκρασιακής βαθμίδας σε αυτόν, επιτυγχάνονταν από την θερμότητα που παρείχαν τα εισερχόμενα ρεύματα NMP και ορυκτελαίου. Η θερμοκρασία εξόδου του δοχείου προθέρμανσης της NMP επηρρέαζε κυρίως την θερμοκρασία της κορυφής του εκχυλιστήρα, ενώ η θερμοκρασία εξόδου του δοχείου προθέρμανσης του ορυκτελαίου επηρρέαζε την θερμοκρασία του πυθμένας. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας στα δοχεία προθέρμανσης γινόταν με την βοήθεια δύο ελεγκτών (controllers), ένας για κάθε δοχείο, που ήταν συνδεδεμένοι με θερμοστοιχεία, τα οποία μετρούσαν την θερμοκρασία στις εξόδους των ρευμάτων των συστατικών της διεργασίας και τους θερμομανδύες, που θερμαίναν τα δοχεία. Η μέτρηση των θερμοκρασιών στην κορυφή και τον πυθμένα της εκχυλιστικής στήλης γινόταν με δυο ανεξάρτητα θερμοστοιχεία τοποθετημένα σε αντίστοιχες θέσεις του εκχυλιστήρα. Στην κορυφή του αντιδραστήρα ήταν τοποθετημένο

μανόμετρο για την μέτρηση της πίεσης. Στις εικόνες 3.5 και 3.6 παρουσιάζονται τα δοχεία θέρμανσης, τα θερμοστοιχεία μέτρησης της θερμοκρασίας στην κορυφή και τον πυθμένα (αριστερά) και οι ελεγκτές (controllers) θερμοστάτησης των δοχείων προθέρμανσης.



Εικόνα 3.5: Δοχείο θέρμανσης διαλύτη NMP



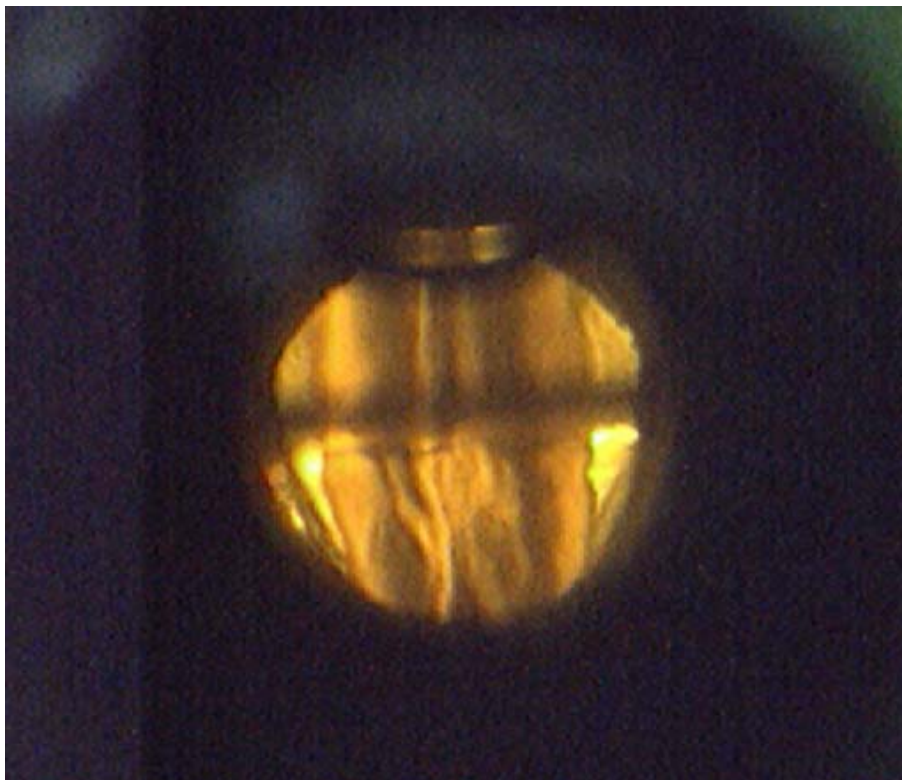
Εικόνα 3.6: Θερμοστοιχεία ελέγχου θερμοκρασίας του εκχυλιστήρα και ελεγκτές θερμοστάτησης των δοχείων θέρμανσης διαλύτη και ορυκτελαίου

Όπως στην βιομηχανική μονάδα, έτσι και στην πιλοτική διάταξη, ο διαλύτης της NMP εισέρχεται από το άνω μέρος του εκχυλιστήρα, ενώ το ορυκτέλαιο από το κάτω μέρος. Κατά αυτόν τον τρόπο εξασφαλίζεται η αντιρροή μεταξύ των δύο υγρών της εκχύλισης. Τα παραγόμενα από την εκχύλιση προϊόντα, δηλαδή το μίγμα του υπολείμματος (Raffinate) και το μίγμα του εκχυλίσματος (Extract), εξέρχονται από την κορυφή και τον πυθμένα του αντιδραστήρα, αντίστοιχα, από κατάλληλες εξόδους. Στις εξόδους της εκχυλιστικής διάταξης ήταν τοποθετημένες βάνες βελόνης (needle valves), με τις οποίες γινόταν η ρύθμιση των ροών εξόδου των παραγόμενων κλασμάτων της εκχύλισης, ενώ οι ροές εισόδου στον εκχυλιστήρα ρυθμιζόνταν από τις αντλίες. Η μέτρηση των ροών τόσο στις εισόδους, όσο και στις εξόδους, γινόταν με ογκομέτρηση με την χρήση βαθμονομημένων ογκομετρικών κυλίνδρων. Η ρύθμιση των ροών των παραγόμενων προϊόντων γινόταν με τέτοιο τρόπο, έτσι ώστε να **διατηρείται σταθερή η στάθμη της διεπιφάνειας μεταξύ των προϊόντων των δυο φάσεων εντός του εκχυλιστήρα**, δηλαδή να επιτυγχάνεται η δημιουργία και η συντήρηση διεπιφάνειας (interface) ανάμεσα στα μίγματα του Raffinate-NMP και του Extract-NMP σε κατάλληλη απόσταση από την κορυφή του αντιδραστήρα. Η απόσταση της διεπιφάνειας από την κορυφή του εκχυλιστήρα αντιστοιχεί περίπου στο 10% του συνολικού μήκους της στήλης και γινόταν

οπτική παρακολούθηση της μέσω των κατάλληλων οπών διόπτρευσης (manholes), που διαθέτει με την βοήθεια ενός συστήματος ισχυρού φωτισμού με λυχνία 1000Watt και μιας κάμερας που προβάλλει την εικόνα στην οθόνη ενός φορητού υπολογιστή.

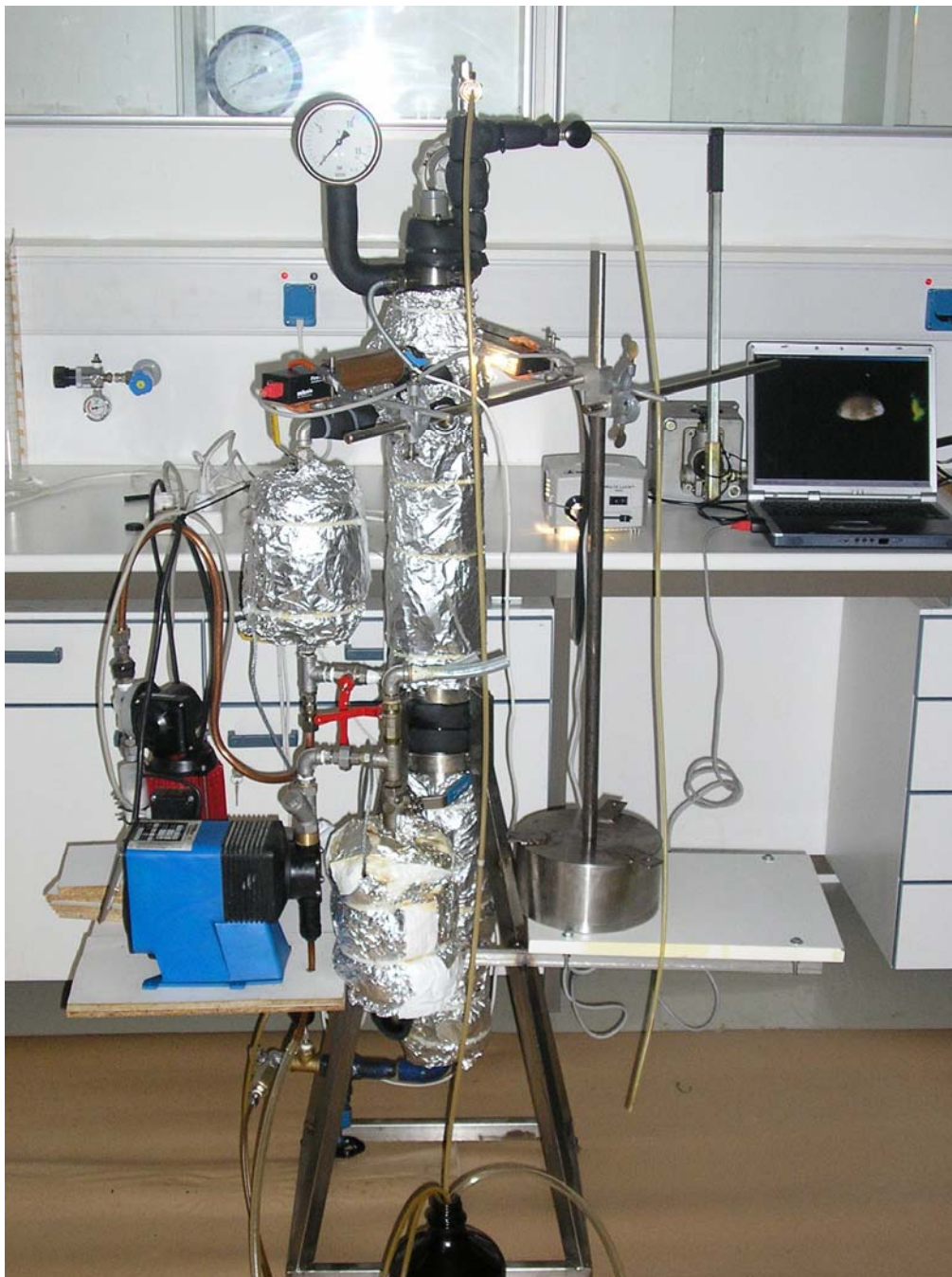


Εικόνα 3.7: Σύστημα οπτικής παρακολούθησης της διεπιφάνειας



Εικόνα 3.8: Φωτογραφία από λήψη της κάμερας παρακολούθησης και ελέγχου της διεπιφάνειας

Οι ροές εισόδου-εξόδου ρυθμίζονταν επίσης έτσι, ώστε να δίνουν χρόνο παραμονής $(LHSV)^{-1}$ των συστατικών της διεργασίας στον πιλοτικό εκχυλιστήρα περίπου 40 min, διατηρώντας παράλληλα και την διεπιφάνεια σε σταθερή θέση.



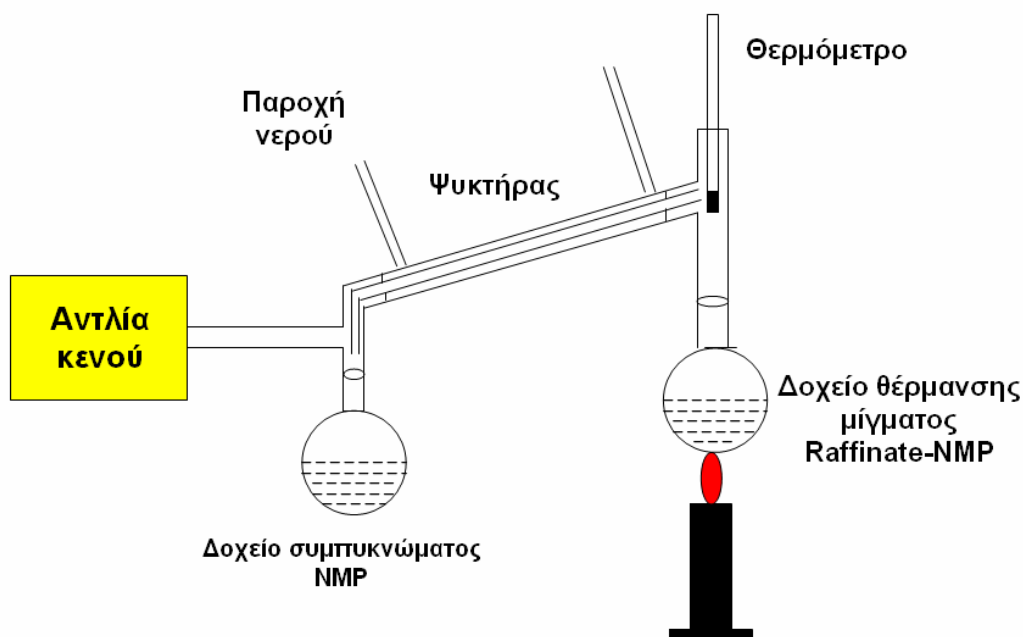
Εικόνα 3.9: Φωτογραφία της πειραματικής διάταξης

Στην διάρκεια των πειραμάτων εκχύλισης γινόταν δειγματοληψία από τα δυο ρεύματα εξόδου μετά από παραμονή στις επιθυμητές συνθήκες λειτουργίας της διάταξης για κατάλληλο χρονικό διάστημα, ίσο περίπου 55min. Τα προϊόντα εξόδου του αντιδραστήρα

συλλέγονταν στους ογκομετρικούς κυλίνδρους και οδηγούνταν σε αποστακτική συσκευή κενού για την απομάκρυνση της NMP.

Η απόσταξη υπό κενό χρησιμοποιήθηκε διότι το σημείο βρασμού b.p. της πυρολιδόνης υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες (760mmHg) είναι 202°C. Η θέρμανση στην θερμοκρασία αυτή των αποσταγμάτων είναι δυνατόν να υποβαθμίσει θερμικά τα δείγματα, προκαλώντας πυρόλυση, ενώ δεν ήταν εύκολα επιτεύξιμη με τον διαθέσιμο εργαστηριακό εξοπλισμό.

Η πυρολιδόνη υπο κενό της τάξεως των 760 mm Hg έχει σημείο βρασμού 100°C. Έτσι, η απογύμνωση γινόταν με εφαρμογή υψηλού κενού και θερμοκρασία περίπου 100°C. Στο Σχήμα 3.7 παρουσιάζεται το σχηματικό διάγραμμα της διάταξης απογύμνωσης των προϊόντων της εκχύλισης και στην εικόνα 3.10 παρουσιάζεται η διάταξης απογύμνωσης.



Σχήμα 3.7: Σχηματικό διάγραμμα της αποστακτικής διάταξης



Εικόνα 3.10: Φωτογραφία διάταξης απόσταξης υπό κενό

3.9 Πειραματική διαδικασία

Η προετοιμασία για την εκτέλεση μιας πειραματικής δοκιμής περιλάμβανε την προθέρμανση της τροφοδοσίας, την προθέρμανση του εκχυλιστήρα και την προσθήκη νερού στον διαλύτη της NMP. Αναλυτικότερα, η προθέρμανση της τροφοδοσίας ορυκτελαίου γινόταν με την χρήση ζεστού νερού, προκειμένου να ρευστοποιηθούν οι στερεές παραφινικές ενώσεις, που περιέχει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, και να ομογενοποιηθεί η σύστασή της.

Παράλληλα, πριν από κάθε πείραμα γινόταν προθέρμανση του εκχυλιστήρος με ανακύκλωση της τροφοδοσίας του ορυκτελαίου, μέσω των δοχείων προθέρμανσης σε θερμοκρασία, η οποία ήταν κοντά στις επιθυμητές συνθήκες κάθε δοκιμής. Η προσθήκη νερού στον διαλύτη της NMP γίνονταν σε αναλογίες που καθορίζονταν από τις προκαθορισμένες συνθήκες κάθε πειράματος.

Η προετοιμασία κάθε πειραματικής δοκιμής περιελάμβανε επίσης την συντήρηση τυχόν φθαρμένων εξαρτημάτων και τον έλεγχο για διαρροές στο σύστημα της πιλοτικής διάταξης.

Όταν η εκχυλιστική στήλη έφτανε σε επιθυμητά επίπεδα θερμοκρασιών γινόταν μερική εκκένωση από το ορυκτέλαιο και ξεκινούσε η εισαγωγή διαλύτη NMP, που ήταν επίσης προθερμασμένος στην κατάλληλη θερμοκρασία. Με την πλήρωση του εκχυστήρος, ρυθμίζονταν οι ροές εισόδου και εξόδου των συστατικών και των προϊόντων και οι τελικές θερμοκρασίες που έπρεπε να λάβουν για την διεξαγωγή του πειράματος.

Για να γίνει δειγματοληψία αντιπροσωπευτικών δειγμάτων από τα ρεύματα εξόδου, ήταν αναγκαία η παραμονή του εκχυλιστήρα σε σταθερή κατάσταση (steady state conditions) για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο από το χρόνο παραμονής (LHSV)⁻¹. Σε κάθε πείραμα γινόταν επαναληπτικές δειγματοληψίες με χρονική διαφορά μεταξύ τους μεγαλύτερη από το χρόνο παραμονής των συστατικών στην εκχύλιση.

Η περιεκτικότητα σε NMP του εξερχόμενου, από την κορυφή του εκχυλιστήρα, μίγματος υπολλείματος-NMP συνήθως δεν ήταν μεγαλύτερη από 20% κ.ο., ενώ του μίγματος NMP-Extract, που ήταν το προϊόν πυθμένος του εκχυλιστήρα, ήταν συνήθως μεγαλύτερη του 80% κ.ο. Για τον υπολογισμό των ισοζυγίων μάζας και τον προσδιορισμό της απόδοσης της διεργασίας γινόταν μέτρηση όγκου και βάρους στα συλλεχθέντα δείγματα εξόδου πριν και μετά την απογύμνωση. Επιπλέον, δεδομένου ότι η πλήρης απομάκρυνση της NMP κατά την απογύμνωση δεν είναι πρακτικά εφικτή, γινόταν προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε NMP των τελικών προϊόντων(απογυμνωμένων) της διεργασίας σύμφωνα με την αναλυτική μεθοδολογία, που αναπτύχθηκε για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας, για να διαπιστωθεί η «καθαρότητα» των δειγμάτων από την NMP και η εξέλιξη της απογύμνωσης. Η περιεκτικότητες σε NMP, που υπολογίζονται από την ανάλυση FTIR, λαμβάνονταν υπόψιν τόσο στον υπολογισμό των ισοζυγίων μάζας, όσο και την απόδοσης σε προϊόν υπολλείματος. Για τον υπολογισμό της απόδοσης σε προϊόν υπολλείματος γινόταν αναγωγή του τελικού όγκου του συλλεχθέντος δείγματος του υπολλείματος (λαμβάνοντας υπόψιν την απογύμνωση και την περιεκτικότητα σε ίχνη NMP του τελικού προϊόντος), στην ογκομετρική ροή εξόδου του μίγματος υπολλείματος-NMP από τον εκχυλιστήρα για να υπολογιστεί η ροή του «καθαρού» υπολλείματος στην έξοδο του εκχυλιστήρα. Στην συνέχεια ο λόγος της υπολογισμένης (ανηγμένη) ογκομετρικής ροής του «καθαρού» υπολλείματος και της ροής εισόδου της τροφοδοσίας δίνει απόδοση σε προϊόν υπολλείματος της διεργασίας.

3.10 Αποτελέσματα δοκιμών εκχύλισης πιλοτικής μονάδας

3.10.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Στον πίνακα 3.17 παρουσιάζονται αναλυτικά οι συνθήκες των πειραματικών δοκιμών στην πιλοτική μονάδα. Κάθε δοκιμή αναφέρεται με έναν αριθμό (8-18), ενώ τα δείγματα προϊόντων που συλλέχθηκαν αναφέρονται με τους δείκτες 1 και 2 αντίστοιχα.

Στον πίνακα 3.18 παρουσιάζονται οι τιμές των ιδιοτήτων και η χημική σύσταση των δειγμάτων των τροφοδοσιών, που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων εκχύλισης. Παρατηρείται ότι πρόκειται πρακτικά για το ίδιο κλάσμα distillate BG-10, με μικρές αποκλίσεις τόσο στη σύσταση, όσο και στις ιδιότητες. Το κλάσμα αυτό είναι προϊόν απόσταξης κενού από αργό πετρέλαιο προέλευσης 70% Arabian Light και 30% Arabian Medium.

Όπως προαναφέρθηκε από κάθε πειραματική δοκιμή συλλέγονταν τουλάχιστον δύο ζεύγη (raffinate+extract) δειγμάτων από τα προϊόντα της εκχύλισης. Στους πίνακες 3.19 και 3.20 παρουσιάζονται οι φυσικές ιδιότητες και η χημική σύσταση των δειγμάτων αυτών.

Η απουσία τιμών κινηματικού ιξώδους στους 40°C, σε δείγματα εκχυλίσματος οφείλεται στις μικρές ποσότητες δείγματος που προέκυψαν μετά την απογύμνωση, οι οποίες δεν ήταν επαρκείς για την μέτρηση όλων των ιδιοτήτων.

Τέλος, στον πίνακα 3.21 παρουσιάζονται οι συστάσεις των δειγμάτων τροφοδοσίας υπολογισμένες με βάση τα ισοζύγια μάζας των προϊόντων του εκχυλιστήρα και οι τιμές της σύστασής τους από τις αναλύσεις HPLC. Παρατηρείται ότι, οι υπολογισμένες από τα ισοζύγια αυτά τιμές δεν διαφέρουν σημαντικά από τις τιμές που προήλθαν από τον απευθείας προσδιορισμό της σύστασης. Αυτό αποδεικνύει ότι τόσο οι μετρήσεις όγκου-βάρους των προϊόντων, όσο και η χρωματογραφική ανάλυση των δειγμάτων ήταν ακριβείς και αξιόπιστες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.17								
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ								
Αριθμός δοκιμής	Ροές εισόδου		Ροές εξόδου		Αναλογία	Θερμοκρασία		Περιεκτικότητα
	ορυκτελαίου	διαλύτη	υπολείμματος	εκχυλίσματος	διαλύτη-ορυκτελαίου	κορυφής	πυθμένος	NMP σε νερού
	FinOIL (lt/h)	FinNMP (lt/h)	FoutRAFF (lt/h)	FoutEXTR (lt/h)	Ratio NMP/OIL	T _{top} (°C)	T _{bot} (°C)	Water (% κ.ο. NMP)
8-1	2.90	4.00	2.32	4.58	1.37	79.0	72.0	2.5
8-2	2.90	4.00	2.32	4.58	1.37	80.0	71.0	2.5
9-1	2.90	4.00	2.5	4.40	1.37	81.0	72.0	2.5
9-2	2.90	4.00	2.5	4.40	1.37	81.0	72.0	2.5
10-1	2.90	4.00	2.30	4.60	1.37	80.5	71.0	2.5
10-2	2.90	4.00	2.30	4.60	1.37	81.0	71.0	2.5
11-1	2.75	4.15	2.47	4.43	1.51	87.0	77.0	5
11-2	2.75	4.15	2.47	4.43	1.51	85.7	76.0	5
12-1	3.00	3.90	2.56	4.34	1.30	86.5	77.2	5
12-2	3.00	3.90	2.56	4.34	1.30	86.4	77.5	5
13-1	2.75	4.15	1.17	5.73	1.51	85.5	76.8	0
13-2	2.75	4.15	1.17	5.73	1.51	86.3	76.6	0
14-1	2.75	4.15	2.45	4.45	1.51	74.2	65.0	5
14-2	2.75	4.15	2.45	4.45	1.51	74.4	64.4	5
15-1	3.00	3.90	2.59	4.31	1.30	74.0	65.2	5
15-2	3.00	3.90	2.59	4.31	1.30	74.3	65.1	5
16-1	3.00	3.90	1.37	5.53	1.30	73.9	63.5	0
16-2	3.00	3.90	1.37	5.53	1.30	77.5	63.5	0
17-1	2.75	4.15	1.84	5.06	1.51	74.2	65.7	0
17-2	2.75	4.15	1.84	5.06	1.51	74.4	64.6	0
18-1	3.00	3.90	1.30	5.60	1.30	82.6	78.5	0
18-2	3.00	3.90	1.30	5.60	1.30	81.5	78.3	0

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.18										
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ-ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ										
Δείγμα	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ					ΣΥΣΤΑΣΗ				
	Ειδικό Βάρος	Δείκτης διάθλασης	Κινηματικό Ιξώδες		Δείκτης Ιξώδους	Κορεσμένα	Αρωματικά	Μόνο-αρωματικά	Δι-αρωματικά	Πολυ-αρωματικά
	Sp.Gr.	RI ₇₀	V ₄₀ ^{°C}	V ₁₀₀ ^{°C}	VI	sat	arom	mono-arom	di-arom	polyarom
			(cSt)	(cSt)		(% κ.β.)	(% κ.β.)	(% κ.β.)	(% κ.β.)	(% κ.β.)
8Feed	0.9114	1.4874	36.01	5.47	81	45.5	54.5	25.0	16.7	12.8
9Feed	0.9114	1.4874	36.01	5.47	81	46.3	53.7	24.3	17.1	12.3
10Feed	0.9114	1.4874	36.01	5.47	81	45.6	54.4	24.9	16.9	12.6
11Feed	0.9122	1.4880	35.81	5.41	78	46.4	53.6	23.9	17.4	12.3
12Feed	0.9122	1.4880	35.81	5.41	78	46.5	53.5	22.3	18.0	13.2
13Feed	0.9122	1.4880	35.81	5.41	78	46.5	53.5	22.3	18.0	13.2
14Feed	0.9158	1.4877	35.86	5.42	78	45.4	54.6	22.0	18.0	14.6
15Feed	0.9158	1.4877	35.86	5.42	78	48.0	52.0	25.1	15.1	11.7
16Feed	0.9165	1.4886	36.11	5.4	75	47.4	52.6	24.5	15.8	12.1
17Feed	0.9165	1.4886	36.11	5.4	75	45.7	54.3	24.9	16.8	12.6
18Feed	0.9165	1.4886	36.11	5.4	75	45.7	54.3	24.9	16.8	12.6

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.19

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ (RAFFINATE)

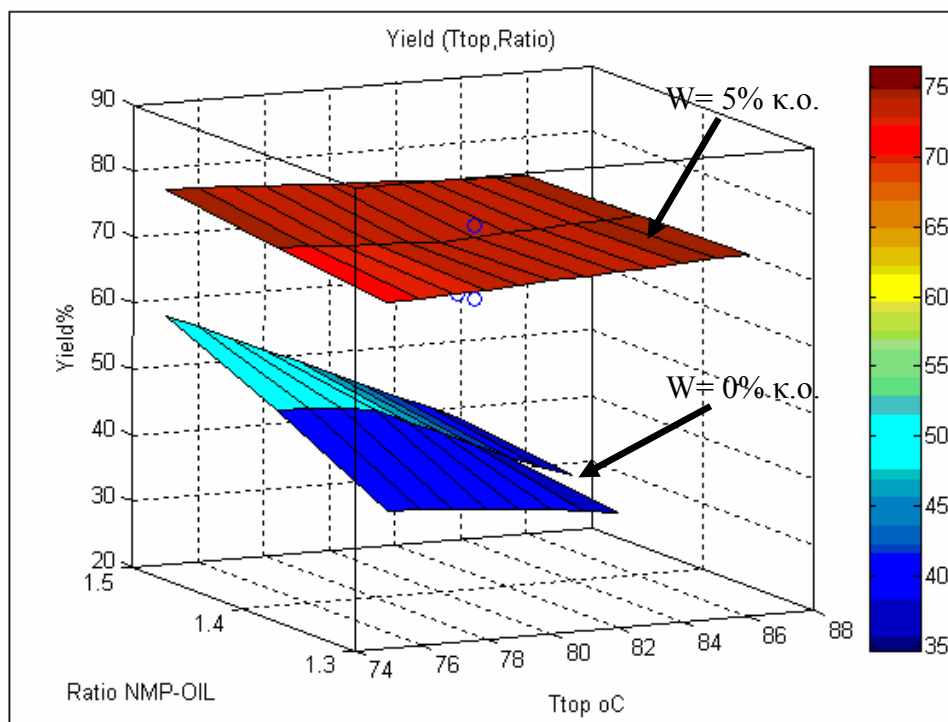
Δείγματα	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ								ΣΥΣΤΑΣΗ					Απόδοση
	Ειδικό βάρος	Δείκτης διάθλασης	Κινηματικό ιξώδες		Δείκτης ιξώδους	Ανάκτηση		NMP δείγμα	Κορεσμένα	Αρωματικά	Μονό-	Δί-	Πολύ-	
	Sp. Gr.	RI70	V ₄₀ °C	V ₁₀₀ °C	VI				sat	arom	mono-arom	di-arom	poly-arom	Yield
			(cSt)	(cSt)		(%κ.ο.)	(%κ.β.)	(%κ.ο.)	(% κ.β.)	(% κ.β.)	(% κ.β.)	(% κ.β.)	(% κ.β.)	(%)
8RAFF1	0.883	1.4693	28.40	4.99	100	85.6	81.8	0.5	58.6	41.4	26.1	12.7	2.7	69
8RAFF2	0.8838	1.4680	26.92	4.83	99	87.3	83.6	1.6	59.1	40.9	26.5	12.5	1.9	70
9RAFF1	0.8811	1.4659	25.88	4.75	102	80.8	79.2	1.7	60.0	40.0	25.3	12.3	2.5	70
9RAFF2	0.8791	1.4650	26.14	4.76	100	81.4	79.8	1.6	59.9	40.1	24.6	12.7	2.8	70
10RAFF1	0.8781	1.4647	26.35	4.81	102	85.8	83.5	0.8	60.7	39.3	25.1	12.2	2.0	68
10RAFF2	0.8804	1.4663	26.83	4.85	102	86.1	84.2	0.7	60.2	39.8	24.8	12.4	2.6	68
11RAFF1	0.8853	1.4702	27.65	4.90	99	83.8	81.6	1.0	56.1	43.9	23.1	14.5	6.2	75
11RAFF2	0.8857	1.4695	28.28	4.87	99	82.7	80.1	0.9	56.3	43.7	22.8	14.7	6.2	74
12RAFF1	0.8877	1.4710	27.50	4.84	95	90.0	88.3	1.3	54.5	45.5	23.6	14.9	7.0	77
12RAFF2	0.8851	1.4698	28.86	4.95	93	87.4	86.5	0.8	56.4	43.6	24.0	14.3	5.3	75
13RAFF1	0.8610	1.4529	23.34	4.63	115	82.5	80.8	0.8	72.8	27.2	20.3	5.3	1.6	35
13RAFF2	0.8604	1.4515	23.26	4.62	115	81.0	79.6	0.7	73.2	26.8	20.7	5.4	0.7	34
14RAFF1	0.8845	1.4686	28.56	5.02	101	85.3	84.0	1.0	57.4	42.6	25.2	13.7	3.7	76
14RAFF2	0.8837	1.4685	28.65	5.04	102	86.4	83.0	0.9	55.6	44.4	24.9	15.1	4.3	77
15RAFF1	0.8889	1.4714	29.66	5.06	95	84.6	78.6	0.6	59.3	40.7	23.8	14.3	2.6	73
15RAFF2	0.8883	1.4714	28.88	4.94	92	83.7	80.1	1.9	58.9	41.1	22.6	14.4	4.1	72
16RAFF1	0.8617	1.4549	23.73	4.65	113	90.4	85.5	0.8	73.1	26.9	20.9	5.6	0.4	41
16RAFF2	0.8598	1.4539	23.28	4.64	117	88.5	86.1	0.7	74.2	25.8	20.5	5.1	0.2	40
17RAFF1	0.8705	1.4604	25.79	4.81	107	83.7	80.5	0.5	66.5	33.5	21.4	10.1	2.1	55
17RAFF2	0.8695	1.4597	25.50	4.78	107	88.5	85.3	0.7	67.8	32.2	21.8	9.2	1.2	59
18RAFF1	0.8668	1.4580	24.35	4.73	114	84.6	80.0	0.6	68.6	31.4	20.9	8.9	1.7	37
18RAFF2	0.8683	1.4591	24.77	4.76	112	87.7	85.7	0.5	66.7	33.3	21.2	10.1	2.0	38

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.20												
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ (EXTRACT)												
Δείγματα	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ							ΣΥΣΤΑΣΗ				
	Ειδικό βάρος	Δείκτης διάθλασης	Κινηματικό ιξώδες		Ανάκτηση		NMP δείγματος	Κορεσμένα	Αρωματικά	Μονό-	Δί-	Πολύ-
	Sp. Gr.	RI70	V ₄₀ °C	V ₁₀₀ °C				sat	arom	mono-arom	di-arom	poly-arom
			(cSt)	(cSt)	(%κ.ο.)	(%κ.β.)	(% κ.ο.)	(% κ.β.)	(% κ.β.)	(% κ.β.)	(% κ.β.)	(% κ.β.)
8EXTR1	1.0324	1.5653	-	8.41	12.1	11.2	3.3	12.9	87.1	15.3	25.8	45.1
8EXTR2	1.0227	1.5448	44.30	4.93	12.5	11.8	15.5	13.5	86.5	17.1	25.9	43.5
9EXTR1	1.0180	1.557	133.66	8.29	14.3	12.6	1.6	13.0	87.0	17.8	28.4	40.9
9EXTR2	1.0105	1.5523	121.03	8.06	15.0	13.8	1.6	12.5	87.5	16.2	28.9	42.4
10EXTR1	0.9996	1.5431	90.04	7.29	22.5	19.6	2.4	16.6	83.4	18.0	28.5	36.8
10EXTR2	0.9964	1.5416	92.50	7.38	23.2	21.4	1.5	16.3	83.7	18.1	28.7	36.9
11EXTR1	1.0229	1.5591	127.64	8.15	14.2	12.8	2.5	12.4	87.6	15.6	27.6	44.4
11EXTR2	1.0231	1.5579	104.40	7.41	12.5	11.2	4.0	12.0	88.0	14.8	28.2	45.0
12EXTR1	1.0319	1.566	176.72	9.12	8.8	7.8	1.9	12.5	87.5	15.2	26.4	45.9
12EXTR2	1.0251	1.5645	162.37	8.74	8.9	7.8	1.1	10.4	89.6	13.7	25.0	51.0
13EXTR1	0.9685	1.5253	65.75	6.75	36.7	35.3	1.1	30.7	69.3	21.7	23.8	23.8
13EXTR2	0.9698	1.5267	66.17	6.78	37.4	36.1	0.9	30.4	69.6	21.9	23.9	23.8
14EXTR1	1.0225	1.5636	-	8.47	14.4	10.9	1.0	12.5	87.5	15.3	27.3	44.9
14EXTR2	1.0230	1.5667	-	8.53	13.8	11.0	2.3	10.9	89.1	14.0	28.1	47.0
15EXTR1	1.0402	1.5748	-	9.55	13.0	11.2	2.2	6.9	93.1	12.4	27.1	53.6
15EXTR2	1.0356	1.5715	-	9.27	13.0	10.5	1.3	9.4	90.6	15.6	25.1	49.9
16EXTR1	0.9554	1.5147	63.74	6.63	37.9	34.6	0.4	31.6	68.4	21.6	25.5	21.3
16EXTR2	0.9581	1.5163	60.59	6.50	35.9	30.5	0.3	30.6	69.4	22.4	24.0	23.0
17EXTR1	0.9852	1.5343	85.75	7.28	25.1	21.6	0.9	19.6	80.4	22.4	27.5	30.5
17EXTR2	1.0000	1.5435	111.55	7.92	23.9	18.7	0.5	15.1	84.9	21.6	30.0	33.3
18EXTR1	0.9620	1.5243	60.69	6.47	33.8	32.5	0.6	28.2	71.8	22.7	23.6	25.5
18EXTR2	0.9653	1.5214	65.31	6.68	37.9	35.5	0.5	30.4	69.6	21.9	24.5	23.2

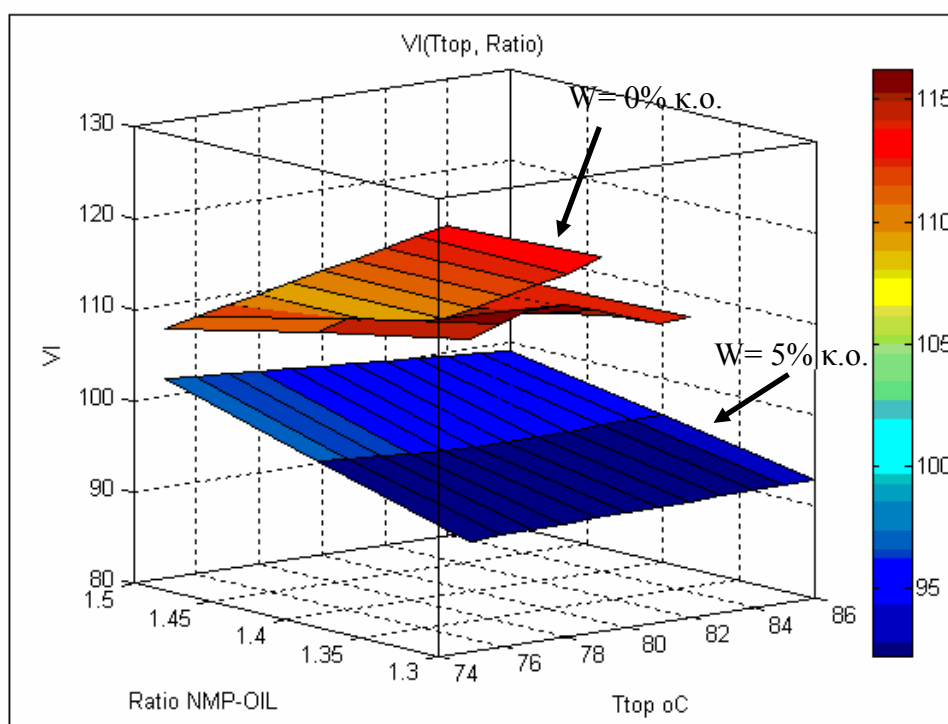
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.21										
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΙΣΟΖΥΓΙΩΝ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ										
Δείγμα	ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΑΠΟ ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ					ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ				
	Κορεσμένα	Αρωματικά	Μόνο-	Δί-	Πολύ-	Κορεσμένα	Αρωματικά	Μόνο-	Δί-	Πολύ-
	sat (%κ.β.)	arom (%κ.β.)	mono- (%κ.β.)	di- (%κ.β.)	poly (%κ.β.)	sat (%κ.β.)	arom (%κ.β.)	mono- (%κ.β.)	di- (%κ.β.)	poly- (%κ.β.)
8RAFF1	43	57	22	17	17	45	55	25	17	13
8RAFF2	44	56	23	17	15	45	55	25	17	13
9RAFF1	45	55	23	18	15	46	54	24	17	12
9RAFF2	47	53	22	17	14	46	54	24	17	12
10RAFF1	45	55	23	18	14	46	54	25	17	13
10RAFF2	45	55	23	18	14	46	54	25	17	13
11RAFF1	44	56	21	18	17	46	54	24	17	12
11RAFF2	44	56	21	18	17	46	54	24	17	12
12RAFF1	44	56	21	18	17	46	54	22	18	13
12RAFF2	44	56	21	17	18	46	54	22	18	13
13RAFF1	45	55	21	18	16	46	54	22	18	13
13RAFF2	44	56	22	18	16	46	54	22	18	13
14RAFF1	45	55	23	17	15	45	55	22	18	15
14RAFF2	44	56	22	18	15	45	55	22	18	15
15RAFF1	44	56	20	18	17	48	52	25	15	12
15RAFF2	44	56	21	18	18	48	52	25	15	12
16RAFF1	48	52	21	18	13	47	53	25	16	12
16RAFF2	47	53	22	17	14	47	53	25	16	12
17RAFF1	45	55	22	18	15	46	54	25	17	13
17RAFF2	45	55	22	18	15	46	54	25	17	13
18RAFF1	42	58	22	18	17	46	54	25	17	13
18RAFF2	43	57	22	19	16	46	54	25	17	13

Στα επόμενα διαγράμματα (3.13-3.19) δίδονται τρισδιάστατες γραφικές απεικονίσεις της απόδοσης σε προϊόν υπολείμματος αλλά και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων που μετρήθηκαν στα παραχθέντα δείγματα του υπολείμματος, συναρτήσει της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας και της θερμοκρασίας κορυφής του εκχυλιστήρα. Για καλύτερη οπτικοποίηση των δεδομένων, οι επιφάνειες απόκρισης δίδονται ξεχωριστά για τα δύο επίπεδα περιεκτικότητας σε νερό στην NMP.

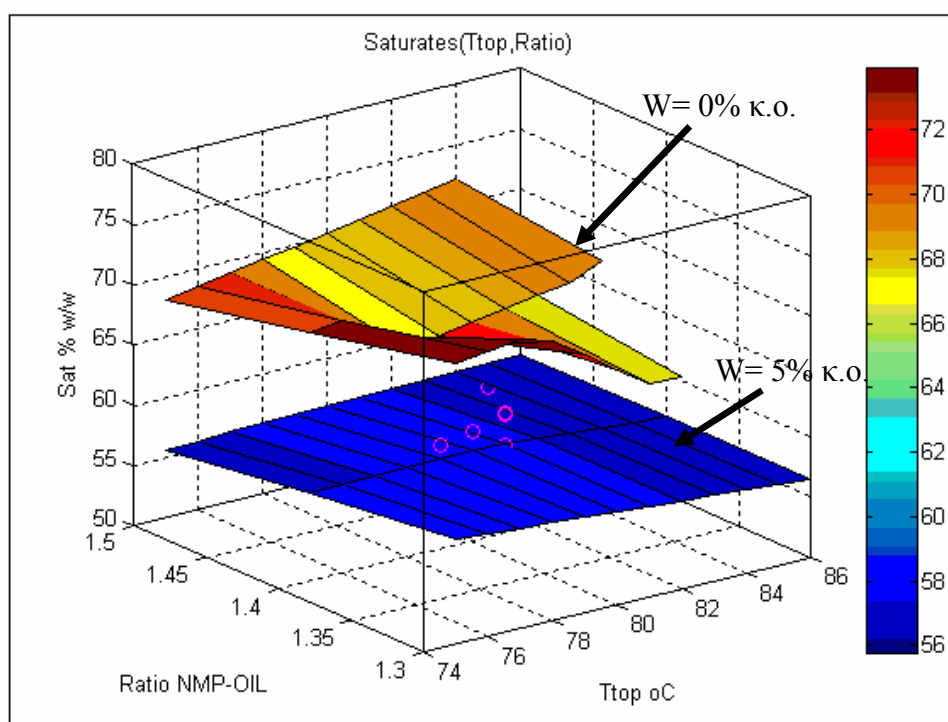
Στα διαγράμματα συμβολίζεται με W ή Water η περιεκτικότητα της NMP σε νερό, R ή Ratio η αναλογία NMP-τροφοδοσίας και T_{top} η θερμοκρασία κορυφής του εκχυλιστήρα.



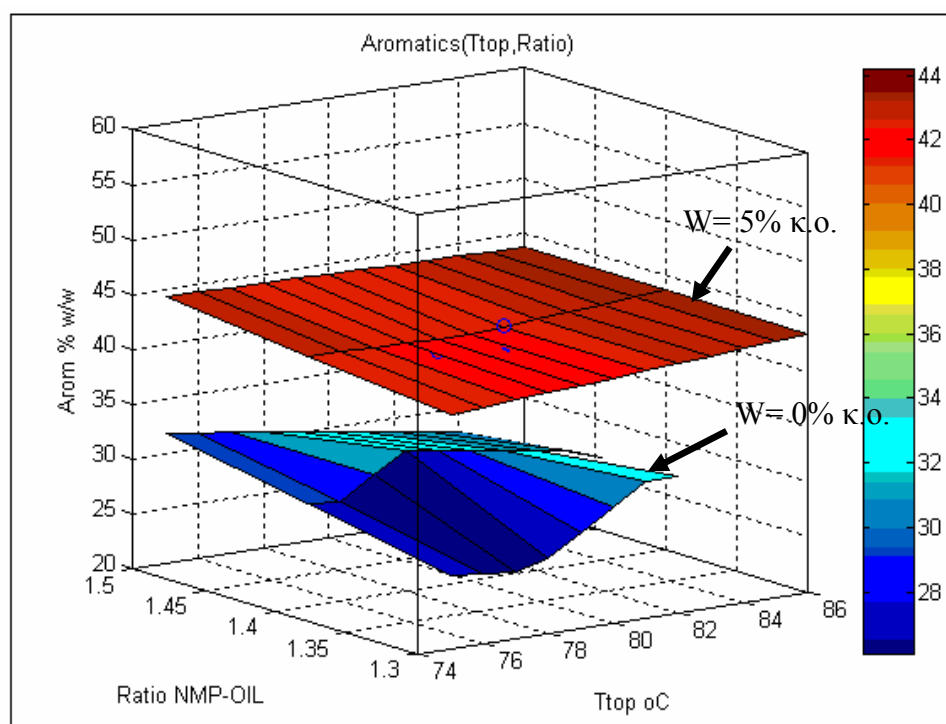
Διάγραμμα 3.13: Διάγραμμα απόδοσης σε υπόλειμμα συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για όλες τις περιεκτικότητες της NMP σε νερό



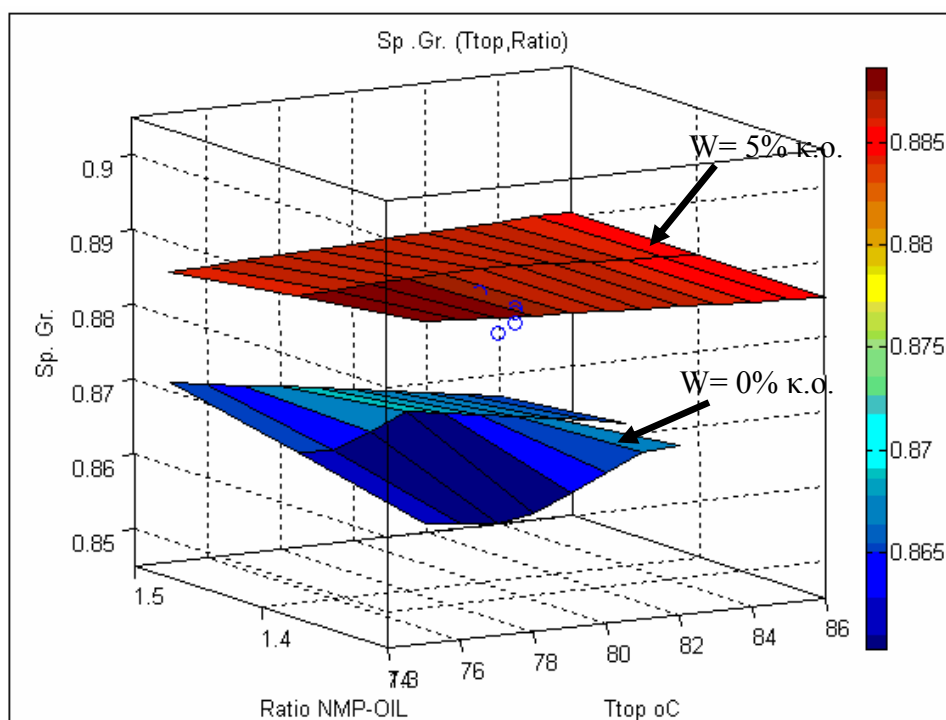
Διάγραμμα 3.14: Διάγραμμα δείκτη ιξώδους υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για όλες τις περιεκτικότητες της NMP σε νερό



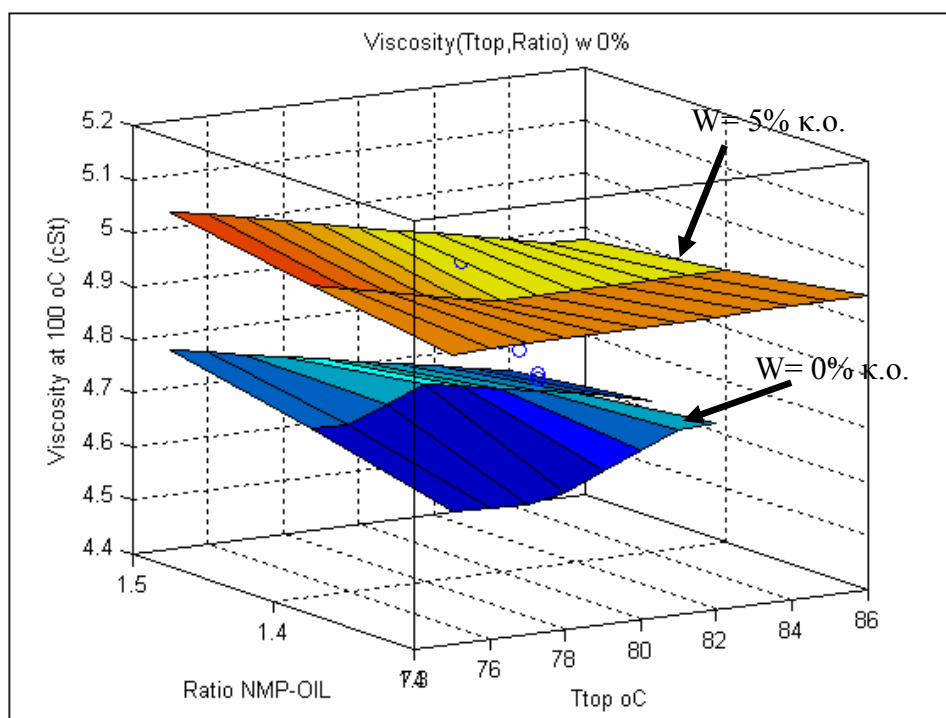
Διάγραμμα 3.15: Διάγραμμα περιεκτικότητας του υπολείμματος σε κορεσμένα συστατικά συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για όλες τις περιεκτικότητες της NMP σε νερό



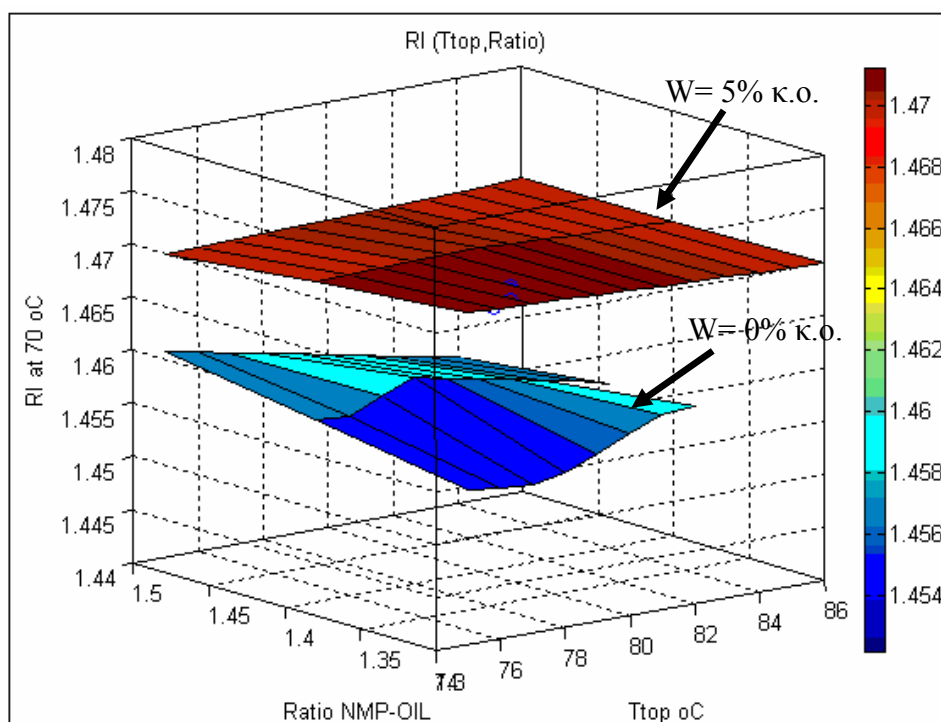
Διάγραμμα 3.16: Διάγραμμα περιεκτικότητας σε αρωματικά συστατικά του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για όλες τις περιεκτικότητες της NMP σε νερό



Διάγραμμα 3.17: Διάγραμμα ειδικού βάρους του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για όλες τις περιεκτικότητες της NMP σε νερό



Διάγραμμα 3.18: Διάγραμμα κινηματικού ιξώδους στους 100 °C του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για όλες τις περιεκτικότητες της NMP σε νερό



Διάγραμμα 3.19: Διάγραμμα δείκτη διάθλασης του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για όλες τις περιεκτικότητες της NMP σε νερό

Η οπτική αξιολόγηση των διαγραμμάτων οδηγεί στα παρακάτω κύρια συμπεράσματα:

1. Η προσθήκη νερού στην NMP, ανεξάρτητα από τις τιμές των R και T_{top} , οδηγεί όπως ήταν αναμενόμενο, σε σημαντική αύξηση του παραγόμενου υπολείμματος (π.χ. μεταβολή της απόδοσης από 41% σε 73% στις πειραματικές δοκιμές 16 και 15). Η μεταβολή αυτή μειώνεται με την αύξηση των τιμών του R και την μείωση της θερμοκρασίας, ενώ αντίθετα αυξάνεται με την μείωση του R και την αύξηση της θερμοκρασίας. Ενδεικτικά αναφέρεται η μείωση της απόδοσης σε υπόλειμμα από 55% σε 35% στις πειραματικές δοκιμές 17 και 13 αντίστοιχα, όπου η T_{top} αυξάνεται από 74.2 °C σε 85.5 °C και το R παραμένει σταθερό στο 1.51.
2. Ταυτόχρονα με την προσθήκη νερού υποβαθμίζεται ποιοτικά το υπόλειμμα (Διάγραμμα 3.14), δεδομένου ότι οδηγεί σε σημαντική μείωση του δείκτη ιξώδους, ο οποίος αποτελεί και το βασικό ποιοτικό χαρακτηριστικό των λιπαντικών ελαίων. Ενδεικτικά αναφέρεται η μείωση από 113 σε 95 στις πειραματικές δοκιμές 16 και 15 για τις ίδιες τιμές T_{top} και R . Η επίδραση αυτή οφείλεται στην μείωση της εκλεκτικότητας της NMP παρουσία νερού με αποτέλεσμα ανεπιθύμητα πολικά συστατικά να οδηγούνται στο υπόλειμμα. Η μεταβολή του VI είναι ασθενέστερη σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές τιμές του R .

3. Η μεταβολή του VI ανάλογα με την περιεκτικότητα της NMP σε νερό, οφείλεται στο διαφορετικό προφίλ εκχύλισης των δύο βασικών ομάδων συστατικών. Όπως φαίνεται στα διαγράμματα 3.15 και 3.16, η χημική σύσταση του παραγόμενου υπολείμματος εξαρτάται σημαντικά από την σύσταση του εκχυλιστικού μέσου. Υψηλές περιεκτικότητες σε νερό οδηγούν σε υπόλειμμα πλούσιο σε αρωματικά συστατικά, ενώ αντίθετα η απουσία νερού στο διαλύτη οδηγεί σε υπόλειμμα πλούσιο σε παραφινικά συστατικά.
4. Οι μεταβολές αυτές στη σύσταση βρίσκονται σε συμφωνία με τις τιμές της σχετικής πυκνότητας, του ιξώδους και του δείκτη διάθλασης, που παρουσιάζονται στα διαγράμματα 3.17, 3.18 και 3.19 αντίστοιχα.

Επιπλέον, η ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων από τις δοκιμές εκχύλισης στην πιλοτική μονάδα αναδεικνύει τις παρακάτω δευτερεύουσες διαφοροποιήσεις στις ιδιότητες των παραγομένων προϊόντων-υπολειμμάτων:

1. Όπως προκύπτει από τον πίνακα 3.19, με την προσθήκη ποσότητας νερού στην NMP 5% κ.ο., η απόδοση σε προϊόν υπολείμματος και ο δείκτης ιξώδους ελάχιστα μεταβάλλονται σε σχέση με την περίπτωση προσθήκης ποσότητας νερού στην NMP 2.5% κ.ο. Ανάλογη συμπεριφορά εμφανίζουν και οι υπόλοιπες τιμές ιδιοτήτων και σύστασης. Επομένως η επίδραση της προσθήκης νερού στην NMP για τιμές υψηλότερες του 2.5% κ.ο. δεν επηρεάζει πρακτικά το αποτέλεσμα της εκχύλισης.
2. Η επίδραση των T_{top} και R είναι σημαντικότερη στη διαμόρφωση των ιδιοτήτων των προϊόντων στις πειραματικές δοκιμές απουσία νερού. Αντίθετα στις δοκιμές με περιεκτικότητα της NMP 5% κ.ο. σε νερό φαίνεται ότι η επίδραση των T_{top} και R εξασθενεί, δεδομένης της ισχυρής επίδρασης του νερού στο προφίλ της εκχύλισης. Χαρακτηριστικά παρατηρείται στο διάγραμμα 3.19, με την αύξηση της θερμοκρασίας από 74.4°C στους 87°C και για την ίδια τιμή R, στην περίπτωση προσθήκης νερού στην NMP στις πειραματικές δοκιμές 14 και 11, η απόδοση σε προϊόν υπολείμματος παραμένει πρακτικά αμετάβλητη (από 76% σε 75%), ενώ στην περίπτωση που δεν γίνει προσθήκη νερού στην NMP στις πειραματικές δοκιμές 17 και 13, επέρχεται μείωση της απόδοσης σε υπόλειμμα από 55% σε 35%, για αύξηση της T_{top} από 74.2°C σε 85.5°C και διατήρηση της τιμής του R σταθερής. Αντίστοιχα ο δείκτης ιξώδους στην περίπτωση προσθήκης νερού, στις πειραματικές δοκιμές 14 και 11, με την αύξηση της θερμοκρασίας παραμένει

- πρακτικά σταθερός (μειώνεται ελάχιστα από 101 σε 99), ενώ χωρίς την προσθήκη νερού με την αύξηση της θερμοκρασίας στις πειραματικές δοκιμές 17 και 13, επέρχεται αύξηση από 107 σε 115.
3. Από τα διαγράμματα 3.17-3.21 παρατηρείται ότι για μηδενική περιεκτικότητα της NMP σε νερό, η αύξηση της θερμοκρασίας κορυφής για χαμηλές τιμές αναλογίας NMP-τροφοδοσίας μειώνει ελαφρά την απόδοση σε προϊόν υπολείμματος, το οποίο εμφανίζει σχετικά χειρότερα ποιοτικά χαρακτηριστικά. Ενδεικτικά αναφέρεται, η μείωση της απόδοσης από 40% στο 38% για τις πειραματικές δοκιμές 16 και 18, με ταυτόχρονη μικρή μείωση του δείκτη ιξώδους από 117 στο 112 και της συγκέντρωσης σε κορεσμένα συστατικά από 73.1% κ.β. στο 68.6% κ.β, για αύξηση της θερμοκρασίας από 77.5°C σε 81.5°C για το ίδιο R.
 4. Αντίθετα απουσία νερού στην NMP, η αύξηση της θερμοκρασίας για μεγάλες τιμές αναλογίας NMP-τροφοδοσίας, μειώνει την απόδοση της εκχύλισης σε προϊόν υπολείμματος, αλλά βελτιώνει τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του. Χαρακτηριστικά αναφέρεται, για τις πειραματικές δοκιμές 17 και 13, η αύξηση της θερμοκρασίας από 74.2°C σε 85.5°C, επιφέρει μείωση της απόδοσης από 55% στο 35%, ενώ ταυτόχρονα εμφανίζεται αύξηση του VI από 107 στο 115 με ταυτόχρονη αύξηση της συγκέντρωσης σε κορεσμένα συστατικά από 66.5%% στο 72.8% κ.β.
 5. Στην περίπτωση της προσθήκης νερού στην NMP η αύξηση της θερμοκρασίας σε μικρές τιμές του R πρακτικά δεν μεταβάλλει την απόδοση σε προϊόν υπολείμματος, ενώ υποβαθμίζει ελαφρά τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του. Στις πειραματικές δοκιμές 14 και 12, με την αύξηση της θερμοκρασίας από 74.2°C σε 86.5°C και σταθερό R, επέρχεται αύξηση της απόδοσης από 76 στο 77, ενώ ο δείκτης ιξώδους μειώνεται από 101 στο 95 και η συγκέντρωση των κορεσμένων από 57.4 στο 54.5% κ.β. Σε υψηλότερες τιμές του R για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 5% κ.ο., η αύξηση της θερμοκρασίας, χωρίς να μεταβάλλει σημαντικά την απόδοση σε προϊόν υπολείμματος, οδηγεί σε σχετική βελτίωση του VI και των υπολοίπων ποιοτικών μεταβλητών (π.χ. για τις πειραματικές δοκιμές 14 και 11 με την αύξηση της θερμοκρασίας επέρχεται μικρή μείωση της απόδοσης από 76% στο 75%, ενώ αυξάνεται ο δείκτης ιξώδους από 101 στο 104).
 6. Για μηδενικές τιμές περιεκτικότητας σε NMP η αύξηση της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας σε χαμηλές θερμοκρασίες οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης του παραγόμενου υπολείμματος και υποβάθμιση των ποιοτικών χαρακτηριστικών. Για παράδειγμα στις πειραματικές δοκιμές 16 και 17, η αύξηση του R από 1.30 σε 1.51

για σταθερή θερμοκρασία 74°C, επιφέρει άνοδο στην απόδοση από 41% στο 55% και μείωση του δείκτη ιξώδους από 113 στο 107 και της συγκέντρωσης σε κορεσμένα συστατικά από 73.1% κ.β. σε 66,5% κ.β. Αντίθετα σε μεγάλες θερμοκρασίες, η αύξηση του R επιφέρει πολύ μικρή μείωση στην απόδοση σε προϊόν υπολείμματος, ενώ τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του βελτιώνονται ελαφρώς. Αυτό παρατηρείται από τις πειραματικές δοκιμές 18 και 13, όπου με την αύξηση του R από 1.30 σε 1.51 για $T_{top} \sim 85^{\circ}\text{C}$, η απόδοση σε προϊόν υπολείμματος μειώνεται από 37 σε 35%, ο δείκτης ιξώδους αυξάνεται από 114 σε 115 και η περιεκτικότητα σε κορεσμένα συστατικά μεταβάλλεται από 68.2 % σε 72.8% κ.β.

7. Με την προσθήκη νερού στην NMP σε συγκέντρωση 5% κ.ο. η αύξηση του R για χαμηλές θερμοκρασίες δεν μεταβάλλει πρακτικά την απόδοση σε υπόλειμμα, ενώ επιφέρει αύξηση του δείκτη ιξώδους. Στις πειραματικές δοκιμές 15 και 14 με την αύξηση του R, από 1.30 σε 1.51 για σταθερή T_{top} 74°C, ενώ η απόδοση διατηρείται σταθερή (από 76% σε 77%), το VI αυξάνεται από 95 σε 101. Σε υψηλές θερμοκρασίες για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 5% κ.ο., η αύξηση του R μεταβάλλει ελάχιστα και πτωτικά της απόδοση της διεργασίας σε υπόλειμμά και βελτιώνει ελαφρά τα ποιοτικά του χαρακτηριστικά. Για παράδειγμα, για αύξηση του R από 1.3 σε 1.51, για σταθερή T_{top} ($\sim 85^{\circ}\text{C}$), επέρχεται πολύ μικρή μείωση της απόδοσης σε υπόλειμμα από 77% στο 75% για τις πειραματικές δοκιμές 12 και 11 και αντίστοιχα αύξηση του VI από 95 έως 99 και της περιεκτικότητας του υπολείμματος σε κορεσμένα συστατικά από 54.5% κ.β σε 56.1% κ.β.

3.10.2 Υπολογισμός επιδράσεων των παραμέτρων της εκχύλισης στην απόδοση και το δείκτη ιξώδους

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων διαπιστώθηκε η ισχυρή επίδραση της περιεκτικότητας σε νερό της NMP στην απόδοση της εκχύλισης και στην διαμόρφωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του προϊόντος-υπολείμματος. Αντίθετα, η μεταβολή των άλλων δυο παραμέτρων της διεργασίας R και T_{top} , δεν αλλάζει σημαντικά την απόδοση και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του. Για την ποσοτικοποίηση της επίδρασης κάθε παραμέτρου της εκχύλισης στην απόδοση και το δείκτη ιξώδους, παρακάτω υπολογίζονται τα κύρια αποτελέσματα των παραγόντων, καθώς και οι αλληλεπιδράσεις τους, σύμφωνα με την θεωρία του πειραματικού σχεδιασμού (Παράγραφος 3.6.2). Στον πίνακα 3.22 δίνεται το γενικό πειραματικό πλάνο με τις τιμές των παραγόντων, όπως διαμορφώθηκαν κατά την εκτέλεση των πειραμάτων, καθώς και οι τιμές των αποκρίσεων-εξαρτημένων μεταβλητών,

δηλαδή της απόδοσης της διεργασίας σε υπόλειμα και του δείκτη ιξώδους του. Οι τιμές των αποκρίσεων της απόδοσης και του δείκτη ιξώδους αποτελούν τους μέσους όρους των αποκρίσεων-αποτελεσμάτων των δυο δειγμάτων από κάθε πειραματική δοκιμή.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.22						
ΠΙΝΑΚΑΣ ΓΕΝΙΚΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΠΛΑΝΟΥ						
A/A	Αριθμός πειράματος	Ratio NMP-OIL	W (% κ.ο)	T _{top} (°C)	Απόδοση σε Raff %	VI
1	16	1.30	0	74	41	115
2	17	1.51	0	74	57	107
3	15	1.30	5	74	73	94
4	14	1.51	5	74	77	102
5	18	1.30	0	86	37	113
6	13	1.51	0	86	34	115
7	12	1.37	5	86	76	94
8	11	1.51	5	86	75	99
9	8	1.37	2.5	80	69	99
10	9	1.37	2.5	80	72	101
11	10	1.37	2.5	80	65	104

Προσδιορισμός των κύριων αποτελεσμάτων των παραγόντων της εκχύλισης στην απόδοση αυτής σε προϊόν υπολλείματος

-Επίδραση της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.23		
ΚΥΡΙΟ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΤΗΣ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ NMP-ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΣΕ ΠΡΟΪΟΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ		
	Περιεκτικότητα NMP σε νερό W (% κ.ο)	Θερμοκρασία κορυφής T _{top} (°C)
y ₂ -y ₁ =57-41=16	0	74
y ₄ -y ₃ =77-73=4	5	74
y ₆ -y ₅ =34-37=-3	0	86
y ₈ -y ₇ =75-76=-1	5	86
Κύριο αποτέλεσμα της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας=4		

-Επίδραση της περιεκτικότητας της NMP σε νερό

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.24		
ΚΥΡΙΟ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ NMP ΣΕ ΝΕΡΟ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΣΕ ΠΡΟΪΟΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ		
	Αναλογία NMP-τροφοδοσίας R	Θερμοκρασία κορυφής T _{top} (°C)
y ₃ -y ₁ =73-41=32	1.30	74
y ₄ -y ₂ =77-57=20	1.51	74
y ₇ -y ₅ =76-37=39	1.30	86
y ₈ -y ₆ =75-34=41	1.51	86
Κύριο αποτέλεσμα της περιεκτικότητας της NMP σε νερό=33		

-Επίδραση της θερμοκρασίας κορυφής

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.25		
ΚΥΡΙΟ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΟΡΥΦΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΣΕ ΠΡΟΪΟΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ		
	Αναλογία NMP-τροφοδοσίας R	Θερμοκρασία κορυφής W (% κ.ο.)
y5-y1=37-41=-4	1.30	0
y6-y2=34-57=-23	1.51	0
y7-y3=76-73=3	1.30	5
y8-y4=75-77=-2	1.51	5
Κύριο αποτέλεσμα της θερμοκρασίας κορυφής=-6.5		

Υπολογισμός του αποτελέσματος των αλληλεπιδράσεων των παραγόντων της εκχύλισης στην απόδοση σε προϊόν υπολλείματος

Για τον υπολογισμό του αποτελέσματος της αλληλεπίδρασης της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας με την περιεκτικότητα της NMP σε νερό στην απόδοση της εκχύλισης ισχύει:

$$R \times W = \frac{y1 + y4 + y5 + y8}{4} - \frac{y2 + y3 + y6 + y7}{4} =$$

$$= \frac{41 + 77 + 37 + 75}{4} - \frac{57 + 73 + 34 + 76}{4} = -2,5$$

Το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας με τη θερμοκρασία κορυφής στην απόδοση της εκχύλισης είναι:

$$R \times T_{top} = \frac{y1 + y3 + y6 + y8}{4} - \frac{y2 + y4 + y5 + y7}{4} =$$

$$= \frac{41 + 73 + 34 + 75}{4} - \frac{57 + 77 + 37 + 76}{4} = -6$$

Το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της περιεκτικότητας της NMP σε νερό με τη θερμοκρασία κορυφής στην απόδοση της εκχύλισης είναι:

$$W \times T_{top} = \frac{y1 + y2 + y7 + y8}{4} - \frac{y3 + y4 + y5 + y6}{4} =$$

$$= \frac{41 + 57 + 76 + 75}{4} - \frac{73 + 77 + 37 + 34}{4} = 7$$

Τέλος, για την αλληλεπίδραση και των τριών παραγόντων, δηλαδή της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας, της περιεκτικότητας της NMP σε νερό και της θερμοκρασίας κορυφής, στην απόδοση της εκχύλισης δίνεται:

$$R \times W \times T_{top} = \frac{y2 + y3 + y5 + y8}{4} - \frac{y1 + y4 + y6 + y7}{4} =$$

$$= \frac{57+73+37+75}{4} - \frac{41+77+34+76}{4} = 3.5$$

Προσδιορισμός των κύριων αποτελεσμάτων των παραγόντων της εκχύλισης στο δείκτη ιξώδους του υπολειμματος

-Επίδραση της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.26		
ΚΥΡΙΟ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΤΗΣ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ NMP-ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΣΤΟ ΔΕΙΚΤΗ ΙΞΩΔΟΥΣ ΤΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ		
	Περιεκτικότητα NMP σε νερό W (% κ.ο)	Θερμοκρασία κορυφής T_{top} (°C)
y2-y1=107-115=-8	0	74
y4-y3=102-94=8	5	74
y6-y5=115-113=2	0	86
y8-y7=99-94=5	5	86
Κύριο αποτέλεσμα της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας=1.75		

-Επίδραση της περιεκτικότητας της NMP σε νερό

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.27		
ΚΥΡΙΟ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ NMP ΣΕ ΝΕΡΟ ΣΤΟ ΔΕΙΚΤΗ ΙΞΩΔΟΥΣ ΤΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ		
	Αναλογία NMP-τροφοδοσίας R	Θερμοκρασία κορυφής T_{top} (°C)
y3-y1=94-115=-21	1.30	74
y4-y2=102-107=-5	1.51	74
y7-y5=94-113=-19	1.30	86
y8-y6=99-115=-16	1.51	86
Κύριο αποτέλεσμα της περιεκτικότητας της NMP σε νερό=-15.25		

-Επίδραση της θερμοκρασίας κορυφής

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.28		
ΚΥΡΙΟ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΟΡΥΦΗΣ ΣΤΟ ΔΕΙΚΤΗ ΙΞΩΔΟΥΣ ΤΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ		
	Αναλογία NMP-τροφοδοσίας R	Θερμοκρασία κορυφής W (% κ.ο.)
y5-y1=113-115=-2	1.30	0
y6-y2=115-107=8	1.51	0
y7-y3=94-94=0	1.30	5
y8-y4=99-102=-3	1.51	5
Κύριο αποτέλεσμα της θερμοκρασίας κορυφής=0.75		

Υπολογισμός του αποτελέσματος των αλληλεπιδράσεων των παραγόντων της εκχύλισης επί της απόκρισης του δείκτη ιξώδους του υπολείμματος

Για τον υπολογισμό του αποτελέσματος της αλληλεπίδρασης της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας με την περιεκτικότητα της NMP σε νερό στο δείκτη ιξώδους του υπολείμματος δίνεται:

$$RxW = \frac{y1 + y4 + y5 + y8}{4} - \frac{y2 + y3 + y6 + y7}{4} =$$
$$= \frac{115+102+113+99}{4} - \frac{107+94+115+94}{4} = 4.75$$

Το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας με τη θερμοκρασία κορυφής στο δείκτη ιξώδους του υπολείμματος, είναι:

$$RxT_{top} = \frac{y1 + y3 + y6 + y8}{4} - \frac{y2 + y4 + y5 + y7}{4} =$$
$$= \frac{115+94+115+99}{4} - \frac{107+102+113+94}{4} = 1.75$$

Επίσης, για τον υπολογισμό του αποτελέσματος της αλληλεπίδρασης της περιεκτικότητας της NMP σε νερό με τη θερμοκρασία κορυφής στην τιμή του δείκτη ιξώδους του υπολείμματος, ισχύει:

$$WaterxT_{top} = \frac{y1 + y2 + y7 + y8}{4} - \frac{y3 + y4 + y5 + y6}{4} =$$
$$= \frac{115+107+94+99}{4} - \frac{94+102+113+115}{4} = -2.25$$

Τέλος, για την αλληλεπίδραση και των τριών παραγόντων στο δείκτη ιξώδους του υπολείμματος της εκχύλισης δίνεται:

$$RxWxT_{top} = \frac{y2 + y3 + y5 + y8}{4} - \frac{y1 + y4 + y6 + y7}{4} =$$
$$= \frac{107+94+113+99}{4} - \frac{115+102+115+94}{4} = -3.25$$

Από τον υπολογισμό των κύριων αποτελεσμάτων των παραγόντων της εκχύλισης στην απόδοση και τον δείκτη ιξώδους του παραγόμενου υπολείμματος, προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. Το κύριο αποτέλεσμα της επίδρασης του νερού είναι είναι καθοριστικό στην διαμόρφωση της απόδοσης σε προϊόν υπολείμματος και της τιμής του VI απο οποιοδήποτε άλλο παράγοντα. Η επίδραση των υπολοίπων παραγόντων και οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις είναι δευτερεύουσας σημασίας τόσο για την

απόδοση, όσο και για τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του παραγόμενου υπολείμματος.

2. Η μεταβολή της θερμοκρασίας έχει αρκετά μικρότερη επίδραση στην απόδοση σε υπόλειμμα σε σχέση με την προσθήκη νερού στην NMP και πρακτικά μηδενική επίδραση στο δείκτη ιξώδους του.
3. Την μικρότερη επίδραση από όλους τους παράγοντες στην απόδοση σε προϊόν υπολλείματος, παρουσιάζει η αναλογία NMP-τροφοδοσίας. Επίσης πολύ μικρό κύριο αποτέλεσμα παρουσιάζει και στην διαμόρφωση της τιμής του δείκτη ιξώδους του υπολείμματος

Από την αλληλεπίδραση των παραγόντων της διεργασίας στην απόδοση της εκχύλισης σε υπόλειμμα και την τιμή ιξώδους του, προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. Το μεγαλύτερο αποτέλεσμα αλληλεπίδρασης παραγόντων στην απόδοση σε προϊόν υπολλείματος παρουσιάζει η μεταβολή των W και T_{top} . Αντίθετα η μεταβολή που προκαλείται από την αλληλεπίδραση των W και T_{top} στο δείκτη ιξώδους είναι πολύ μικρή.
2. Επίσης και η αλληλεπίδραση των R και T_{top} είναι σημαντική για την απόδοση σε υπόλειμμα, ενώ δεν επηρεάζει σημαντικά το δείκτη ιξώδους του.
3. Το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης W και R στην απόδοση είναι μικρό, αλλά είναι μεγαλύτερο από του δυο προηγούμενους συνδυασμούς παραγόντων για τις τιμές του δείκτη ιξώδους
4. Τέλος, το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης και των τριών παραγόντων δεν είναι ιδιαίτερο σημαντικό τόσο για την απόδοση σε προϊόν υπολλείματος, όσο και για τον δείκτη ιξώδους.
5. Το σύνολο των αποτελεσμάτων αλληλεπίδρασης των παραγόντων καθώς και τα κύρια αποτελέσματα των παραγόντων R και T_{top} , είναι σημαντικά μικρότερα σε σχέση με το κύριο αποτέλεσμα της μεταβολής του W στην απόδοση της εκχύλισης και της τιμής του δείκτη ιξώδους.

Από τη μελέτη των κύριων αποτελεσμάτων και των αλληλεπιδράσεων των παραγόντων, τα συμπεράσματα που προκύπτουν για την μεταβολή της απόδοσης σε προϊόν υπολλείματος και του δείκτη ιξώδους είναι:

1. Η προσθήκη νερού μεταβάλλει περισσότερο από κάθε άλλο παράγοντα την απόδοση και τον δείκτη ιξώδους του υπολλείματος της εκχύλισης. Αυτή

μεταβολή είναι θετική στην απόδοση του υπολείμματος με την αύξηση της περιεκτικότητας της NMP σε νερό και αρνητική στην τιμή του δείκτη ιξώδους.

2. Η μεταβολή των υπολοίπων παραγόντων έχει μικρή επίδραση στο αποτέλεσμα της απόδοσης και την τιμή του δείκτη ιξώδους.

3.10.2 Μοντελοποίηση των αποτελεσμάτων

Με βάση τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών δημιουργήθηκαν δύο πολυπαραμετρικά μοντέλα πρόβλεψης της απόδοσης σε προϊόν υπολείμματος και του δείκτη ιξώδους αντίστοιχα, συναρτήσει των λειτουργικών παραμέτρων της θερμοκρασίας κορυφής, της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας και της περιεκτικότητας της NMP σε νερό καθώς και των μεταξύ τους αλληλεπιδράσεων. Η πολυπαραμετρική τεχνική που χρησιμοποιήθηκε ήταν η πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση MLR (Multiple Linear Regression) και η συσχέτιση έγινε με την χρήση του χημειομετρικού λογισμικού πακέτου Unscrambler.

Από την συσχέτιση με πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση των λειτουργικών παραμέτρων της εκχύλισης και των αλληλεπιδράσεων τους με την απόδοση σε προϊόν υπολείμματος και το δείκτη ιξώδους προέκυψαν οι σχέσεις 3.9 και 3.10:

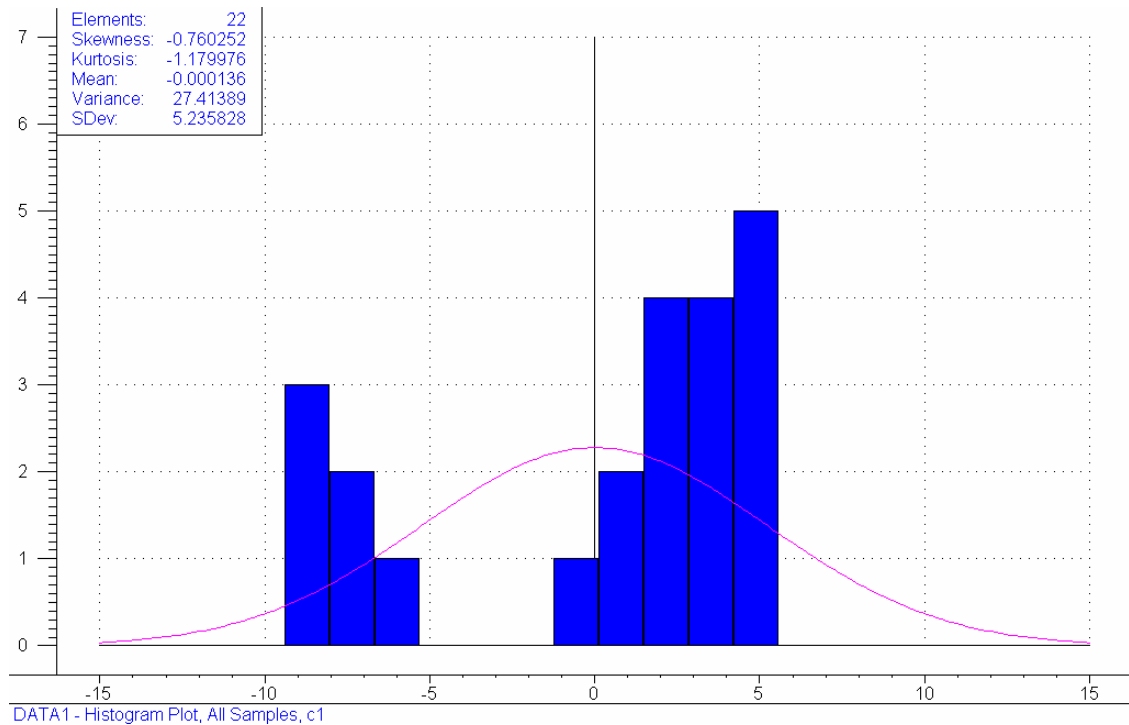
$$\text{Yield} = -393.145 + 380.131 \cdot R + 4.852 \cdot T - 5.427 \cdot W - 4.306 \cdot R \cdot T - 5.928 \cdot R \cdot W + 0.254 \cdot T \cdot W \quad (3.9)$$

$$\text{VI} = 168.254 - 63.980 \cdot R - 0.429 \cdot T - 8.464 \cdot W + 0.601 \cdot R \cdot W + 9.437 \cdot R \cdot T - 0.099 \cdot T \cdot W \quad (3.10)$$

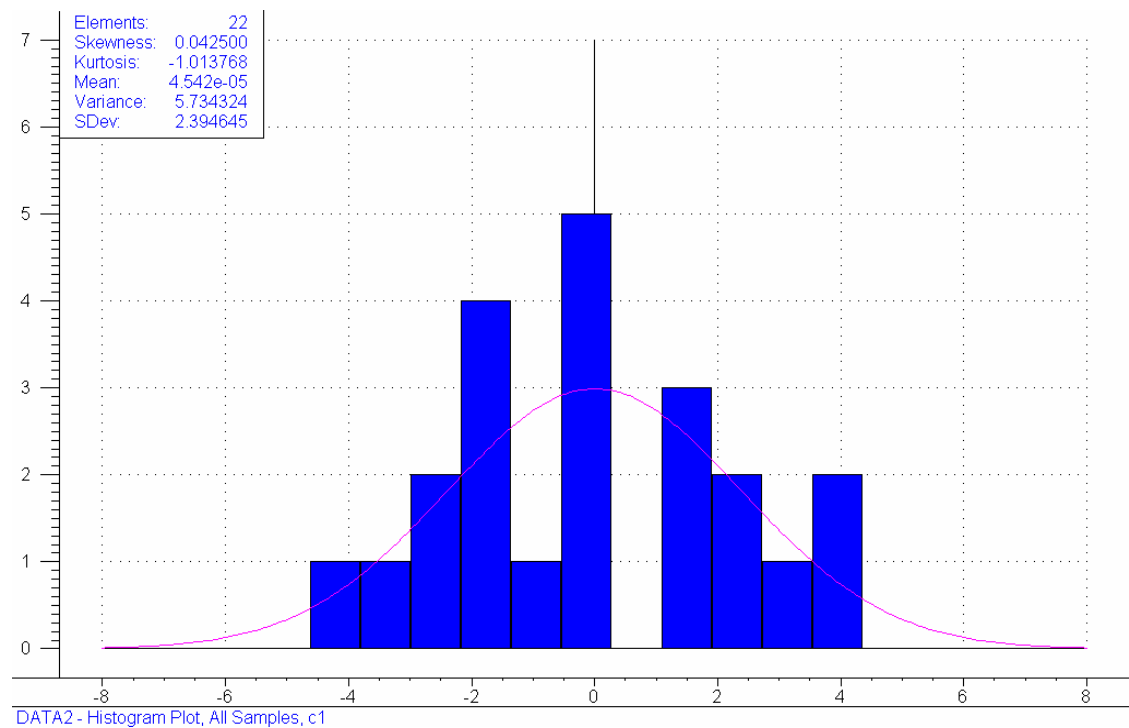
Για τις σχέσεις 3.9 και 3.10 παρουσιάζονται στον πίνακα 3.29 τα μεγέθη ακρίβειας που δέχονται τα μοντέλα πρόβλεψης των τιμών της απόδοσης και του δείκτη ιξώδους:

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.29						
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ						
Μοντέλο	Μέσο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης	Τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης	Μέσο σφάλμα της τετραγωνικής ρίζας της πρόβλεψης	Ελάχιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης	Μέγιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης	Συντελεστής συσχέτισης
	MAEP	SEP	RMSEP	MinAEP	MaxAEP	R ²
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
Απόδοση	4.44	5.24	5.12	0.80	9.38	0.89
Δείκτης ιξώδους	1.94	2.39	2.34	0.12	4.61	0.90

Στα διαγράμματα 3.20 και 3.21 δίνονται τα ιστογράμματα των σφαλμάτων των μοντέλων προβλεψής της απόδοσης και του δείκτη ιξώδους αντίστοιχα.



Διάγραμμα 3.20: Ιστόγραμμα κατανομής σφάλματος του μοντέλου πρόβλεψης της απόδοσης σε προϊόν υπολείμματος



Διάγραμμα 3.21: Ιστόγραμμα κατανομής σφάλματος του μοντέλου πρόβλεψης του δείκτη ιξώδους του υπολείμματος

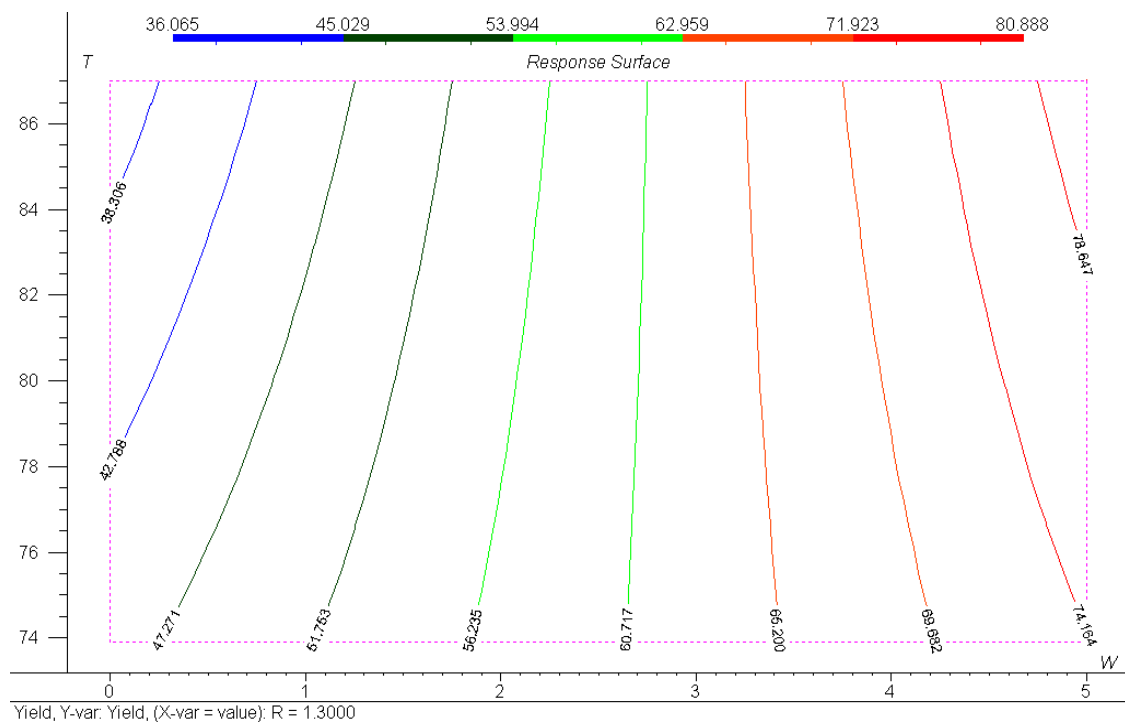
Από την παρατήρηση των αποτελεσμάτων του Πίνακα 3.29, και των διαγραμμάτων 3.20 και 3.21 προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. Τα σφάλματα πρόβλεψης που επιτυγχάνονται μέσω των σχέσεων 3.9 και 3.10 κατά την συσχέτιση της απόδοσης και του δείκτη ιξώδους του παραγόμενου υπολείματος με τις τιμές των παραμέτρων W , R και T_{top} κινούνται σε αποδεκτά όρια για την απόδοση σε προϊόν υπολλείματος και σε ικανοποιητικά όρια για την πρόβλεψη του δείκτη ιξώδους.
2. Το μοντέλο πρόβλεψης της απόδοσης σε προϊόν υπολείματος, που εκφράζεται μέσω της σχέσης 3.9, δεν επιτυγχάνει καλή συσχέτιση μεταξύ των παραμέτρων W , R και T_{top} και της απόδοσης, αφού οι υπολογισμένες τιμές απόδοσης διαφέρουν αισθητά από τις πραγματικές τιμές απόδοσης των δειγμάτων, με αποτέλεσμα να έχει σχετικά μεγάλες τιμές σφάλματος πρόβλεψης. Αυτό οφείλεται στον μικρό αριθμό των πειραματικών δειγμάτων και κατ' επέκταση των δεδομένων, τα οποία δεν επιτρέπουν στο μοντέλο να κάνει ικανοποιητική παρεμβολή μεταξύ των παραμέτρων της εκχύλισης και της απόδοσης σε υπόλειμμα και να επιτύχει υψηλότερο συντελεστή συσχέτισης των αποτελεσμάτων. Χαρακτηριστικά σημειώνεται ότι, για τιμές αναλογίας NMP-τροφοδοσίας 1.37 δεν υπάρχουν πειραματικές δοκιμές που να καλύπτουν όλο το φάσμα μεταβολών της θερμοκρασίας κορυφής και της περιεκτικότητας της NMP σε νερό. Ουσιαστικά, το μοντέλο έχει τρεις πειραματικές δοκιμές (8,9,10), οι οποίες επαναλαμβάνονται ως προς τις τιμές των παραμέτρων W , T_{top} και κατα συνέπεια σε αυτόν τον πειραματικό χώρο γίνεται παρεμβολή ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα για τιμές του R 1.30 και 1.51. Η έλλειψη καλής συσχέτισης παρατηρείται και από το ιστογράμμο κατανομής σφάλματος του μοντέλου πρόβλεψης της απόδοσης, το οποίο παρουσιάζει μεγάλο εύρος τιμών και η κατανομή απέχει αρκετά από την κανονική. Ωστόσο, οι τιμές των σφαλμάτων είναι σε αποδεκτά επίπεδα και δείχνουν ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των παραμέτρων W , R και T_{top} και της απόδοσης σε προϊόν υπολείματος και είναι δυνατόν, έστω και με το μοντέλο αυτό, να γίνει σχετικά ικανοποιητική πρόβλεψη της απόδοσης.
3. Το μοντέλο πρόβλεψης του δείκτη ιξώδους του υπολείματος, που εκφράζεται μέσω της σχέσης 3.10, επιτυγχάνει καλύτερη συσχέτιση μεταξύ των παραμέτρων W , R και T_{top} και του δείκτη ιξώδους, σε σχέση με αυτό της απόδοσης, αφού οι υπολογισμένες από το μοντέλο τιμές δείκτη ιξώδους δεν

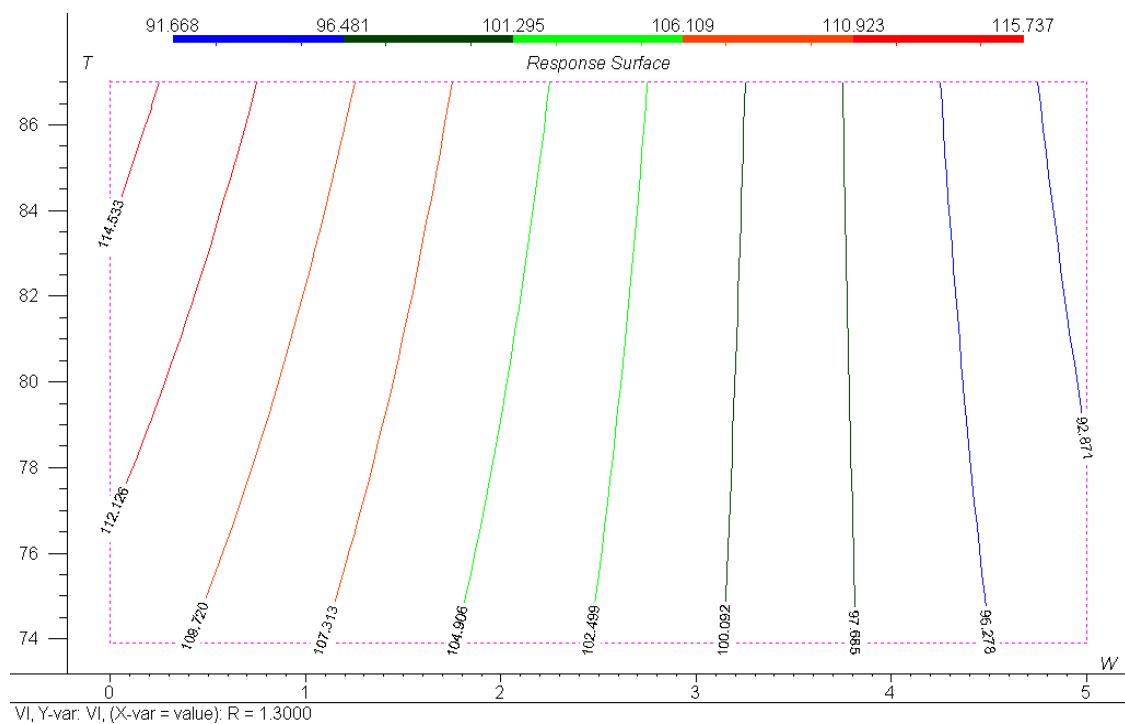
διαφέρουν σημαντικά από τις πραγματικές τιμές απόδοσης των δειγμάτων. Αυτό παρατηρείται τόσο από τις μικρές τιμές σφαλμάτων πρόβλεψης, όσο και από την κατανομή τους, που πλησιάζει την κανονική. Ωστόσο, οι τιμές των σφαλμάτων δεν είναι μικρές, καθώς ο αριθμός των δειγμάτων είναι μικρός και δεν επιτρέπει την καλή παρεμβολή του μοντέλου σε όλο τον πειραματικό χώρο. Χαρακτηριστικά αναφέρεται η έλλειψη πειραματικών δοκιμών για τιμές αναλογίας NMP-τροφοδοσίας 1.37, σε όλο το φάσμα τιμών των W και T_{top} , που δεν παρέχουν στο μοντέλο την κατάλληλη πληροφορία για να κάνει καλή παρεμβολή σε εκείνο το μέρος του πειραματικού χώρου.

Παρόλο, που οι τιμές σφαλμάτων των μοντέλων πρόβλεψης της απόδοσης σε προϊόν υπολείματος και του δείκτη ιξώδους, που προκύπτουν από τις σχέσεις 3.9 και 3.10, δεν είναι αρκετά ικανοποιητικές, είναι δυνατόν να γίνει χρήση αυτών των μοντέλων, για να παρατηρηθεί η μεταβολή της απόδοσης και του δείκτη ιξώδους συναρτήσει των μεταβολών των παραμέτρων W , R και T_{top} και να εξαχθούν συμπεράσματα για τις βέλτιστες περιοχές τιμών παραμέτρων, στις οποίες η πιλοτική διάταξη παρουσιάζει ταυτόχρονα υψηλή απόδοση και αποδεκτά-κατάλληλα ποιοτικά χαρακτηριστικά σε προϊόν υπολλείματος. Για το σκοπό αυτό, στα διαγράμματα 3.22-3.27 παρουσιάζονται οι επιφάνειες απόκρισης της απόδοσης σε υπόλειμμα και του δείκτη ιξώδους του, συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της περιεκτικότητας της NMP σε νερό για τρία επίπεδα αναλογίας NMP-τροφοδοσίας 1.3, 1.4 και 1.5, όπως αυτές προκύπτουν από τις σχέσεις 3.9 και 3.10. Για την καλύτερη παρατήρηση και την ευκολία στην εξαγωγή συμπερασμάτων, στα διαγράμματα αυτά, δίνονται οι επιφάνειες απόκρισης της απόδοσης και του δείκτη διάθλασης του παραγόμενου υπολλείματος σε μορφή προβολικής αποτύπωσης στο επίπεδο (contour plots), που ορίζουν οι παράμετροι της θερμοκρασίας κορυφής και της περιεκτικότητας της NMP σε νερό. Οι αντίστοιχες τρισδιάστατες απεικονήσεις παρουσιάζονται στο Παράρτημα της Εργασίας.

-Για αναλογία NMP-τροφοδοσίας 1.3:

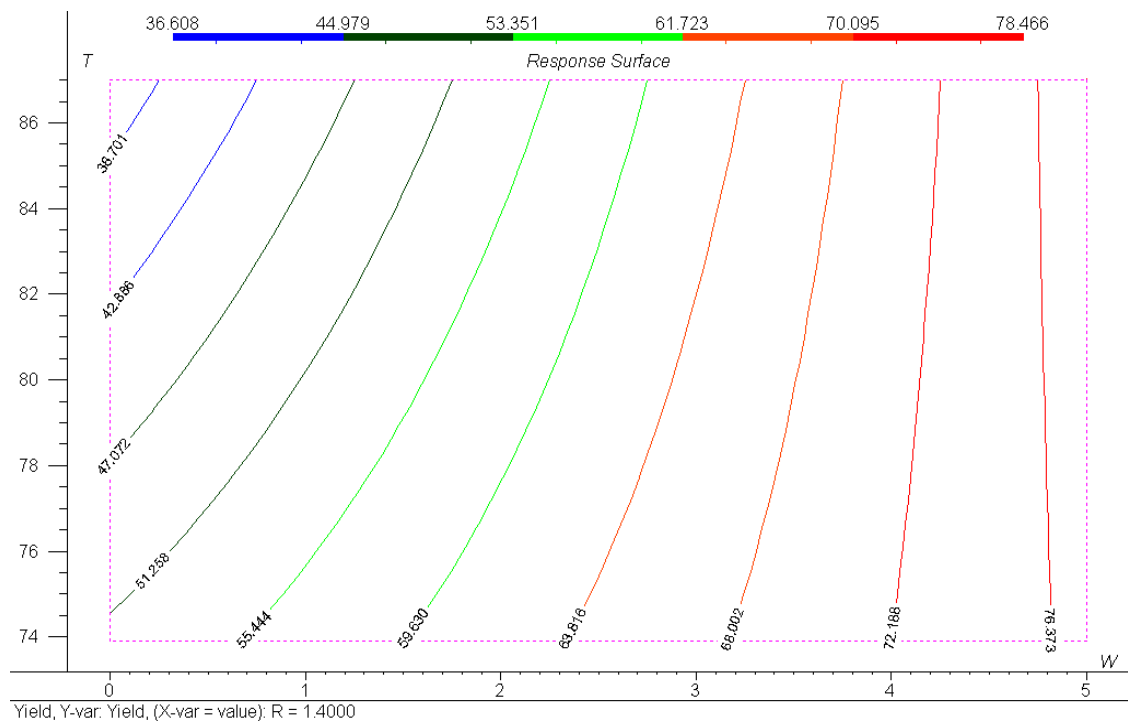


Διάγραμμα 3.22: Επιφάνεια απόκρισης της απόδοσης σε υπόλειμμα συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και περιεκτικότητας της NMP σε νερό για αναλογία NMP-τροφοδοσίας 1.3

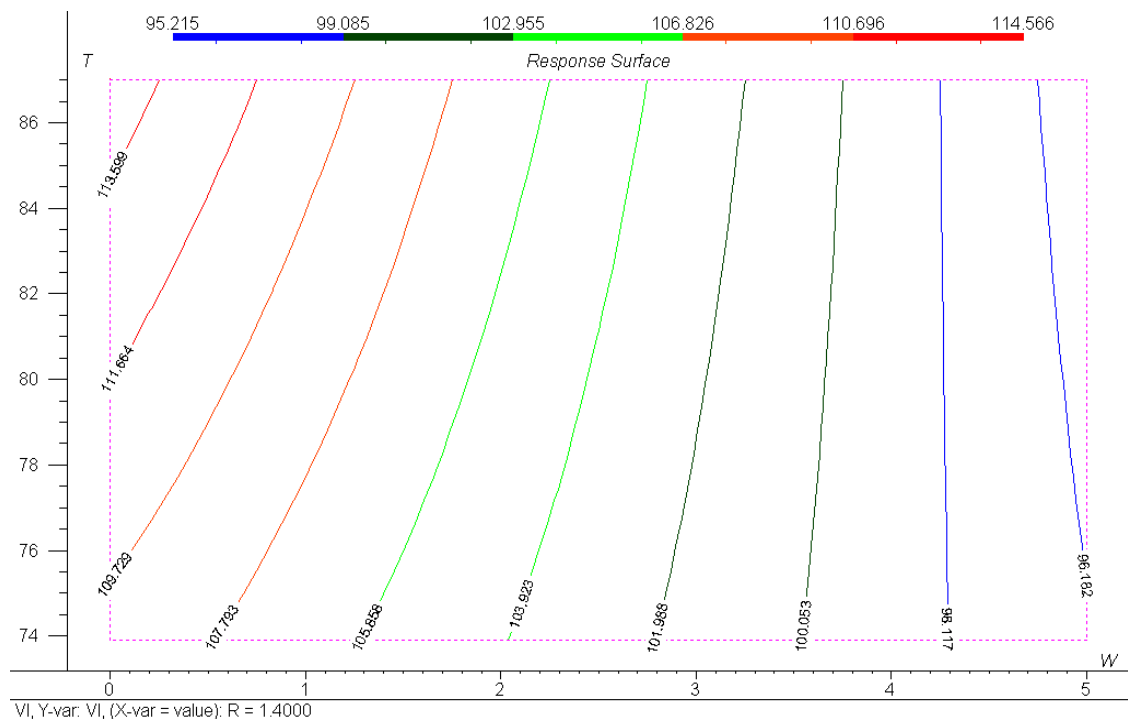


Διάγραμμα 3.23: Επιφάνεια απόκρισης του δείκτη ιξώδους του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και περιεκτικότητας της NMP σε νερό για αναλογία NMP-τροφοδοσίας 1.3

-Για αναλογία NMP-τροφοδοσίας 1.4:

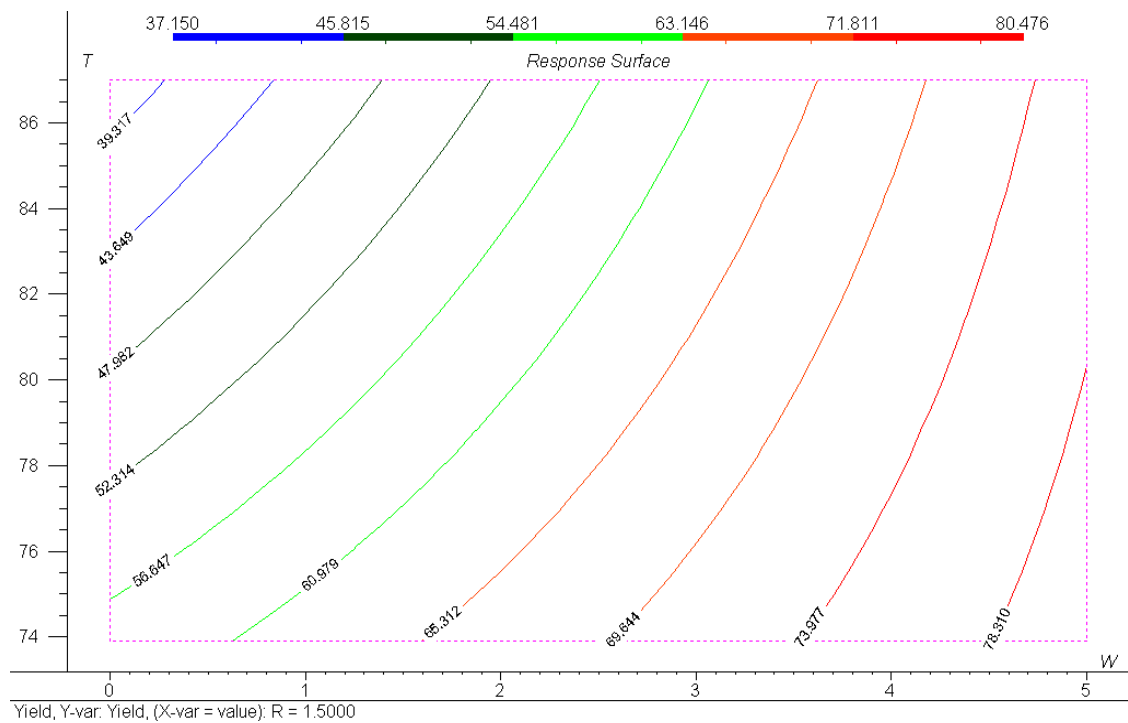


Διάγραμμα 3.24: Επιφάνεια απόκρισης της απόδοσης σε υπόλειμμα συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και περιεκτικότητας της NMP σε νερό για αναλογία NMP-τροφοδοσίας 1.4

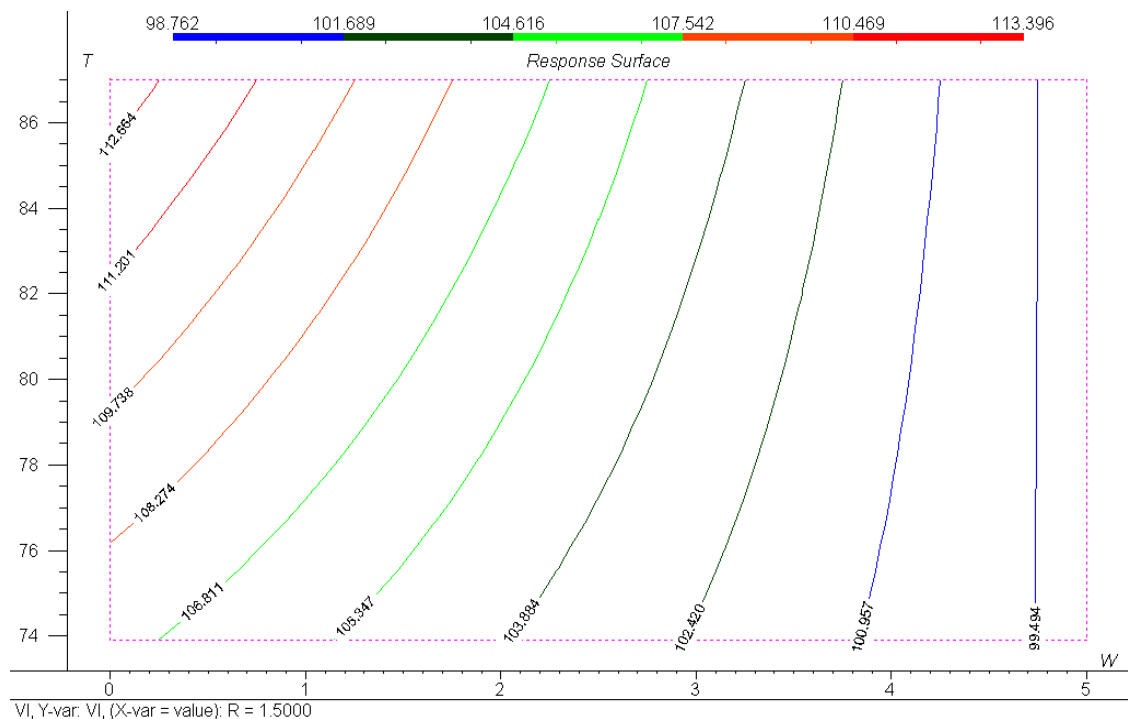


Διάγραμμα 3.25: Επιφάνεια απόκρισης του δείκτη ιξώδους του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και περιεκτικότητας της NMP σε νερό για αναλογία NMP-τροφοδοσίας 1.4

-Για αναλογία NMP-τροφοδοσίας 1.5:



Διάγραμμα 3.26: Επιφάνεια απόκρισης της απόδοσης σε υπόλειμμα συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και περιεκτικότητας της NMP σε νερό για αναλογία NMP-τροφοδοσίας 1.5



Διάγραμμα 3.27: Επιφάνεια απόκρισης του δείκτη ιξώδους του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και περιεκτικότητας της NMP σε νερό για αναλογία NMP-τροφοδοσίας 1.5

Απο το σχεδιασμό των πειραματικών δοκιμών, με βάση την αντίστοιχη βιομηχανική πρακτική, είχε τεθεί σαν στόχος η επίτευξη τιμών απόδοσης σε προϊόν περίπου 60% και τιμών ιξώδους περίπου στο 110. Ωστόσο, η ταυτόχρονη ικανοποίηση και των δύο τιμών δεν ήταν εφικτή για τον πειραματικό χώρο της μελέτης, κάτι που διαπιστώνεται και απο τα διαγράμματα 3.22-3.27. Έτσι, κρίθηκε σκόπιμο να δωθούν κάποιες περιοχές τιμών παραμέτρων της W , R και T_{top} , για τις οποίες η απόδοση σε υπόλειμμα λαμβάνει τιμές άνω του 60% και οι τιμές ιξώδους κινούνται σε αποδεκτά επίπεδα (103-106). Αυτές οι περιοχές τιμών είναι:

1. Για τιμές NMP-τροφοδοσίας $R=1.4$, χαμηλή θερμοκρασία κορυφής $T_{top}=74^{\circ}\text{C}$, και τιμές περιεκτικότητας της NMP σε νερό W από 1.65% κ.ο. έως 2.3% κ.ο. Σε αυτή την περιοχή από τα διαγράμματα 3.24 και 3.25 παρατηρείται ότι οι τιμές της απόδοσης σε υπόλειμμα και ο δείκτης ιξώδους μεταβάλλονται από 60.5% και 105 αντίστοιχα, για $R=1.4$, $T_{top}=74^{\circ}\text{C}$ και $W=1.7\%$ κ.ο., σε 63.6% και 103, για $R=1.4$, $T_{top}=74^{\circ}\text{C}$ και $W=2.3\%$ κ.ο.
2. Για τιμές NMP-τροφοδοσίας $R=1.5$, χαμηλή τιμή θερμοκρασίας κορυφής $T_{top}=74^{\circ}\text{C}$ και τιμές περιεκτικότητας της NMP σε νερό W από 0.4% κ.ο. έως 1.7% κ.ο. Σε αυτή την περιοχή από τα διαγράμματα 3.26 και 3.27 παρατηρείται ότι οι τιμές της απόδοσης σε υπόλειμμα και ο δείκτης ιξώδους μεταβάλλονται από 60% και 107 αντίστοιχα, για $R=1.5$, $T_{top}=74^{\circ}\text{C}$ και $W=0.41\%$ κ.ο., σε 65.6% και 105 αντίστοιχα, για $R=1.5$, $T_{top}=74^{\circ}\text{C}$ και $W=1.7\%$ κ.ο.
3. Για τιμές NMP-τροφοδοσίας $R=1.5$, τιμή θερμοκρασίας κορυφής $T_{top}=80^{\circ}\text{C}$ και τιμές περιεκτικότητας της NMP σε νερό W από 2% κ.ο. έως 2.7% κ.ο. Σε αυτή την περιοχή παρατηρείται οι τιμές της απόδοσης σε υπόλειμμα και ο δείκτης ιξώδους μεταβάλλονται από 60.4% και 105 αντίστοιχα, για $R=1.5$, $T_{top}=80^{\circ}\text{C}$ και $W=2\%$ κ.ο., σε 64.7% και 104 αντίστοιχα, για $R=1.5$, $T_{top}=80^{\circ}\text{C}$ και $W=2.7\%$ κ.ο.
4. Για τιμές NMP-τροφοδοσίας $R=1.5$, τιμή θερμοκρασίας κορυφής $T_{top}=86^{\circ}\text{C}$ και τιμές περιεκτικότητας της NMP σε νερό W από 2.9% κ.ο. έως 3.1% κ.ο. Σε αυτή την περιοχή παρατηρείται τα διαγράμματα 3.26 και 3.27 οι τιμές της απόδοσης σε υπόλειμμα και ο δείκτης ιξώδους μεταβάλλονται από 60% και 105 αντίστοιχα, για $R=1.5$, $T_{top}=86^{\circ}\text{C}$ και $W=2.9\%$ κ.ο., σε 64.4% και 104 αντίστοιχα, για $R=1.5$, $T_{top}=86^{\circ}\text{C}$ και $W=3.1\%$ κ.ο.

Από τις παραπάνω περιοχές τιμών ο βέλτιστος συνδυασμός υψηλής απόδοσης σε υπόλειμμα και αποδεκτής τιμής ιξώδους προκύπτει για υψηλή τιμή αναλογία NMP-τροφοδοσίας $R=1.5$, χαμηλή τιμή θερμοκρασίας κορυφής $T_{top}=74^{\circ}\text{C}$ και περικτικότητα της NMP σε νερό 0.41% κ.ο. Για αυτές τις τιμές παραμέτρων η απόδοση σε προϊόν υπολλείματος είναι 60% και η τιμή του δείκτη ιξώδους είναι 107.

4. ΜΟΝΤΕΛΟ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΣΕ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΤΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ U-300 ΤΟΥ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ ΤΗΣ ΜΟΗ

4.1 Εισαγωγή

Συμπληρωματικά προς την μελέτη της διεργασίας εκχύλισης των λιπαντικών ορυκτελαίων, έγινε προσπάθεια να δημιουργηθεί ένα υπολογιστικό μοντέλο πρόβλεψης της απόδοσης (% yield) της βιομηχανικής μονάδας εκχύλισης λιπαντικών U-300 του διυλιστηρίου της ΜΟΗ σε προϊόν υπολείμματος, συναρτήσει των συνθηκών παραγωγής, των ιδιοτήτων και της χημικής σύστασης της τροφοδοσίας. Το υπολογιστικό μοντέλο, που αναπτύχθηκε παρουσιάζει ικανοποιητική ακρίβεια πρόβλεψης και μικρές τιμές σφαλμάτων. Για την δημιουργία του χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα χημικής ανάλυσης της τροφοδοσίας και λειτουργικές παράμετροι της μονάδας U-300. Το μοντέλο πρόβλεψης αναπτύχθηκε με την χρήση αλγορίθμων τεχνικών νευρωνικών δικτύων (ΤΝΔ) και το σφάλμα πρόβλεψης της απόδοσης της μονάδας σε υπόλειμμα βρέθηκε μικρότερο του 1.5%. Αξίζει να σημειωθεί ότι το υπολογιστικό μοντέλο μπορεί να αναπτυχθεί περαιτέρω με χρήση δεδομένων από νέα δείγματα ή/και επιλογή άλλων μεταβλητών εισαγωγής, ανάλογα με τις ανάγκες της λειτουργίας της μονάδας του διυλιστηρίου.

4.2 Νευρωνικά δίκτυα

4.2.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια οι συνεχώς αυξανόμενες απαιτήσεις στον τομέα της επεξεργασίας δεδομένων και η διαρκής βελτίωση των υπολογιστικών και λογισμικών συστημάτων, οδήγησε στην ανάπτυξη ενός νέου κλάδου της υπολογιστικής επιστήμης, τα Τεχνητά Νευρωνικά Δίκτυα (ΤΝΔ, ANN-Artificial Neural Networks). Η ιδέα της δημιουργίας αυτών των αλγοριθμικών δομών προϋπήρχε για δεκαετίες, αλλά μόνο οι σύγχρονες και σχετικά πρόσφατες εξελίξεις στο τομέα των ηλεκτρονικών υπολογιστών έκαναν εφικτή την υλοποίησή τους.

Τα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα βρίσκουν μεγάλη απήχηση σε εφαρμογές επεξεργασίας δεδομένων. Αποτελούν μία από τις πλέον δημοφιλείς μεθόδους μοντελοποίησης δεδομένων, ιδίως όταν αυτά διέπονται από ισχυρές μη γραμμικότητες ή όταν η διάσταση της πραγματικής συνάρτησης είναι μεγάλη, καθιστώντας τις κλασικές τεχνικές ανάπτυξης συσχετίσεων μη εφαρμόσιμες [32,33,34].

Στην παρούσα εργασία έγινε χρήση ΤΝΔ τύπου προώθησης (Feed Forward) πολλαπλών επιπέδων (Multilayer ANNs). Τα ευθύγραμμα ΤΝΔ τύπου Multilayer Perceptron (FF-MLP) μπορούν να χαρακτηριστούν ως πολυδιάστατες συναρτήσεις που συσχετίζουν μία διανυσματική εν γένει είσοδο με μία επίσης διανυσματική έξοδο, με χρήση ενός συνόλου παραμέτρων, από τις τιμές των οποίων εξαρτάται η συνάρτηση που υλοποιούν. Η εξαιρετικά διαδεδομένη χρήση τους οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην ικανότητα τους να μπορούν να προσεγγίσουν οποιαδήποτε συνεχή συνάρτηση με την αντίστοιχη ακρίβεια εφόσον περιέχουν ικανό αριθμό παραμέτρων [32,35,36].

Η μαθηματική έκφραση που διέπει ένα τυπικό ΤΝΔ με διανύσματα εισόδου και εξόδου διαστάσεων c και d αντίστοιχα μπορεί να γραφεί στη γενική μορφή της ως :

$$\hat{\mathbf{f}}\left(\mathbf{x}_{(cx1)}\right)_{(dx1)} = \sigma\left(\sum_n \theta_n \sigma\left(\sum_m \theta_m \left(\cdots \sigma\left(\sum_i \theta_i x_i + b_i\right) \cdots\right) + b_m\right) + b_n\right) \quad (4.1)$$

όπου οι παράμετροι θ_i και b_i καλούνται **βάρη** (weights) και **πολώσεις** (biases) αντίστοιχα και οι διαστάσεις τους είναι οποιεσδήποτε υπό την προϋπόθεση ότι ορίζονται οι επιμέρους πράξεις. Η **συνάρτηση ενεργοποίησης** $\sigma(\cdot)$ (activation function) μπορεί να είναι γραμμική, υπερβολική εφαιτομένη ή λογιστική :

$$\sigma(x) = x \quad \frac{d}{dx} \sigma(x) = 1 \quad (4.2)$$

$$\sigma(x) = \frac{2}{1 + e^{-2x}} - 1 \quad \frac{d}{dx} \sigma(x) = 1 - \sigma^2(x) \quad (4.3)$$

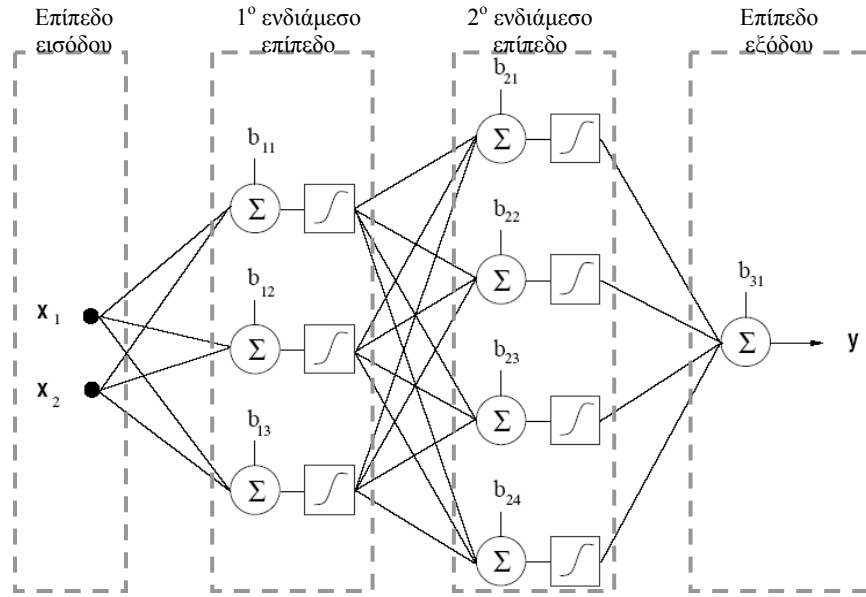
$$\sigma(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad \frac{d}{dx} \sigma(x) = \sigma(x)(1 - \sigma(x)) \quad (4.4)$$

Σε πιο συμπαγή μητρική μορφή, η σχέση που διέπει ένα ΤΝΔ μπορεί να γραφεί ως:

$$\mathbf{y}_{(dx1)} = \sigma\left(\mathbf{b}^L + \mathbf{\Theta}^L \sigma\left(\mathbf{b}^{L-1} + \cdots \sigma\left(\mathbf{b}^1 + \mathbf{\Theta}^1 \mathbf{x}_{(cx1)}\right) \cdots\right)\right) \quad (4.5)$$

όπου τα βάρη θ_i και οι πολώσεις b_i της 4.5 έχουν συγκεντρωθεί στα επιμέρους μητρώα $\mathbf{\Theta}$ και \mathbf{b} . Στις επόμενες παραγράφους, τα βάρη και οι πολώσεις θα αναφέρονται συμβατικά ως **βάρη** ή **παράμετροι** του ΤΝΔ.

Η γραφική αναπαράσταση ενός τυπικού ΤΝΔ με δύο εισόδους και μία έξοδο παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1, όπου οι εισόδοι, οι εξόδοι, καθώς και οι ενδιάμεσα παραγόμενες μεταβλητές, ορίζουν αντίστοιχα τα επίπεδα εισόδου, εξόδου και τα κρυμμένα ή ενδιάμεσα επίπεδα (hidden layers).



Σχήμα 4.1 : Τυπική δομή ΤΝΔ με δύο εισόδους, μία έξοδο και δύο ενδιάμεσα επίπεδα

Για το ΤΝΔ του παραδείγματος της Σχήματος 4.1, η 4.5 γράφεται ως :

$$y_{(1 \times 1)} = \sigma \left(b_{3(1 \times 1)} + \Theta_{3(1 \times 4)} \sigma \left(b_{2(4 \times 1)} + \Theta_{2(4 \times 3)} \sigma \left(b_{1(3 \times 1)} + \Theta_{1(3 \times 2)} x_{(2 \times 1)} \right) \right) \right) \quad (4.6)$$

4.2.2 Εκπαίδευση ΤΝΔ

Η διαδικασία της εκπαίδευσης ενός ΤΝΔ ορίζεται ως η επίλυση του προβλήματος ελαχιστοποίησης της συνάρτησης του σφάλματος της εκπαίδευσης ως προς τις παραμέτρους του μοντέλου. Το σφάλμα εκπαίδευσης ορίζεται από την 4.7:

$$E(\hat{\theta}) = \sum_{i=1}^N \left(\hat{y}(\hat{\theta}, x_i) - y_i \right)^T \left(\hat{y}(\hat{\theta}, x_i) - y_i \right) \quad (4.7)$$

όπου οι είσοδοι, οι προβλεπόμενες και οι επιθυμητές έξοδοι καθώς και το σύνολο των παραμέτρων συγκεντρώνονται στα μητρώα :

$$\begin{aligned} X &= [x_1, x_2, \dots, x_N]_{(exN)} \\ \hat{Y} &= [\hat{y}_1, \hat{y}_2, \dots, \hat{y}_N]_{(dxN)} \\ Y &= [y_1, y_2, \dots, y_N]_{(dxN)} \\ \hat{\theta} &= \begin{bmatrix} vec(\hat{\theta}_1) \\ vec(\hat{b}_1) \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (4.8)$$

Στην συγκεκριμένη εφαρμογή της εργασίας αυτής, είσοδοι στο ΤΝΔ είναι δεδομένα λειτουργικών παραμέτρων του βιομηχανικού εκχυλιστήρα, τιμές ιδιοτήτων και σύστασης

της τροφοδοσίας, ενώ η έξοδος είναι η τιμή της απόδοσης του βιομηχανικού εκχυλιστήρα σε προϊόν υπολλείματος.

Λόγω της μη γραμμικής ως προς τα βάρη φύσης της συνάρτησης σφάλματος E , το πρόβλημα της ελαχιστοποίησης λύνεται επαναληπτικά με οποιαδήποτε από τις γνωστές διαθέσιμες μεθόδους, όπως π.χ. η steepest descent, η conjugate gradient, η Newton και η Levenberg-Marquardt. Η γνωστή μέθοδος back propagation είναι steepest descent και είναι πιο συνηθισμένη για την επίβλεψη του συνολικού σφάλματος και την ελαχιστοποίηση του. Μαθηματικά η έκφραση αυτής της μεθόδου μπορεί να εκφραστεί από μια νόρμα υπολογισμού σφάλματος ανάμεσα σε επιθυμητές και πραγματικές τιμές εξόδου, όπως είναι η τετραγωνική L_2 (Ευκλείδεια νόρμα).

Η ακρίβεια της εκπαίδευσης ενός ΤΝΔ κρίνεται από την τιμή που λαμβάνει το σφάλμα εκπαίδευσης όταν τερματιστεί η διαδικασία. Η ακρίβεια των προβλέψεων ενός ΤΝΔ σε άγνωστα δείγματα και κατ' επέκταση η ικανότητα γενίκευσής του κρίνεται συνήθως από την απόδοση του μοντέλου σε ένα σύνολο δειγμάτων το οποίο δεν έχει χρησιμοποιηθεί κατά την εκπαίδευση και κατά συνέπεια θεωρείται "άγνωστο" ως προς το εκπαιδευμένο ΤΝΔ. Η συνήθης ορολογία για το συγκεκριμένο σύνολο είναι **σύνολο επαλήθευσης-ελέγχου** (validation set) [32,36].

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε ΤΝΔ με ένα ενδιάμεσο (κρυμμένο) επίπεδο και διέπεται από τη σχέση :

$$\hat{\mathbf{y}}_{(n \times 1)} = \sigma \left(\mathbf{b}_{2(n \times 1)} + \mathbf{W}_{2(n \times s)} \cdot \sigma \left(\mathbf{b}_{1(s \times 1)} + \mathbf{W}_{1(s \times m)} \mathbf{x}_{(m \times 1)} \right) \right) \quad (4.9)$$

Η συγκεκριμένη δομή περιλαμβάνει ένα επίπεδο εισόδου και ένα εξόδου μεγέθους m και n αντίστοιχα, καθώς και ένα ενδιάμεσο επίπεδο μεγέθους s . Τα (διανυσματικά εν γένει) μεγέθη \mathbf{W}_1 , \mathbf{b}_1 , \mathbf{W}_2 , \mathbf{b}_2 αποτελούν τις παραμέτρους οι οποίες ρυθμίζουν τη συμπεριφορά του ΤΝΔ. Η συνάρτηση ενεργοποίησης $\sigma(\cdot)$ του ενδιάμεσου επιπέδου αποτελεί το μη γραμμικό στοιχείο του ΤΝΔ. Η παραπάνω σχέση εκφράζει την έξοδο του ΤΝΔ όταν τροφοδοτηθεί με μια συγκεκριμένη είσοδο. Η εκπαίδευση του ΤΝΔ έγκειται στον προσδιορισμό κατάλληλων τιμών για τις παραμέτρους \mathbf{W}_1 , \mathbf{W}_2 , \mathbf{b}_1 και \mathbf{b}_2 έτσι, ώστε να ελαχιστοποιηθεί το σφάλμα εκπαίδευσης, δηλαδή η διαφορά μεταξύ των προβλεπόμενων από το ΤΝΔ τιμών και των πειραματικά μετρημένων.

Η εκπαίδευση του νευρωνικού με την παροχή τιμών εισόδου και επιθυμητής εξόδου και την ελαχιστοποίηση του σφάλματος ονομάζεται επιβλεπόμενη ή συσχετιζόμενη εκπαίδευση (Supervised ή associative learning)

4.2.3 Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών

Για την ανάπτυξη του υπολογιστικού μοντέλου της εργασίας ήταν απαραίτητη η προσθήκη πληροφορίας συστασης της τροφοδοσίας από αναλύσεις HPLC στις μεταβλητές εισόδου του ΤΝΔ. Τα δεδομένα σύστασης λαμβάνονται από ένα χρωματογράφημα HPLC και αποτελούν την απόκριση ενός ανιχνευτή (π.χ. UV-DAD), συναρτήσει του χρόνου έκλουσης των συστατικών. Λόγω του μεγάλου όγκου των δεδομένων αυτών, η προσθήκη τους ως δεδομένα εισόδου σε ένα ΤΝΔ είναι απαγορευτική. Έτσι, για την μείωση του όγκου δεδομένων των αναλύσεων, ήταν αναγκαία η χρήση κάποιας πολυπαραμετρικής τεχνικής, που θα περιορίζε τον αριθμό των μεταβλητών των χρωματογραφικών δεδομένων και συνεπώς και τον όγκο τους. Η συνηθέστερη μέθοδος για το σκοπό αυτό είναι η Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών, η οποία και χρησιμοποιήθηκε στην περίπτωση της εργασίας αυτής, για τον μετασχηματισμό του συνόλου των χρωματογραφικών δεδομένων σε ένα μικρότερο σύνολο τιμών μεταβλητών, οι οποίες διατηρούν σημαντικό μέρος της πληροφορίας των αρχικών δεδομένων. Η Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών PCA (Principal Component Analysis) είναι μια πολυπαραμετρική μέθοδος στατιστικής επεξεργασίας δεδομένων, με την οποία επιχειρείται ο προσδιορισμός των τυχόν υφιστάμενων γραμμικών συσχετίσεων-τάσεων που υπάρχουν σε ένα μεγάλο αριθμό μεταβλητών και η ερμηνεία τους. Με την τεχνική αυτή γίνεται συμπύκνωση της πληροφορίας που περιέχεται στις αρχικές μεταβλητές, σε ένα μικρότερο αριθμό νέων μεταβλητών τις κύριες συνιστώσες, που είναι γραμμικοί συνδυασμοί των αρχικών μεταβλητών, με όσο το δυνατόν μικρότερη απώλεια πληροφορίας. Οι γραμμικοί συνδυασμοί εξάγονται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να είναι ασυσχέτιστοι μεταξύ τους και ο καθένας από αυτούς να εκφράζει όσο το δυνατόν μεγαλύτερο ποσοστό της διασποράς των αρχικών μεταβλητών.

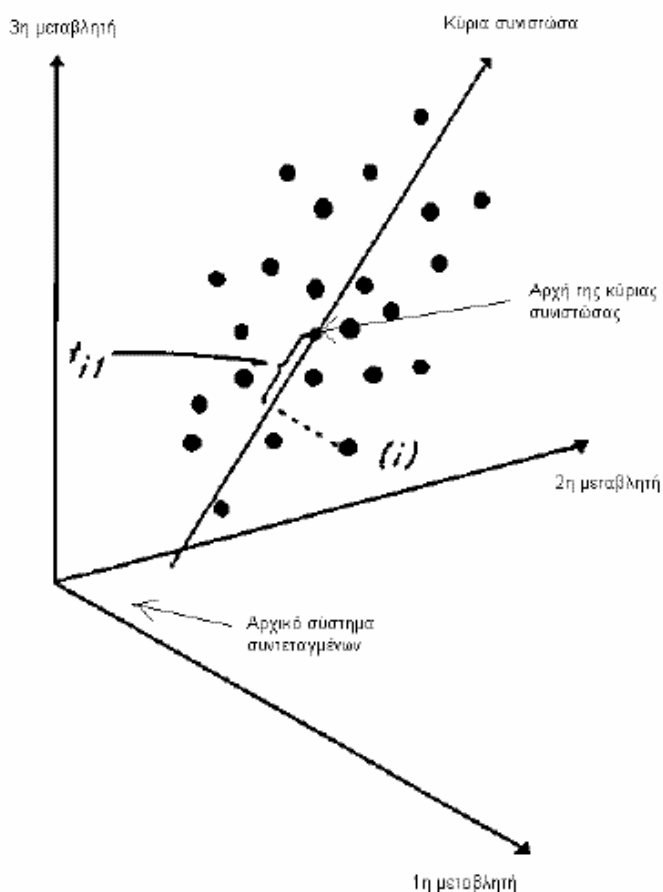
Η ανάλυση κυρίων συνιστωσών αναλύει ένα αρχικό πίνακα δεδομένων X σε ένα γινόμενο δυο πινάκων R και C , δηλαδή:

$$X=RC \quad (4.10)$$

όπου:

C είναι ο πίνακας των loading factors, του οποίου κάθε γραμμή αποτελεί μία κύρια συνιστώσα, ή αλλιώς, είναι ο πίνακας του οποίου κάθε γραμμή περιέχει τα συνημίτονα κατεύθυνσης μιας κύριας συνιστώσας.

R είναι ο πίνακας των score factors, του οποίου κάθε στήλη περιέχει τις συντεταγμένες κάθε πολυπαραμετρικού δείγματος πάνω στην γραμμή της κύριας συνιστώσας.



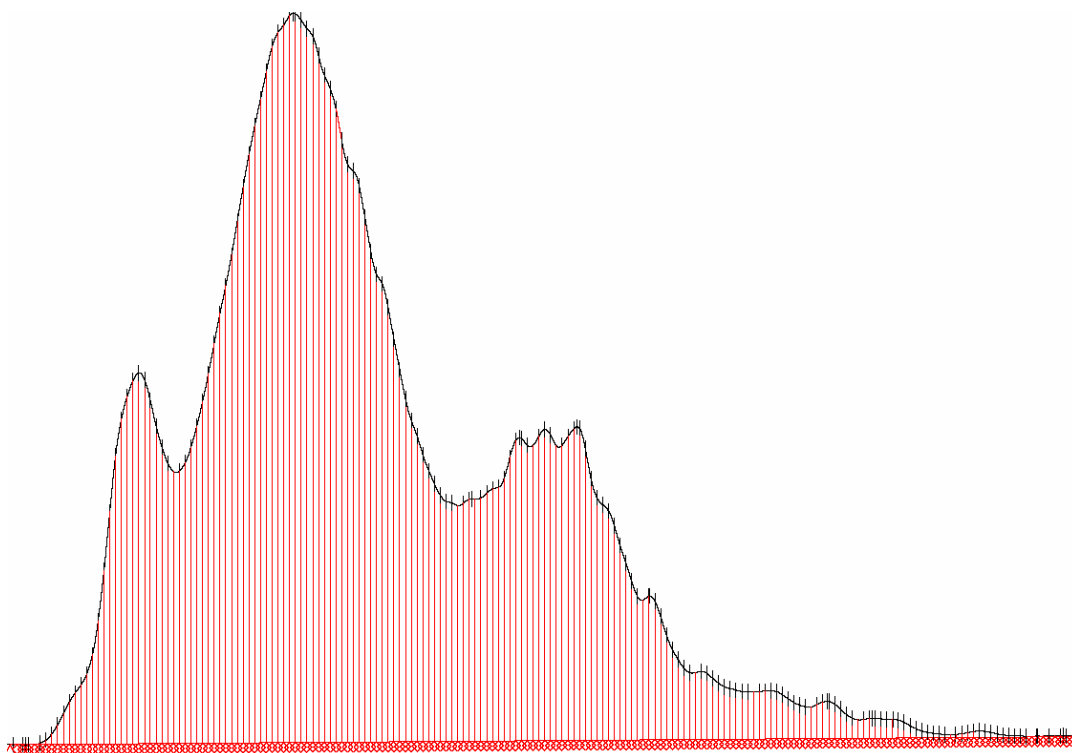
Σχήμα 4.2 : Γραφική απεικόνιση ενός μετασχηματισμού κυρίων συνιστωσών από 3-διάστατο αρχικό σύστημα συντεταγμένων προς το σύστημα μιας κύριας συνιστώσας

4.3 Ανάπτυξη του μοντέλου πρόβλεψης

Για την ανάπτυξη του ΤΝΔ χρησιμοποιήθηκαν 46 δείγματα τροφοδοσίας της μονάδας U-300 από τα grades BG-5, BG-10, BG-30 και BG-40. Ως μεταβλητές εισόδου στο νευρωνικό δίκτυο χρησιμοποιήθηκαν τιμές φυσικοχημικών ιδιοτήτων, αποτελέσματα από την χημική ανάλυση της τροφοδοσίας και τιμές επιλεγμένων παραμέτρων της παραγωγής, ενώ η μεταβλητή εξόδου ήταν η απόδοση της μονάδας σε υπόλειμμα.

Αναλυτικότερα, οι ιδιότητες της τροφοδοσίας που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το ειδικό βάρος (SG) και ο δείκτης διάθλασης στους 70°C (RI₇₀), ενώ από τις λειτουργικές

παραμέτρους στο πρώτο μοντέλο χρησιμοποιήθηκαν οι θερμοκρασίες κορυφής και πυθμένα του εκχυλιστήρα C-302, η αναλογία διαλύτη NMP-ορυκτελαίου και θερμοκρασία πυθμένος $T_{\text{bot C-307}}$ του απογυμνωτή της NMP C-307. Προκειμένου να εισαχθεί στο ΤΝΔ πληροφορία σχετική με την σύσταση, τα διαθέσιμα δείγματα αναλύθηκαν με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας με ανιχνευτή διάταξης φωτοδιόδων υπεριώδους (UV-DAD). Η ανάλυση αυτή αποδίδει ένα χαρακτηριστικό αποτύπωμα των κορεσμένων και ακόρεστων συστατικών (αρωματικών, ετεροενώσεων) που υπάρχουν στο δείγμα. Ένα χαρακτηριστικό χρωματογράφημα παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα 4.2. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης με HPLC εισήχθησαν στο μοντέλο πρόβλεψης ως μία σειρά αριθμών τεσσάρων μεταβλητών, που προέκυψαν ως κύριες συνιστώσες από την εφαρμογή της ανάλυσης κυρίων συνιστωσών (PCA) στις τιμές των εμβαδών του χρωματογραφήματος που υπολογίστηκαν σε χρονικά “παράθυρα” πλάτους 0.4min. Το ποσοστό διασποράς της πληροφορίας των χρωματογραφημάτων που εκφράζονταν με τις κύριες συνιστώσες ήταν περίπου 96%.



Σχήμα 4.3: Χρωματογράφημα HPLC δείγματος τροφοδοσίας της μονάδας U-300

Κατα την δημιουργία του μοντέλου έγιναν δοκιμές με διαφορετικά σύνολα μεταβλητών εισόδου και εκτιμήθηκε η απόδοση τους στην ακρίβεια πρόβλεψης του μοντέλου. Παρατηρήθηκε ότι, η προσθήκη της θερμοκρασίας πυθμένος $T_{\text{bot C-307}}$ του απογυμνωτή της NMP C-307, επηρέαζε θετικά την ικανότητα πρόβλεψης όλων των μοντέλων. Στον C-307 γίνεται απογύμνωση της NMP από το περιεχόμενο νερό, που

προήλθε κατά την απογύμνωση των προϊόντων της εκχύλισης από την NMP, με χρήση υπέρθερμου ατμού, στα συστήματα ανάκτησης των προϊόντων (C-305, C306). Δεδομένου ότι το προϊόν πυθμένος του C-307 αποτελεί την ανατροφοδοσία του πύργου εκχύλισης C-302 με NMP, η θερμοκρασία πυθμένος του C-307 είναι χαρακτηριστική της περιεκτικότητας του εναπομένοντος νερού στη σύσταση της NMP, που τροφοδοτείται στον C-302. Στο κεφάλαιο 3, η επίδραση της περιεκτικότητας του νερού της NMP στην απόδοση της εκχύλισης είναι σημαντική, αυτό δικαιολογεί τη βελτιωμένη ακρίβεια πρόβλεψης των μοντέλων που λαμβάνουν υπόψη τη θερμοκρασία πυθμένος του απογυμνωτή της NMP C-307.

Ως δεδομένα εκπαίδευσης και ελέγχου χρησιμοποιήθηκαν 41 και 5 δείγματα αντίστοιχα με τυχαία επιλογή. Η αρχιτεκτονική του τεχνητού νευρωνικού δικτύου περιελάμβανε 3 επίπεδα (layers) με 10, 3 και 1 κόμβους αντίστοιχα στο επίπεδο εισόδου, στο ενδιάμεσο και στο επίπεδο εξόδου. Οι 10 κόμβοι του επιπέδου εισόδου περιελάμβαναν τιμές αποτελεσμάτων της χρωματογραφίας (4 μεταβλητές), τις τιμές των ιδιοτήτων της τροφοδοσίας (3 μεταβλητές) και τις τιμές των λειτουργικών παραμέτρων της μονάδας U-300 (3 μεταβλητές) για κάθε δείγμα.

Στον πίνακα 4.1 δίνονται τα εύρη τιμών των ιδιοτήτων που χρησιμοποιήθηκαν στην εκπαίδευση του μοντέλου πρόβλεψης:

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1		
ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΥΡΟΥΣ ΤΙΜΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ		
ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ		
Ιδιότητα	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή
Θερμοκρασία κορυφής Top $T_{top\ C-302}$ (°C)	61	95
Θερμοκρασία πυθμένος $T_{bot\ C-302}$ (°C)	56	89
Ειδικό βάρος τροφοδοσίας SG_{FEED}	0.8972	0.9503
Δείκτης διαθλασης $Rl_{70\ FEED}$	1.4775	1.5137
Αναλογία NMP-Τροφοδοσίας	1.2	1.8
Θερμοκρασία απογυμνωτή NMP C-307 $T_{bot\ C-307}$	150	196
Απόδοση %	37	72

Οι συναρτήσεις μεταφοράς-ενεργοποίησης που χρησιμοποιήθηκαν στους κόμβους κάθε επιπέδου του νευρωνικού ήταν για το ενδιάμεσο επίπεδο η σιγμοειδής (tansig) και για το επίπεδο εξόδου η γραμμική (pureline). Η δημιουργία του μοντέλου έγινε στο περιβάλλον του λογισμικού πακέτου MatLab.

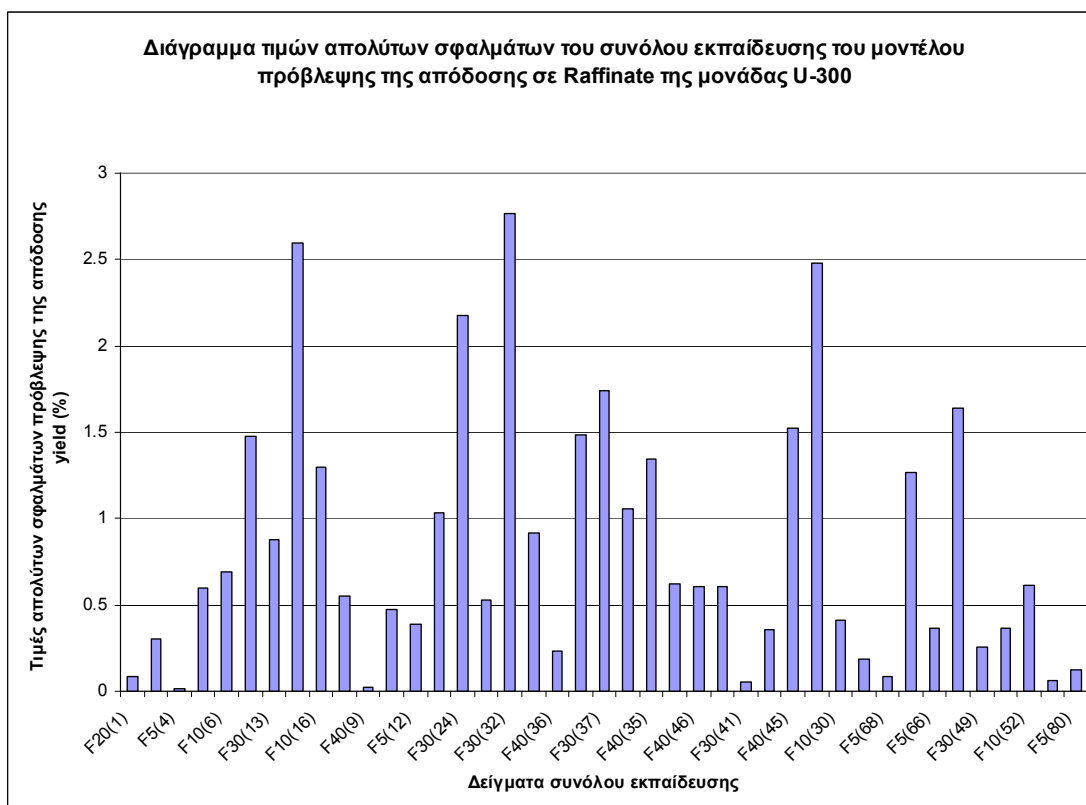
4.4 Αποτελέσματα του μοντέλου πρόβλεψης της απόδοσης

Τα αποτελέσματα του μοντέλου πρόβλεψης της απόδοσης σε προϊόν υπολείμματος (Raffinate), δίνονται στον πίνακα 4.2:

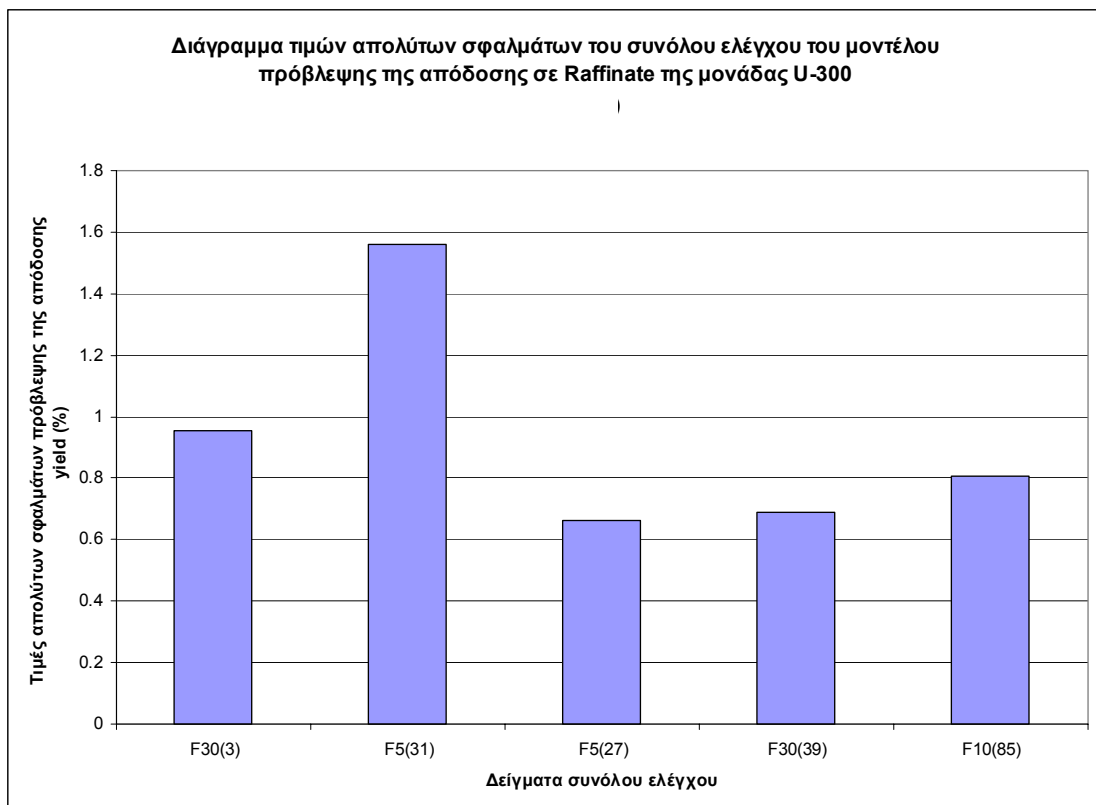
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2					
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ (YIELD %)					
	Μέσο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης	Τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης	Μέσο τετραγωνικό σφάλμα πρόβλεψης	Ελάχιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης	Μέγιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης
	MAEP (%)	SEP (%)	RMSEP (%)	MinAEP (%)	MaxAEP (%)
Σύνολο εκπαίδευσης	0.84	1.13	1.11	0.02	2.77
Σύνολο ελέγχου	0.94	1.04	0.99	0.66	1.56

Στα παρακάτω διαγράμματα δίνονται οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου του μοντέλου πρόβλεψης της απόδοσης σε προϊόν υπολείμματος Raffinate της μονάδας U-300:

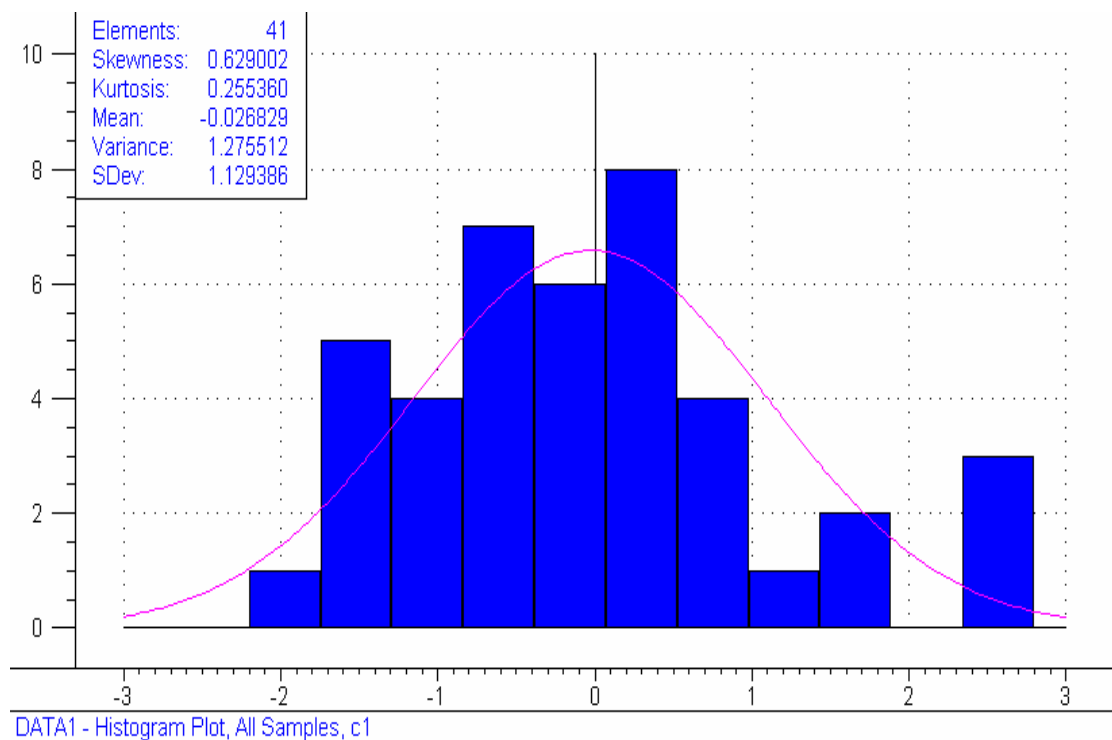
Διάγραμμα 4.1



Διάγραμμα 4.2

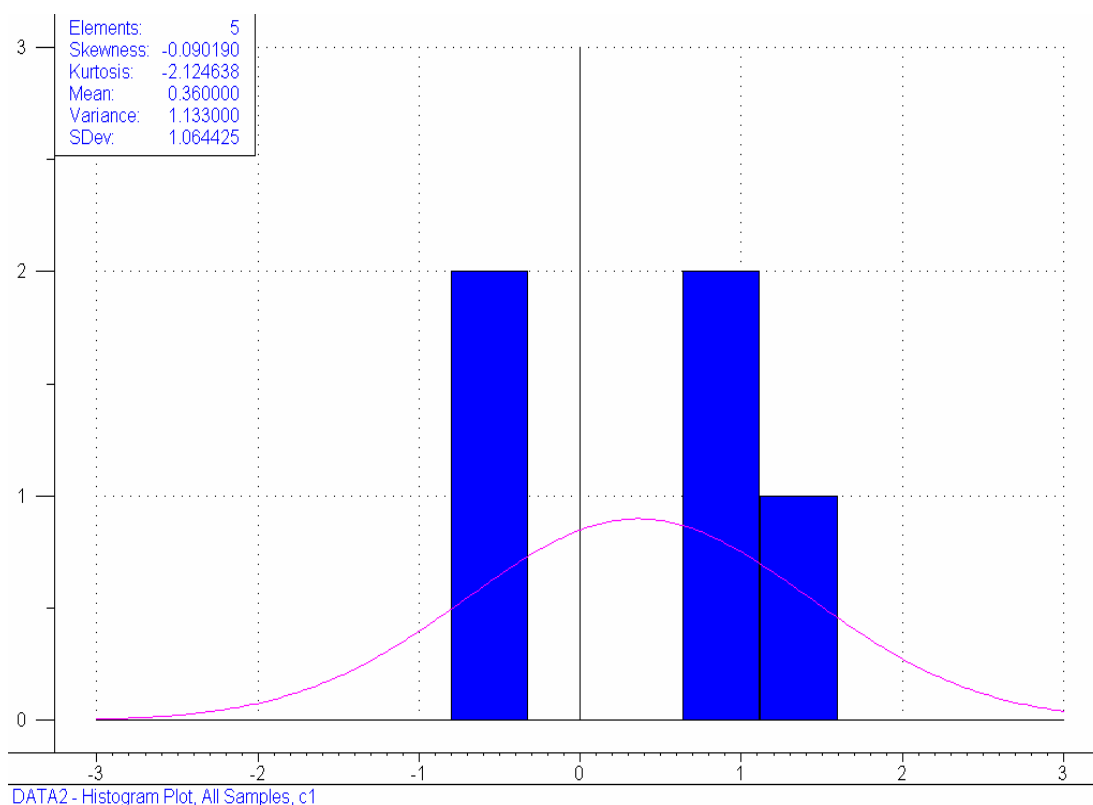


Διάγραμμα 4.3



Ιστόγραμμα κατανομής σφαλμάτων πρόβλεψης συνόλου εκπαίδευσης

Διάγραμμα 4.4



Ιστόγραμμα κατανομής σφαλμάτων πρόβλεψης συνόλου ελέγχου

Από τον πίνακα 4.2 των σφαλμάτων της πρόβλεψης, όσο και από τα διαγράμματα των απολύτων σφαλμάτων και των κατανομών τους, παρατηρείται ότι το μοντέλο πρόβλεψης παρουσιάζει μικρές τιμές σφαλμάτων, και συνεπώς ικανοποιητική ακρίβεια πρόβλεψης, όπως υποδεικνύει η μικρή τιμή του τυπικού σφάλματος πρόβλεψης τόσο για το σύνολο εκπαίδευσης, όσο και το σύνολο ελέγχου. Σε συνέχεια των ικανοποιητικών τιμών σφάλματος, παρατηρείται ότι και η κατανομή των σφαλμάτων του συνόλου εκπαίδευσης, πλησιάζει την κανονική κατανομή και τα σφάλματα περιορίζονται σε ένα μικρό εύρος τιμών. Στο σύνολο ελέγχου, λόγω του μικρού αριθμού δειγμάτων αυτό δεν είναι προφανές, ωστόσο το γεγονός ότι οι τιμές των σφαλμάτων της πρόβλεψης είναι αρκετά μικρές, δίνει ένα μέτρο της καλής ικανότητας πρόβλεψης του μοντέλου. Έτσι, με βάση το τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης στα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, και την καλή κατανομή των σφαλμάτων πρόβλεψης, για τιμές λειτουργικών παραμέτρων της βιομηχανικής μονάδας, ιδιοτήτων και σύστασης της τροφοδοσίας μέσα στα όρια τιμών του συνόλου εκπαίδευσης, η ακρίβεια πρόβλεψης της απόδοσης σε υπόλειμμα της βιομηχανικής μονάδας U-300 για όριο εμπιστισύνης 95% είναι $\pm 2.2\%$.

4.5 Συμπεράσματα – Προτάσεις

Η δημιουργία του μοντέλου και η ακρίβεια πρόβλεψης που παρουσιάζει, υποδηλώνει ότι είναι η δυνατή μοντελοποίηση της απόδοσης σε υπόλειμμα της διεργασίας εκχύλισης με την χρήση μη γραμμικών μοντέλων και ειδικότερα ΤΝΔ και μπορεί να οδηγήσει σε ασφαλείς τιμές πρόβλεψης. Παρόλα αυτά το μικρό σύνολο δειγμάτων με το οποίο δημιουργήθηκε δεν διασφαλίζει απόλυτα την ακρίβεια πρόβλεψης σε ένα μεγάλο εύρος τιμών ιδιοτήτων και λειτουργικών παραμέτρων της διεργασίας, καθώς περιορίζεται στα όρια τιμών των παραμέτρων με τα οποία έγινε η εκπαίδευση. Η ανάπτυξη όμως ενός αξιόπιστου μοντέλου, το οποίο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγική διαδικασία της ΜΟΗ, απαιτεί την συλλογή σημαντικά μεγαλύτερου αριθμού δειγμάτων, τα οποία θα πρέπει να αντικατοπτρίζουν όλες τις δυνατές αλλαγές στην τροφοδοσία που χρησιμοποιείται και να καλύπτουν το μέγιστο εύρος των χρησιμοποιούμενων λειτουργικών παραμέτρων.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Απο τη μελέτη της εκχύλισης ορυκτελαίων με την πιλοτική διάταξη διαπιστώθηκε η μεγάλη επίδραση της περιεκτικότητας της NMP σε νερό στην διαμόρφωση της απόδοσης και της τιμής του δείκτη ιξώδους του παραγόμενου υπολείμματος. Αντίθετα, παρατηρήθηκε να είναι σημαντικά ασθενέστερη η επίδραση της θερμοκρασίας και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας στην απόδοση σε προϊόν υπολείμματος και τη τιμή του δείκτη ιξώδους του. Η προσθήκη νερού στην NMP αυξάνει σημαντικά την απόδοση σε παραγόμενο υπόλειμμα, παράλληλα όμως, υποβαθμίζει τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του. Η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει μικρή βελτίωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του υπολείμματος, αλλά μειώνει ελαφρώς την απόδοση σε αυτό. Τέλος, η αύξηση της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας αυξάνει ελάχιστα την απόδοση σε υπόλειμμα, ενώ πρακτικά δεν επηρεάζει τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του.

Η προσθήκη ποσοτήτων νερού στην NMP άνω του 2.5% κ.ο., δεν προσφέρει σημαντικά μεγαλύτερες τιμές απόδοσης σε προϊόν υπολείμματος, ενώ τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του δεν υποβαθμίζονται αισθητά. Επίσης, η προσθηκή νερού στην NMP αμβλύνει τις επιδράσεις των υπολοίπων παραμέτρων της διεργασίας στις τιμές της απόδοσης και των ποιοτικών χαρακτηριστικών του υπολλείμματος.

Η έλλειψη μεγαλύτερου αριθμού πειραματικών σημείων, δεν επέτρεψε την ακριβέστερη μοντελοποίηση της διεργασίας σε όλο το φάσμα τιμών των μελετούμενων παραμέτρων. Ωστόσο, οι συσχετίσεις που αναπτύχθηκαν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αναζήτηση των βέλτιστων περιοχών λειτουργίας της μονάδας. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι, για χαμηλή περιεκτικότητα της NMP σε νερό 0.41% κ.ο., χαμηλή θερμοκρασία κορυφής 74°C και υψηλή αναλογία NMP-τροφοδοσίας 1.5, προέκυψε ο βέλτιστος συνδυασμός υψηλής απόδοσης σε υπόλειμμα 60% με δείκτη ιξώδους 107.

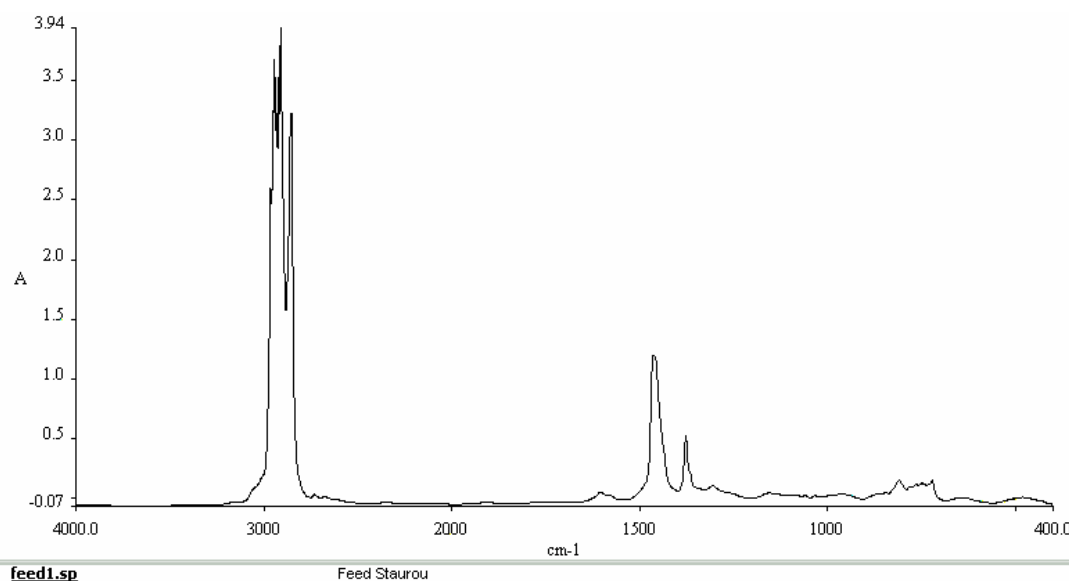
Τα γενικά συμπεράσματα που προκύπτουν απο τα αποτελέσματα της επίδρασης των παραμέτρων της διεργασίας στις τιμές της απόδοσης και των ποιοτικών χαρακτηριστικών του παραγόμενου υπολείμματος στην πιλοτική μονάδα, αποτελούν την βάση για την μελέτη της διεργασίας στη βιομηχανική κλίμακα και την αναζήτηση των βέλτιστων περιοχών λειτουργίας της μονάδος εκχύλισης ορυκτελαίων της ΜΟΗ, δεδομένου ότι οι περιοχές τιμών που διερευνήθηκαν είναι υλοποιήσιμες στο τεχνολογικό σχήμα του διυλιστηρίου.

Από την δημιουργία του υπολογιστικού μοντέλου πρόβλεψης της απόδοσης σε προϊόν υπολείμματος της βιομηχανικής μονάδας εκχύλισης λιπαντικών U-300 του διυλιστηρίου της ΜΟΗ, με την χρήση αλγορίθμων ΤΝΔ, προκύπτει ότι είναι δυνατή η μοντελοποίηση της συσχέτισης της απόδοσης της μονάδας με τις τιμές των συνθηκών παραγωγής, των ιδιοτήτων και της χημικής σύστασης της τροφοδοσίας. Η επιτυχής χρήση μη γραμμικών μοντέλων, όπως είναι τα ΤΝΔ, για την συσχέτιση της απόδοσης σε προϊόν υπολείμματος της βιομηχανικής μονάδας με τις τιμές λειτουργικών παραμέτρων της και τιμές ιδιοτήτων και σύστασης της τροφοδοσίας, υποδηλώνει ότι οι παράμετροι της διεργασίας συσχετίζονται μη γραμμικά μεταξύ τους. Για την ανάπτυξη ενός γενικού μοντέλου, το οποίο θα ήταν δυνατόν να χρησιμοποιηθεί στην καθημερινή παραγωγική διαδικασία της ΜΟΗ, απαιτείται η συλλογή σημαντικά μεγαλύτερου αριθμού δειγμάτων παραγωγής, τα οποία να καλύπτουν όλο το αναμενόμενο εύρος τιμών ιδιοτήτων και σύστασης της τροφοδοσίας, αλλά και το μέγιστο δυνατό εύρος των λειτουργικών παραμέτρων της μονάδας.

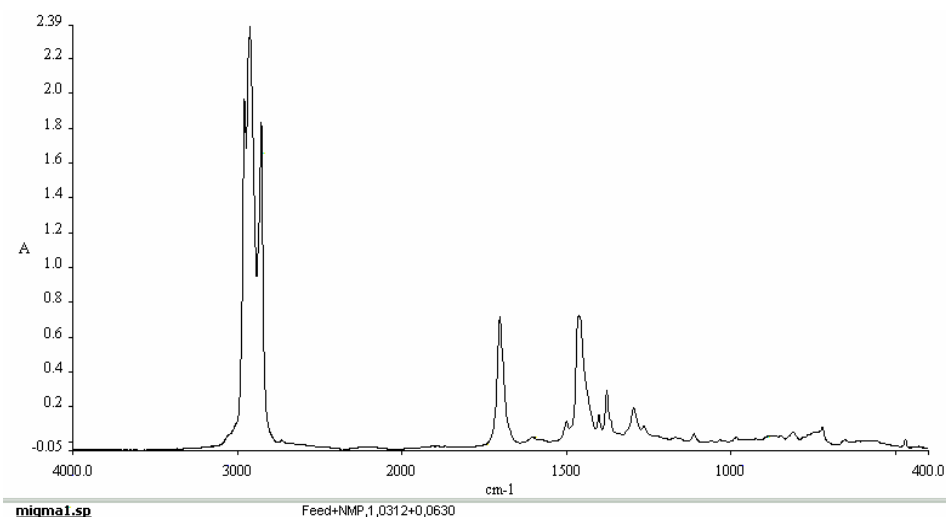
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Εργαστηριακή μεθοδολογία προσδιορισμού της περιεκτικότητας της NMP σε προϊόντα εκχύλισης λιπαντικών ορυκτελαίων

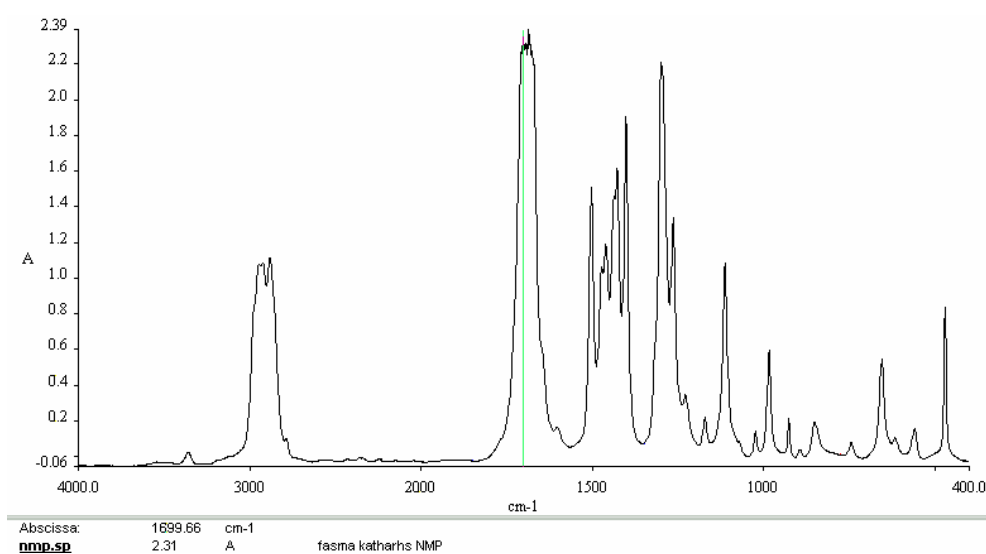
Η μεθοδολογία αυτή αναπτύχθηκε για τον ποσοτικό προσδιορισμό της υπολειμματικής συγκέντρωσης του διαλύτη NMP στα προϊόντα της διεργασίας της εκχύλισης και στηρίζεται στην φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR). Η ανάλυση με φασματοσκοπία IR δειγμάτων λιπαντικών, NMP και μίγμάτων τους, έδειξε ότι στην φασματική περιοχή 1720-1630 cm^{-1} , η NMP παρουσιάζει μια χαρακτηριστική φασματική κορυφή απορρόφησης, με μέγιστο στα 1673 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί στην χαρακτηριστική ομάδα των κετονών ($\text{C}=\text{O}$). Η κορυφή αυτή δεν εμφανίζεται στα δείγματα των ορυκτελαίων και επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό της NMP σε μίγματα. Παρακάτω παρουσιάζονται χαρακτηριστικά FT-IR φάσματα απορρόφησης δειγμάτων καθαρής τροφοδοσίας (distillate), μίγματος τροφοδοσίας και NMP και καθαρής NMP.



Σχήμα Π.1: FT-IR φάσμα καθαρής τροφοδοσίας distillate



Σχήμα Π.2: FT-IR φάσμα μίγματος τροφοδοσίας distillate και NMP



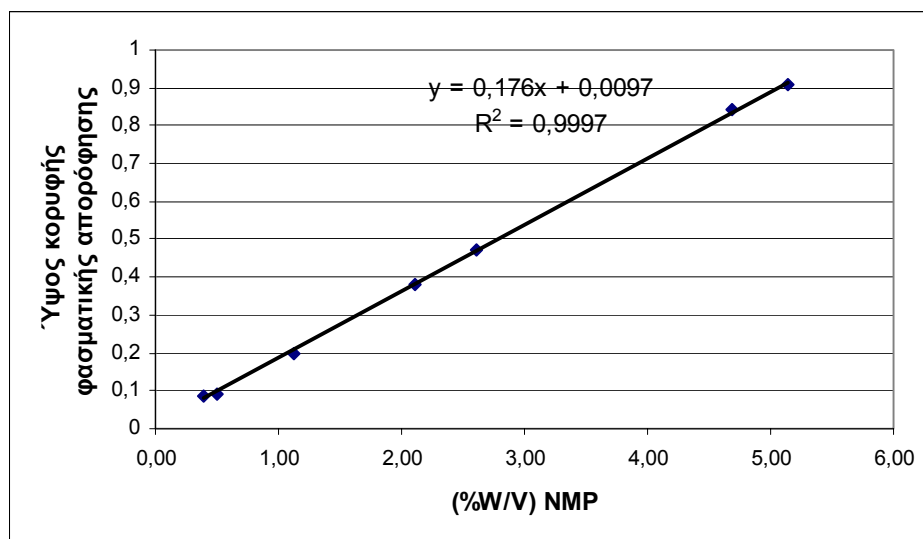
Σχήμα Π.3: FTIR φάσμα καθαρής NMP

Η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε φασματοφωτόμετρο υπέρυθρης ακτινοβολίας FTIR Spectrum-1000 της Perkin-Elmer, με σάρωση στην περιοχή 4000cm^{-1} - 400cm^{-1} ($2,5\mu\text{m}$ - $25\mu\text{m}$), ανά 2cm^{-1} , σε κελί KBr οπτικής διαδρομής $0.010\mu\text{m}$, σαν άθροισμα 20 σαρώσεων (scans).

Για την βαθμονόμηση της μεθόδου παρασκευάστηκαν 7 διαλύματα ορυκτελαίου και NMP γνωστής συγκέντρωσης (Πίνακα Π1). Τα δείγματα αναλύθηκαν αραιωμένα σε χλωροφόρμιο σε αναλογία περίπου $0,1\text{ gr}/100\text{ ml}$ και χρησιμοποιήθηκε διαλύτης χλωροφορμίου, διότι περιέχει ένα δεσμό υδρογόνου που δεν εμφανίζει φασματικές κορυφές στην περιοχή απόκρισης της NMP. Στα υπέρυθρα φάσματα υπολογίστηκε το ύψος χαρακτηριστικής κορυφής απορρόφησης της NMP στην περιοχή 1720cm^{-1} - 1630cm^{-1} για κάθε διάλυμα και στο σχήμα Π4 παρουσιάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης που

προκύπτει από την συσχέτιση του ύψους της χαρακτηριστικής κορυφής, με την περιεκτικότητα κάθε μίγματος σε NMP.

ΠΙΝΑΚΑΣ Π.1				
ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ				
Μίγματα	Ποσότητα Ορυκτελαίου (gr)	Ποσότητα NMP (gr)	Συγκέντρωση NMP (gr NMP/100 ml)	Ύψος κορυφής
Mix 1	0,4012	0,1118	1,12	0,1992
Mix 2	0,2542	0,2606	2,61	0,4721
Mix 3	0,1105	0,4686	4,69	0,8407
Mix 4	0,4795	0,0395	0,40	0,0867
Mix 5	0,4485	0,0494	0,49	0,0919
Mix 6	0	0,5135	5,14	0,9072
Mix 7	0,306	0,2103	2,10	0,3813



Σχήμα Π.4: Καμπύλη ύψους κορυφής φασματικής απορρόφησης συναρτήσει της κ.β. περιεκτικότητας σε NMP

Στα παραπάνω διαγράμματα οι συγκεντρώσεις της NMP αναφέρονται στα τελικά διαλύματα σε χλωροφόρμιο τα οποία και αναλύονται στο FT-IR.

Η υψηλή τιμή συντελεστή συσχέτισης R^2 που παρουσιάζει η καμπύλη βαθμονόμησης με τα σημεία των προτύπων δειγμάτων στο Σχήμα Π4 αποδεικνύει ότι η αύξηση του ύψους της φασματικής κορυφής απορρόφησης της NMP είναι γραμμική συνάρτηση της περιεκτικότητας ενός μίγματος σε NMP. Η γραμμική σχέση ανάμεσα στην φασματική απορρόφηση και την περιεκτικότητα των μιγμάτων σε NMP υποδεικνύει ότι η παραπάνω μεθοδολογία μπορεί να χρησιμοποιηθεί αξιόπιστα για τον προσδιορισμό της NMP σε μίγμα με ορυκτέλαιο και σε συγκεντρώσεις εντός της περιοχής 1% έως 40 % κ.β.

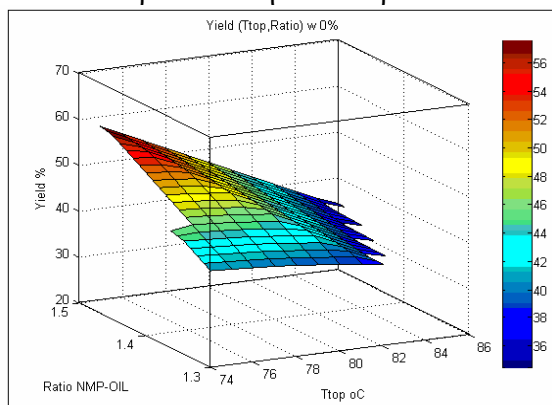
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Διαγράμματα αποτελεσμάτων πειραματικών δοκιμών

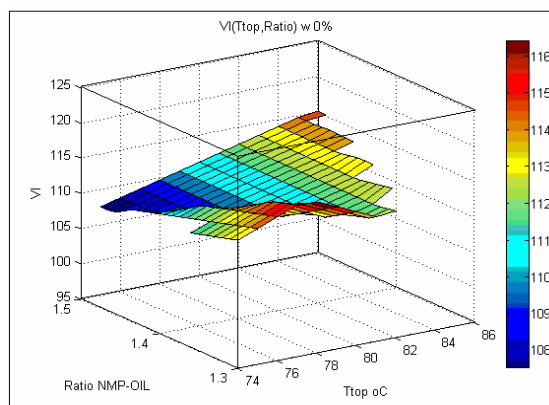
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι τρισδιάστατες απεικονήσεις της απόδοσης σε προϊόν υπολείμματος και ποιοτικών χαρακτηριστικών αυτού, όπως ο δείκτης ιξώδους, το κινηματικό ιξώδες, το ειδικό βάρος, ο δείκτης διάθλασης, η περιεκτικότητα σε παραφινικά και αρωματικά συστατικά, συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής ή πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας, τα οποία για λόγους οικονομίας της εργασίας δεν παρουσιάστηκαν στο 3^ο Κεφάλαιο.

Στα διαγράμματα Π.1-Π.6 δίνονται οι τρισδιάστατες γραφικές απεικονήσεις της απόδοσης σε προϊόν υπολείμματος και του δείκτη ιξώδους, συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής του εκχυλιστήρα και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας, για κάθε τιμή περιεκτικότητας διαλύτη σε νερό:

-Για περιεκτικότητα σε νερό 0 % κ.ο.:

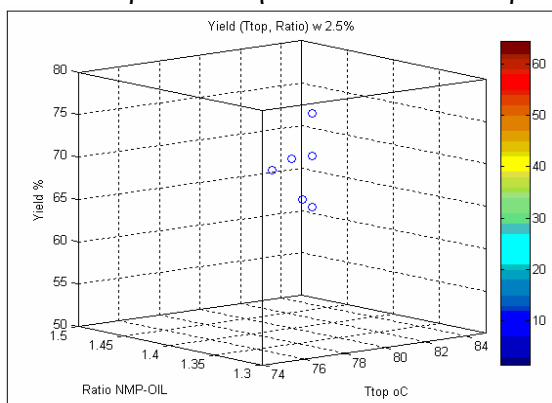


Διάγραμμα Π.1: Διάγραμμα απόδοσης σε υπόλειμμα συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 0 % κ.ο

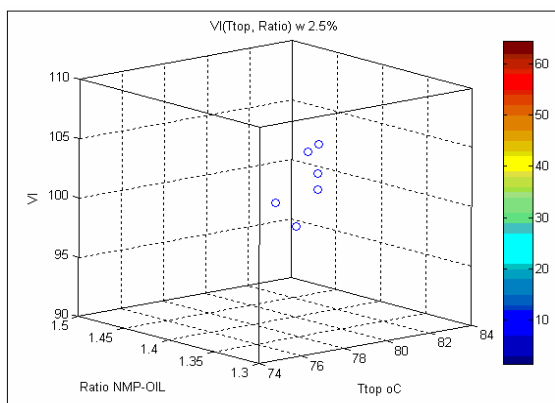


Διάγραμμα Π.2: Διάγραμμα δείκτη ιξώδους υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 0 % κ.ο

Για περιεκτικότητα 2.5 % κ.ο. σε νερό:

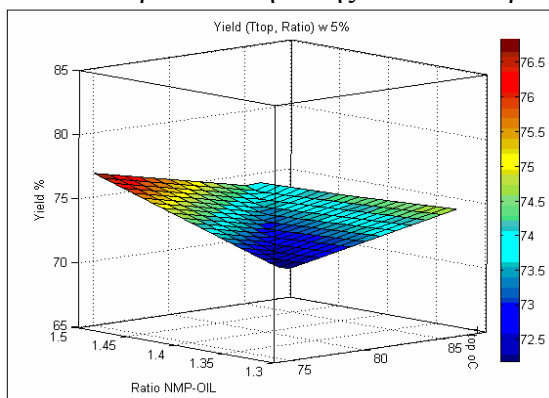


Διάγραμμα Π.3: Διάγραμμα απόδοσης σε υπόλειμμα συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 2.5 % κ.ο.

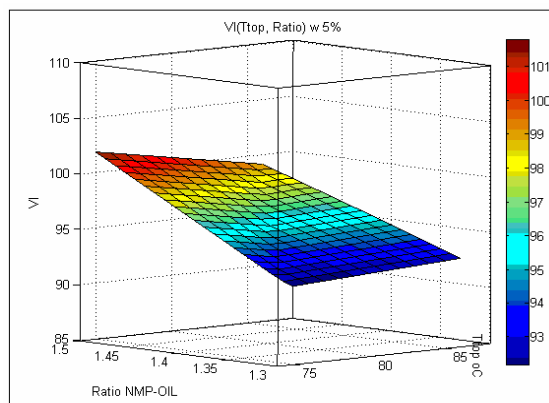


Διάγραμμα Π.4: Διάγραμμα δείκτη ιξώδους υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 2.5 % κ.ο.

-Για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 5 % κ.ο.:



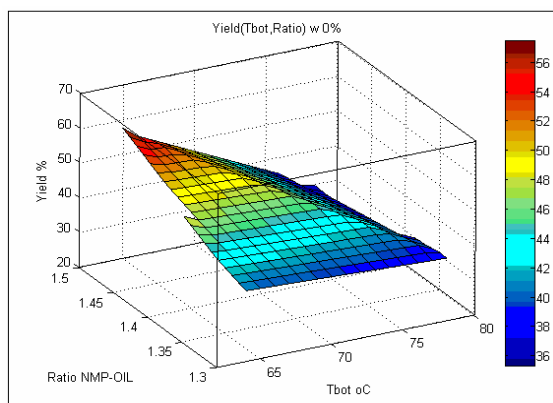
Διάγραμμα Π.5: Διάγραμμα απόδοσης σε υπόλειμμα συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 5% κ.ο.



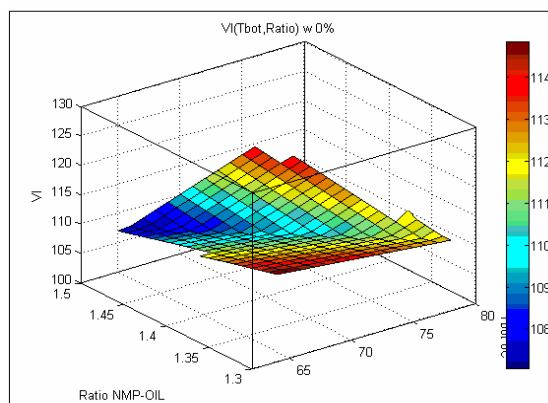
Διάγραμμα Π.6: Διάγραμμα δείκτη ιξώδους υπολείματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 5% κ.ο.

Στα σχήματα Π.7-Π.12 παρουσιάζονται οι γραφικές απεικονήσεις της απόδοσης σε προϊόν υπολείμματος και του δείκτη ιξώδους του, συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος του εκχυλιστήρα και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας, για κάθε τιμή περιεκτικότητας διαλύτου σε νερό. Επίσης, παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα μεταβολής της απόδοσης Π.13 και του δείκτη ιξώδους Π.14 του υπολείμματος, συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος του εκχυλιστήρα και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας και για τις τρεις τιμές περιεκτικότητας του διαλύτη της NMP.

-Για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 0 % κ.ο.:

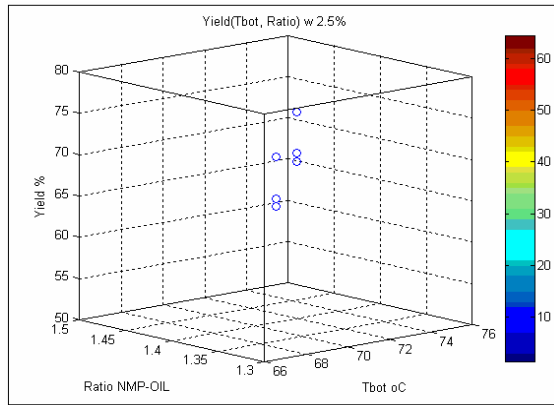


Διάγραμμα Π.7: Διάγραμμα απόδοσης σε υπόλειμμα συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 0 % κ.ο

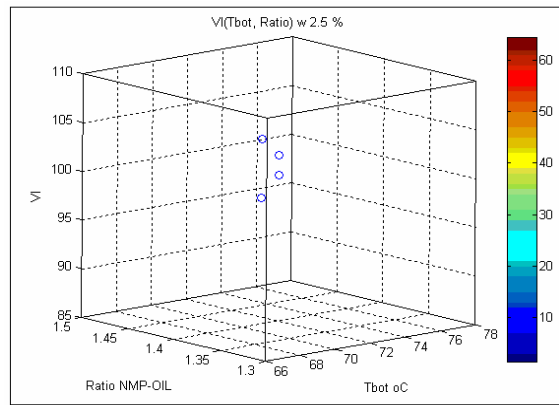


Διάγραμμα Π.8: Διάγραμμα δείκτη ιξώδους υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 0 % κ.ο

-Για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 2.5 % κ.ο.:

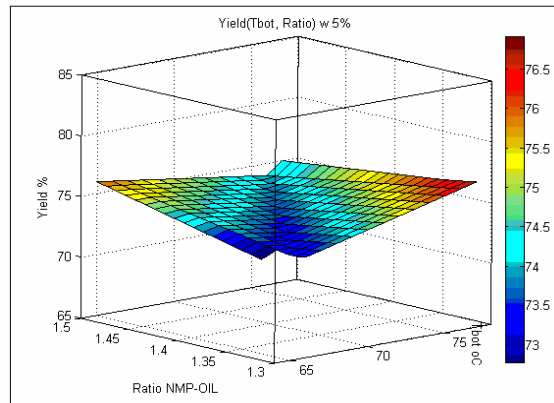


Διάγραμμα Π.9: Διάγραμμα απόδοσης σε υπόλειμμα συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 2.5 % κ.ο

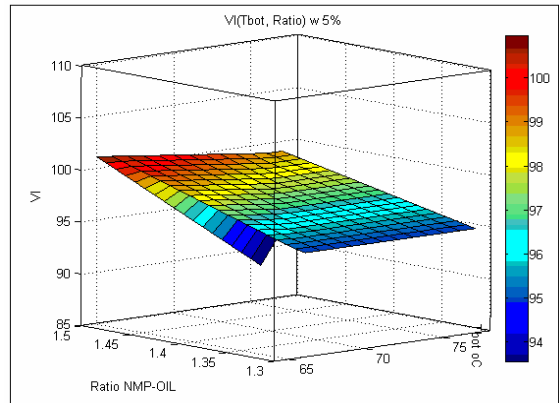


Διάγραμμα Π.10: Διάγραμμα δείκτη ιξώδους υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 2.5 % κ.ο

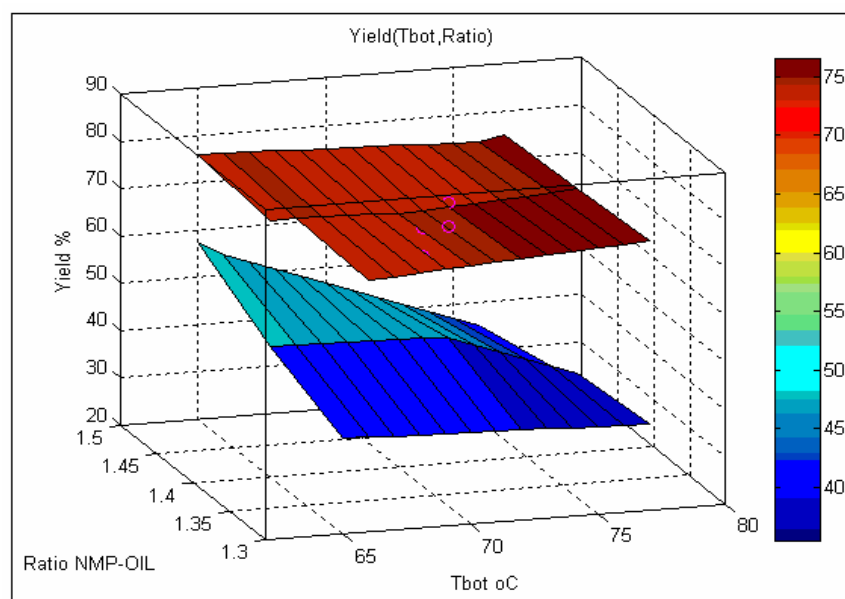
-Για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 5 % κ.ο.:



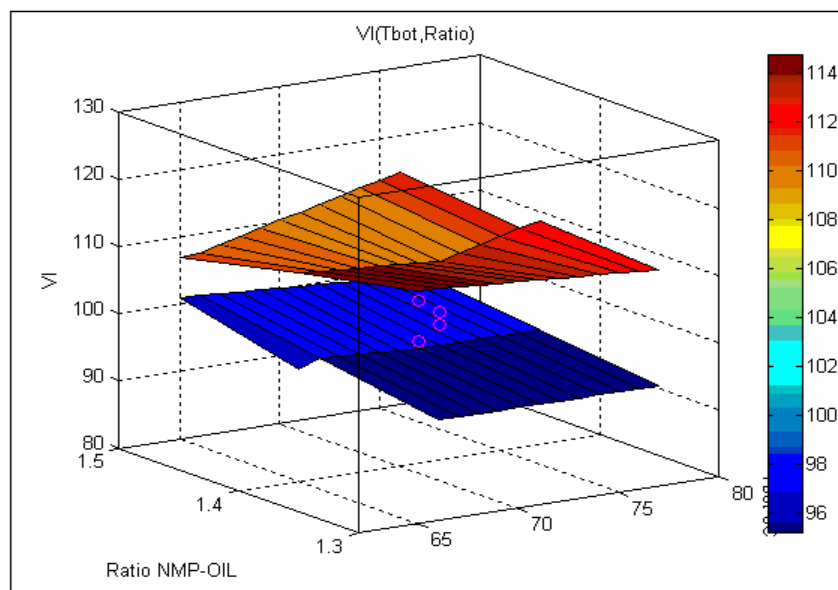
Διάγραμμα Π.11: Διάγραμμα απόδοσης σε υπόλειμμα συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 5% κ.ο



Διάγραμμα Π.12: Διάγραμμα δείκτη ιξώδους υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 5% κ.ο



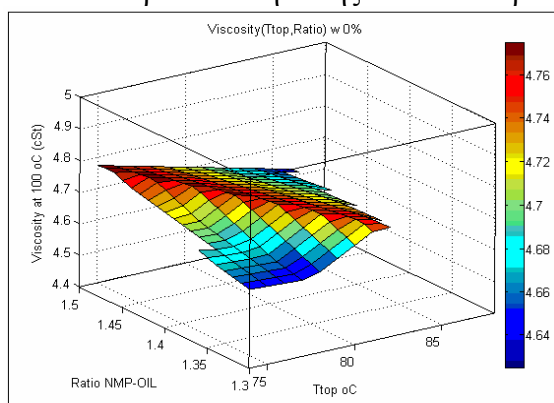
Διάγραμμα Π.13: Διάγραμμα απόδοσης σε υπόλειμμα συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για όλες τις περιεκτικότητες της NMP σε νερό



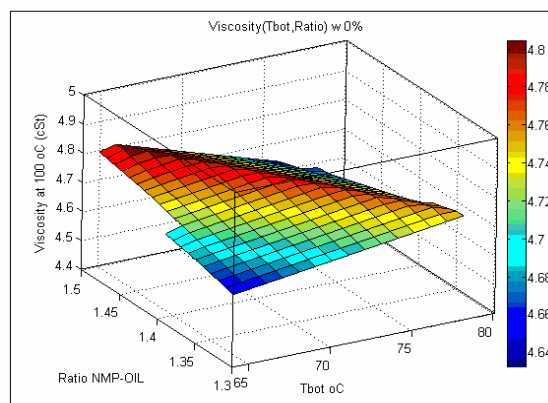
Διάγραμμα Π.14: Διάγραμμα δείκτη ιξώδους του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για όλες τις περιεκτικότητες της NMP σε νερό

Στα διαγράμματα Π.15-Π.20 δίνεται η μεταβολή του κινηματικού ιξώδους του παραγόμενου υπολείμματος, συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής ή πυθμένος του εκχυλιστήρα και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας, για κάθε τιμή περιεκτικότητας της NMP σε νερό. Στα συγκεντρωτικά διαγράμματα Π21 και Π22 παρουσιάζεται το κινηματικό ιξώδες $V_{100^{\circ}\text{C}}$ στους 100°C , συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και πυθμένος αντίστοιχα, και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας, για όλες τις περιεκτικότητες της NMP σε νερό.

-Για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 0 % κ.ο.:

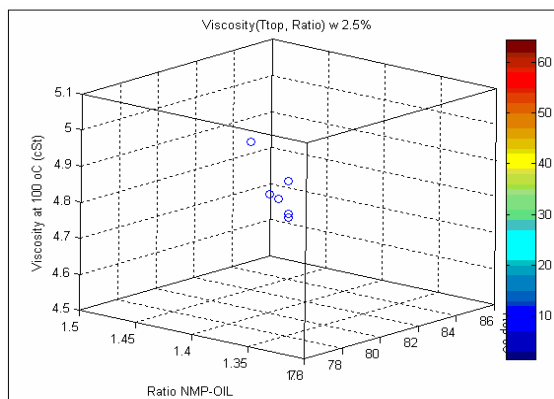


Διάγραμμα Π.15: Διάγραμμα κινηματικού ιξώδους στους 100°C του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 0 % κ.ο

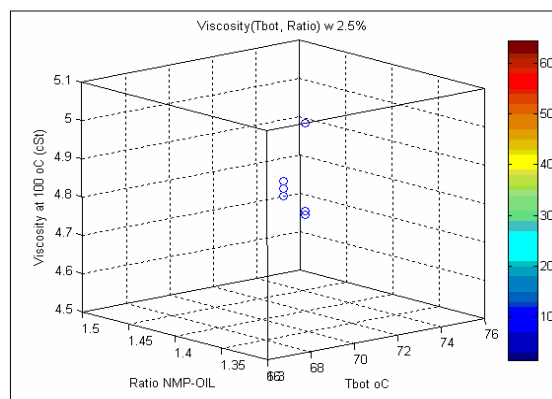


Διάγραμμα Π.16: Διάγραμμα κινηματικού ιξώδους στους 100°C του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 0 % κ.ο

-Για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 2.5 % κ.ο.:

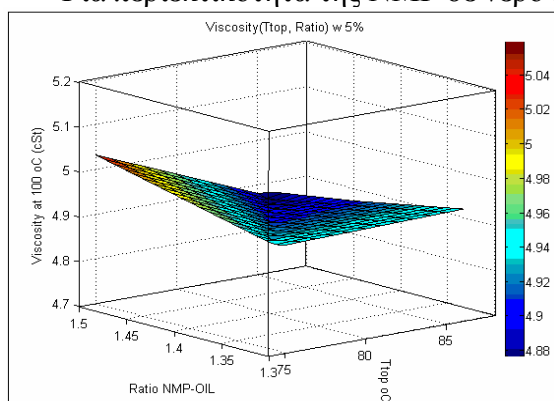


Διάγραμμα Π.17: Διάγραμμα κινηματικού ιξώδους στους 100 °C του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 2.5 % κ.ο

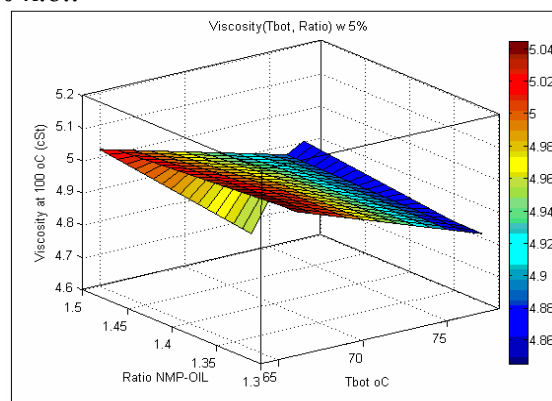


Διάγραμμα Π.18: Διάγραμμα κινηματικού ιξώδους στους 100 °C του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 2.5 % κ.ο

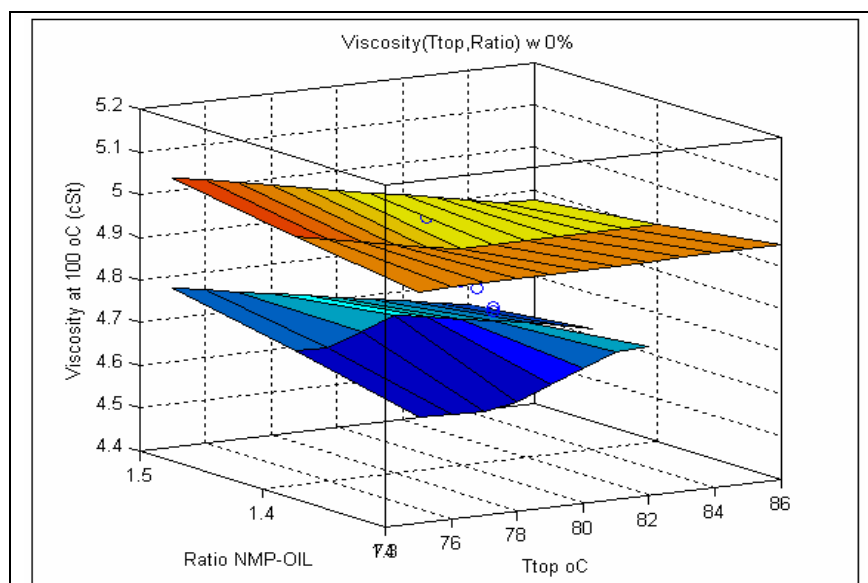
-Για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 5 % κ.ο.:



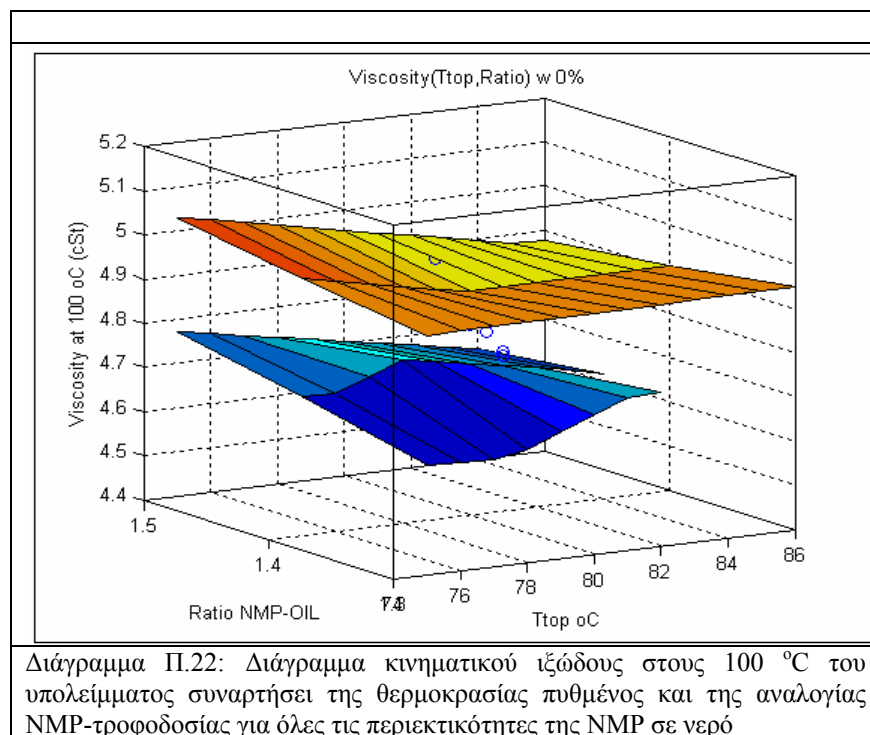
Διάγραμμα Π.19: Διάγραμμα κινηματικού ιξώδους στους 100 °C του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 5 % κ.ο



Διάγραμμα Π.20: Διάγραμμα κινηματικού ιξώδους στους 100 °C του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 5 % κ.ο

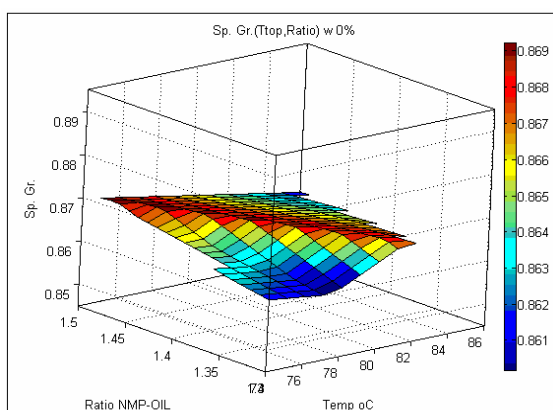


Διάγραμμα Π.21: Διάγραμμα κινηματικού ιξώδους στους 100 °C του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για όλες τις περιεκτικότητες της NMP σε νερό

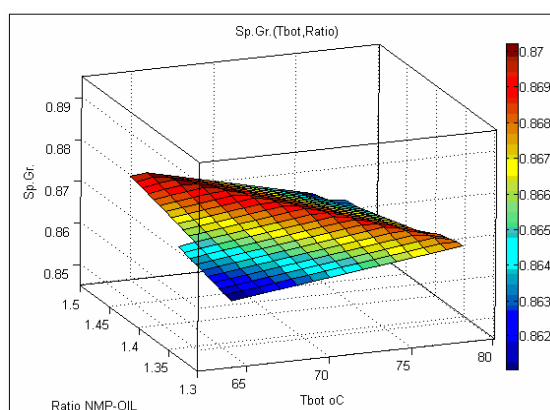


Τα διαγράμματα Π.23-Π.28 απεικονίζουν το ειδικό βάρος του παραγόμενου υπολείμματος, συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής ή πυθμένος του εκχυλιστήρα και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας, για κάθε τιμή περιεκτικότητας σε νερό. Επίσης, δίνονται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα Π.29 και Π.30, που απεικονίζουν το ειδικό βάρος του παραγόμενου υπολείμματος, συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής ή πυθμένος του εκχυλιστήρα και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας, για όλες τις τιμές περιεκτικότητας της NMP σε νερό.

-Για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 0 % κ.ο.:

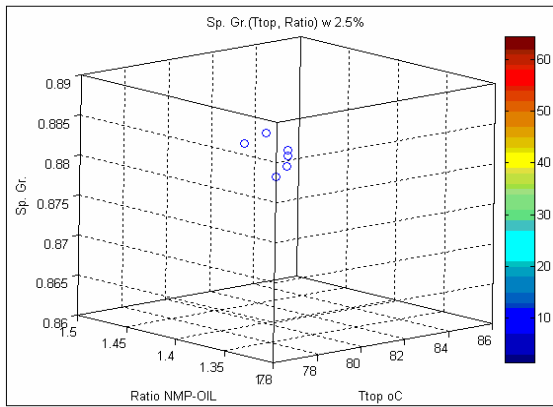


Διάγραμμα Π.23: Διάγραμμα ειδικού βάρους υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 0 % κ.ο

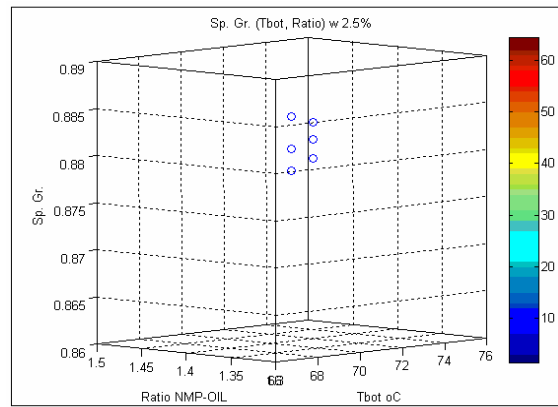


Διάγραμμα Π.24: Διάγραμμα ειδικού βάρους υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 0 % κ.ο

-Για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 2.5 % κ.ο.:

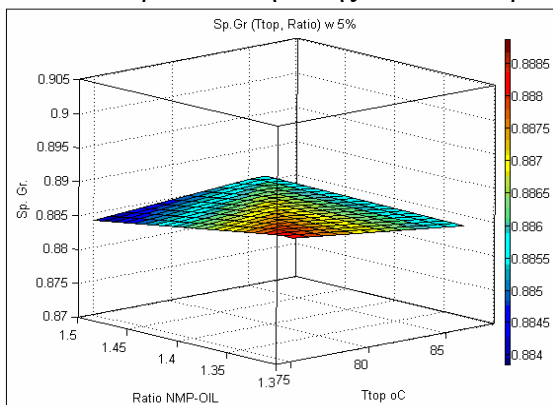


Διάγραμμα Π.25: Διάγραμμα ειδικού βάρους υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 2.5 % κ.ο

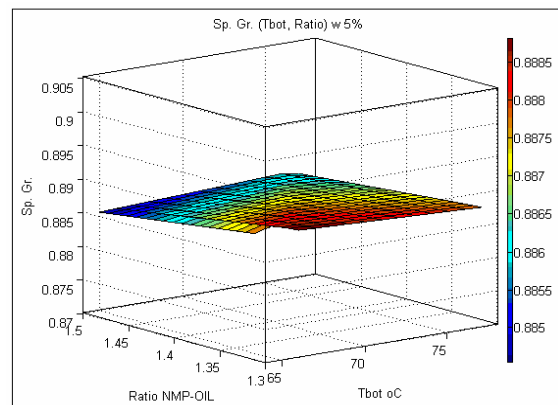


Διάγραμμα Π.26: Διάγραμμα ειδικού βάρους υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 2.5 % κ.ο

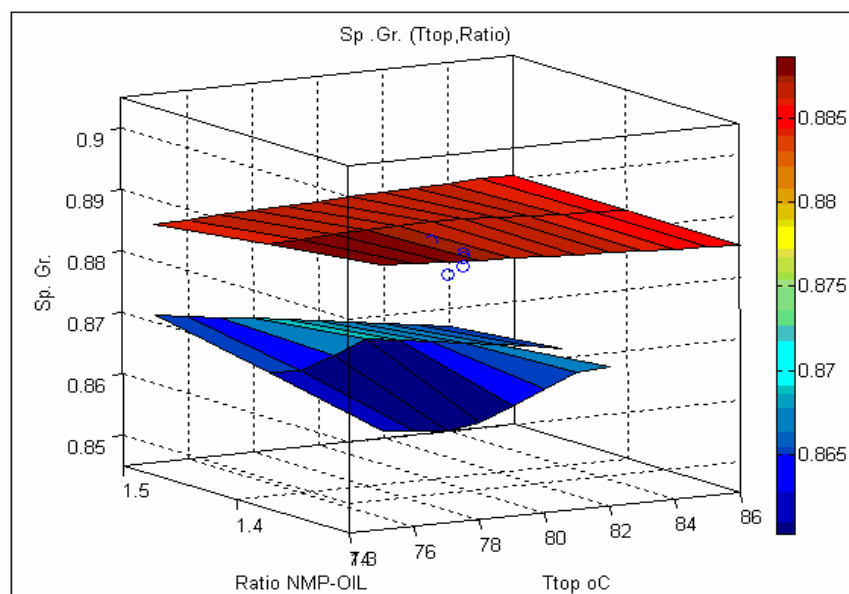
-Για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 5 %κ.ο.:



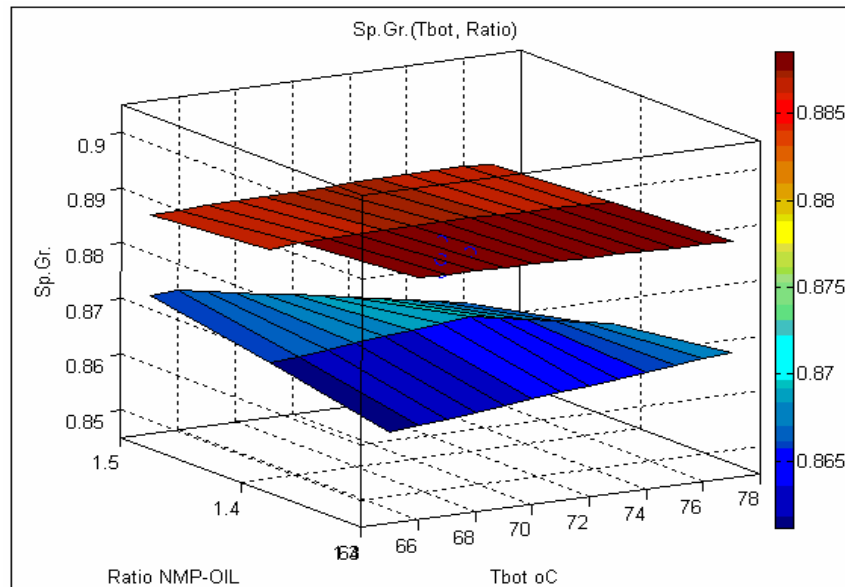
Διάγραμμα Π.27: Διάγραμμα ειδικού βάρους υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 5 % κ.ο



Διάγραμμα Π.28: Διάγραμμα ειδικού βάρους υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 5 % κ.ο



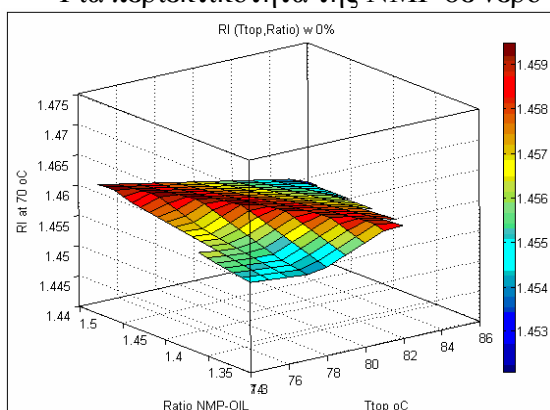
Διάγραμμα Π.29: Διάγραμμα ειδικού βάρους υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για όλες τις περιεκτικότητες της NMP σε νερό



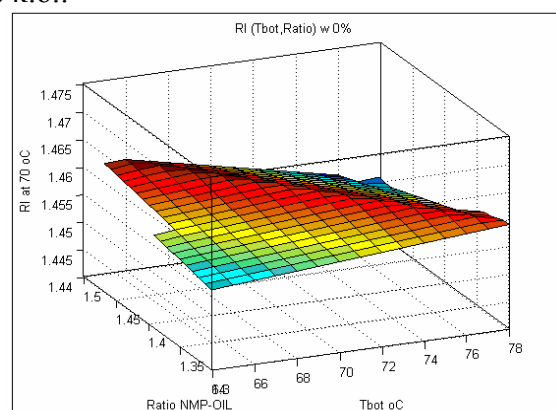
Διάγραμμα Π.30: Διάγραμμα ειδικού βάρους υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για όλες τις περιεκτικότητες της NMP σε νερό

Στα διαγράμματα Π.31-Π.36 παρουσιάζεται η μεταβολή του δείκτη διάθλασης στους 70°C, συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής ή πυθμένος του εκχυλιστήρα και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας, για κάθε τιμή περιεκτικότητας της NMP σε νερό. Αντίστοιχα, στα συγκεντρωτικά διαγράμματα Π.37 και Π.38, παρουσιάζεται η μεταβολή του δείκτη διάθλασης στους 70°C, συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής ή πυθμένος του εκχυλιστήρα και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας, για όλες τις τιμές περιεκτικότητας της NMP σε νερό.

-Για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 0% κ.ο.:

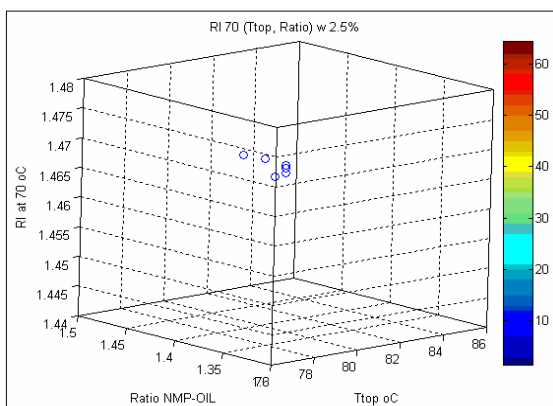


Διάγραμμα Π.31: Διάγραμμα δείκτη διάθλασης του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 0 % κ.ο

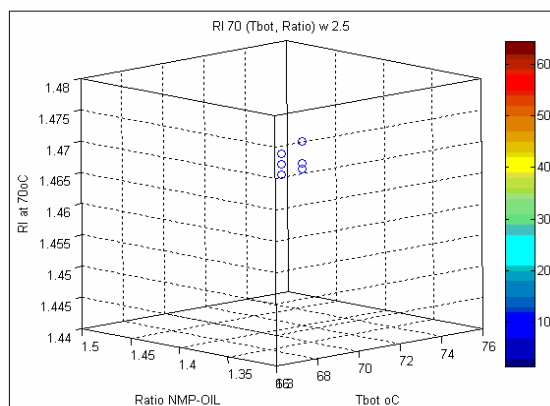


Διάγραμμα Π.32: Διάγραμμα δείκτη διάθλασης του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 0 % κ.ο

-Για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 2.5% κ.ο.:

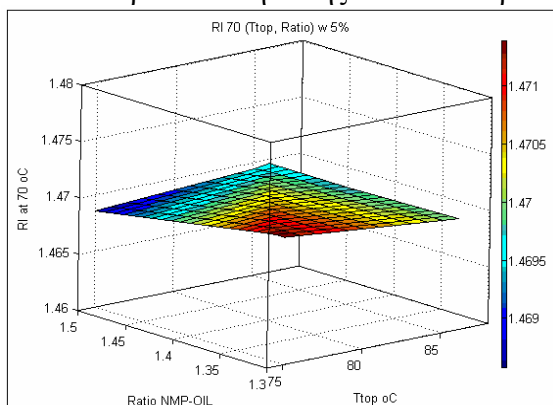


Διάγραμμα Π.33: Διάγραμμα δείκτη διάθλασης του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 2,5 % κ.ο

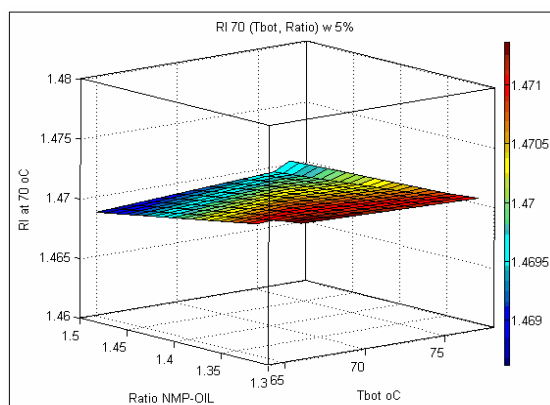


Διάγραμμα Π.34: Διάγραμμα δείκτη διάθλασης του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 2,5 % κ.ο

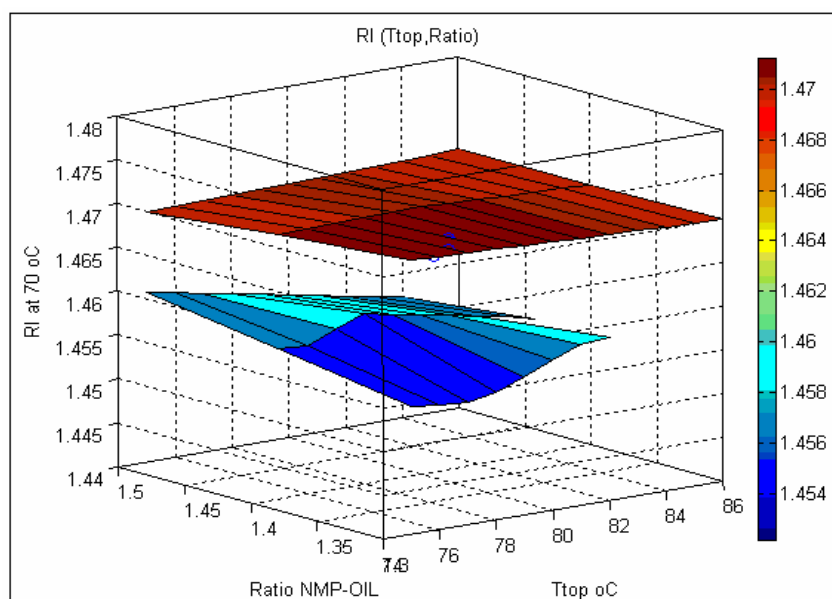
-Για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 5% κ.ο.:



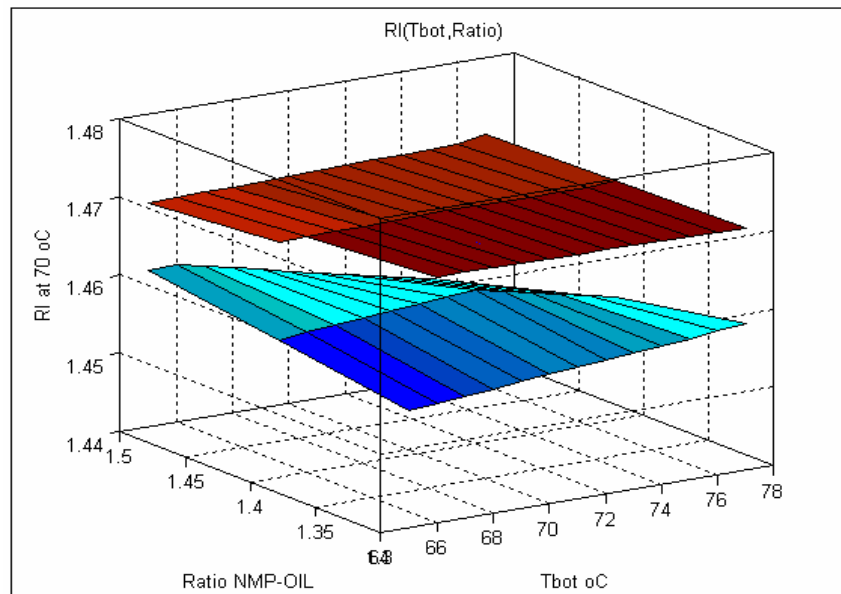
Διάγραμμα Π.35: Διάγραμμα δείκτη διάθλασης του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 5 % κ.ο



Διάγραμμα Π.36: Διάγραμμα δείκτη διάθλασης του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 5 % κ.ο



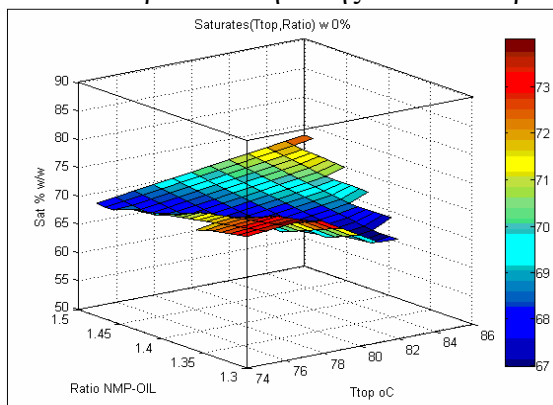
Διάγραμμα Π.37: Διάγραμμα δείκτη διάθλασης του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για όλες τις περιεκτικότητες της NMP σε νερό



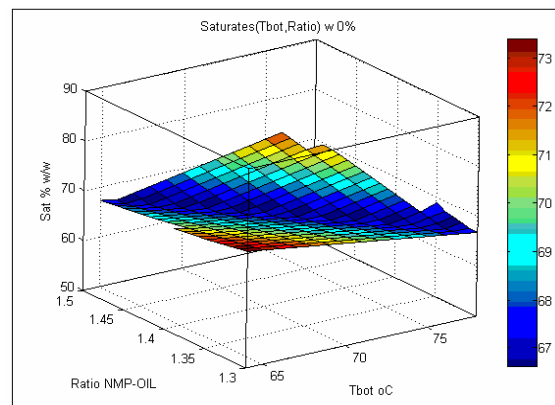
Διάγραμμα Π.38: Διάγραμμα δείκτη διάθλασης του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για όλες τις περιεκτικότητες της NMP σε νερό

Στα διαγράμματα Π.39-Π.44 δίνεται η περιεκτικότητα σε κορεσμένα συστατικά του παραγόμενου υπολείμματος, συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής ή πυθμένος του εκχυλιστήρα και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας, για κάθε τιμή περιεκτικότητας της NMP σε νερό. Ακόμα, δίνονται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα μεταβολής της περιεκτικότητας σε κορεσμένα συστατικά του παραγόμενου υπολείμματος Π.45 και Π.46, συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής ή πυθμένος του εκχυλιστήρα και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας, για όλες τις τιμές περιεκτικότητας της NMP σε νερό.

-Για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 0% κ.ο.:

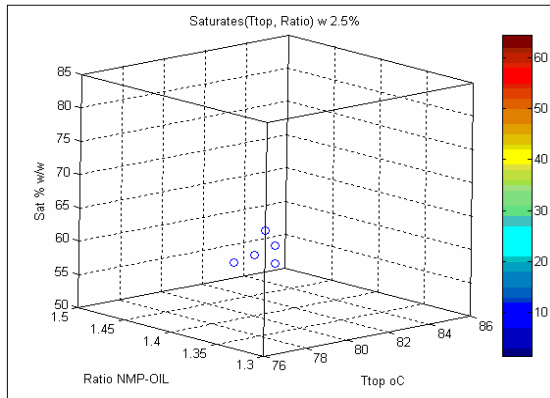


Διάγραμμα Π.39: Διάγραμμα περιεκτικότητας σε κορεσμένα συστατικά του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 0 % κ.ο

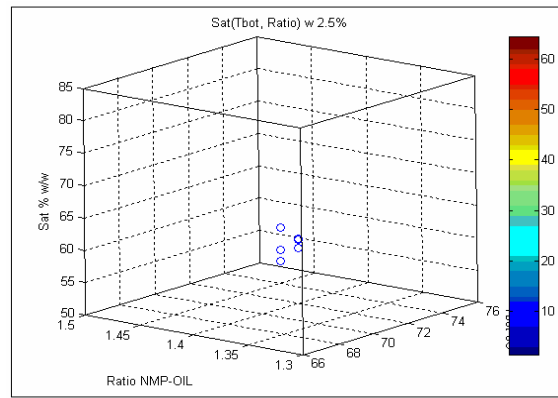


Διάγραμμα Π.40: Διάγραμμα περιεκτικότητας σε κορεσμένα συστατικά του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 0 % κ.ο

-Για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 2.5% κ.ο.:

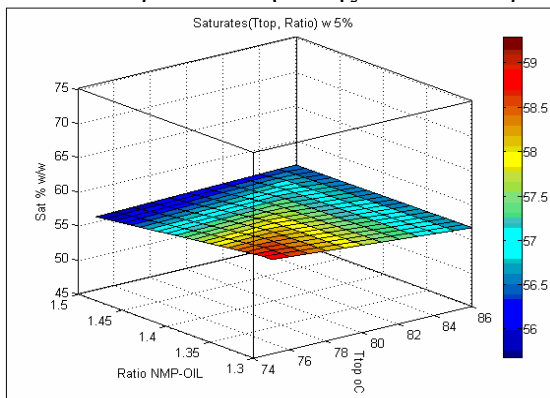


Διάγραμμα Π.41: Διάγραμμα περιεκτικότητας σε κορεσμένα συστατικά του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 2,5 % κ.ο

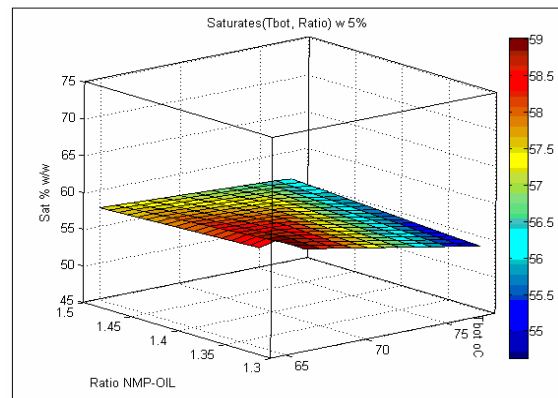


Διάγραμμα Π.42: Διάγραμμα περιεκτικότητας σε κορεσμένα συστατικά του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 2,5 % κ.ο

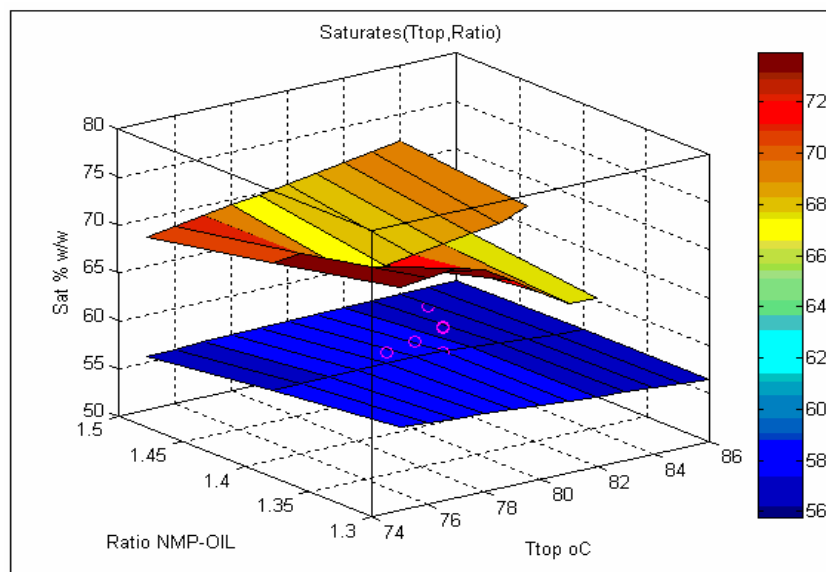
-Για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 5 % κ.ο.:



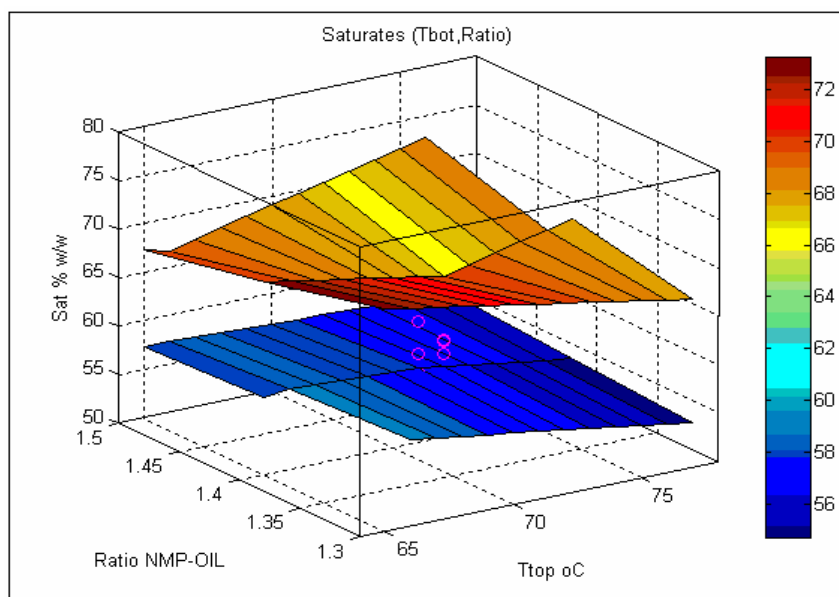
Διάγραμμα Π.43: Διάγραμμα περιεκτικότητας σε κορεσμένα συστατικά του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 5 % κ.ο



Διάγραμμα Π.44: Διάγραμμα περιεκτικότητας σε κορεσμένα συστατικά του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 5 % κ.ο



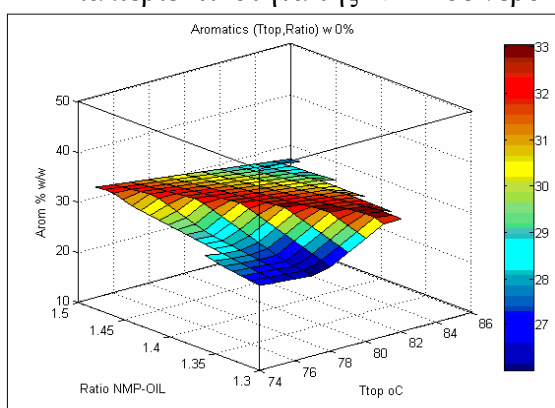
Διάγραμμα Π.45: Διάγραμμα περιεκτικότητας σε κορεσμένα συστατικά του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για όλες τις περιεκτικότητες της NMP σε νερό



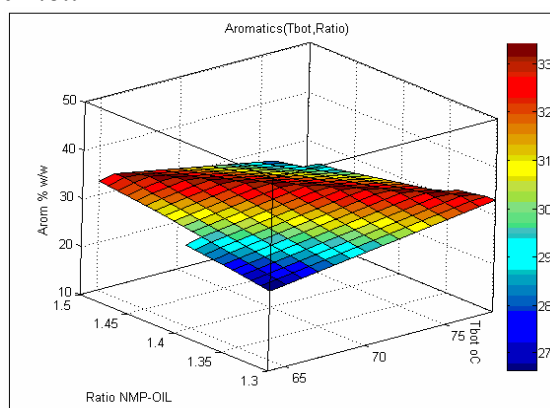
Διάγραμμα Π.46: Διάγραμμα περιεκτικότητας σε κορεσμένα συστατικά του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για όλες τις περιεκτικότητες της NMP σε νερό

Στα διαγράμματα Π.47-Π.52 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα σε αρωματικά συστατικά του παραγόμενου υπολείμματος, συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής ή πυθμένος του εκχυλιστήρα και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας, για κάθε τιμή περιεκτικότητας της NMP σε νερό. Τέλος, δίνονται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα Π53-Π54. που απεικονίζουν την περιεκτικότητα σε αρωματικά συστατικά του παραγόμενου υπολείμματος, συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής η πυθμένος του και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας, για όλες τις τιμές περιεκτικότητας της NMP σε νερό.

-Για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 0 % κ.ο.:

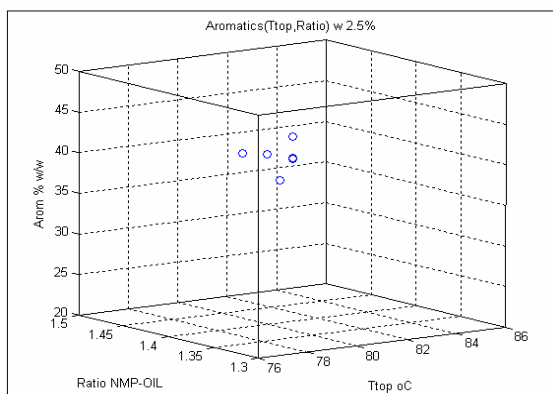


Διάγραμμα Π.47: Διάγραμμα περιεκτικότητας σε αρωματικά συστατικά του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 0 % κ.ο

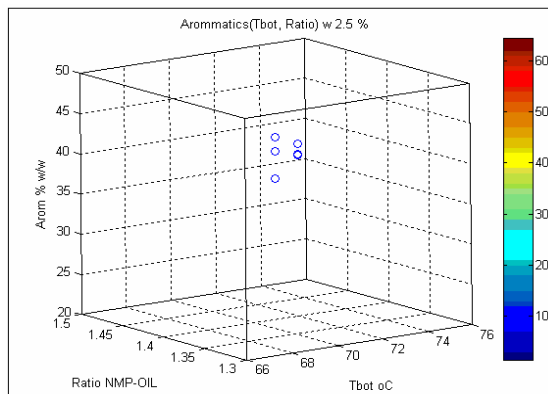


Διάγραμμα Π.48: Διάγραμμα περιεκτικότητας σε αρωματικά συστατικά του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 0 % κ.ο

-Για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 2.5 % κ.ο.:

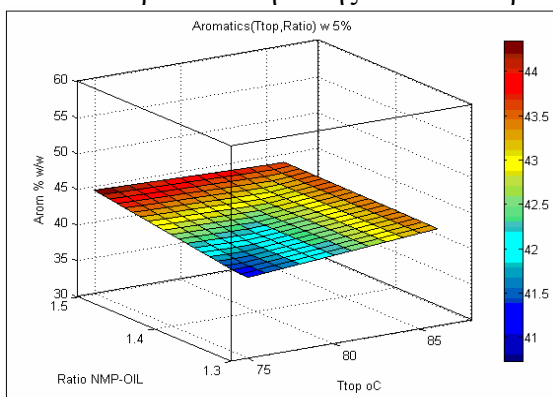


Διάγραμμα Π.49: Διάγραμμα περιεκτικότητας σε αρωματικά συστατικά του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 2,5 % κ.ο

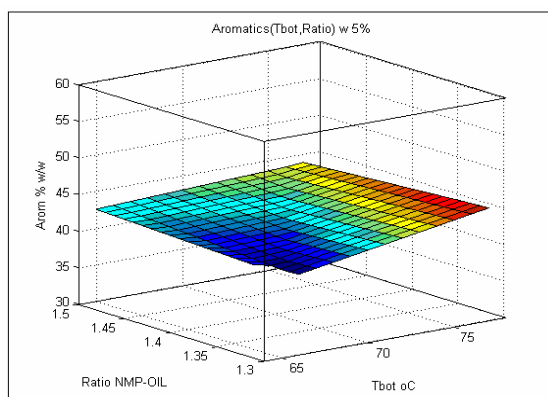


Διάγραμμα Π.50: Διάγραμμα περιεκτικότητας σε αρωματικά συστατικά του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 2,5 % κ.ο

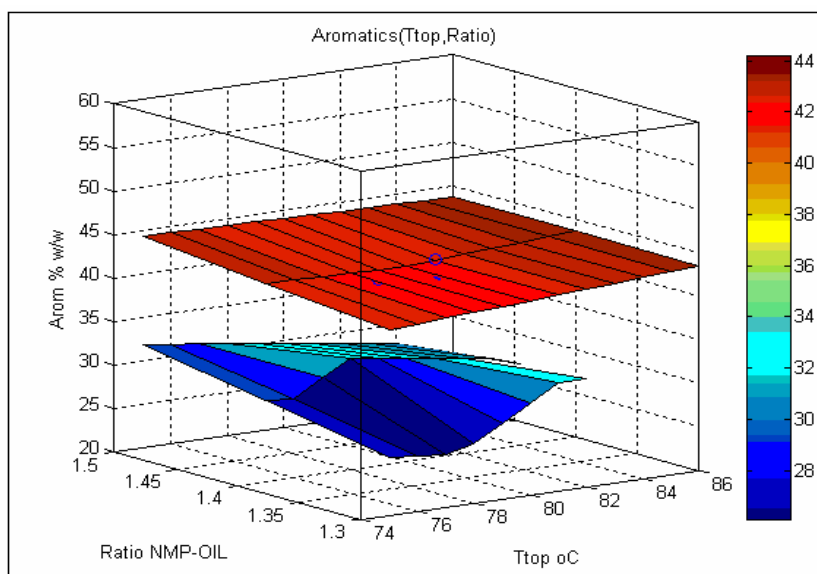
-Για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 5 % κ.ο.:



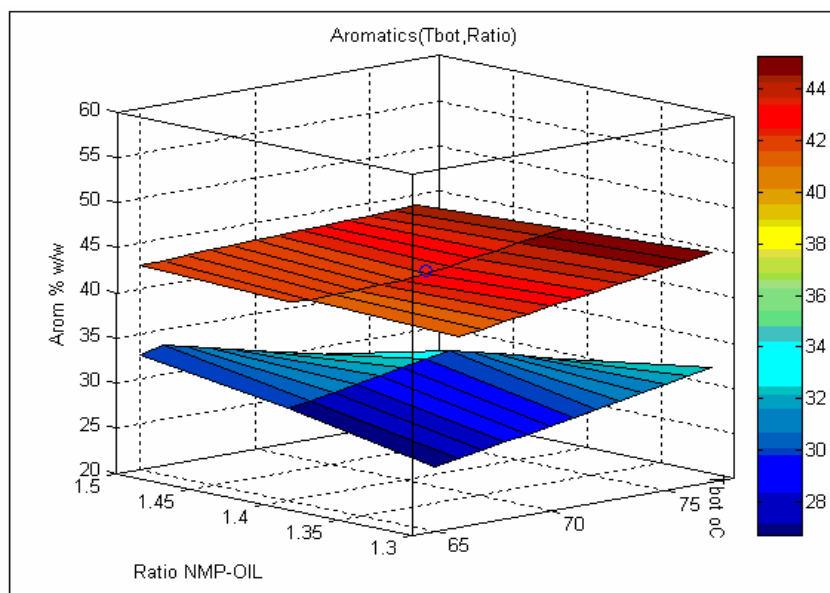
Διάγραμμα Π.51: Διάγραμμα περιεκτικότητας σε αρωματικά συστατικά του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 5 % κ.ο



Διάγραμμα Π.52: Διάγραμμα περιεκτικότητας σε αρωματικά συστατικά του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για περιεκτικότητα της NMP σε νερό 5 % κ.ο



Διάγραμμα Π.53: Διάγραμμα περιεκτικότητας σε αρωματικά συστατικά του Raffinate συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για όλες τις περιεκτικότητες της NMP σε νερό



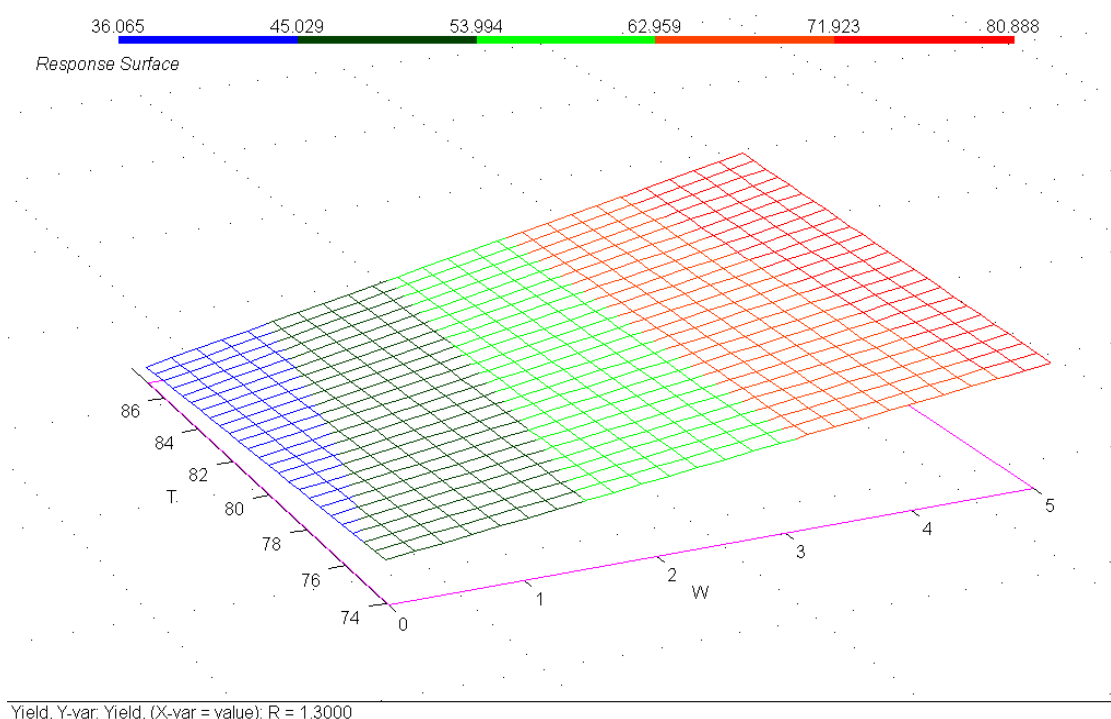
Διάγραμμα Π.54: Διάγραμμα περιεκτικότητας σε αρωματικά συστατικά του Raffinate συναρτήσει της θερμοκρασίας πυθμένος και της αναλογίας NMP-τροφοδοσίας για όλες τις περιεκτικότητες της NMP σε νερό

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

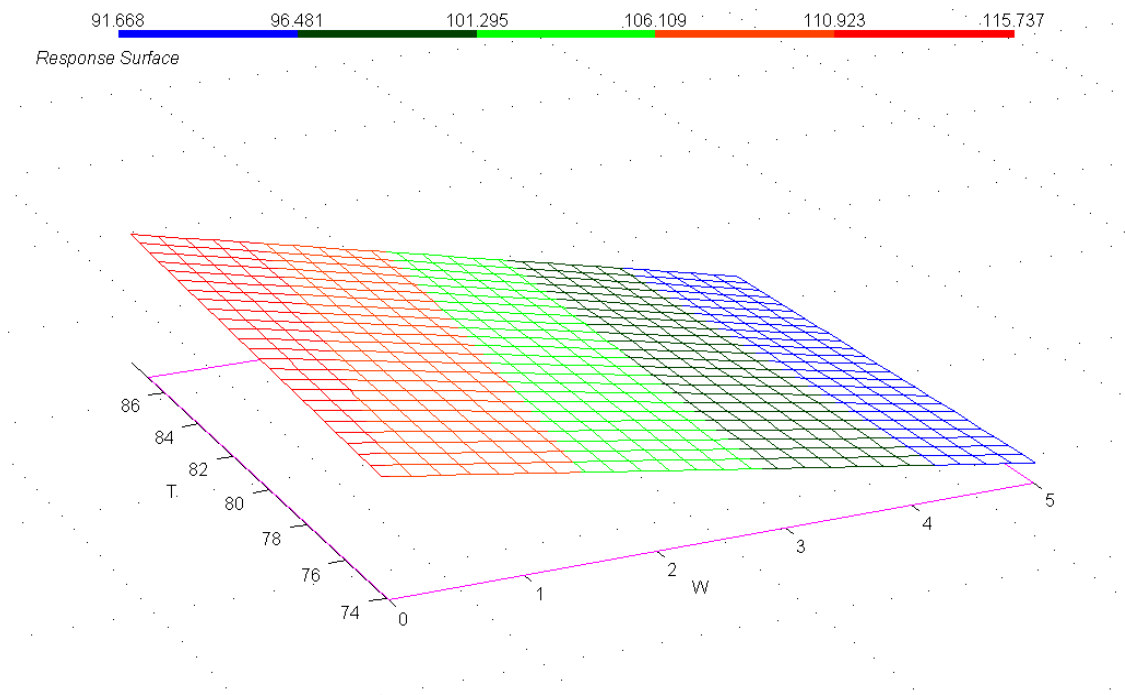
Διαγράμματα αποτελεσμάτων μοντελοποίησης της πιλοτικής διάταξης

Στο 3^ο κεφάλαιο κατα την παρουσίαση των αποτελεσμάτων των πολυπαραμετρικών μοντέλων συσχέτισης της απόδοσης σε υπόλειμμα και του δείκτη ιξώδους με τις τιμές των λειτουργικών παραμέτρων της πιλοτικής μονάδας, παρουσιάστηκαν στα διαγράμματα 3.22-3.27 οι επιφάνειες απόκρισης της απόδοσης σε υπόλειμμα και του δείκτη ιξώδους, συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της περιεκτικότητας της NMP σε νερό για τρία επίπεδα αναλογίας NMP-τροφοδοσίας 1.3, 1.4 και 1.5, σε προβολική μορφή στο επίπεδο (contour plots). Ο τύπος απεικόνισης που χρησιμοποιήθηκε παρέχει ευκολότερη παρατήρηση και μεγαλύτερη δυνατότητα στην εξαγωγή συμπερασμάτων για τις βέλτιστες περιοχές λειτουργίας της διάταξης. Στα σχήματα Π55-Π56 δίνονται, οι αντίστοιχες τρισδιάστατες απεικονήσεις των επιφανειών απόκρισης της απόδοσης σε υπόλειμμα και του δείκτη ιξώδους του, συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και της περιεκτικότητας της NMP σε νερό, για τα ίδια τρία επίπεδα αναλογίας NMP-τροφοδοσίας 1.3, 1.4 και 1.5.

-Για αναλογία NMP-τροφοδοσίας 1.3:

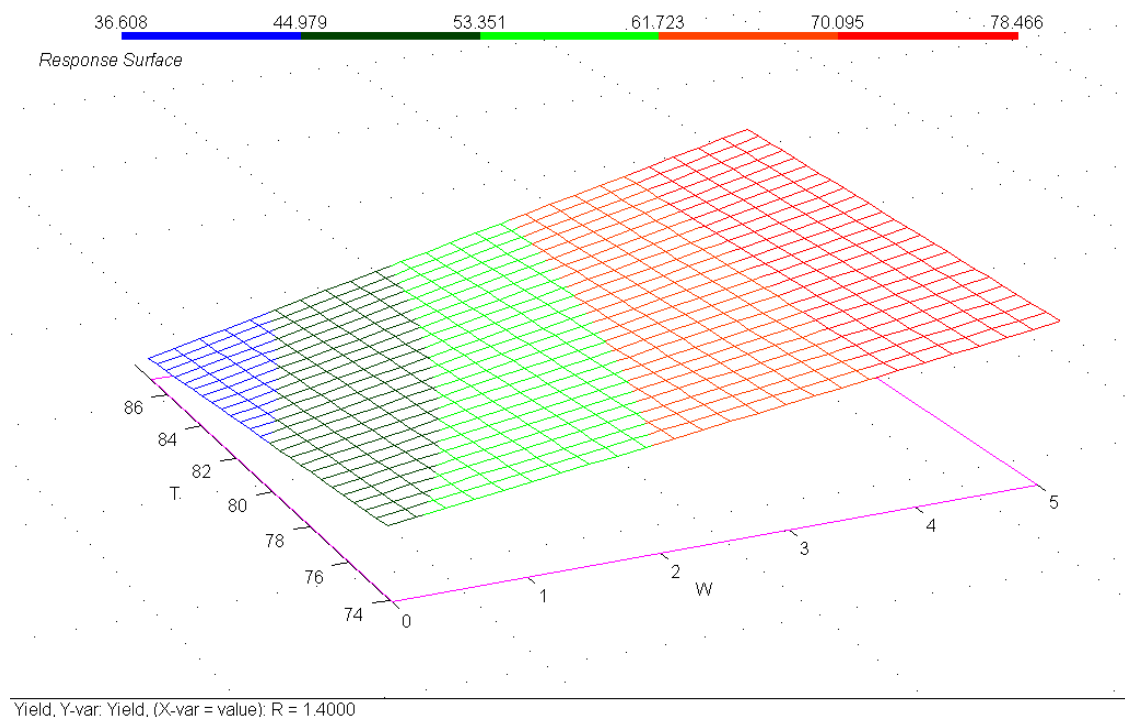


Διάγραμμα Π.56: Επιφάνεια απόκρισης της απόδοσης σε υπόλειμμα συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και περιεκτικότητας της NMP σε νερό για αναλογία NMP-τροφοδοσίας 1.3

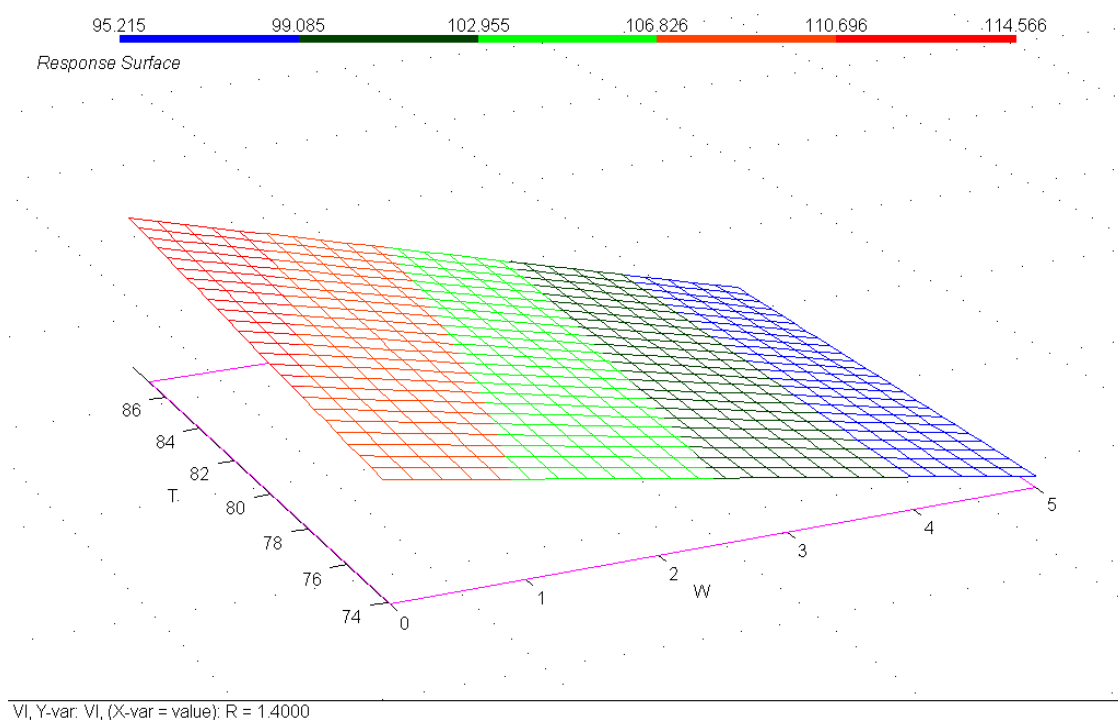


Διάγραμμα Π.57: Επιφάνεια απόκρισης του δείκτη ιξώδους του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και περιεκτικότητας της NMP σε νερό για αναλογία NMP-τροφοδοσίας 1.3

-Για αναλογία NMP-τροφοδοσίας 1.4:

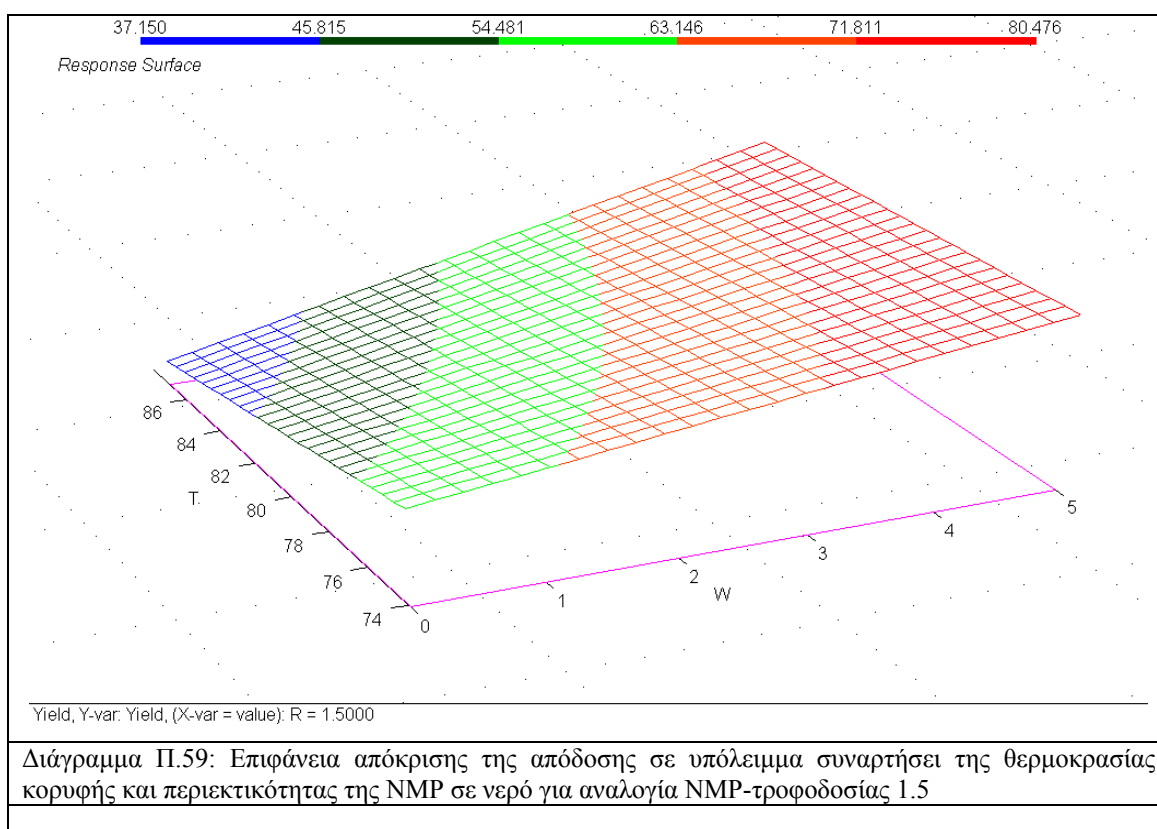


Διάγραμμα Π.57: Επιφάνεια απόκρισης της απόδοσης σε υπόλειμμα συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και περιεκτικότητας της NMP σε νερό για αναλογία NMP-τροφοδοσίας 1.4

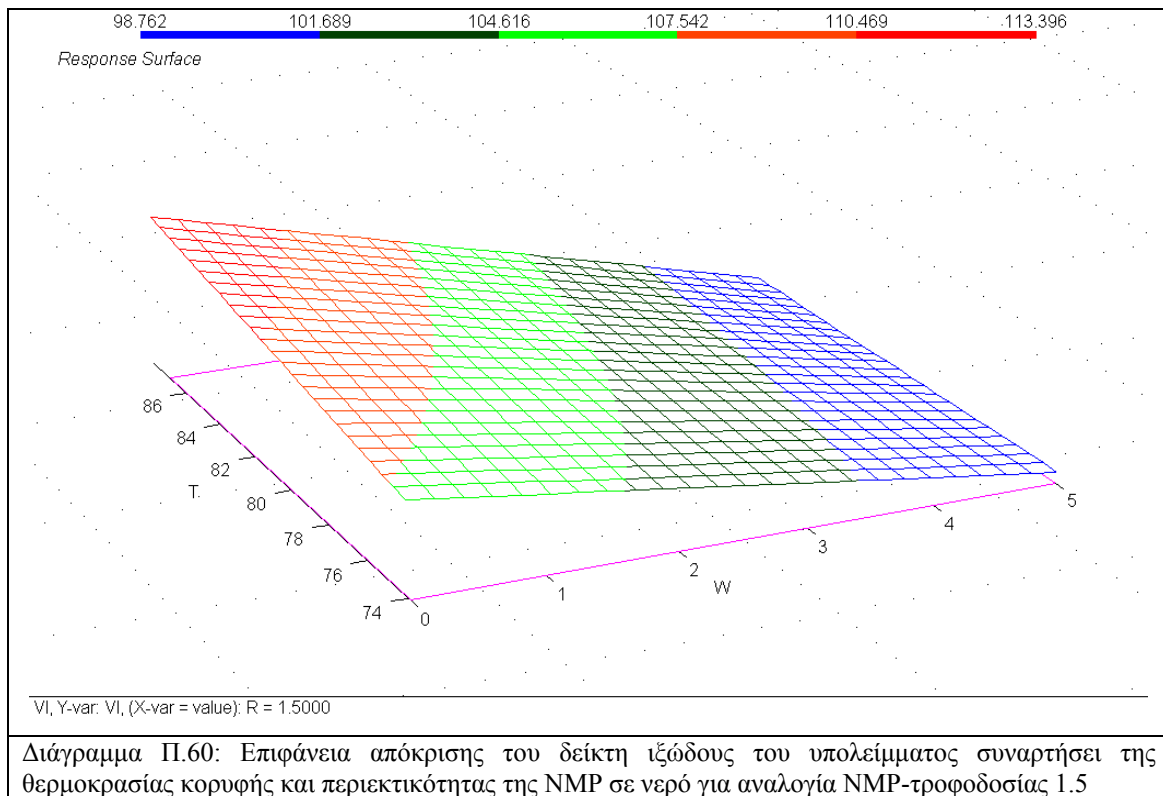


Διάγραμμα Π.58: Επιφάνεια απόκρισης του δείκτη ιξώδους του υπολείμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και περιεκτικότητας της NMP σε νερό για αναλογία NMP-τροφοδοσίας 1.4

-Για αναλογία NMP-τροφοδοσίας 1.5:



Διάγραμμα Π.59: Επιφάνεια απόκρισης της απόδοσης σε υπόλειμμα συναρτήσει της θερμοκρασίας κορυφής και περιεκτικότητας της NMP σε νερό για αναλογία NMP-τροφοδοσίας 1.5



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] 1^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο: «Λίπανση-Λιπαντικά», Δελτίο Χημικών Μηχανικών τ.102, Σελ. 13-22, Ευγενίδιο Ίδρυμα, Ιούνιος 1992
- [2] Energia.gr: «Η Αγορά Ενέργειας στην Ελλάδα-Πετρελαιοειδή», 3ο Κεφ., Α και Β Μέρος, http://www.energia.gr/Meleti_icap/kef.3.php, 2003
- [3] Στουρνάς Σ., Λοής. Ε, Ζαννίκος Φ: «Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών», Εκδόσεις Ε.Μ.Π. Αθήνα 1997
- [4] Στουρνάς Σ., Λοής. Ε, Ζαννίκος Φ, Καρώνης Δ.: «Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2002
- [5] Daage M.: «Base oil production and processing», ExxonMobil Process Research, ExxonMobil Research and Engineering, <http://www.exxonmobil.com>
- [6] MOTOR OIL(ΕΛΛΑΣ) ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ: « Γενικά περί δυλιστηρίων και σύντομη περιγραφή εγκαταστάσεων», Motor Oil, Κόρινθος 1986
- [7] MOTOR OIL (ΕΛΛΑΣ) ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ: «Παραγωγή λιπαντικών», Εκπαιδευτικά Εγχειρίδια, Τομος 1^{ος} , Motor Oil, Κόρινθος 2005
- [8] MOTOR OIL(ΕΛΛΑΣ) ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ: «Περιγραφή λειτουργίας μονάδων-Λιπαντικά», Τομος Α΄, Motor Oil, Κόρινθος 1981
- [9] Chevron Lummus Global LLC: «Isocracking», Chevron Lummus Global CLG, ChevronTexaco, ABB Lummus, <http://www.clg.isocracking.com>, 2001.
- [10] Chevron Lummus Global LLC: «Isodewaxing», Chevron Lummus Global CLG, ChevronTexaco, ABB Lummus, <http://www.clg.isodewaxing.com> , 2001
- [11] Chevron Lummus Global LLC: «Hydrofinishing-Isotfinishing», Chevron Lummus Global CLG, ChevronTexaco, ABB Lummus, <http://www.clg.isotfinishing.com>, 2001

- [12] MOTOR OIL (ΕΛΛΑΣ) ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ: «Μονάδα Καταλυτικής Υδρογόνωσης M-500», Σημειώσεις Μηχανικών Παραγωγής Λιπαντικών, Motor Oil 1995
- [13] Technipetrol TPL Spa Italia : «Manual of U-300 NMP Extraction Unit», Motor Oil 1992
- [14] Bechtel: « NMP Unit Revamp Process License Package», Motor Oil 1992
- [15] American Society for Testing and Materials (ASTM): «Annual book of ASTM standards» (1995), Volume 05.01, Petroleum products and Lubricants (I): D 56-D 2596, Volume 05.02, Petroleum products and Lubricants (II): D 2596-D 4629, Philadelphia PA, USA 1995
- [16] The Petroleum Institute (IP): «Standard methods for analysis and testing of petroleum and related products» (1995), Volume I , Methods IP1-280, Volume II, Methods 281-409, John Wiley and Sons, London 1995
- [17] MOTOR OIL(ΕΛΛΑΣ) ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ: «Περιγραφή μεθόδων αναλύσεων χημείου», Τόμοι Α΄ και Β΄, Motor Oil 1984
- [18] Speight J. G.: «Handbook of Petroleum Products Analysis», Wiley Interscience, INC, Publication, New Jersey 2002
- [19] Godfrey D., Herguth W.R.: «Physical and Chemical Properties of Mineral Oils that Affect Lubrication», Herguth Laboratories INC, Vallejo 1995
- [20] MOTOR OIL (ΕΛΛΑΣ) ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ: «Προϊόντα», Εκπαιδευτικά Εγχειρίδια, Τομος 3^{ος} , Motor Oil, Κόρινθος 2004
- [21] Πασαδάκης Νικ.: « Σχεδιασμός Φυσικών Διεργασιών», Σημειώσεις Μαθήματος, σελ. 179-211, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανια 2005

- [22] Pecsok R.L., Shelds D.L., Cairns T., McWilliam I. G.: «Modern Methods of Chemical Analysis», John Wiley & Sons, Απόδοση στα Ελληνικά, Νίκος Βολιώτης, Εκδόσεις Πνευματικός, Αθήνα 1980
- [23] Γεντεκάκης Ι.: «Φυσικές Διεργασίες», Διδακτικά Βιβλία, Τμ. Χημ. Μηχ. Σελ. 107-118, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών, Πατρα 1999
- [24] Chernozukov N.I.: «Τεχνολογία κατεργασίας πετρελαίου και φυσικού αερίου», Μέρος 3^ο, Εκδόσεις Χημεία, Μόσχα 1966
- [25] Lyondell Chemicals: «Material Safety Data Sheet of NMP», Houston TX, USA 2005
- [25] Μαραγκόζης Ι. Κ.: «Τεχνική Χημικών Διεργασιών», Κεφ 7^ο, Σελ: 249-256, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 1975
- [26] Sequeira A.: «An Overview of Lube Base Oil Processing», Symposium on Processing, Characterization and Application of Lubricants Base Oil, Pages 1286-1292, Dept Research and Development, Texaco Inc, Port Arthur 1992
- [27] Camo ASA: «The Unscrambler Help», The Unscrambler Ver 7.5 <http://www.camo.no>, E-mail: camo@camo.no, support@camo.no, Oslo, Norway 1999
- [28] Altech: «Chromatography Catalog 300», High Performance and Ion Chromatography, Alltech Versapack, p.p. 502, Alltech Associates Inc, Deerfield IL, USA 1993
- [29] Pulsafeeder: «Pulsatron Series E Specifications», Brochure No EMP 022, IDEX Corp., <http://www.pulsa.com>, Florida, USA 2004
- [30] Jesco S.A.: «Jesco Minidos A5», Operating Manual and Specifications Sheet, <http://www.jesco.de>, Germany 2004

[31] MATLAB: «Neural Network Tutorial », Matlab Help Documentation, Version 6.5 R13

[32] Γαγάνης Β.Ι.: « Μοντελοποίηση φυσικών διεργασιών με χρήση νευρωνικών δικτύων και ανάλυσης ευαισθησίας-Εφαρμογή στην ισορροπία φάσεων υδρογονανθράκων», Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανια 2006

[33] Cybenko G.: «Approximation by Superpositions of a Sigmoidal Function», Mathematics of Control, Signals and Systems, Vol. 2, No. 4, pp. 303-314, 1989

[34] Hornik K., Stinchcombe M., White H.: «Multilayer Feedforward Neural Networks are Universal Approximators», *Neural Networks*, Vol. 2, No. 5, pp. 359-366, 1989

[35] Γκίκας Π.: «Ανάπτυξη Αλγορίθμων Δομικής Μάθησης και Εκτίμηση Εμπιστοσύνης Εξόδου σε Νευρωνικά Δίκτυα Ακτινικής Βάσης», Διπλωματική εργασία, Σχολή ΗΜ&ΜΥ, Ε.Μ.Π., 2003

[36] Αδαμίδης Π., Χαλκιάς Π.: «Εισαγωγή στα νευρωνικά Δίκτυα», Σημειώσεις Μαθήματος, Τμήμα Εφαρμοσμένης Πληροφορικής, Πανεπιστήμιο Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη 1999