

Ειρήνη Δ. Σιδερίδου • Δημήτρης Σ. Αχιλιάς • Δημήτρης Ν. Μπικιάρης

Καύσιμα Λιπαντικά



Η διαθεσιμότητα πρωτογενούς ενέργειας, δηλαδή ενέργειας που αντλείται κατευθείαν από τη φύση (γαιάνθρακας, πετρέλαιο, φυσικό αέριο, υδατοπτώσεις, κ.ά.) αποτελεί σήμερα ίσως το σημαντικότερο και κρίσιμότερο πρόβλημα της ανθρωπότητας, γιατί απ' αυτήν εξαρτάται η επιβίωση και η ανάπτυξή της. Κάθε ανάπτυξη και άνοδος του βιοτικού επιπέδου μιας χώρας συνοδεύεται με ανάλογη αύξηση της ενέργειας που καταναλώνεται. Αντίθετα, το ουσιαστικό κίνητρο πολλών πολέμων είναι η κυριαρχία σε ενεργειακούς πόρους. Αρκεί να σημειωθεί ότι η παγκόσμια κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας το 2010 ήταν πάνω από 11 δισεκατομμύρια τόνοι ισοδύναμου πετρελαίου, σχεδόν διπλάσια από αυτήν πριν από 30 χρόνια.

Το βιβλίο αυτό γράφτηκε για να καλύψει τις διδακτικές ανάγκες του προπτυχιακού μαθήματος «Καύσιμα-Λιπαντικά» που διδάσκεται στους φοιτητές του Τμήματος Χημείας (7^ο εξάμηνο). Ωστόσο θα μπορούσε να είναι χρήσιμο και σε άλλους επιστήμονες όπως, Χημικούς Μηχανικούς, Φυσικούς, Μηχανολόγους Μηχανικούς, καθώς και Τεχνολόγους διαφόρων ειδικοτήτων, που ασχολούνται με τα ενδιαφέροντα θέματα των Καυσίμων και των Λιπαντικών. Δεδομένο ότι το πεδίο των καυσίμων - λιπαντικών είναι πολύ ευρύ, δεν επιχειρείται μια λεπτομερής παράθεση δεδομένων αλλά μια εισαγωγική μάλλον ενημέρωση σε όλο το φάσμα των καυσίμων και των λιπαντικών.

Η συγγραφική ομάδα προέρχεται από το εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας του Τμήματος Χημείας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

Οι ενότητες που πραγματεύεται το βιβλίο αυτό περιλαμβάνουν:

► **Α' Μέρος: Καύσιμα**

- Το ενεργειακό πρόβλημα παγκοσμίως και στην Ελλάδα
- Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας
- Γαιάνθρακες
- Πετρέλαιο
- Φυσικό αέριο
- Πυρηνική ενέργεια

► Β' Μέρος - Λιπαντικά

- Αρχές Λίπανσης
- Είδη Λιπαντικών
- Ορυκτέλαια – Μεταχειρισμένα Ορυκτέλαια
- Συνθετικά Λιπαντικά

Στο πρώτο μέρος του βιβλίου αυτού εμπεριέχονται σύγχρονα στοιχεία για τους ενεργειακούς πόρους και εν γένει το ενεργειακό πρόβλημα τόσο παγκόσμια όσο και στην Ελλάδα και στη συνέχεια γίνεται αναφορά στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (κεφάλαιο 1). Στα 2^ο, 3^ο και 4^ο κεφάλαια, περιγράφονται τα ορυκτά καύσιμα και συγκεκριμένα οι γαιάνθρακες, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο σαν κύριοι εκπρόσωποι των στερεών, υγρών και αερίων καυσίμων, αντίστοιχα. Τέλος, στο 5^ο κεφάλαιο παρουσιάζονται συνοπτικά στοιχεία για την πυρηνική ενέργεια.

Στο δεύτερο μέρος, αναπτύσσονται οι βασικές αρχές της λίπανσης, τα είδη και οι ιδιότητες των λιπαντικών και στη συνέχεια γίνεται εκτενής αναφορά στα ορυκτέλαια και τα συνθετικά λιπαντικά.

Θεσσαλονίκη, Φεβρουάριος 2011

Μέρος Α

Καύσιμα

1. Το ενεργειακό πρόβλημα - Πηγές ενέργειας	15
1.1. Το ενεργειακό πρόβλημα	15
1.1.1. Το Ενεργειακό Πρόβλημα Παγκοσμίως	15
1.1.2. Το ενεργειακό πρόβλημα στην Ελλάδα	25
1.2. Πηγές ενέργειας	35
1.2.1. Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ)	37
1.2.1.1. Είδη ήπιων μορφών ενέργειας	38
1.2.1.2. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα	39
1.2.2. Ηλιακή ενέργεια	40
Φωτοβολταϊκά	41
1.2.3. Αιολική ενέργεια	47
1.2.4. Υδροηλεκτρική ενέργεια	49
1.2.5. Γεωθερμική ενέργεια	51
1.2.6. Βιομάζα	57
1.2.7. Παλιρροιακή ενέργεια	62
2. Στερεά καύσιμα - Γαιάνθρακες	63
2.1. Προέλευση και διατήρηση της οργανικής ύλης	64
2.1.1. Εξελικτική ανάπτυξη της χλωρίδας στις διάφορες γεωλογικές περιόδους	64
2.1.2. Πετρογεωγραφία και ιζηματογενείς λεκάνες αποθέσεων της οργανικής ύλης	67
2.1.3. Παλαιogeωγραφία και τεκτονικές μεταβολές	68
2.2. Τυρφοποίηση – Μετασχηματισμός της οργανικής ύλης	70
2.2.1. Τύρφη	72
2.2.2. Παράγοντες οι οποίοι επιδρούν στο σχηματισμό τύρφης	73
2.2.2.1. Είδος φυτικής εναπόθεσης.	73

2.2.2.2. Συστοιχίες φυτών ικανές να σχηματίσουν τύρφη.	73
2.2.2.3. Χημική σύνθεση των φυτών που σχημάτισαν τους γαιάνθρακες	74
2.2.2.4. Περιβάλλον εναπόθεσης και η περιεκτικότητα σε θείο	77
2.2.2.5. Θρεπτικά συστατικά	77
2.2.2.6. Οξειδο-αναγωγικό δυναμικό και βακτηριακή δράση	77
2.2.2.7. Θερμοκρασία - κλιματολογικές συνθήκες	78
2.2.3. Φυσικοχημικές μεταβολές	78
2.2.3.1. Χουμικές ενώσεις	81
2.2.3.2. Μηχανισμοί σχηματισμού χουμικών ενώσεων	83
2.3. Ανθρακοποίηση – Τάξεις γαιανθράκων	86
2.3.1 Γεωλογικές μεταβολές	86
2.3.2. Φυσικοχημικές μεταβολές – τάξεις γαιανθράκων	88
2.3.2.1. Λιγνίτες	88
2.3.2.2. Πισσούχοι γαιάνθρακες	90
2.3.2.3. Ανθρακίτες	92
2.3.3 Χημική σύσταση	93
2.3.3.1. Στοιχειακή ανάλυση	93
2.3.3.2. Περιεκτικότητα σε υγρασία	95
2.3.3.3. Πτητικά συστατικά	96
2.3.3.4. Περιεκτικότητα σε ανόργανα συστατικά - Υπόλειμμα στάχτης	96
2.3.3.5. Θερμογόνος δύναμη (calorific value)	97
2.3.3.6. Υγρά συστατικά στο κάρβουνο	98
2.3.4. Χημικές ιδιότητες	99
2.3.4.1. Χημική δομή του γαιάνθρακα	99
2.3.4.2. Οξείδωση	100
2.3.4.3. Υδρογόνωση	101
2.3.4.4. Αποπολυμερισμός και αλκυλίωση	101
2.3.5. Φυσικές ιδιότητες του άνθρακα	102
2.3.5.1. Πορώδες	102
2.3.5.2. Πυκνότητα του άνθρακα	103
2.3.5.3. Ηλεκτρική αγωγιμότητα	104
2.3.6. Πετρογραφική εξέταση του άνθρακα	104
2.3.6.1. Μακροσκοπική εξέταση	104
2.3.6.2. Μικροσκοπική εξέταση	105
2.4. Κοιτάσματα γαιανθράκων	109
2.4.1. Παγκόσμια κοιτάσματα άνθρακα	109
2.4.2. Κοιτάσματα γαιανθράκων στον Ελλαδικό χώρο	110

2.5.	Τεχνολογικές εφαρμογές	111
2.5.1.	Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας	111
2.5.1.1.	Παραπροϊόντα καύσης των γαιανθράκων	113
2.5.1.2.	Ιπτάμενη τέφρα	114
2.5.1.3.	Τέφρα βάσης	114
2.5.1.4.	Σκουριά λέβητα	114
2.5.1.5.	Παραπροϊόντα αποθείωσης	115
2.5.2.	Παραγωγή κωκ	115
2.5.3.	Πετροχημεία γαιανθράκων	116
3.	Πετρέλαιο	117
3.1.	Ιστορικά στοιχεία	118
3.2.1.	Σύσταση του πετρελαίου	119
3.2.	Σύσταση και ταξινόμηση του πετρελαίου	119
3.2.2.	Ταξινόμηση των πετρελαίων	120
3.2.3.	Άλλοι τρόποι ταξινόμησης του πετρελαίου	120
3.3.	Εξόρυξη του πετρελαίου	122
3.4.	Προκατεργασία του πετρελαίου πριν τη διύλιση	124
3.5.	Διύλιση του πετρελαίου	126
3.5.1.	Απόσταξη σε ατμοσφαιρική πίεση	129
3.5.2.	Απόσταξη υπό κενό	131
3.5.3.	Καταλυτική Αναμόρφωση	132
3.5.4.	Καταλυτική πυρόλυση (FCC)	134
3.5.4.1.	Προϊόντα της καταλυτικής πυρόλυσης	137
3.5.4.2.	Καταλύτες πυρόλυσης	138
3.5.5.	Αλκυλίωση	139
3.5.6.	Ισομερείωση	140
3.5.7.	Εξανθράκωση	141
3.6.	Προϊόντα διυλιστηρίου	141
3.6.1.	Υγρά καύσιμα	141
3.6.1.1.	Βενζίνη	141
3.6.1.2.	Καύσιμα αεροπορίας	143
3.6.1.3.	Καύσιμα μηχανών εσωτερικής καύσης (ντήζελ)	144
3.6.1.4.	Καύσιμα Θέρμανσης	145
3.6.2.	Αέρια καύσιμα	145
3.6.3.	Στερεά καύσιμα	146
3.7.	Εργαστηριακές δοκιμές προϊόντων πετρελαίου	146
3.8.	Ελληνικά διυλιστήρια πετρελαίου	149

4. Φυσικό αέριο	153
4.1. Εισαγωγή	153
4.2. Ιστορικά στοιχεία	155
4.3. Σύσταση και ιδιότητες του φυσικού αερίου	157
4.4. Αποθέματα φυσικού αερίου	160
4.5. Σχηματισμός του φυσικού αερίου	162
4.6. Εξόρυξη του φυσικού αερίου	163
4.7. Κατεργασία του φυσικού αερίου	164
4.7.1. Κατεργασία με αμίνες	165
4.7.2. Κατεργασία με διαλύτες	167
4.7.3. Κατεργασία με οξείδια μετάλλων	168
4.7.4. Κατεργασία με ανθρακικά άλατα	168
4.7.5. Διεργασία ανάκτησης θείου	169
4.8. Χρήσεις του Φυσικού αερίου	170
4.8.1. Οικιακή χρήση	170
4.8.2. Εμπορικές χρήσεις	171
4.8.3. Χημικές - Βιομηχανικές εφαρμογές του Φυσικού αερίου	172
4.8.4. Φυσικό αέριο στον τομέα των μεταφορών	175
4.8.5. Φυσικό αέριο στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας	177
4.9. Οφέλη από τη χρήση του φυσικού αερίου	180
4.10. Φυσικό αέριο και περιβάλλον	180
4.10.1. Εκπομπές από την καύση φυσικού αερίου	181
4.10.2. Φαινόμενο του Θερμοκηπίου	181
4.10.3. Αιθαλομίχλη, ποιότητα του αέρα και όξινη βροχή	182
4.10.4. Εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και βιομηχανίες	183
4.10.5. Ρύπανση από τα μέσα μεταφοράς	184
4.11. Ελληνικό σύστημα φυσικού αερίου	184
4.11.1. Μελλοντικές χρήσεις	186
5. Πυρηνική ενέργεια	189
5.1. Ενέργεια συνδέσεως – Έλλειμμα μάζας	189
5.2. Σχάση ουρανίου	191
5.3. Αναπαραγωγικές αντιδράσεις	192
5.4. Πυρηνικοί αντιδραστήρες	194
5.5. Πυρηνική σύντηξη	198

1. Βασικές αρχές της λίπανσης	205
1.1. Τριβή	205
1.1.1. Συνέπειες της τριβής	209
1.2. Θεωρία της λίπανσης	209
1.2.1. Λίπανση παχείας μεμβράνης	211
α) Υδροστατική λίπανση	211
β) Υδροδυναμική λίπανση	212
1.2.2. Οριακή λίπανση	218
1.2.3. Ελαστοϋδροδυναμική λίπανση	220
2. Είδη λιπαντικών	221
α) Υγρά λιπαντικά	222
β) Στερεά λιπαντικά	223
γ) Αέρια λιπαντικά	223
3. Ορυκτέλαια	225
3.1. Ιδιότητες Ορυκτελαίων – Ανάλυση	225
3.1.1. Ιξώδες	225
3.1.2. Μεταβολή του ιξώδους με τη θερμοκρασία	226
3.1.3. Μεταβολή του ιξώδους με την πίεση	230
3.1.4. Μεταβολή του ιξώδους με την ταχύτητα διατμήσεως	230
3.1.5. Μεταβολή του ιξώδους ενός μίγματος ορυκτελαίων	232
3.1.6. Σημείο ροής και σημείο θόλωσης	233
3.1.7. Σημείο αυτανάφλεξης, ανάφλεξης και καύσης	233
3.1.8. Αντοχή στην Οξειδωση	234
3.1.9. Αφρισμός	234
3.1.10. Γαλακτωματοποίηση	235
3.1.11. Πυκνότητα	235
3.2. Παραγωγή Ορυκτελαίων	236
3.2.1. Απόσταξη με κενό	237
3.2.2. Απασφάλτωση	238
3.2.3. Εξευγενισμός	240
3.2.3.1. Εξευγενισμός με οξύ	240

3.2.3.2.	Εξευγενισμός με διαλύτη	242
3.2.3.3.	Κατεργασία με προσροφητικά	243
3.2.3.4.	Καταλυτική Υδρογόνωση	244
3.2.4.	Αποπαραφίνωση	245
3.3.	Πρόσθετα Ορυκτελαίων	248
3.3.1.	Βελτιωτικά δείκτη ιξώδους	249
3.3.2.	Απορρυπαντικά - Διασκορπιστικά πρόσθετα	252
3.2.5.	Αντιοξειδωτικά	255
3.3.3.	Πρόσθετα για την ταπείνωση του σημείου ροής	256
3.3.4.	Αντιαφριστικά	257
3.3.5.	Παρεμποδιστές διάβρωσης (Corrosion inhibitors)	258
3.4.	Μεταχειρισμένα Ορυκτέλαια	258
3.4.1.	Αλλοιώσεις Ορυκτελαίων	258
3.4.2.	Έλεγχος Ποιότητας Ορυκτελαίων	259
3.4.2.1.	Προσδιορισμός Οξύτητας-Αλκαλικότητας	259
3.4.2.2.	Εξανθράκωμα ή υπόλειμμα άνθρακα (Carbon Residue)	260
3.4.2.3.	Τέφρα	260
3.4.2.4.	Άκαυστο καύσιμο - Αιθάλη	260
3.4.2.5.	Νερό	261
3.4.3.	Καθαρισμός και αναγέννηση μεταχειρισμένων ορυκτελαίων	261
3.4.3.1.	Καθαρισμός (reconditioning, purification)	262
3.4.3.2.	Αναγέννηση (regeneration, re-refining)	262
3.5.	Ταξινόμηση Ορυκτελαίων	265
3.5.1.	Ταξινόμηση με βάση το ιξώδες	265
3.5.2.	Ταξινόμηση με βάση τις συνθήκες λίπανσης	269
4.	Συνθετικά λιπαντικά	271
4.1.	Συνθετικοί Υδρογονάνθρακες	271
4.2.	Πολυαιθέρες	272
4.2.1.	Πολυακυλενογλυκόλες	272
4.2.2.	Υπερφθοριωμένοι πολυακυλαιθέρες	273
4.2.3.	Πολυφαινυλαιθέρες	274

ΜΕΡΟΣ Α

Καύσιμα



1

Το ενεργειακό πρόβλημα. Πηγές ενέργειας

Δημήτρης Αχιλιάς

1.1

Το ενεργειακό πρόβλημα

1.1.1. Το Ενεργειακό Πρόβλημα Παγκοσμίως

Η διαθεσιμότητα πρωτογενούς ενέργειας, δηλαδή ενέργειας που αντλείται κατευθείαν από τη φύση (άνθρακας, πετρέλαιο, φυσικό αέριο, υδατοπτώσεις κ.ά.) αποτελεί σήμερα το σημαντικότερο και κρίσιμότερο πρόβλημα της ανθρωπότητας, γιατί απ' αυτήν εξαρτάται η επιβίωση και η ανάπτυξη της. Κάθε ανάπτυξη και άνοδος του βιοτικού επιπέδου μιας χώρας συνοδεύεται με ανάλογη αύξηση της ενέργειας που καταναλίσκεται. Αντίθετα, το ουσιαστικό κίνητρο πολλών πολέμων είναι η κυριαρχία σε ενεργειακούς πόρους. Στον πίνακα 1.1 αναφέρεται η παγκόσμια κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας κατά το έτος 2009, καθώς και οι μορφές πρωτογενούς ενέργειας που χρησιμοποιήθηκαν για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών το 2009. Από τα στοιχεία του πίνακα προκύπτει ότι το πετρέλαιο αποτελεί την περισσότερο ζητούμενη πηγή ενέργειας αφού καλύπτει το 34,8% των ενεργειακών αναγκών, ακολουθούμενη από τον άνθρακα. Αντίστοιχα δεδομένα κατανάλωσης πρωτογενούς ενέργειας ανά τύπο καυσίμου σε διάφορες χώρες της Ευρώπης, συμπεριλαμβανομένης και της Ελλάδας φαίνονται στον Πίνακα 1.2. Παρόμοια, στις περισσότερες χώρες, όπως και στην Ελλάδα, το πετρέλαιο αποτελεί το καύσιμο που καταναλώνεται περισσότερο για παραγωγή ενέργειας με τον άνθρακα να ακολουθεί.

Όπως φαίνεται στον πίνακα 1.2 οι συνολικές ανάγκες σε πρωτογενή ενέργεια της Ελλάδος το 2009 ήταν περίπου 33×10^6 τόνοι ισοδυνάμου πετρελαίου οι οποίες καλύφθηκαν κατά 61,8% από το πετρέλαιο, 24,1% από άνθρακες, 9,2% από φυ-

σικό αέριο και 4.9% από υδατοπτώσεις. Συνολικά για τις χώρες της Ευρώπης η κατανάλωση ανήρθε σε περίπου 2,52 δισεκατομμύρια τόνους ισοδυνάμου πετρελαίου οι οποίες καλύφθηκαν κατά 33,8% από το πετρέλαιο, 16,1% από άνθρακες, 33,3% από φυσικό αέριο, 10,4% από πυρηνική ενέργεια και 6,4% από υδατοπτώσεις. Φαίνεται να υπάρχει μια σημαντική στροφή στις ευρωπαϊκές χώρες προς κατανάλωση όλο και περισσότερου φυσικού αερίου, σε σχέση με το πετρέλαιο, το οποίο πριν από μερικές δεκαετίες είχε πολύ μεγαλύτερο ποσοστό κατανάλωσης. Με τον τρόπο αυτό γίνεται προσπάθεια μείωσης της εξάρτησης από το πετρέλαιο, εφόσον αυτό δεν παράγεται στις περισσότερες χώρες, αλλά εισάγεται. Από τις χώρες της ευρωπαϊκής ένωσης μόνο το Ηνωμένο Βασίλειο με τις μεγάλες ποσότητες ανθρακα που διαθέτει, παράγει περισσότερη ενέργεια από όση καταναλώνει.

Πίνακας 1.1. Παγκόσμια κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας ανά τύπο καυσίμου κατά το 2009 σε εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου (BP Statistical Review of World Energy, June 2010).

Περιοχές	Πετρέλαιο	Φυσικό αέριο	Άνθρακας	Πυρηνική ενέργεια	Υδροηλεκτρική	Σύνολο
Β. Αμερική	1025,5	736,6	531,3	212,7	158,3	2664,4
Λατινική Αμερική	256,0	121,2	22,5	4,7	158,4	562,9
Ευρώπη και χώρες της πρώην ΕΣΣΔ	913,9	952,8	456,4	265,0	182,0	2770,0
Μέση Ανατολή	336,3	311,0	9,2	-	2,4	659,0
Λοιπή Ασία	1156,7	420,2	2099,1	125,3	209,0	4010,4
Αφρική	144,2	84,6	107,3	2,7	22,0	360,8
Ωκεανία	49,5	26,7	52,5	-	8,1	136,8
Σύνολο	3882,1	2653,1	3278,3	610,5	740,3	11164,3
% ποσοστό	34,8	23,7	29,4	5,5	6,6	100,0

Στο Σχήμα 1.1 παρουσιάζεται η χρονική μεταβολή της κατανάλωσης πρωτογενούς ενέργειας παγκόσμια και στην Ελλάδα από το 1965 έως το 2009. Είναι εμφανής η σημαντική αύξηση στην κατανάλωση ενέργειας κατά το χρονικό αυτό διάστημα. Η αύξηση αυτή αγγίζει το 200% παγκοσμίως και το 400% στην Ελλάδα. Αξιοσημείωτη επίσης, είναι η μείωση που παρατηρείται από το 2008 στο 2009 της τάξης του 1.1% λόγω της παγκόσμιας οικονομικής κρίσης και η οποία αναμένεται να συνεχισθεί. Αντίστοιχη μείωση είχε παρατηρηθεί και στις αρχές της δεκαετίας του '80.

Οι γαιάνθρακες ανήκουν στις στερεές ορυκτές καύσιμες ύλες και αποτελούνται κυρίως από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο. Προήλθαν από μερικώς αποσπασμένα φυτικά υπολείμματα, τα οποία συσσωρεύτηκαν για μεγάλα χρονικά διαστήματα σε κατάλληλα περιβάλλοντα. Με την πάροδο του χρόνου τα υπολείμματα αυτά κάτω από την επίδραση αερόβιων και αναερόβιων μικροοργανισμών υπέστησαν διάφορες βιοχημικές διεργασίες, με αποτέλεσμα να μεταλλαχθούν σε ένα καστανόμαυρο υλικό, την τύρφη. Ο επιπρόσθετος εμπλουτισμός της τύρφης σε άνθρακα έγινε με την επίδραση γεωλογικών παραγόντων όπως πίεσης και θερμοκρασίας. Η διεργασία αυτή ονομάζεται ανθρακοποίηση και ανάλογα με τη χρονική διάρκεια και τη δριμύτητα των συνθηκών που επεκράτησαν, δημιουργήθηκαν οι διάφορες τάξεις του γαιάνθρακα. Το ενεργειακό περιεχόμενο των γαιανθράκων αυξάνεται ανάλογα με το βαθμό ανθρακοποίησης και ακολουθεί τη σειρά:

τύρφη → λιγνίτης → υποπισσούχος άνθρακας → πισσούχος
→ ημιπισσούχος → ημιανθρακίτης → ανθρακίτης
→ μετα-ανθρακίτης → γραφίτης

Η ταξινόμηση αυτή περιλαμβάνει ένα μέρος μόνο των χαρακτηρισμένων ειδών άνθρακα, αφού το Bituminous Coal Research Institute κατέγραψε περίπου 1200 διαφορετικά είδη γαιανθράκων, όπου κανένα δεν έχει ακριβώς την ίδια σύσταση με κάποιο άλλο.

Η σπουδαιότητα των γαιανθράκων έγκειται στο γεγονός ότι χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας καθώς και στη χαλβουργία. Τα παγκοσμίως γνωστά αποθέματα γαιανθράκων υπολογίζεται ότι μπορούν να καλύψουν μερικώς τις ενεργειακές ανάγκες για τα επόμενα 200 χρόνια, ενώ αυτών του πετρελαίου και του φυσικού αερίου υπολογίζεται ότι επαρκούν μόνο για τα επόμενα 50-70 χρόνια.

2.2.2.7. Θερμοκρασία - κλιματολογικές συνθήκες

Το κλίμα παίζει ένα σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό των στρωμάτων άνθρακα στις περιοχές των αρχαίων ιζηματογενών λεκανών, κάτω από ευνοϊκές γεωχημικές συνθήκες. Η βακτηριακή δράση σε ζεστά και υγρά κλίματα είναι ιδιαίτερη υψηλή ενώ η καταλληλότερη θερμοκρασία για τη διάσπαση της κυτταρίνης βρίσκεται μεταξύ 35-40°C. Ωστόσο αυτές οι κλιματολογικές συνθήκες φαίνεται ότι επικρατούν σε ελάχιστες μονάχα περιοχές.

Σε ψυχρές και υπο-αρκτικές περιοχές όπου η χλωρίδα είναι ιδιαίτερα φτωχή, υπολογίζεται ότι μόνο 5 g/m² φυτικής ύλης εναποτίθενται καθημερινά κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, ενώ ο ρυθμός αποσύνθεσης αυτών είναι σαφώς πολύ μικρότερος. Έτσι για παράδειγμα στις βορειο-ανατολικές περιοχές του Καναδά υπολογίζεται ότι τα στρώματα τύρφης σε βάλτους κυμαίνονται μεταξύ 2 και 7 μέτρων με μέσο ρυθμό αύξησης 0,1-0,8 mm τύρφης κάθε έτος. Ωστόσο μέσες ετήσιες θερμοκρασίες 8-9°C και ύψος βροχόπτωσης 700 mm κρίνονται ικανοποιητικά για τον σχηματισμό τύρφης.

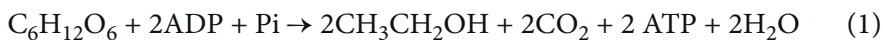
Απεναντίας στους τροπικούς βάλτους η βλάστηση είναι ιδιαίτερα πλούσια ενώ υπολογίζεται ότι κάθε 7-9 χρόνια η χλωρίδα ανανεώνεται. Για τον λόγο αυτό σε τροπικούς βάλτους έχουν ανακαλυφθεί στρώματα τύρφης έως και 30 μέτρα. Σε θερμές περιοχές η μέση ετήσια αύξηση της τύρφης υπολογίζεται σε 0,5-1 mm και στις τροπικές 2,2-2,8 mm. Αυτοί οι παράγοντες μπορούν να ερμηνεύσουν γιατί τα κοιτάσματα άνθρακα που σχηματίστηκαν σε υγρά και θερμά κλίματα είναι πιο πλούσια σε θερμογόνο δύναμη και πιο φωτεινά από τα αντίστοιχα που σχηματίστηκαν σε ψυχρά μέρη.

2.2.3. Φυσικοχημικές μεταβολές

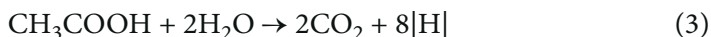
Κατά τη διάρκεια της αποσύνθεσης τα κύρια συστατικά της φυτικής ύλης υποβάλλονται σε διαφορετικές διεργασίες ανάλογα με την ανθεκτικότητά τους στους μικροοργανισμούς και τις περιβαλλοντικές συνθήκες.

Η **κυτταρίνη**, οι **ημικυτταρίνες** και το **άμυλο**, οι οποίες αποτελούν τη μεγαλύτερη μάζα των φυτικών υλικών, αποσυντίθενται σχετικά εύκολα από τα αερόβια και αναερόβια βακτηρίδια, τα μυκητοβακτήρια και τους μύκητες. Έτσι ενώ το ξύλο περιέχει 45-65% υδατάνθρακες, η τύρφη αυτού μόνο 26%. Οι ημικυτταρίνες υδρολύονται στους απλούς σακχαρίτες, όπως μονοσακχαρίτες, δισακχαρίτες και τρισακχαρίτες οι οποίοι διαλύονται αμέσως στο νερό και καταστρέφονται εύκολα από τους μικρο-οργανισμούς. Οι υδατάνθρακες αποτελούν την κύρια πηγή ενέργειας για τους μικροοργανισμούς οι οποίοι τους μεταβολίζουν με το μηχανισμό της αλκοολικής ζύμωσης προς αιθανόλη και διοξείδιο του άν-

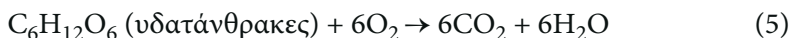
θρακα (αντίδραση 1), είτε προς γαλακτικό οξύ με το μηχανισμό της γλυκόλυσης (αντίδραση 2).



Η ενέργεια η οποία αποθηκεύεται από τους μικροοργανισμούς για τη δημιουργία αδενοσινοτριφωσφορικού οξέος (ATP) από το αδενοσινοδιφωσφορικό οξύ (ADP) είναι 7300 cal/mol. Οι αλκοόλες και τα οργανικά οξέα (βουτυρικό, προπιονικό, οξικό κ.ά.) σχηματίζονται ως ενδιάμεσα προϊόντα, διασπώνται στη συνέχεια σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό, σύμφωνα με τις αρχές της βιολογικής καύσης των τροφών. Η διάσπαση των οξέων γίνεται με τη μετατροπή αυτών σε οξικό οξύ και αποτελεί την κύρια πηγή υδρογόνου για τους μικροοργανισμούς (κύκλος Krebs).



Το τελικό αποτέλεσμα της πλήρους αποσύνθεσης των υδατανθράκων είναι η δημιουργία CO_2 και H_2O (αντίδραση 5) με παράλληλη απόσπαση σημαντικών ποσοτήτων ενέργειας από τους μικροοργανισμούς.

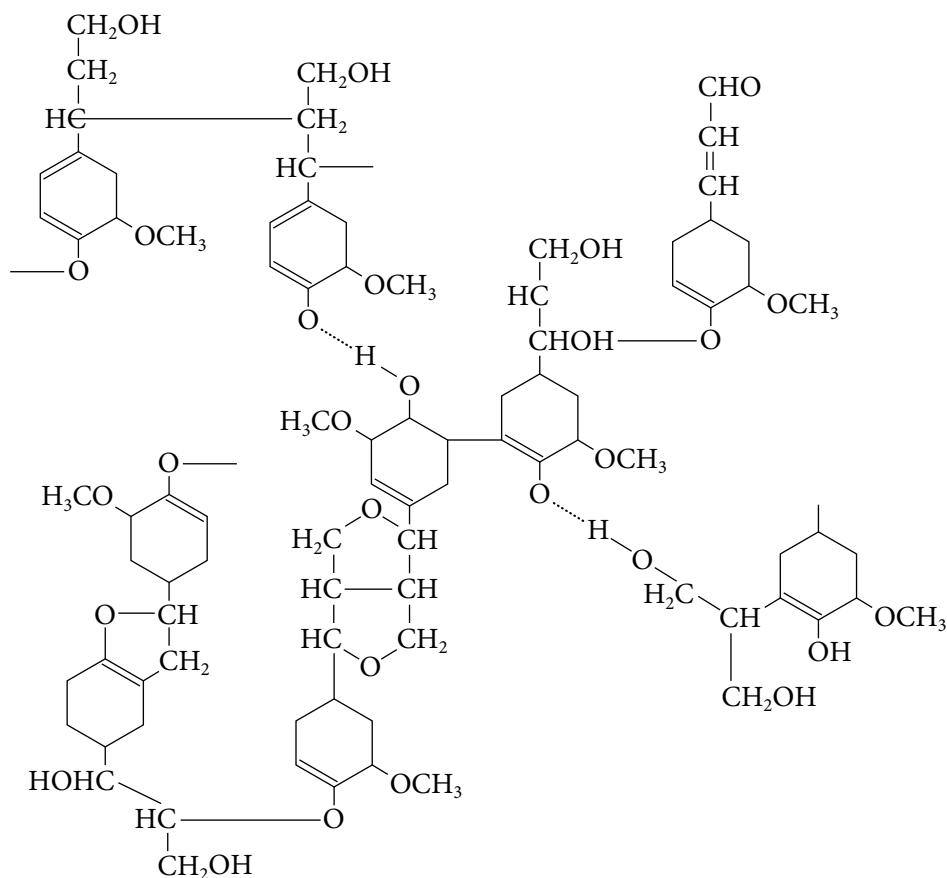


Οι διεργασίες αυτές γίνονται στην επιφάνεια της τύρφης όπου υπάρχει οξυγόνο και μπορούν να δράσουν τα αερόβια βακτήρια. Κάτω όμως από ανεαρόβιες συνθήκες η κυτταρίνη και οι πολυσακχαρίτες μπορούν να αποσυντεθούν, μέσω του οξικού οξέος, παράγοντας CH_4 , CO_2 και H_2O .



Εάν για οποιοδήποτε λόγο σταματήσει η πλήρη αποσύνθεση των υδατανθράκων, τότε τα μερικώς αποσυντεθημένα υλικά μπορούν να τροποποιηθούν και να δημιουργήσουν τα χουμικά οξέα.

Εκτός από τη μερική διάσπαση των ανωτέρων ουσιών, χουμικές ενώσεις στην τύρφη παράγονται και από τη **λιγνίνη**, η οποία είναι αρωματικής φύσης και χαρακτηρίζεται από τις μεθοξυλικές και υδροξυλικές ομάδες και ιδιαίτερα πολύπλοκη δομή (σχήμα 2.5).

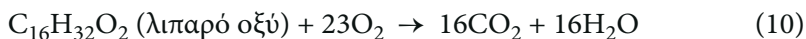
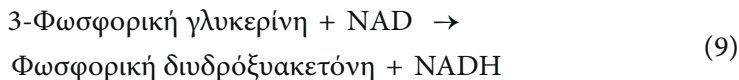
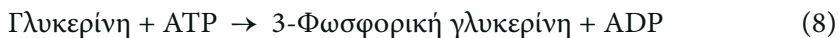


Σχήμα 2.5. Δομή λιγνίνης.

Η λιγνίνη είναι πολύ ανθεκτική στην αποσύνθεση, αφού αποσυντίθεται μόνο από ελάχιστους μύκητες και μικροοργανισμούς. Έτσι σε ένα περιβάλλον όπου η κυτταρίνη υποβάλλεται σε ζύμωση, η λιγνίνη υδρολύεται στις πρωτο-χουμικές ενώσεις και αυτές στη συνέχεια με οξείδωση δίνουν τα χουμικά οξέα. Εξαιτίας της μεγάλης ανθεκτικότητας της λιγνίνης, το ποσοστό της στην τύρφη δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα ($\approx 23\%$) σε σχέση με την περιεκτικότητα των αρχικών ξύλινων ιστών ($20-45\%$).

Τα φυτικά λίπη διασπώνται σε γλυκερίνη και υψηλότερα λιπαρά οξέα τα οποία στη συνέχεια από τη δράση των αερόβιων και αναερόβιων μυκήτων και βακτηριδίων δίνουν μικρότερα λιπαρά οξέα. Αυτά με τη σειρά τους αποικοδομούνται προς CO_2 , H_2O και CH_4 . Η διάσπαση της γλυκερίνης γίνεται αφού φωσφορυλιωθεί προς φωσφορική γλυκερίνη και οξειδωθεί στη συνέχεια προς φω-

σφορική διυδροξυ-ακετόνη. Με τον τρόπο αυτό η γλυκερίνη εισάγεται στο μηχανισμό της γλυκόλυσης.



Οι **αζωτούχες ενώσεις**, πρωτεΐνες και αμινοξέα, καταστρέφονται από τους μικροοργανισμούς αποσπώντας άζωτο από αυτά για την κατασκευή των κυττάρων τους. Τα τελικά προϊόντα της αποσύνθεσης της πρωτεΐνης και των αμινοξέων είναι λιπαρά οξέα, αμμωνία και αμίνες. Στα έλη τύρφης, η συγκέντρωση αμινοξέων αυξάνεται καθώς πηγαίνουμε σε μεγαλύτερα βάθη.

Από τα ανωτέρω γίνεται κατανοητό ότι, ο σημαντικότερος παράγοντας στο σχηματισμό της τύρφης είναι η εμφάνιση των χουμικών οξέων. Έτσι κατά τη διεργασία αυτή οι συστατικές ουσίες της μάζας των φυτών, μεταβάλλονται και νέα συστατικά δημιουργούνται. Επίσης οι μη διασπώμενες και πλούσιες σε υδρογόνο ουσίες (τανίνες, τερπένια κερία, ρητίνες), αποτελούν τα αμετάβλητα φυτικά υπολείμματα και διαμορφώνουν πηκτώματα. Αυτά περιέχουν επίσης χουμικές ενώσεις, οι οποίες σχηματίζονται κυρίως με τις άμεσες χημικές διαδικασίες.

2.2.3.1. Χουμικές ενώσεις

Οι χουμικές ενώσεις αποτελούν βασικά συστατικά της βιομάζας και είναι τα προϊόντα της βιολογικής, χημικής και γεωλογικής διάσπασης των οργανικών ενώσεων. Η χουμοποίηση (humification) αποτελεί την αρχική και ίσως τη σπουδαιότερη φάση αποσύνθεσης της βιομάζας, κατά τη διάρκεια μιας αερόβιας αρχικά και αναερόβιας στη συνέχεια βιοχημικής διεργασίας. Τα προϊόντα αυτής της δυναμικής οξειδο-αναγωγικής διεργασίας είναι κυρίως τα φουλβικά οξέα (fulvic acids), τα χουμικά οξέα (humic acids) και η χουμίνη (humic). Αποτελούνται από άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο και άζωτο με διαφορετικά μοριακά βάρη και διαλυτότητες στα αλκάλια. Χαρακτηρίζονται από αρωματικό πυρήνα με $-\text{OH}$ και $-\text{COOH}$ δραστικές ομάδες, ενώ παρουσία κατάλληλων ιόντων όπως Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} και Al^{3+} σχηματίζουν άλατα.

Φουλβικά Οξέα Είναι το μέρος των χουμικών ουσιών που είναι διαλυτό σε όλα τα υδατικά διαλύματα, ανεξαρτήτως pH. Τα φουλβικά οξέα έχουν ανοικτό ή σκούρο κίτρινο χρώμα.

Αν και τα τελευταία 20 χρόνια, λόγω προβλημάτων ρύπανσης του περιβάλλοντος, καταβάλεται σημαντική προσπάθεια αντικατάσταση των συμβατικών καυσίμων με εναλλακτικές πηγές ενέργειας (όπως βιομάζα, υδρογόνο, κ.α.), το πετρέλαιο, εξακολουθεί να παραμένει η κυριότερη πηγή ενέργειας παγκοσμίως. Το πετρέλαιο και τα προϊόντα που προκύπτουν από τη διύλισή του, καλύπτουν περίπου τα $\frac{3}{4}$ των αναγκών της χώρας σε πρωτογενή ενέργεια. Τα προϊόντα του πετρελαίου χρησιμοποιούνται κυρίως στον τομέα των μεταφορών και της θέρμανσης, αλλά επίσης και για την παραγωγή μιας πληθώρας οργανικών χημικών ουσιών γνωστών ως πετροχημικά. Παραδείγματα τέτοιων προϊόντων είναι ενώσεις όπως οι ολεφίνες (αιθυλένιο, προπυλένιο, κ.α) τα οποία αποτελούν μονομερή για τη σύνθεση πολυμερών όπως το πολυαιθυλένιο (LDPE, HDPE) ή το πολυπροπυλένιο (PP) με τεράστια βιομηχανική παραγωγή. Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται στη συνέχεια οι ιδιότητες του πετρελαίου καθώς και οι διεργασίες που γίνονται κατά την εξόρυξη και τη διύλισή του.

Το Αργό Πετρέλαιο (crude oil) είναι ένα παχύρρευστο υγρό που αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό (>700) υδρογονανθράκων (C_1 - C_{40}) με πολύπλοκη δομή. Η αναλογία των διαφόρων τύπων υδρογονανθράκων, η οποία καθορίζει και τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα του πετρελαίου, εξαρτάται από τη πηγή προέλευσής του.

Το αργό πετρέλαιο βρίσκεται μέσα στη γη εμποτισμένο σε πορώδη ιζηματογενή πετρώματα. Συνήθως έρχεται στην επιφάνεια της Γης μέσα από ρωγμές στους βράχους όπου συγκεντρώνεται σε λιμνούλες.

Ετυμολογία: πέτρα – έλαιο.

Τρόπος σχηματισμού

Είναι προϊόν της αναερόβιας βακτηριακής αποσύνθεσης, φυτικής και ζωικής θαλάσσιας ζωής (**φυτοπλαγκτόν** και **ζωοπλαγκτόν**). Πριν πολλά εκατομμύρια χρό-

νια το πλαγκτόν βυθίστηκε στα βάθη των πρωτογενών ωκεανών και θάφτηκε από παχύ στρώμα λάσπης. Εκεί άρχισε η αναερόβια δράση διαφόρων μικροοργανισμών κυρίως στα λιπαρά συστατικά του πλαγκτόν με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης και τη μετατροπή έτσι του πλαγκτόν σε πετρέλαιο.

Η θεωρία αυτή έχει επιβεβαιωθεί τα τελευταία χρόνια από τεχνικές π.χ. GC-MS όπου ταυτοποιήθηκαν διάφοροι H/C που διατηρούν βασικά χαρακτηριστικά των αρχαίων ζωντανών οργανισμών από τους οποίους προήλθαν (φύκη, θαλάσσια φυτά, κ.α). Οι H/C αυτοί καλούνται και **βιολογικοί μάρτυρες** και ανέρχονται σε ορισμένα κοιτάσματα πετρελαίου μέχρι και 35-40%, γεγονός που αποδεικνύει τη βιογένεση του αργού πετρελαίου. Οι βιολογικοί αυτοί μάρτυρες διακρίνονται σε:

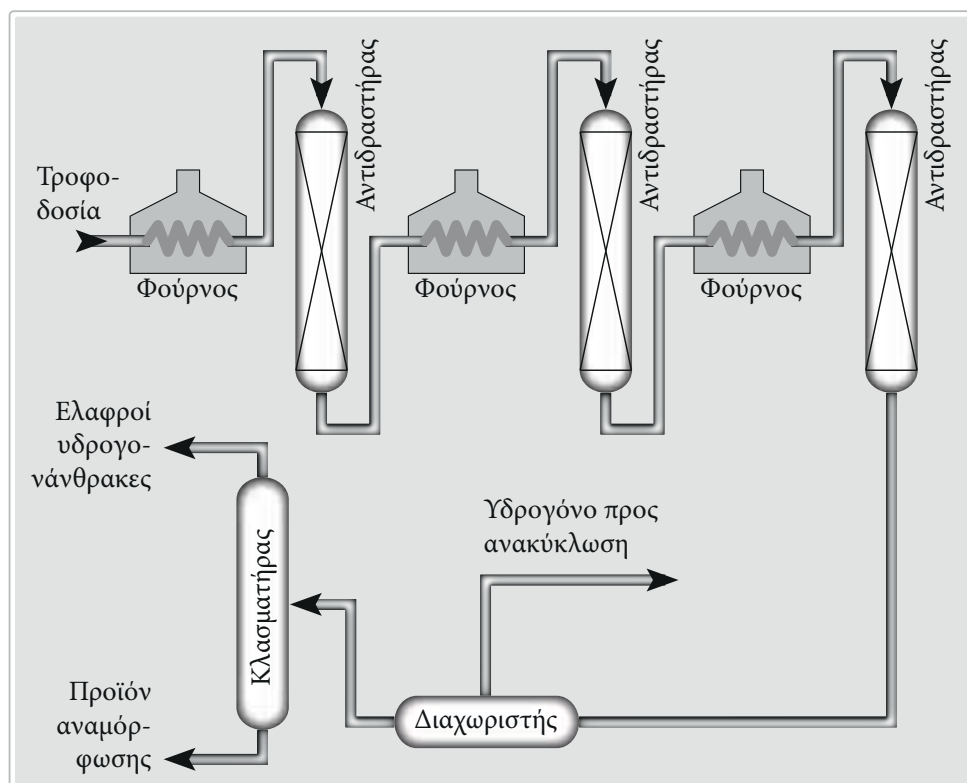
- ▶ Αλειφατικούς και αλεικυκλικούς υδρογονάνθρακες **ισοπρενοειδούς δομής** με 1-5 δακτυλίους ανά μόριο.
- ▶ Αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, ελαφρώς διακλαδισμένους **μη-ισοπρενοειδούς δομής**.

3.1 Ιστορικά στοιχεία

- ▶ Οι Κινέζοι το 600 π.Χ. ήταν οι πρώτοι που ανακάλυψαν υπόγεια αποθέματα ελαίου. Ο Κομφούκιος αναφέρει για πηγάδια βάθους 30-40 μέτρων στα σύνορα με το Θιβέτ που έδιναν έλαιο μαζί με νερό και φυσικό αέριο.
- ▶ Οι Ρωμαίοι χρησιμοποιούσαν φλεγόμενα δοχεία ελαίου σαν πολεμικές μηχανές.
- ▶ Το 1500 μΧ ο Leonardo da Vinci σχεδίασε μια φανταστική μηχανή εξόρυξης.
- ▶ Η εμπορική αξιοποίηση του πετρελαίου ξεκίνησε το 1723 όταν ο Μέγας Πέτρος της Ρωσίας κατέκτησε το Baku στην Περσία και επέτρεψε σε ιδιώτες να αναζητούν, εξορύσσουν και πουλούν το πετρέλαιο εφόσον δίνουν ένα ποσοστό των κερδών σ' αυτόν.
- ▶ Η μοντέρνα βιομηχανία πετρελαίου ξεκίνησε στην Αμερική στις αρχές του 1800 μΧ. Οι διάφοροι εργολάβοι έφτιαχναν φράγματα με σκοπό την επίπλευση του πετρελαίου στην επιφάνεια του νερού σε μια περιοχή στην Πενσυλβανία που λεγόταν Oil Creek. Στη συνέχεια έριχναν κουβέρτες στο νερό οι οποίες «ρουφούσαν» το πετρέλαιο και τις οποίες στη συνέχεια στράγγιζαν για να πάρουν πετρέλαιο.

Η αναμόρφωση μπορεί να γίνει και μόνο θερμικά (χωρίς την παρουσία δηλαδή καταλύτη), αλλά ο αριθμός οκτανίου της παραγόμενης βενζίνης είναι μικρός (65 με 80) συγκρινόμενος με την καταλυτική, όπου φτάνει μέχρι 90 με 95.

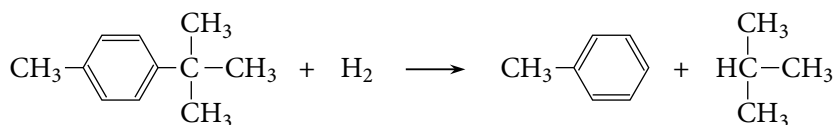
Η καταλυτική αναμόρφωση διεξάγεται με εισαγωγή της τροφοδοσίας (νάφθα) σε αντιδραστήρα συνήθως σταθερής κλίνης αφού πρώτα προθερμανθεί σε φούρνο στους 450 με 520 °C. Συνήθως χρησιμοποιούνται 2, 3 ή και 4 αντιδραστήρες σε σειρά με ενδιάμεση θέρμανση με στόχο να εξισορροπηθεί η απώλεια θερμότητας και η μείωση της θερμοκρασίας λόγω των ενδόθερμων αντιδράσεων που συμβαίνουν (σχήμα 3.5). Στη συνέχεια το προϊόν οδηγείται σε ένα διαχωριστή για την απομάκρυνση του παραγόμενου H_2 και τέλος σε κλασματήρα για τον διαχωρισμό των ελαφρών υδρογονανθράκων από το κύριο προϊόν της αναμόρφωσης. Σε περίπτωση υπαρκτής θείας στη τροφοδοσία, λόγω προβλημάτων δηλητηρίασης, αντί του καταλύτη πλατίνα σε υπόστρωμα σιλικα-αλούμινα, χρησιμοποιούνται καταλύτες μολυβδενίου-αλούμινα ή χρωμί-ου-αλούμινα.



Σχήμα 3.5. Διάγραμμα ροής μονάδας καταλυτικής αναμόρφωσης.

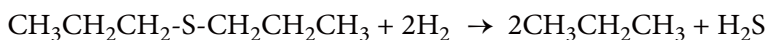
Χρήσεις του παραγόμενου υδρογόνου

Το H_2 που παράγεται χρησιμοποιείται στη καταλυτική πυρόλυση για να διευκολύνει το σπάσιμο των μεγάλων μορίων σε μικρότερα και να υδρογονώσει τα ακόρεστα ολεφινικά προϊόντα (**υδρογονοπυρόλυση**).



Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως κοβαλτίου – μολυβδαινίου ή νικελίου – μολυβδενίου σε υπόστρωμα αλούμινα. Οι συνθήκες της διεργασίας πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να ενισχύεται η διάσπαση των μεγάλων μορίων χωρίς όμως να γίνεται υδρογόνωση των αρωματικών ενώσεων. Έτσι η πίεση του H_2 είναι 1.000 με 2.000 psi (70 με 140 atm) και η θερμοκρασία στους 370 °C. Η περίσσεια του υδρογόνου διαχωρίζεται και επαναχρησιμοποιείται.

Το H_2 χρησιμοποιείται επίσης για την απομάκρυνση του θείου από τις θειούχες ενώσεις του πετρελαίου (**υδρογονοαποθείωση**).



Η διεργασία αυτή γίνεται καταλυτικά παρουσία καταλυτών τύπου κοβάλτιο – μολυβδένιο – αλούμινα ή οξειδίων νικελίου – σίλικά – αλούμινα. Ο πρώτος τύπος περιέχει περίπου 10% οξείδια του μολυβδενίου και λιγότερο από 1% οξείδια του κοβαλτίου. Η θερμοκρασία της αντίδρασης κυμαίνεται από 260 έως 345 °C και η πίεση του υδρογόνου στα 500 με 1.000 psi (35-70 atm). Η περίσσεια του υδρογόνου αφού διαχωριστεί από το υδρόθειο ανακυκλώνεται και επαναχρησιμοποιείται.

3.5.4. Καταλυτική πυρόλυση (FCC)

Η διεργασία κατά την οποία ένα κλάσμα υψηλού σημείου ζέσης θερμαίνεται σε θερμοκρασία πάνω από το σημείο ζέσης του με σύγχρονη εφαρμογή κενού, ή σε αδρανή ατμόσφαιρα, οπότε τα μεγάλα μόρια διασπώνται και δίνουν υγρά με σχετικά χαμηλό σημείο ζέσης και αέριους υδρογονάνθρακες (αιθυλένιο, προπυλένιο, βουτυλένιο).

Σε ολόκληρο τον κόσμο υπάρχουν 400 μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης που επεξεργάζονται 12 εκατομύρια βαρέλια τροφοδοσίας την ημέρα και καταναλώνουν περίπου 1.400 tn καταλύτη την ημέρα. Στην Ελλάδα υπάρχουν δύο τέτοιες μονάδες στα διυλιστήρια Ασπροπύργου των ΕΛΠΕ και στη MOTOR-OIL με συνολική δυναμικότητα 80.000 βαρέλια / ημέρα.

3.6.3. Στερεά καύσιμα

Το κυριώτερο στερεό καύσιμο που προέρχεται από τη διύλιση του πετρελαίου είναι το **κωκ**. Η σύσταση του ποικίλει ανάλογα με τη σύσταση του αργού πετρελαίου από το οποίο προέρχεται. Γενικά πάντως αποτελείται από υψηλού μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες πλούσιους σε άνθρακα, αλλά φτωχούς σε υδρογόνο. Το κωκ μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη μεταλλουργία ως αναγωγικός παράγοντας, καθώς επίσης σε βούρτσες άνθρακα (brushes), σε πυριτικά καρβίδια abrasives, στη κατασκευή πληρωτικού υλικού στηλών (δακτύλιοι Rashing) και στην παραγωγή ακετυλενίου (C_2H_2) μέσω ανθρακασβεστίου και τις ακόλουθες αντιδράσεις:



3.7 Εργαστηριακές δοκιμές προϊόντων πετρελαίου

Το πετρέλαιο και τα παράγωγά του περιέχουν χιλιάδες οργανικών ενώσεων ο προσδιορισμός των οποίων είναι αδύνατος. Γι αυτό στη πράξη χρησιμοποιούνται μια σειρά από δοκιμές για την έμμεση εξαγωγή πληροφοριών σχετικά με τη χημική του σύσταση σε μικρό χρονικό διάστημα.

- ♦ **Απόσταξη TBP ή ASTM D-2892.** Χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση δειγμάτων αργού πετρελαίου. Δίνει δεδομένα σχετικά με την % κ.ο σύσταση που αποστάζει σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Λέγεται και απόσταξη αληθούς σημείου ζέσεως (True Boiling Point) (σχήμα 3.9).
- ♦ **Απόσταξη ASTM D-86.** Αντίστοιχη με την προηγούμενη χρησιμοποιείται όμως κυρίως για την απόσταξη βενζίνης, νάφθας, κηροζίνης και ντήζελ.
- ♦ **Τάση ατμών κατά Reid (RVP).** Χρησιμοποιείται για πτητικά προϊόντα όπως η βενζίνη και το υγραέριο (LPG). Η δοκιμή αυτή έχει μεγάλη σημασία για τη μεταφορά καυσίμων, το σχεδιασμό των συστημάτων αποθήκευσης της βενζίνης, τη συμπεριφορά της βενζίνης κατά την εκκίνηση του κινητήρα των αυτοκινήτων.
- ♦ **Πυκνότητα API και ειδικό βάρος.** Ειδικό βάρος είναι ο λόγος της μάζας ενός δοθέντος υγρού στους 60°F προς τη μάζα ίσου όγκου αποσταγμένου νερού στους 60°F . Συνδέονται με τη σχέση:

$$\text{ειδικό βάρος} = \frac{141,5}{131,5 + \text{API}}$$

4.1

Εισαγωγή

Το φυσικό αέριο (ΦΑ) είναι ένα άχρωμο και άοσμο* καύσιμο αέριο που υπάρχει στη φύση, αποτελούμενο κατά βάση από μεθάνιο (CH_4) και σε μικρότερες αναλογίες από άλλα αέρια, όπως αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο και βαρύτερους υδρογονάνθρακες (C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16} , C_8H_{18}) και μη-καύσιμα αέρια όπως το N_2 , CO_2 , H_2S . Οι αναλογίες των συστατικών ποικίλουν ανάλογα με την προέλευση. Θεωρείται ως πολύ σημαντικό ορυκτό καύσιμο γιατί όταν καίγεται δίνει μεγάλη ποσότητα ενέργειας με ελάχιστες εκπομπές ρύπων.

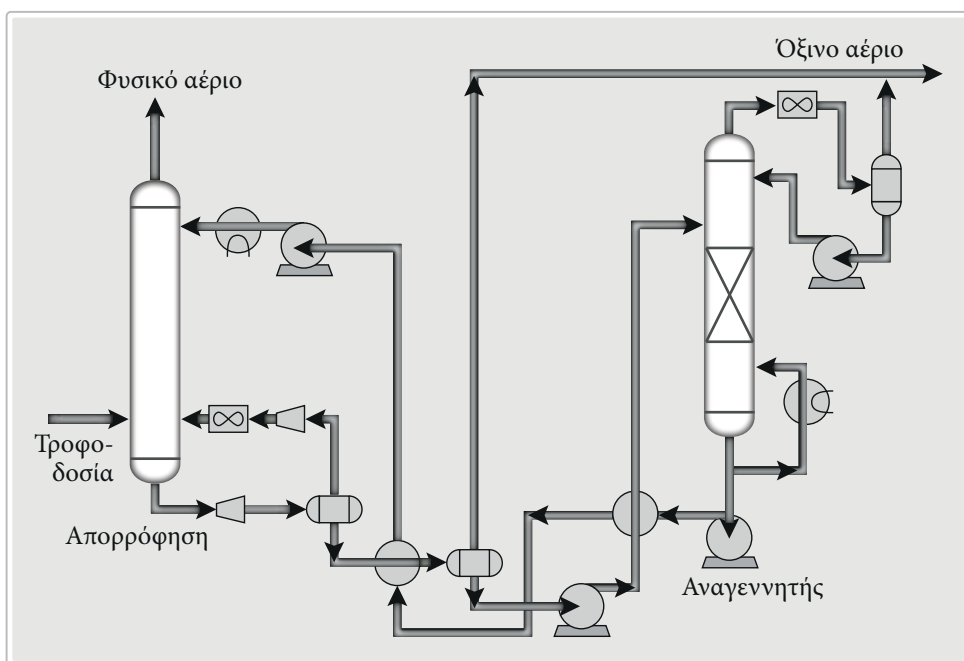
Το φυσικό αέριο αποτελεί ζωτικής σημασίας συνιστώσα της παγκόσμιας προσφοράς ενέργειας. Είναι μια από τις καθαρότερες, ασφαλέστερες και πλέον χρησιμες πηγές ενέργειας αλλά ταυτόχρονα και βασική πρώτη ύλη της πετροχημικής βιομηχανίας. Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι το **φυσικό αέριο**, που είναι κατά βάση μεθάνιο, είναι τελείως διαφορετικό καύσιμο συγκρινόμενο με το **υγραέριο** που αποτελείται κύρια από προπάνιο και βουτάνιο (προϊόντα διύλισης του πετρελαίου), ή το **φωταέριο** (γκάζι) που προέρχεται από τη θέρμανση (πυρόλυση) γαιανθράκων και είναι μείγμα υδρογόνου, μεθανίου, μονοξειδίου του άνθρακα και άλλων υδρογονανθράκων (το τελευταίο χρησιμοποιήθηκε κατά το παρελθόν για φωτισμό και θέρμανση).

Η Ελλάδα σήμερα εισάγει φυσικό αέριο από την Ρωσία και την Αλγερία. Η σύσταση του φυσικού αερίου που προέρχεται από αυτές τις χώρες φαίνεται στον Πίνακα 4.1. Είναι χαρακτηριστικό ότι το ρωσικό φυσικό αέριο είναι κυρίως μεθάνιο, ενώ εκείνο που εισάγεται από την Αλγερία περιέχει μεθάνιο με μεγάλο πο-

* Η χαρακτηριστική οσμή «χαλασμένου αυγού» που είναι συχνά συνδεδεμένη με το φυσικό αέριο στη πραγματικότητα οφείλεται σε μερκαπτάνες που προστίθενται στο φυσικό αέριο πριν από την παράδοση στον τελικό χρήστη με σκοπό την ανίχνευση διαρροών στο κύκλωμα.

4.7.2. Κατεργασία με διαλύτες

Στην κατηγορία αυτή έχουν προταθεί δύο μέθοδοι. Στην πρώτη ο εξευγενισμός του ΦΑ γίνεται με χρήση του διμεθυλαιθέρα της πολυαιθυλενογλυκόλης (Selexol process), ενώ στη δεύτερη χρησιμοποιείται μεθανόλη (Rectisol process). Ένα διάγραμμα ροής της πρώτης μεθόδου φαίνεται στο σχήμα 4.4. Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται εδώ είναι χημικά και θερμικά σταθερός με χαμηλή τάση ατμών, που εξασφαλίζει τη μείωση των απωλειών. Έχει υψηλή διαλυτική ικανότητα και επομένως εκλεκτικότητα στο H_2S , το CO_2 και στο καρβονυλοσουλφίδιο. Η όλη διεργασία είναι παρόμοια με αυτήν που περιγράφηκε στην προηγούμενη ενότητα και περιλαμβάνει αρχικά μια στήλη απορρόφησης και στη συνέχεια αναγέννηση και επαναχρησιμοποίηση του διαλύτη. Το μίγμα των όξινων αερίων οδηγείται σε μονάδα ανάκτησης θείου όπου διαχωρίζεται το υδρόθειο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παράδειγμα σε μια μονάδα Claus (περιγράφεται σε επόμενη ενότητα), ενώ το CO_2 συνήθως οδηγείται στην ατμόσφαιρα.



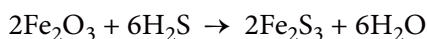
Σχήμα 4.4. Διάγραμμα ροής της διεργασίας Selexol.

Στη δεύτερη διεργασία (Rectisol process) χρησιμοποιείται μεθανόλη πολύ χαμηλής θερμοκρασίας (-40 με -60°C) γεγονός που εξασφαλίζει μεγάλη εκλεκτικότητα ως προς το H_2S σε σχέση με το CO_2 . Παρά τα πλεονεκτήματα της μεθό-

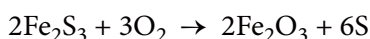
δου η ανάγκη ψύξης του διαλύτη (CH_3OH) οδηγεί σε μεγάλο λειτουργικό κόστος της διεργασίας.

4.7.3. Κατεργασία με οξείδια μετάλλων

Μια από τις παλιότερες και μακροβιότερες μεθόδους εξευγενισμού του φυσικού αερίου είναι αυτή που βασίζεται στην αντίδραση με οξείδια μετάλλων και κυρίως του σιδήρου, γνωστή και ως διεργασία σφουγγαριού σιδήρου (iron sponge method). Η διεργασία αυτή βασίζεται στην προσρόφηση των όξινων αερίων στην επιφάνεια των στερεών μεταλλικών οξειδίων και στην αντίδραση του οξειδίου του σιδήρου με το υδρόθειο:



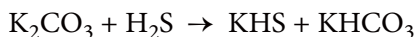
Στη συνέχεια το οξείδιο του σιδήρου αναγεννάται με οξείδωση του θειούχου σιδήρου προς παραγωγή θείου



Η μεθοδος ενδείκνυται για κοιτάσματα φυσικού αερίου με χαμηλές ή μέτριες ποσότητες σε H_2S .

4.7.4. Κατεργασία με ανθρακικά άλατα

Στη διεργασία αυτή η απομάκρυνση των όξινων αερίων επιτυγχάνεται με χρήση ανθρακικών αλάτων σε μετρίως αλκαλικό περιβάλλον. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



Στο σχήμα 4.5 περιγράφεται η διεργασία αυτή με χρήση ανθρακικού καλίου εν θερμώ. Η όλη διεργασία είναι παρόμοια με αυτήν που περιγράφηκε στη διεργασία με τις αμίνες και μπορεί να απομακρύνει τα όξινα αέρια από φυσικό αέριο με περιεκτικότητα έως και 50%. Το τελικό εξευγενισμένο αέριο έχει περιεκτικότητα μικρότερη από 0,5%.

Επίσης, έχει προταθεί η χρήση μοριακών κοσκίνων τα οποία όχι μόνο απομακρύνουν το H_2S από το φυσικό αέριο αλλά και το νερό. Μπορεί να λειτουργούν συνέχεια με μεγάλη αποτελεσματικότητα. Εντούτοις, δηλητηριάζονται από διάφορα χημικά όπως οι γλυκόλες. Χρησιμοποιούνται όταν απαιτείται ταυτόχρονη αποθείωση και αφυδάτωση του αερίου.

ΜΕΡΟΣ Β

Λιπαντικά



1

Βασικές αρχές της λίκανσης

Ειρήνη Σιδερίδου-Καραγιαννίδου

Λίκανση είναι η παρεμβολή μεταξύ δύο επιφανειών που έρχονται σε επαφή και βρίσκονται σε σχετική μεταξύ τους κίνηση, μιας ουσίας που καλείται **λίκαντικό**. Η λίκανση αποσκοπεί στην ελάττωση της τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ των επιφανειών. Η μείωση της τριβής επιδιώκεται για να αποφευχθεί η υπερθέρμανση και επομένως η απώλεια ισχύος καθώς επίσης και η φθορά της μηχανής στην οποία ανήκουν οι τριβόμενες επιφάνειες.

1.1 Τριβή

Είναι γνωστό ότι για να αρχίσει ένα σώμα βάρους W να ολισθαίνει επάνω σε μια οριζόντια επιφάνεια (σχ. 1.1) πρέπει να εφαρμοστεί σ' αυτό μια δύναμη F , ώστε να υπερνικηθεί η δύναμη της τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ του σώματος και της επιφάνειας ολισθήσεως. Η δύναμη αυτή (T) που αντιτίθεται στην έναρξη της κίνησης του σώματος καλείται στατική τριβή ολισθήσεως. Το μέγεθος της εξαρτάται, από το βάρος του σώματος:

$$T = \mu \cdot W$$

όπου μ είναι ο **συντελεστής στατικής τριβής**, ο οποίος εξαρτάται από τη φύση των δύο επιφανειών που εφάπτονται και την ταχύτητα ολισθήσεως.

Όταν το σώμα του σχήματος 1.1 αρχίσει να κινείται, για να διατηρήσει σταθερή την ταχύτητά του πρέπει να εφαρμόζεται σ' αυτό μια σταθερή δύναμη F , η οποία συνήθως είναι μικρότερη από τη δύναμη που απαιτήθηκε για να θέσει σε κίνηση το σώμα. Η δύναμη αυτή αν και ενεργεί συνεχώς επί του σώματος δεν προσδίδει

Ειρήνη Σιδερίδου-Καραγιαννίδου

Η βιομηχανική παραγωγή των συνθετικών λιπαντικών άρχισε το 1930 σε μια προσπάθεια να καλύψει τις απαιτήσεις λίπανσης των νέων μηχανών που άρχισαν να χρησιμοποιούνται στο στρατό και τη βιομηχανία. Οι σκληρές συνθήκες λειτουργίας των μηχανών αυτών (π.χ. μηχανών αεροπλάνων) απαιτούσαν τη χρησιμοποίηση λιπαντικών με καλές λιπαντικές ιδιότητες σε μια μεγάλη περιοχή θερμοκρασιών, χημική και θερμική σταθερότητα, μικρή πτητικότητα, χαμηλό σημείο ροής, χημική αδράνεια, αντοχή στη φωτιά, έλλειψη τοξικότητας κ.ά., που δεν είχαν τα ορυκτέλαια. Η κατάλληλη επιλογή πρώτων υλών και συνθηκών παραγωγής οδήγησε σε συνθετικά λάδια με καθορισμένες ιδιότητες ικανά να αντιμετωπίσουν τις ειδικές περιπτώσεις λίπανσης. Σήμερα η χρησιμοποίησή τους ολοένα επεκτείνεται και σε περιπτώσεις όπου άλλοτε χρησιμοποιούνταν ορυκτέλαια, παρά το υψηλό κόστος παραγωγής τους, γιατί το κόστος αυτό αντισταθμίζεται από το κέρδος της καλής συντήρησης της μηχανής.

Παρακάτω αναφέρονται τα κυριότερα από τα διάφορα είδη συνθετικών λιπαντικών που κυκλοφορούν σήμερα στην αγορά.

4.1**Συνθετικοί Υδρογονάνθρακες**

Ο πολυμερισμός α-ολεφινών, π.χ. αιθυλενίου, προπυλενίου, ισοβουτυλενίου και τελευταία ανωτέρων ολεφινών με 8-12 άτομα άνθρακα, κάτω από ορισμένες συνθήκες (καταλύτης, θερμοκρασία, αντιδράσεις μεταφοράς κ.ά.) δίνει κεκορεσμένους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες με πολύ καλές λιπαντικές ιδιότητες. Ελέγχοντας την αντίδραση πολυμερισμού παίρνονται υδρογονάνθρακες με μοριακό βάρος από 500 μέχρι 2000 οι οποίοι παρουσιάζουν χαμηλό σημείο ροής, διότι δεν υπάρχουν μεγάλου μοριακού βάρους μόρια. Αυτοί περιέχουν μικρές μόνο ποσότητες ακόρεστων ή πολυκυκλικών ενώσεων και ίχνη μόνο ακαθαρσι-

ών που περιέχουν άζωτο, θείο ή οξυγόνο, με αποτέλεσμα να παρουσιάζεται μεγάλη αντοχή στην οξείδωση. Παρουσιάζουν επίσης καλές τιμές δείκτη ιξώδους (μεγαλύτερο από 100) αλλά σχετικά χαμηλές τιμές ιξώδους. Οι ιδιότητες αυτές ωστόσο μπορούν να ρυθμιστούν με κατάλληλη επιλογή των μονομερών και των συνθηκών πολυμερισμού. Η παρουσία για παράδειγμα πλευρικών ομάδων προκαλεί αύξηση του ιξώδους και μείωση του σημείου ροής και του δείκτη ιξώδους. Σημασία παίζει και το μέγεθος και η θέση της πλευρικής ομάδας. Επίσης όσο αυξάνει το μοριακό βάρος του πολυμερούς αυξάνει και το ιξώδες, ο δείκτης ιξώδους και το σημείο ροής.

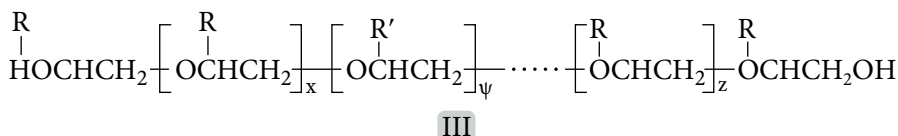
Αναφέρεται ότι με πολυμερισμό του αιθυλενίου με καταλύτες Ziegler παίρνονται λάδια με δείκτη ιξώδους γύρω στο 130, σημείο ροής κάτω από -40°C και μεγαλύτερη σταθερότητα στην οξείδωση από τα ορυκτέλαια με αντίστοιχο ιξώδες.

Οι συνθετικοί υδρογονάνθρακες (κυρίως του αιθυλενίου) σε μίγμα με πολύ καλής ποιότητας εξευγενισμένα ορυκτέλαια χρησιμοποιούνται για τη λίπανση μηχανών αεροπλάνων και σε μίγμα με άλλα συνθετικά ορυκτέλαια για τη λίπανση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επίσης χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρικά μονωτικά υλικά, υδραυλικά υγρά, λάδια για δίχρονες μηχανές κ.ά.

4.2 Πολυαιθέρες

4.2.1. Πολυαλκυλενογλυκόλες

Οι πολυαιθυλενογλυκόλες I (Μ.Β. από 200 ως 20.000) οι πολυπροπυλενογλυκόλες II (Μ.Β. από 400 μέχρι 4.000) και τα συμπολυμερή τους III αποτελούν λιπαντικά ιδιαίτερης σημασίας κατάλληλα για ειδικές χρήσεις. Εμπλουτισμένα με αντιοξειδωτικά και αντιδιαβρωτικά πρόσθετα καλύπτουν σήμερα σε παγκόσμια κλίμακα το μεγαλύτερο ποσοστό των αναγκών σε υγρά φρένων.



όπου $\text{R}=\text{H}$ και $\text{R}'=\text{CH}_3$ ή $\text{R}=\text{CH}_3$ και $\text{R}'=\text{H}$

Για να είναι ένα υγρό κατάλληλο να χρησιμοποιηθεί ως υγρό φρένων πρέπει να έχει τις παρακάτω ιδιότητες:

- ◆ Σχετικά χαμηλό ιξώδες και σημείο ροής, και υψηλό δείκτη ιξώδους.
- ◆ Συμβατότητα με τα μέταλλα ώστε να μπορεί να τα προστατεύει από τη διάβρωση.
- ◆ Χημική αδράνεια προς τα ελαστομερή μονωτικά υλικά του συστήματος φρένων.
- ◆ Συμβατότητα με το νερό σ' όλες τις θερμοκρασίες.
- ◆ Ικανότητα να διαχωρίζεται από τον αέρα και να μη δημιουργεί αφρό σε υψηλές θερμοκρασίες (αντιαφριστικότητα).
- ◆ Υψηλή θερμική και θερμοοξειδωτική σταθερότητα.

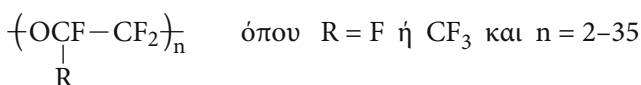
Οι πολυγλυκόλες καλύπτουν σε γενικές γραμμές τις παραπάνω προϋποθέσεις. Είναι υδροσκοπικά σώματα, εξαιτίας της παρουσίας στη δομή τους των υδροξυλικών ομάδων. Επίσης παρουσιάζουν μεγάλη συγγένεια προς τα μέταλλα που οφείλονται στον ισχυρά πολικό τους χαρακτήρα εξαιτίας της παρουσίας των ατόμων οξυγόνου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούν ένα λιπαντικό στρώμα επάνω στη μεταλλική επιφάνεια, το οποίο δεν την εγκαταλείπει ούτε και κάτω από την επίδραση υψηλών πιέσεων και την προστατεύει από τη διάβρωση.

Οι πολυγλυκόλες παρουσιάζουν επίσης και μια άλλη πολύ σημαντική ιδιότητα. Αναμιγνύονται με το νερό και δίνουν ιξώδη υδατικά διαλύματα με πολύ καλές λιπαντικές ικανότητες. Τα διαλύματα αυτά εξαιτίας της παρουσίας του νερού δεν αναφλέγονται και αποτελούν άριστα **μη αναφλέξιμα υδραυλικά υγρά** (fire-resistant hydraulic fluids) και **λιπαντικά εργαλείων κοπής μετάλλων** (metal working fluids). Στη δεύτερη περίπτωση ταυτόχρονα με τη λίπανση απάγουν και τη θερμότητα που αναπτύσσεται εξαιτίας της τριβής.

Η διαλυτότητα των πολυγλυκολών στο νερό επιτρέπει την εύκολη απομάκρυνσή τους μ' ένα απλό πλύσιμο. Η ιδιότητα αυτή έχει ιδιαίτερη σημασία για εφαρμογές όπως η λίπανση υφαντουργικών μηχανημάτων, μηχανημάτων βιομηχανίας τροφίμων, φαρμάκων, καλλυντικών κ.ά.

4.2.2. Υπερφορτωμένοι πολυαλκυλαιθέρες

Είναι πολυμερείς ενώσεις με το γενικό τύπο IV και μοριακό βάρος από 1.000-10.000.

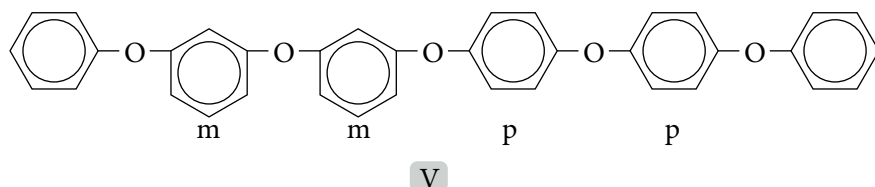


IV

Οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν άριστες λιπαντικές ιδιότητες. Έχουν πολύ χαμηλό σημείο ροής, που κυμαίνεται από -20 μέχρι -70 °C. Επιπλέον αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες, μέχρι και 400 °C και στην επίδραση οξειδωτικών μέσων, οξέων, βάσεων και ακτινοβολίας. Δεν αναφλέγονται, δεν διαλύονται στους περισσότερους οργανικούς και ανόργανους διαλύτες, δεν είναι τοξικά. Είναι συμβατά με τα πλαστικά και τα καύσιμα των πυραύλων. Εξαιτίας των εξαιρετικών αυτών ιδιοτήτων τους, χρησιμοποιούνται ως υδραυλικά υγρά και λιπαντικά στα σύγχρονα διαστημόπλοια.

4.2.3. Πολυφαινυλαιθέρες

Πρόκειται για τα προϊόντα συμπύκνωσης φαινολικών αλάτων νατρίου με αλογονο-παράγωγα του βενζολίου, παρουσία χαλκού ως καταλύτη, όπως για παράδειγμα το πολυμερές V:



Οι αρωματικοί πολυαιθέρες σε σχέση με τις πολυαλκυλενογλυκόλες παρουσιάζουν μεγαλύτερη θερμική και οξειδωτική σταθερότητα. Επίσης σε σύγκριση με όλα τα άλλα λιπαντικά παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη αντοχή στην έκθεση σε ακτινοβολία. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις όπου απαιτούνται υδραυλικά υγρά ή λιπαντικά που πρέπει να αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες και στην έκθεση σε ακτινοβολία (στα διαστημόπλοια).