



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΙΩΣΗ GASOIL ΜΕ ΚΑΙ ΧΩΡΙΣ ΧΡΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ

ΧΑΤΖΗΛΟΥΔΗΣ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΣ

Αρ. Μητρώου: 05109025

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΔΗΜΗΤΡΗΣ ΚΑΡΩΝΗΣ

ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2015

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ - ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ABSTRACT.....	7
1 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ	8
1.1. ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΚΑΙ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ-ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΚΑΥΣΗ ΤΟΥΣ	8
1.2. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ ΤΩΝ ΘΕΙΟΥΧΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	10
1.2.1. Καύση των θειούχων ενώσεων του πετρελαίου	10
1.2.2. Διοξείδιο του θείου (SO ₂).....	11
1.3. ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗΣ ΕΝΩΣΗΣ.....	18
2 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΤΡΟΠΟΙ ΑΠΟΘΕΙΩΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ.....	21
2.1. ΥΔΡΟΓΟΝΟΑΠΟΗΘΩΣΗ.....	21
2.2. ΕΡΕΥΝΕΣ ΟΙ ΟΠΟΙΕΣ ΕΧΟΥΝ ΗΔΗ ΔΙΕΞΑΧΘΕΙ ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟΥΣ ΤΡΟΠΟΥΣ ΑΠΟΘΕΙΩΣΗΣ	26
2.2.1. Διάφοροι τρόποι αποθείωσης που χρησιμοποιήθηκαν στο παρελθόν.....	26
2.2.2. Θερμική πυρόλυση.....	27
2.2.3. Οξειδωτική αποθείωση	29
2.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΤΑ ΟΠΟΙΑ ΔΙΕΞΑΧΘΗΚΑΝ ΣΤΗΝ ΕΡΕΥΝΑ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ:.....	31
3 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΟΥΣΙΕΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ	35
3.1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΩΣ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΣΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	35
3.1.1. LCO (Light Cycle Oil) – LCCO (Light Catalytic Cycle Oil)	35
3.1.2. MHC Gasoil 4000.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
3.1.3. TPO (tyre pyrolysis oil).....	43
3.2. ΟΥΣΙΕΣ ΟΙ ΟΠΟΙΕΣ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΩΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΣΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ.....	46
3.2.1. Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H ₂ O ₂).....	46

3.2.2. Οξικό οξύ.....	50
3.3. ΟΥΣΙΕΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ.....	54
3.3.1. Βολφράμιο (<i>Ph-acid</i>).....	54
3.3.2. Τριμεθυλαμίνη (<i>Tri-Cl</i>).....	55
3.3.3. Αιθανόλη (<i>δ/μα eth</i>).....	57
3.4. ΟΥΣΙΕΣ ΟΙ ΟΠΟΙΕΣ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΩΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΣΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ.....	60
3.4.1. Μεθανόλη (<i>Me-OH</i>).....	61
3.4.2. Ακετονιτρίλιο (<i>ACN</i>).....	63
3.4.3. Διμεθυλοφορμαμίδιο (<i>DMF</i>).....	66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	70
4.1. ΥΛΙΚΑ.....	70
4.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	71
4.2.1. Παρασκευή καταλύτη.....	72
4.2.2. Οξειδωση.....	72
4.2.3. Αντίδραση.....	73
4.2.4. Πλύση.....	74
4.2.5. Εκχύλιση.....	74
4.2.6. Μέτρηση περιεκτικότητας σε θείο.....	75
4.2.7. Σημειώσεις.....	75
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο : ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ.....	77
5.1. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΣΥΣΚΕΥΗΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ.....	77
5.2. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΥ ΑΝΑΛΥΤΗ (ΑΝΤΕΚ).....	79
5.3. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑΣ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ.....	81
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ^ο : ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	91
6.1. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΣΤΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΧΩΡΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ.....	91
6.1.1. Μάζα <i>δ/τος οξειδωτικού</i> ($m_{\delta/τος.οξ}$).....	91
6.1.2. υπολογισμός αναλογίας οξειδωτικού/δείγματος (λ).....	93

6.2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΣΤΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ	95
6.3. ΚΟΙΝΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ	95
6.3.1. Διόρθωση τελικής τιμής	95
6.3.2. Υπολογισμοί αραίωσης.....	97
6.3.3. Διόρθωση σύμφωνα με την πυκνότητα αναφοράς του ANTEK.....	98
6.4. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ	99
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ^ο : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	100
7.1. ΠΙΝΑΚΕΣ	100
7.2. ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ.....	112
7.3) ΦΑΣΜΑΤΑ ΠΟΙΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ (FT-IR).....	123
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ^ο : ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	139
8.1. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΟΥ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΙΩΣΗ ΧΩΡΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ.	139
8.2. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΟΥ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΙΩΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΤΟ Α-ΤΡΑ.	140
8.3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΟΥ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΙΩΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΤΟ ΡΗ-ACID.....	141
8.4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΟΥ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΕΠΕΙΤΑ ΑΠΟ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΟΥ ΔΙΕΚΠΕΡΑΙΩΘΗΚΑΝ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΤΟΥ ΤΡΟ.	142
8.5. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΚΙΝΗΣΕΙΣ.....	142
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	144

ΠΡΟΛΟΓΟΣ - ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία ξεκίνησε τον Μάη του 2014 και τελείωσε τον Ιούνιο του 2015 στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Στόχος της ήταν η μελέτη της αποθείωσης ορισμένων κλασμάτων πετρελαίου με την μέθοδο της οξειδωτικής αποθείωσης και την χρήση της διαδικασίας της εκχύλισης για τον διαχωρισμό του πετρελαίου από το θείο. Ερευνήθηκαν τα αποτελέσματα καταλυτικής και μη καταλυτικής οξειδωτικής αποθείωσης και συγκρίθηκαν μεταξύ τους.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δημήτρη Καρώνη για την ανάθεση της εργασίας, για τις πολύτιμες γνώσεις τις οποίες αποκόμισα από αυτόν καθώς και για την πολύτιμη βοήθειά του στην διεκπεραίωση της. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την Χημικό Μηχανικό και Υποψήφια Διδάκτορα Ατζέμη Μαίρη για την καθοδήγησή της, την βοήθειά της και τον χρόνο τον οποίο μου αφιέρωσε σε όλη την διάρκεια της διπλωματικής αυτής. Επιπλέον εκφράζω πολλές ευχαριστίες στην κ. Μπέτυ Ζαννίκου η οποία με βοήθησε στην ανάλυση των τελικών μειγμάτων με την χρήση του αναλυτή μέτρησης θείου ANTEK. Στη συνέχεια δεν θα μπορούσα να παραλείψω τα Ελληνικά Πετρέλαια για την προμήθεια των καυσίμων βάσης που χρησιμοποιήθηκαν και συγκεκριμένα τον Χημικό Μηχανικό κ. Κων/νο Γ. Πλέλλη-Τσαλτάκη για της πληροφορίες της οποίες μου έδωσε σχετικά με το θεωρητικό υπόβαθρο της εργασίας αυτής. Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου για την άψογη συνεργασία καθώς και για την ευχάριστη ατμόσφαιρα που μου προσέφερε από την πρώτη κιόλας μέρα. Τέλος, θα ήθελα να στείλω τις θερμές ευχαριστίες μου στην οικογένειά μου και τους φίλους μου για την πολύτιμη βοήθεια, υποστήριξη και συμπαράστασή τους καθ' όλη τη διάρκεια της προσπάθειας διεκπεραίωσης αυτής της εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η σύσταση του πετρελαίου, εκτός των άλλων, περιέχει πολλές θειούχες ενώσεις. Η καύση των ενώσεων αυτών, κατά την κατανάλωσή του, αποβάλλουν στην ατμόσφαιρα διοξείδιο του θείου, κάτι το οποίο είναι καταστροφικό για το περιβάλλον αλλά και για την υγεία των οργανισμών. Γι' αυτό έχουν ήδη αναπτυχθεί διάφοροι τρόποι αποθείωσης του πετρελαίου με επικρατέστερο την υδρογονοαποθείωση. Η τελευταία, παρόλο που χρησιμοποιείται σε όλες της σημερινές πετρελαιοβιομηχανίες για την αποθείωση, αποτελεί μία δαπανηρή διαδικασία αποθείωσης καθώς χρειάζονται πολύ υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας για την διεκπεραίωση της. Γι' αυτό τον λόγο πολύ ερευνητές έχουν ασχοληθεί με την ανεύρεση ενός διαφορετικού οικονομικότερου τρόπου αποθείωσης του πετρελαίου. Ένας από αυτούς τους τρόπους είναι και η μέθοδος η οποία μελετάται στην διπλωματική αυτή που είναι η οξειδωτική αποθείωση με την χρήση της εκχύλισης για την απομάκρυνση του θείου.

Τα κλάσματα στα οποία εφαρμόστηκε η μέθοδος αυτή είναι τα παρακάτω: LCO, LCCO, MHC Gasoil 4000, TPO. Γίνονται δύο είδη οξειδωσης. Η πρώτη είναι χωρίς την χρήση καταλύτη και χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό μέσο το σύστημα υπεροξειδίου-οξικού οξέος (H_2O_2/CH_3COOH). Στην δεύτερη, κατά την διάρκεια της οξειδωσης, γίνεται η χρήση δύο διαφορετικών καταλυτών, αρχικά του A-TPA (του οποίου γίνεται και η παρασκευή του), και έπειτα του φωσφοβολφραμικού οξέος ή πιο απλά βολφραμίου, ενώ το οξειδωτικό σύστημα αποτελείται μόνο από υπεροξείδιο. Ο τελικός διαχωρισμός του πετρελαίου από το θείο γίνεται με την χρήση ισχυρών διαλυτών με την διαδικασία της εκχύλισης. Τα αποτελέσματα των παραπάνω διεργασιών συγκρίνονται μεταξύ τους αλλά και με τις γενικές περιβαλλοντολογικές προδιαγραφές της Ε.Ε. για την περιεκτικότητα θείου στα συγκεκριμένα είδη καυσίμου.

Τα αποτελέσματα των παραπάνω ερευνών έδειξαν μείωση της περιεκτικότητας σε θείο, αλλά όχι στον επιθυμητό βαθμό. Ενώ σε ορισμένες αναλογίες οξειδωτικού συστήματος η απόδοση της όλης διεργασίας είναι αρκετά ικανοποιητική, η τελική

περιεκτικότητα σε θείο του τελικού δείγματος απέκλινε κατά πολύ από τις προδιαγραφές τις οποίες επιβάλλει η Ε.Ε. . Συγκεκριμένα, το LCO είχε καλύτερα αποτελέσματα απόδοσης από το LCCO και το MHC Gasoil 4000, κάτι αναμενόμενο καθώς η διεργασία αυτή είναι αποτελεσματικότερη στα κλάσματα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα θείου. Αντίθετα με τα τρία παραπάνω είδη, το TPO δεν είχε και τόσο καλή συμπεριφορά καθώς προέρχεται από πυρόλυση ελαστικού, έλαιο το οποίο είναι πολύ δύσκολο στην χρήση του. Επιπλέον φαίνεται πως η διαδικασία χωρίς καταλύτη επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα από την διεργασία με καταλύτη, ενώ συγκεκριμένα για την δεύτερη το βολφράμιο είναι πιο δραστικό από τον καταλύτη A-TPA που παρασκευάζεται με βάση αυτό. Το θεωρητικό υπόβαθρο, η πειραματική διαδικασία καθώς και η εμφάνιση αλλά και ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων περιγράφεται αναλυτικότερα παρακάτω στα αντίστοιχα μέρη της εργασίας αυτής.

Λέξεις Κλειδιά:

Οξειδωση, Αποθείωση, Εκχύλιση, Θειούχες ενώσεις, Σουλφόνες, Κλάσματα πετρελαίου, Καταλύτης, Τελική περιεκτικότητα σε θείο (S ppm)

ABSTRACT

The chemical composition of oil includes many sulfur compounds. The combustion of those compounds, during the consumption of oil, emits sulfur dioxide to the atmosphere, which is destructive for the environment, public health and hygiene. For this purpose, several techniques of oil desulfurization have been developed with hydrodesulfurization (HDS) being the most prominent. Although HDS is widely used among the most of the leading oil industries for the extraction of sulfur, it is a very expensive procedure because of the demand of high temperature and pressure levels. This is why the need for a differentiated and more cost-effective process has been constantly rising. One of the possible alternates is oxidative desulfurization, which is the main point of the following thesis.

This method has been implemented on the following oil fractions: LCO, LCCO, MHC Gasoil 4000, and TPO. Two types of oxidization take place in this process. The first one is without the utilization of a catalyst and a system of hyperoxide (H_2O_2) and oxide acid (CH_3COOH) is used as a means of oxidization. During the second form of oxidization are utilized two different types of catalyst: A-TPA (which is also being exclusively prepared) or phosphotungstic acid, while the oxidative system is comprised solely of hyperoxide. The final step for the separation of oil and sulfur is aided by the presence of powerful solvents, a process known as extraction. The results of the previously mentioned procedures are extensively compared and are also tested whether they live up to the imposed environmental standards of the E.U. for the concentration of sulfur at such fuel types.

1^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ

Στο κεφάλαιο αυτό αναγράφεται όλο το αναγκαίο θεωρητικό υπόβαθρο το οποίο χρειάζεται για την καλύτερη διαπίστωση της ανάγκης για την διεξαγωγή αυτής της έρευνας καθώς και για την καλύτερη κατανόηση της διαδικασίας αλλά και των αποτελεσμάτων της.

1.1. ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΚΑΙ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ-ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΚΑΥΣΗ ΤΟΥΣ

Καύσιμα – Καύση:

Τα καύσιμα είναι υλικά που, όταν καίγονται, αποδίδουν σημαντικά και εκμεταλλεύσιμα ποσά θερμότητας. Τα καύσιμα που λαμβάνονται έτοιμα από τη φύση λέγονται φυσικά, ενώ αυτά που παρασκευάζονται με κατάλληλες διεργασίες από φυσικές πρώτες ύλες ονομάζονται τεχνητά. Οι κυριότερες πηγές καυσίμων στη φύση είναι: ο γαιάνθρακας (στερεό καύσιμο), το πετρέλαιο (υγρό καύσιμο) και το φυσικό αέριο (αέριο καύσιμο).

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1 : Είδη καυσίμων

ΦΥΣΙΚΑ	ΤΕΧΝΗΤΑ
Στερεά : Γαιάνθρακες - Ξύλα	Στερεά: Κωκ
Υγρά: Πετρέλαιο	Υγρά: Βενζίνη - Οινόπνευμα
Αέρια: Φυσικό Αέριο	Αέρια: Υγραέρια - Αέριο Νάφθας - Προπάνιο - Βουτάνιο

Καύση μιας ανόργανης ή οργανικής ουσίας είναι η αντίδραση αυτής με οξυγόνο (ή αέρα), όταν συνοδεύεται από παραγωγή φωτός και θερμότητας. Κατά την καύση του C σχηματίζεται CO₂, αν η καύση είναι πλήρης και CO, αν είναι ατελής.



Αντίστοιχα, το H_2 δίνει H_2O



Κατά την πλήρη καύση υδρογονάνθρακα π.χ. του προπανίου που περιέχεται στις φιάλες υγραερίου, σχηματίζεται CO_2 και H_2O .

Σε όλες αυτές τις αντιδράσεις καύσης ελευθερώνεται θερμότητα (εξώθερμες αντιδράσεις).

Πετρέλαιο:

«Μαύρος χρυσός» αποκαλείται συχνά το πετρέλαιο, αφού αποτελεί τη βάση για τη βιομηχανική ανάπτυξη κάθε χώρας. Το πετρέλαιο είναι ένα υγρό ορυκτό που περιέχει εκατοντάδες ουσίες. Η μεγάλη πλειοψηφία των ουσιών αυτών είναι υγροί υδρογονάνθρακες στους οποίους είναι διαλυμένοι αέριοι και στερεοί υδρογονάνθρακες. Οι υδρογονάνθρακες αυτοί μπορεί να είναι άκυκλοι κορεσμένοι (αλκάνια), κυκλικοί κορεσμένοι (κυκλοαλκάνια) και αρωματικοί. Η περιεκτικότητα του πετρελαίου στους διάφορους αυτούς υδρογονάνθρακες ποικίλλει ανάλογα με την περιοχή προέλευσής του. Στο πετρέλαιο, εκτός από τους υδρογονάνθρακες, υπάρχουν διαλυμένες και μικρές ποσότητες ενώσεων άλλων στοιχείων, συνηθέστερα από τα οποία είναι το θείο, το άζωτο και το οξυγόνο. Συνοψίζοντας:

- Πετρέλαιο είναι ένα υγρό ορυκτό με εκατοντάδες ουσίες, κυρίως υγρών υδρογονανθράκων στους οποίους είναι διαλυμένοι αέριοι και στερεοί υδρογονάνθρακες.

[1]

1.2. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ ΤΩΝ ΘΕΙΟΥΧΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

1.2.1. Καύση των θειούχων ενώσεων του πετρελαίου



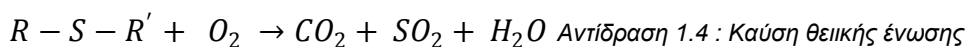
ΕΙΚΟΝΑ 1.1 : Καπνός που εκλύεται στην ατμόσφαιρα κατά την καύση πετρελαίου.

Όπως είναι ευρέως γνωστό η σύσταση του πετρελαίου, εκτός από υδρογονάνθρακες, απαρτίζεται και από διάφορες άλλες οργανικές προσμίξεις και κυρίως αλογονούχων οργανικών ενώσεων. Μία από αυτές είναι και οι ενώσεις θείου οι οποίες μάλιστα αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των προσμίξεων αυτών. Το ποσοστό θείου στο πετρέλαιο κυμαίνεται περίπου από 0,1 μέχρι 7 % κατά βάρος. Το θείο εμφανίζεται σε διάφορες μορφές μέσα στη μάζα του πετρελαίου. Οι

θειούχες ενώσεις αυτές είναι συνήθως οι παρακάτω:

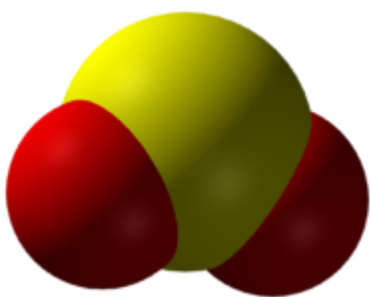
1. Μερκαπτάνες ή θειοαλκοόλες (RSH)
2. Θειοαιθέρες ή μονοσουλφίδια (R-S-R)
3. Δισουλφίδια (R-SS-R)
4. Θειο-κυκλοπεντάνιο
5. Θειοφαίνιο
6. Βενζοθειοφαίνιο
7. Διβενζοθειοφαίνιο
8. Τα παράγωγα των παραπάνω

Η καύση του πετρελαίου και επομένως και η καύση των θειούχων ενώσεων εκλύουν, εκτός των άλλων και οξείδιο του θείου (SO_2) στην ατμόσφαιρα όπως για παράδειγμα γίνεται στην παρακάτω αντίδραση καύσης.



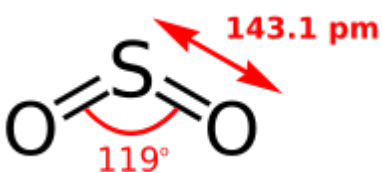
Το τελευταίο έχει σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου αλλά και στο περιβάλλον γενικότερα. [2]

1.2.2. Διοξείδιο του θείου (SO₂)



ΕΙΚΟΝΑ 1.2: Τρισδιάστατη μοριακή δομή διοξειδίου του θείου

επινοήθηκε για να περιγράψει το μίγμα καπνού και ομίχλης, ένας συνδυασμός διοξειδίου του θείου και αιωρούμενων σωματιδίων προσκολλημένων σε υδάτινες σταγόνες.



ΕΙΚΟΝΑ 1.3: Δισδιάστατη μοριακή δομή διοξειδίου του θείου

του θείου είναι τα κύρια συστατικά της όξινης βροχής, που προκαλεί εκτενή περιβαλλοντολογική καταστροφή.

Το διοξείδιο του θείου και μερικά από τα προϊόντα των χημικών του αντιδράσεων, όπως το θειικό άλας, είναι υπεύθυνα για αρκετά από τα χειρότερα επεισόδια αέριας ρύπανσης στον αιώνα μας. Η γνωστή ομίχλη του Λονδίνου το 1950, περιείχε μίγμα από διοξείδιο του θείου

και καπνό. Χιλιάδες άνθρωποι πέθαναν κατά τη διάρκεια τέτοιων καταστάσεων και αρκετοί νοσηλεύτηκαν με αναπνευστικά προβλήματα. Η λέξη αιθαλομίχλη

Το διοξείδιο του θείου είναι ένα άχρωμο αέριο. Σε υψηλές συγκεντρώσεις έχει έντονη ερεθιστική οσμή. Στην ατμόσφαιρα αντιδρά εύκολα με οξειδωτικά ή σωματίδια,

σχηματίζοντας σουλφίδια και όξινα σωματίδια του θείου, τα οποία είναι πιο επικίνδυνα από το αρχικό διοξείδιο του θείου (με εξαίρεση τους ασθματικούς). Τα όξινα σωματίδια

Πηγές:

Οι κυριότερες πηγές διοξειδίου του θείου είναι οι καύσεις ορυκτών καυσίμων και η επεξεργασία ορυκτών μεταλλευμάτων. Άλλες πηγές περιλαμβάνουν την οξείδωση των διμεθυλοσουλφιδίων, τις ηφαιστιακές εκπομπές και τις εκπομπές της χημικής βιομηχανίας. Επίσης, το SO₂ ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα ως αποτέλεσμα της χημικής αντίδρασης ανάμεσα στα (CH₃)₂S και H₂S. Συγκεντρωτικά, οι καύσεις είναι υπεύθυνες για το 85 % των εκπομπών ενώ μόλις 7 % οφείλεται στα μέσα μεταφοράς.

Επιπτώσεις στην υγεία:

Η βραχυπρόθεσμη έκθεση στο διοξείδιο του θείου προκαλεί συστολή των αναπνευστικών αγγείων στους ασθματικούς αλλά και σε όσους έχουν ευαισθησία. Οι πιο πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι μία έκθεση διάρκειας 5 με 10 λεπτών, στις μεγάλες συγκεντρώσεις που εμφανίζονται κοντά στις εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας, αρκεί για να προκληθούν ασθματικά επεισόδια. Η χρόνια έκθεση στο διοξείδιο του θείου προκαλεί στένωση στην τραχεία, παρόμοια με την χρόνια βρογχίτιδα. Έρευνα σε παιδιά από περιοχές με περισσότερους ρύπους κατέδειξε περισσότερα περιστατικά με βήχα, βρογχίτιδα και λοιμώξεις του κατώτερου αναπνευστικού σε σχέση με παιδιά από περιοχές με λιγότερη ρύπανση. Παράλληλα, τα σωματίδια και το διοξείδιο του θείου αντιδρούν προς τον σχηματισμό πιο επικίνδυνων όξινων θειϊκών σωματιδίων. Τα σωματίδια αυτά εισπνέονται βαθύτερα στους πνεύμονες από ότι το αέριο διοξείδιο του θείου και εγκαθίστανται εκεί. Το φαινόμενο ενισχύεται στα παιδιά και τους ενήλικους που αθλούνται, που καθότι βρίσκονται σε μεγαλύτερη κίνηση, αναπνέουν από το στόμα τους παρακάμπτοντας τους μηχανισμούς φιλτραρίσματος που βρίσκονται στις ρινικές διόδους. Συχνότητες θανάτου έχουν επίσης συσχετιστεί με επίπεδα συγκέντρωσης διοξειδίου του θείου και σωματιδίων. Η ομίχλη παρακινεί την μετατροπή του διοξειδίου του θείου σε όξινα θειϊκά αερολύματα (acid sulfate aerosols)

τα οποία όπως και τα σωματίδια εισπνέονται βαθύτερα και είναι πιο επικίνδυνα από το αέριο διοξείδιο του θείου. Οι επιπτώσεις στην υγεία λόγω της έκθεσης σε διοξείδιο του θείου φαίνονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2: Επιπτώσεις στην υγεία για διαφορετικά επίπεδα διοξειδίου του θείου

ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΓΙΑΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΕΠΙΠΕΔΑ SO₂	
Επιπτώσεις	Συγκέντρωση (ppm)
Αλλαγές στις λειτουργίες των πνευμόνων σε ασθματικούς.	1 – 2
Αλλαγές στις λειτουργίες των πνευμόνων σε ασθματικούς σε μέτρια άσκηση.	0.6 – 0.75
Αλλαγές στις λειτουργίες των πνευμόνων σε ασθματικούς με μέτρια έως έντονη άσκηση.	0.4 – 0.6
Χωρίς επιπτώσεις σε ασθματικούς σε μέτρια άσκηση και ασήμαντες επιπτώσεις σε μη-ασθματικούς σε μέτρια άσκηση.	0.1 – 0.3

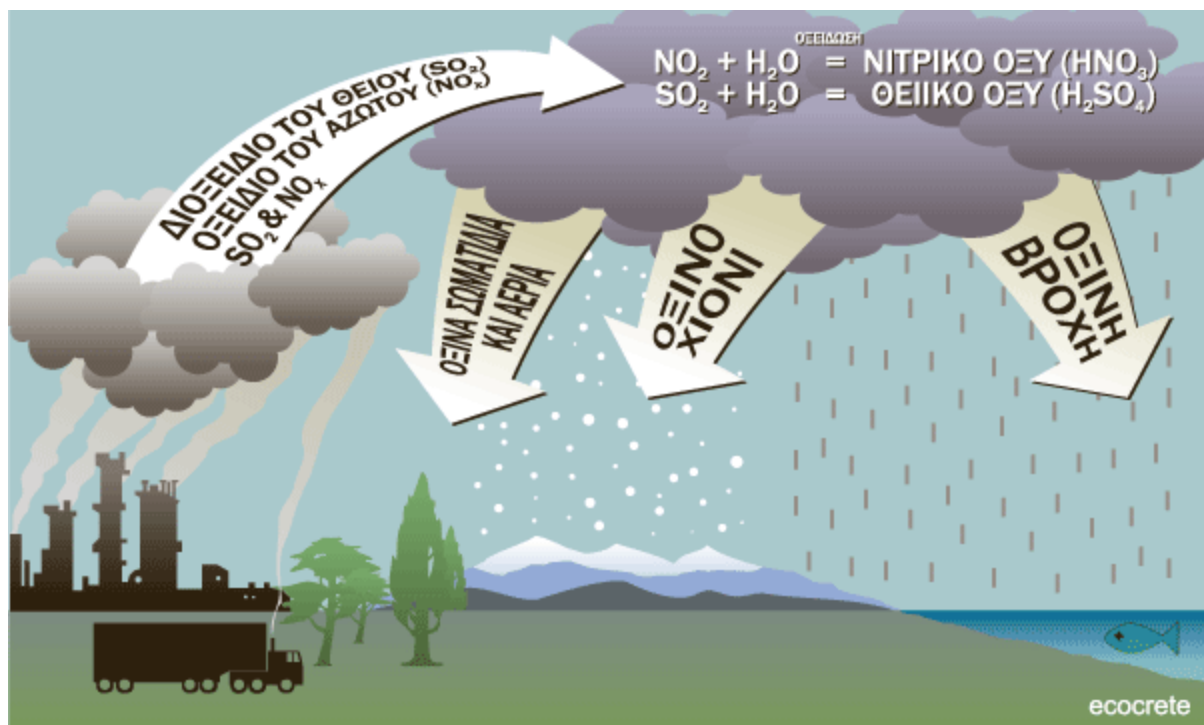
Περιβαλλοντικές επιπτώσεις:

Το διοξείδιο του θείου προκαλεί αποχρωματισμό των φυτών και ζημιές στο φύλλωμά τους. Οι λειχήνες και τα βρύα είναι ιδιαίτερα τρωτά. Οι πιο σοβαρές ζημιές οφείλονται στην μετατροπή του διοξειδίου του θείου στην ατμόσφαιρα σε θειϊκό οξύ και την επακόλουθη εναπόθεσή του ως όξινη βροχή, χιόνι και όξινα σωματίδια. Ο μετασχηματισμός των οξειδίων του θείου σε θειϊκό οξύ λαμβάνει χώρα σε διάστημα μερικών ημερών. Σε αυτό το διάστημα η αέρια μάζα μπορεί να μεταφερθεί ακόμη και χιλιάδες χιλιόμετρα μακριά από την πηγή εκπομπής και η όξινη βροχή να πλήξει περιοχές οι οποίες δεν βρίσκονται κοντά σε μεγάλες πηγές ρύπανσης. Το νερό αρκετές λίμνες γίνεται ολοένα και πιο όξινο εξαιτίας της όξινης βροχής. Αρκετές δασικές περιοχές κινδυνεύουν σημαντικά υπό την πίεση της οξύτητας, της ρύπανσης από το όζον, της ζέστης και της ανομβρίας. Τέτοιες επιπτώσεις στα οικοσυστήματα μπορούν ενδεχομένως να επηρεάσουν το ισοζύγιο στο έδαφος (π.χ. διάβρωση), να αλλάξουν τη σύσταση της ατμόσφαιρας, να μεταβάλλουν το τοπικό κλίμα και να επηρεάσουν την

ισορροπία της χλωρίδας και της πανίδας. Το θειϊκό οξύ πιστεύεται ότι ευθύνεται για το 60% του οξέος στην εναπόθεση οξέος. Το διοξείδιο του θείου έχει συσχετιστεί με την διάβρωση του χάλυβα και άλλων μετάλλων, την υποβάθμιση (διάσπαση) του ψευδάργυρου και άλλων προστατευτικών επιστρωμάτων, την φθορά των οικοδομικών υλικών (σκυρόδεμα και ασβεστόλιθος) όπως επίσης και την υποβάθμιση της ποιότητας του χαρτιού, των δερμάτινων ειδών, και των έργων και μνημείων ιστορικού ενδιαφέροντος. [3]

Όξινη βροχή:

Όξινη βροχή ονομάζεται το φαινόμενο των ασυνήθιστα όξινων μετεωρολογικών κατακρημνισμάτων, όπως π.χ. βροχή, χαλάζι, χιόνι, ομίχλη, πάχνη, ως και ξηρή σκόνη. Το επίθετο «ασυνήθιστα» χρησιμοποιείται γιατί είναι συνηθισμένο η βροχή στη Γη να έχει (κάποιο) όξινο χαρακτήρα, λόγω της διάλυσης σε αυτήν αερίων συστατικών της με όξινη συμπεριφορά, όπως π.χ. το διοξείδιο του θείου (SO₂). Ο όρος όξινη βροχή αναφέρεται στην παρουσία σε αυτήν όξινων διαλυμένων ρύπων, δηλαδή ουσιών (αερίων ή μη) που δεν αποτελούν φυσιολογικά χαρακτηριστικά της καθαρής ατμόσφαιρας, αλλά είναι προϊόντα ανθρώπινης δραστηριότητας ή άλλων ρυπογόνων αιτιών (π.χ. ηφαιστειακής δραστηριότητας). Επειδή τα διάφορα καυσαέρια ορυκτών καυσίμων, όπως το πετρέλαιο και οι γαιάνθρακες, περιέχουν συχνά (όξινα) οξείδια του θείου και του αζώτου, μεταξύ άλλων, παράγεται όξινη βροχή που περιέχει σε διάλυση τα αντίστοιχα οξέα. Η όξινη βροχή επιφέρει καταστροφικά αποτελέσματα σε οικοσυστήματα, καλλιέργειες, πολιτιστικά μνημεία και περιουσιακά στοιχεία των πολιτών (π.χ. αυτοκίνητα). Οι βαριές επιπτώσεις του φαινομένου ανάγκασαν, τα τελευταία χρόνια, πολλές κυβερνήσεις να επιβάλλουν νόμους και άλλα μέτρα με σκοπό τη μείωση, τουλάχιστον, του φαινομένου και άρα των επιπτώσεών του.



ΕΙΚΟΝΑ 1.4: Δημιουργία-κύκλος όξινης βροχής

Η όξινη βροχή έχει έντονες επιπτώσεις στα φυσικά οικοσυστήματα (δάση, υδροβιότοπους, έδαφος), σκοτώνοντας άμεσα ή έμμεσα διάφορες μορφές ζωής, αλλά και στα οικιστικά οικοσυστήματα, διαβρώνοντας ιστορικά μνημεία, προκαλώντας ζημιές σε κτίρια και οχήματα, αλλά και βλάπτοντας άμεσα την ανθρώπινη υγεία.

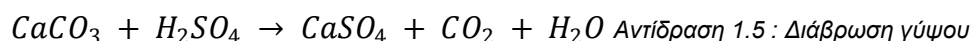
Η πτώση του pH στα επιφανειακά ύδατα από την όξινη βροχή (ή και άλλες πηγές ρύπανσης) έχει δραματικές επιπτώσεις σε πολλά υδρόβια είδη ζωής και ιδιαίτερα στα αυγά ή τα νεογνά τους, που συνήθως είναι πιο ευαίσθητα. Καταστρεπτικές είναι οι επιδράσεις της όξινης βροχής και στα επιφανειακά νερά, κυρίως λίμνες και μικρά ποτάμια, καθώς η αυξημένη συγκέντρωση οξέων καταστρέφει το πλαγκτόν, την υδάτινη χλωρίδα και τα αυγά αμφιβίων και ψαριών. Κατά καιρούς η όξινη βροχή έχει θεωρηθεί υπεύθυνη και για μαζικούς θανάτους ψαριών, όπως συνέβη σε σκανδιναβικές λίμνες στις αρχές της δεκαετίας του 1970 και σε μικρά ποτάμια της Γερμανίας στα τέλη της

δεκαετίας του 1980. Επίσης, ιδιαίτερα αυξημένη ποσότητα όξινης βροχής δέχονται λίμνες και ποταμάκια κατά την άνοιξη με την τήξη των πάγων. Το έδαφος βλάπτεται σοβαρά από την όξινη βροχή. Πολλές εδαφόμενες μορφές ζωής δεν αντέχουν το χαμηλό pH και εξοντώνονται. Επίσης τα οξέα διαλύουν και ενεργοποιούν βαρέα μέταλλα και άλλες τοξίνες με ακόμη χειρότερα αποτελέσματα. Ωστόσο, ορισμένα αλκαλικά εδάφη εξουδετερώνουν, εν μέρει τουλάχιστον, το φαινόμενο.

Τα δυσμενή αποτελέσματα μπορούν να αφορούν άμεσα την ίδια την όξινη βροχή, ή έμμεσα, όπως τα αποτελέσματα του οξέος στο έδαφος. Τα δάση υψηλού ύψους είναι ιδιαίτερα τρωτά όπως περιβάλλονται συχνά από όξινη ομίχλη που είναι πιο όξινη από τη βροχή. Τα υπόλοιπα φυτά, καθώς και οι ανθρώπινες καλλιέργειες επίσης βλάπτονται σοβαρά από την όξινη βροχή, αλλά οι ζημιές στα τελευταία μειώνονται με τη χρήση λιπασμάτων, που βοηθούν τα φυτά να επουλώσουν τις πληγές τους, ή μιγμάτων λιπασμάτων με ασβεστόλιθο, που εξουδετερώνει τα οξέα του εδάφους, Έχει αποδειχθεί όμως ότι η τακτική αυτή, εκτός από πολυέξοδη, είναι συχνά βλαβερή αν εφαρμοστεί στα φυσικά οικοσυστήματα.

Οι επιστήμονες έχουν επιβεβαιώσει και άμεσες βλάβες στην ανθρώπινη υγεία: Αυξάνεται η πιθανότητα εμφάνισης ορισμένων μορφών καρκίνου και επιβαρύνεται η αναπνευστική λειτουργία σε ανθρώπους με προδιάθεση άσθματος.

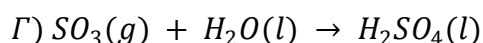
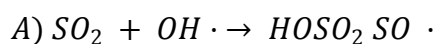
Η όξινη βροχή μπορεί επίσης να προκαλέσει τη ζημία σε ορισμένα οικοδομικά υλικά και ιδιαίτερα σε ιστορικά μνημεία. Αυτό συμβαίνει όταν αντιδρά χημικά το θειικό οξύ της όξινης βροχής με τις ενώσεις ασβεστίου στα πετρώματα (ασβεστόλιθος, ψαμμίτης, μάρμαρο και γρανίτης) για να δημιουργήσει ευδιάλυτο και εύθρυπτο γύψο:



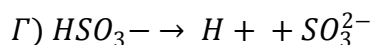
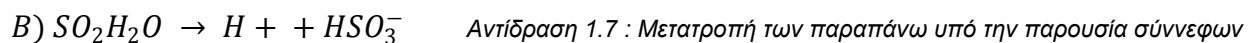
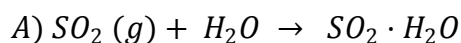
Η όξινη βροχή όμως διαβρώνει, οξειδώνει και τρυπά και το μέταλλο των οχημάτων. [4], [5], [6], [7]

Τρόπος που επηρεάζουν τα SO₂ το pH της βροχής:

Σύμφωνα με την παρακάτω ακολουθία αντιδράσεων το διοξείδιο του θείου μετατρέπεται σε θειικό οξύ στην ατμόσφαιρα και έτσι επηρεάζει το pH της βροχής.



Όταν υπάρχει μεγάλη παρουσία σύννεφων οι αντιδράσεις αυτές γίνονται πιο δραστικές καθώς το διοξείδιο του θείου διαλύεται στο νερό και στη συνέχεια υδρολύεται όπως δείχνει η παρακάτω σειρά αντιδράσεων.



Επίσης υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός αντιδράσεων ο οποίος οξειδώνει το S(IV) σε S(VI), οδηγώντας τον σχηματισμό θειικού οξέος. Οι περισσότερες αυτές οξειδωτικές αντιδράσεις γίνονται με το όζον της ατμόσφαιρας, το υπεροξείδιο υδρογόνου και το οξυγόνο. Οι τελευταίες καταλύονται με το σίδηρο και το μαγγάνιο το οποίο περιέχεται στην σύσταση των σύννεφων. [8]

1.3. ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗΣ ΕΝΩΣΗΣ

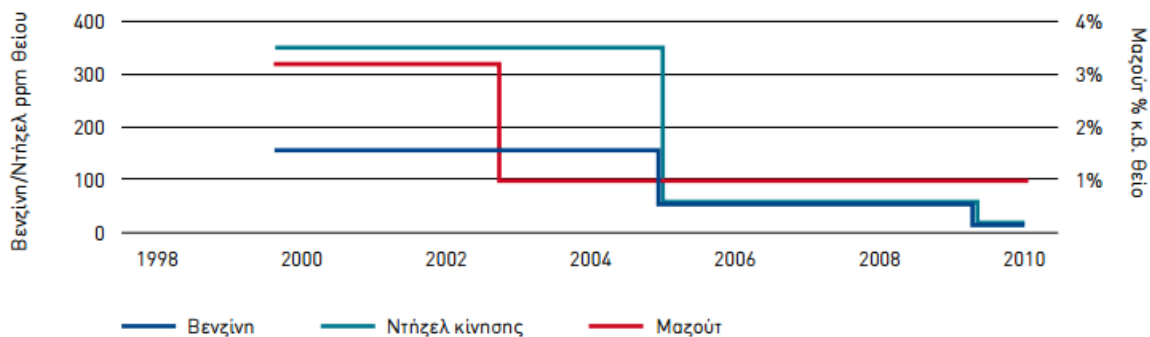


ΕΙΚΟΝΑ 1.5: Σημεία ευρωπαϊκής ένωσης

Εξαιτίας των παραπάνω επιπτώσεων η Ε.Ε. έχει θέσει διάφορες προδιαγραφές κατά καιρούς οι οποίες θέτουν τα όρια ποσοστού σε θείο που θα πρέπει να έχει το κάθε διαφορετικό κλάσμα πετρελαίου. Τα όρια αυτά έχουν προκύψει σύμφωνα με την περιεκτικότητα θείου του κάθε καυσίμου αλλά και σύμφωνα με τη χρήση που γίνεται σε αυτό. Τα όρια όμως αυτά συνεχώς

αλλάζουν καθώς αλλάζει η τεχνολογία και οι πετρελαιοβιομηχανίες εξελίσσονται με αποτέλεσμα να μπορούν να αποθειώσουν όλο και περισσότερη ποσότητα καυσίμου. [9]

Όπως είναι γνωστό η κηροζίνη η οποία χρησιμοποιείται για την κίνηση των αεροσκαφών έχει προδιαγραφές θείου έως και 0,3 % κατά βάρος κάτι το οποίο είναι πολύ παραπάνω από τις προδιαγραφές της βενζίνης και του ντίζελ κίνησης. Όσον αφορά τα υπόλοιπα κλάσματα του πετρελαίου τα οποία χρησιμοποιούνται στον τομέα της κίνησης υπάρχει η παρακάτω σχετική εικόνα η οποία δείχνει ακριβώς το πως έχουν αλλάξει οι προδιαγραφές της Ε.Ε. κατά την διάρκεια των χρόνων. [10]



ΕΙΚΟΝΑ 1.6: Επιτρεπόμενη περιεκτικότητα θείου στα καύσιμα (Ε.Ε.)

Επίσης πιο διευκρινιστικά φαίνονται οι προδιαγραφές της Ε.Ε. για το κάθε καύσιμο στον παρακάτω πίνακα ο οποίος έχει παρθεί από την αναφορά της Ε.Ε. για της περιβαλλοντικές προδιαγραφές των καυσίμου που έγινε στις Βρυξέλλες το 2007. [11]

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3: Προτεινόμενες κύριες αλλαγές των τεχνικών προδιαγραφών

ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΚΥΡΙΕΣ ΑΛΛΑΓΕΣ ΤΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΩΝ		
Παράμετρος	Παλαιά τιμή	Νέα τιμή
Μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα βενζίνης σε οξυγονούχες ενώσεις	2,7 % κατά μάζα	3,7 % κατά μάζα στη «βενζίνη υψηλής περιεκτικότητας σε βιοκαύσιμα»
Μέγιστη περιεκτικότητα σε αιθανόλη	5 % κατ' όγκο	10 % κατ' όγκο στη «βενζίνη υψηλής περιεκτικότητας σε βιοκαύσιμα»
Άλλες οξυγονούχες ενώσεις	Μεταξύ 3 % και 15 %	Για όλες τις οξυγονούχες ενώσεις πλην της μεθανόλης, αύξηση κατά ανάλογο ποσοστό στη «βενζίνη υψηλής περιεκτικότητας σε βιοκαύσιμα»
Περιεκτικότητα σε θείο του ντίζελ για τις οδικές μεταφορές	Επί του παρόντος 50ppm. Μεταβατικώς 10ppm από 1/1/2009	10 ppm από 31/12/2008.
Περιεκτικότητα σε θείο του πετρελαίου εσωτερικής καύσης για μη οδικά μηχανήματα	1000 ppm από 2008	10 ppm από 31/12/2009.
Περιεκτικότητα σε θείο του πετρελαίου εσωτερικής καύσης για την εσωτερική ναυσιπλοΐα	1000 ppm από 2008	300 ppm από 31/12/2009 10 ppm από 31/12/2011
Περιεκτικότητα του ντίζελ σε πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες	11 % κατά μάζα	8 % κατά μάζα

Πιο συγκεκριμένα για το ντίζελ κίνησης οι ευρωπαϊκές προδιαγραφές εξελίσσονται παράλληλα με την εξέλιξη της τεχνολογίας των πετρελαιοκινητήρων με στόχο την συνεχή μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων, άρα και συγκεκριμένα των θειικών ενώσεων. Αυτό αποδεικνύεται και από τον παρακάτω πίνακα. [12]

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.4: Εξέλιξη προδιαγραφών Ε.Ε. για το ντήζελ κίνησης

ΕΞΕΛΙΞΗ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΩΝ Ε.Ε. ΓΙΑ ΤΟ ΝΤΗΖΕΛ ΚΙΝΗΣΗΣ				
Ιδιότητα	Από 1/1/96	Από 1/1/00	Από 1/1/05	Από 1/1/09
Πολυαρωματικά (%κ.β.)	-	11	11	11
Θείο (ppm)	500	350	50	10
Πυκνότητα σε 15 0 C	860	845	845	845
Αρ.Κετανίου (ελαχ)	49	51	51	51
Θερμοκρασία απόσταξης 95%	370	360	360	360
Λιπαντικότητα	-	460	460	460

Εξαιτίας των παραπάνω προδιαγραφών στα διυλιστήρια πετρελαίου αναπτύχθηκαν διάφορες τεχνικές αποθείωσης με επικρατέστερη την υδρογονοαποθείωση η οποία χρησιμοποιείται και μέχρι σήμερα. Η τελευταία όμως είναι αρκετά ακριβή διαδικασία καθώς χρειάζονται ακραίες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας για την διεξαγωγή της. Γι' αυτόν το λόγο έχουν διεξαχθεί έρευνες για την εύρεση φθηνότερης διαδικασίας αποθείωσης η οποία θα φέρει τα ίδια ίσως και καλύτερα αποτελέσματα από αυτήν της υδρογονοαποθείωσης. Μία από τις έρευνες αυτές αποτελεί και η συγκεκριμένη διπλωματική η οποία ασχολείται με την αποθείωση χρησιμοποιώντας την οξειδωση του καυσίμου και την εκχύλιση του οξειδωμένου πολωμένου προϊόντος. Οι παραπάνω τρόποι αναλύονται στο παρακάτω κεφάλαιο.

2° ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΤΡΟΠΟΙ ΑΠΟΘΕΙΩΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται ο σημερινός τρόπος αποθείωσης που χρησιμοποιείται από τα περισσότερα διυλιστήρια ενώ αναγράφονται και ορισμένες έρευνες οι οποίες έχουν γίνει για μεγαλύτερη απόδοση και περισσότερη αποτελεσματικότητα καθώς και οι έρευνες οι οποίες διεξάχθηκαν στη συγκεκριμένη διπλωματική.

2.1. ΥΔΡΟΓΟΝΟΑΠΟΘΕΩΣΗ

Η διαδικασία αποθείωσης καυσίμου η οποία χρησιμοποιείται τώρα από τα διυλιστήρια πετρελαίου είναι η υδρογονοαποθείωση η οποία περιγράφεται παρακάτω.



ΕΙΚΟΝΑ 2.1: Μονάδα υδρογονοαποθείωσης ενός διυλιστηρίου

Οι διεργασίες υδρογονοκατεργασίας εφαρμόζονται για να επιτύχουν τους ακόλουθους στόχους.

1. Αφαίρεση θείου, αζώτου, οξυγόνου και ενώσεων αρσενικού από την τροφοδοσία μονάδων αναμόρφωσης για να αποτρέψει τη δηλητηρίαση των καταλυτών λευκόχρυσου στους αναμορφωτές. Υδρογόνωση των ακόρεστων υδρογονανθράκων των κλασμάτων πυρολυμένης νάφθας για να ελαχιστοποιηθεί ο σχηματισμός κοκ στους καταλύτες αναμόρφωσης.
2. Αύξησης της θερμικής σταθερότητας των αεροπορικών καυσίμων. Επιπλέον, μία βελτίωση του σημείου καπνού μπορεί να υποβοηθηθεί από (μερική) υδρογόνωση των αρωματικών ουσιών.
3. Αφαίρεση ενώσεων θείου από τα μέσα αποστάγματα για να επιτευχθούν οι απαιτούμενες ιδιότητες για ντήζελ κίνησης και για πετρέλαιο θέρμανσης. Οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες στα πυρολυμένα gasoil υδρογονώνονται για να βελτιωθεί η σταθερότητά τους και να μειωθεί η τάση σχηματισμού εξανθρακώματος των προϊόντων,
4. Αφαίρεση θείου, αζώτου και ενώσεων μετάλλων από τροφοδοσίες καταλυτικής πυρόλυσης για να περιορίσει την απενεργοποίηση των καταλυτών από άζωτο και τα μέταλλα, και για την παραγωγή πυρολυμένων προϊόντων χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο.
5. Μείωση θείου σε μαζούτ.
6. Υδρογόνωση διολεφινών σε πυρολυμένες βενζίνες (που προέρχονται από μονάδες παραγωγής αιθυλενίου) για την αποφυγή σχηματισμού κομμωδών ενώσεων που μειώνουν τη σταθερότητα αυτών των βενζινών.
7. Βελτίωση οσμής, χρώματος, και σταθερότητας σε οξειδωση των λιπαντικών ελαίων (ήπια υδρογονοκατεργασία). Κορεσμός αρωματικών και αφαίρεση θείου, αζώτου και ενώσεων οξυγόνου με έντονη υδρογόνωση (υδρογονοκατεργασία υψηλής πίεσης) των λιπαντικών ελαίων. [13]

Ο αντίδραστήρας είναι σταθερής κλίνης. Το υγρό τροφοδοσίας αντλείται μέχρι την απαιτούμενη ανυψωμένη πίεση και ενώνεται με ένα ρεύμα πλούσιο σε υδρογόνο αέριο ανακύκλωσης. Το προκύπτον μίγμα υγρού-αερίου προθερμαίνεται ρέοντας σε έναν εναλλάκτη θερμότητας. Το προθερμασμένο μίγμα έπειτα ρέει διαμέσου ενός θερμαντήρα καύσης όπου το μίγμα είναι εντελώς ατμοποιημένο και θερμαίνεται στην απαιτούμενη υψηλή θερμοκρασία πριν φτάσει στην είσοδο του αντιδραστήρα όπου ρέει σε μία σταθερή κλίνη καταλύτη, στην οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση της αποθείωσης. Τα προϊόντα της αντίδρασης ψύχονται μερικώς και υποβάλλονται σε μία μείωση της πίεσης μέχρι περίπου τις 5 atm.

Το περισσότερο από το πλούσιο σε υδρογόνο αέριο είναι μέσο ανακύκλωσης από το υδρόθειο το οποίο σχηματίζεται από την παραπάνω διαδικασία.

Η παραπάνω περιγραφή υποθέτει ότι η μονάδα τροφοδοσίας της HDS δεν περιέχει ολεφίνες. Εάν η τροφοδοσία περιέχει ολεφίνες τότε τα αέρια παραπροϊόντα από τον απογυμνωτή HDS μπορεί να περιέχουν προπένιο, βουτένιο ή και άλλα βαρύτερα συστατικά. [15]

Αντιδράσεις:

Συνολικά οι αντιδράσεις οι οποίες γίνονται στην όλη αυτή διαδικασία φαίνονται στην παρακάτω εικόνα.

1. Αποθειώση
 - a. Μερκαπτάνες: $\text{RSH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{RH} + \text{H}_2\text{S}$
 - b. Σουλφίδια: $\text{R}_1\text{SR}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{R}_1\text{H} + \text{R}_2\text{H} + \text{H}_2\text{S}$
 - c. Δισουλφίδια: $\text{R}_1\text{SSR}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{R}_1\text{H} + \text{R}_2\text{H} + 2\text{H}_2\text{S}$
 - d. Θειοφαίνια:
$$\begin{array}{c} \text{HC} - \text{CH} \\ // \quad \backslash \\ \text{HC} \quad \text{S} \quad \text{CH} \end{array} + 4\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{S}$$
2. Απαζώτωση
 - a. Πυρόλη: $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH} + 4\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{NH}_3$
 - b. Πυριδίνη: $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 5\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_{12} + \text{NH}_3$
3. Αφαίρεση Οξυγόνου
 - a. Φαινόλη: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$
 - b. Υπεροξειδία: $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OOH} + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_7\text{H}_{16} + 2\text{H}_2\text{O}$
4. Αφαίρεση Αλογόνων
Χλωρίδια: $\text{RCl} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{RH} + \text{HCl}$
5. Υδρογόνωση:
Πεντένιο: $\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_{12}$
6. Υδρογονοπυρόλυση: $\text{C}_{10}\text{H}_{22} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_6\text{H}_{14}$
 $\text{C}_{10}\text{H}_{22} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_6\text{H}_{14}$

ΕΙΚΟΝΑ 2.3: Αντιδράσεις που γίνονται σε μια μονάδα υδρογονοαποθείωσης

Η ευκολία αποθείωσης εξαρτάται από τον τύπο κάθε ένωσης. Οι χαμηλού σημείου βρασμού ενώσεις αποθειώνονται ευκολότερα από τις αντίστοιχες υψηλού σημείου βρασμού. Η δυσκολία αφαίρεσης θείου αυξάνει κατά σειρά σε παραφίνες, ναφθένια και αρωματικά.

Όλες οι αντιδράσεις είναι εξώθερμες και ανάλογα με τις συνθήκες, η θερμοκρασία αυξάνει στην κλίση κατά 3 ως 11 °C. [13]

Ανακύκλωση:

Το υδρόθειο που παράγεται από τον HDS μετατρέπεται σε στοιχειακό θείο με μία διαδικασία γνωστή ως διαδικασία Claus. Μεγάλο μέρος του ανακτημένου με αυτόν τον τρόπο θείου χρησιμοποιείται για την παραγωγή θειικού οξέος ενώ το αέριο υδρογόνο επαναχρησιμοποιείται ως καταλύτης των παραπάνω διεργασιών. [14]

2.2. ΕΡΕΥΝΕΣ ΟΙ ΟΠΟΙΕΣ ΕΧΟΥΝ ΗΔΗ ΔΙΕΞΑΧΘΕΙ ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟΥΣ ΤΡΟΠΟΥΣ ΑΠΟΘΕΙΩΣΗΣ

Στην παράγραφο αυτή περιγράφονται διάφοροι τρόποι αποθείωσης οι οποίοι έχουν ερευνηθεί κατά καιρούς αλλά δεν έχουν επιφέρει τα επιθυμητά αποτελέσματα. Επίσης στο τέλος περιγράφεται ο τρόπος της οξειδωτικής αποθείωσης στην γενική του μορφή. Η τελευταία αυτή ανάπτυξη βοηθάει στην καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού της συγκεκριμένης έρευνας η οποία περιγράφεται στην παράγραφο (2.3).

2.2.1. Διάφοροι τρόποι αποθείωσης που χρησιμοποιήθηκαν στο παρελθόν

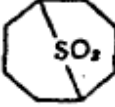
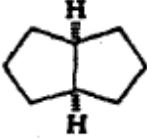
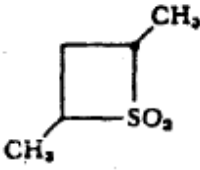
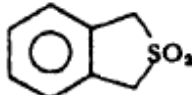
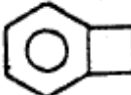
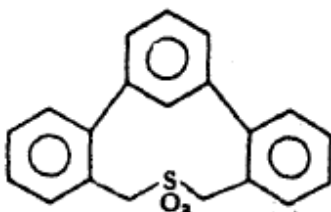
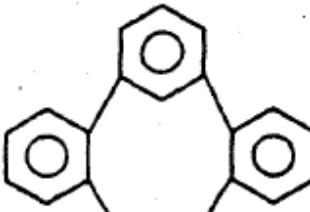
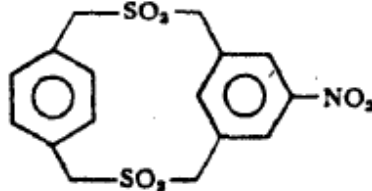
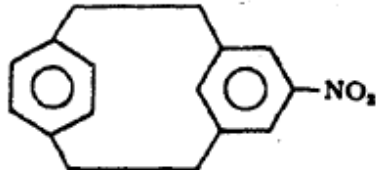
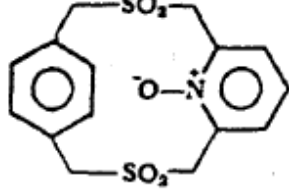
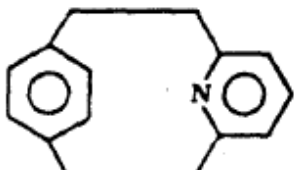
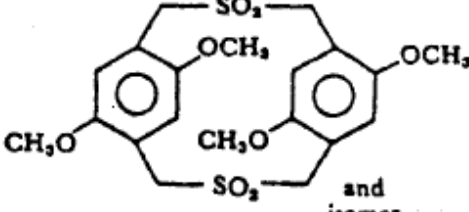
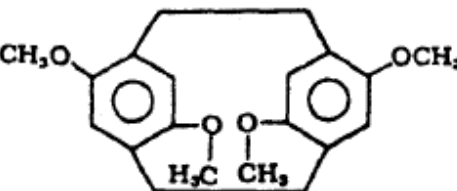
Ανάμεσα στις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν στο παρελθόν για την απομάκρυνση του θείου από τα βαρέα κλάσματα πετρελαίου συγκαταλέγεται και η κατεργασία με μέταλλα όπως ο σίδηρος ή το νάτριο. Επίσης εδώ συμπεριλαμβάνονται και η κατεργασία αυτών σε υψηλές θερμοκρασίες με οξείδια μετάλλων καθώς είχε δοκιμαστεί και η κατεργασία των υπολειμμάτων με αέρα ή υπεροξείδια πριν από θερμική επεξεργασία. Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις όμως η αποθείωση ήταν σχετικά χαμηλή καθώς οι κατεργασίες αυτές είχαν πολύ μικρή εκλεκτικότητα κατά την χημική επεξεργασία.

Τα μειονεκτήματα λοιπόν των παραπάνω διεργασιών, οδήγησαν στην εύρεση νέων τρόπων αποθείωσης, όπως η θερμική πυρόλυση, αρχικά, και έπειτα η οξειδωτική αποθείωση.

2.2.2. Θερμική πυρόλυση

Στην θερμική πυρόλυση αρχικά γίνεται οξειδωση του κλάσματος (η οποία περιγράφεται παρακάτω) για να επιτύχει η μετατροπή των θειούχων ενώσεων σε σουλφόνες. Συγκεκριμένα στην οργανική χημεία χρησιμοποιείται η θερμική πυρόλυση για την απομάκρυνση του SO₂ από τις οργανικές σουλφόνες και συγκεκριμένα από τις θειοφαινικές σουλφόνες. Η πυρόλυση και η κατεργασία των θειοφαινικών σουλφονών με βάσεις, προς απομάκρυνση του θείου με τη μορφή οξειδίων ή αλάτων αυτών των οξειδίων, έχει δοκιμασθεί με επιτυχία.

Στον πίνακα της παρακάτω εικόνας στην επόμενη σελίδα παρουσιάζονται συνοπτικά μερικά στοιχεία για την πυρόλυση διαφόρων σουλφονών.

Sulfone	Temperature (°C)	Product(s) (Yield)
	710°	 (50%); cyclooctene (10%)
	350°	<i>cis</i> -1,2-Dimethylcyclopropane (23%); <i>trans</i> -1,2-dimethylcyclopropane (20%); 2-pentenes (17%)
	500°	 (60%)
	300°	 (100%)
	500-600°	
	650°	 (66%)
	440°	 (45%)

ΕΙΚΟΝΑ 2.4: Στοιχεία πυρολυμένων σουλφονών

Το μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι, όπως και στην υδρογονοαποθείωση, ότι έχει υψηλό κόστος για βιομηχανική χρήση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αναζήτηση

περαιτέρω για διαφορετικούς τρόπους αποθείωσης όπως η οξειδωτική αποθείωση η οποία περιγράφεται παρακάτω.

2.2.3. Οξειδωτική αποθείωση

Γενικά η οξειδωτική αποθείωση περιλαμβάνει τα δύο παρακάτω στάδια:

1. Οξείδωση των θειούχων ενώσεων
2. Αποθείωση

Κατά την οξείδωση οι οργανικές θειούχες ενώσεις του πετρελαίου μετατρέπονται σε σουλφόνες σύμφωνα με την αντίδραση η οποία φαίνεται στο πειραματικό μέρος της διπλωματικής αυτής.

Πιο συγκεκριμένα, με την ολοκλήρωση της οξείδωσης των σουλφιδίων προς σουλφόνες, η ενέργεια του δεσμού C – S ελαττώνεται κατά 5,2 kcal/mole περίπου για αλειφατικά σουλφίδια και κατά 11,8 kcal/mole για τα αρωματικά σουλφίδια και τα θειοφαίνια.

Μέθοδοι οξείδωσης:

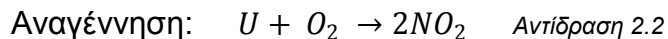
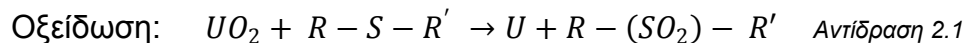
Το οικονομικότερο οξειδωτικό μέσο σε βιομηχανική κλίμακα είναι το οξυγόνο. Για την οξείδωση των θειούχων ενώσεων με οξυγόνο ακολουθούνται, συνήθως, δύο πορείες :

1. Άμεση οξείδωση με οξυγόνο αέρα.
2. Έμμεση οξείδωση με χρήση κάποιου φορέα οξυγόνου UO_2 .

Στην δεύτερη περίπτωση υπάρχουν δύο είδη φορέων:

- a. Αναγεννήσιμοι φορείς
- b. Μη αναγεννήσιμοι φορείς

Ο γενικός τύπος για τους αναγεννήσιμους φορείς είναι:



Αντίθετα στην περίπτωση της χρήσης μη αναγεννήσιμων φορέων δεν γίνεται ανάκτηση φορέα, κάτι που συμβαίνει όταν χρησιμοποιούνται υδροϋπεροξειδία και υπεροξεία για την οξείδωση των θειούχων ενώσεων.

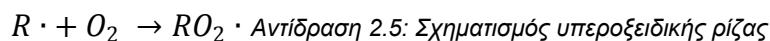
Η μη καταλυτική οξείδωση ενός υδρογονάνθρακα με περίσσεια οξυγόνου σε υγρή φάση, προχωρεί με μηχανισμό ελευθέρων ριζών. Ο τελευταίος ξεκινάει σύμφωνα με τους παρακάτω διαφορετικούς τρόπους.

1. $2RH + O_2 \rightarrow 2R \cdot + H_2O_2$
2. Ή με διεγέρτη I_2 $I_2 \rightarrow 2I \cdot$ *Αντίδραση 2.3: Τρόποι έναρξης της οξείδωσης*
3. Ή με διάσπαση ενδιάμεσων προϊόντων $RO_2H \rightarrow RO \cdot + HO \cdot$

Οι οργανικές ρίζες αντιδρούν με τους υδρογονάνθρακες οπότε δημιουργείται η παρακάτω εμφανιζόμενη ελεύθερη ρίζα.



Η παραγόμενη ρίζα αυτή δημιουργεί ταχύτατα μία υπεροξειδική ρίζα με απορρόφηση οξυγόνου.



Οι υπεροξειδικές ρίζες είτε παράγουν υδροϋπεροξειδίο είτε τερματίζουν με τις παρακάτω δύο αντιδράσεις.

- a. $RO_2 \cdot + RH \rightarrow RO_2H + R \cdot$ *Αντίδραση 2.6: Τερματισμός οξείδωσης*
- b. $2RO_2 \cdot \rightarrow RO_2R + O_2$

Οι υδρογονάνθρακες που περιέχουν υδρογόνο με δεσμούς χαμηλής ενέργειας οξειδώνονται πιο εύκολα γι' αυτό τα υδροϋπεροξειδία που παράγονται είναι πιο σταθερά με αποτέλεσμα να είναι εκλεκτικότερα σαν οξειδωτικά μέσα. Πιο συγκεκριμένα τα υπεροξεία μπορούν να οξειδώσουν εκλεκτικά τις θειούχες ενώσεις. [16]

Η συγκεκριμένη έρευνα είναι βασισμένη στους παραπάνω τρόπους οξείδωσης με χρήση ενός συγκεκριμένου οξειδωτικού συστήματος. Το σύστημα αυτό καθώς και ο μηχανισμός του περιγράφονται αναλυτικά στην επόμενη παράγραφο.

2.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΤΑ ΟΠΟΙΑ ΔΙΕΞΑΧΘΗΚΑΝ ΣΤΗΝ ΕΡΕΥΝΑ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ:

Για την διεξαγωγή της συγκεκριμένης έρευνας διεξάχθηκαν δύο διαφορετικά πειράματα. Το πρώτο πείραμα ήταν οξειδωτική αποθείωση κλασμάτων του πετρελαίου χωρίς την χρήση καταλύτη ενώ το δεύτερο γίνεται με την χρήση καταλύτη. Και τα δύο όμως πειράματα έχουν την ίδια ακριβώς βάση αλλά και το ίδιο θεωρητικό υπόβαθρο το οποίο περιγράφεται παρακάτω.

Με την οξείδωση των θειούχων ενώσεων (R-S-R') προς σουλφίδια (R-[SO]-R') και σουλφόνες (R-[SO₂]-R) προκύπτουν τα παρακάτω αποτελέσματα.

1. Αύξηση της πολικότητας των θειούχων ενώσεων και έντονη διαφοροποίησή τους, κατ' αυτό τον τρόπο, από τους υδρογονάνθρακες.
2. Μείωση της ενέργειας του δεσμού C-S και , συνεπώς, αύξηση της εκλεκτικότητας για τη διάσπασή του.

Η οξειδωτική αποθείωση του πετρελαίου περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια.

1. Οξείδωση των θειούχων ενώσεων
2. Αποθείωση με εκχύλιση των οξειδωμένων θειούχων ενώσεων

Οξείδωση:

Κατά την οξείδωση του πετρελαίου, οι οργανικές θειούχες ενώσεις μετατρέπονται σε σουλφόνες με τη χρήση κατάλληλου οξειδωτικού συστήματος όπως φαίνεται σχηματικά στην αντίδραση η οποία αναγράφεται στην αντίστοιχη παράγραφο του πειραματικού μέρους. Η εφαρμογή της οξείδωσης, εξαρτάται από την κινητική και την εκλεκτικότητά της. Πρέπει να είναι γρήγορη και το οξειδωτικό σύστημα να είναι εκλεκτικό στο θείο. Τα οξειδωτικά συστήματα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι:

HNO_3 , KMnO_4 , H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$, CrO_3 , O_3 , $\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ και υδροϋπεροξειδία.

Το οξειδωτικό σύστημα που χρησιμοποιήθηκε σε αυτήν την διπλωματική είναι το H_2O_2 (30% κ.β.) σε συνδυασμό με CH_3COOH για το πείραμα χωρίς τον καταλύτη ενώ για το πείραμα με καταλύτη χρησιμοποιείται το σύστημα H_2O_2 .

Αποθείωση:

Η αποθείωση και στις δύο περιπτώσεις γίνεται με την διαδικασία της εκχύλισης. Χρησιμοποιώντας ισχυρούς διαλύτες, οι οποίοι περιγράφονται παρακάτω, διαχωρίζεται το θείο από τις θειούχες ενώσεις του πετρελαίου στην μάζα του καυσίμου. Αυτό επιτυγχάνεται γιατί με την παραπάνω διαδικασία της οξείδωσης οι ενώσεις αυτές έχουν πολωθεί αρκετά ενώ ο δεσμός C-S έχει χάσει την αρχική ενέργειά του με αποτέλεσμα την πιο εύκολη διάσπασή του. [16]

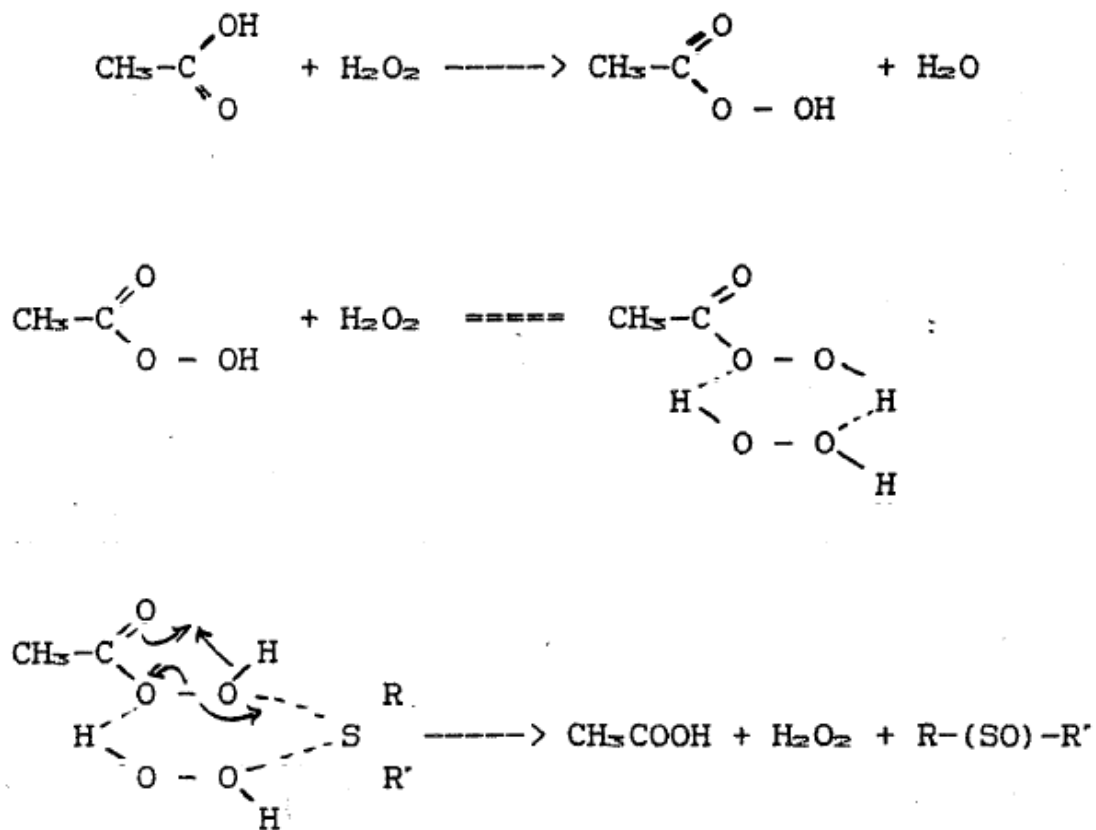
Συγκεκριμένα για τον καταλύτη:

Στην συγκεκριμένη έρευνα για την βελτιστοποίηση της παραπάνω διαδικασίας γίνεται χρήση δύο διαφορετικών καταλυτών. Ο πρώτος παρασκευάζεται από βολφράμιο σε συνδυασμό με μία τριμεθυλαμίνη και ονομάζεται A-TPA ενώ ο δεύτερος είναι σκέτο το βολφράμιο. Οι ουσίες αυτές περιγράφονται στο παρακάτω κεφάλαιο. [17]

Η πειραματική διαδικασία του κάθε πειράματος καθώς και οι αναλογίες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν τα παραπάνω οξειδωτικά περιγράφονται στο κεφάλαιο του πειραματικού μέρους στα αντίστοιχα υποκεφάλαια.

Μηχανισμός δράσης οξειδωτικού συστήματος H_2O_2/CH_3COOH :

Ο μηχανισμός του αναγραφόμενου στον τίτλο οξειδωτικού συστήματος γίνεται σύμφωνα με τις αντιδράσεις που φαίνονται στην παρακάτω εικόνα.



ΕΙΚΟΝΑ 2.5: Αντιδράσεις μηχανισμού οξείδωσης με οξειδωτικό σύστημα το $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$

Για τις οξειδώσεις στην έρευνα αυτή χρησιμοποιείται περίσσεια οξικού οξέος οπότε η αντίδραση είναι α' τάξεως και επομένως η κινητική της εκφράζεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο. [16]

$$\frac{d[\text{R} - \text{S} - \text{R}']}{dt} = k * [\text{R} - \text{S} - \text{R}'] * [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (2.1)$$

3^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΟΥΣΙΕΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται περιληπτικά τα είδη καυσίμου, τα οξειδωτικά, οι καταλύτες καθώς και οι διαλύτες οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων με τρόπο που αναγράφεται στο πειραματικό μέρος της διπλωματικής αυτής.

3.1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΩΣ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΣΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα καύσιμα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως δείγματα στα πειράματα της συγκεκριμένης έρευνας είναι τα εξής:

1. LCO
2. LCCO
3. MHC Gasoil 4000
4. TPO

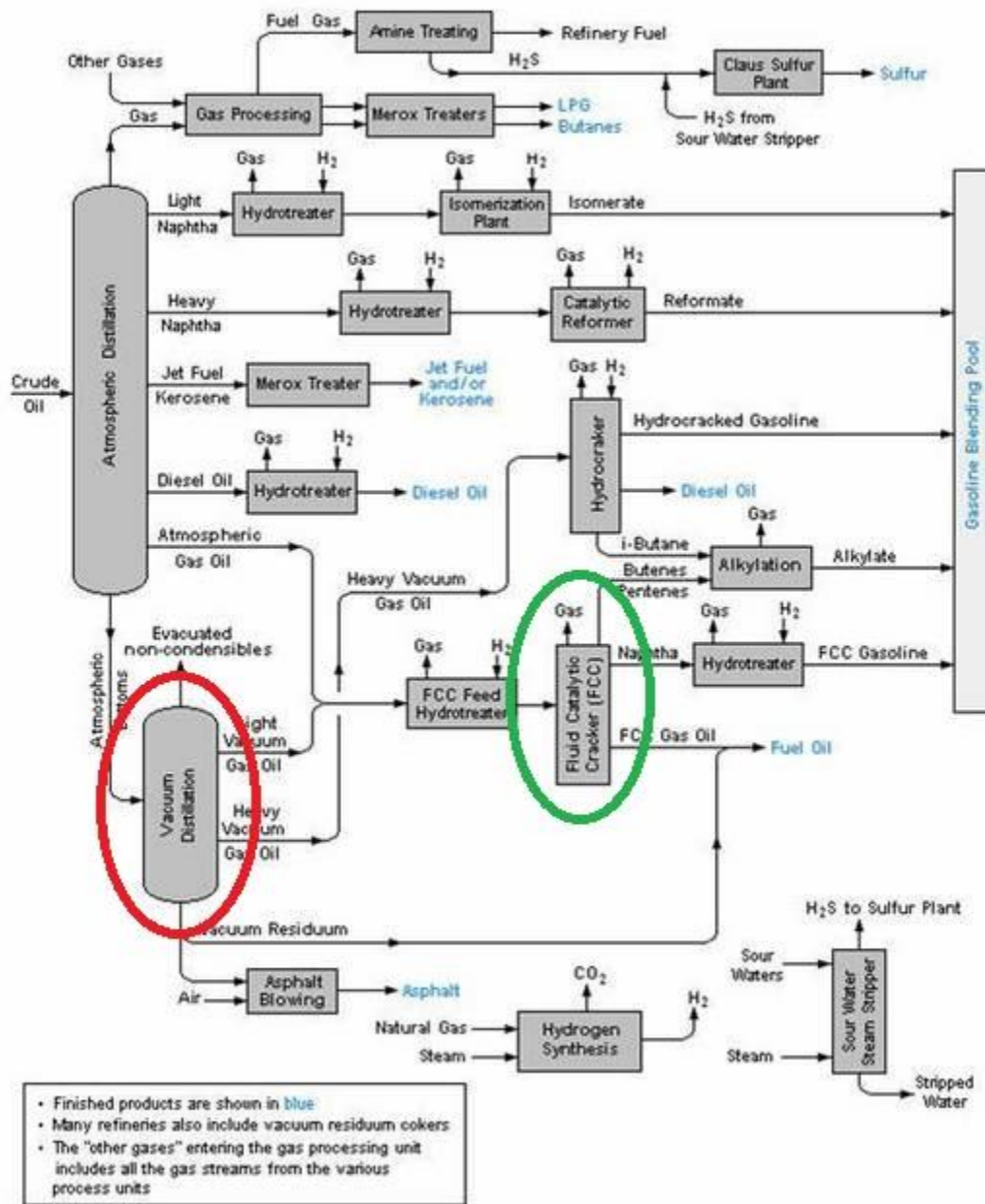
Τα τέσσερα αυτά διαφορετικά είδη καυσίμου περιγράφονται παρακάτω.

3.1.1. LCO (Light Cycle Oil) – LCCO (Light Catalytic Cycle Oil)

Τα δύο είδη καυσίμου της επικεφαλίδας αυτής της παραγράφου προέρχονται από την επεξεργασία των παραπροϊόντων της παραγωγής ενός τρίτου καυσίμου γνωστό με την λατινική ονομασία Gasoline ή Petrol, η γνωστή στα ελληνικά ως βενζίνη. Στην εικόνα της επόμενης σελίδας φαίνεται σε περιληπτική εικόνα όλος ο διαχωρισμός του αργού πετρελαίου στα διάφορα κλάσματα. Τα δύο αυτά είδη καυσίμου προέρχονται από την επεξεργασία του VGO στον FCC (αυτός που είναι κυκλωμένος με πράσινο

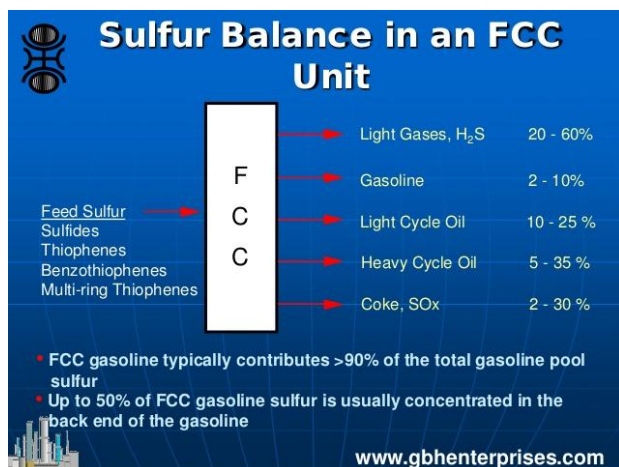
στην εικόνα (3.1)) που έχει ως στόχο την παραγωγή βενζίνης. Ο λόγος που γίνεται αυτή η διαδικασία περιγράφεται εκτενέστερα παρακάτω.

Για την βελτίωση της ανάκτησης της βενζίνης από το αργό πετρέλαιο, τα διυλιστήρια αρχικά χρησιμοποίησαν την θερμότητα για να σπάσουν τα μεγαλύτερα μόρια του αργού πετρελαίου σε μικρότερα μόρια από τα οποία αποτελείται η βενζίνη κάνοντας χρήση μιας διαδικασίας που ονομάζεται θερμική πυρόλυση. Στην διαδικασία αυτή υπάρχουν υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας οι οποίες βοηθούν στην διάσπαση των μεγάλων μακρομορίων υδρογονανθράκων σε μικρότερα. Δεδομένου όμως ότι η διαδικασία αυτή σχηματίζει και πάρα πολλά ανεπιθύμητα παραπροϊόντα από το 1928 για την διάσπαση αυτή γίνονται δύο άλλες διαδικασίες οι οποίες την αντικαθιστούν. Αρχικά γίνεται απόσταξη υπό κενό στα βαριά κλάσματα του αργού πετρελαίου και στην συνέχεια το απεσταγμένο προϊόν περνάει από μία καταλυτική πυρόλυση στον FCC η οποία δεν γίνεται σε υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και επομένως δεν υφίσταται η παραγωγή τόσο ανεπιθύμητων παραπροϊόντων. [18]



ΕΙΚΟΝΑ 3.1: Περιληπτικό σχεδιάγραμμα ενός διυλιστηρίου (Με κόκκινο κύκλο σημειώνεται η διαδικασία της απόσταξης υπό κενό και με πράσινο κύκλο το σημείο στο οποίο το προϊόν της απόσταξης εισέρχεται στον FCC για την διαδικασία της καταλυτικής πυρόλυσης.)

[19]



ΕΙΚΟΝΑ 3.2: Προϊόντα που παράγονται από τον FCC

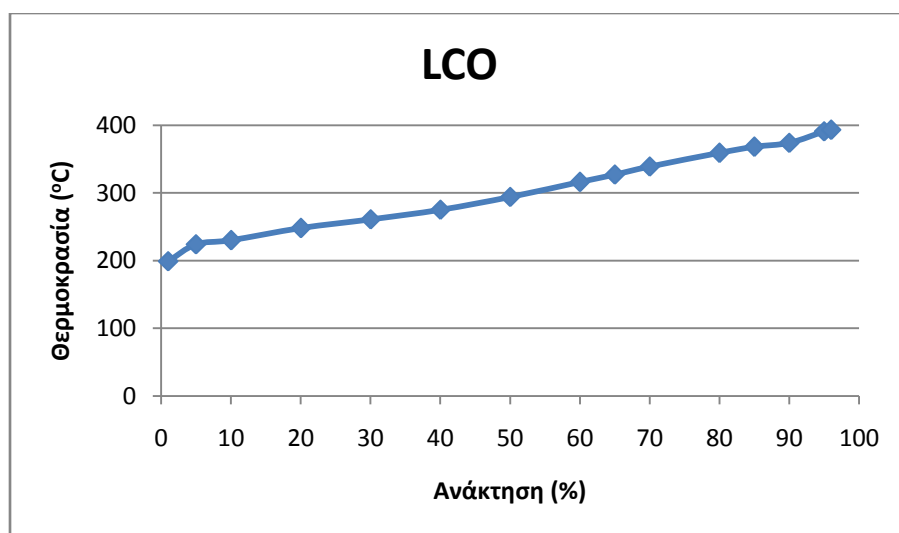
Κατά την διαδικασία της καταλυτικής πυρόλυσης στον FCC υπάρχει όμως και η παραγωγή κάποιων παραπροϊόντων. Ένα από αυτά αποτελεί και το Light Cycle Oil (LCO) (ονομασία που προέρχεται από την εταιρία Motoroil για το παραπροϊόν υψηλής περιεκτικότητας θείου) ή το Light Catalytic Cycle Oil (LCCO) (ονομασία που προέρχεται από την εταιρία ΕΛ.ΠΕ. για το παραπροϊόν χαμηλής περιεκτικότητας

θείου). Η περιεκτικότητα των δύο τελευταίων σε θείο φαίνεται παρακάτω. [20], [21], [22], [23]

Παρακάτω παρατάσσονται δύο πίνακες με τις βασικές ιδιότητες των δύο παραπάνω καυσίμων καθώς και δύο διαγράμματα τα οποία φανερώνουν την καμπύλη απόσταξης τους αντίστοιχα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1: Βασικές ιδιότητες του LCO

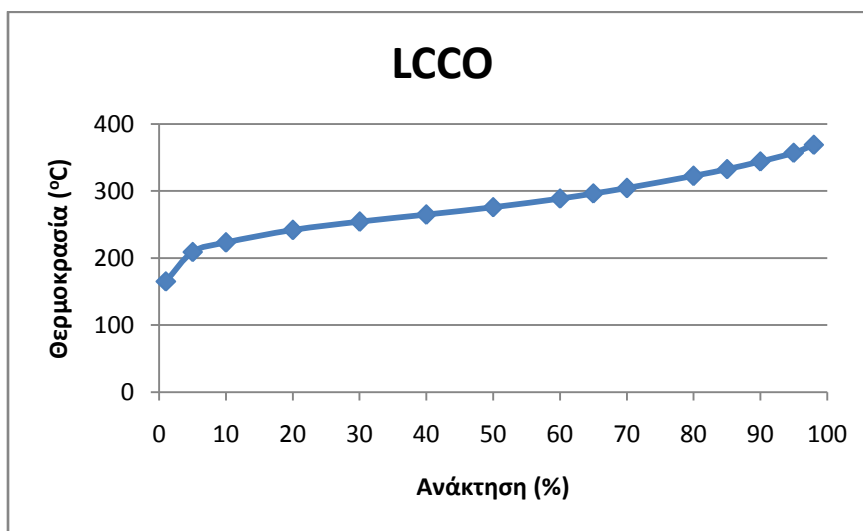
ΒΑΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ LCO			
Ιδιότητα	μονάδα μέτρησης	τιμή	μέθοδος μέτρησης
Πυκνότητα (ρ)	g/cm^3	0.9359	EN ISO 12185 [24]
Δυναμικό Ιξώδες (η)	mPa/s	2.4876	ASTM D 7042 [25]
Κινηματικό Ιξώδες (μ)	mm^2/s	2.7055	$[\eta/\rho(40^\circ\text{C})]$ [25]
Περιεκτικότητα σε θείο (ppmS)	ppm	38000	EN ISO 20846 [26]
Απόσταξη / Ανάκτηση%	$^\circ\text{C}$		ASTM D 86 [27]
	1	IBP	199.0
	5		224.0
	10		230.0
	20		248.0
	30		261.0
	40		275.0
	50		294.0
	60		316.0
	65		327.0
	70		339.0
	80		359.0
	85		368.0
	90		374.0
	95		391.0
	96	FBP	393.0



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.1: Καμπύλη απόσταξης του LCO

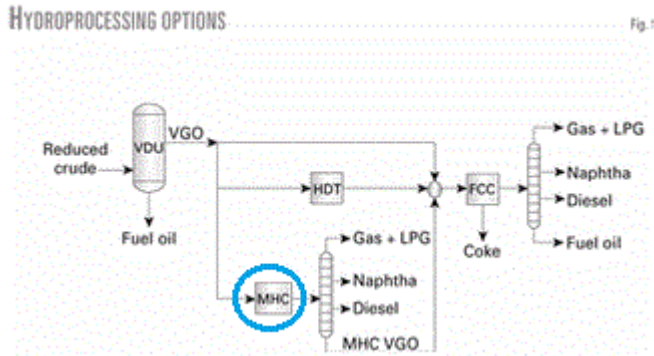
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2: Βασικές ιδιότητες του LCCO

ΒΑΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ LCCO			
Ιδιότητα	μονάδα μέτρησης	τιμή	μέθοδος μέτρησης
Πυκνότητα (ρ)	g/cm ³	0.8002	EN ISO 12185 [24]
Δυναμικό Ιξώδες (η)	mPa/s	2.9288	ASTM D 7042 [25]
Κινηματικό Ιξώδες (μ)	mm ² /s	3.1423	[$\eta/\rho(40^\circ\text{C})$] [25]
Περιεκτικότητα σε θείο (ppmS)	ppm	2970	EN ISO 20846 [26]
Απόσταξη / Ανάκτηση%	°C		ASTM D 86 [27]
	1	IPB	165.1
	5		209.2
	10		223.1
	20		241.7
	30		254.2
	40		264.6
	50		275.8
	60		288.6
	65		296.5
	70		304.3
	80		322.4
	85		332.6
	90		344.0
	95		357.0
	98	FPB	369.0



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.2: Καμπύλη απόσταξης του LCCO

3.1.2.MHC Gasoil 4000



ΕΙΚΟΝΑ 3.3: Κομμάτι από την όλη διαδικασία διύλησης του πετρελαίου όπου εμφανίζεται η διεργασία mild hydrocracking (MHC) με μπλε κύκλο.

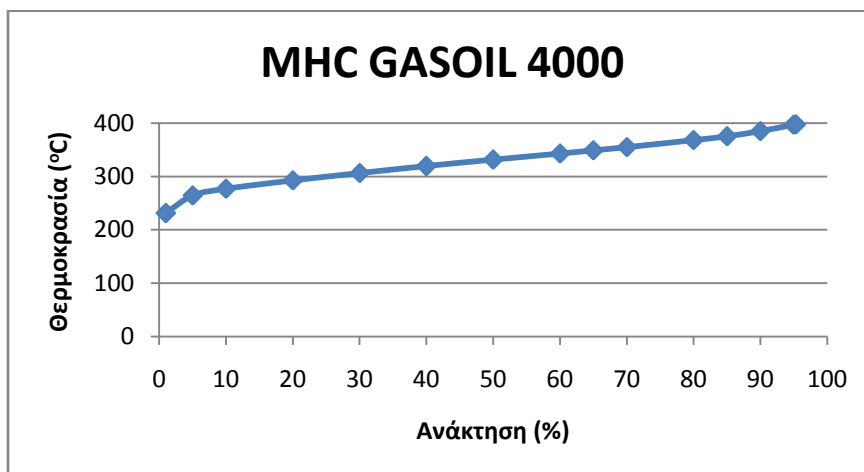
μπλε κύκλο).

Το gasoil το οποίο προκύπτει από αυτήν την πυρόλυση είναι το επονομαζόμενο MHC Gasoil. [28]

Παρακάτω παρατάσσεται ένας πίνακας με τις βασικές ιδιότητες του παραπάνω καυσίμου καθώς και ένα διάγραμμα το οποίο φανερώνει την καμπύλη απόσταξής του.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.3: Βασικές ιδιότητες του MHC Gasoil 4000

ΒΑΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ MHC GASOIL 4000			
Ιδιότητα	μονάδα μέτρησης	τιμή	μέθοδος μέτρησης
Πυκνότητα (ρ)	g/cm ³	0.8738	EN ISO 12185 [24]
Δυναμικό Ιξώδες (η)	mPa/s	6.1472	ASTM D 7042 [25]
Κινηματικό Ιξώδες (μ)	mm ² /s	7.1702	[$\eta/\rho(40^\circ\text{C})$] [25]
Περιεκτικότητα σε θείο (ppmS)	ppm	556	EN ISO 20846 [26]
Απόσταξη / Ανάκτηση%	°C		ASTM D 86 [27]
	1	IBP	231.1
	5		264.3
	10		276.9
	20		292.4
	30		306.2
	40		319.2
	50		331.3
	60		342.9
	65		348.9
	70		354.8
	80		367.9
	85		375.3
	90		384.8
	95		396.8
	95.3	FBP	397.6

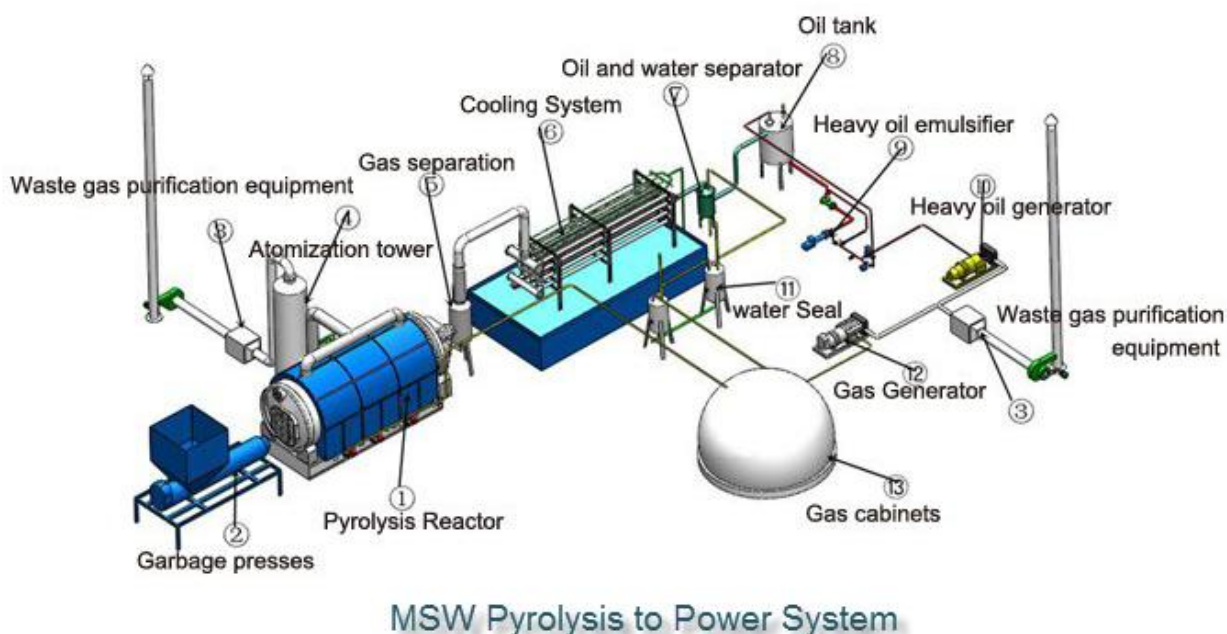


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.3: Καμπύλη απόσταξης του MHC Gasoil 4000

3.1.3. TPO (tyre pyrolysis oil)

Από την επεξεργασία του πετρελαίου παράγονται και διάφορα πολυμερή τα οποία αργότερα χρησιμοποιούνται για την σύνθεση ελαστικών. Τα ελαστικά αυτά ανακυκλώνονται με τεμαχισμό και ανάμιξή τους με τον πολτό που χρησιμοποιείται για την δημιουργία της ασφάλτου. Τώρα τελευταία όμως έχει αρχίσει και η πυρόλυση των ελαστικών αυτών με σκοπό την δημιουργία νέων ανακυκλωμένων καυσίμων. Ένα από τα καύσιμα αυτά το οποίο έχει κάποιες χρήσεις κυρίως στην περιοχή της Κίνας ως συστατικό του πετρελαίου θέρμανσης αποτελεί και το επονομαζόμενο TPO το οποίο χρησιμοποιείται ως δείγμα σε κάποια από τα πειράματα τα οποία έγιναν για την διεξαγωγή της έρευνας αυτής. Η περιεκτικότητα σε θείο αυτού του καυσίμου φαίνεται στον αντίστοιχο πίνακα στο κεφάλαιο των αποτελεσμάτων.

Αναλυτικότερα η πυρόλυση των ελαστικών περιγράφεται παρακάτω:



ΕΙΚΟΝΑ 3.4: Τρισδιάστατο σχεδιάγραμμα μονάδας πυρόλυσης ελαστικού

Η μέθοδος πυρόλυσης εφαρμόζεται στην ανακύκλωση ελαστικών. Είναι μια τεχνική που θερμαίνει τα λάστιχα (ολόκληρα ή σε κομμάτια) σε έναν αντιδραστήρα σε κενό οξυγόνου. Στον αντιδραστήρα το λάστιχο μαλακώνει και στη συνέχεια τα πολυμερή του ελαστικού αποδομούνται σε μικρότερα μόρια.

Αυτά τα μικρότερα μόρια τελικά μετατρέπονται σε αέριο και βγαίνουν από τον αντιδραστήρα. Το αέριο αυτό μπορεί να καεί απευθείας για την παραγωγή ενέργειας ή να υγροποιηθεί σε ένα υγρό καύσιμο. Τα μη μεταλλικά τμήματα του ελαστικού ανακτώνται μετά το τέλος της διαδικασίας πυρόλυσης και πωλούνται για ανακύκλωση. Η διαδικασία πυρόλυσης ελαστικών είναι μια πολύ καθαρή διαδικασία και δεν έχει καθόλου εκπομπές ή κατάλοιπα.

Οι ιδιότητες του αερίου, υγρού ή στερεού παραγώγου της πυρόλυσης εξαρτώνται σε μεγάλο μέρος από τον τύπο του υλικού που χρησιμοποιείται και τη διαδικασία προεπεξεργασίας. Τα λάστιχα περιέχουν ατσάλι και πολυσετερικές ίνες. Αν αυτά τα λάστιχα τεμαχιστούν πριν τη φάση της πυρόλυσης το μεγαλύτερο μέρος των πολυεστερικών ινών και των ατσάλινων ζωνών αφαιρούνται.

Τα τελικά προϊόντα τη διαδικασίας πυρόλυσης ελαστικών είναι:

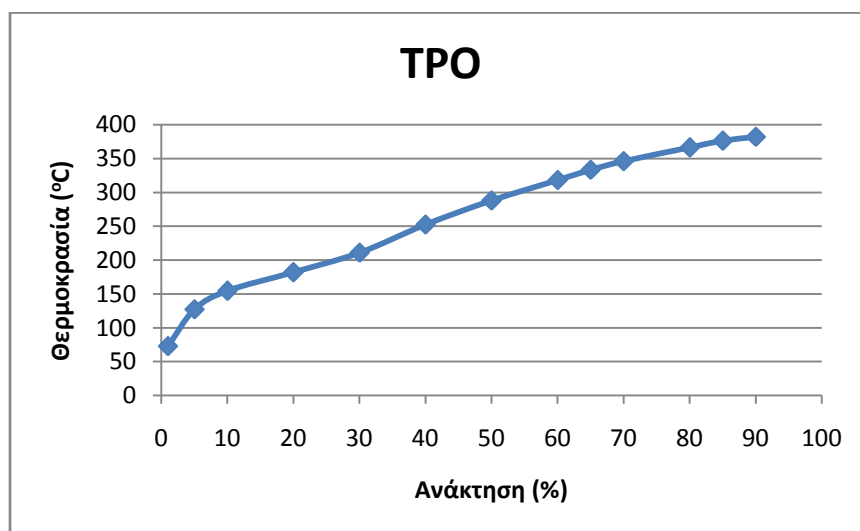
- Έλαιο πυρόλυσης που μπορεί να αναβαθμιστεί σε diesel και βενζίνη
- Carbon black, η καθαρότερη μορφή άνθρακα. Έχει διάφορες χρήσεις ανάλογα με την ογκομετρία του.
- Ατσάλι από τις ζώνες ενίσχυσης των ελαστικών και τον ενισχυτικό δακτύλιο του χείλους των μεγαλύτερων ελαστικών

Το TPO αποτελεί το πρώτο από τα παραπάνω προϊόντα σε υγρή μορφή. [29], [30]

Παρακάτω παρατάσσεται ένας πίνακας με τις βασικές ιδιότητες του παραπάνω καυσίμου καθώς και ένα διάγραμμα το οποίο φανερώνει την καμπύλη απόσταξής του.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.4: Βασικές ιδιότητες του ΤΡΟ

ΒΑΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΤΡΟ			
Ιδιότητα	Μονάδα μέτρησης	Τιμή	Μέθοδος μέτρησης
Πυκνότητα (ρ)	g/cm^3	0.8991	EN ISO 12185 [24]
Δυναμικό Ιξώδες (η)	mPa/s		ASTM D 7042 [25]
Κινηματικό Ιξώδες (μ)	mm^2/s	3.164	$[\eta/\rho(40^\circ\text{C})]$ [25]
Περιεκτικότητα σε θείο (ppmS)	ppm	7000	EN ISO 20846 [26]
Απόσταξη / Ανάκτηση%	$^\circ\text{C}$		ASTM D 86 [27]
	1	IBP	72.8
	5		127.0
	10		154.3
	20		181.7
	30		210.9
	40		252.5
	50		288.0
	60		318.0
	65		333.1
	70		346.0
	80		366.1
	85		376.1
	90	FBP	381.9



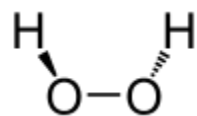
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.4: Καμπύλη απόσταξης του ΤΡΟ

3.2. ΟΥΣΙΕΣ ΟΙ ΟΠΟΙΕΣ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΩΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΣΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

Και στις δύο διαδικασίες (καταλυτική και μη καταλυτική) χρησιμοποιήθηκαν συνολικά δύο διαφορετικές ουσίες ως οξειδωτικά του καυσίμου-δείγματος. Οι ουσίες αυτές αυτά είναι το δ/μα υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) με περιεκτικότητα 30 % κατά βάρος και το οξικό οξύ (CH_3COOH) με καθαρότητα 99 %. Τα μόρια των δύο αυτών ουσιών αναλύονται στις δύο επόμενες παραγράφους.

3.2.1. Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2)

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου (αγγλικά hydrogen peroxide), κοινά γνωστό σαν οξυζενέ, είναι ανόργανη χημική ένωση που περιέχει υδρογόνο και οξυγόνο, με χημικό τύπο H_2O_2 . Είναι το απλούστερο υπεροξείδιο, δηλαδή χημική ένωση που περιέχει δεσμό O-O, αποκαλούμενο και με τον όρο «υπεροξειδική γέφυρα». Είναι επίσης ισχυρό οξειδωτικό. Το χημικά καθαρό υπεροξείδιο του υδρογόνου, στις συνηθισμένες συνθήκες, δηλαδή σε θερμοκρασία 25 °C και υπό πίεση 1 atm, είναι διαυγές υγρό, λίγο πιο πυκνό ρευστό από το νερό.



ΕΙΚΟΝΑ 3.5: Δισδιάστατη δομή του μορίου του H_2O_2

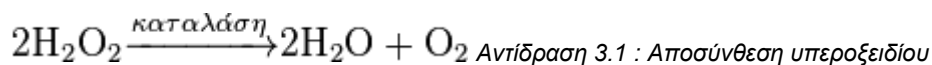
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.5: Γενικά στοιχεία του μορίου του H₂O₂

ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	
Στοιχεία	Τιμές
IUPAC	Διοξειδίο του διυδρογόνου
Χημικός τύπος	H ₂ O ₂
Μοριακή Μάζα	34,0147
Σημείο τήξης	-0,43°C
Σημείο βρασμού	150,2°C
Πυκνότητα	1,450 kg/m ³
Διαλυτότητα	Αναμίξιμο
Ιξώδες	1,245 cP
Δείκτης διάθλασης	1,4061
ρKa	11,75

Είχε συχνά περιγραφεί ότι πρόκειται για νερό με ένα περισσότερο άτομο οξυγόνου, αλλά αυτή η περιγραφή δίνει τη λανθασμένη εντύπωση ότι υπάρχει μεγάλη ομοιότητα ανάμεσα στις δυο ενώσεις. Όμως, το χημικά καθαρό υπεροξειδίο του υδρογόνου εκρήγνυται αν θερμανθεί ως τη θερμοκρασία βρασμού του, προκαλεί σοβαρά εγκαύματα, αν έρθει σε επαφή με το δέρμα και μπορεί να αναφλέξει αρκετά υλικά, αν έρθει σε απλή επαφή μαζί τους. Η χημεία του κυριαρχείται από την αστάθεια της υπεροξειδικής του γέφυρας.

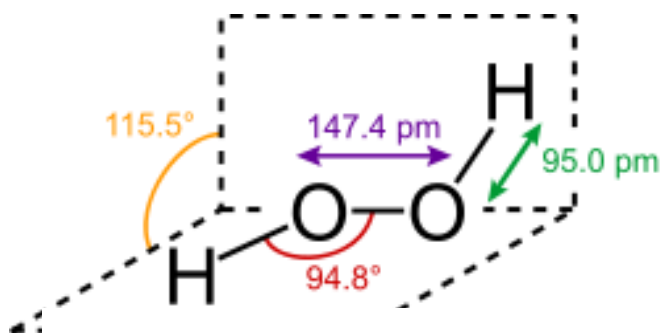
Σε αραιό διάλυμα, φαίνεται άχρωμο. Εξαιτίας των οξειδωτικών του ιδιοτήτων, το υπεροξειδίο του υδρογόνου χρησιμοποιείται συχνά ως ένα λευκαντικό ή απολυμαντικό μέσο. Η οξειδωτική του δυναμικότητα είναι τόσο ισχυρή ώστε θεωρείται πολύ δραστικό οξυγονωτικό χημικό είδος. Γι' αυτό το λόγο το «πυκνό υπεροξειδίο του υδρογόνου» (high-test peroxide) χρησιμοποιήθηκε ως ένα οξειδωτικό για πυραύλους. Πολλοί ζωντανοί οργανισμοί παράγουν φυσιολογικά υπεροξειδίο του υδρογόνου, ως ένα παραπροϊόν του οξειδωτικού μεταβολισμού. Σχεδόν όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί (ειδικότερα, όλοι όσοι είναι προαιρετικά ή και υποχρεωτικά αερόβιοι), διαθέτουν το ένζυμο καταλάση (ή και άλλες υπεροξειδάσες), που ακίνδυνα

και καταλυτικά αποσυνθέτουν χαμηλές συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου σε νερό και οξυγόνο:

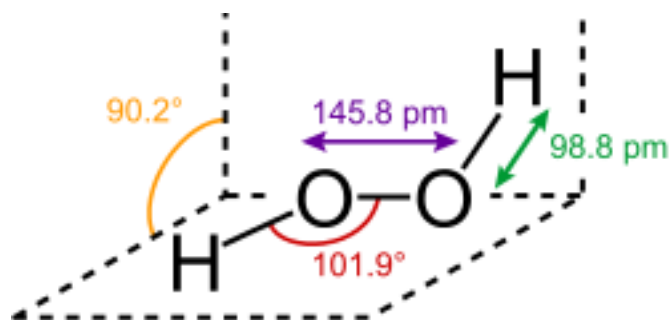


Το υπεροξείδιο του υδρογόνου χρησιμοποιήθηκε, ακόμη, για την κατασκευή αυτοσχέδιων βομβών, και αναφέρθηκε ότι ήταν ένα κύριο συστατικό (των βομβών που χρησιμοποιήθηκαν) στις βομβιστικές επιθέσεις στο Λονδίνο στις 7 Ιουλίου του 2005. [31]

Δομή μορίου:



ΕΙΚΟΝΑ 3.6: Δισδιάστατη δομή του μορίου του H_2O_2 στο χώρο



ΕΙΚΟΝΑ 3.6: Δισδιάστατη δομή του μορίου του H_2O_2 σε διάλυμα

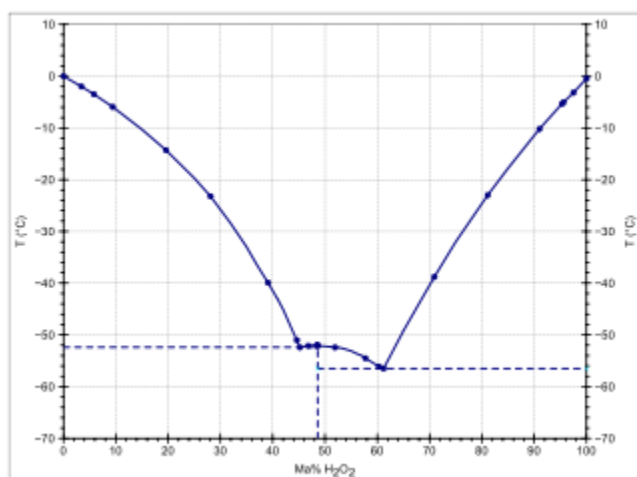
Το μόριο του υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι ένα μη επίπεδο μόριο, με στριμμένη συμμετρία C_2 . Παρόλο που ο χημικός δεσμός O-O είναι απλός δεσμός, το μόριο του υπεροξειδίου του υδρογόνου έχει σχετικά υψηλό «εμπόδιο περιστροφής» 29, 45 kJ/mol, που αντιστοιχεί σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υπερύθρου και συγκεκριμένα στα 2.460 cm^{-1} . Για σύγκριση, το αντίστοιχο εμπόδιο περιστροφής για το αιθάνιο είναι 12,5 kJ/mol. Το αυξημένο

εμπόδιο περιστροφής οφείλεται στην άπωση μεταξύ των μονήρων ζευγών ηλεκτρονίων των δυο γειτονικών ατόμων

οξυγόνου και είναι υπεύθυνο για την εμφάνιση του φαινομένου της ατροπισομέρειας στο

υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η μοριακές δομές του αέριου και του κρυσταλλικού υπερξειδίου του υδρογόνου είναι διαφορετικές. Αυτές οι διαφορές αποδίδονται στην επίδραση των δεσμών υδρογόνου, που είναι απώντες στην αέρια φάση του υποξειδίου του υδρογόνου και παρόντες στη στερεή. Η κρυσταλλική δομή του στερεού υπερξειδίου του υδρογόνου είναι τετραγωνική με ομάδα διαστήματος $D_4^4P_412_1$. [32]

Ιδιότητες:



ΕΙΚΟΝΑ 3.7: Διάγραμμα φάσεων μίγματος $H_2O_2 - H_2O$. η περιοχή πάνω από τη μπλε γραμμή είναι υγρή. Οι διακεκομμένες γραμμές διαχωρίζουν τις φάσεις στερεού-υγρού από τις φάσεις στερεού-στερεού.

Η θερμοκρασία βρασμού υπό κανονική πίεση (1 atm) του χημικά καθαρού υπερξειδίου του υδρογόνου επεκτείνεται στα 150,2 °C, είναι δηλαδή περίπου κατά 50 °C μεγαλύτερη από αυτήν του νερού. Στην πράξη, όμως, το υπερξειδίου του υδρογόνου αν θερμανθεί σε τέτοια θερμοκρασία θα υποστεί (πρώτα) εκρηκτική θερμική διάσπαση. Έτσι, για λόγους ασφαλείας, πρέπει να αποστάζεται (αν πρέπει να διαχωριστεί από το νερό) υπό μειωμένη πίεση.

Τα υδατικά διαλύματα του υπερξειδίου του υδρογόνου διαφέρουν από το χημικά καθαρό υπερξειδίου του υδρογόνου γιατί υπάρχουν επιπτώσεις από τη δημιουργία δεσμών μεταξύ των μορίων του νερού και του υπερξειδίου του υδρογόνου. Το νερό και το υπερξειδίου του υδρογόνου σχηματίζουν «ευθηκτικά μίγματα», δηλαδή μίγματα στα οποία «ταπεινώνεται» η θερμοκρασία πήξης, σε σύγκριση με την αντίστοιχη των χημικά καθαρών ενώσεων που το αποτελούν. Έτσι, το χημικά καθαρό νερό παγώνει

στους 0°C, ενώ το χημικά καθαρό υπεροξειδίο του υδρογόνου πήζει στους -0.43 °C, αλλά μίγμα και των δυο 50 % w/v πήζει στους -51 °C. Η θερμοκρασία βρασμού επίσης ταπεινώνεται σε σύγκριση με το αναμενόμενο, με βάση την αναλογία μείξης και τις θερμοκρασίες βρασμού των δυο ενώσεων. Το χημικά καθαρό νερό βράζει στους 100 °C και το χημικά καθαρό υπεροξειδίο του υδρογόνου βράζει 150,2 °C, αλλά μίγμα 50 % w/v, αντί να βράζει στο μέσο όρο των δυο θερμοκρασιών βρασμού, δηλαδή στους 125,1 °C, βράζει στους 114 °C. Δηλαδή, η θερμοκρασία βρασμού του μίγματος 50 % w/v νερού - υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι κατά 14 °C μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία βρασμού του χημικά καθαρού νερού και 36,2 °C μικρότερη από τη θερμοκρασία βρασμού του χημικά καθαρού υπεροξειδίου του υδρογόνου. [33], [34]

Αντίδραση με οργανική ένωση:

Το υπεροξειδίο του υδρογόνου συχνά χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό μέσο και στην Οργανική Χημεία. Για παράδειγμα, μπορεί να οξειδώσει θειαιθέρες (RSR) σε θειοξειδία (RSOR):

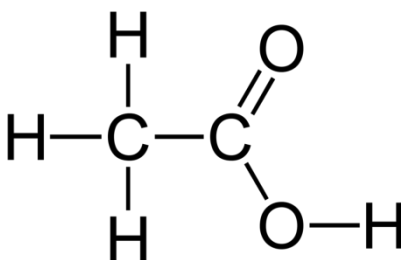


Με παρόμοιο τρόπο οξειδώνει και σουλφίδια σε σουλφόνες.. [35]

3.2.2. Οξικό οξύ

Το αιθανικό οξύ (αγγλικά ethanoic acid) είναι οργανική χημική ένωση, που περιέχει άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο, με χημικό τύπο C₂H₄O₂, αν και συνηθέστερα παριστάνεται ως CH₃COOH, ή και συντομογραφικά AcOH. Πιο συγκεκριμένα, είναι το καρβοξυλικό οξύ που δίνει στο ξύδι τη γνωστή (ξινή) γεύση και οσμή. Το καθαρό αιθανικό οξύ, στις «συνηθισμένες συνθήκες», δηλαδή σε θερμοκρασία 25 °C και

υπό πίεση 1 atm, είναι άχρωμο υγρό. Το καθαρό αιθανικό οξύ πολλές φορές αποκαλείται «παγόμορφο» (glacial). Το ξύδι αποτελείται από αιθανικό οξύ σε περιεκτικότητα που κυμαίνεται περίπου από 4 % - 8 % σε αιθανικό οξύ κατ' όγκο, οπότε το αιθανικό οξύ είναι το δεύτερο κυριότερο συστατικό του ξυδιού, μετά από το νερό. Το αιθανικό οξύ έχει χαρακτηριστική όξινη γεύση και αποπνικτική οσμή. Εκτός από την παραγωγή του οικιακού ξυδιού, το αιθανικό οξύ είναι πρόδρομη ένωση για το οξικό πολυβινυλεστέρα και για την οξική κυτταρίνη. Παρ' όλο που ταξινομείται στα μετρίως ασθενές οξέα (pKa > 4), το πυκνό αιθανικό οξύ είναι διαβρωτικό και προκαλεί επώδυνα εγκαύματα στο δέρμα.



ΕΙΚΟΝΑ 3.8: Δισδιάστατη δομή μορίου του οξικού οξέος

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.6: Γενικά στοιχεία για το μόριο του οξικού οξέος

ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	
Στοιχεία	Τιμές
IUPAC	Αιθανικό οξύ
Χημικός τύπος	C ₂ H ₄ O ₂
Μοριακή Μάζα	60,05
Σημείο τήξης	16,5°C
Σημείο βρασμού	118,1°C
Πυκνότητα	1,049 kg/m ³
Διαλυτότητα	Πλήρως Αναμίξιμο
Ιξώδες	1,22 mPa*s
Εμφάνιση	Άχρωμο υγρό
Σημείο Ανάφλεξης	43°C
pKa	4,8

Το αιθανικό οξύ είναι ένα από τα απλούστερα καρβοξυλικά οξέα. Είναι σημαντικό χημικό αντιδραστήριο και σημαντικό βιομηχανικό χημικό, που χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή της οξικής κυτταρίνης, για φωτογραφικά φιλμ, και για την παραγωγή οξικού πολυβινυλεστέρα, για ξυλόκολλα, αλλά και συνθετικές ίνες και συνθετικά υφάσματα. Στα νοικοκυριά, διαλύματα αιθανικού οξέος συχνά χρησιμοποιούνται ως αφαιρετικά αλάτων. Στη βιομηχανία τροφίμων, το αιθανικό οξύ χρησιμοποιείται ως πρόσθετο με τον κωδικό E260, ως ρυθμιστής οξύτητας και ως καρύκευμα. Η χρήση του ως πρόσθετο τροφίμων, έχει εγκριθεί από πολλές χώρες όπως ο Καναδάς, η Ευρωπαϊκή Ένωση, οι ΗΠΑ, η Αυστραλία και η Νέα Ζηλανδία.

Η ετήσια παγκόσμια ζήτηση σε αιθανικό οξύ είναι γύρω στους 6,5 εκατομμύρια τόνους, από τους οποίους 1,5 εκατομμύρια τόνοι προέρχονται από ανακύκλωση. Η υπόλοιπη ζήτηση καλύπτεται κυρίως από υλικά με πετροχημική προέλευση. Ως χημικό αντιδραστήριο, οι βιολογικές πηγές αιθανικού οξέος έχουν ενδιαφέρον, αλλά γενικά είναι μη ανταγωνιστικές. Το ξύδι είναι διάλυμα αιθανικού οξέος που παράγεται συχνά από τη ζύμωση και της επακόλουθη οξειδωση της αιθανόλης. [36]

Δομή:

Είναι το δεύτερο απλούστερο καρβονικό οξύ, μετά το μεθανικό οξύ. [37]

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.7: Δεσμοί του μορίου του οξικού οξέος

Δεσμοί				
Δεσμός	τύπος δεσμού	ηλεκτρονική δομή	Μήκος δεσμού	Ιονισμός
$C_{\#2}-H$	σ	$2sp^3-1s$	109 pm	3% $C^- H^+$
$C_{\#2}-C_1$	σ	$2sp^3-2sp^2$	151 pm	
$C=O$	σ	$2sp^2-2sp^2$	132 pm	19% $C^+ O^-$
	π	$2p-2p$		
$C-O$	σ	$2sp^2-2sp^3$	147 pm	19% $C^+ O^-$
$O-H$	σ	$2sp^3-1s$	96 pm	32% $O^- H^+$

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.8: Γωνίες του μορίου του οξικού οξέος

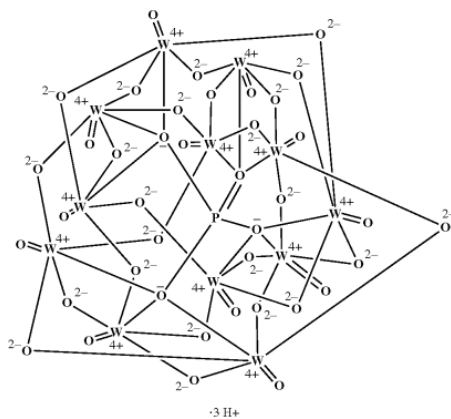
Γωνίες		Στατιστικό ηλεκτρικό φορτίο	
HCH	109°28'	$O(OH)$	-0,51
HCC	109°28'	$O(=O)$	-0,38
CCO	120°	$C\#2$	-0,09
COO	120°	$H(HC)$	+0,03
OCO	120°	$H(OH)$	+0,32
COH	104,45°	$C\#1$	+0,57

3.3. ΟΥΣΙΕΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ

Στην διαδικασία της οξειδωσης με καταλύτη ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε μία ουσία που ονομάζεται A-TPA της οποίας η παρασκευή περιγράφεται στο πειραματικό μέρος αυτής της διπλωματικής. Οι ουσίες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή αυτού του καταλύτη είναι διάλυμα βολφραμίου σε αιθανόλη καθώς και διάλυμα τριμεθυλαμίνης σε αιθανόλη, οι οποίες περιγράφονται περιληπτικά παρακάτω. Η πρώτη ουσία χρησιμοποιήθηκε και σκέτη ως εναλλακτικός καταλύτης σε διάφορα πειράματα όπως αναγράφεται και στο πειραματικό μέρος παρακάτω.

3.3.1. Βολφράμιο (*Ph-acid*)

Φωσφοβολφραμικό οξύ είναι ένα άχρωμο, γκρι ή υποκίτρινο κονιώδες στερεό που αποτελείται από λεπτούς κρυστάλλους. Με όξινες και οξειδοαναγωγικές ιδιότητες αποτελεί έναν ευέλικτο νέο καταλύτη ο οποίος έχει υψηλή καταλυτική δραστηριότητα, καλή σταθερότητα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ομοιογενείς και ετερογενείς αντιδράσεις, και ακόμη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης μεταφοράς φάσης. Εντάσσεται στην κατηγορία των «πράσινων» καταλυτών καθώς η χρήση του δεν μολύνει το περιβάλλον παρά μόνο λίγο ελαφρά επηρεάζει τις καιρικές συνθήκες. Είναι διαλυτό σε αλκοόλες, αιθέρες, καθώς και στο νερό. [38]



[39]

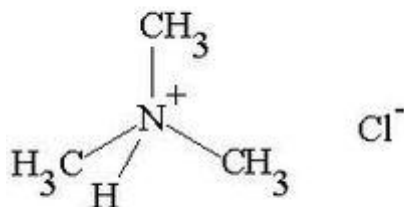
ΕΙΚΟΝΑ 3.9: Δισδιάστατη δομή μορίου του βολφραμίου

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.10: Γενικά στοιχεία του μορίου του βολφραμίου

ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	
Στοιχεία	Τιμές
Όνομασία	Φοσφοβολφραμικό οξύ
Χημικός τύπος	$H_3PW_{12}O_{40}$
Μοριακή Μάζα	2880,2
Σημείο τήξης	89°C
Διαλυτότητα	Σε αιθανόλη

3.3.2. Τριμεθυλαμίνη (Tri-CI)

Η υδροχλωρική τριμεθυλαμίνη αποτελεί έναν λευκό ή ανοικτό κίτρινο κρύσταλλο με ελαφρώς τριμεθυλαμινική οσμή. Είναι διαλυτή στο νερό, σε αλκοόλες και στο χλωροφόρμιο ενώ δεν διαλύεται σε αιθέρες και σε υγροσκοπικές ουσίες. Η αποθήκευσή της γίνεται σε ξηρή συντήρηση σφραγισμένου αζώτου. Φυλάσσεται με τον παραπάνω τρόπο για δύο χρόνια με σταθερή θερμοκρασία η οποία δεν υπερβαίνει τους 40 °C.



ΕΙΚΟΝΑ 3.11: Δισδιάστατη μορφή τριμεθυλαμίνης

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.9: Γενικά στοιχεία μορίου τριμεθυλαμίνης

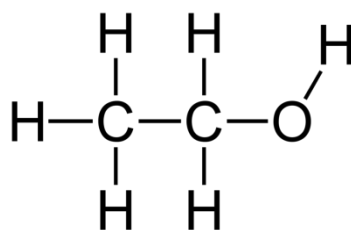
ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	
Στοιχεία	Τιμές
Όνομασία	Υδροχλωρική τριμεθυλαμίνη
Χημικός τύπος	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{HCl}^-$
Μοριακή Μάζα	95,6
Σημείο τήξης	200°C
Διαλυτότητα	Σε αιθανόλη

Εφαρμογές:

Χρησιμοποιείται σε φαρμακευτικές ουσίες, στα φυτοφάρμακα, σε χρωστικές ουσίες και σε άλλες οργανικές ενώσεις ως πρώτη ύλη για την παρασκευή τους. Κυρίως χρησιμοποιείται για την σύνθεση κατιόντων αιθεροποίησης για φαρμακευτική ή γαλακτωματοποιητική χρήση. [40]

3.3.3. Αιθανόλη (δ/μα eth)

Η αιθανόλη (οινόπνευμα ή αλκοόλ) (αγγλικά ethanol) είναι οργανική χημική ένωση, που περιέχει άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο, με χημικό τύπο C_2H_6O , αν και παριστάνεται συχνά και με τους τύπους C_2H_5OH , CH_3CH_2OH και $EtOH$. Οι τύποι αυτοί δείχνουν ότι το μόριο της αιθανόλης αποτελείται από μια αιθυλομάδα (C_2H_5) και μια «υδροξυλομάδα» (OH). Η αιθανόλη ανήκει στην ομόλογη σειρά των «αλκανολών», δηλαδή των άκυκλων κορεσμένων μονοαλκοολών. Έχει ένα ισομερές θέσης, το διμεθυλαιθέρα (CH_3OCH_3). Η χημικά καθαρή («απόλυτη») αιθανόλη ($EtOH$), στις «συνηθισμένες συνθήκες», δηλαδή θερμοκρασία $25\text{ }^\circ\text{C}$ και υπό πίεση 1 atm , είναι πτητικό, εύφλεκτο και άχρωμο υγρό. Ανήκει στα νευροτοξικά ψυχοενεργά ναρκωτικά, καθώς είναι από τα παλαιότερα ψυχαγωγικά ποτά, που ακόμη χρησιμοποιείται για αυτόν το σκοπό από τους ανθρώπους. Η αιθανόλη μπορεί να προκαλέσει αλκοολική δηλητηρίαση, όταν καταναλωθεί. Είναι η πιο γνωστή αλκοόλη, και βρίσκεται στα αλκοολούχα ποτά, σε ειδικά θερμομέτρα, ως διαλύτης και ως καύσιμο. Είναι γνωστή στην καθομιλουμένη και απλά ως «αλκοόλη»



ΕΙΚΟΝΑ 3.12: Δισδιάστατη δομή μορίου αιθανόλης

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.10: Γενικά στοιχεία μορίου αιθανόλης

ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	
Στοιχεία	Τιμές
<i>IUPAC</i>	Αιθανόλη
<i>Χημικός τύπος</i>	C_2H_6O
<i>Μοριακή Μάζα</i>	46,07
<i>Σημείο τήξης</i>	$-114^{\circ}C$
<i>Σημείο βρασμού</i>	$78^{\circ}C$
<i>Πυκνότητα</i>	789 kg/m^3
<i>Διαλυτότητα</i>	Αναμίξιμο
<i>Ιξώδες</i>	$1,5\text{ mPa}\cdot\text{s}$
<i>Δείκτης διάθλασης</i>	1,36
<i>Τάση ατμών (20°C)</i>	5,95 kPa
<i>ρK_a</i>	15,9

Η ζύμωση της ζάχαρης σε αιθανόλη είναι μια από τις πρώτες γνωστές βιοχημικές αντιδράσεις που ανακάλυψε η ανθρωπότητα. Τα μεθυστικά αποτελέσματα της κατανάλωσης αιθανόλης είναι γνωστά από την αρχαιότητα (τουλάχιστον). Στη σύγχρονη εποχή, η αιθανόλη που παράγεται για βιομηχανική χρήση παράγεται επίσης και από το αιθένιο.

Η αιθανόλη χρησιμοποιείται ευρύτατα ως διαλύτης διαφόρων ουσιών που προορίζονται για ανθρώπινη επαφή ή κατανάλωση, που περιλαμβάνουν αρώματα, αρωματικές ουσίες, χρωστικές ουσίες και φάρμακα. Στη Χημεία χρησιμοποιείται τόσο ως διαλύτης όσο και ως πρόδρομη ύλη για τη σύνθεση άλλων προϊόντων. Έχει, επίσης, μια μακριά ιστορία ως καύσιμο παραγωγής θερμότητας, φωτός και, πιο πρόσφατα, ως καύσιμο για κινητήρες εσωτερικής καύσης. [41]

Δομή:

Η δομή του μορίου της φαίνεται στους παρακάτω πίνακες. [37]

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.11: Δεσμοί μορίου αιθανόλης

Δεσμοί				
Δεσμός	τύπος δεσμού	ηλεκτρονική δομή	Μήκος δεσμού	Ιονισμός
C-H	σ	$2sp^3-1s$	109 pm	3% C ⁻ H ⁺
C-C	σ	$2sp^3-2sp^3$	154 pm	
C-O	σ	$2sp^3-2sp^3$	150 pm	19% C ⁺ O ⁻
O-H	σ	$2sp^3-1s$	96 pm	32% H ⁺ O ⁻

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.12: Κατανομή φορτίων μορίου αιθανόλης

Κατανομή φορτίων σε ουδέτερο μόριο	
O	-0,51
C _{#2}	-0,09
H (C-H)	+0,03
C _{#1}	+0,13
H (O-H)	+0,32

Εφαρμογές:

Χρησιμοποιείται ως διαλύτης σε πολλές εφαρμογές τόσο της καθημερινής ζωής (π.χ. σε μαρκαδόρους οινόπνεύματος, κόλλες κτλ.) όσο και της βιομηχανίας. Ευρύτατη είναι η χρήση της για την παρασκευή οινόπνευματωδών ποτών, και γι' αυτό το λόγο επιβάλλεται μεγάλη φορολογία. Χρησιμοποιείται, επίσης, ευρύτατα στην ιατρική ως απολυμαντικό. Για οικιακή χρήση και για την αποφυγή καταβολής υψηλής φορολογίας, υφίσταται μετουσίωση, δηλαδή αναμιγνύεται με μικρή ποσότητα πετρελαίου, το οποίο την καθιστά ακατάλληλη προς πόση και από το οποίο είναι αδύνατο να διαχωριστεί με φθηνές μεθόδους. Για να ξεχωρίζει από την μη μετουσιωμένη αιθυλική αλκοόλη, προστίθεται, επίσης, και η χρωστική κυανού του μεθυλενίου, το οποίο της προσδίδει κυανοπράσινο χρώμα.

Σημαντική χρήση βρίσκει, επίσης, ως καύσιμο σε κινητήρες εσωτερικής καύσεως, αντικαθιστώντας την βενζίνη. Δίδει καυσαέρια πολύ λιγότερο ρυπογόνα, ωστόσο έχει το μειονέκτημα της δυσχερούς ανάφλεξής της, όταν ο κινητήρας είναι κρύος. Σήμερα, η πλειονότητα των οχημάτων στην Βραζιλία χρησιμοποιεί αιθυλική αλκοόλη ως καύσιμο. [42]

3.4. ΟΥΣΙΕΣ ΟΙ ΟΠΟΙΕΣ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΩΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΣΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ.

Αρχικά αναγράφονται ονομαστικά τα χαρακτηριστικά με τα οποία επιλέχθηκαν οι παρακάτω αναγραφόμενοι διαλύτες.

1. Εκλεκτικότητα
2. Ανακτησιμότητα
3. Πυκνότητα
4. Διεπιφανειακή τάση
5. Χημική δραστηριότητα
6. Αμοιβαία διαλυτότητα
7. Διαβρωτικότητα
8. Ιξώδες
9. Τάση ατμών
10. Σημείο πήξεως
11. Αναφλεξιμότητα
12. Τοξικότητα
13. Κόστος [16]

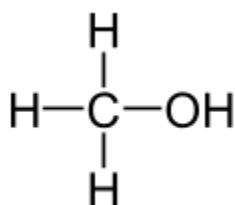
Και στις δύο πειραματικές διαδικασίες, όπως φαίνεται και στο πειραματικό μέρος, μετά την διαδικασία της οξειδωσης ακολουθεί η διαδικασία της εκχύλισης. Στην διαδικασία αυτή χρησιμοποιούνται οι τρεις διαφορετικοί παρακάτω διαλύτες:

1. Μεθανόλη (Me-OH) καθαρότητας 95 % κατά βάρος
2. Ακετονουτριλίο (ACN) καθαρότητας 99 % κατά βάρος
3. Διμεθυλοφορμαμιδίο καθαρότητας 99,9 % κατά βάρος

Τα μόρια των παραπάνω διαλυμάτων αναλύονται παρακάτω σε περιληπτική μορφή.

3.4.1. Μεθανόλη (Me-OH)

Η «μεθανόλη» είναι οργανική χημική ένωση άνθρακα, οξυγόνου και υδρογόνου, που αντιπροσωπεύεται από τους τύπους CH_4O , CH_3OH (ο τελευταίος γράφεται συντομογραφικά και ως MeOH). Παλαιότερα είχε το όνομα «ξυλόπνευμα» (wood alcohol), επειδή τότε παράγονταν κυρίως ως παραπροϊόν της ξηρής απόσταξης (πρακτικά πυρόλυσης) ξύλου. Τώρα πια, η μεθανόλη παράγεται βιομηχανικά από μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. [43]



ΕΙΚΟΝΑ 3.13: Δισδιάστατη μοριακή δομή μεθανόλης

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.13: Γενικά στοιχεία μορίου μεθανόλης

ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	
Στοιχεία	Τιμές
<i>IUPAC</i>	Μεθανόλη
<i>Χημικός τύπος</i>	CH ₄ O
<i>Μοριακή Μάζα</i>	32,04
<i>Σημείο τήξης</i>	-97°C
<i>Σημείο βρασμού</i>	64,7°C
<i>Πυκνότητα</i>	791,8 kg/m ³
<i>Διαλυτότητα</i>	Αναμίξιμο
<i>Ιξώδες</i>	0,59 mPa
<i>Δείκτης διάθλασης</i>	1,328
<i>Τάση ατμών (20°C)</i>	13,02 kPa
<i>ρKa</i>	15,5

Η μεθανόλη είναι η απλούστερη αλκοόλη (και πιο συγκεκριμένα μια αλκανόλη, δηλαδή άκυκλη, κορεσμένη, μονοσθενής αλκοόλη). Η χημικά καθαρή μεθανόλη, στις «συνηθισμένες συνθήκες», δηλαδή σε θερμοκρασία 25 °C και υπό πίεση 1 atm, είναι ελαφρύ, άχρωμο, εύφλεκτο και τοξικό υγρό με χαρακτηριστική οσμή, που θυμίζει αυτήν της αιθανόλης, αλλά είναι ελαφρά γλυκύτερη από αυτήν. Η υγρή μεθανόλη είναι πολικό υγρό που χρησιμοποιήθηκε ως αντιψυκτικό, διαλύτης, καύσιμο, αλλά και ως επικίνδυνο (αν και απαγορευμένο για τρόφιμα και ποτά) υποκατάστατο της αιθανόλης. Επίσης χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή βιοντίζελ, μέσω αντιδράσεων μετεστεροποίησης. [44]

Μοριακή δομή:

Αν εξαιρεθεί το άτομο υδρογόνου του υδροξυλίου, τα υπόλοιπα σχηματίζουν τετραεδρική δομή (ωστόσο, το νοητό τετράεδρο που σχηματίζεται δεν είναι κανονικό, γιατί ο δεσμός C-O έχει άνισο μήκος με τους δεσμούς C-H) με το άτομο του άνθρακα στο κέντρο και τα τρία άτομα υδρογόνου και το άτομο του οξυγόνου στις κορυφές. Η δε γωνία C-O-H πλησιάζει τη γωνία H-O-H στο νερό. Σχηματίζει διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου. [37]

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.14: Δεσμοί μορίου της μεθανόλης

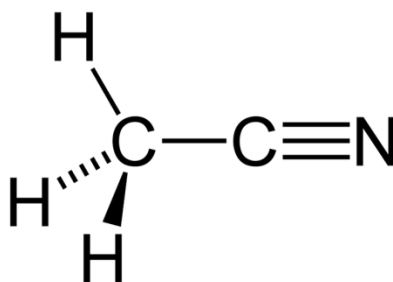
Δεσμοί				
Δεσμός	τύπος δεσμού	ηλεκτρονική δομή	Μήκος δεσμού	Ιονισμός
C-H	σ	2sp ³ -1s	109 pm	3% C ⁻ H ⁺
C-O	σ	2sp ³ -2sp ³	150 pm	19% C ⁺ O ⁻
O-H	σ	2sp ³ -1s	96 pm	32% H ⁺ O ⁻

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.15: Κατανομή φορτίων μορίου μεθανόλης

Κατανομή φορτίων σε ουδέτερο μόριο	
O	-0,51
H (C-H)	+0,03
C	+0,10
H (O-H)	+0,32

3.4.2. Ακετονιτρίλιο (ACN)

Το αιθανονιτρίλιο ή ακετονιτρίλιο ή μεθυλοκυανίδιο ή κυανομεθάνιο ή 1-αζαπροπίνιο είναι το απλούστερο νιτρίλιο, με σύντομο συντακτικό τύπο CH₃CN. Είναι ένα άχρωμο υγρό. Παράγεται κυρίως ως παραπροϊόν της παραγωγής προπενονιτρίλιου (CH₂=CHCN). Χρησιμοποιείται κυρίως ως ένας πολικός απρωτικός διαλύτης στον καθαρισμό του βουταδιένιου-1,3. Στα εργαστήρια χρησιμοποιείται σαν ένας μέτριας πολικότητας διαλύτης, αναμίξιμος με το νερό και βολική θερμική κλίμακα στην οποία βρίσκεται στην υγρή κατάσταση.



ΕΙΚΟΝΑ 3.14: Δισδιάστατη δομή μορίου ACN

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.16: Γενικά στοιχεία του μορίου ACN

ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	
Στοιχεία	Τιμές
<i>IUPAC</i>	Αιθανονιτρίλιο
<i>Χημικός τύπος</i>	C ₂ H ₃ N
<i>Μοριακή Μάζα</i>	41,05
<i>Σημείο τήξης</i>	-45°C
<i>Σημείο βρασμού</i>	82°C
<i>Πυκνότητα</i>	786 kg/m ³
<i>Διαλυτότητα</i>	αναμίξιμο
<i>ρKa</i>	25

Διαλύει μια μεγάλη γκάμα ιονικών και μη πολικών ενώσεων και είναι χρήσιμο στην κινητή φάση της HPLC και της LCMS. Με βάση τον χημικό τύπο, C₂H₃N, έχει τα ακόλουθα πέντε (5) ισομερή θέσης (όχι όλα σταθερά):

1. Αιθιναμίνη με σύντομο συντακτικό τύπο HC ≡ CNH₂.
2. Αιθινιμίνη με σύντομο συντακτικό τύπο CH₂=C=NH.
3. Αιθινισονιτρίλιο με σύντομο συντακτικό τύπο CH₃N=C.

4. 1,1,2-επαζαιθάνιο ή αζιρίνη-1 με σύντομο συντακτικό τύπο



5. 1,2-επαζαιθένιο ή αζιρίνη-2 με σύντομο συντακτικό τύπο



[45], [46]

Μοριακή δομή:

Η δομή του μορίου φαίνεται στους παρακάτω πίνακες. [37], [47]

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.17: Δεσμοί του μορίου του ACN

Δεσμοί				
Δεσμός	τύπος δεσμού	ηλεκτρονική δομή	Μήκος δεσμού	Ιονισμός
C-H	σ	2sp ³ -1s	109 pm	3% C ⁻ H ⁺
C≡N	σ	2sp-2sp	118 pm	6% C ⁺ N ⁻
	π	2p _y -2p _y		
	π	2p _z -2p _z		
C-C	σ	2sp ³ -2sp	147 pm	

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.18: Ηλεκτρικό φορτίο μορίου του ACN

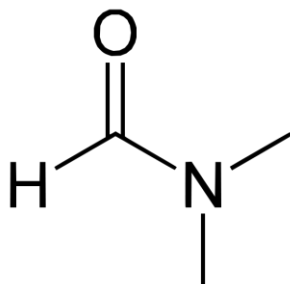
Στατιστικό ηλεκτρικό φορτίο	
N	-0,18
C _{#2}	-0,09
H (H-C)	+0,03
C _{#1}	+0,18

Εφαρμογές:

Το αιθανονιτρίλιο χρησιμοποιήθηκε κυρίως ως ένας διαλύτης καθαρισμού του βουταδιένιου-1,3 σε διυλιστήρια. Χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα σε εφαρμογές μπαταριών εξαιτίας της σχετικά μεγάλης διηλεκτρικής σταθεράς του και την ικανότητά του να διαλύει ηλεκτρολύτες. Για παρόμοιους λόγους είναι δημοφιλής διαλύτης στην κυκλική βολταμετρία. Το χαμηλό του ιξώδες και η σχετικά χαμηλή χημική του δραστηριότητα το έκαναν επίσης δημοφιλή επιλογή για την υγρή χρωματογραφία. Παίζει ακόμη σημαντικό ρόλο ως κύριος διαλύτης στην παραγωγή ολιγονουκλεοτιδίων DNA από μονομερή. Βιομηχανικά χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης για την παραγωγή φαρμακευτικών και φωτογραφικών φιλμ. Χρησιμοποιείται ακόμη για τη σύνθεση διαφόρων οργανικών ενώσεων, καθώς και ενώσεων συναρμογής. [48]

3.4.3. Διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF)

Το διμεθυλομεθαναμίδιο ή διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF, DiMethylFormamide) αν και η ίδια συντομογραφία χρησιμοποιείται ενίοτε και για το διμεθυλοφουράνιο) με σύντομο συντακτικό τύπο $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, είναι το απλούστερο τριτοταγές αμίδιο και, πιο συγκεκριμένα, ένα παράγωγο του μεθανικού οξέος, από το οποίο (τυπικά) προκύπτει με αντικατάσταση του υδροξυλίου του καρβοξυλίου από διμεθυλαμινομάδα $[(\text{CH}_3)_2\text{N}-$. Είναι ένα άχρωμο υγρό, αναμίξιμο με το νερό και την πλειονότητα των οργανικών υγρών. Είναι ένας συνηθισμένος διαλύτης για χημικές αντιδράσεις. Το καθαρό διμεθυλομεθαναμίδιο είναι άοσμο, αλλά τα εμπορικά του σκευάσματα συχνά έχουν μια οσμή ψαρίλας, που οφείλεται σε προσμίξεις διμεθυλαμίνης, που περιέχουν. Είναι ένας πολικός και υδρόφιλος απρωτικός διαλύτης με υψηλό σημείο ζέσης. Είναι λειτουργικός διαλύτης για αντιδράσεις που ακολουθούν μηχανισμούς όπως τον SN_2 . Δεν είναι σταθερό παρουσία ισχυρών βάσεων ή ισχυρών οξέων, γιατί παρουσία αυτών υδρολύεται σε μεθανικό οξύ και διμεθυλαμίνη, ιδιαίτερα σε υψηλές θερμοκρασίες. [49], [50]

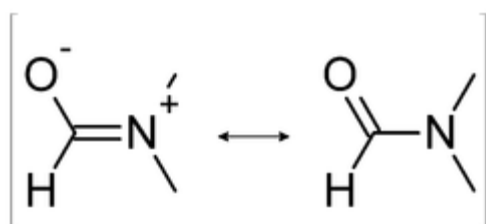


ΕΙΚΟΝΑ 3.15: Δισδιάστατη δομή μορίου του DMF

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.19: Γενικά στοιχεία του μορίου του DMF

ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	
Στοιχεία	Τιμές
ΙUPAC	Διμεθυλομεθαναμίδιο
Χημικός τύπος	C ₂ H ₅ ON
Μοριακή Μάζα	73,09
Σημείο τήξης	-61°C
Σημείο βρασμού	153°C
Πυκνότητα	944 kg/m ³
Διαλυτότητα	Αναμίξιμο
Ιξώδες	0,92 cP
Δείκτης διάθλασης	1,4305
Τάση ατμών (20°)	0,3 kPa

Δομή και ιδιότητες:



ΕΙΚΟΝΑ 3.16: Μοριακές δομές του μορίου του DMF

Λόγω της συνεισφοράς των δυο πιθανών δομών αναπαράστασης ενός

αμιδίου, ο βαθμός συμμετοχής του διπλού δεσμού στο καρβονύλιο είναι μειωμένος, ενώ ο αντίστοιχος C-N είναι αυξημένος. Έτσι το φάσμα υπερέθρου του διμεθυλομεθαναμιδίου δείχνει χαμηλότερα τη συχνότητα στρέψης του δεσμού C=O, στα 1676 cm⁻¹, σε σχέση με ένα συνηθισμένο δεσμό C=O. Επίσης, εξαιτίας του μερικού διπλού δεσμού στον C-N, η περιστροφή γύρω απ' αυτόν τον άξονα είναι αργή στη θερμοκρασία δωματίου, κάνοντας τα δυο μεθύλια ανισοδύναμα στο NMR, δίνοντας κορυφές σε δύο περιοχές των τριών πρωτονίων, στα 2,97 και 2,88 δ, αντίστοιχα, αντί για την αναμενόμενη μια περιοχή των 6 συνολικά πρωτονίων. [37] ,[51]

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.20: Δεσμοί μορίου του DMF

Δεσμοί				
Δεσμός	τύπος δεσμού	ηλεκτρονική δομή	Μήκος δεσμού	Ιονισμός
$C_{\#1',\#1''}-H$	σ	$2sp^3-1s$	109 pm	3% $C^- H^+$
$C_{\#1}-H$	σ	$2sp^2-1s$	107 pm	3% $C^- H^+$
$C=O$	σ	$2sp^2-2sp^2$	134 pm	19% $C^+ O^-$
	π	$2p-2p$		
$C_{\#1}-N$	σ	$2sp^3-2sp^3$	151 pm	6% $C^+ N^-$
$C_{\#1''}-N$	σ	$2sp^3-2sp^3$	151 pm	6% $C^+ N^-$
$C_{\#1}-N$	σ	$2sp^2-2sp^3$	149 pm	6% $C^+ N^-$

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.21: Ηλεκτρικά φορτία του μορίου του DMF

Στατιστικό ηλεκτρικό φορτίο	
O	-0,38
N	-0,18
$C_{\#1'}$	-0,03
$C_{\#1''}$	-0,03
$H (H-C)$	+0,03
$H (H-N)$	+0,17
$C_{\#1}$	+0,41

Εφαρμογές:

Η κύρια χρήση του διμεθυλοφορμαμιδίου είναι ως ένας διαλύτης με χαμηλό βαθμό εξάτμησης. Χρησιμοποιήθηκε ακόμη στην παραγωγή ακρυλικών υφασμάτων και πλαστικών. Χρησιμοποιήθηκε ακόμη ως διαλύτης πεπτιδίων για φαρμακευτικά και για την ανάπτυξη και παραγωγή φυτοφαρμάκων και στην παραγωγή κόλλας, συνθετικού δέρματος, υφασμάτων, φιλμ και επικαλύψεις επιφανειών. Πιο εξειδικευμένα:

1. Χρησιμοποιήθηκε ως αντιδραστήριο για τη σύνθεση αλδευδών στη σύνθεση Bouveault και στην αντίδραση Vilsmeier-Haack, άλλη μια χρήσιμη μέθοδος σχηματισμού αλδευδών.
2. Χρησιμοποιήθηκε ως συνηθισμένος καταλύτης για τη σύνθεση ακυλαλογονιδίων και πιο συγκεκριμένα ακυλοχλωριδίων από καρβοξυλικά οξέα, χρησιμοποιώντας θειονυλοχλωρίδιο (SOCl_2).
3. Διαπερνά τα περισσότερα πλαστικά, κάνοντάς τα να φουσκώνουν. Αυτή η ιδιότητα είναι πολύ χρήσιμη για τη σύνθεση πεπτιδίων στη στερεή κατάσταση. Επίσης συχνά
4. Είναι πολύ χρήσιμο στο διαχωρισμό και την αναστολή ανθρακούχων νανοσωλήνων και είναι προτεινόμενο από τη NIST για τη χρήση του στη φασματοσκοπία εγγύς υπερέυθρου.
5. Χρησιμοποιήθηκε ως ένας διαλύτης για την ανάκτηση ολεφινών, όπως το βουταδιένιο-1,3, μέσω εξαντλητικής απόσταξης.
6. Χρησιμοποιήθηκε ακόμη στην παραγωγή βερνικιών ως διαλύτης και ως μια σημαντική πρώτη ύλη. Καταναλώνεται κατά τη διάρκεια των σχετικών αντιδράσεων (άρα μετέχει σ' αυτές).
7. Το καθαρό αέριο αιθίνιο δεν μπορεί να συμπιεστεί και να αποθηκευτεί χωρίς κίνδυνο έκρηξης. Γι' αυτό το βιομηχανικό αιθίνιο διαλύεται σε N,N-διμεθυλομεθαναμίδιο και αποθηκεύεται σε μεταλλικούς κυλίνδρους ή φιάλες. Για τον ίδιο σκοπό γεμίζεται επίσης με αγκαμασσάν, που κάνει τη μεταφορά και τη χρήση ακόμη πιο ασφαλή. [52]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται όλη η πειραματική διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε για την διεξαγωγή της συγκεκριμένης έρευνας.

4.1. ΥΛΙΚΑ

Τα υλικά (οι ουσίες) τα οποία χρησιμοποιούνται στο παρακάτω πείραμα είναι τα εξής.

- LCO : gasoil το οποίο περιέχει περίπου 38000 ppm S .
- LCCO : gasoil το οποίο περιέχει περίπου 2970 ppm S
- MCH Gasoil 4000 : gasoil το οποίο περιέχει περίπου 556 ppm S
- TPO : gasoil το οποίο έχει προέλθει από την πυρόλυση ελαστικού.
- διάλυμα H₂O₂ : Διάλυμα υπεροξειδίου 30 % περιεκτικότητας κατά βάρος το οποίο χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό μέσο.
- CH₃COOH : Οξικό οξύ 99 % καθαρότητας κατά βάρος το οποίο χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό μέσο.
- διάλυμα eth. : Διάλυμα αιθανόλης το οποίο χρησιμοποιείται για την Παρασκευή του καταλύτη.
- Ph-acid : Στερεή ποσότητα βολφραμίου (Phosphotungstic acid hydrate) η οποία χρησιμοποιείται για την παρασκευή του καταλύτη (A-TPA) αλλά και ως ξεχωριστός καταλύτης σε ορισμένα πειράματα.
- Tri-CL : Στερεή ποσότητα τριμεθυλαμίνης (Trimethylamin Hydrochlorid 98 %) η οποία χρησιμοποιείται για την παρασκευή του καταλύτη (A-TPA).
- Meth-OH : Μεθανόλη η οποία χρησιμοποιείται ως διαλύτης στην διαδικασία της εκχύλισης.
- ACN : Ακετυλονιτριλίο το οποίο χρησιμοποιείται ως διαλύτης στην διαδικασία της εκχύλισης.

- DMF : Διμεθυλοφορμαμιδη η οποία χρησιμοποιείται ως διαλύτης στην διαδικασία της εκχύλισης.
- HC Kero. : Κηροζίνη μηδενικού θείου η οποία χρησιμοποιείται για την αραίωση των δειγμάτων στην διαδικασία της μέτρησης του θείου που περιγράφεται παρακάτω..

4.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Τα πειράματα τα οποία έγιναν είναι δύο ειδών.

1. Πείραμα χωρίς την χρήση καταλύτη
2. Πείραμα με την χρήση καταλύτη

Η πειραματική διαδικασία όμως είναι παρόμοια και κοινή στα περισσότερα από τα στάδιά της και για τις δύο περιπτώσεις. Γι' αυτό το λόγο παρακάτω παρατάσσεται κοινή περιγραφή και των δύο πειραμάτων. Σε όποιο στάδιο υπάρχουν διαφορές, το στάδιο αυτό χωρίζεται σε δύο παραγράφους όπου η παράγραφος με το νούμερο (1) αναφέρεται στο πείραμα χωρίς καταλύτη ενώ η παράγραφος με το νούμερο (2) στο πείραμα με καταλύτη.

Η πειραματική διαδικασία χωρίζεται σε πέντε επιμέρους στάδια:

1. Οξείδωση
2. Αντίδραση
3. Πλύση
4. Εκχύλιση
5. Μέτρηση περιεκτικότητας σε θείο

Τα στάδια αυτά περιγράφονται αναλυτικά στις παρακάτω παραγράφους.

4.2.1. Παρασκευή καταλύτη

Αρχικά περιγράφεται η διαδικασία παρασκευής του καταλύτη που χρησιμοποιείται για το πείραμα με κατάλυση.

Παρασκευάζεται διάλυμα που περιέχει 20 ml διαλύματος αιθανόλης με 0,29 g tri-CL (Δ.1) και διάλυμα που περιέχει 20ml διαλύματος αιθανόλης με 2,9 g rh-acid (Δ.2). Το Δ.2 τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη των 150 ml και θερμαίνεται με hot plate μέχρι να σταθεροποιηθεί σε θερμοκρασία περίπου 64 °C σε συνεχή ανάδευση. Μόλις σταθεροποιηθεί προστίθεται και το Δ.1. Το τελευταίο μίγμα παραμένει σε συνεχή θέρμανση και ανάδευση για περίπου 2 h για τον σχηματισμό του τελικού μας καταλύτη ο οποίος καθιζάνει στον πάτο της σφαιρικής φιάλης ως ίζημα. Έπειτα με διήθηση του τελευταίου λαμβάνεται το ίζημα και τοποθετείται σε φούρνο στους 85 °C για τουλάχιστον 10 h για την τελική ξήρανση του ιζήματος. Μετά από αυτό τοποθετείται ο τελικός καταλύτης (A-TPA) σε ξηραντήρα για την διατήρησή του.

4.2.2. Οξείδωση

1. Χωρίς καταλύτη:

Προστίθενται 90 ml δείγματος σε μία σφαιρική φιάλη των 150 ml. Στο δείγμα αυτό προστίθεται ποσότητα οξικού οξέος (καθαρότητας 99 %) σε αναλογία (1:17) σύμφωνα με τα γραμμομόρια θείου στο δείγμα. Δηλαδή για κάθε ένα γραμμομόριο θείου προστίθενται 17 γραμμομόρια οξικού οξέος. Το δείγμα αυτό μεταφέρεται σε διάταξη με hot plate και ψυκτήρα και θερμαίνεται με συνεχή ανάδευση μέχρι να σταθεροποιηθεί περίπου στους 90 °C. Μόλις φτάσει το μίγμα στην επιθυμητή παραπάνω θερμοκρασία τότε προστίθεται σε αυτό ποσότητα του δεύτερου οξειδωτικού το οποίο είναι διάλυμα υπεροξειδίου (περιεκτικότητας 30 %) σε αναλογία (1:3) σύμφωνα με τα γραμμομόρια

θείου του αρχικού δείγματος. Στη συνέχεια αφήνεται το τελικό μίγμα στη θέρμανση και στην ανάδευση για περίπου 1,5 h για την διεξαγωγή της παρακάτω αντίδρασης.

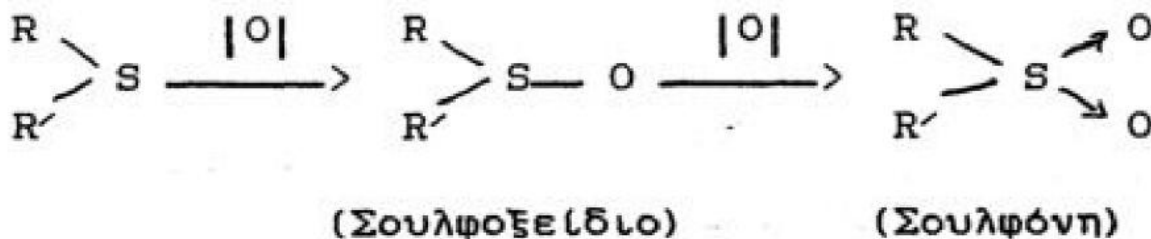
2. Με καταλύτη:

Τοποθετούνται 50 g καυσίμου σε σφαιρική φιάλη των 150 ml και αναμιγνύονται με 0,3 g A-TPA. Το δείγμα αυτό θερμαίνεται σε hot plate με συνεχή ανάδευση μέχρι να σταθεροποιηθεί στους 80 °C περίπου. Έπειτα προστίθενται σε αυτό 9,07 g διαλύματος υπεροξειδίου (περιεκτικότητας 30 %). Το τελικό δείγμα βρίσκεται σε συνεχή θέρμανση και ανάδευση για περίπου 5 h για την διεξαγωγή της παρακάτω αντίδρασης.

4.2.3. Αντίδραση

1. Χωρίς καταλύτη:

Τα δύο οξειδωτικά χρησιμοποιούνται για την μετατροπή των σουλφιδίων του δείγματος αρχικά σε σουλφοξειδία και έπειτα σε σουλφόνες. Με αυτό τον τρόπο μετατρέπονται τα πρώτα σε πιο πολικά μόρια όπως είναι οι σουλφόνες και έτσι αργότερα στην διαδικασία της εκχύλισης είναι πιο εύκολο από τον διαλύτη να τις τραβήξει προς τα έξω. Δηλαδή με αυτόν τον τρόπο πετυχαίνεται πιο εύκολα η αποθείωση του καυσίμου στην διαδικασία της εκχύλισης.



Αντίδραση 4.1 : Οξείδωση σουλφιδίων

2. Με καταλύτη:

Με την βοήθεια του καταλύτη τα μόρια των σουλφιδίων μετατρέπονται σε σουλφόνες με την χρήση πολύ λιγότερης ποσότητας οξειδωτικού, αφού βοηθάει και αυτός στην διαδικασία της οξειδωσης, αλλά και σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Η διαδικασία είναι πιο χρονοβόρα αλλά τελικά τα σουλφίδια μετατρέπονται στις πιο πολικές σουλφόνες και έτσι διευκολύνουν την παρακάτω διαδικασία της εκχύλισης.

4.2.4. Πλύση

Έπειτα από την διαδικασία της οξειδωσης ακολουθεί η διαδικασία πλύσης του μίγματος. Το τελικό μίγμα τοποθετείται σε μία διαχωριστική χοάνη όπου φαίνεται ο διαχωρισμός των δύο φάσεων του δείγματος. Στην πάνω πλευρά συγκεντρώνεται το καύσιμο ενώ στην κάτω πλευρά (την πιο σκούρα) συγκεντρώνεται το μίγμα οξειδωτικών. Αφαιρείται με προσοχή η δεύτερη φάση. Στη συνέχεια γνωρίζοντας ότι τα δύο οξειδωτικά είναι ευδιάλυτα στο νερό σε αντίθεση με το καύσιμο, με την χρήση απιονισμένου νερού ξεπλένεται το δείγμα και από τις τελευταίες ποσότητες οξειδωτικών. Τέλος το δείγμα τοποθετείται σε φυγόκεντρο για περίπου 0,5 h για να αφαιρεθεί και η τελευταία σταγόνα νερού από αυτό.

4.2.5. Εκχύλιση

Μετά από την φυγόκεντρο ακολουθεί η διαδικασία της εκχύλισης. Ποσότητα του δείγματος τοποθετείται σε διαχωριστική χοάνη. Μαζί με αυτό προστίθεται αντίστοιχη ποσότητα διαλύτη (οι οποίοι αναφέρονται παραπάνω , όπως μεθανόλης) σε αναλογία 1:1 κατ' όγκο. Έτσι δημιουργείται ένα διφασικό μίγμα όπου ο διαλύτης τραβάει τα πολικά μόρια των σουλφονών προς τα πάνω από το καύσιμο που βρίσκεται στο κάτω μέρος. Διαχωρίζεται με προσοχή το καύσιμο στην κάτω πιο σκούρα φάση από τον διαλύτη , στην πάνω ανοιχτόχρωμη φάση, και έτσι έχουμε το τελικό αποθειωμένο δείγμα.

4.2.6. Μέτρηση περιεκτικότητας σε θείο

Με το τέλος της διαδικασίας της εκχύλισης ακολουθεί η διαδικασία της μέτρησης της περιεκτικότητας σε θείο. Το τελικό καύσιμο συνήθως περιέχει ποσότητα θείου η οποία είναι αρκετά μεγάλη για να μετρηθεί σύμφωνα με τις συνθήκες τις οποίες έχει οριστεί η συσκευή στοιχειακού αναλυτή ANTEK για τη μέτρηση θείου οι οποίες περιγράφονται στο 5^ο κεφάλαιο της οργανολογίας. Οπότε συνήθως γίνεται αραίωση με κηροζίνη μηδενικού θείου σε αναλογίες που περιγράφονται στις σημειώσεις παρακάτω σύμφωνα με την αρχική περιεκτικότητα θείου στο καύσιμο. Στη συνέχεια λαμβάνεται το τελικό μίγμα και τοποθετείται ποσότητα αυτού σε ειδικά μπουκαλάκια των 2ml. Τα τελευταία τοποθετούνται στο ANTEK για την μέτρηση της ποσότητας θείου σε αυτά. Τα τελικά δείγματα τα οποία λαμβάνονται με τον παραπάνω τρόπο είναι δύο ειδών και είναι τα παρακάτω. Ένα μετά από την οξείδωση και ένα μετά από την εκχύλιση με κάθε διαφορετικό διαλύτη σε κάθε διαφορετική αναλογία. Το υπόλοιπο, αφού μετριέται η πυκνότητά του στους 15 °C για λόγους οι οποίοι αναφέρονται στο υπολογιστικό μέρος παρακάτω, φυλάσσεται σε μπουκαλάκια των 50 ml για περαιτέρω χρήση και έλεγχο.

4.2.7. Σημειώσεις

Για καλύτερα αποτελέσματα του παραπάνω πειράματος έγιναν οι εξής μετατροπές:

- Στην διαδικασία της οξείδωσης για τον έλεγχο της εξάρτησής της από την ποσότητα οξειδωτικού έγιναν πειράματα με τις προτινόμενες από την βιβλιογραφία αναλογίες, με μικρότερες, με τις διπλάσιες αλλά και με τις δεκαπλάσιες ποσότητες οξειδωτικών από την κανονική. Οι αναλογίες αυτές περιγράφονται αναλυτικότερα με νούμερα παρακάτω στο κεφάλαιο των αποτελεσμάτων στους αντίστοιχους πίνακες.
- Στην διαδικασία της εκχύλισης για τον έλεγχο της εξάρτησής της από την ποσότητα του διαλύτη έγιναν εκχυλίσεις σε αναλογίες 1:1 και 2:1 κατ' όγκο διαλύτη/καυσίμου.

- Στην διαδικασία της μέτρησης θείου συνήθως γίνεται αραίωση του δείγματος με κηροζίνη μηδενικού θείου σύμφωνα με τις παρακάτω αναλογίες για το κάθε καύσιμο.
 - LCO (38000 ppm S) : 1/60 κατά βάρος καυσίμου/κηροζίνης
 - LCCO (2970 ppm S) : 1/6 κατά βάρος καυσίμου/κηροζίνης
 - MHC Gasoil 4000 (556 ppm S) : καθόλου αραίωση
 - TPO (7000 ppm S) :1/25 κατά βάρος καυσίμου/κηροζίνης
- Έγιναν πειράματα με χρήση δύο διαφορετικών καταλυτών για λόγους οι οποίοι αναγράφονται σε παρακάτω κεφάλαιο:
 - A-TPA
 - rh-acid (βολφράμιο)
- Στην διαδικασία της οξειδωσης, στο πείραμα με καταλύτη το A-TPA, για τον έλεγχο της εξάρτησής της από τον χρόνο έγινε ένα πείραμα στο οποίο έγινε λήψη δείγματος μετά από 1,5 h, 2,5 h και 5 h συνεχής θέρμανσης και ανάδευσης και μετρήθηκε η περιεκτικότητα θείου σε αυτά σε σχέση με το αρχικό. Τα αποτελέσματα αυτού του πειράματος αναγράφονται στους αντίστοιχους πίνακες στο κεφάλαιο των αποτελεσμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο : ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Τα βασικά όργανα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των δειγμάτων στα συγκεκριμένα πειράματα είναι τα τρία παρακάτω.

1. Συσσκευή μέτρησης πυκνότητας και ιξώδους
2. Στοιχειακός αναλυτής ANTEK
3. Φασματοόμετρο υπερύθρου IR μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Η οργανολογία των παραπάνω συσκευών ανάλυσης καθώς και οι μέθοδοι λειτουργίας τους περιγράφονται στις παρακάτω παραγράφους.

5.1. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΣΥΣΚΕΥΗΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ

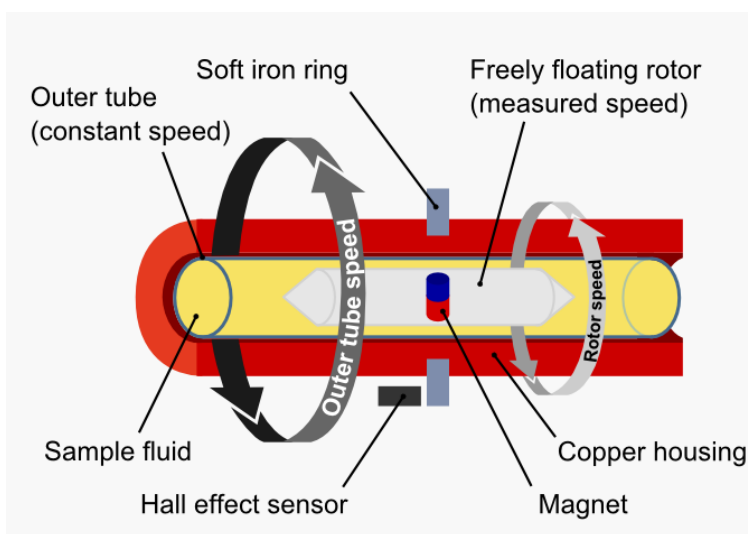
Η μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους έγινε με βάση τις μεθόδους EN ISO 12185 και ASTM D7042 αντίστοιχα, με χρήση της συσκευής SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar. Η συσκευή SVM 3000 προσδιορίζει την τιμή της πυκνότητας σε g/cm^3 , την τιμή του δυναμικού ιξώδους σε $\text{mPa}\cdot\text{s}$ (cP) και μπορεί να υπολογίσει και την τιμή του κινηματικού ιξώδους σε mm^2/s (cSt) διαιρώντας την τιμή του δυναμικού ιξώδους με την πυκνότητα στην ίδια θερμοκρασία. Η συσκευή μπορεί να μετρήσει ιξώδη από 1 έως 20.000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ και πυκνότητα από 0,65 έως 3 g/cm^3 .



EIKONA 5.1: Συσσκευή SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar

Η μέτρηση της πυκνότητας γίνεται με τη βοήθεια ψηφιακού αναλυτή που χρησιμοποιεί ταλαντούμενο σωλήνα σχήματος U, μέσα στον οποίο εισέρχεται το δείγμα, και ένα σύστημα ηλεκτρονικής διέγερσης και μέτρησης της συχνότητας. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας γίνεται με την βοήθεια χάλκινου περιβλήματος που περιβάλλει τους σωλήνες μέτρησης πυκνότητας και ιξώδους. Για την μέτρησή της χρησιμοποιήθηκαν περίπου 5 ml δείγματος και μετρήθηκε στους 15 °C.

Η μέτρηση του ιξώδους γίνεται σε κελί ιξώδους που αποτελείται από δυο περιστρεφόμενους ομοαξονικούς κυλίνδρους, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα. Ο εξωτερικός κύλινδρος περιστρέφεται με σταθερή και γνωστή περιστροφική ταχύτητα, ενώ ο εσωτερικός κύλινδρος (ρότορας) παραμένει σταθερός στον άξονα, λόγω των φυγοκεντρικών δυνάμεων του δείγματος υψηλότερης πυκνότητας, και στην διαμήκη θέση του με την βοήθεια ενός μαγνήτη και ενός δαχτυλιδιού από μαλακό σίδηρο. Ο μαγνήτης του ρότορα προκαλεί ρεύματα δινών στο χάλκινο περίβλημα με αποτέλεσμα το ιξώδες να μετράται μέσω της ταχύτητας περιστροφής του ρότορα ως αποτέλεσμα της ισοροπίας μεταξύ της ροπής κίνησης από τις ιξώδεις δυνάμεις και της ροπής υστέρησης των δινορευμάτων. Η περιστροφική ταχύτητα του ρότορα μετράται με την βοήθεια αισθητήρα επίδρασης Hall. [24], [25], [53]



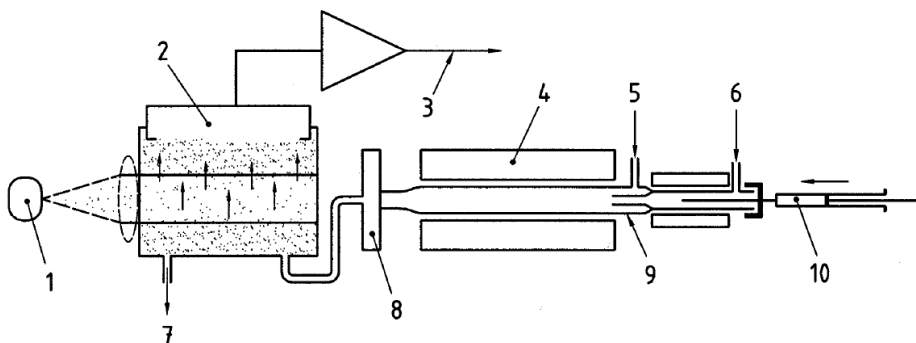
ΕΙΚΟΝΑ 5.2: Σχηματική αναπαράσταση κελιού μέτρησης ιξώδους

5.2. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΥ ΑΝΑΛΥΤΗ (ANTEK)



ΕΙΚΟΝΑ 5.3:
Στοιχειακός αναλυτής
ANTEK 9000 series

Για τον προσδιορισμό της ποσότητας θείου στα τελικά δείγματα της έρευνας αυτής χρησιμοποιήθηκε ένας στοιχειακός αναλυτής και συγκεκριμένα της εταιρίας ANTEK το μοντέλο 9000 series, ο οποίος φαίνεται στην διπλανή εικόνα. Στη συσκευή αυτή, το δείγμα εγχέεται στον υπεριώδη ανιχνευτή φθορίου, αφού πρώτα έχει υπολογιστεί το ειδικό του βάρος. Το σύστημα εισόδου του δείγματος αποτελείται από ένα σύστημα εισαγωγής άμεσου ψεκασμού, ικανό να μεταφέρει το δείγμα για ανάλυση σε ένα εσωτερικό ρεύμα μεταφοράς, το οποίο οδηγεί το δείγμα στη ζώνη οξειδωσης με σταθερό και επαναλαμβανόμενο ρυθμό. Στο σωλήνα καύσης υπάρχουν πολύ υψηλές θερμοκρασίες (1000 °C με 1100 °C) όπου το θείο οξειδώνεται σε διοξείδιο του θείου (SO₂) σε περίσσεια οξυγόνου. Το νερό που παράγεται κατά την καύση απομακρύνεται και τα αέρια καύσης του δείγματος εκτίθενται σε υπεριώδη ακτινοβολία. Το SO₂ απορροφά την ενέργεια της υπεριώδους ακτινοβολίας και μετατρέπεται σε διεγερμένο διοξείδιο του θείου (SO₂*). Η ακτινοβολία φθορισμού που αποβάλλεται από το διεγερμένο διοξείδιο του θείου, καθώς επιστρέφει στην σταθερή κατάσταση, ανιχνεύεται από έναν φωτοπολλαπλασιαστή και το σήμα αυτού είναι το μέτρο της περιεκτικότητας σε θείο του δείγματος, εφόσον η ενέργεια της φθορίζουσας ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο και η έντασή της ανάλογη της συγκέντρωσης του στοιχείου στο δείγμα. Στην παρακάτω εικόνα φαίνονται συνοπτικά ένα σχεδιάγραμμα της συσκευής.



Key

- | | |
|-----------------------------------|--------------------------|
| 1 UV source | 6 inert gas input |
| 2 photomultiplier | 7 gases output |
| 3 output signal | 8 drier |
| 4 furnace at 1 000 °C to 1 100 °C | 9 quartz combustion tube |
| 5 oxygen input | 10 microlitre syringe |

EIKONA 5.4: Συνοπτικό σχεδιάγραμμα στοιχειακού αναλυτή ANTEK

Η συσκευή αυτή ακολουθεί τη πρότυπη μέθοδο μέτρησης EN ISO 20846. Το πρότυπο αυτό ορίζει μια μέθοδο με χρήση υπεριώδους φθορισμού και είναι κατάλληλο για τον προσδιορισμό θείου σε βενζίνες κίνησης, συμπεριλαμβανομένων αυτών που περιέχουν έως και 2,7 % (m/m) οξυγόνο, και των καυσίμων ντήζελ, συμπεριλαμβανομένων και αυτών που περιέχουν έως και 5 % (v/v) μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME), με περιεκτικότητα θείου από 3 mg/kg έως 500 mg/kg. Άλλα προϊόντα μπορούν να αναλυθούν και άλλες ποσότητες θείου να υπολογιστούν σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, αλλά δεν έχουν καθιερωθεί δεδομένα ακρίβειας για άλλα προϊόντα πέρα των καυσίμων οχημάτων και για αποτελέσματα πέρα από το καθορισμένο εύρος. Οι τιμές της καμπύλης βαθμονόμησης σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή φαίνονται στον πίνακα της παρακάτω εικόνας. [26]

Curve I Sulfur content mg/l or mg/kg	Curve II Sulfur content mg/l or mg/kg	Curve III Sulfur content mg/l or mg/kg
0,5	5	50
2	10	150
5	30	350
10	60	500

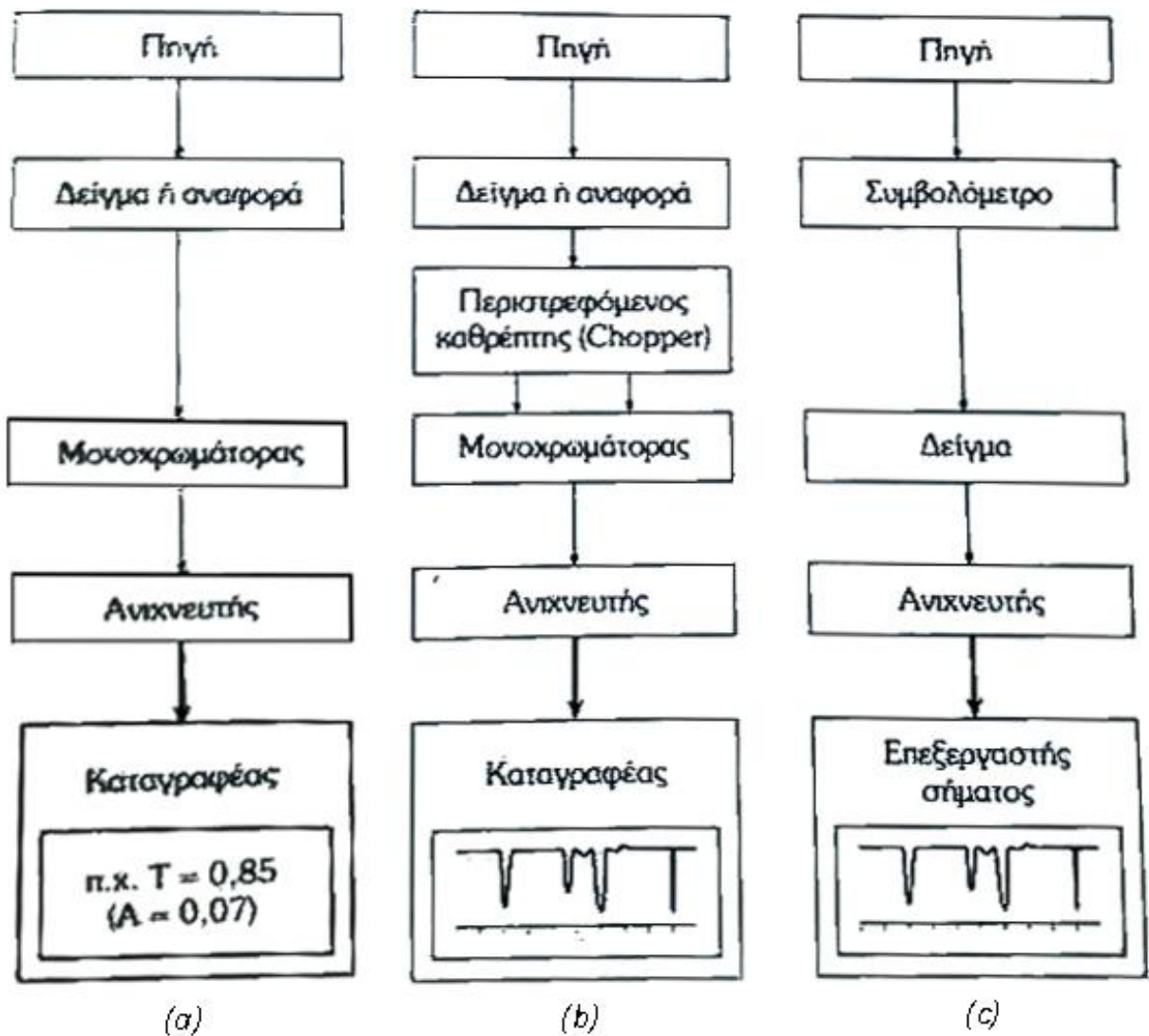
EIKONA 5.5: Πίνακας καμπύλης βαθμονόμησης του ANTEK

5.3. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑΣ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

Υπάρχουν τρία είδη φασματομέτρων απορρόφησης υπερύθρου:

1. Όργανα διασποράς (dispersive IR) με φράγμα διασποράς της ακτινοβολίας, που χρησιμοποιούνται κυρίως για ποιοτικές μετρήσεις.
2. Μη διασπείροντα φασματόμετρα IR (non-dispersive IR) τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως για τον ποσοτικό προσδιορισμό και την παρακολούθηση (monitoring) αέριων ρύπων στην ατμόσφαιρα.
3. Φασματόμετρα IR μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared, FTIR) που διαθέτουν συμβολόμετρο αντί φράγματος και είναι κατάλληλα για ποιοτικές και ποσοτικές μετρήσεις.

Παρακάτω φαίνεται ένα περιληπτικό σχεδιάγραμμα τριών διαφορετικών φασματόμετρων όπου είναι εμφανείς οι διαφορές στη διάταξη μεταξύ τους. Το πρώτο (a) είναι φασματόμετρο διασποράς απλής δέσμης, το δεύτερο (b) φασματόμετρο διασποράς διπλής δέσμης και το τρίτο (c) μετασχηματισμού Fourier απλής δέσμης.



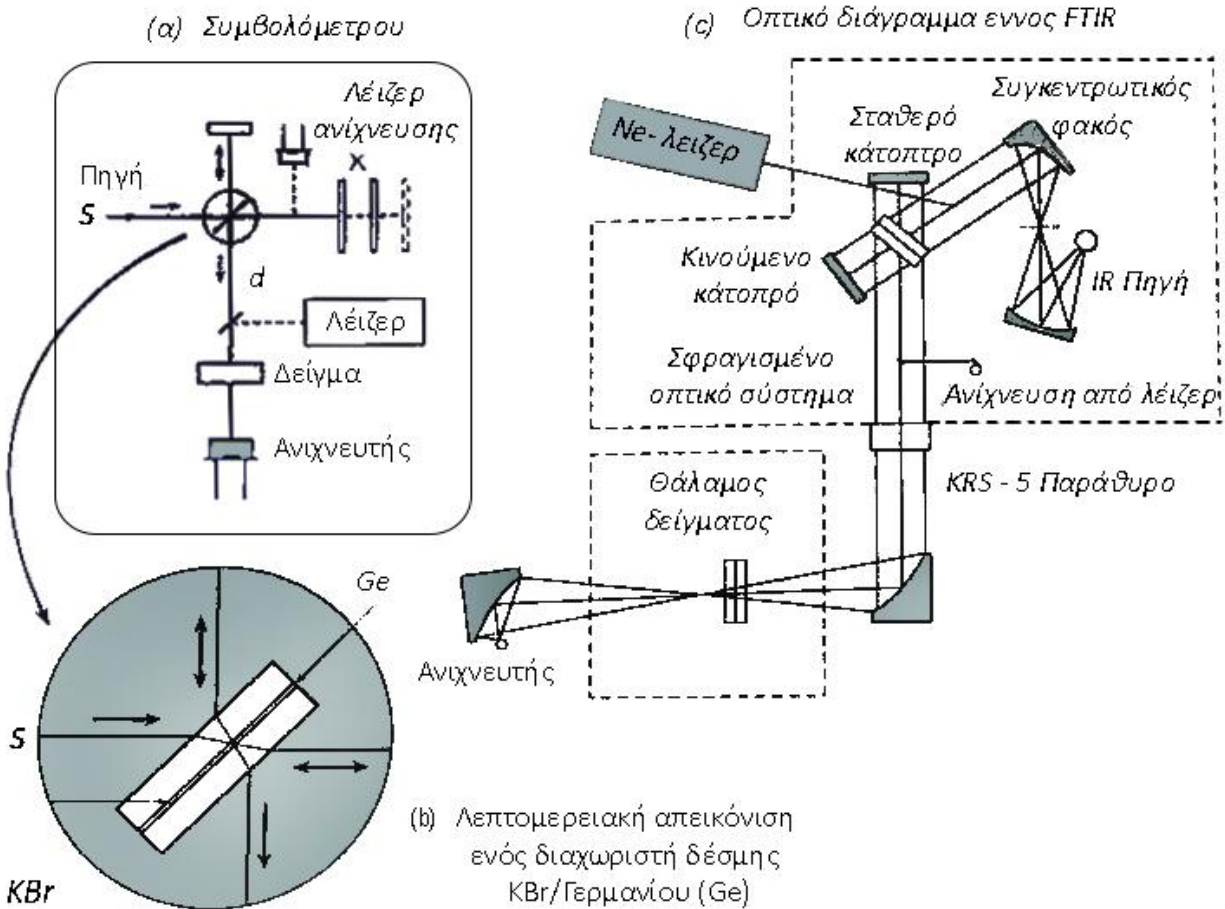
ΕΙΚΟΝΑ 5.6: Φασματοόμετρα IR, α) διασποράς απλής δέσμης (για μέτρηση σε ένα μήκος κύματος, β) διασποράς διπλής δέσμης, γ) μετασχηματισμού Fourier απλής δέσμης

Στη συγκεκριμένη έρευνα χρησιμοποιείται φασματοόμετρο τύπου FTIR απλής δέσμης και συγκεκριμένα το μοντέλο IRAFFINITY-1 της εταιρίας SHIMADZU το οποίο φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



ΕΙΚΟΝΑ 5.7: Φασματόμετρο FTIR, μοντέλο IRAFFINITY-1 της εταιρίας SHIMADZU

Γενικότερα τα φασματόμετρα FTIR εμφανίστηκαν για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1970. Είναι φασματόμετρα απλής δέσμης που δεν έχουν μονοχρωμάτορα φράγματος, αλλά χρησιμοποιούν ένα συμβολόμετρο τύπου Michelson, που τοποθετείται μεταξύ της πηγής και του δείγματος.



ΕΙΚΟΝΑ 5.8: Φασματόμετρα FTIR, α) συμβολόμετρο Michelson, β) διαχωριστής δέσμης, γ) οπτικό διάγραμμα

Στην παραπάνω εικόνα απεικονίζονται σχηματικά τα διάφορα εξαρτήματα ενός φασματόμετρου IR μετασχηματισμού Fourier. Η ακτινοβολία από την πηγή προσπίπτει σε έναν διαχωριστή δέσμης που αποτελείται από ένα φιλμ γερμανίου σε υπόστρωμα KBr, διαπερατό στο κυρίως IR (το σχήμα β της εικόνας). Λόγω της ημιδιαπερατότητάς του δημιουργούνται δύο δέσμες, από τις οποίες η μία προσκρούει (ανακλάται) σε ένα σταθερό κάτοπτρο και η άλλη ανακλάται σε ένα κινητό κάτοπτρο, του οποίου μεταβάλλεται η απόσταση κατά λίγα χιλιοστά από το διαχωριστή δέσμης. Οι δύο αυτές δέσμες ενώνονται κατόπιν, διασχίζουν το δείγμα και προσκρούουν ως σύνολο στον ανιχνευτή.

Αυτό είναι ένα πολυπλεκτικό (multiplexing) φαινόμενο που εμφανίζεται για την παρακολούθηση περισσότερων του ενός οπτικών σημάτων.

Το σπουδαιότερο εξάρτημα του συμβολόμετρου Michelson είναι το κινητό κάτοπτρο που ταλαντώνεται με το χρόνο, έτσι ώστε μια φορά η εξερχόμενη δέσμη να είναι ίδια με την εισερχόμενη (σε φάση) και μία εκτός φάσης. Το σήμα που εξέρχεται καταγράφεται ως σύμβολόγραμμα:

$$I = f(\delta) \quad (6.1)$$

Όπου:

- I : ένταση σήματος εξόδου του ανιχνευτή
- δ : διαφορά φάσης μεταξύ των δύο δεσμίδων

Το σύμβολόγραμμα έχει την εξής μοναδική ιδιότητα ότι κάθε σημείο του (που είναι συνάρτηση της θέσης του κινούμενου κατόπτρου) δίνει πληροφορίες ταυτόχρονα για όλες τις επιμέρους IR συχνότητες. Το σήμα αυτό μπορεί να μετρηθεί ταχύτατα σε ελάχιστα δευτερόλεπτα. Με τη βοήθεια ενός λέιζερ HeNe (632,8 nm) μετριέται επακριβώς η θέση του κινούμενου κατόπτρου (το σχήμα c της εικόνας). Για την αποκωδικοποίηση των συμβολογραμμάτων και την μετατροπή τους σε συμβατικά φάσματα IR τα οποία μπορούν να αξιολογηθούν, χρησιμοποιείται ο μαθηματικός μετασχηματισμός Fourier οποίος αναγράφεται στον παρακάτω τύπο.

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{(\delta)} \cos(2\pi\delta\bar{\nu}) d\delta \quad (6.2)$$

Όπου:

- $I_{(\delta)}$: ένταση της συνολικής δέσμης στον ανιχνευτή
- $\bar{\nu}$: κυματαριθμός
- δ : μετατόπιση του κινητού κατόπτρου

Τα φάσματα που λαμβάνονται έχουν πολύ μεγαλύτερη ευκρίνεια από τα IR φάσματα που λαμβάνονται με τα συμβατικά φασματομέτρα IR διπλής ή απλής δέσμης. [54]

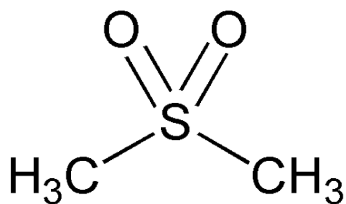
Το φάσμα απορρόφησης το οποίο λαμβάνεται με τα όργανα IR διασποράς ή με τα FTIR μετά το μετασχηματισμό Fourier είναι ένα διάγραμμα με τεταγμένη τη διαπερατότητα του δείγματος επί τοις 100 % και τετμημένη τον κυματαριθμό σε cm^{-1} . Ο ποιοτικός έλεγχος των διαγραμμάτων αυτών γίνεται σύμφωνα με πίνακες αναφοράς οι οποίοι προέκυψαν μετά από την μελέτη φασμάτων πρότυπων ενώσεων. Παρακάτω παρουσιάζονται δύο τέτοιου είδους πίνακες οι οποίοι δείχνουν όλες τις πιθανούς κορυφές που μπορούν να εμφανιστούν μετά τη συγκεκριμένη ποιοτική ανάλυση σε μία οργανική ένωση. [55]

Class	Group	Wavenumber (cm ⁻¹)
Hydrocarbons		
Alkane	C-H	2850-3000
	C-C	800-1000
Aromatic	C-H	3000-3100
	C=C	1450-1600
Alkene	C-H	3080-3140
	C=C	1630-1670
Alkyne	C-H	3300-3320
	C-C	2100-2140
Oxygen Compounds		
Alcohol	O-H	3300-3600
	C-O	1050-1200
Ether	C-O	1070-1150
Aldehyde	C=O	1720-1740
	C-H	2700 -2900
Carboxylic Acids	C=O	1700-1725
	O-H	2500-3300
	C-O	1100-1300
Ester	C=O	1735-1750
	C-O	1000-1300 (2 bands)
Ketone	C=O	1700-1725
Acyl halides	C=O	1785-1815
Anhydrides	C=O	1750;1820 (2 bands)
	O-C	1040-1100
Amides	C=O	1630-1695

ΕΙΚΟΝΑ 5.9: 1^{ος} Πίνακας αναφοράς φασμάτων FTIR οργανικών ενώσεων

Class	Group	Wavenumber (cm ⁻¹)
	N-H	1500-1560
Isocyanates, Isothiocyanates, Diimides, Azides, Ketenes	-N=C=O, -N=C=S -N=C=N-, -N ₃ , C=C=O	2100-2270
Nitrogen compounds		
Amines	N-H	3300-3500
	C-N	1000-1250
	NH ₂	1550-1650
	NH ₂ & N-H	660-900
Nitriles	C≡N	2240-2260
Oxidized Nitrogen Functions		
Oxime (=NOH)	O-H	3550-3600
	C=N	1665± 15
	N-O	945± 15
Amine oxide (N-O)	aliphatic	960± 20
	aromatic	1250± 50
N=O	nitroso	1550± 50
	nitro	1530± 20; 1350± 30
Alkyl bromide	C-H	667
Sulfur compounds		
Thiols	S-H	2550-2600
Esters	S-OR	700-900
Disulfide	S-S	500-540
Thiocarbonyl	C=S	1050-1200
Sulfoxide	S=O	1030-1060
Sulfone	S=O	1325± 25; 1140± 20
Sulfonic acid	S=O	1345
Sulfonyl chloride	S=O	1365± 5; 1180± 10
Sulfate	S=O	1350-1450
Phosphorous compounds		
Phosphine	P-H	2280-2440
		950-1250
Phosphonic acid	(O=)PO-H	2550-2700
Esters	P-OR	900-1050
Phosphine oxide	P=O	1100-1200
Phosphonate	P=O	1230-1260
Phosphate	P=O	1100-1200
Phosphoramidate	P=O	1200-1275
Silicon compounds		
Silane	Si-H	2100-2360
	Si-OR	1000-1110
	Si-CH ₃	1250± 10

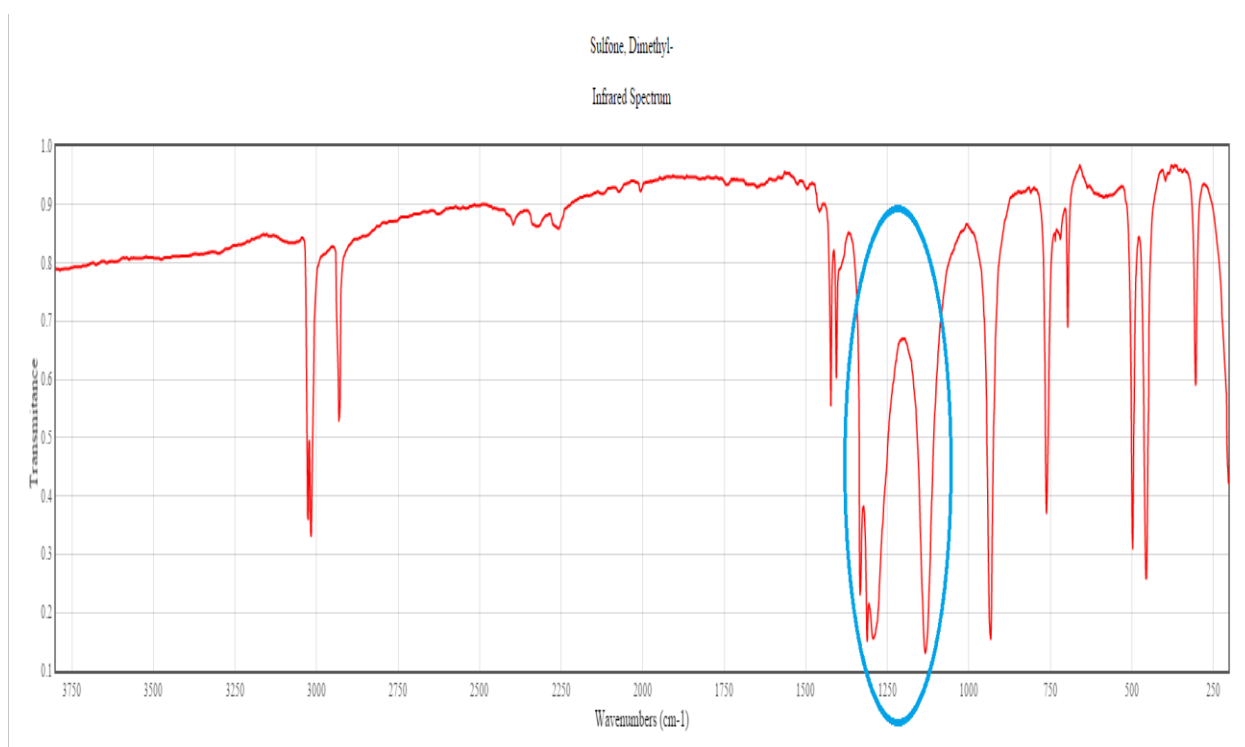
ΕΙΚΟΝΑ 5.10: 2^{ος} Πίνακας αναφοράς φασμάτων FTIR οργανικών ενώσεων



ΕΙΚΟΝΑ 5.11: Διοξιδίαστατη δομή μορίου διμεθυλικής σουλφόνης

Για την καλύτερη κατανόηση της ανάλυσης αυτής παρακάτω παρουσιάζεται ένα παράδειγμα πρότυπου φάσματος μιας συγκεκριμένης οργανικής ένωσης όπου γίνεται και η αντίστοιχη μελέτη των κορυφών του φάσματος αυτού σύμφωνα με τους παραπάνω πίνακες.

Η οργανική ένωση είναι η διμεθυλοσουλφόνη με χημικό τύπο $C_2H_6O_2S$ και μοριακή δομή όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα (5.11). Το φάσμα της ένωσης αυτής παρατάσσεται στην παρακάτω εικόνα. (5.12) [56]



ΕΙΚΟΝΑ 5.12: Φάσμα IR διμεθυλικής σουλφόνης. Το κυκλωμένο με μπλε κύκλο σημείο είναι οι κορυφές που αντιπροσωπεύουν την παρουσία σουλφόνης S=O

Σύμφωνα με το φάσμα αυτό σε μία συνήθη σουλφόνη αναγνωρίζονται οι παρακάτω κορυφές.

- 750 cm^{-1} : είναι η κορυφή η οποία φανερώνει τον σουλφιδικό δεσμό C – S τον οποίο έχει η κάθε θειική ένωση.
- 900 cm^{-1} : είναι η κορυφή που φανερώνει τον εστερικό δεσμό S – OR. Τα μόρια τα οποία έχουν αυτό το δεσμό έχουν παρόμοια μορφή με την σουλφόνη που μελετάται γι' αυτό έχουμε την εμφάνιση αυτής της κορυφής.
- **$1120\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$** : οι κορυφές που εμφανίζονται σε αυτό το διάστημα φανερώνουν την παρουσία **σουλφόνης** καθώς προκύπτουν από την ακτινοβολία του δεσμού **S=O**.
- $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$: οι κορυφές που εμφανίζονται σε αυτό το διάστημα φανερώνουν τον δεσμό C – H ο οποίος υπάρχει σε κάθε οργανική ένωση.

Στις μελέτες, που γίνονται στο κεφάλαιο των αποτελεσμάτων (7ο κεφάλαιο), οι κορυφές που αναλύονται είναι αυτές οι οποίες φανερώνουν την παρουσία σουλφόνης καθώς ο σκοπός της οξειδωσης είναι η μετατροπή των θειικών ενώσεων του δείγματος σε αυτή τη μορφή. Οι κορυφές αυτές είναι αυτές που κυμαίνονται στους κυματαριθμούς $1120\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$, οι κορυφές δηλαδή που είναι κυκλωμένες με μπλε κύκλο στο παραπάνω φάσμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6° : ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6.1. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΣΤΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΧΩΡΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ

6.1.1. Μάζα δ/τος οξειδωτικού ($m_{\delta/τος.οξ}$)

Για την διεξαγωγή του πειράματος χωρίς καταλύτη χρειάζεται, σύμφωνα με την αναλογία (λ) οξειδωτικού-δείγματος που δίνεται από τη σχετική βιβλιογραφία [17], να υπολογιστεί η τελική ποσότητα που χρησιμοποιείται για το κάθε οξειδωτικό. Είναι όμως γνωστό ότι η αναλογία αυτή είναι σύμφωνα με τα moles του οξειδωτικού ($n_{οξ}$) ως προς τα γραμμομόρια θείου του δείγματος (S). Οπότε ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία.

Αρχικά πρέπει να υπολογιστεί η μάζα του θείου στο δείγμα. Αυτό επιτυγχάνεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$m_s = P_s \frac{m_k}{100} \quad (6.1)$$

Όπου:

- m_s : η μάζα του θείου
- P_s : το ποσοστό θείου στο καύσιμο-δείγμα
- m_k : η μάζα του καυσίμου-δείγματος

Έπειτα υπολογίζονται τα γραμμομόρια θείου στο δείγμα σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$S = \frac{m_s}{Ar_s} \quad (6.2)$$

Όπου:

- S : τα γραμμομόρια θείου στο δείγμα
- Ar_s : το ατομικό βάρος του θείου (32 g)

Στη συνέχεια υπολογίζονται τα moles και μετά η μάζα του οξειδωτικού που θα χρησιμοποιηθεί:

$$n_{οξ} = Sλ \quad (6.3)$$

Όπου:

- $n_{οξ}$: τα moles του οξειδωτικού
- $λ$: η αναλογία οξειδωτικού/δείγματος

και σύμφωνα με τον γενικό τύπο $n = \frac{m}{Mr}$ (6.4) έχουμε και τη μάζα του οξειδωτικού:

$$m_{οξ} = n_{οξ} Mr_{οξ} \quad (6.4.1)$$

Όπου:

- $m_{οξ}$: μάζα οξειδωτικού
- $Mr_{οξ}$: μοριακή μάζα οξειδωτικού

Τέλος αφού είναι γνωστή η περιεκτικότητα του δ/τος του οξειδωτικού εύλογα προκύπτει η τελική ποσότητα του δ/τος οξειδωτικού που χρειάζεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$m_{\delta\tau\omicron\varsigma\cdot\omicron\xi} = \frac{m_{οξ}}{Π_{οξ}} \quad (6.5)$$

Όπου:

- $m_{\delta\tau\omicron\varsigma\cdot\omicron\xi}$: μάζα δ/τος οξειδωτικού
- $Π_{οξ}$: περιεκτικότητα δ/τος οξειδωτικού κατά βάρος

6.1.2. υπολογισμός αναλογίας οξειδωτικού/δείγματος (λ)

Υπήρξαν φορές όπου ως δεδομένο δινόταν η μάζα του δ/τος οξειδωτικού που χρησιμοποιούταν και χρειαζόταν να υπολογιστεί η αντίστοιχη αναλογία των moles του οξειδωτικού με τα γραμμομόρια θείου του δείγματος.

Αρχικά σύμφωνα με τους τύπους (6.1) και (6.2) υπολογίζονται τα γραμμομόρια θείου του δείγματος. Έπειτα χρησιμοποιώντας τον τύπο (6.5) στη μορφή

$$m_{o\xi} = m_{\delta\tau\omicron\varsigma.o\xi} \Pi_{o\xi}$$

υπολογίζεται η μάζα του οξειδωτικού

Στη συνέχεια μετατρέποντας τον τύπο (3.4) στις τωρινές ανάγκες:

$$n_{o\xi} = \frac{m_{o\xi}}{Mr_{o\xi}} \quad (6.4.2)$$

υπολογίζονται τα moles του οξειδωτικού.

Τέλος επιλύοντας τον τύπο (6.3) ως προς το (λ) προκύπτει η ζητούμενη αναλογία:

$$\lambda = \frac{n_{o\xi}}{S} \quad (6.3.1)$$

Στους παρακάτω πίνακες εμφανίζονται δύο παραδείγματα αυτών των δύο υπολογισμών τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή ορισμένων πειραμάτων που εμφανίζονται στους αντίστοιχους πίνακες στο κεφάλαιο αποτελεσμάτων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1: Παράδειγμα υπολογισμού μάζας οξειδωτικού

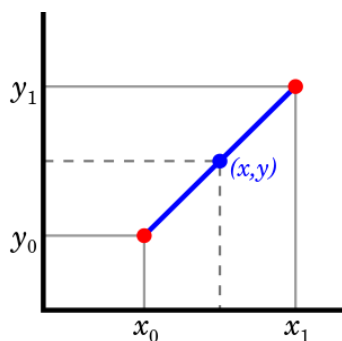
Υπολογισμός μάζας οξειδωτικού				
τύπος	MCH gasoil		LCO	
	H ₂ O ₂	CH ₃ COOH	H ₂ O ₂	CH ₃ COOH
οξειδωτικό				
καύσιμο (g)	50.0000		50.0000	
S (%)	0.0644		4.0000	
S (g)	0.0322		2.0000	
Ar.S (g)	32.0000		32.0000	
S (g-at)	0.0010		0.0625	
αναλογία	3	17	3	17
ποσότητα.οξ (moles)	0.0030	0.0171	0.1875	1.0625
Mr .οξ (g)	34.0000	60.0000	34.0000	60.0000
m.οξ (g)	0.1026	1.0264	6.3750	63.7500
περιεκτικότητα.οξ	0.3000	0.9900	0.3000	0.9900
ποσότηταδ/τος.οξ (g)	0.3421	1.0367	21.2500	64.3939

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2: Παράδειγμα υπολογισμού αναλογίας οξειδωτικού συστήματος

Υπολογισμός αναλογίας				
τύπος	MCH gasoil		LCO	
	H ₂ O ₂	CH ₃ COOH	H ₂ O ₂	CH ₃ COOH
οξειδωτικό				
καύσιμο	30.0000		30.0000	
S (%)	0.0644		3.2000	
S (g)	0.0193		0.9600	
Ar.S (g)	32.0000		32.0000	
S (g-at)	0.0006		0.0300	
ποσότητα.δ/τος.οξ (g)	30.0000	15.0000	30.0000	15.0000
περιεκτικότητα.οξ	0.3000	0.9900	0.3000	0.9900
m.οξ (g)	9.0000	14.8500	9.0000	14.8500
Mr .οξ (g)	34.0000	60.0000	34.0000	60.0000
ποσότητα.οξ (moles)	0.2647	0.2475	0.2647	0.2475
αναλογία	438	410	8.8	8.3

6.2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΣΤΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ

Για την διεξαγωγή του συγκεκριμένου πειράματος έγιναν οι παρακάτω δύο υπολογισμοί.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.1:
Γραμμική παρεμβολή

Αρχικά, στη σχετική βιβλιογραφία [18], όλες οι ποσότητες αναγράφονται σε moles της κάθε ουσίας. Οπότε με την βοήθεια του γενικού τύπου (6.4) $n=m/Mr$ και επιλύοντάς τον ως προς τη μάζα, υπολογίζεται η μάζα της κάθε ουσίας που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του καταλύτη καθώς και για την συνέχεια του πειράματος.

Ο δεύτερος υπολογισμός ο οποίος γίνεται αφορά την αναλογία μάζα δείγματος/οξειδωτικού-καταλύτη που χρησιμοποιείται σύμφωνα με τις ποσότητες moles οι οποίες αναγράφονται στο σχετική βιβλιογραφία. Αυτό επιτυγχάνεται με μία αναγωγή στη μονάδα και συγκεκριμένα γίνεται ο παρακάτω υπολογισμός:

$$\Lambda = \frac{m_{ox(cat)}}{m_{\delta}} \quad (6.6)$$

Όπου:

- Λ : η συγκεκριμένη αναλογία κατά βάρος
- $M_{ox(cat)}$: η μάζα του οξειδωτικού ή του καταλύτη

6.3. ΚΟΙΝΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

6.3.1. Διόρθωση τελικής τιμής

στην τελική τιμή του κάθε δείγματος, που έχουμε μετά το πέρας της ανάλυσής του στο ANTEK, γίνεται διόρθωση αυτής σύμφωνα με τον παρακάτω τρόπο. Λαμβάνοντας υπόψιν τις τιμές ορισμένων πρότυπων δειγμάτων γνωστής

περιεκτικότητας θείου, με τη μέθοδο της γραμμικής παρεμβολής, η τελική τιμή διορθώνεται στα πραγματικά δεδομένα. Η μέθοδος της γραμμικής παρεμβολής περιγράφεται παρακάτω.

$$\frac{y - y_0}{x - x_0} = \frac{y_1 - y_0}{x_1 - x_0} \Rightarrow y = y_0 + (y_1 - y_0) \frac{x - x_0}{x_1 - x_0} \quad (6.7)$$

Μετατρέποντας τον παραπάνω γενικό τύπο (6.7) στα δεδομένα του συγκεκριμένου πειράματος προκύπτει ο παρακάτω τύπος:

$$ppmS_{\delta\theta} = \frac{(maxx - minn)(ppmS_{gc} - S_{min})}{(S_{max} - S_{min})} + minn \quad (6.7.1)$$

Όπου:

- $ppmS_{\delta\theta}$: η ποσότητα θείου του δείγματος μετά την παραπάνω διόρθωση σε ppm
- $maxx$: η πραγματική ποσότητα θείου του πρότυπου δείγματος με την μεγαλύτερη ποσότητα σε ppm
- $minn$: η πραγματική ποσότητα θείου του πρότυπου δείγματος με την μικρότερη ποσότητα σε ppm
- $ppmS_{antek}$: η ποσότητα θείου του δείγματος η οποία δείχνει το ANTEK σε ppm
- S_{min} : η ποσότητα θείου του πρότυπου δείγματος με την μικρότερη ποσότητα που δείχνει το ANTEK σε ppm
- S_{max} : η ποσότητα θείου του πρότυπου δείγματος με την μεγαλύτερη ποσότητα που δείχνει το ANTEK σε ppm

6.3.2. Υπολογισμοί αραίωσης

Όπως αναφέρεται αναλυτικά στο πειραματικό μέρος επειδή το ANTEK είναι ρυθμισμένο για τη μέτρηση μέχρι ενός συγκεκριμένου ορίου-ποσότητας θείου, χρειάστηκε σε κάποια δείγματα να γίνει αραίωση με κηροζίνη μηδενικού θείου για να μπορέσουν να μετρηθούν από τη συγκεκριμένη συσκευή ανάλυσης. Οπότε η ποσότητα θείου η οποία προέκυπτε για αυτά τα δείγματα μετά από την παραπάνω επεξεργασία της μέτρησης δεν ήταν η πραγματική. Για τον υπολογισμό της πραγματικής ποσότητας γινόταν ο παρακάτω υπολογισμός.

Αρχικά, όπως αναγράφεται και στο αντίστοιχο υποκεφάλαιο του πειραματικού μέρους, ζυγίστηκε η ποσότητα δείγματος καθώς και η ποσότητα κηροζίνης με την οποία αραιώθηκε. Οπότε προσθέτοντας αυτές τις δύο ποσότητες γνωστοποιείται η μάζα του τελικού δείγματος που πάει για μέτρηση.

$$m_{ολ} = m_{\delta} + m_{κ} \quad (6.8)$$

Όπου:

- $m_{ολ}$: ολική μάζα τελικού αραιωμένου δείγματος
- m_{δ} : μάζα δείγματος
- $m_{κ}$: μάζα κηροζίνης

Έπειτα με τη χρήση του λόγου της ολικής μάζας με τη μάζα του δείγματος υπολογίζεται η τιμή της ποσότητας θείου στο δείγμα αφαιρώντας το σφάλμα της αραίωσης. Αυτό επιτυγχάνεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$ppmS_{αρ} = \frac{m_{ολ}}{m_{\delta}} ppmS_{σφ} \quad (6.9)$$

Όπου:

- $ppmS_{αρ}$: η παραπάνω ζητούμενη ποσότητα θείου του δείγματος

6.3.3. Διόρθωση σύμφωνα με την πυκνότητα αναφοράς του ANTEK

Όπως όλες οι συσκευές ανάλυσης έτσι και το ANTEK έχει ρυθμιστεί να μετράει σε μία συγκεκριμένη πυκνότητα δείγματος. Οπότε όλες οι μετρήσεις οι οποίες δείχνει είναι σύμφωνα με αυτή τη πυκνότητα. Άρα οι τελικές μετρήσεις θα πρέπει να προσαρμοστούν σύμφωνα με την πυκνότητα του κάθε δείγματος που μετράται. Αυτή η διόρθωση επιτυγχάνεται με τον παρακάτω τρόπο.

Έστω ρ_{antek} η πυκνότητα αναφοράς του ANTEK και ρ_{δ} η πυκνότητα του δείγματος στους 15°C

- αν $\rho_{\text{antek}} > \rho_{\delta}$ ΤΟΤΕ:

$$\text{ppmS} = \frac{\text{ppmS}_{\alpha\rho}}{\frac{\rho_{\text{antek}}}{\rho_{\delta}}} \Rightarrow \text{ppmS} = \frac{\text{ppmS}_{\alpha\rho} \rho_{\delta}}{\rho_{\text{antek}}} \quad (6.10.1)$$

- αν $\rho_{\text{antek}} < \rho_{\delta}$ ΤΟΤΕ:

$$\text{ppmS} = \text{ppmS}_{\alpha\rho} \frac{\rho_{\text{antek}}}{\rho_{\delta}} \quad (6.10.2)$$

Όπου:

- ppmS : η πραγματική τελική ποσότητα θείου στο δείγμα

Όλοι οι παραπάνω υπολογισμοί φαίνονται στον παρακάτω ενδεικτικό πίνακα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3: Παράδειγμα των παραπάνω υπολογισμών

Αραίωση με Κηροζίνη μηδενικού S (1:6)

mδ	mκ	mol	πυκνότητα θερμοκρασίας 15 (C) (g/cm ³)	ppm S αρ.	ppm S αρ.2 (μη διορθωμένο)	ppm S	δείγμα αναφοράς	πυκνότητα μέτρησης ANTEK
1.0384	6.3727	7.4111	0.8167	450.46	400.8	2814.5	s.1000	0.83
							1207.18	
1.0361	6.1711	7.2072	0.8157	310.63	290.0	1982.8	s.500	
1.0596	6.4383	7.4979	0.8144	231.75	227.6	1580.1	575.77	

6.4. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ

Για τον υπολογισμό της απόδοσης του κάθε πειράματος έγινε η παρακάτω γνωστή διαδικασία.

Αρχικά μετρήθηκε η ποσότητα θείου του αρχικού καυσίμου-δείγματος και έπειτα συγκρίθηκε με την ποσότητα θείου του τελικού δείγματος σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$\alpha = (ppmS_0 - ppmS_i) \frac{100}{ppmS_0} \quad (6.11)$$

Όπου:

- α : η ζητούμενη απόδοση
- $ppmS_0$: η ποσότητα θείου του αρχικού καυσίμου-δείγματος
- $ppmS_i$: η ποσότητα θείου του τελικού δείγματος

Η απόδοση υπολογίζεται επί τοις εκατό (%)

Παραδείγματα του παραπάνω υπολογισμού φαίνονται στους αντίστοιχους πίνακες στο κεφάλαιο των αποτελεσμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΡΕΥΝΑΣ

Στο κεφάλαιο αυτό εμφανίζονται σε πίνακες αναλυτικά όλα τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξάχθηκαν για την υλοποίηση της έρευνας αυτής. Επίσης εμφανίζονται και γραφήματα τα οποία διευκολύνουν τον αναγνώστη στην σύγκριση των αποτελεσμάτων αλλά και φάσματα από τον FT-IR τα οποία δίνουν μία πιο σαφή εικόνα για την ποιοτική λειτουργία της διαδικασίας. Κάτω από κάθε ένα από αυτά υπάρχει και ο αρχικός αντίστοιχος σχολιασμός. Τα γενικά συμπεράσματα τα οποία προκύπτουν από τα αποτελέσματα σχολιάζονται αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο.

Σημείωση:

Αρχικά θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα κλάσματα πετρελαίου, τα οποία χρησιμοποιούνται ως καύσιμα βάσης στα παραπάνω πειράματα, περιέχουν πολλές αρωματικές ενώσεις. Οι τελευταίες επηρεάζουν πολύ την ποιότητα του καυσίμου. Οι διαλύτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται στο στάδιο της εκχύλισης, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, είναι: η meth-OH, το ACN και το DMF. Οι δύο τελευταίοι λόγω τις πολικότητας τους εκτός από τις οξειδωμένες θειούχες ενώσεις τραβάνε και πολλές από τις αρωματικές ενώσεις του καυσίμου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ποιότητάς του καθώς και την σημαντική απορρόφηση ποσότητας καυσίμου από τους συγκεκριμένους διαλύτες. Επομένως, όπως φαίνεται παρακάτω, ενώ οι δύο αυτοί διαλύτες εμφανίζουν μεγαλύτερες αποδόσεις αποθείωσης, θεωρούνται χειρότεροι διαλύτες από την μεθανόλη αφού με αυτούς επηρεάζεται η ποιότητα του καυσίμου. Αυτό επισημάνεται και παρακάτω στον σχολιασμό των πινάκων.

7.1. ΠΙΝΑΚΕΣ

Στους παρακάτω πίνακες εμφανίζονται οι εξής τιμές για το κάθε καύσιμο:

- Ουσία η οποία χρησιμοποιήθηκε για την κάθε οξείδωση
- Αναλογία της οξειδωτικής ουσίας με το καύσιμο
- Ποσότητα της οξειδωτικής ουσίας
- Ουσία η οποία χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης για την διαδικασία της εκχύλισης
- Αναλογία του διαλύτη με το καύσιμο
- Περιεκτικότητα θείου σε ppm S στο τελικό δείγμα η οποία υπολογίστηκε, μετά από τις μετρήσεις που έγιναν στο ANTEK το οποίο περιγράφεται στο κεφάλαιο της οργανολογίας, με τρόπο τον οποίο περιγράφεται στο υπολογιστικό μέρος.
- Απόδοση της διαδικασίας σε σχέση με την αρχική περιεκτικότητα θείου του καυσίμου.

Αρχικά παρουσιάζεται ένας πίνακας ο οποίος επεξηγεί την ονοματολογία των δειγμάτων.

Πίνακας 7.1: Ονοματολογία δειγμάτων

ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ				
ΕΙΔΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	ΠΕΙΡΑΜΑ	Χωρίς Κατάλυση	Με Κατάλυση A-TPA	Με Κατάλυση ph-acid
	ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΣ	A	B	C
<i>Light Cycle Oil</i>	LCO	LCO.A.i	LCO.B.i	LCO.C.i
<i>Light Catalytic Cycle Oil</i>	LCCO	LCCO.A.i	LCCO.B.i	LCCO.C.i
<i>Mhc Gasoil 4000</i>	MHC	MHC.A.i	MHC.B.i	MHC.C.i
<i>Tyre Pyrolysis Oil</i>	TPO	TPO.A.i	TPO.B.i	TPO.C.i
ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Για πειράματα που έγιναν για την σύγκριση του χρόνου ονομάζονται : TIME.i				

Οι σειρές των πινάκων χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες:

1. Πίνακες αποτελεσμάτων των πειραμάτων στα δείγματα του LCO
2. Πίνακες αποτελεσμάτων των πειραμάτων στα δείγματα του LCCO
3. Πίνακες αποτελεσμάτων των πειραμάτων στα δείγματα του MHC Gasoil 4000
4. Πίνακες αποτελεσμάτων των πειραμάτων στα δείγματα του TPO

1. LCO

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.2: Αποτελέσματα πειραμάτων χωρίς καταλύτη στα δείγματα του LCO

LCO							
ΧΩΡΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ							
Όνομα δείγματος	Οξειδωση			Εκχύλιση		ppm S	απόδοση (%)
	Υλικό	Αναλογία	Ποσότητα (g)	Υλικό	Αναλογία		
LCO	-	-	-	-	-	38000	-
LCO.A.1	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:3/1:17	21.25/64.4	-	-	16841	55.68
LCO.A.2	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:3/1:17	21.25/64.4	Me-OH	1:1	9465	75.09
LCO.A.3	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:3/1:17	21.25/64.4	Me-OH	2:1	9431	75.18
LCO.A.4	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:3/1:17	21.25/64.4	A C N	1:1	12146	68.04
LCO.A.5	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:3/1:17	21.25/64.4	A C N	2:1	8692	77.13
LCO.A.6	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:8.8/1:8.3	30/15	-	-	17363	54.31
LCO.A.7	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:8.8/1:8.3	30/15	Me-OH	1:1	14772	61.13
LCO.A.8	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:8.8/1:8.3	30/15	Me-OH	2:1	8402	77.89
LCO.A.9	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:6/1:34	42.5/120.8	-	-	14362	62.20
LCO.A.10	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:6/1:34	42.5/120.8	Me-OH	1:1	14169	62.71
LCO.A.11	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:6/1:34	42.5/120.8	Me-OH	2:1	6818	82.06

Στον παραπάνω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων χωρίς την χρήση καταλύτη για διάφορες ποσότητες του οξειδωτικού συστήματος. Εδώ, όπως και στους παρακάτω αντίστοιχους πίνακες, φαίνεται πως με την αύξηση της αναλογίας των οξειδωτικών η απόδοση αυξάνεται. Το ίδιο συμβαίνει και με την αύξηση

της ποσότητας του διαλύτη στο στάδιο της εκχύλισης. Το τελευταίο αποδεικνύεται στην μεγαλύτερη τιμή της απόδοσης του πίνακα (82,06%) στο πείραμα (LCO.A.11) όπου χρησιμοποιείται διπλάσια ποσότητα οξειδωτικού συστήματος καθώς και διπλάσια ποσότητα διαλύτη.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.3: Αποτελέσματα πειραμάτων με καταλύτη το A-TPA στα δείγματα του LCCO

LCO							
ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΤΟ Α-TPA							
Όνομα δείγματος	οξείδωση			Εκχύλιση		ppm S	απόδοση (%)
	Υλικό	Αναλογία	Ποσότητα (g)	Υλικό	Αναλογία		
LCO	-	-	-	-	-	38000	-
LCO.B.1	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	-	-	29763	21.68
LCO.B.2	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	Me-OH	1:1	26261	30.89
LCO.B.3	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	Me-OH	2:1	26678	29.79
LCO.B.4	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH/A-TPA	1:0.32/1:0.12	30/15/0.1	-	-	19797	47.90
LCO.B.5	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH/A-TPA	1:0.32/1:0.12	30/15/0.1	Me-OH	1:1	12318	67.59
LCO.B.6	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH/A-TPA	1:0.32/1:0.12	30/15/0.1	Me-OH	2:1	5893	84.49
LCO.B.7	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	-	-	15561	59.05
LCO.B.8	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	Me-OH	1:1	12376	67.43
LCO.B.9	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	Me-OH	2:1	10599	72.11
LCO.B.10	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.32/1:0.12	18.14/0.6	-	-	32464	14.57
LCO.B.11	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.32/1:0.12	18.14/0.6	Me-OH	1:1	31882	16.10
LCO.B.12	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.32/1:0.12	18.14/0.6	Me-OH	2:1	30991	18.44

Σε αυτόν τον πίνακα παρατηρείται ότι η αύξηση του καταλύτη A-TPA δεν ευνοεί την αντίδραση λόγω υπερεπάρκειας. Αυτό φαίνεται αν συγκρηθούν τα αποτελέσματα των πειραμάτων LCO.B.7/8/9 με αυτά των LCO.B.10/11/12 όπου χρησιμοποιείται η διπλάσια ποσότητα οξειδωτικού συστήματος. Από την άλλη πλευρά καθώς αυξάνεται η ποσότητα του διαλύτη, αυξάνεται και η αποθείωση του δείγματος.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.4: Αποτελέσματα πειραμάτων με καταλύτη το rh-acid στα δείγματα του LCCO

LCO							
ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΤΟ RH-ACID							
Όνομα δείγματος	οξείδωση			Εκχύλιση		ppm S	απόδοση (%)
	Υλικό	Αναλογία	Ποσότητα (g)	Υλικό	Αναλογία		
LCO	-	-	-	-	-	38000	-
LCO.C.1	H ₂ O ₂ /rh-acid	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	-	-	31266	17.72
LCO.C.2	H ₂ O ₂ /rh-acid	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	Me-OH	1:1	12168	67.98
LCO.C.3	H ₂ O ₂ /rh-acid	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	Me-OH	2:1	10995	71.07
LCO.C.4	H ₂ O ₂ /rh-acid	1:0.32/1:0.12	18.14/0.6	-	-	27552	27.50
LCO.C.5	H ₂ O ₂ /rh-acid	1:0.32/1:0.12	18.14/0.6	Me-OH	1:1	17934	52.80
LCO.C.6	H ₂ O ₂ /rh-acid	1:0.32/1:0.12	18.14/0.6	Me-OH	2:1	12580	66.89

Και εδώ παρατηρείται το παραπάνω φαινόμενο δηλαδή ότι η αύξηση του οξειδωτικού συστήματος φέρνει αρνητικά αποτελέσματα. Αυτό αποδεικνύεται παρατηρώντας τις τιμές της απόδοσης στα πειράματα (LCO.C.3) και (LCO.C.6) όπου η απόδοση του δεύτερου είναι μικρότερη από του πρώτου. Παρ' όλα αυτά η αύξηση της ποσότητας του διαλύτη επιφέρει μεγαλύτερη απόδοση αποθείωσης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.5: Αποτελέσματα πειραμάτων στα πειράματα με καταλύτη το A-TPA με σκοπό την σύγκριση χρόνου οξείδωσης

LCO						
ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ						
Όνομα δείγματος	οξείδωση			Χρόνος	ppm S	απόδοση (%)
	Υλικό	Αναλογία	Ποσότητα (g)			
TIME.1	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	1.5	37700	0.79
TIME.2	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	2.5	37199	2.11
TIME.3	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	5	32530	14.40

Φαίνεται λοιπόν πως η διάρκεια παίζει πολύ σημαντικό ρόλο με βέλτιστη τις 5 h , στις συγκεκριμένες αναλογίες οξειδωτικού συστήματος, καθώς εκεί εμφανίζεται πολύ

μεγαλύτερη απόδοση της αντίδρασης από τα προηγούμενα πειράματα με μικρότερη διάρκεια οξειδωσης.

2. LCCO

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.6: Αποτελέσματα πειραμάτων χωρίς καταλύτη στα δείγματα του LCCO

LCCO							
ΧΩΡΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ							
Όνομα δείγματος	οξείδωση			Εκχύλιση		ppm S	απόδοση (%)
	Υλικό	Αναλογία	Ποσότητα (g)	Υλικό	Αναλογία		
LCCO	-	-	-	-	-	2970	-
LCCO.A.1	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:2.1/1:1.4	0.4/1.1	-	-	2965	0.17
LCCO.A.2	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:2.1/1:1.4	0.4/1.1	Me-OH	1:1	2926	1.49
LCCO.A.3	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:2.1/1:1.4	0.4/1.1	Me-OH	2:1	1520	48.83
LCCO.A.4	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:2.1/1:1.4	0.4/1.1	A C N	1:1	1280	56.92
LCCO.A.5	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:2.1/1:1.4	0.4/1.1	A C N	2:1	1164	60.80
LCCO.A.6	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:3/1:17	1.6/4.8	-	-	2967	0.10
LCCO.A.7	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:3/1:17	1.6/4.8	Me-OH	1:1	2225	25.08
LCCO.A.8	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:3/1:17	1.6/4.8	Me-OH	2:1	2295	22.74
LCCO.A.9	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:3/1:17	1.6/4.8	A C N	1:1	1653	44.33
LCCO.A.10	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:3/1:17	1.6/4.8	A C N	2:1	1055	64.47
LCCO.A.11	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:3/1:17	1.6/4.8	DMF	1:1	1191	59.89
LCCO.A.12	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:3/1:17	1.6/4.8	DMF	2:1	786	73.55
LCCO.A.13	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:30/1:170	16/48	-	-	1655	44.27
LCCO.A.14	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:30/1:170	16/48	Me-OH	1:1	1152	61.23
LCCO.A.15	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:30/1:170	16/48	Me-OH	2:1	822	72.33
LCCO.A.16	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:30/1:170	16/48	A C N	1:1	661	77.74
LCCO.A.17	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:30/1:170	16/48	A C N	2:1	372	87.47
LCCO.A.18	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:30/1:170	16/48	DMF	1:1	713	75.99
LCCO.A.19	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:30/1:170	16/48	DMF	2:1	441	85.14
LCCO.A.20	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:94/1:88	30/15	-	-	2815	5.24
LCCO.A.21	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:94/1:88	30/15	Me-OH	1:1	1983	33.24
LCCO.A.22	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:94/1:88	30/15	Me-OH	2:1	1580	46.80

Στον παραπάνω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων χωρίς την χρήση καταλύτη για διάφορες ποσότητες του οξειδωτικού συστήματος. Και εδώ παρατηρείται, συγκρίνοντας τα πειράματα μεταξύ τους, ότι χρησιμοποιώντας μεγαλύτερες ποσότητες οξειδωτικών στην διαδικασία της οξείδωσης, η συνολική απόδοση της αποθείωσης αυξάνεται. Επίσης χρησιμοποιώντας την διπλάσια ποσότητα διαλύτη στο στάδιο της εκχύλισης παρατηρείται ακόμα μεγαλύτερη αύξηση της απόδοσης. Τέλος φαίνεται ότι οι διαλύτες DMF και ACN είναι πιο δραστικοί από την μεθανόλη αλλά αυτό, για λόγους που έχουν αναφερθεί παραπάνω, δεν είναι απολύτως σωστό.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.7: Αποτελέσματα πειραμάτων με καταλύτη το A-TPA στα δείγματα του LCCO

LCCO							
ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΤΟ A-TPA							
Όνομα δείγματος	οξείδωση			Εκχύλιση		ppm S	απόδοση (%)
	Υλικό	Αναλογία	Ποσότητα (g)	Υλικό	Αναλογία		
LCCO	-	-	-	-	-	2970	-
LCCO.B.1	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	-	-	2963	0.24
LCCO.B.2	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	Me-OH	1:1	2584	13.00
LCCO.B.3	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	-	-	2965	0.17
LCCO.B.4	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	Me-OH	1:1	2800	5.72
LCCO.B.5	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	Me-OH	2:1	2960	0.34
LCCO.B.6	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.32/1:0.12	18.14/0.6	-	-	2949	0.71
LCCO.B.7	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.32/1:0.12	18.14/0.6	Me-OH	1:1	2788	6.14
LCCO.B.8	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.32/1:0.12	18.14/0.6	Me-OH	2:1	2336	21.34
LCCO.B.9	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	-	-	2968	0.07
LCCO.B.10	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	Me-OH	1:1	2967	0.10
LCCO.B.11	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	Me-OH	2:1	2966	0.13

Εδώ φαίνεται πως η απόδοση της όλης διαδικασίας σε οποιοδήποτε από τα πειράματα είναι σχετικά πολύ μικρή εκτός από μία τιμή όπου η ποσότητα του οξειδωτικού συστήματος καθώς και του διαλύτη είναι η διπλάσια και η απόδοση αγγίζει την τιμή (21,34%) στο πείραμα LCCO.B.8 .

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.8: Αποτελέσματα πειραμάτων με καταλύτη το rh-acid στα δείγματα του LCCO

LCCO							
ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΤΟ RH-ACID							
Όνομα δείγματος	οξειδωση			Εκχύλιση		ppm S	απόδοση (%)
	Υλικό	Αναλογία	Ποσότητα (g)	Υλικό	Αναλογία		
LCCO	-	-	-	-	-	2970	-
LCCO.C.1	H ₂ O ₂ /rh-acid	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	-	-	2968	0.07
LCCO.C.2	H ₂ O ₂ /rh-acid	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	Me-OH	1:1	1858	37.44
LCCO.C.3	H ₂ O ₂ /rh-acid	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	Me-OH	2:1	1491	49.80
LCCO.C.4	H ₂ O ₂ /rh-acid	1:0.32/1:0.12	18.14/0.6	-	-	2966	0.13
LCCO.C.5	H ₂ O ₂ /rh-acid	1:0.32/1:0.12	18.14/0.6	Me-OH	1:1	1881	36.66
LCCO.C.6	H ₂ O ₂ /rh-acid	1:0.32/1:0.12	18.14/0.6	Me-OH	2:1	1279	56.93

Εδώ φαίνεται, όπως και στον αντίστοιχο πίνακα της προηγούμενης παραγράφου, ότι η αναλογία του οξειδωτικού συστήματος δεν παίζει και τόσο ρόλο ενώ αντίθετα η αναλογία του διαλύτη παίζει πρωτεύοντα ρόλο καθώς με την αύξησή της η απόδοση φτάνει σε αρκετά μεγάλες διακυμάνσεις από την αρχική. Αυτό αποδεικνύεται καλύτερα παρατηρώντας την μεγαλύτερη τιμή απόδοσης του πίνακα (56,93%) του πειράματος (LCCO.C.6) όπου η ποσότητα του διαλύτη είναι η διπλάσια της αρχικής.

3. MHC Gasoil 4000

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.9: Αποτελέσματα πειραμάτων χωρίς καταλύτη στα δείγματα του MHC Gasoil 4000

MHC GASOIL 4000							
ΧΩΡΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ							
Όνομα δείγματος	οξειδωση			Εκχύλιση		ppm S	απόδοση (%)
	Υλικό	Αναλογία	Ποσότητα (g)	Υλικό	Αναλογία		
Mhc Gasoil 4000	-	-	-	-	-	556	-
MHC.A.1	-	-	-	Me-OH	1:1	530	4.68
MHC.A.2	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:0.04/1:0.2	0.004/0.011	-	-	550	1.08
MHC.A.3	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:0.04/1:0.2	0.004/0.011	Me-OH	1:1	520	6.47
MHC.A.4	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:3/1:17	0.4/1.02	-	-	537	3.42
MHC.A.5	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:3/1:17	0.4/1.02	Me-OH	1:1	535	3.78
MHC.A.6	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:3/1:17	0.4/1.02	Me-OH	2:1	477	14.21
MHC.A.7	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:3/1:17	0.4/1.02	A C N	1:1	529	4.86
MHC.A.8	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:3/1:17	0.4/1.02	A C N	2:1	463	16.73
MHC.A.9	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:6/1:34	0.8/2.04	-	-	532	4.32
MHC.A.10	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:6/1:34	0.8/2.04	Me-OH	1:1	434	21.94
MHC.A.11	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:6/1:34	0.8/2.04	Me-OH	2:1	380	31.65
MHC.A.12	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:6/1:34	0.8/2.04	A C N	1:1	422	24.10
MHC.A.13	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:6/1:34	0.8/2.04	A C N	2:1	366	34.17
MHC.A.14	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:35/1:164	4/10	Me-OH	1:1	324	41.80
MHC.A.15	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:35/1:164	4/10	Me-OH	2:1	256	53.92
MHC.A.16	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:35/1:164	4/10	A C N	1:1	225	59.50
MHC.A.17	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:35/1:164	4/10	A C N	2:1	130	76.71
MHC.A.18	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:438/1:410	30/15	-	-	499	10.22
MHC.A.19	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:438/1:410	30/15	Me-OH	1:1	327	41.21
MHC.A.20	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:438/1:410	30/15	Me-OH	2:1	304	45.31

Στον παραπάνω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων χωρίς την χρήση καταλύτη για διάφορες ποσότητες του οξειδωτικού συστήματος. Αν συγκριθούν τα πειράματα τα οποία έχουν κοινό διαλύτη στο στάδιο της εκχύλισης καθώς και κοινή ποσότητα του τελευταίου, φαίνεται ότι καθώς αυξάνεται η ποσότητα του οξειδωτικού συστήματος, αυξάνεται και η συνολική απόδοση της όλης αποθείωσης.

Αυτό φαίνεται ειδικότερα αν παρατηρηθεί το πείραμα (MHC.A.1) όπου το οξειδωτικό σύστημα έχει πολύ μικρή ποσότητα και αντίστοιχα η απόδοση είναι (1,08%) με το πείραμα (MHC.A.19) όπου οι αναλογίες είναι πολύ μεγάλες και αντίστοιχα η απόδοση έχει την τιμή (41.21%). Όσον αφορά το στάδιο της εκχύλισης, παρατηρείται μεγαλύτερη απόδοση όταν ο διαλύτης χρησιμοποιείται σε διπλάσια ποσότητα από την αρχική αναλογία 1:1. Επίσης εδώ φαίνεται πως οι διαλύτες ACN και DMF προκαλούν μεγαλύτερη αποθείωση από την μεθανόλη. Αυτό όμως δεν τους κάνει καλύτερους διαλύτες από αυτή καθώς έχει αποδειχθεί ότι οι δύο αυτοί διαλύτες μαζί με τις οξειδωμένες θειικές ενώσεις του δείγματος τραβάνε και ορισμένες αρωματικές ενώσεις με αποτέλεσμα να αλλοιώνουν την ποιότητα του καυσίμου, γεγονός το οποίο έχει αναλυθεί εκτενέστερα στην αρχή του κεφαλαίου. Οπότε η μεθανόλη θεωρείται καταλληλότερος διαλύτης από τους προηγούμενους δύο στο στάδιο της εκχύλισης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.10: Αποτελέσματα πειραμάτων με καταλύτη το A-TPA στα δείγματα του MHC Gasoil 4000

MHC GASOIL 4000							
ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΤΟ Α-TPA							
Όνομα δείγματος	Οξείδωση			Εκχύλιση		ppm S	απόδοση (%)
	Υλικό	Αναλογία	Ποσότητα (g)	Υλικό	Αναλογία		
<i>Mhc Gasoil 4000</i>	-	-	-	-	-	556	-
<i>MHC.B.1</i>	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	-	-	536	3.53
<i>MHC.B.2</i>	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	Me-OH	1:1	473	14.98
<i>MHC.B.3</i>	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	Me-OH	2:1	468	15.83
<i>MHC.B.4</i>	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.32/1:0.12	18.14/0.6	-	-	497	10.54
<i>MHC.B.5</i>	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.32/1:0.12	18.14/0.6	Me-OH	1:1	484	12.91
<i>MHC.B.6</i>	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.32/1:0.12	18.14/0.6	Me-OH	2:1	463	16.69
<i>MHC.B.7</i>	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	-	-	514	7.48
<i>MHC.B.8</i>	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	Me-OH	1:1	464	16.51
<i>MHC.B.9</i>	H ₂ O ₂ /A-TPA	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	Me-OH	2:1	424	23.79

Όπως και προηγουμένως, σε αυτόν τον πίνακα παρατηρείται ότι η αύξηση του οξειδωτικού συστήματος με καταλύτη δεν είναι ευνοϊκή για την αντίδραση. Επιπλέον και εδώ φαίνεται αυτό, το οποίο έχει ειπωθεί και παραπάνω, ότι η διπλάσια ποσότητα διαλύτη στο στάδιο της εκχύλισης επιφέρει μεγαλύτερη απόδοση στην όλη διαδικασία. Τα παραπάνω λεγόμενα αποδεικνύονται περισσότερο βλέποντας την μεγαλύτερη απόδοση (23,79%) που εμφανίζεται στο πείραμα (MHC.B.9) όπου οι αναλογίες του οξειδωτικού συστήματος είναι οι αρχικές ενώ η ποσότητα διαλύτη είναι η διπλάσια.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.11: Αποτελέσματα πειραμάτων με καταλύτη το rh-acid στα δείγματα του MHC Gasoil 4000

MHC GASOIL 4000							
ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΤΟ ΡΗ-ACID							
Όνομα δείγματος	οξείδωση			Εκχύλιση		ppm S	απόδοση (%)
	Υλικό	Αναλογία	Ποσότητα (g)	Υλικό	Αναλογία		
<i>Mhc Gasoil 4000</i>	-	-	-	-	-	556	-
<i>MHC.C.1</i>	H ₂ O ₂ /ph-acid	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	-	-	494	11.08
<i>MHC.C.2</i>	H ₂ O ₂ /ph-acid	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	Me-OH	1:1	271	51.31
<i>MHC.C.3</i>	H ₂ O ₂ /ph-acid	1:0.18/1:0.06	9.07/0.3	Me-OH	2:1	187	66.31
<i>MHC.C.4</i>	H ₂ O ₂ /ph-acid	1:0.32/1:0.12	18.14/0.6	-	-	499	10.22
<i>MHC.C.5</i>	H ₂ O ₂ /ph-acid	1:0.32/1:0.12	18.14/0.6	Me-OH	1:1	288	48.29
<i>MHC.C.6</i>	H ₂ O ₂ /ph-acid	1:0.32/1:0.12	18.14/0.6	Me-OH	2:1	179	67.81

Σε αντίθεση με τους προηγούμενους δύο πίνακες, εδώ φαίνεται ότι η ποσότητα του οξειδωτικού συστήματος δεν παίζει και τόσο πρωτεύοντα ρόλο καθώς η απόδοση δεν αυξάνεται σημαντικά με την αύξησή της. Από την άλλη πλευρά κύριο παράγοντα έχει η ποσότητα του διαλύτη καθώς στα πειράματα που δεν χρησιμοποιείται καθόλου η απόδοση είναι σχετικά μικρή αλλά μετά καθώς αυξάνεται ο διαλύτης υπάρχει και ραγδαία αύξηση της αποθείωσης. Αυτό αποδεικνύεται παρατηρώντας την απόδοση (67,81%) του πειράματος (MHC.C.6) όπου είναι και η μεγαλύτερη του πίνακα.

4. ΤΡΟ

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.12: Αποτελέσματα πειραμάτων χωρίς καταλύτη στα δείγματα του ΤΡΟ

ΤΡΟ							
<u>ΧΩΡΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ</u>							
Όνομα δείγματος	Οξείδωση			Εκχύλιση		ppm S	απόδοση (%)
	Υλικό	Αναλογία	Ποσότητα (g)	Υλικό	Αναλογία		
<i>ΤΡΟ</i>	-	-	-	-	-	7000	-
<i>ΤΡΟ.Α.1</i>	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:3/1:17	4/12.5	-	-	6712	4.12
<i>ΤΡΟ.Α.2</i>	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:3/1:17	4/12.5	Me-OH	1:1	4851	30.70
<i>ΤΡΟ.Α.3</i>	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:3/1:17	4/12.5	Me-OH	2:1	3389	51.58
<i>ΤΡΟ.Α.4</i>	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:3/1:17	4/12.5	A C N	1:1	5705	18.49
<i>ΤΡΟ.Α.5</i>	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:3/1:17	4/12.5	A C N	2:1	4702	32.83
<i>ΤΡΟ.Α.6</i>	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:3/1:17	4/12.5	DMF	1:1	2123	69.67
<i>ΤΡΟ.Α.7</i>	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	1:3/1:17	4/12.5	DMF	2:1	2729	61.01

Στον παραπάνω πίνακα εμφανίζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων στα δείγματα του ΤΡΟ. Εδώ έγιναν πειράματα χωρίς την χρήση καταλύτη με την ίδια ποσότητα οξειδωτικού συστήματος αλλά με διαφορετική αναλογία διαλυτών στο στάδιο της εκχύλισης. Παρατηρείται ότι χρησιμοποιώντας διπλάσια ποσότητα διαλύτη η απόδοση αυξάνεται ενώ οι διαλύτες DMF και ACN είναι πιο δραστικοί από την μεθανόλη, αλλά δεν θεωρούνται καταλληλότερη από αυτή για τους λόγους τους οποίους έχουν αναφερθεί εκτενέστερα στην αρχή του κεφαλαίου αυτού.

Σημειώσεις:

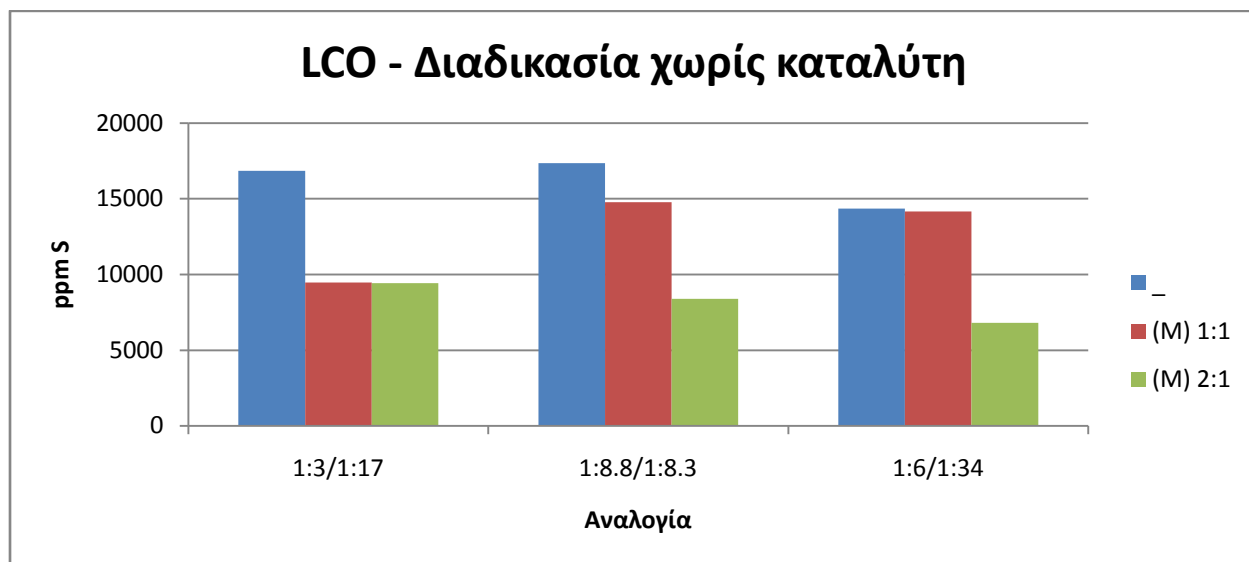
- Στους πίνακες εμφανίζονται και το όνομα του κάθε δείγματος για διευκόλυνση του αναγνώστη να μπορεί να αναφέρεται και να ανατρέχει στο κάθε δείγμα ξεχωριστά με μοναδικό τρόπο για το κάθε ένα.
- Η ποσότητα καυσίμου η οποία χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή του κάθε πειράματος είναι 90 ml καυσίμου για τα πειράματα χωρίς καταλύτη ενώ 50 g καυσίμου για τα πειράματα με καταλύτη, όπως αναφέρεται αναλυτικά και στο πειραματικό μέρος.
- Η αναλογία των οξειδωτικών είναι σύμφωνα με τα γραμμομόρια θείου του δείγματος-καυσίμου σε σχέση με τα γραμμομόρια του κάθε οξειδωτικού στα πειράματα χωρίς καταλύτη ενώ είναι κατά βάρος στα πειράματα με καταλύτη.
- Η αναλογία των διαλυτών είναι σε σχέση με τον όγκο του δείγματος έπειτα από την οξείδωση.
- Το ACN και το DMF είναι καλύτεροι διαλύτες σε απόδοση από την Me-OH αλλά απορροφούν και αρωματικές ενώσεις του καυσίμου με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η ποιότητα του τελευταίου. Έτσι οι δύο αυτοί διαλύτες δεν προτιμούνται στην διαδικασία της εκχύλισης και γι' αυτό δεν έχουν χρησιμοποιηθεί σε όλα τα πειράματα όπως αντίθετα έχει χρησιμοποιηθεί η Meth-OH

7.2. ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ

Στα παρακάτω γραφήματα γίνεται εμφανής η σύγκριση των αποδόσεων του κάθε διαφορετικού πειράματος και φαίνεται συγκρίνοντας την ποσότητα θείου σε ppmS που μένει στο δείγμα μετά από την εκάστοτε διεργασία σε σχέση με την αρχική του δείγματος-καυσίμου. Οι αναλογίες οι οποίες αναγράφονται στα γραφήματα είναι σύμφωνα με αυτές που αναγράφονται στους πίνακες του παραπάνω υποκεφαλαίου. Τα γραφήματα παρουσιάζονται με την παρακάτω σειρά:

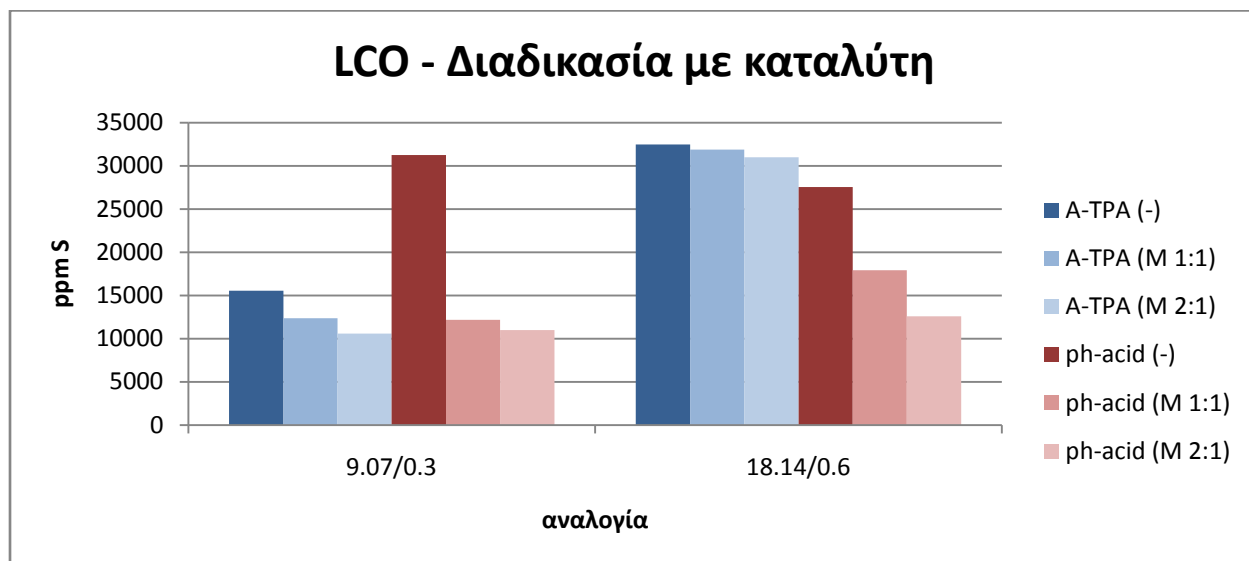
1. Γραφήματα που αφορούν τα αποτελέσματα των πειραμάτων στα δείγματα του LCO
2. Γραφήματα που αφορούν τα αποτελέσματα των πειραμάτων στα δείγματα του LCCO
3. Γραφήματα που αφορούν τα αποτελέσματα των πειραμάτων στα δείγματα του MHC Gasoil 4000

1. LCO



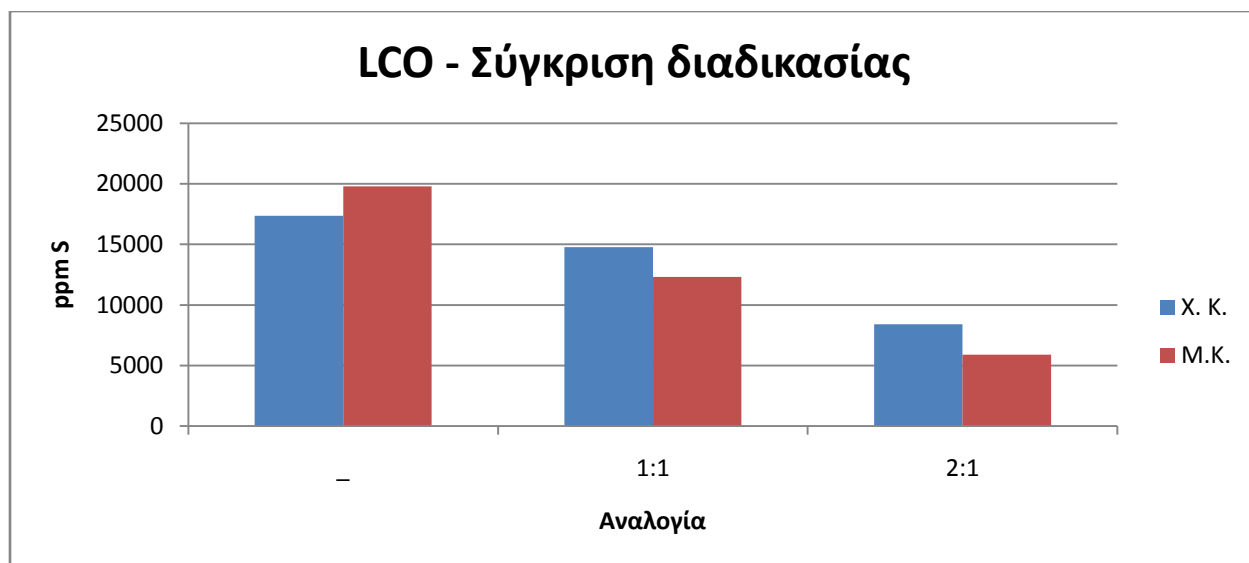
ΓΡΑΦΗΜΑ 7.1: Σύγκριση πειραμάτων χωρίς καταλύτη στο LCO

Στο παραπάνω γράφημα συγκρίνονται τα πειράματα που έγιναν στο παραπάνω είδος καυσίμου χωρίς καταλύτη. Εδώ φαίνεται καλύτερα η διαφορά της απόδοσης η οποία περιγράφεται στην αντίστοιχη παράγραφο στον σχολιασμό των πινάκων. Συγκεκριμένα παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η αναλογία του οξειδωτικού συστήματος, τόσο αυξάνεται και η αποθείωση του δείγματος. Επίσης στα δείγματα στα οποία έγινε εκχύλιση με διπλάσια ποσότητα διαλύτη, εμφανίζεται και η μεγαλύτερη απόδοση η οποία φαίνεται στο γράφημα.



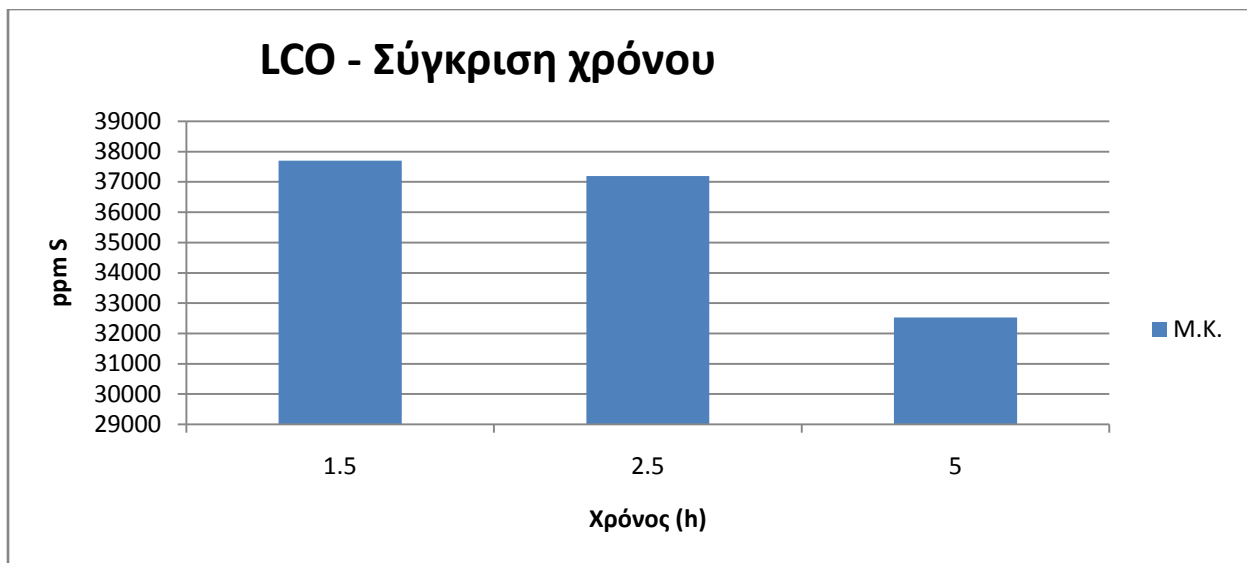
ΓΡΑΦΗΜΑ 7.2: Σύγκριση πειραμάτων με καταλύτη στο LCO

Εδώ παρατηρείται πως ο καταλύτης ph-acid είναι πιο δραστικός από τον καταλύτη A-TPA στις ίδιες αναλογίες οξειδωτικού συστήματος, ιδιαίτερα μετά το πέρας της εκχύλισης. Αυτό φαίνεται περισσότερο στα πειράματα που έγιναν με διπλάσια αναλογία οξειδωτικού συστήματος όπου εμφανίζεται και η μεγαλύτερη αποθείωση του γραφήματος.



ΓΡΑΦΗΜΑ 7.3: Σύγκριση δύο διαφορετικών διαδικασιών στα δείγματα του LCO

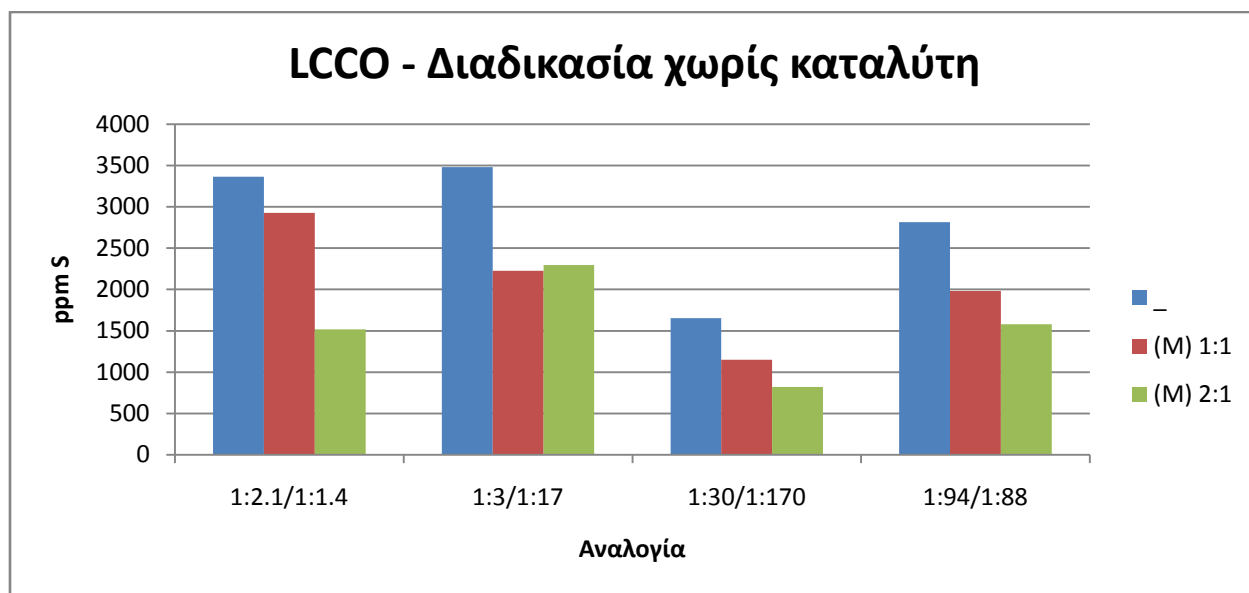
Σε αυτό το γράφημα συγκρίνονται τα πειράματα που έγιναν στο παραπάνω είδος καυσίμου με σκοπό τη σύγκριση της διαδικασίας χωρίς καταλύτη με αυτή της χρήσης του A-TPA. Συγκεκριμένα τα πειράματα αυτά είναι τα (LCO.A.6/7/8) και (LCO.B.4/5/6) όπως αυτά εμφανίζονται στους πίνακες των αποτελεσμάτων. Εδώ φαίνεται ξεκάθαρα πως για το συγκεκριμένο είδος καυσίμου (LCO) η διαδικασία με καταλύτη είναι πιο αποτελεσματική ιδιαίτερα μετά το πέρας της εκχύλισης.



ΓΡΑΦΗΜΑ 7.4: Πειράματα με σκοπό την σύγκριση διάρκειας της οξειδωσης

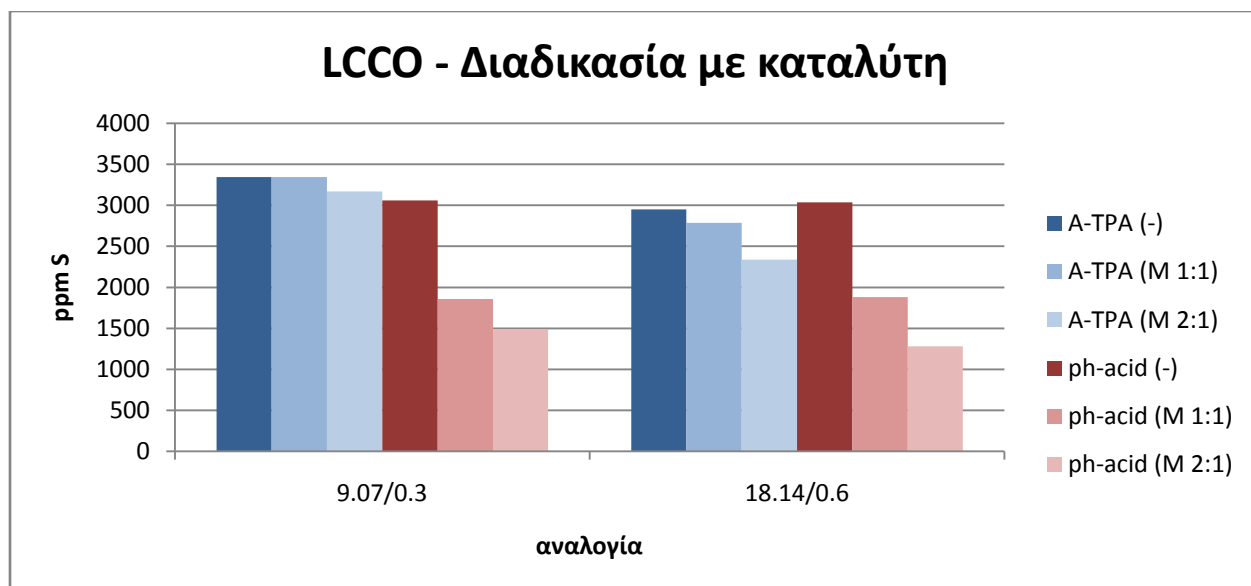
Εδώ συγκρίνονται τα πειράματα που έγιναν στο παραπάνω είδος καυσίμου με σκοπό τη σύγκριση της διάρκειας της οξειδωσης στο πείραμα με τη χρήση ως καταλύτη το A-TPA. Συγκεκριμένα τα πειράματα αυτά είναι τα (TIME.1/2/3) όπως αυτά εμφανίζονται στον αντίστοιχο πίνακα (7.3) των αποτελεσμάτων. Εδώ είναι ξεκάθαρο πως ο χρόνος της οξειδωσης παίζει πρωτεύοντα ρόλο για την απόδοση της αντίδρασης καθώς η μεγαλύτερη αποθείωση γίνεται στο δείγμα το οποίο εκτίθηκε τον περισσότερο χρόνο σε αυτή.

2. LCCO



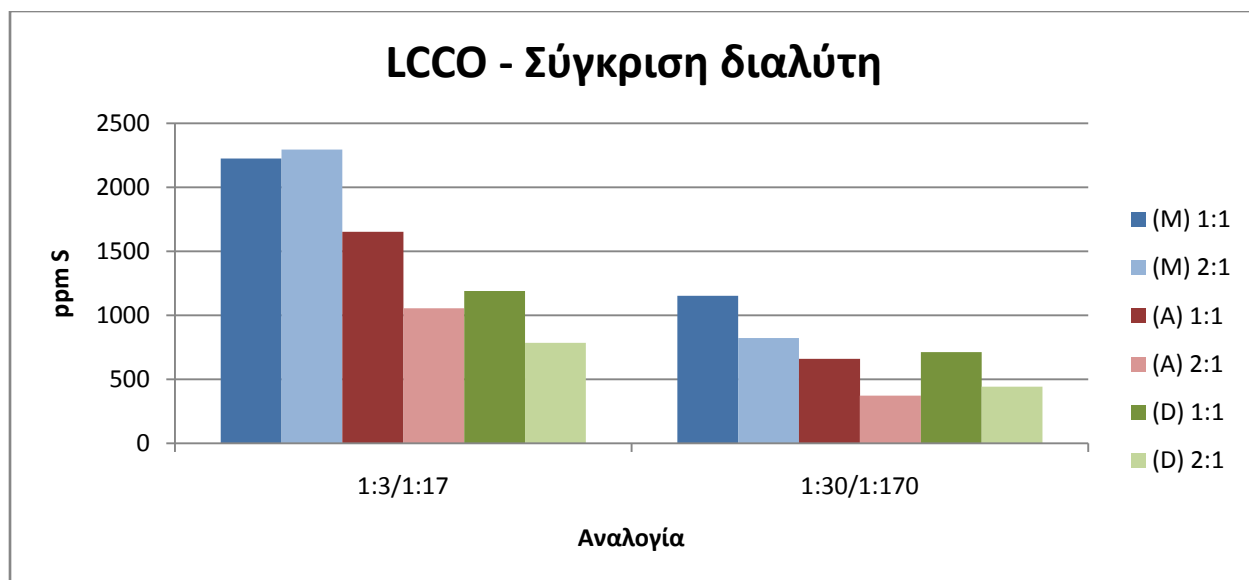
ΓΡΑΦΗΜΑ 7.5: Σύγκριση πειραμάτων χωρίς καταλύτη στο LCCO

Στο παραπάνω γράφημα συγκρίνονται τα πειράματα που έγιναν στο παραπάνω είδος καυσίμου χωρίς καταλύτη. Εδώ φαίνεται, όπως και στο αντίστοιχο γράφημα της προηγούμενης παραγράφου, πως καθώς αυξάνεται η αναλογία του οξειδωτικού συστήματος, μειώνεται η ποσότητα του θείου στο τελικό δείγμα. Αυτό αποδεικνύεται στο γράφημα στην τρίτη σειρά ράβδων όπου εμφανίζεται η μεγαλύτερη αποθείωση του γραφήματος καθώς εφαρμόζεται η μεγαλύτερη αναλογία οξειδωτικών.



ΓΡΑΦΗΜΑ 7.6: Σύγκριση πειραμάτων με καταλύτη στο LCCO

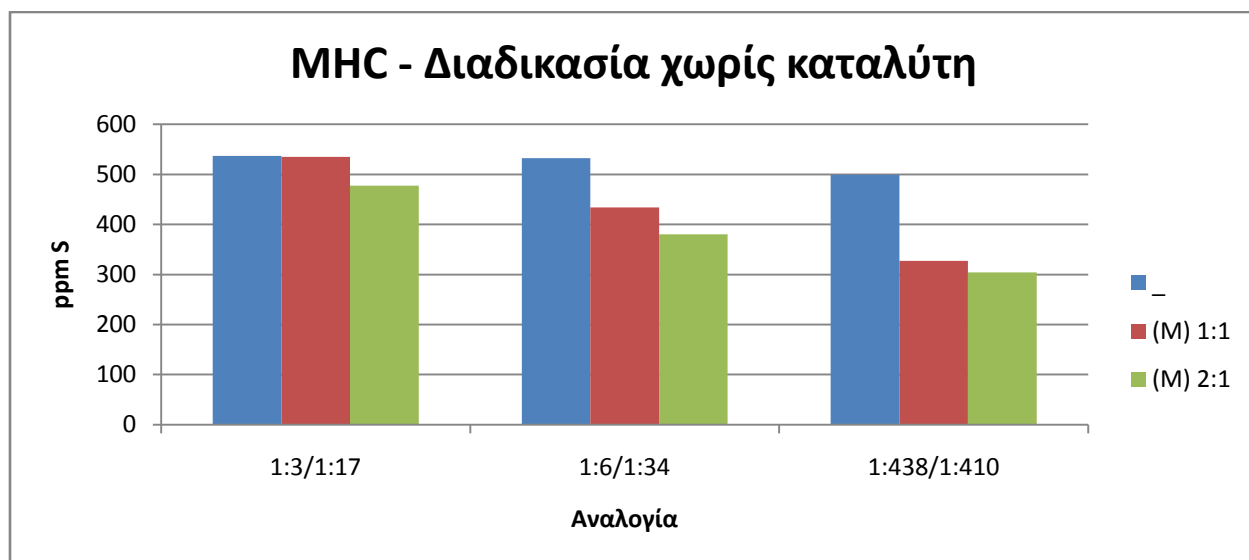
Και εδώ παρατηρείται πως ο καταλύτης rh-acid είναι πιο δραστήκιος από τον καταλύτη A-TPA στις ίδιες αναλογίες και ιδιαίτερα μετά το πέρας της διαδικασίας της εκχύλισης. Αντίθετα όμως με το προηγούμενο αντίστοιχο γράφημα φαίνεται πως η ποσότητα του διαλύτη στην διαδικασία της εκχύλισης δεν παίζει και τόσο σημαντικό ρόλο καθώς οι τιμές της ποσότητας θείου στα τελικά δείγματα είναι περίπου ίσες.



ΓΡΑΦΗΜΑ 7.7: Σύγκριση διαφορετικού διαλύτη στα πειράματα χωρίς καταλύτη που έγιναν στο καύσιμο LCCO

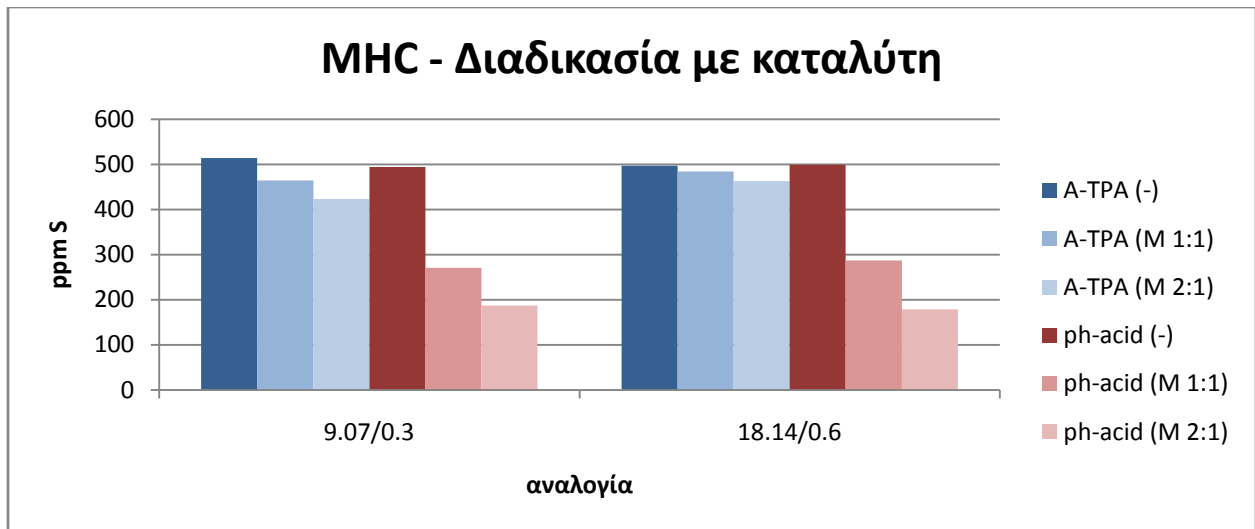
Σε αυτό το γράφημα συγκρίνονται τα πειράματα που έγιναν στο παραπάνω είδος καυσίμου με σκοπό τη σύγκριση της αναλογίας διαφορετικού διαλύτη στην διαδικασία της εκχύλισης στις ίδιες αναλογίες οξειδωτικού συστήματος στα πειράματα χωρίς καταλύτη. Εδώ φαίνεται ξεκάθαρα πως η χρήση διπλάσιας ποσότητας διαλύτη επιφέρει πολύ καλύτερα αποτελέσματα αποθείωσης. Επίσης είναι φανερό πως οι διαλύτες ACN και DMF είναι πιο δραστικοί από την μεθανόλη, γεγονός όμως που δεν τους κατατάσσει καταλληλότερους από αυτή για λόγους που έχουν προαναφερθεί στην αρχή του κεφαλαίου.

3. MHC Gasoil 4000



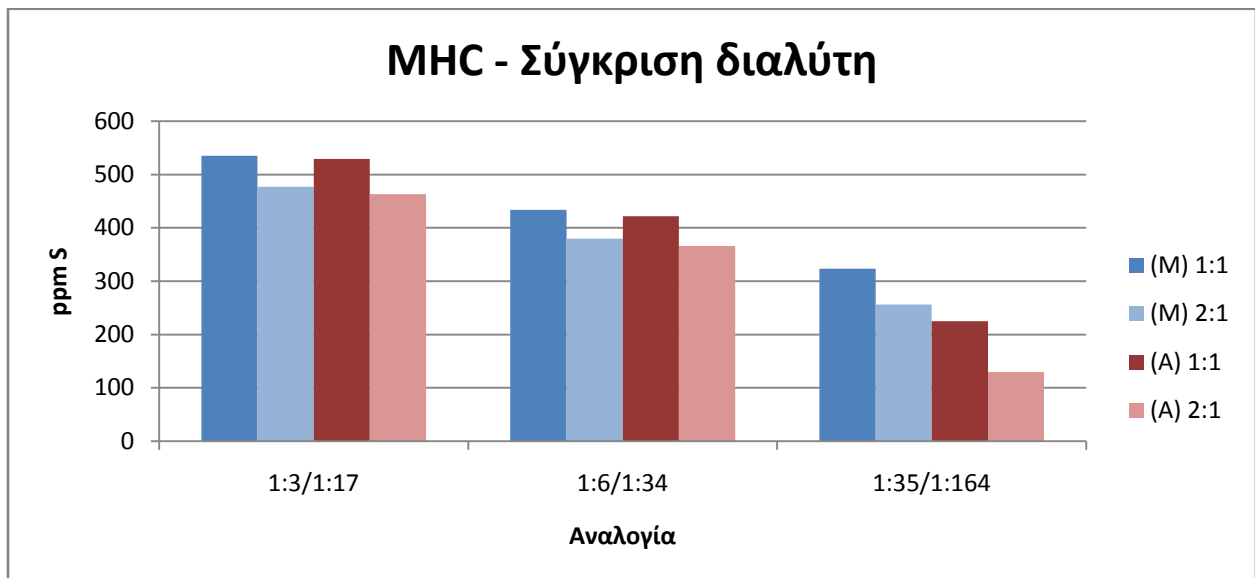
ΓΡΑΦΗΜΑ 7.8: Σύγκριση πειραμάτων χωρίς καταλύτη στο MHC Gasoil 4000

Στο παραπάνω γράφημα συγκρίνονται τα πειράματα που έγιναν στο παραπάνω είδος καυσίμου χωρίς καταλύτη. Και εδώ παρατηρείται πως με τη χρήση μεγαλύτερης αναλογίας οξειδωτικού συστήματος η απόδοση της διαδικασίας αυξάνεται. Επίσης η αύξηση της ποσότητας του διαλύτη επιφέρει θετικά αποτελέσματα στην όλη αποθείωση του δείγματος.



ΓΡΑΦΗΜΑ 7.9: Σύγκριση πειραμάτων με καταλύτη στο ΜΗC Gasoil 4000

Και εδώ εμφανίζεται μεγάλη διαφορά στην δραστηκότητα του ph-acid σε σύγκριση του A-TPA, καθώς ο πρώτος επιφέρει πολύ καλύτερα αποτελέσματα από το δεύτερο και ιδιαίτερα μετά το πέρας της εκχύλισης.



ΓΡΑΦΗΜΑ 7.10: Σύγκριση διαφορετικού διαλύτη στα πειράματα χωρίς καταλύτη που έγιναν στο καύσιμο ΜΗC Gasoil 4000

Στο δεύτερο γράφημα της προηγούμενης σελίδας συγκρίνονται τα πειράματα που έγιναν στο παραπάνω είδος καυσίμου με σκοπό τη σύγκριση αναλογίας διαφορετικού διαλύτη στην διαδικασία της εκχύλισης στις ίδιες αναλογίες οξειδωτικού συστήματος στα πειράματα χωρίς καταλύτη. Και εδώ φαίνεται πως η ποσότητα του διαλύτη παίζει σημαντικό ρόλο καθώς υπάρχει μεγαλύτερη αποθείωση στα δείγματα όπου χρησιμοποιήθηκε διπλάσια ποσότητα από αυτόν. Τέλος και εδώ δείχνουν ο διαλύτης ACN πιο δραστήσιος από την μεθανόλη, αλλά, όπως και παραπάνω στο αντίστοιχο γράφημα, δεν θεωρείται καταλληλότερος από αυτήν.

Ευρετήριο:

- (M) : εκχύλιση με Me-OH
- (A) : εκχύλιση με ACN
- (D): εκχύλιση με DMF
- Χ.Κ. : διαδικασία χωρίς καταλύτη
- Μ.Κ. : διαδικασία με καταλύτη (Α-ΤΡΑως καταλύτη)
- Α-ΤΡΑ (...) : διαδικασία με κατάλυση και χρήση του αναγραφόμενου ως καταλύτη. Στην παρένθεση αναγράφεται ο διαλύτης και η αναλογία του σύμφωνα με τον όγκο του δείγματος της εκχύλισης.
- Ph-acid (...) : διαδικασία με κατάλυση και χρήση του αναγραφόμενου ως καταλύτη. Στην παρένθεση αναγράφεται ο διαλύτης και η αναλογία του σύμφωνα με τον όγκο του δείγματος της εκχύλισης.

7.3) ΦΑΣΜΑΤΑ ΠΟΙΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ (FT-IR)

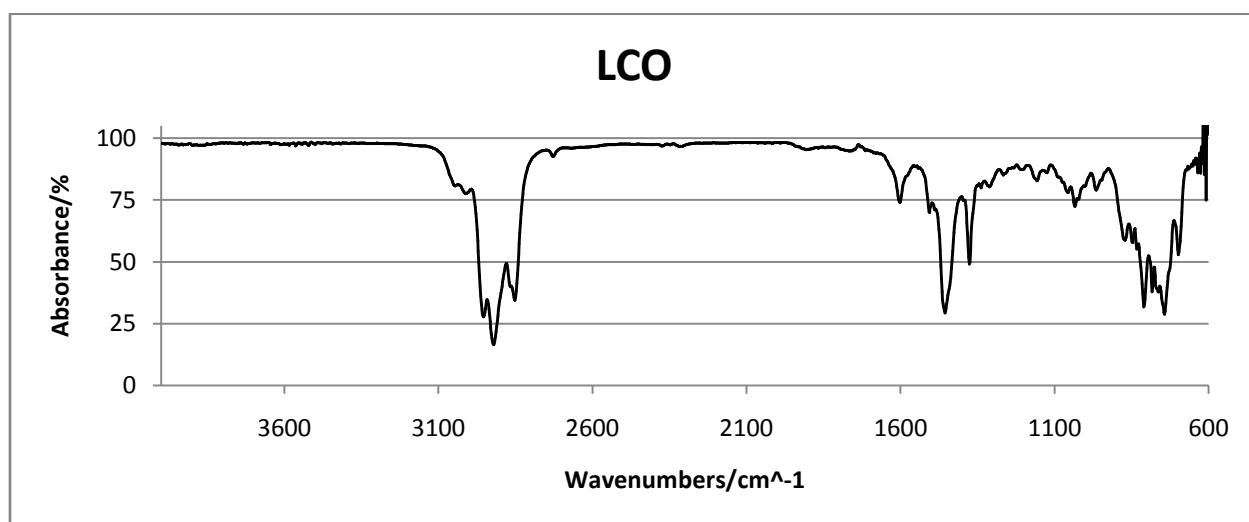
Από τους παραπάνω πίνακες αλλά και από τα παραπάνω γραφήματα φαίνεται πως η διαδικασία κατάλυσης με χρήση το A-TPA δεν έχει τα αναμενόμενα και σύμφωνα με το αντίστοιχο paper αποτελέσματα. Επομένως έγινε και ένας ποιοτικός έλεγχος στα πειράματα της συγκεκριμένης διαδικασίας, καθώς και στα πειράματα κατάλυσης με rh-acid, με την χρήση του FT-IR. Τα φάσματα τα οποία προκύπτουν από τις παραπάνω μετρήσεις φαίνονται παρακάτω. Στον τίτλο του κάθε διαγράμματος αναγράφεται το όνομα του δείγματος (σύμφωνα με τα ονόματα τα οποία αναγράφονται στους παραπάνω πίνακες) στο οποίο αναφέρεται το εμφανιζόμενο φάσμα. Στο τέλος κάθε σειράς φασμάτων εμφανίζεται ένα συνολικό διάγραμμα στο οποίο φαίνεται καλύτερα η διαφορά της κάθε κορυφής καθώς και των κορυφών που ενδιαφέρουν την έρευνα.

Τα φάσματα εμφανίζονται με την παρακάτω σειρά:

1. Φάσματα πειραμάτων του LCO
2. Φάσματα πειραμάτων του LCCO
3. Φάσματα πειραμάτων του MHC Gasoil 4000
4. Φάσματα πειραμάτων του LCO με σκοπό τη σύγκριση χρόνου της οξειδωσης

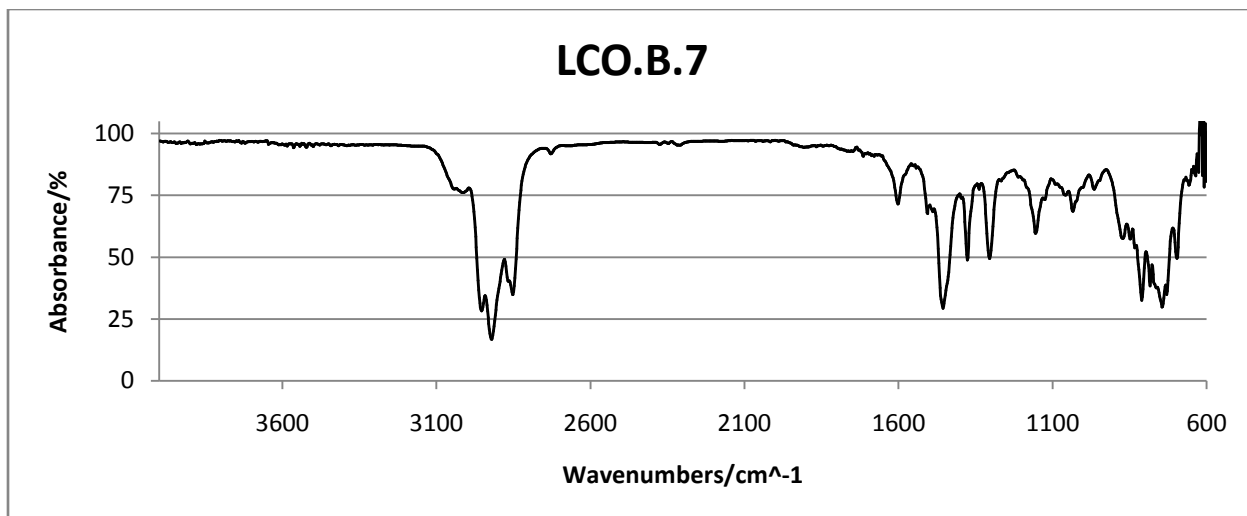
1. LCO

Στα παρακάτω διαγράμματα (7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5) καθώς και στο συνολικό διάγραμμα (7.8) του κεφαλαίου των αποτελεσμάτων εμφανίζονται τα φάσματα των αποτελεσμάτων καθώς και η σύγκριση μεταξύ τους των πειραμάτων με καταλύτη στα δείγματα του LCO.

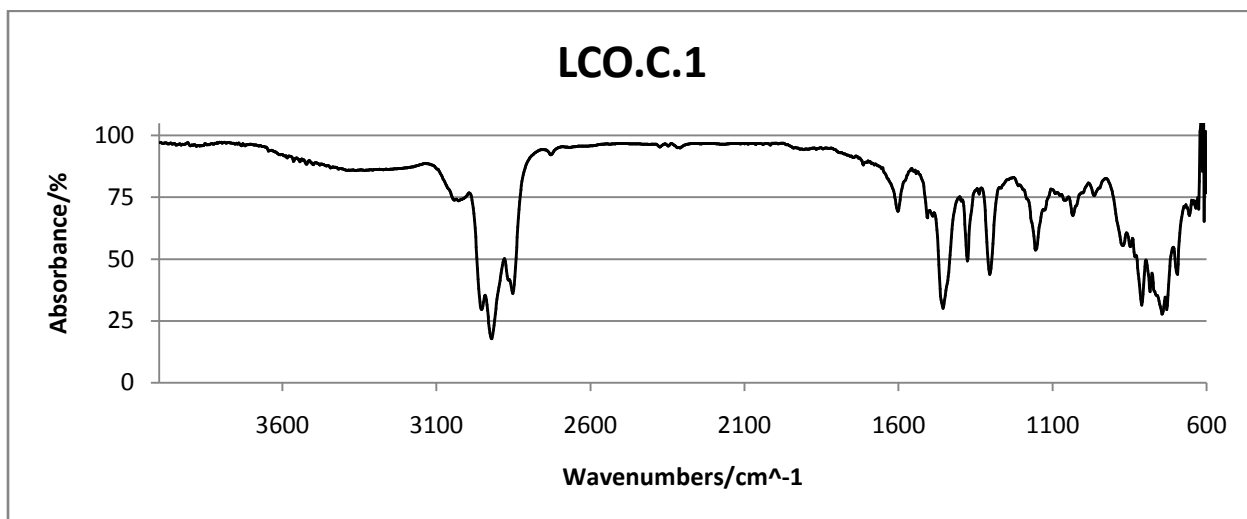


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.1: Φάσμα δείγματος LCO

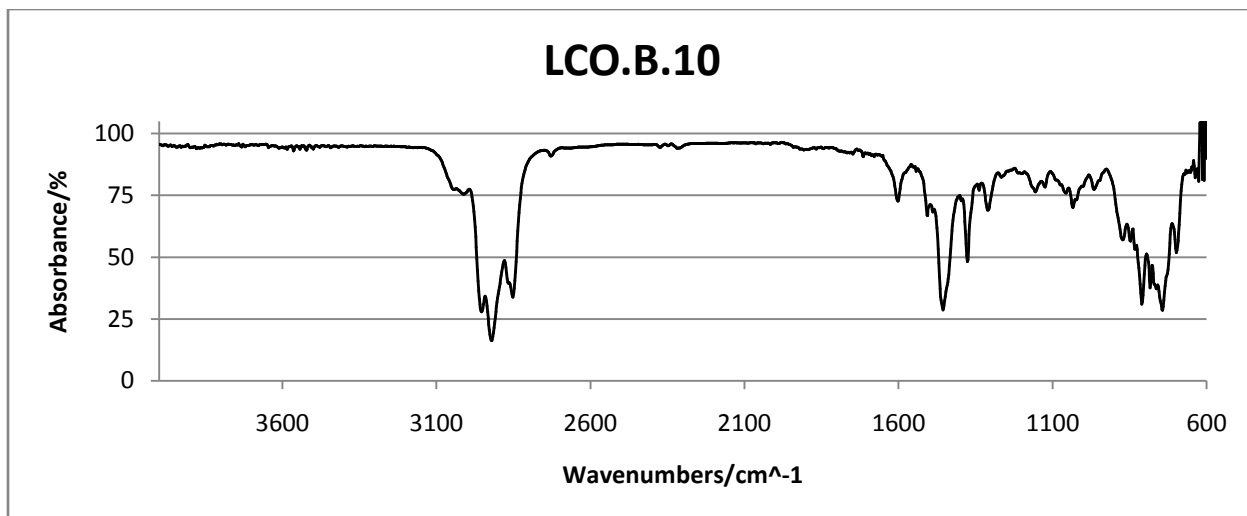
Στο πρώτο φάσμα αυτής της σειράς (Διάγραμμα 7.1) παρατηρούνται κορυφές στο διάστημα $1050-1250\text{ cm}^{-1}$. Οι κορυφές αυτές σύμφωνα με τους πίνακες αναφοράς του 5^{ου} κεφαλαίου προκύπτουν από την παρουσία θειοκαρβονιλίου κάτι το οποίο φανερώνει ότι το δείγμα εμπεριέχει θειικές ενώσεις.



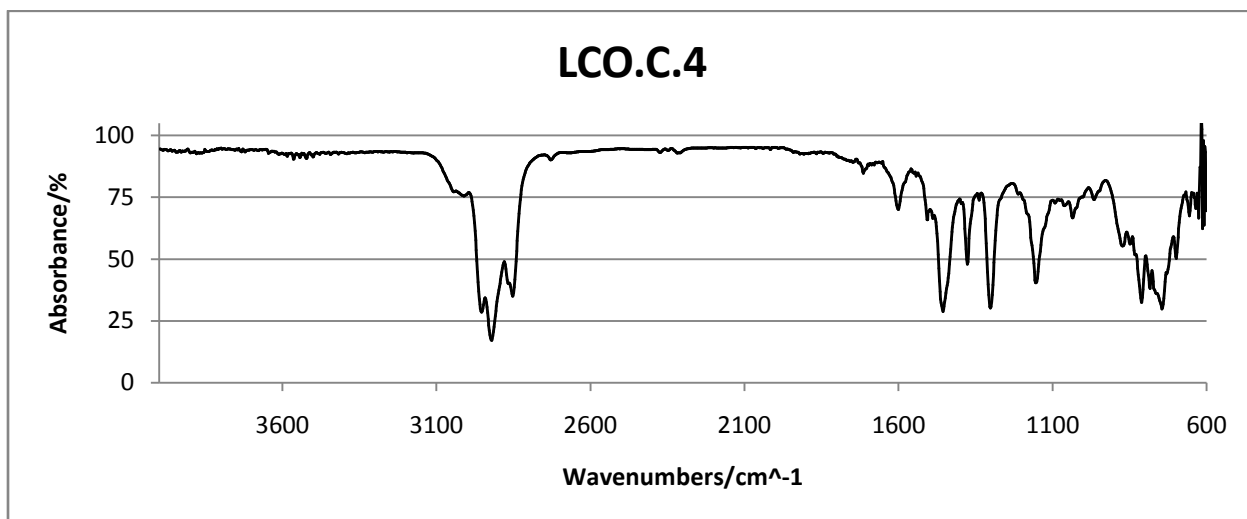
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.2: Φάσμα δείγματος LCO οξειδωμένο με κανονικές αναλογίες οξειδωτικού συστήματος της διαδικασίας κατάλυσης με A-TPA



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.3: Φάσμα δείγματος LCO οξειδωμένο με κανονικές αναλογίες οξειδωτικού συστήματος της διαδικασίας κατάλυσης με rh-acid

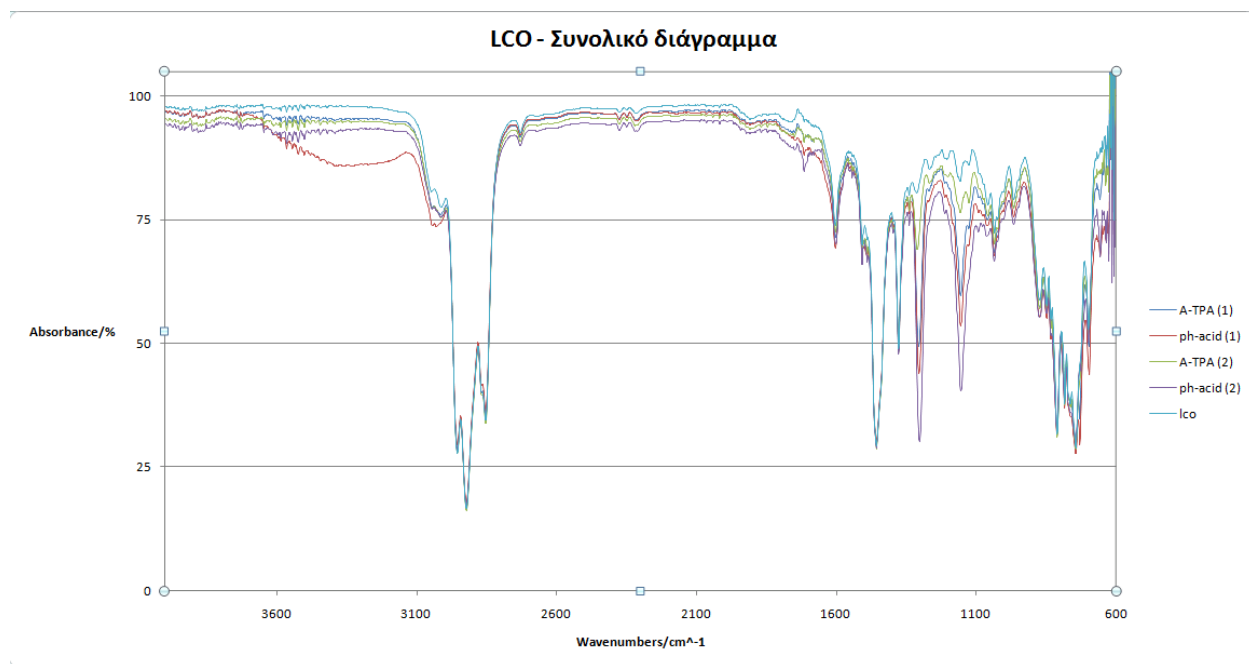


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.4: Φάσμα δείγματος LCO οξειδωμένο με διπλάσιες αναλογίες οξειδωτικού συστήματος της διαδικασίας κατάλυσης με A-TPA



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.5: Φάσμα δείγματος LCO οξειδωμένο με διπλάσιες αναλογίες οξειδωτικού συστήματος της διαδικασίας κατάλυσης με rh-acid

Στα άλλα τέσσερα διαφορετικά φάσματα (Διάγραμμα 7.2, 7.3, 7.4, 7.5) είναι εμφανείς οι κορυφές στο διάστημα $1120-1350\text{ cm}^{-1}$ οι οποίες δείχνουν ότι στις ενώσεις αυτές υπάρχουν σουλφονικοί δεσμοί. Με αυτόν τον τρόπο είναι φανερό πως η οξείδωση έχει επιφέρει αποτελέσματα καθώς παρουσιάστηκαν σουλφόνες στο δείγμα.



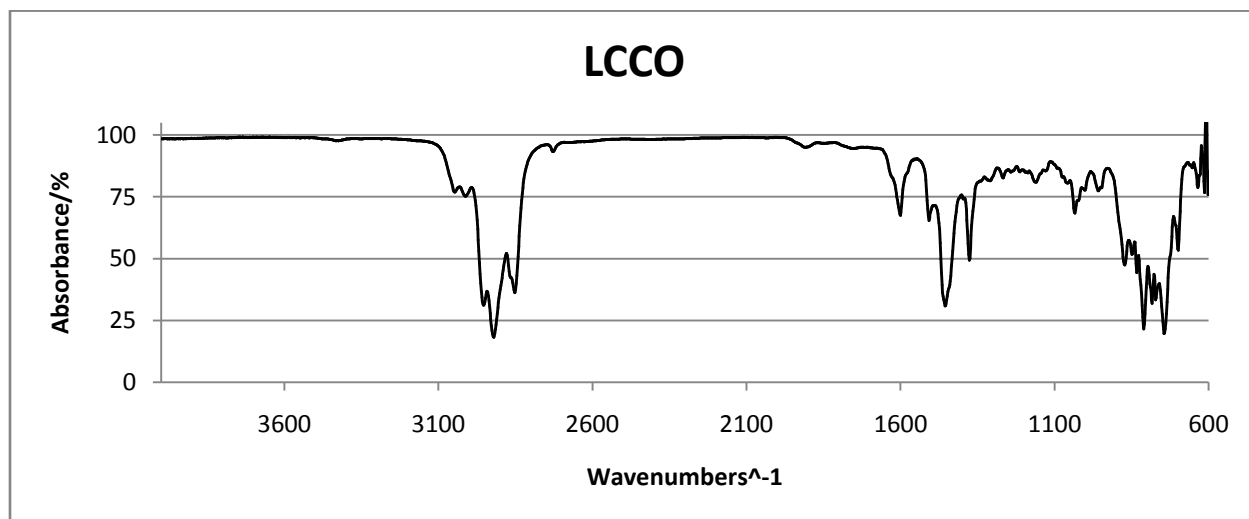
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.6: Συνολικό διάγραμμα σύγκρισης όλων των διαφορετικά επεξεργασμένων δειγμάτων του LCO

Στο συνολικό διάγραμμα (7.6) στην περιοχή των σουλφονών φαίνονται διακριτές διαφορές στο μέγεθος των κορυφών των διαφόρων φασμάτων. Από εδώ, λοιπόν, προκύπτει ότι ο καταλύτης rh-acid είναι πιο δραστήκιος από τον καταλύτη A-TPA και ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιείται σε διπλάσια αναλογία οξειδωτικού συστήματος.

2. LCCO

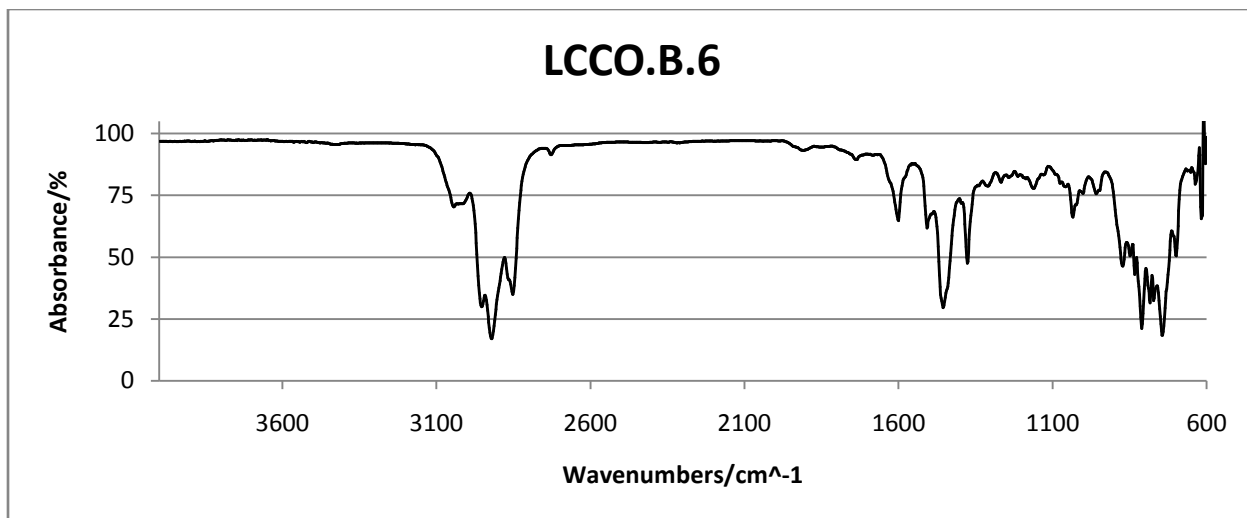
Στα διαγράμματα (7.7, 7.8, 7.9, 7.10, 7.11) καθώς και στο συνολικό διάγραμμα (7.12) του κεφαλαίου των αποτελεσμάτων εμφανίζονται τα φάσματα των

αποτελεσμάτων καθώς και η σύγκριση μεταξύ τους των πειραμάτων με καταλύτη στα δείγματα του LCCO.

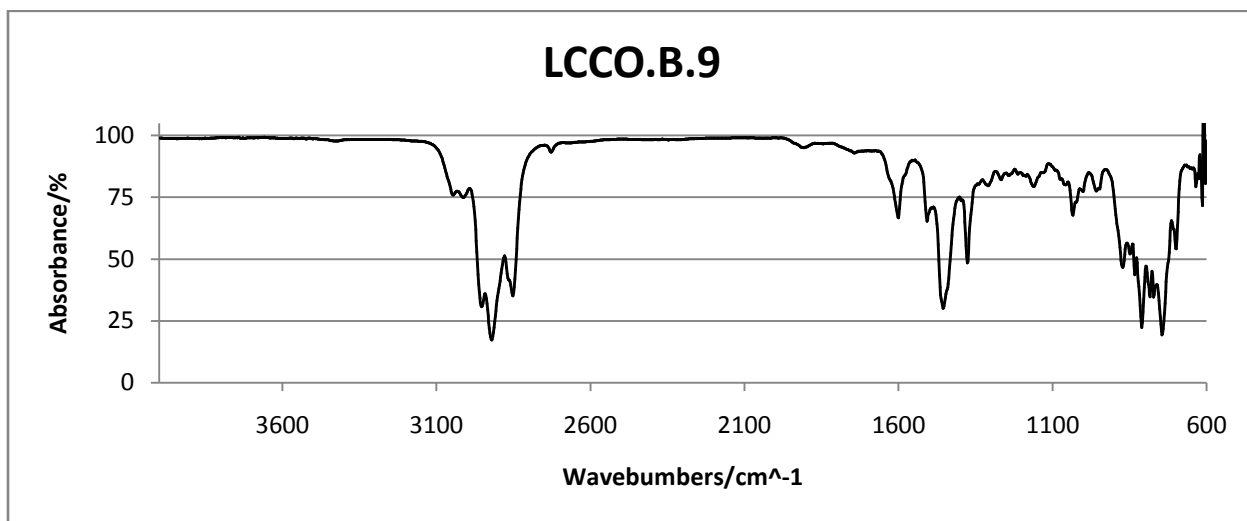


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.7: Φάσμα δείγματος LCCO

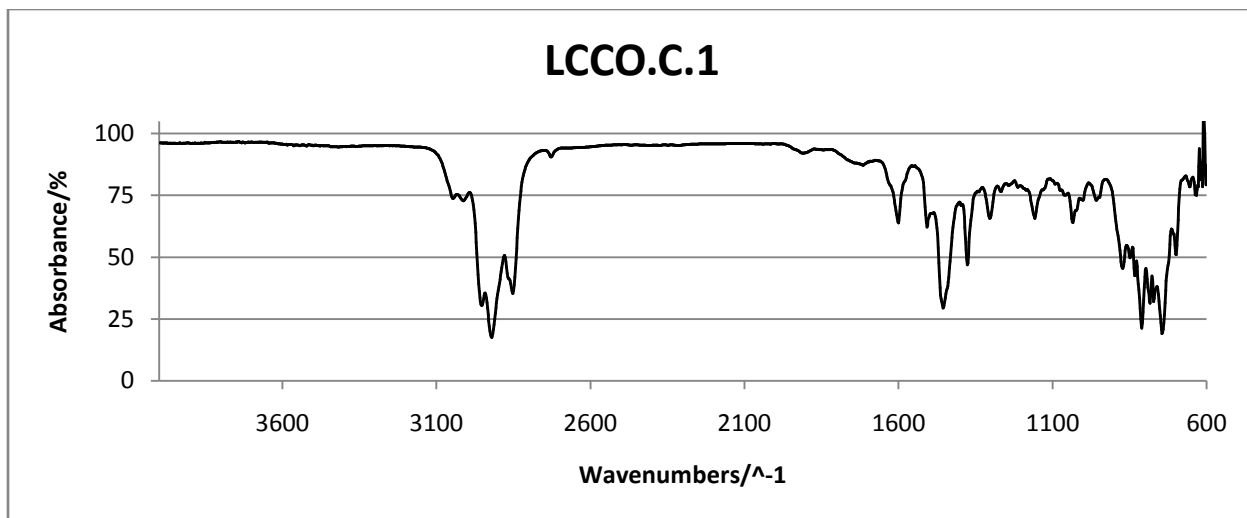
Στο πρώτο φάσμα αυτής της σειράς (Διάγραμμα 7.7), όπως και προηγουμένως, παρατηρούνται κορυφές στο διάστημα $1050-1250\text{ cm}^{-1}$. Οι κορυφές αυτές σύμφωνα με τους πίνακες αναφοράς του 5^{ου} κεφαλαίου προκύπτουν από την παρουσία θειοκαρβονιλίου κάτι το οποίο φανερώνει ότι το δείγμα εμπεριέχει θειικές ενώσεις.



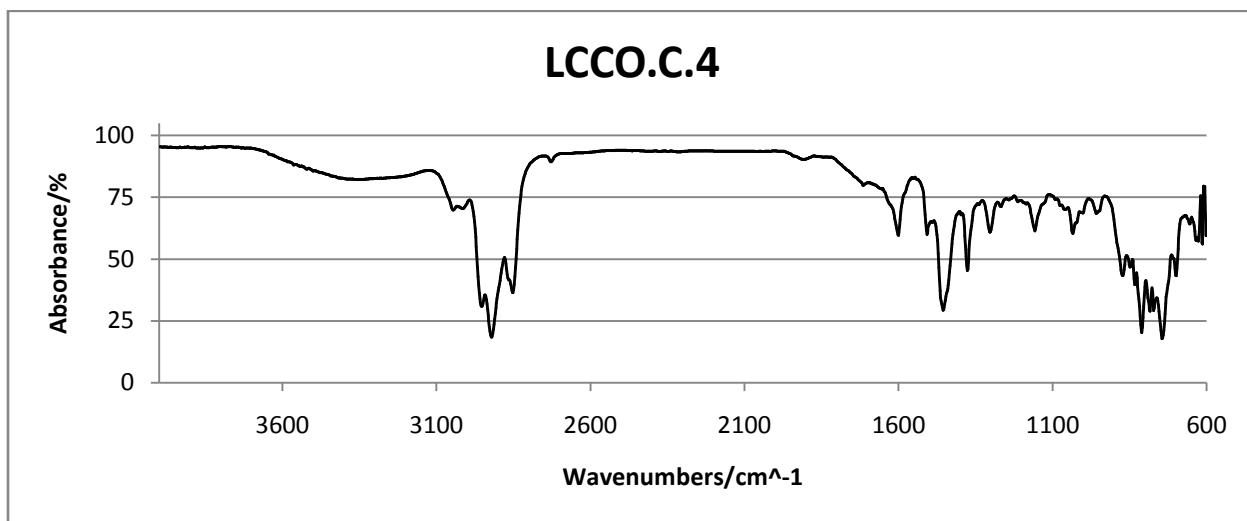
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.8: Φάσμα δείγματος LCCO οξειδωμένο με κανονικές αναλογίες οξειδωτικού συστήματος της διαδικασίας κατάλυσης με A-TPA



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.9: Φάσμα δείγματος LCCO οξειδωμένο με διπλάσιες αναλογίες οξειδωτικού συστήματος της διαδικασίας κατάλυσης με A-TPA

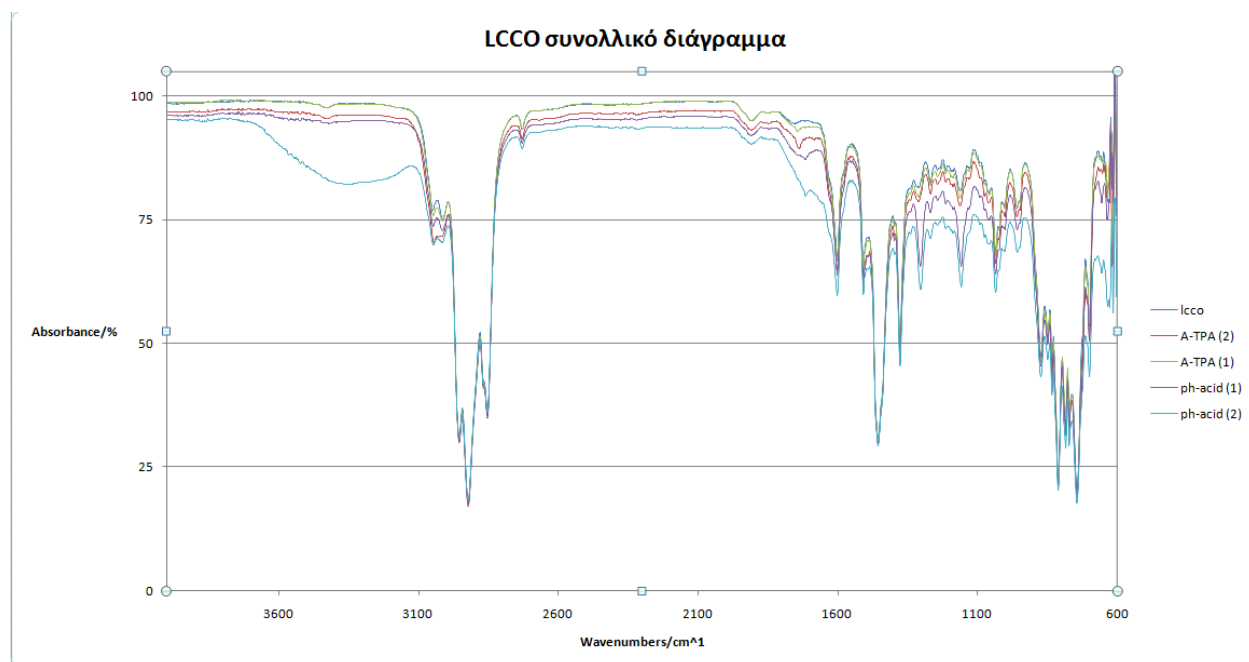


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.10: Φάσμα δείγματος LCCO οξειδωμένο με κανονικές αναλογίες οξειδωτικού συστήματος της διαδικασίας κατάλυσης με rh-acid



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.11: Φάσμα δείγματος LCCO οξειδωτικό με διπλάσιες αναλογίες οξειδωτικού συστήματος της διαδικασίας κατάλυσης με rh-acid

Στα άλλα τέσσερα διαφορετικά φάσματα (διάγραμμα 7.8, 7.9, 7.10, 7.11) οι κορυφές των σουλφονών είναι αρκετά εμφανείς όμως διαφέρουν σε μέγεθος από τις αντίστοιχες του LCO. Αυτό καταλήγει στο συμπέρασμα ότι η συγκεκριμένη διαδικασία είναι λιγότερο δραστική στο LCCO από ότι στο LCO.



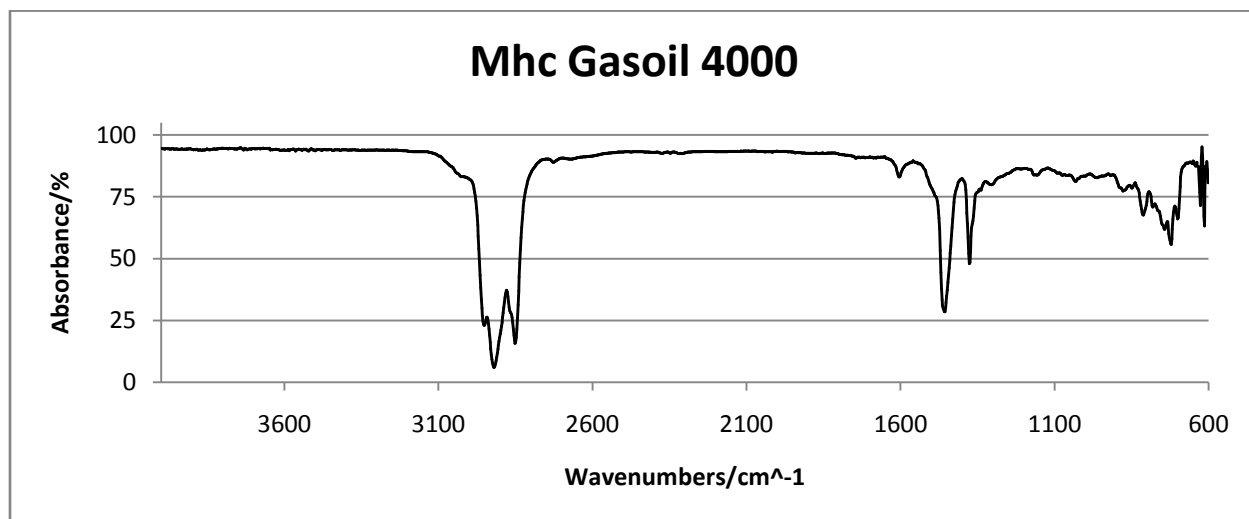
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.12: Συνολικό διάγραμμα σύγκρισης όλων των διαφορετικά επεξεργασμένων δειγμάτων του LCCO

Στο συνολικό διάγραμμα (7.12) το παραπάνω συμπέρασμα γίνεται πιο διακριτό καθώς εδώ φαίνεται πως οι κορυφές των θειοκαρβονιλίων του πρώτου φάσματος έχουν διαφορά με τις κορυφές που εμφανίζονται στα οξειδωμένα δείγματα αλλά όχι τόσο μεγάλη όπως στην προηγούμενη αντίστοιχη περίπτωση.

3. MHC Gasoil 4000

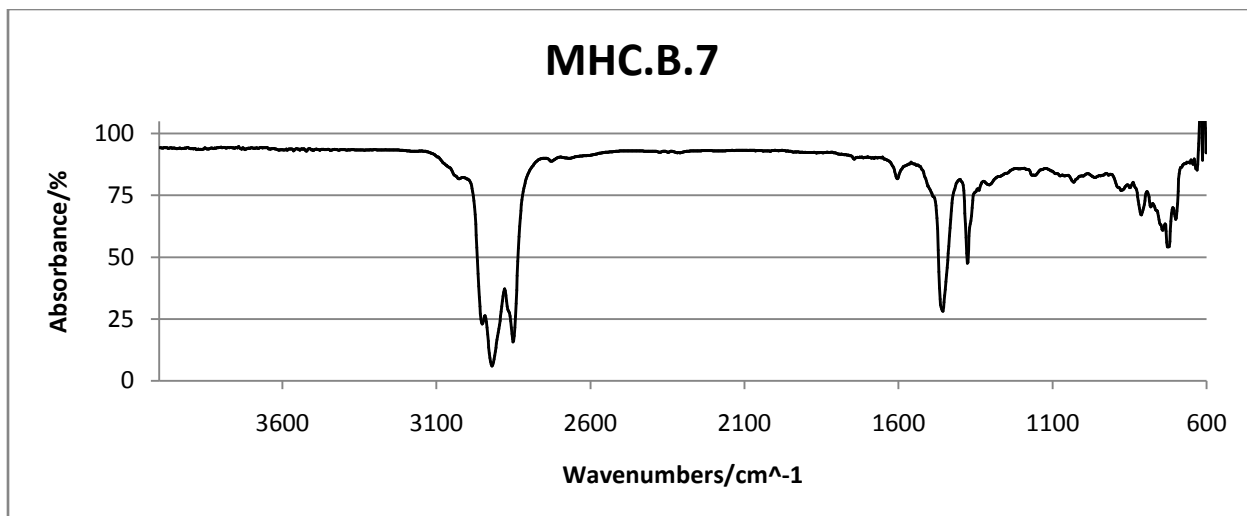
Στα διαγράμματα (7.13, 7.14, 7.15, 7.16, 7.17) καθώς και στο συνολικό διάγραμμα (7.18) του κεφαλαίου των αποτελεσμάτων εμφανίζονται τα φάσματα των

αποτελεσμάτων καθώς και η σύγκριση μεταξύ τους των πειραμάτων με καταλύτη στα δείγματα του MHC Gasoil 4000.

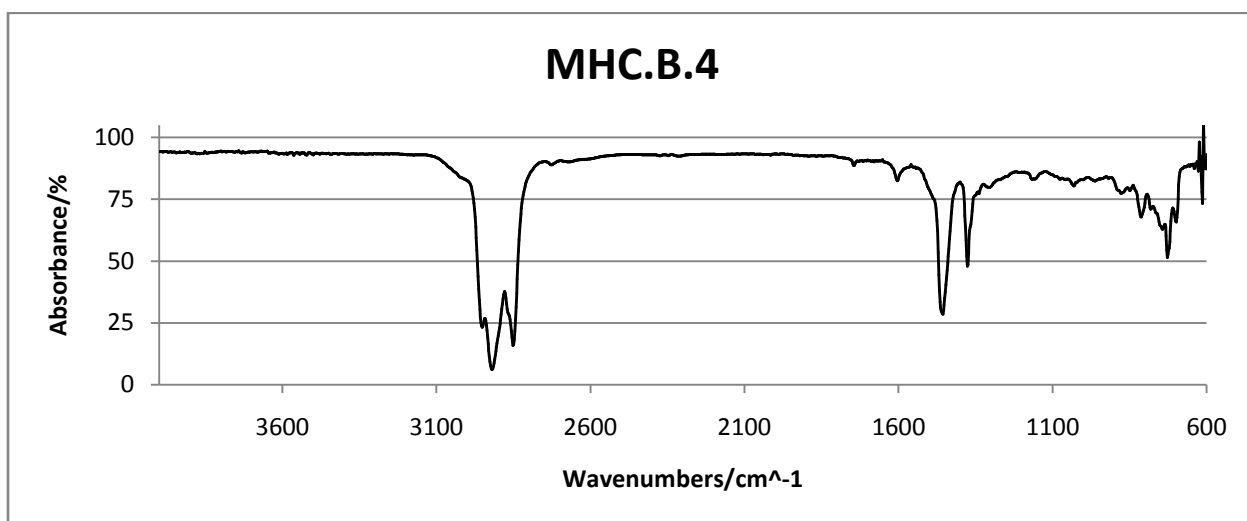


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.13: Φάσμα δείγματος MHC Gasoil 4000

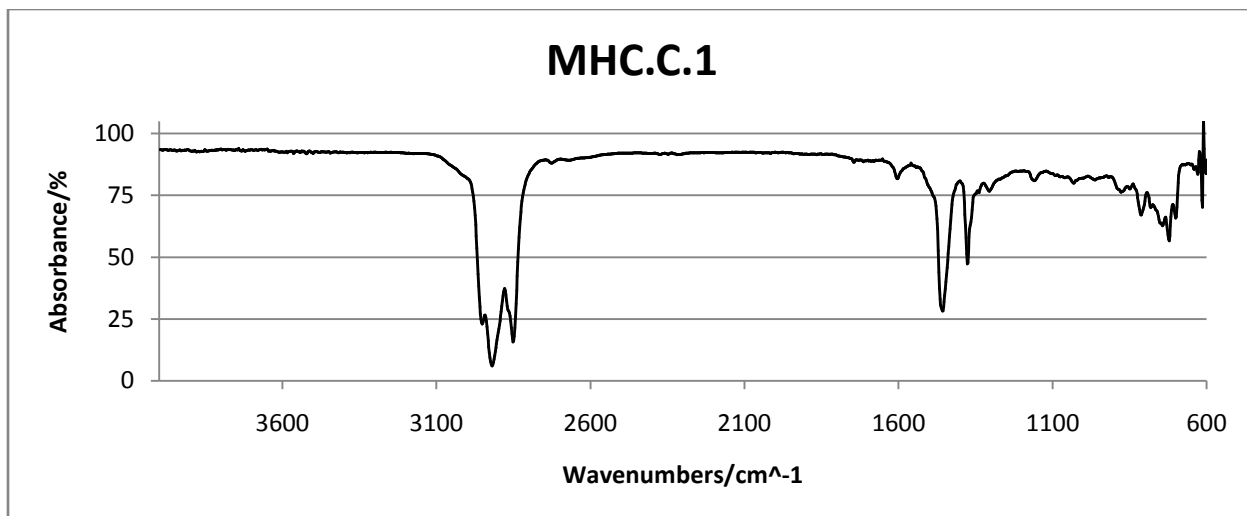
Στο πρώτο φάσμα αυτής της σειράς (Διάγραμμα 7.15), όπως και προηγουμένως, παρατηρούνται κορυφές στο διάστημα 1050-1250 cm⁻¹. Οι κορυφές αυτές σύμφωνα με τους πίνακες αναφοράς του 5^{ου} κεφαλαίου προκύπτουν από την παρουσία θειοκαρβονιλίου κάτι το οποίο φανερώνει ότι το δείγμα εμπεριέχει θειικές ενώσεις.



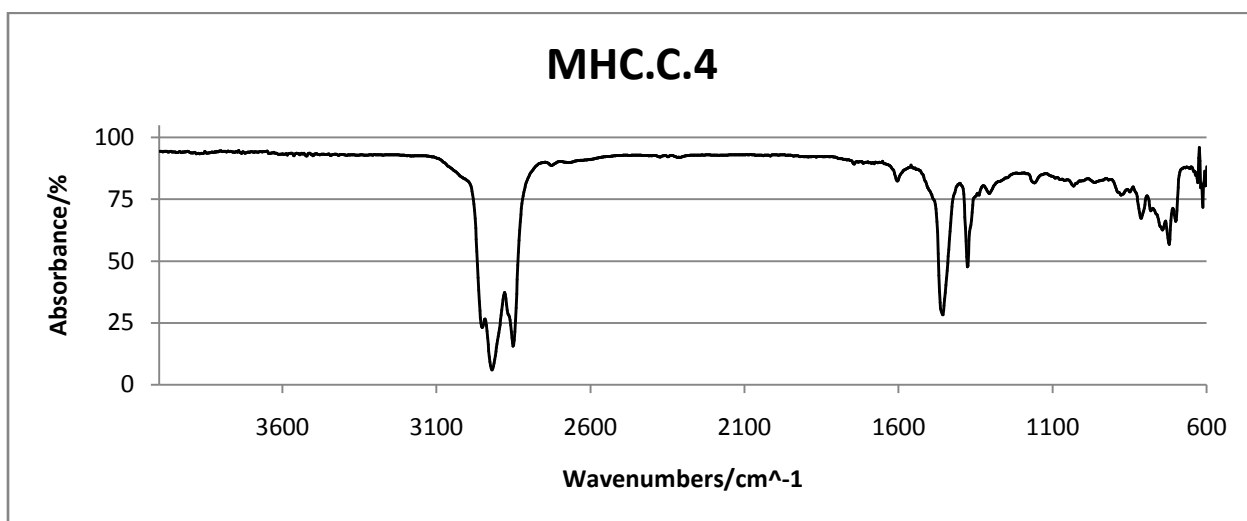
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.14: Φάσμα δείγματος ΜΗC Gasoil 4000 οξειδωτικό με κανονικές αναλογίες οξειδωτικού συστήματος της διαδικασίας κατάλυσης με A-TPA



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.15: Φάσμα δείγματος ΜΗC Gasoil 4000 οξειδωτικό με διπλάσιες αναλογίες οξειδωτικού συστήματος της διαδικασίας κατάλυσης με A-TPA

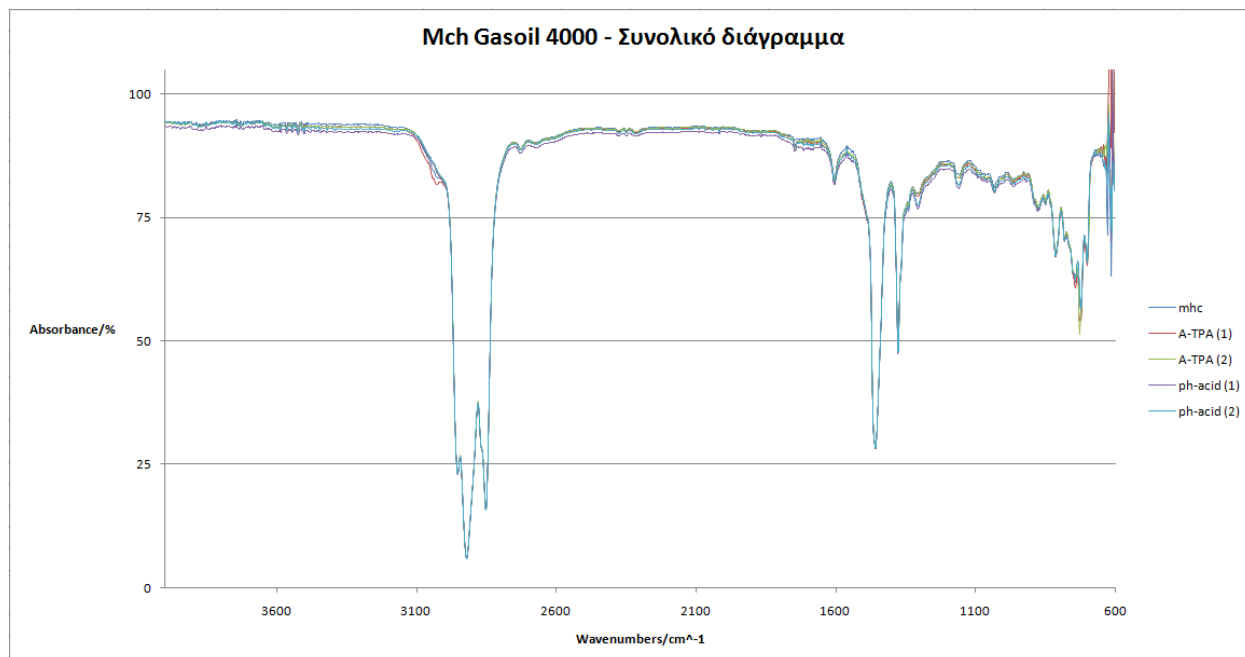


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.16: Φάσμα δείγματος MHC Gasoil 4000 οξειδωτικό με κανονικές αναλογίες οξειδωτικού συστήματος της διαδικασίας κατάλυσης με rh-acid



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.17: Φάσμα δείγματος MHC Gasoil 4000 οξειδωτικό με διπλάσιες αναλογίες οξειδωτικού συστήματος της διαδικασίας κατάλυσης με A-TPA

Στα άλλα τέσσερα διαφορετικά φάσματα (διάγραμμα 7.14, 7.15, 7.16, 7.17) παρατηρείται ότι οι κορυφές των σουλφονών δεν είναι και τόσο εμφανείς. Αυτό καταλήγει στο συμπέρασμα ότι εδώ η οξειδωτική αποθείωση με τη συγκεκριμένη μέθοδο δεν έχει τα επιθυμητά αποτελέσματα.



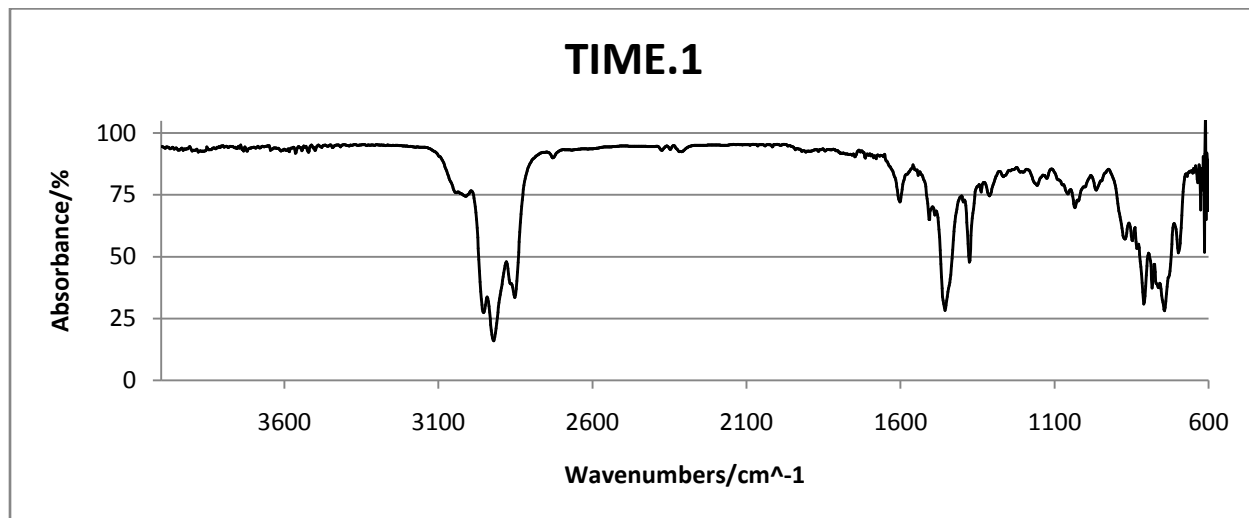
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.18: Συνολικό διάγραμμα σύγκρισης όλων των διαφορετικά επεξεργασμένων δειγμάτων του MHC Gasoil 4000

Στο συνολικό διάγραμμα (7.18) το παραπάνω συμπέρασμα γίνεται πιο διακριτό καθώς εδώ φαίνεται πως οι κορυφές των θειοκαρβονιλίων του πρώτου φάσματος συμπίπτουν με τις κορυφές που εμφανίζονται στα οξειδωμένα δείγματα.

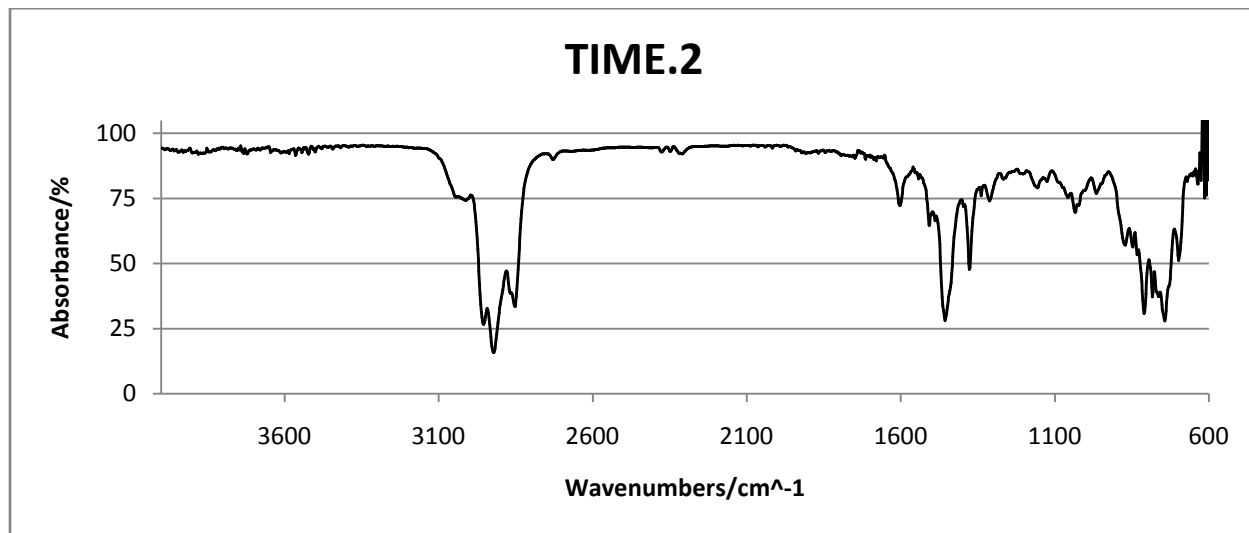
4. LCO - Χρόνος

Στα διαγράμματα (7.19, 7.20, 7.21) καθώς και στο συνολικό διάγραμμα (7.22) του κεφαλαίου των αποτελεσμάτων εμφανίζονται τα φάσματα των αποτελεσμάτων

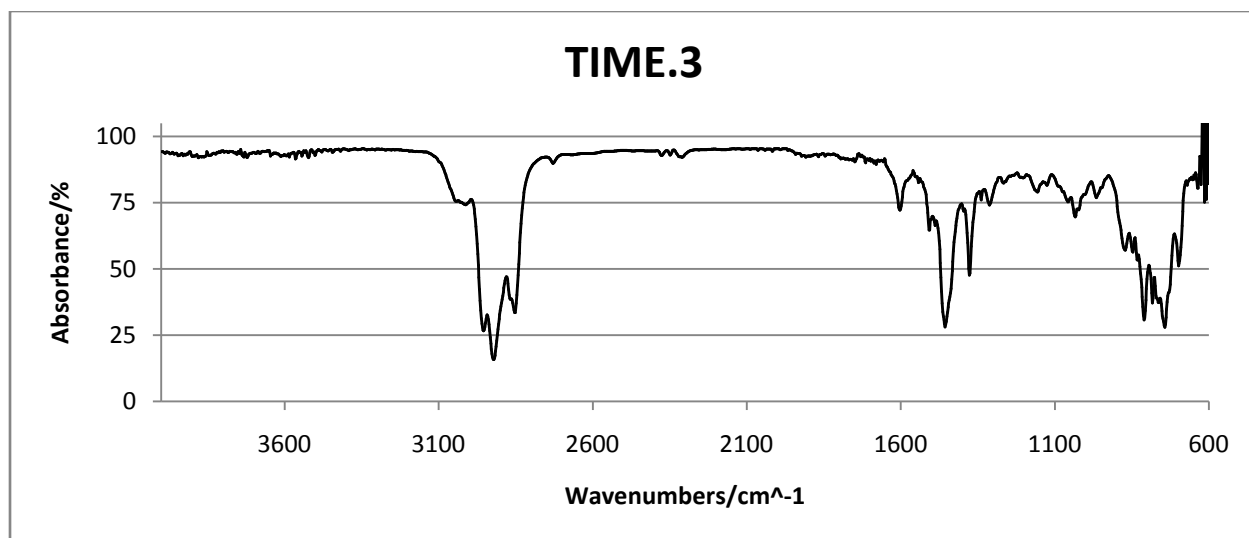
καθώς και η σύγκριση μεταξύ τους των πειραμάτων με καταλύτη στα δείγματα του LCO τα οποία γίνονται για την σύγκριση της διάρκειας της διαδικασίας της οξείδωσης.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.19: Φάσμα δείγματος LCO οξειδωμένο με κανονικές αναλογίες οξειδωτικού συστήματος της διαδικασίας κατάλυσης με A-TPA και διάρκεια οξείδωσης 1.5h

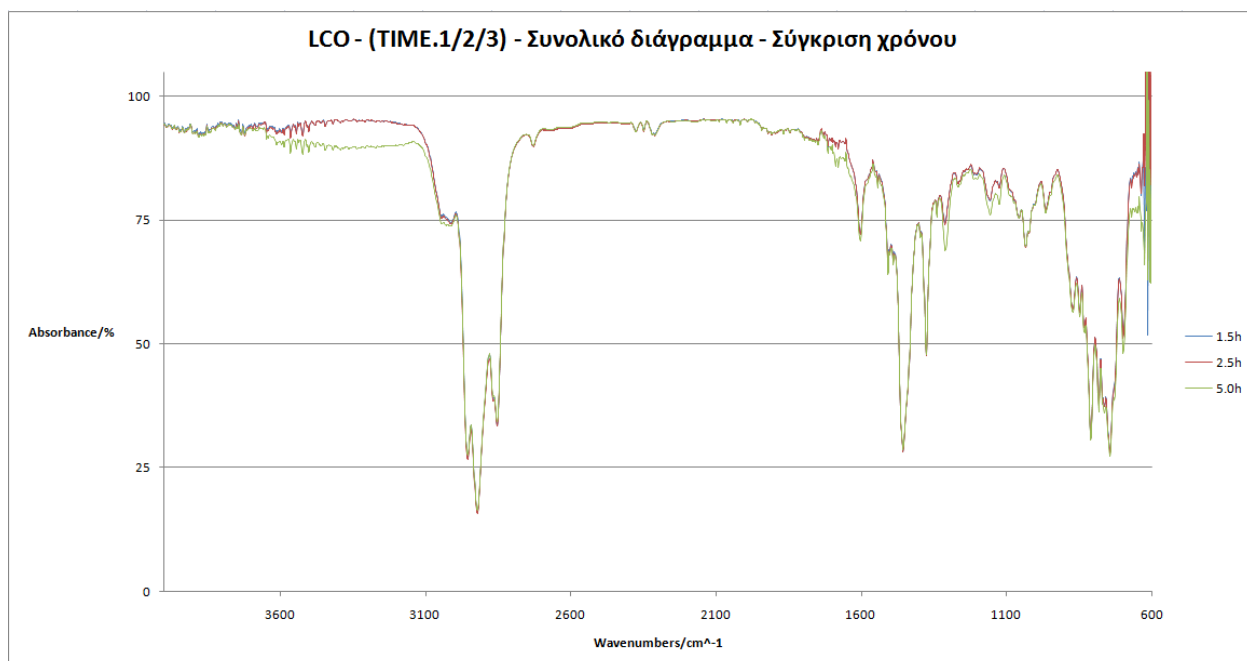


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.20: Φάσμα δείγματος LCO οξειδωμένο με κανονικές αναλογίες οξειδωτικού συστήματος της διαδικασίας κατάλυσης με A-TPA και διάρκεια οξείδωσης 2.5h



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.21: Φάσμα δείγματος LCO οξειδωμένο με κανονικές αναλογίες οξειδωτικού συστήματος της διαδικασίας κατάλυσης με A-TPA και διάρκεια οξείδωσης 2.5h

Στα τρία πρώτα φάσματα αυτής της σειράς (διάγραμμα 7.19, 7.20, 7.21) είναι φανερές οι κορυφές των σουλφονών. Αυτό αποδεικνύει ότι εδώ η διαδικασία της οξείδωσης λειτουργεί θετικά.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.22: Συνολικό διάγραμμα σύγκρισης των φασμάτων των δειγμάτων του LCO που επεξεργάστηκαν με σκοπό την σύγκριση του χρόνου της οξείδωσης στο πείραμα με καταλύτη το A-TPA

Στο συνολικό διάγραμμα (7.22) είναι φανερή η διαφορά του μεγέθους των συγκεκριμένων κορυφών στα τρία διαφορετικά φάσματα τα οποία συγκρίνονται. Εδώ είναι πια ξεκάθαρο πως ο χρόνος οξείδωσης παίζει πολύ σημαντικό ρόλο καθώς το μεγαλύτερο μέγεθος κορυφής φαίνεται στο φάσμα που προκύπτει μετά από την ποιοτική ανάλυση του δείγματος που εκτίθηκε 5 h στην διαδικασία της οξείδωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο: ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο κεφάλαιο αυτό αναγράφονται όλα τα γενικά συμπεράσματα που προκύπτουν από τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής. Τα συμπεράσματα αυτά αφορούν τις τέσσερις παρακάτω κατηγορίες.

1. Αποτελέσματα οξειδωτικής αποθείωσης χωρίς καταλύτη.
2. Αποτελέσματα οξειδωτικής αποθείωσης με καταλύτη το A-TPA
3. Αποτελέσματα οξειδωτικής αποθείωσης με καταλύτη το rh-acid
4. Αποτελέσματα οξειδωτικής αποθείωσης του TPO

Η ανάλυση των κατηγοριών αυτών γίνεται στις παρακάτω παραγράφους.

8.1. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΟΥ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΙΩΣΗ ΧΩΡΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ.

Στο θεωρητικό μέρος της διπλωματικής αυτής αναφέρεται ότι οι προδιαγραφές της Ε.Ε. απαιτούν το ντήζελ κίνησης να έχει ποσότητα θείου μέχρι και 10 ppm. Επίσης στην σχετική βιβλιογραφία της διαδικασίας αυτής αναφέρεται πως η απόδοση της αποθείωσης φτάνει περίπου στο 90 %. Η διαδικασία οξειδωτικής αποθείωσης χωρίς καταλύτη έχει επιφέρει τις παρακάτω μέγιστες τιμές απόδοσης στα δείγματα τα οποία εξετάστηκαν στην συγκεκριμένη έρευνα. [11], [17]

- LCO → S: 6818 ppm ⇒ α: 82.06 %
- LCCO → S: 822 ppm ⇒ α: 72.33 %
- MHC Gasoil → S: 256 ppm ⇒ α: 53.92 %

Είναι φανερό πως και στις τρεις περιπτώσεις δεν έχουν προκύψει τα επιθυμητά νούμερα. Πιο συγκεκριμένα για το πρώτο είδος καυσίμου η απόδοση είναι σχετικά κοντά στην επιθυμητή αλλά η ποσότητα θείου η οποία μένει μετά το πέρας της διαδικασίας είναι πολύ μεγαλύτερη από την απαιτούμενη. Παρόμοια κατάσταση επικρατεί και στα πειράματα του δεύτερου είδους καυσίμου. Αντίθετα με τα δύο προηγούμενα στο MHC Gasoil όχι μόνο δεν γίνεται η αποθείωση η οποία απαιτείται από την Ε.Ε. αλλά και η απόδοση είναι σε σχετικά χαμηλά επίπεδα με την αναγραφόμενη του paper.

Τα παραπάνω καταλήγουν στο συμπέρασμα πως η οξειδωτική αποθείωση χωρίς καταλύτη με οξειδωτικό σύστημα το H_2O_2/CH_3COOH ενώ έχει μια σημαντικά υψηλή απόδοση σε καύσιμα με μεγάλη περιεκτικότητα θείου (όπως το LCO), δεν έχει τα ίδια αποτελέσματα σε καύσιμα με μικρότερη περιεκτικότητα (όπως τα άλλα δύο). Επίσης και στις τρεις περιπτώσεις δεν προκύπτουν τα απαιτούμενα αποτελέσματα αποθείωσης. Οπότε η μέθοδος αυτή χρειάζεται ακόμα αρκετές διορθώσεις έτσι ώστε να είναι κατάλληλη για βιομηχανική χρήση.

8.2. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΟΥ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΙΩΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΤΟ Α-ΤΡΑ.

Η αναγραφόμενη στον τίτλο διεργασία, σύμφωνα με το αντίστοιχο paper τις βιβλιογραφίας, έχει απόδοση περίπου 90 % ενώ έχει επιφέρει τις παρακάτω μέγιστες τιμές απόδοσης στα δείγματα τα οποία εξετάστηκαν στην συγκεκριμένη έρευνα. [18]

- LCO → S: 10599 ppm ⇒ α: 72.11 %
- LCCO → S: 2336 ppm ⇒ α: 21.34 %
- MHC Gasoil → S: 424ppm ⇒ α: 23.79 %

Όπως είναι φανερό και στις τρεις περιπτώσεις η απόδοση δεν είναι η αναμενόμενη. Επομένως και η τελική ποσότητα θείου στα δείγματα έχει μεγάλη διαφορά από την απαιτούμενη σύμφωνα με την Ε.Ε.

Τα παραπάνω καταλήγουν στο συμπέρασμα πως η οξειδωτική αποθείωση με καταλύτη το A-TPA είναι λιγότερο δραστική από την παραπάνω οξειδωτική αποθείωση χωρίς καταλύτη. Οπότε και εδώ η αποθείωση η οποία απαιτείται από την Ε.Ε. δεν εκπληρώνεται. Για τους δύο παραπάνω λόγους δοκιμάστηκαν και πειράματα με τη χρήση ως καταλύτη το βολφράμιο (rh-acid), συστατικό που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του A-TPA. Τα συμπεράσματα της προσπάθειας αυτής αναλύονται στην παρακάτω παράγραφο.

8.3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΟΥ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΙΩΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΤΟ ΡΗ-ACID.

Η αναγραφόμενη στον τίτλο διαδικασία έχει επιφέρει τις παρακάτω μέγιστες τιμές απόδοσης στα δείγματα τα οποία εξετάστηκαν στην συγκεκριμένη έρευνα.

- LCO → S: 10995 ppm ⇒ α: 71.07 %
- LCCO → S: 1279 ppm ⇒ α: 56.93 %
- MHC Gasoil → S: 179 ppm ⇒ α: 67.81 %

Όπως είναι και εδώ φανερό και στις τρεις περιπτώσεις η απόδοση δεν είναι η αναμενόμενη. Επομένως και η τελική ποσότητα θείου στα δείγματα έχει μεγάλη διαφορά από την απαιτούμενη σύμφωνα με την Ε.Ε.

Παρόλα αυτά όμως από τα παραπάνω λαμβάνεται το συμπέρασμα πως η συγκεκριμένη οξειδωτική αποθείωση είναι πιο αποτελεσματική από τις προηγούμενες δύο. Πιο συγκεκριμένα συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτής με την δεύτερη

περίπτωση είναι φανερό πως οι αποδόσεις τις κάθε διαδικασίας είναι μεγαλύτερες, επομένως και οι τελικές ποσότητες περιεκτικότητας θείου μικρότερες. Όσον αφορά τη σύγκριση με την πρώτη διαδικασία αποθείωσης, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις η απόδοση είναι μεγαλύτερη από αυτή της οξειδωτικής αποθείωσης με καταλύτη το rh-acid, η ποσότητα οξειδωτικού συστήματος, που χρησιμοποιείται για την επίτευξή της, είναι πολύ μεγάλη. Επομένως η τρίτη διαδικασία είναι πολύ πιο συμφέρουσα από την πρώτη.

8.4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΟΥ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΕΠΕΙΤΑ ΑΠΟ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΟΥ ΔΙΕΚΠΕΡΑΙΩΘΗΚΑΝ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΤΟΥ ΤΡΟ.

Μελετώντας τον πίνακα (7.12), ο οποίος αναγράφει τα αποτελέσματα των πειραμάτων της οξειδωτικής αποθείωσης χωρίς καταλύτη στα δείγματα του ΤΡΟ, λαμβάνεται το συμπέρασμα πως το συγκεκριμένο είδος καυσίμου είναι ακατάλληλο για χρήση σύμφωνα με τις προδιαγραφές της Ε.Ε. . Αυτό αποδεικνύεται και από τα διάφορα λειτουργικά προβλήματα τα οποία εμφανιζόντουσαν σχεδόν σε κάθε πείραμα που γινόταν στα δείγματα του συγκεκριμένου καυσίμου. Για αυτούς τους λόγους είναι καλό να βρεθεί άλλη χρήση του υγρού προϊόντος της πυρόλυσης ελαστικού, καθώς χρειάζεται μεγάλη προσπάθεια για την πλήρης αποθείωσή του. Επίσης το έλαιο αυτό έχει πολύ δυσάρεστη οσμή , ιδιότητα που το κάνει ακόμα πιο δυσπρόσιτο για την χρήση του ως καύσιμο.

8.5. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΚΙΝΗΣΕΙΣ

Από τα παραπάνω, λοιπόν, συμπεραίνεται ότι η μέθοδος η οποία μελετάται εδώ δεν είναι τόσο αποτελεσματική όσο χρειάζεται σύμφωνα με τις συγκεκριμένες προδιαγραφές της Ε.Ε. . Αυτό έχει ως ακόλουθο τις παρακάτω μελλοντικές κινήσεις οι οποίες θα μπορούσαν να βελτιώσουν την κατάσταση αυτή. Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά οι κινήσεις αυτές.

- Παραπάνω από ένα κύκλοι οξειδωσης με τις παραπάνω μεθόδους του κάθε δείγματος.
- Μελέτη της συμπεριφοράς των δειγμάτων και με την χρήση και άλλων οξειδωτικών συστημάτων πέρα του τωρινού.
- Χρήση συνδυασμού των δύο παραπάνω καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν σε διάφορες αναλογίες.
- Χρήση διαφορετικού καταλύτη οξειδωσης.
- Αύξηση της διάρκειας της οξειδωσης.
- Παραπάνω κύκλοι εκχυλίσεων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **Ψηφιακό σχολείο, Χημεία (Β' Γενικού Λυκείου – Γενικής Παιδείας)** : Διαδραστικά Σχολικά Βιβλία (ebooks.edu.gr)
2. **Καπούλας Γεώργιος, Φλαμουράκης Ανδρέας**, *Ταυτοποίηση ρύπων που προκύπτουν από την καύση ορυκτών καυσίμων*, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Τμήμα Χημείας: Πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών ΔιΧηNET
3. **Δημήτρης Μελάς**, *Ατμοσφαιρική Διάχυση και Διασπορά*, Θεσσαλονίκη: 2007, pp 15-39, (Διπλωματική Εργασία)
4. **Likens, Gene E.; Keene, William C.; Miller, John M.; Galloway, James N.** *"Chemistry of precipitation from a remote, terrestrial site in Australia"* *Journal of Geophysical Research* : Vol.92, 1987
5. **ScienceDaily**, *Clean Air Act Reduces Acid Rain in Eastern United States*: September 28, 1998
6. **Springerlink.com**, *ICP on effects on materials*
7. *Approaches in modeling the impact of air pollution-included material degradation*: (PDF)
8. **Stefan Frazen**, *Environmental Chemistry*, Adam Mickiewicz University: 2008, Lecture 5, *Sulfur in the Environment*, pp 6,7 (Σημειώσεις Μαθήματος)
9. **ΔΕΔΑΚ**, *Επιβληθέντα Πρόστιμα σε Εταιρίες Εμπορίας Πετρελαιοειδών*, Αθήνα: Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής, 2012
10. **Ελληνικά Πετρέλαια**, *ετήσιος απολογισμός*, Αθήνα: 2008, pp 61-77
11. **IP/07/120**, *Αυστηρότερα πρότυπα για τα καύσιμα με σκοπό την καταπολέμηση της αλλαγής του κλίματος και τον περιορισμό της ατμοσφαιρικής ρύπανσης*, Βρυξέλλες: 31 Ιανουαρίου 2007
12. **Μανόλης Μαρκάκης**, *Προδιαγραφές και ποιότητα πετρελαίου κίνησης σε Ευρωπαϊκή Ένωση και Ελλάδα*, Αθήνα: Ελληνικά Πετρέλαια, 2012
13. **Δημήτρης Καρώνης**, *Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου*, Αθήνα: ΕΜΠ, 2007, pp 197-221 (Σημειώσεις Μαθήματος)
14. **Schuman, S. C., and H. Shalit**, "Hydrodesulfurization.", *Catalysis Reviews* 4.1 :1971, 245-318.

15. **Milton Beychok**, *The Encyclopedia Of Earth. Chemical Engineering. Hydrodesulfurization*, : December 15, 2013 (Article)
16. **Φανούριος Ε. Ζαννίκος**, *Μέθοδοι Αποθείωσης Προϊόντων Πετρελαίου Χωρίς Καταλύτη και Υδρογόνο*, Αθήνα: ΕΜΠ, 1989 (Διδακτορική Διατριβή)
17. **Gwang-Nam Yun, Yong-Kul Lee**, *Beneficial effects of phycyclic aromatics on oxidative desulfurization of light cycle oil over phosphotungstic acid (PTA) catalyst*, Fuel Processing Technology: Elsevier, 2012
18. <http://chemgeneration.com/milestones/production-of-gasoline-from-crude-oil.html>
19. **Aileen's Bucket**, *Distillation of Crude Oil*, smg.photobucket.com
20. **Australian Institute of Petroleum**, *Industry Information. Refining of Petroleum*
21. **Houston Refining**, *Light Cycle Oil (LCO) Material Safety Data Sheet*: 11/01/06
22. **Oil and Gas Business**, *the electronic scientific journal*, Analysis of light cycle oil fractions as a raw material for hydrodesulfurization plant
23. **Gerard B. Hawkins**, *FCC Catalyst Design Morphology, Physiology, Reaction Chemistry and Manufacturing*: GBH Enterprises Ltd (Παρουσίαση)
24. **ISO International**, EN ISO 12185, *Standard Test Method for the Determination of Density by Stabinger Viscometer*
25. **ASTM International**, ASTM D 7042, *Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer*
26. **ISO International**, EN ISO 20846, *Standard Test Method for the Determination of Sulfur Content of Automotive Fuels by Elemental Analyser*
27. **ASTM International**, ASTM D 86, *Standard test method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure*
28. **Bhaskar, M. G. Valavarasu, and K. S. Balaraman**, "Mild hydrocracking of FCC feeds yields more fuels, boosts margins.", *Oil & gas journal* 100.23 (2002): pp. 62-65.
29. **John Wiley**, *Webster's New World College Dictionary*: 2010, Vol.62
30. <http://neweraoil.co.uk>
31. **National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH)** *NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards* : #0406

32. *Internal-Rotation in Hydrogen Peroxide: The Far-Infrared Spectrum and the Determination of the Hindering Potential*", *The Journal of Chemical Physics* 42: 1931
33. *The crystal structure of hydrogen peroxide*, *Acta Crystallographica* 4: 15–20
34. *Handbook of preparative inorganic chemistry*, New York: Volume 1 , N.Y.: Academic Press. p. 140
35. **N. Α. Πετάρση**, *Ασκήσεις και προβλήματα Οργανικής Χημείας* : 1982, pp 34
36. "*Acetic Acid*", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH
37. **Sagrent-Welch Scientidic Company**, «*Table of periodic properties of thw Ellements*», και **N. Α. Πετάρση**, *Ασκήσεις και προβλήματα Οργανικής Χημείας* : 1982, Σελ. 34
38. <http://el.swewe.net/> : ηλεκτρονικό λεξικό, *Φωσφορικό οξύ*
39. **Noshi, Mohammad N.** "Phosphotungstic Acid Hydrate." *e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*
40. <http://el.swewe.net/> : ηλεκτρονικό λεξικό, *Υδροχλωρική τριμεθυλαμίνη*
41. **National Center for Biotechnology Information**, "Ethanol – Compound Summary", *The PubChem Project*, USA
42. **Naim Kosaric, Zdravko Duvnjak, Adalbert Farkas, Hermann Sahn, Stephanie Bringer-Meyer, Otto Goebel and Dieter Mayer** in "*Ethanol*" *Ullmann's*
43. **National Center for Biotechnology Information** , "Methanol", *The PubChemProject*, USA
44. *Journal of toxicology. Clinical toxicology* 40: pp 415–446
45. **National Center for Biotechnology Information**, "acetonitrile - Compound Summary". *PubChem Compound*. USA: 16 September 2004, Identification
46. *Ashford's Dictionary of Industrial Chemicals, Third edition*: 2011, page 76
47. "Microwave Spectrum, Structure, and Dipole Moment of Formyl Fluoride" *The Journal of Chemical Physics* : 1960, volume 33, pp. 598-600

48. *Spanish Ministry of Health (2002)*, Acetonitrile. Summary Risk Assessment Report, Ispra (VA), Italy: European Chemicals Bureau: Special Publication I.01.65
49. *N,N-Dimethylmethanamide*, NIST web thermo tables
50. **National Center for Biotechnology Information** , "*Dimethylformamide – Compound Summary*", *PubChem Compound*. USA:. September 2004, Identification
51. **LeBlanc, Jr., O. H.; Laurie, V. W.; Gwinn, W. D.**, "Microwave Spectrum, Structure, and Dipole Moment of Formyl Fluoride" *The Journal of Chemical Physics* : 1960, volume 33, pp. 598-600
52. **Clayden, Jonathan**, *Organic chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 2001, pp 276–296
53. **TRANSPARENT, OF, and OPAQUE LIQUIDS**. "*Standard Method of Test Jor.*" (1968).
54. **Μαρία Ώξενκιουν-Πετροπούλου**, *Φασματομετρικές Μεθόδοι*, Αθήνα: Εκδώσεις Συμμετρία, 2008
55. **Adina Elena Segneanu, Ioan Gozescu*, Anamaria Dabici, Paula Sfirloaga and Zoltan Szabadai**, *National Institute for Research and Development in Electrochemistry and Condensed Matter*, Timisoara (INCEMC-Timisoara), "Organic compounds FT-IR spectroscopy" Romania: pp145-164
56. **National Institute of Standards and Technology (NIST)**, *Material Measurement Laboratory*, "Dimethyl sulfone": (Webbook)