



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών
Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

Διπλωματική εργασία

Αποθείωση Μέσων Κλασμάτων Πετρελαίου με Χρήση Ιοντικών Υγρών

Βιτωράτος Θεόδωρος

Επιβλέπων:
Δρ. Δημήτριος Καρώνης
Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2016

Πρόλογος

Η καύση των ενώσεων του θείου που εμπεριέχονται στα καύσιμα προκαλεί ποικίλα προβλήματα όπως η όξινη βροχή με δυσμενείς επιπτώσεις για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Για τον περιορισμό αυτών των προβλημάτων η Ε.Ε. θεσπίζει ολοένα και αυστηρότερες προδιαγραφές όσον αφορά την περιεκτικότητα του θείου στα καύσιμα με αποτέλεσμα να υφίστανται διεργασίες αποθείωσης σε έντονες συνθήκες. Η υδρογονοαποθείωση, η διεργασία που εφαρμόζεται βιομηχανικά για την αποθείωση των καυσίμων, θεωρείται μια από τις πιο δαπανηρές διεργασίες σε ένα διυλιστήριο εξαιτίας των υψηλών πιέσεων, της υψηλής θερμοκρασίας και της υψηλής κατανάλωσης υδρογόνου. Η οξειδωτική αποθείωση είναι μια εργαστηριακή, εναλλακτική μέθοδος αποθείωσης σε ηπιότερες συνθήκες, που δεν μπορεί ωστόσο να επιτύχει τις αποδόσεις της υδρογονοαποθείωσης. Η οξειδωτική αποθείωση αποτελείται από δύο στάδια: το στάδιο της οξείδωσης και το στάδιο της εκχύλισης που ακολουθεί και υποβοηθά την οξείδωση. Μια από τις σπουδαιότερες εφαρμογές των ιοντικών υγρών είναι ως διαλύτες στην διεργασία της εκχύλισης. Συνεπώς, ο συνδυασμός οξειδωτικής αποθείωσης με χρήση ιοντικών υγρών ως διαλύτες, έχει προκαλέσει το παγκόσμιο ερευνητικό ενδιαφέρον, εξαιτίας του χαμηλού ενεργειακού κόστους, της αποδέσμευσης από την κατανάλωση υδρογόνου, της διατήρησης της χημικής δομής των καυσίμων και της χρήσης του ήδη υπάρχοντος εξοπλισμού του διυλιστηρίου.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στην διερεύνηση της αποθείωσης καυσίμων με την χρήση ιοντικών υγρών. Στα πλαίσια της έγινε σύνθεση δυο ιοντικών υγρών, του βρωμιούχου 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου ([BMIM][Br]) και του όξινου θειικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου ([BMIM][HSO₄]). Αυτά τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιήθηκαν για την αποθείωση επτά δειγμάτων προϊόντων διυληστηρίου (τρία δείγματα LCO, ένα δείγμα κηροζίνης, ένα δείγμα πετρελαίου θέρμανσης, ένα MHC Gasoil και ένα δείγμα HGO) καθώς και δύο δειγμάτων μοντέλου καυσίμου (κ-οκτάνιο – τετραυδροθειοφαίνιο, κ-οκτάνιο – διβουτυλοσουλφίδιο). Έγιναν προσπάθειες τόσο με εκχυλιστική όσο και με οξειδωτική αποθείωση. Η οξείδωση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με δύο τρόπους: με οξικό οξύ παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου και με καταλύτη φωσφοβολφραμικό οξύ παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Τα αποτελέσματα των παραπάνω ερευνών έδειξαν μείωση των επιπέδων του θείου στο καύσιμο χωρίς όμως, σε καμιά περίπτωση, να καταφέρνουν τα τελικά προϊόντα να τηρούν τις προδιαγραφές της Ε.Ε. Πιο συγκεκριμένα, καταδεικνύεται η ανωτερότητα της οξειδωτικής αποθείωσης σε σχέση με την εκχυλιστική. Και οι δυο διεργασίες φαίνεται να είναι αποδοτικότερες σε κλάσματα με υψηλότερη περιεκτικότητα σε θείο ενώ όσο μειώνονται τα επίπεδα θείου τόσο η εκχύλιση όσο και η οξείδωση δυσχεραίνονται. Επιπροσθέτως, η οξείδωση χωρίς καταλύτη φαίνεται να είναι αποτελεσματικότερη από την αντίστοιχη διεργασία με καταλύτη χωρίς όμως να μπορεί να εφαρμοστεί σε κλάσματα με μικρότερη περιεκτικότητα θείου. Τέλος, τα καύσιμα είναι ελάχιστα διαλυτά στα ιοντικά υγρά γεγονός που αποτελεί πλεονέκτημα σε σχέση με τους συμβατικούς διαλύτες.

Λέξεις-Κλειδιά

Εκχυλιστική αποθείωση, Οξειδωτική αποθείωση, Ιοντικά υγρά

Abstract

The present work focuses on the desulfurization of fuel oil using ionic liquids. The ionic liquids 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ([BMIM][Br]) and 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulphate ([BMIM][HSO₄]) were synthesized. These ionic liquids were used for desulfurization of seven samples of oil fractions (three LCO samples, a kerosene sample, a heating diesel sample, an MHC Gasoil sample, an HGO sample) and two model oil samples (n-octane – tetrahydrothiophene, n-octane-dibutyl sulfide). Extractive desulfurization was investigated as well as oxidative desulfurization. The oxidation of the samples was performed in two ways: with acetic acid in the presence of hydrogen peroxide and with phosphotungstic acid catalyst in the presence of hydrogen peroxide.

The results of this research indicate reduction of sulfur levels. Nonetheless, the final products do not comply with the E.U. standards. Specifically, oxidative desulfurization is superior to extractive desulfurization. Both processes appear to be more effective in fractions with higher sulfur content. As the sulfur levels are reduced both the extraction and oxidation are hampered. In addition, oxidation without catalyst appears to be more effective than the catalytic one. Nevertheless, catalytic oxidation may be implemented into fractions with lower sulfur content. Last but not least, these samples are slightly soluble in ionic liquids. This is an advantage over conventional solvents.

Key Words

Extractive Desulfurization, Oxidative Desulfurization, Ionic Liquids

Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω ειλικρινά και αυθόρμητα τον επιβλέποντα, Δρ. Δημήτριο Καρώνη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για την ανάθεση ενός τόσο πολύ ενδιαφέροντος θέματος, για την συνεχή, ακάματη παροχή επιστημονικής γνώσης, την άρτια καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθεια του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Εν συνεχεία, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου και να ευχαριστήσω την Δρ. Αναστασία Δέτση, Επίκουρο καθηγήτρια του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για την μύηση μου στον συναρπαστικό κόσμο της οργανικής χημείας, για τον χρόνο που διέθεσε και τις πολύτιμες συμβουλές της.

Στο εργαστήριο Οργανικής Χημείας Ε.Μ.Π πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των ιοντικών υγρών. Θέλω να ευχαριστήσω θερμότατα την Ανδρομάχη Τζάνη, Υποψήφια Διδάκτορα για την καταλυτική βοήθεια της στην σύνθεση των ιοντικών υγρών καθώς και για την αξιολόγηση των φασμάτων NMR.

Στο εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, πραγματοποιήθηκε η αποθείωση των καυσίμων. Ευχαριστώ την Θεοδώρα Τυροβολά, Υποψήφια Διδάκτορα καθώς ήταν πάντα πρόθυμη να βοηθήσει στην προετοιμασία των δειγμάτων για το XRF.

Τέλος, ίσως το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στους γονείς μου που ήταν πάντα εκεί για μένα, όλα αυτά τα χρόνια, στηρίζοντας με.

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	iii
Περίληψη.....	iv
Abstract	v
Περιεχόμενα.....	vii
Κατάλογος Σχημάτων	x
Κατάλογος Διαγραμμάτων	xii
Κατάλογος Πινάκων	xiii
Κατάλογος Εικόνων	xvi
Συνομογραφίες	xvii
Θεωρητικό μέρος	1
Κεφάλαιο 1: Επεξεργασία αργού πετρελαίου	1
1.1 Καταλυτική πυρόλυση.....	2
Κεφάλαιο 2: Οι θειούχες ενώσεις στο αργό πετρέλαιο.....	5
2.1 Επιπτώσεις από την καύση θειούχων ενώσεων	6
2.1.1 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις.....	6
2.1.2 Επιπτώσεις στην υγεία	8
2.1.3 Άλλες επιπτώσεις	8
2.2 Προδιαγραφές και νομοθεσία	9
Κεφάλαιο 3: Αποθείωση	11
3.1 Υδρογονοαποθείωση (Hydrodesulfurization, HDS)	11
3.1.1 Διεργασία υδρογονοαποθειωσης.....	11
3.1.2 Αντιδράσεις υδρογονοκατεργασίας.....	12
3.1.3 Καταλύτες.....	13
3.1.4 Δραστικότητα θειούχων ενώσεων	14
3.2 Εκχυλιστική αποθείωση (Extractive Desulfurization, EDS)	16
3.3 Οξειδωτική αποθείωση (Oxidative Desulfurization, ODS)	17
3.4 Βιο-αποθείωση (Bio-desulfurization, BioDS)	19
3.5 Αποθείωση με απορρόφηση (Adsorptive desulfurization, ADS)	20
3.6 Αποθείωση με καταβύθιση.....	20
Κεφάλαιο 4: Ιοντικά υγρά	21
4.1 Ιδιότητες.....	22
4.2 Εφαρμογές.....	24
Κεφάλαιο 5: Χρήση ιοντικών υγρών για αποθείωση καυσίμων	26

5.1	Εκχυλιστική αποθείωση με την χρήση ιοντικών υγρών.....	26
5.2	Οξειδωτική αποθείωση με την χρήση ιοντικών υγρών	30
5.3	Αναγέννηση	39
5.4	Παράμετροι λειτουργίας.....	39
5.4.1	Αναλογία ιοντικού υγρού/καυσίμου	40
5.4.2	Αναλογία οξειδωτικού/θειου.....	40
5.4.3	Χρόνος αντίδρασης	41
5.4.4	Θερμοκρασία.....	41
	Βιβλιογραφία Θεωρητικού Μέρους	44
	Πειραματικό μέρος.....	49
	Κεφάλαιο 6: Οργανολογία	49
6.1	Συσκευή μέτρησης πυκνότητας και ιξώδους	49
6.2	Στοιχειακός αναλυτής με φθορισμό ακτίνων Χ (X-ray Fluorescence, XRF)	51
6.3	Φασματοόμετρο υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR).....	53
6.4	Φασματοόμετρο Πυρηνικού Μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry, NMR)	56
	Κεφάλαιο 7: Σύνθεση ιοντικών υγρών.....	58
7.1	Σύνθεση [BMIM][Br].....	58
7.2	Σύνθεση [BMIM][HSO ₄]	63
7.2.1	Σύνθεση με προσθήκη θειικού οξέος	63
7.2.2	Σύνθεση με χρήση ακτινοβολίας.....	65
	Κεφάλαιο 8: Αποθείωση καυσίμων	70
8.1	Πειραματική διαδικασία εκχυλιστικής αποθείωσης	70
8.2	Πειραματική διαδικασία οξειδωτικής αποθείωσης	70
8.2.1	Οξείδωση.....	70
8.2.2	Εκπλύση.....	71
8.2.3	Εκχύλιση	71
8.3	Αποτελέσματα	72
8.3.1	LCO HS	72
8.3.2	LCO LS	78
8.3.3	LCCO	81
8.3.4	Κηροζίνη	84
8.3.5	Πετρέλαιο Θέρμανσης	87
8.3.6	MHC Gasoil	90

8.3.7	HGO	92
8.3.8	Μοντέλα καυσίμου	96
Κεφάλαιο 9:	Συμπεράσματα - Αξιολόγηση	99
	Βιβλιογραφία Πειραματικού Μέρους.....	104
	Παράρτημα 1 - Υπολογισμοί μάζα διαλύματος οξειδωτικού	106
	Παράρτημα 2 - Φάσματα	111

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1-1: Διάγραμμα ροής ατμοσφαιρικής απόσταξης.....	2
Σχήμα 1-2: Διάγραμμα ροής FCC.	4
Σχήμα 2-1: Δομές ενώσεων θείοφαινικού τύπου.....	5
Σχήμα 2-2 : Μέγιστο όριο θείου σε βενζίνη και ντίζελ κίνησης ανά τον κόσμο.....	10
Σχήμα 3-1: Διάγραμμα ροής υδρογονοκατεργασίας αποστάγματος.....	12
Σχήμα 3-2: Μηχανισμός αντίδρασης για διάφορες θειούχες ενώσεις.	12
Σχήμα 3-3: Σχέση μεταξύ μεγέθους θειούχας ένωσης και ευκολίας στην αποθείωση.	14
Σχήμα 3-4: Μηχανισμός αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης του 4,6- DMDBT σε P-NiMo/γ-Al ₂ O ₃	15
Σχήμα 3-5: Γενικό διάγραμμα ροής εκχυλιστικής αποθείωσης.	16
Σχήμα 3-6: Αντίδραση οξείδωσης DBT.	17
Σχήμα 3-7: τ-βουτυλουδρουπεροξειδίο.	17
Σχήμα 3-8: 2,4,5,7-τετρανιτρο-9-φλουορένιο (TNF).....	20
Σχήμα 4-1: Ευρέως χρησιμοποιούμενα κατιόντα ανιόντα για την σύνθεση ιοντικών υγρών.	21
Σχήμα 6-1: Φάσμα FTIR της διμεθυλοσουλφόνης.....	55
Σχήμα 7-1: Αντίδραση σύνθεσης [BMIM][Br].....	58
Σχήμα 7-2: Αρίθμηση N και C για το [BMIM][Br].....	59
Σχήμα 7-3: Αντίδραση σύνθεσης [BMIM][HSO ₄] με ακτινοβόληση	65
Σχήμα 7-4: Αρίθμηση N και C για το [BMIM][HSO ₄].	66
Σχήμα Π- 1: Φάσμα FTIR [BMIM][Br].....	111
Σχήμα Π- 2: Φάσμα ¹ H NMR [BMIM][Br].....	111
Σχήμα Π- 3: Φάσμα FTIR [BMIM][HSO ₄].	112
Σχήμα Π- 4:Φάσμα ¹ H NMR [BMIM][HSO ₄].	112
Σχήμα Π- 5: Φάσμα FTIR δείγματος LCO HS.	113
Σχήμα Π- 6: Φάσμα FTIR δείγματος LCO HS έπειτα από οξείδωση χωρίς καταλύτη (CH ₃ COOH - H ₂ O ₂).	113
Σχήμα Π- 7: Φάσμα FTIR δείγματος LCO HS έπειτα από οξείδωση με καταλύτη (HPW - H ₂ O ₂).	114
Σχήμα Π- 8: Φάσμα FTIR δείγματος LCO LS.	114
Σχήμα Π- 9: Φάσμα FTIR δείγματος LCO LS έπειτα από οξείδωση χωρίς καταλύτη (CH ₃ COOH -H ₂ O ₂).	115
Σχήμα Π- 10: Φάσμα FTIR δείγματος LCO LS έπειτα από οξείδωση καταλύτη (HPW - H ₂ O ₂).	115
Σχήμα Π- 11: Φάσμα FTIR δείγματος LCCO.	116
Σχήμα Π- 12: Φάσμα FTIR δείγματος LCCO έπειτα από οξείδωση χωρίς καταλύτη (CH ₃ COOH -H ₂ O ₂) σε κανονικές συνθήκες.	116
Σχήμα Π- 13: Φάσμα FTIR δείγματος LCCO έπειτα από οξείδωση χωρίς καταλύτη (CH ₃ COOH -H ₂ O ₂) σε πιο έντονες συνθήκες.	117
Σχήμα Π- 14: Φάσμα FTIR δείγματος LCCO έπειτα από οξείδωση με καταλύτη (HPW - H ₂ O ₂).	117
Σχήμα Π- 15: Φάσμα FTIR δείγματος Κηροζίνης.....	118
Σχήμα Π- 16: Φάσμα FTIR δείγματος Πετρελαίου θέρμανσης.....	118

Σχήμα Π- 17: Φάσμα FTIR δείγματος Πετρελαίου θέρμανσης έπειτα από οξείδωση χωρίς καταλύτη	119
Σχήμα Π- 18: Φάσμα FTIR δείγματος Πετρελαίου θέρμανσης έπειτα από οξείδωση με καταλύτη	119
Σχήμα Π- 19: Φάσμα FTIR δείγματος MHC Gasoil.	120
Σχήμα Π- 20: Φάσμα FTIR δείγματος MHC Gasoil έπειτα από οξείδωση χωρίς καταλύτη..	120
Σχήμα Π- 21: Φάσμα FTIR δείγματος MHC Gasoil έπειτα από οξείδωση με καταλύτη	121
Σχήμα Π- 22: Φάσμα FTIR δείγματος HGO.	121
Σχήμα Π- 23: Φάσμα FTIR δείγματος HGO έπειτα από οξείδωση χωρίς καταλύτη (CH ₃ COOH - H ₂ O ₂).	122
Σχήμα Π- 24: Φάσμα FTIR δείγματος HGO έπειτα από οξείδωση με καταλύτη (HPW - H ₂ O ₂).	122

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 2-1: Προδιαγραφές για την περιεκτικότητα θείου στα καύσιμα της Ε.Ε για την δεκαετία 2000-2010.....	10
Διάγραμμα 4-1: Δημοσιεύσεις στην ιστοσελίδα www.sciencedirect.com που περιλαμβάνουν στον τίτλο τους τον όρο «ionic liquids» για την χρονική περίοδο 2000-2016(Αυγ).	22
Διάγραμμα 5-1: Επίδραση γραμμομοριακής αναλογίας O/S στην αποθείωση για το σύστημα [BMIM]Cl/3ZnCl ₂ -H ₂ O ₂ (T=45°C, t=3h, S _{αρχ} =505ppm, m _{IL} /m _{oil} =1/2).....	40
Διάγραμμα 5-2: Αποθείωση μοντέλου καυσίμου (DBT σε κ-δωδεκάνιο) χρησιμοποιώντας το [BMIM][Br] σε διαφορετικούς χρόνους εκχύλισης. (T = 30 °C, S _{αρχ} =500 ppmw.).....	41
Διάγραμμα 5-3: Εξάρτηση του βαθμού αποθείωσης από την θερμοκρασία εκχύλισης για το [BMIM][BF ₄] σε διάφορες αναλογίες.....	42
Διάγραμμα 5-4: Εξάρτηση του βαθμού αποθείωσης από την θερμοκρασία εκχύλισης με την χρήση διαφορετικών ιοντικών υγρών.. [OMIM][NO ₃] (·), [BMIM][NO ₃] (Δ), [BuPy][NO ₃] (◆), [OctPy][NO ₃] (■)	43
Διάγραμμα 8-1: Καμπύλη απόσταξης δείγματος LCO HS	73
Διάγραμμα 8-2: Ποσοστά αποθείωσης του δείγματος LCO HS με εκχυλιστική και οξειδωτική αποθείωση με χρήση ιοντικών υγρών	77
Διάγραμμα 8-3: Καμπύλη απόσταξης δείγματος LCO LS	79
Διάγραμμα 8-4: Ποσοστά αποθείωσης του δείγματος LCO LS με εκχυλιστική και οξειδωτική αποθείωση με χρήση ιοντικών υγρών	80
Διάγραμμα 8-5: Καμπύλη απόσταξης δείγματος LCCO.	82
Διάγραμμα 8-6: Ποσοστά αποθείωσης του δείγματος LCCO με εκχυλιστική αποθείωση... ..	83
Διάγραμμα 8-7: Καμπύλη απόσταξης δείγματος Κηροζίνης.....	85
Διάγραμμα 8-8: Ποσοστά αποθείωσης του δείγματος Κηροζίνης με εκχυλιστική αποθείωση	86
Διάγραμμα 8-9: Καμπύλη απόσταξης δείγματος Πετρελαίου Θέρμανσης.....	88
Διάγραμμα 8-10: Ποσοστά αποθείωσης του δείγματος Πετρελαίου Θέρμανσης με εκχυλιστική αποθείωση	89
Διάγραμμα 8-11: Καμπύλη απόσταξης δείγματος MHC Gasoil.....	91
Διάγραμμα 8-12: Καμπύλη απόσταξης δείγματος HGO	93
Διάγραμμα 8-13: Ποσοστά αποθείωσης του δείγματος HGO με εκχυλιστική και οξειδωτική αποθείωση με χρήση ιοντικών υγρών.....	95
Διάγραμμα 8-14: Ποσοστά αποθείωσης μοντέλων καυσίμου C ₄ H ₈ S - κ-οκτάνιο και C ₈ H ₁₈ S - κ-οκτάνιο με εκχυλιστική αποθείωση.....	98
Διάγραμμα 9-1: Ποσοστό αποθείωσης όλων των δειγμάτων με εκχυλιστική αποθείωση ...	99
Διάγραμμα 9-2: Ποσοστό απωλειών όλων των δειγμάτων έπειτα από εκχυλιστική αποθείωση	100
Διάγραμμα 9-3: Ποσοστά αποθείωσης με οξειδωτική αποθείωση, όλων των δειγμάτων που οξειδώθηκαν.	101
Διάγραμμα 9-4: Ποσοστά απωλειών με οξειδωτική αποθείωση, όλων των δειγμάτων που οξειδώθηκαν.	102

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2-1: Επιπτώσεις στην υγεία από διοξειδίου του θείου συναρτήσει της συγκέντρωσης του.	8
Πίνακας 2-2: Επίπεδα θείου στο πετρέλαιο κίνησης σε βάθος 20ετίας.	9
Πίνακας 2-3: Επίπεδα θείου στην βενζίνη σε βάθος 20ετίας.	9
Πίνακας 3-1: Βιοαποθείωση με διαφορετικούς οργανισμούς.	19
Πίνακας 5-1: Συντελεστές κατανομής Nerst (K_N) για διάφορες αρωματικές θειούχες ενώσεις.	27
Πίνακας 5-2: Αποτελέσματα οξειδωτικής αποθείωσης με χρήση ιοντικών υγρών.	31
Πίνακας 5-3: Αποθείωση DBT με καταλυτική οξείδωση με χρήση συστημάτων POM/ιοντικού υγρού.	36
Πίνακας 7-1: Βασικοί υπολογισμοί για την σύνθεση [BMIM][Br].	60
Πίνακας 7-2: Απόδοση αντίδρασης σύνθεσης [BMIM][Br] στις διάφορες παρτίδες.	60
Πίνακας 7-3: Βασικοί υπολογισμοί για την σύνθεση [BMIM][HSO ₄] με προσθήκη θειικού οξέος.	65
Πίνακας 7-4: Υπολογισμοί για την σύνθεση [BMIM][HSO ₄] με ακτινοβόληση.	66
Πίνακας 7-5: Απόδοση αντίδρασης σύνθεσης [BMIM][HSO ₄] σε διαφορετικές συνθήκες και σε διάφορες παρτίδες.	67
Πίνακας 7-6: Υπολογισμοί για την ταυτοποίηση του ιζήματος που παράχθηκε.	69
Πίνακας 8-1: Μέτρηση περιεκτικότητας θείου στο δείγμα LCO HS.	72
Πίνακας 8-2: Μέτρηση πυκνότητας και ιξώδους στους 15°C και στους 40°C στο δείγμα LCO HS.	72
Πίνακας 8-3: Θερμοκρασίες στις οποίες αποστάζουν συγκεκριμένα ποσοστά του δείγματος LCO HS.	73
Πίνακας 8-4: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα LCO HS με εκχυλιστική αποθείωση.	74
Πίνακας 8-5: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα LCO HS με οξειδωτική αποθείωση χωρίς καταλύτη.	76
Πίνακας 8-6: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα LCO HS με ταυτόχρονη εκχύλιση και οξείδωση του δείγματος.	76
Πίνακας 8-7: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα LCO HS με οξειδωτική αποθείωση με καταλύτη.	77
Πίνακας 8-8: Μέτρηση περιεκτικότητας θείου στο δείγμα LCO LS.	78
Πίνακας 8-9: Μέτρηση πυκνότητας και ιξώδους στους 15°C και στους 40°C στο δείγμα LCO LS.	78
Πίνακας 8-10: Θερμοκρασίες στις οποίες αποστάζουν συγκεκριμένα ποσοστά του δείγματος LCO LS.	78
Πίνακας 8-11: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα LCO LS με εκχυλιστική αποθείωση.	79
Πίνακας 8-12: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα LCO LS με οξειδωτική αποθείωση (HPW-H ₂ O ₂).	80
Πίνακας 8-13: Μέτρηση περιεκτικότητας θείου στο δείγμα LCCO.	81
Πίνακας 8-14: Μέτρηση πυκνότητας και ιξώδους στους 15°C και στους 40°C στο δείγμα LCCO.	81

Πίνακας 8-15: Θερμοκρασίες στις οποίες αποστάζουν συγκεκριμένα ποσοστά του δείγματος LCO LS.....	81
Πίνακας 8-16: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα LCCO με εχκυλιστική αποθείωση.....	82
Πίνακας 8-17: Μέτρηση περιεκτικότητας θείου στο δείγμα της Κηροζίνης.....	84
Πίνακας 8-18: Μέτρηση πυκνότητας και ιξώδους στους 15°C και στους 40°C στο δείγμα της Κηροζίνης.....	84
Πίνακας 8-19: Θερμοκρασίες στις οποίες αποστάζουν συγκεκριμένα ποσοστά του δείγματος Κηροζίνη.....	84
Πίνακας 8-20: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα Κηροζίνη με εχκυλιστική αποθείωση.....	85
Πίνακας 8-21: Μέτρηση περιεκτικότητας θείου στο δείγμα Πετρελαίου Θέρμανσης.....	87
Πίνακας 8-22: Μέτρηση πυκνότητας και ιξώδους στους 15°C και στους 40°C στο δείγμα Πετρελαίου Θέρμανσης.....	87
Πίνακας 8-23: Θερμοκρασίες στις οποίες αποστάζουν συγκεκριμένα ποσοστά του δείγματος Πετρελαίου Θέρμανσης.....	87
Πίνακας 8-24: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα Πετρέλαιο Θέρμανσης με εχκυλιστική αποθείωση.....	88
Πίνακας 8-25: Μέτρηση περιεκτικότητας θείου στο δείγμα MHC Gasoil.....	90
Πίνακας 8-26: Μέτρηση πυκνότητας και ιξώδους στους 15°C και στους 40°C στο δείγμα MHC Gasoil.....	90
Πίνακας 8-27: Θερμοκρασίες στις οποίες αποστάζουν συγκεκριμένα ποσοστά του δείγματος MHC Gasoil.....	90
Πίνακας 8-28: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα MHC Gasoil με εχκυλιστική αποθείωση.....	91
Πίνακας 8-29: Μέτρηση περιεκτικότητας θείου στο δείγμα HGO.....	92
Πίνακας 8-30: Μέτρηση πυκνότητας και ιξώδους στους 15°C και στους 40°C στο δείγμα HGO.....	92
Πίνακας 8-31: Θερμοκρασίες στις οποίες αποστάζουν συγκεκριμένα ποσοστά του δείγματος HGO.....	92
Πίνακας 8-32: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα HGO με εχκυλιστική αποθείωση.....	93
Πίνακας 8-33: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα HGO με οξειδωτική αποθείωση (CH ₃ COOH-H ₂ O ₂) σε τρία στάδια.....	94
Πίνακας 8-34: Πυκνότητα, δυναμικό και κινηματικό ιξώδες στους 15 °C και 40 °C τους δείγματος HGO μετά την διεργασία της οξείδωσης και μετά από εκχύλιση τριών σταδίων.....	94
Πίνακας 8-35: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα HGO με οξειδωτική αποθείωση με χρήση καταλύτη.....	94
Πίνακας 8-36: Υπολογισμοί για την σύνθεση των μοντελων καυσίμου C ₄ H ₈ S - κ-οκτάνιο και C ₈ H ₁₈ S - κ-οκτάνιο καθώς και η μέτρηση θείου στο XRF.....	97
Πίνακας 8-37: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για τα μοντέλα καυσίμων C ₄ H ₈ S - κ-οκτάνιο και C ₈ H ₁₈ S - κ-οκτάνιο με εχκυλιστική αποθείωση....	98

Πίνακας Π- 1: Υπολογισμοί μάζας οξειδωτικών για το δείγμα LCO HS.....	107
Πίνακας Π- 2: Υπολογισμοί μάζας οξειδωτικών για το δείγμα LCO LS.....	108
Πίνακας Π- 3: Υπολογισμοί μάζας οξειδωτικών, για οξείδωση χωρίς καταλύτη, για το δείγμα LCCO σε διάφορες συνθήκες.	108
Πίνακας Π- 4: Υπολογισμοί μάζας οξειδωτικών, για οξείδωση με καταλύτη, για το δείγμα LCCO.	109
Πίνακας Π- 5: Υπολογισμοί μάζας οξειδωτικών για το δείγμα Πετρελαίου θέρμανσης	109
Πίνακας Π- 6: Υπολογισμοί μάζας οξειδωτικών για το δείγμα MHC Gasoil.....	110
Πίνακας Π- 7: Υπολογισμοί μάζας οξειδωτικών για το δείγμα HGO.....	110

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 2-1: Βιομηχανική αιθαλομίχλη, Λονδίνο, 2011.	6
Εικόνα 2-2: Επιπτώσεις της όξινης βροχής σε γλυπτό στον πύργο Χέρτεν στη Βεστφαλία της Γερμανίας 1908 -1969	7
Εικόνα 6-1: Συσκευή SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar.	49
Εικόνα 6-2: Διάταξη κελιού μέτρησης ιξώδους.....	50
Εικόνα 6-3: Στοιχειακός αναλυτής με φθορισμό ακτίνων X SPECTRO XEPOS της AMETEK... ..	51
Εικόνα 6-4: Λυχνία Coolidge	52
Εικόνα 6-5: Προετοιμασία δειγμάτων για XRF.....	53
Εικόνα 6-6: Φασματοόμετρο FTIR α) Συμβολόμετρο Michelson b) Διαχωριστής δέσμης c) Οπτικό διάγραμμα FTIR απλής δέσμης.....	54
Εικόνα 6-7: Φασματοόμετρο FTIR IRAFFINITY-1 της Shimadzu.....	55
Εικόνα 7-1: Στάγδην προσθήκη 1-βρωμοβουτανίου σε 1- μεθυλιμιδαζόλιο	62
Εικόνα 7-2: 1- μεθυλιμιδαζόλιο	62
Εικόνα 7-3: 1-βρωμοβουτανίο.....	62
Εικόνα 7-4: Διάταξη σύνθεσης[BMIM][HSO ₄] με προσθήκη θειϊκού οξέος.....	64
Εικόνα 7-5: Τα αντιδρώντα [BMIM][Br] και NaHSO ₄ ·H ₂ O έχουν εισαχθεί στον αντιδραστήρα	67
Εικόνα 7-6: Φούρνος μικροκυμάτων, μοντέλο StartSYNTH της Milestone.....	68
Εικόνα 7-7: Σχηματισμός λευκού ιζήματος εξαιτίας της παραγωγής AgBr.....	69
Εικόνα 8-1: Το ιοντικό υγρό [BMIM][Br] πριν από την εκχύλιση με τα δείγματα LCO (αριστερά) και μετά την εκχύλιση (δεξιά).....	74
Εικόνα 8-2: Διαχωρισμός φάσεων έπειτα από εκχύλιση με το ιοντικό υγρό [BMIM][HSO ₄]. Πάνω διακρίνεται η φάση του καύσιμου και κάτω η φάση του ιοντικού υγρού.	75

Συντομογραφίες

E.E: Ευρωπαϊκή Ένωση
Κ.Υ.Α.: Κοινές υπουργικές αποφάσεις
TBHP: τ-βουτυλο υδροϋπεροξείδιο
HDS: Hydrodesulfurization
BioDS: Bio-desulfurization
ODS: Oxidative Desulfurization
EDS: Extractive Desulfurization
ADS: Adsorptive desulfurization
FCC: Fluid Catalytic Cracking
LCO: Light Cycle oil
HCO: Heavy Cycle Oil
STARS: Super Type II Active Reaction Sites
ART: Advanced Refining Technologies
SMART: Sulfur Minimization by ART
NEBULA: NEw BULk Activity
TS: Θειοφαίνειο
BT: Βενζοθειοφαίνειο
DBT: Διβενζοθειοφαίνειο
4,6-DMDBT: 4,6-διμεθυλοδιβενζοθειοφαίνειο
(CoPc(Cl)_n): Κοβάλτιο φθαλοκυανίνης

[BMIM]: 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο
[EMIM] :1-αιθυλο-3- μεθυλιμιδαζόλιο
[HMIM]: 1-εξυλο-3- μεθυλιμιδαζόλιο
[OMIM]: 1-μεθυλο-3-όκτυλοϊμιδαζόλιο
[BuPy]:N-Βουτυλο-πυριδίνη
[HexPy]: N-εξυλο-πυριδίνη
[OctPy]: N-οκτυλο-πυριδίνη
[3-Me-BuPy]: 1-βουτυλο-3-μέθυλοπυριδίνη
[3-Me-HexPy]: 1-εξυλο-3-μεθυλοπυριδίνη
[3-Me-OctPy]: 1-όκτυλο-3-μεθυλοπυριδίνη
[HMMPy] : 1-έξυλο-2,4-διμέθυλο-πυριδίνη
[Nmp]: N-μέθυλο-πυρολιδίνη
[EtMe₂S]: αίθυλο-διμέθυλο-σουλφίδιο
[S₂]: αιθυλιομένο τετραϋδροθειοφαίνιο
[Ntf₂] : δις τριφθορο-μεθυλο-σουλφονυλμίδιο
[PSPy]₃: προπυλοπυριδινό 3-σουλφονικό οξύ
[TA]: Τριφθοροξικό
[Dca]: dicyanamide anion [N(CN)⁻²]
G-H-BN: Graphene analogue Hexagonal boron Nitride

Θεωρητικό μέρος

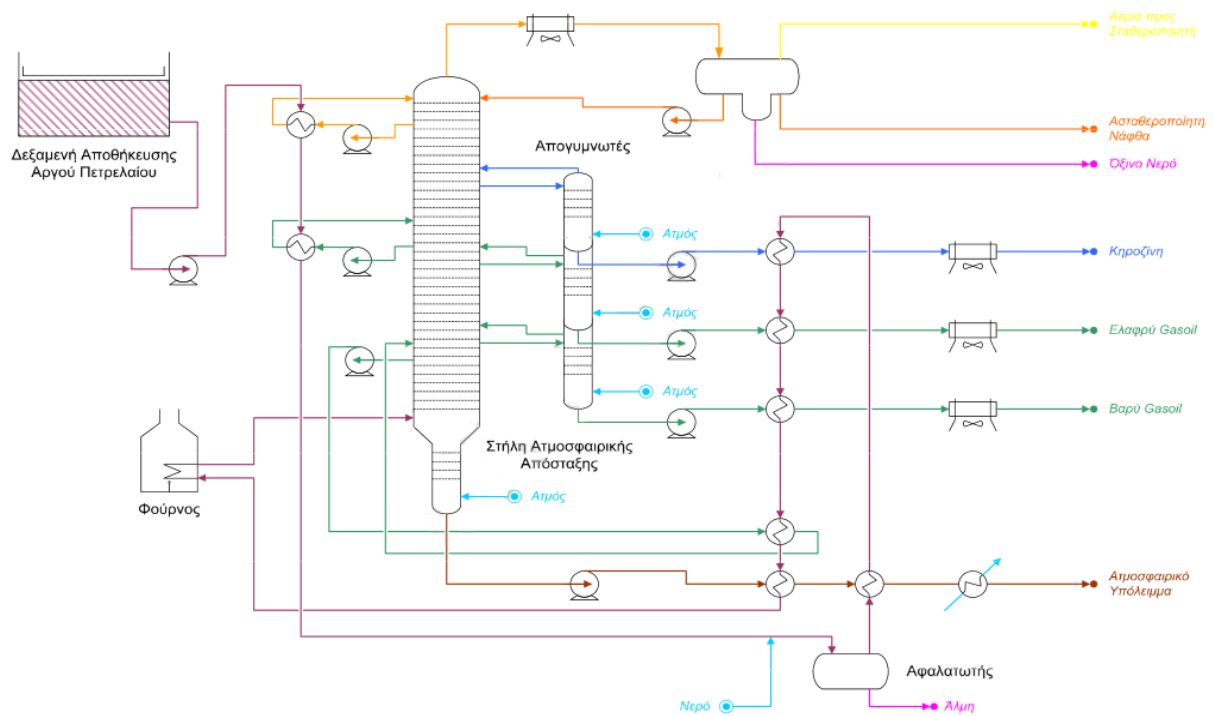
Κεφάλαιο 1: Επεξεργασία αργού πετρελαίου

Το αργό πετρέλαιο είναι ένα μίγμα με μεγάλη ποικιλία χημικών ενώσεων. Το κύριο συστατικό του αργού είναι οι υδρογονάνθρακες. Το μήκος της αλυσίδας του μορίου των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο αργό ξεκινάει από ένα άτομο άνθρακα και μπορεί να ξεπεράσει και τα ογδόντα άτομα άνθρακα. Υπάρχουν και άλλες ενώσεις, οι οποίες όμως βρίσκονται σε μικρότερες συγκεντρώσεις, όπως για παράδειγμα είναι οι αζωτούχες, οι θειούχες και οι οξυγονούχες ενώσεις (ναφθενικά οξέα, φαινόλες) ενώ σε ίχνη εμφανίζονται διαφορές ενώσεις μετάλλων (βαναδίου, νικελίου, σιδήρου). Ακόμα, στο αργό πετρέλαιο βρίσκονται διαλυμένα διάφορα αέρια όπως διοξείδιο του άνθρακα, υδρόθειο και ήλιο.^[1]

Στο διυλιστήριο γίνεται η επεξεργασία του αργού πετρελαίου ώστε τα τελικά προϊόντα να έχουν ιδιότητες εντός των προδιαγραφών που τίθενται από το κράτος. Επειδή το αργό που παραδίδεται στα διυλιστήρια περιέχει ένα μικρό μέρος νερού και αλάτων είναι αναγκαία η ύπαρξη μονάδος αφαλάτωσης.^[1]

Έπειτα γίνεται διαχωρισμός του αργού σε κλάσματα με διαφορετικά σημεία βρασμού με την διεργασία της ατμοσφαιρικής απόσταξης. Το προϊόν κορυφής της ατμοσφαιρικής απόσταξης είναι ένα αλλά στην συνέχεια διαχωρίζεται σε αέρια και νάφθα (25 – 200 °C), η οποία αφού αναμορφωθεί θα γίνει βενζίνη. Τα πλευρικά προϊόντα είναι τρία. Το ελαφρύτερο πλευρικό προϊόν είναι η κηροζίνη (150 – 250 °C) που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή αεροπορικών καυσίμων. Τα υπόλοιπα πλευρικά προϊόντα, το ελαφρύ (200 – 320 °C) και το βαρύ gasoil (260 – 400 °C), χρησιμοποιούνται συνήθως, αφού υφίστανται επεξεργασία, για την παραγωγή ντήζελ. Το υπόλειμμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε σαν καύσιμο σε κινητήρες εξωτερικής καύσης (μαζούτ) είτε μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως τροφοδοσία σε μονάδες μετατροπής για αύξηση της παραγωγής λευκών προϊόντων.^[1]

Το υπόλειμμα αποτελεί μεγάλο ποσοστό (45%-50%) των προϊόντων της ατμοσφαιρικής απόσταξης. Η απόσταξη δεν μπορεί να συνεχιστεί σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες εξαιτίας της πυρόλυσης των βαρύτερων υδρογονανθράκων που δίνει ανεπιθύμητα προϊόντα. Η λύση σε αυτό το πρόβλημα δόθηκε χάρη στην απόσταξη υπό κενό. Η πίεση της στήλης κυμαίνεται από 40-120 mmHg και οι θερμοκρασίες αντίστοιχα από 450-400 °C. Τα προϊόντα της απόσταξης είναι τα gasoil κενού (Vacuum Gasoil, VGO) και ένα πολύ βαρύ υπόλειμμα. Τα gasoil κενού χρησιμοποιούνται είτε ως πρώτη ύλη για παραγωγή λιπαντικών είτε ως τροφοδοσία μονάδων καταλυτικής πυρόλυσης.^[1]



Σχήμα 1-1: Διάγραμμα ροής ατμοσφαιρικής απόσταξης.^[2]

Το περισσότερα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία ήταν Light Cycle oil (LCO), προϊόν καταλυτικής πυρόλυσης. Για το λόγο αυτό κρίνεται σκόπιμο να παρουσιαστεί η διεργασία εν συντομία παρακάτω.

1.1 Καταλυτική πυρόλυση

Σκοπός της διεργασίας της καταλυτικής πυρόλυσης είναι η διάσπαση βαρέων υδρογονανθράκων για την παραγωγή ελαφρότερων κλασμάτων και κυρίως βενζίνης. Η σημαντικότητα της διεργασίας της καταλυτικής πυρόλυσης για ένα διυλιστήριο γίνεται κατανοητή εάν ληφθεί υπόψιν ότι τα βαριά κλάσματα, τα οποία αποτελούν περίπου το 60% κ.ο. του αργού πετρελαίου, θα παρέμεναν ανεκμετάλλευτα εάν δεν υπήρχε αυτή η διεργασία.^[3]

Πριν την εφαρμογή της καταλυτικής πυρόλυσης, χρησιμοποιούντο η θερμική πυρόλυση βαριών κλασμάτων πετρελαίου προς ελαφρύτερα προϊόντα (1913 - 1936). Στη δεκαετία του 1920 ο Γάλλος Eugene J. Houdry ανακάλυψε ότι φυσικοί άργιλοι (επεξεργασμένοι με οξύ) καταλύουν τη διάσπαση των βαριών κλασμάτων προς χρήσιμα προϊόντα μικρότερου μοριακού βάρους, και μάλιστα με καλύτερες αποδόσεις προς τα επιθυμητά προϊόντα σε σύγκριση με αυτές της θερμικής πυρόλυσης.^[3]

Η καταλυτική πυρόλυση πλεονεκτεί έναντι της θερμικής στα παρακάτω σημεία:

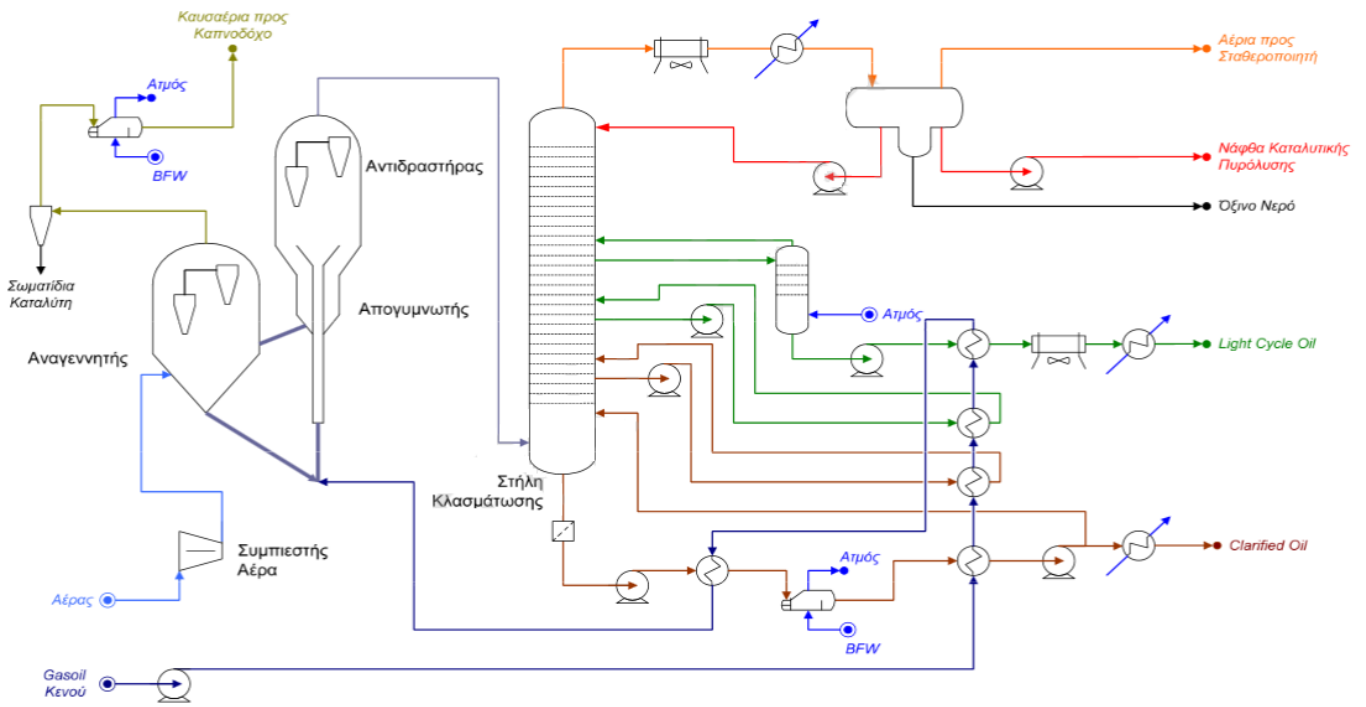
- Ο αριθμός οκτανίου της νάφθας είναι υψηλότερος εξαιτίας των διακλαδιζόμενων παραφινών, ναφθενίων και των αρωματικών συστατικών.^[2]
- Οι συνθήκες της πυρόλυσης είναι ηπιότερες. Συγκεκριμένα οι χαμηλότερες θερμοκρασίες οδηγούν σε χαμηλότερη παραγωγή διολεφινών, με αποτέλεσμα την αύξηση της σταθερότητας σε οξείδωση των συστατικών της βενζίνης.^[2]

- Οι ρυθμοί αντίδρασης της καταλυτικής πυρόλυσης είναι υψηλότεροι, με αποτέλεσμα την χρήση μικρότερου εξοπλισμού και συνεπώς την μείωση του πάγιου κόστους.^[2]
- Η καταλυτική πυρόλυση έχει μικρότερη απόδοση σε C₁ και C₂ υδρογονάνθρακες και μεγαλύτερη σε C₃ και C₄. Τα προϊόντα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη παραγωγή ισοπαραφινών μέσω αλκυλίωσης και πολυμερισμού.^[2]

Η καταλυτική πυρόλυση ρευστοστερεάς κλίνης (Fluid Catalytic Cracking, FCC) αποτελεί την πιο συνήθη διεργασία καταλυτικής πυρόλυσης. Ως τροφοδοσία χρησιμοποιείται συνήθως ατμοσφαιρικό gasoil και gasoil κενού ενώ αποφεύγεται η χρήση τροφοδοσιών με υψηλό ποσοστό αρωματικών και θείου όπως: gasoil εξανθράκωσης, gasoil ιξωδόλυσης και υπολείμματα κενού.^[3]

Η τροφοδοσία προθερμαίνεται περίπου στους 300°C και έπειτα εισέρχεται στον αντιδραστήρα όπου εξατμίζεται αφού αναμιγνύεται με τον αναγεννημένο καταλύτη σε θερμοκρασία περίπου 700°C όπως φαίνεται στο σχήμα 1-2. Ο αντιδραστήρας είναι ρευστοστερεάς κλίνης. Τα μόρια του gasoil έρχονται σε επαφή με τον καταλύτη και διασπώνται σε ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες οι οποίοι ανήκουν στην περιοχή των αερίων, της βενζίνης και του ντίζελ. Κατά τις αντιδράσεις της καταλυτικής πυρόλυσης παράγεται το λεγόμενο κωκ το οποίο είναι ένα στερεό ανθρακούχο παρά-προϊόν, που εναποτίθεται στην επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα να τον απενεργοποιεί. Ο καταλύτης που έχει απενεργοποιηθεί υποβάλλεται σε απογύμνωση, κατά την οποία καθαρίζονται οι πόροι του με την χρήση ατμού από υδρογονάνθρακες που έχουν ροφηθεί. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται στον απογυμνωτή. Έπειτα ο καθαρός καταλύτης, εισέρχεται στον αναγεννητή όπου καίγεται το κωκ. Ο ατμός απογύμνωσης μαζί με τους υδρογονάνθρακες που εκροφήθηκαν οδηγούνται στη στήλη κλασμάτωσης.^[3]

Η στήλη κλασμάτωσης είναι μια στήλη απόσταξης που διαχωρίζει τα προϊόντα ανάλογα με το σημείο ζέσεως. Τα προϊόντα της καταλυτικής πυρόλυσης είναι αέρια, νάφθα και gasoil. Τα gasoil της καταλυτικής πυρόλυσης είναι ευρέως γνωστά ως κυκλέλαια (Cycle Oil) καθώς χρησιμοποιούνται και ως προϊόντα ανακύκλωσης για την μεγιστοποίηση της παραγωγής της νάφθας. Το Light Cycle Oil (LCO) μπορεί να έχει σημεία ζέσεως στην περιοχή του ντίζελ, η χρήση του όμως ως ντίζελ αποφεύγεται καθώς ο χαμηλός αριθμός κετανίου και η υψηλή περιεκτικότητα σε αρωματικά το καθιστούν ακατάλληλο. Για τον λόγο αυτό συνήθως το Light Cycle Oil χρησιμοποιείται μαζί με το Heavy Cycle Oil (HCO) γνωστό και ως Clarified Oil για την παραγωγή μαζούτ.^[2]

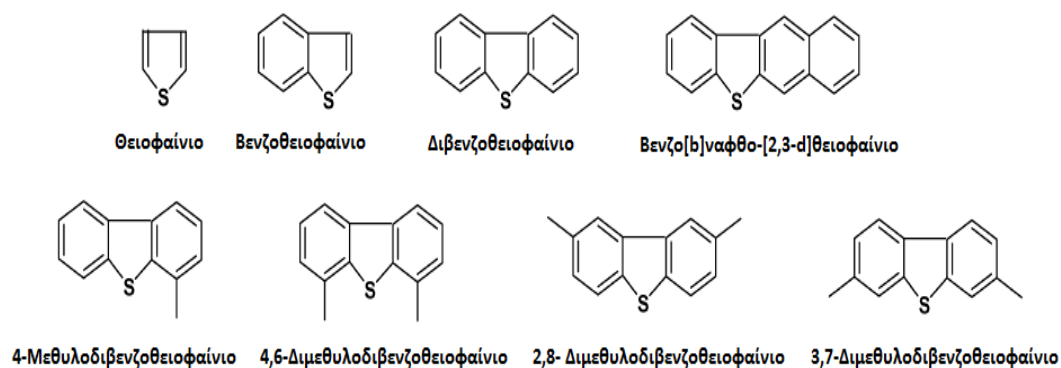


Σχήμα 1-2: Διάγραμμα ροής FCC. [2]

Κεφάλαιο 2: Οι θειούχες ενώσεις στο αργό πετρέλαιο

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω το αργό εκτός από υδρογονάνθρακες περιέχει και ενώσεις του θείου. Το ποσοστό του θείου στο αργό πετρέλαιο κυμαίνεται από 0.06-8.00 % κ.β. ^[2] και εξαρτάται από το κοίτασμα από το οποίο προέρχεται. Στο αργό πετρέλαιο το θείο περιέχεται συνήθως ως ^[4]:

- 1) Υδρόθειο
- 2) Στοιχειακό θείο
- 3) Αλειφατικές ενώσεις
 - a) Θειόλες ή μερκαπτάνες (RSH)
 - b) Σουλφίδια (RSR)
 - c) Δισουλφίδια (RSSR)
 - d) Πολυσουλφίδια (RS_nR)
- 4) Κυκλικές ενώσεις
 - a) Κορεσμένα κυκλικά σουλφίδια
 - b) Θειοφενικού τύπου
 - i) Θειοφαίνιο (TS)
 - ii) Βενζοθειοφαίνιο (BT)
 - iii) Διβενζοθειοφαίνιο (DBT)
 - iv) Θειο-θειοφαίνιο
 - v) Βενζοδιβενζοθειοφένιο
 - vi) Υποκατεστημένα παράγωγα τους ^[4]



Σχήμα 2-1: Δομές ενώσεων θειοφαινικού τύπου. ^[5]

Στα προϊόντα του αργού πετρελαίου δεν βρίσκονται όλες οι παραπάνω ενώσεις εξαιτίας της επεξεργασίας που υφίστανται. Στα καύσιμα το θείο εμπεριέχεται ως ετεροάτομο είτε σε υδρογονάνθρακες ευθύγραμμης αλυσίδας είτε σε κυκλικούς υδρογονάνθρακες. ^[1]

Τα πιο ελαφρά κλάσματα περιέχουν λιγότερο θείο καθώς όμως αυξάνει η πυκνότητα, το μέσο μοριακό βάρος και η θερμοκρασία απόσταξης, δηλαδή στα πιο βαριά κλάσματα, αυξάνει και η περιεκτικότητα σε θείο. ^[4]

Στα ελαφρότερα κλάσματα βρίσκονται σε μεγαλύτερη αναλογία οι μερκαπτάνες ενώ στα μεσαία σουλφίδια ανοικτής αλυσίδας και κορεσμένα κυκλικά σουλφίδια. Στα βαρύτερα

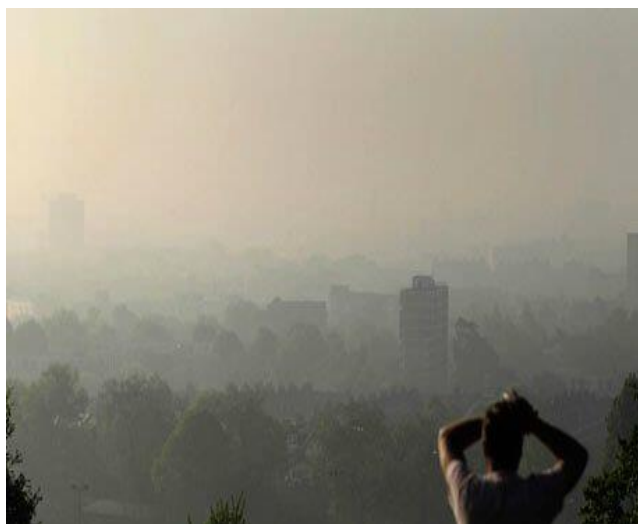
κλάσματα βρίσκονται ενώσεις θειοφαινικού τύπου ενώ στο μαζούτ βρίσκονται πολυκυκλικές ενώσεις του θείου.^[4]

2.1 Επιπτώσεις από την καύση θειούχων ενώσεων

Κατά την καύση των θειούχων ενώσεων παράγονται οξειδία του θείου (SO_x). Η παραγωγή των οξειδίων του θείου έχει σημαντικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο καθώς επίσης ενέχει κινδύνους και για την ανθρώπινη υγεία.^[6]

2.1.1 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Τα οξειδία του θείου μαζί με τα αιωρούμενα σωματίδια δημιουργούν το φαινόμενο της βιομηχανικής αιθαλομίχλης (SMOG). Πρόκειται για ένα είδος αέριας ρύπανσης που εμφανίζεται όταν συνυπάρχουν στην ατμόσφαιρα οξειδία του θείου, αιωρούμενα σωματίδια και υψηλή σχετική υγρασία. Ένα από τα χαρακτηριστικά της βιομηχανικής αιθαλομίχλης είναι η κακή ορατότητα που πολλές φορές περιορίζεται σε λίγα μέτρα.^[7]



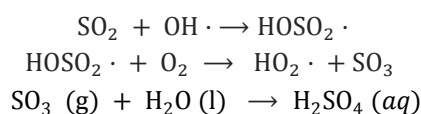
Εικόνα 2-1: Βιομηχανική αιθαλομίχλη, Λονδίνο, 2011.^[8]

Ακόμα το διοξείδιο του θείου απορροφάται από τα στόματα των φύλων με αποτέλεσμα την πρόκληση ζημιών στο φύλλωμα δασών και καλλιεργείων. Οι πιο ευάλωτοι φυτικοί οργανισμοί είναι τα βρύα και οι λειχήνες.^[9]

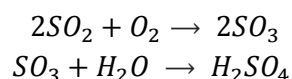
Ωστόσο η μεγαλύτερη ίσως περιβαλλοντική επίπτωση προέρχεται από την μετατροπή του διοξειδίου του θείου σε θειικό οξύ και την εναπόθεση του στην γη μέσω της όξινης βροχής, ένα φαινόμενο το οποίο εξαιτίας της σημαντικότητας του αναλύεται παρακάτω.^[7]

Όξινη βροχή

Το εκπεμπόμενο διοξείδιο του θείου μετασχηματίζεται σε θειικό οξύ μέσω του ακόλουθου μηχανισμού ελευθέρων ριζών^[10]:



Η οξείδωση του SO₂ προς SO₃ πραγματοποιείται ακόμα και με το ίδιο το οξυγόνο παρουσία ιχθάν σιδήρου και μαγγανίου στα σταγονίδια που συνθέτουν τα νέφη. Ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι ο παρακάτω^[11]:



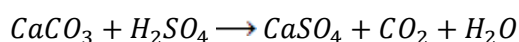
Οι συνέπειες της όξινης βροχής είναι πολυποίκιλες. Η όξινη βροχή προκαλεί την ελάττωση τους pH των επιφανειακών υδάτων όπως των ποταμών και των λιμνών. Η οξίνιση έχει

δυσμενείς επιπτώσεις στα αυγά των ψαριών και τα νεογνά καθώς επίσης οδηγεί και στην καταστροφή του πλαγκτόν με αποτέλεσμα την μείωση της βιοποικιλότητας των οικοσυστημάτων. Σε περιπτώσεις που το pH πέφτει σε τιμές χαμηλότερες του τρία ($\text{pH} < 3$) υπάρχει πιθανότητα απελευθέρωσης μετάλλων (αλουμίνιο, υδράργυρος) από ιζήματα και γειτονικά στο νερό εδάφη.^[7]

Ακόμα η όξινη βροχή προκαλεί την καταστροφή δασών και εμποδίζει την ανάπτυξη φυτών και δένδρων. Η όξινη βροχή προκαλεί μείωση της ταχύτητας της ανάπτυξης των φυτών επειδή το λεπτό σύστημα των ριζών καταστρέφεται από το χαμηλό pH της όξινης βροχής και επομένως η μεταφορά των θρεπτικών στοιχείων από τις ρίζες στο υπόλοιπο φυτό γίνεται με δυσκολία.^[9]

Επίσης, το έδαφος βλάπτεται σοβαρά από την όξινη βροχή. Πολλές μορφές ζωής μην μπορώντας να αντέξουν σε τόσο χαμηλό pH εξοντώνονται. Επίσης, τα οξέα είναι δυνατόν να διαλύσουν και ενεργοποιήσουν βαρέα μέταλλα με ακόμη χειρότερα αποτελέσματα. Ωστόσο, ορισμένα αλκαλικά εδάφη μπορούν να εξουδετερώσουν, σε κάποιο βαθμό τουλάχιστον, αυτό το φαινόμενο.^[9]

Η όξινη βροχή εκτός από τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις οδηγεί στην διάβρωση μεταλλικών επιφανειών (π.χ. αυτοκίνητα) και κτιρίων που είναι κατασκευασμένα από ενώσεις του ασβεστίου (μάρμαρο, ψαμμίτης, ασβεστόλιθος, γρανίτης) και συνεπώς μνημείων μεγάλης ιστορικής και πολιτιστικής αξίας. Ειδικότερα, στο φαινόμενο της γυψοποίησης, το μάρμαρο μετατρέπεται σε γύψο σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση^[7]:



Εικόνα 2-2: Επιπτώσεις της όξινης βροχής σε γλυπτό στον πύργο Χέρτεν στη Βεσφαλία της Γερμανίας 1908 - 1969.^[7]

2.1.2 Επιπτώσεις στην υγεία

Η βραχυχρόνια έκθεση στο διοξείδιο του θείου είναι υπεύθυνη για την συστολή των αναπνευστικών αγγείων στις ευαίσθητες πληθυσμιακές ομάδες. Ακόμα και έκθεση για πέντε λεπτά σε περιοχές με υψηλή συγκέντρωση, όπως για παράδειγμα εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από μαζούτ ή από λιγνίτη, μπορούν να προκαλέσουν ασθματικά επεισόδια.^[9]

Η μακροχρόνια έκθεση στο διοξείδιο του θείου μπορεί να προκαλέσει στένωση στην τραχεία, βρογχίτιδα και λοιμώξεις του κατώτερου αναπνευστικού. Ταυτόχρονα, το διοξείδιο του θείου αντιδρά με τα σωματίδια που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα, όπως αυτά που εκπέμπονται από τους νηζελοκινητήρες, και σχηματίζουν όξινα θειικά σωματίδια τα οποία εισέρχονται βαθύτερα στους πνεύμονες από ότι το διοξείδιο του θείου με ακόμα πιο δυσμενείς, για την υγεία επιπτώσεις. Έρευνες έχουν συσχετίσει θανάτους με τη συγκέντρωση διοξειδίου του θείου και σωματιδίων. Στον πίνακα 2-1 παρατίθενται οι επιπτώσεις στην υγεία για διαφορετικά επίπεδα έκθεσης σε διοξείδιο του θείου.^[9]

Πίνακας 2-1: Επιπτώσεις στην υγεία από διοξείδιο του θείου συναρτήσει της συγκέντρωσης του.^[9]

Επιπτώσεις στην υγεία	Συγκέντρωση (ppm)
Αλλαγές στην λειτουργία των πνευμόνων ασθματικών ατόμων.	1-2
Αλλαγές στις λειτουργίες των πνευμόνων σε ασθματικούς σε μέτριας έντασης άσκηση.	0.6-0.75
Αλλαγές στις λειτουργίες των πνευμόνων ασθματικών ατόμων σε μέτριας έως έντονης έντασης άσκηση.	0.4-0.6
Χωρίς επιπτώσεις σε ασθματικούς σε μέτριας έντασης άσκηση και ασήμαντες επιπτώσεις σε μη ασθματικούς σε μέτριας έντασης άσκηση.	0.1-0.3

2.1.3 Άλλες επιπτώσεις

Εκτός από τις περιβαλλοντικές και τις επιπτώσεις στους ανθρώπους, υπάρχουν κι άλλων ειδών επιπτώσεις, όπως για παράδειγμα τα φαινόμενα διάβρωσης. Η διάβρωση αφορά τόσο τις μεταλλικές επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με το καύσιμο όσο και τις μεταλλικές επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με τα προϊόντα καύσης των θειούχων ενώσεων που περιέχονται στα καύσιμα. Με την αύξηση των ατόμων του θείου σε μια ένωση αυξάνεται και η διαβρωτική της ικανότητα. Συνεπώς, οι περισσότεροι διαβρωτικές ενώσεις είναι τα πολυσουλφίδια ακολουθούμενα από τα δισουλφίδια και τα θειοφενικού τύπου που έχουν παρόμοια δράση. Τελευταία είναι τα σουλφίδια και οι θειόλες. Κατά τη θέρμανση σε θερμοκρασία μεγαλύτερης των 150 °C των προϊόντων με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο εμφανίζονται ιδιαίτερος σοβαρά προβλήματα διάβρωσης σε κράματα χαλκού. Ενώ σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 205 °C υφίσταται διάβρωση ακόμα και ο χάλυβας. Επιπροσθέτως, σχηματίζονται αποθέσεις στον θάλαμο καύσης. Εκτός από τα

φαινόμενα διάβρωσης εμφανίζονται και τα φαινόμενα δηλητηρίασης των καταλυτών στις καταλυτικές διεργασίες μετατροπής.^{[1],[4]}

2.2 Προδιαγραφές και νομοθεσία

Από τα ανωτέρω αναφερθέντα εξάγεται το συμπέρασμα ότι η περιεκτικότητα των καυσίμων σε θείο πρέπει να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερη ώστε να περιορίζονται οι συνέπειες από τις εκπομπές των SO_x. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω δεν είναι όλες οι θειούχες ενώσεις παρούσες σε όλα τα κλάσματα. Εξαιτίας αυτού, υπάρχουν και διαφορετικά όρια στα επίπεδα θείου για κάθε καύσιμο. Η Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε) θέτει αυστηρότατους περιορισμούς, οι οποίοι υιοθετούνται από το ελληνικό κράτος και γίνονται νόμοι του μέσω κοινών υπουργικών αποφάσεων (Κ.Υ.Α.). Τα όρια που διαχρονικά θεσπίζονται γίνονται όλο πιο αυστηρά.

Όσον αφορά το πετρέλαιο κίνησης σήμερα η ανώτατη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα είναι 10 ppmw ενώ για το πετρέλαιο θέρμανσης 1000 ppmw.^[12] Το σημερινό όριο για το πετρέλαιο κίνησης είναι το 1‰ σε σχέση με το ισχύον όριο του 1965.^[13] Αυτή η μείωση όμως επήλθε σταδιακά. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα όρια όπως έχουν διαμορφωθεί τα τελευταία χρόνια:

Πίνακας 2-2: Επίπεδα θείου στο πετρέλαιο κίνησης σε βάθος 20ετίας.^[12]

Χρονολογία	Από 1-1-1996	Από 1-1-2000	Από 1-1-2005	Από 1-1-2009
Θείο (ppmw)	500	350	50	10

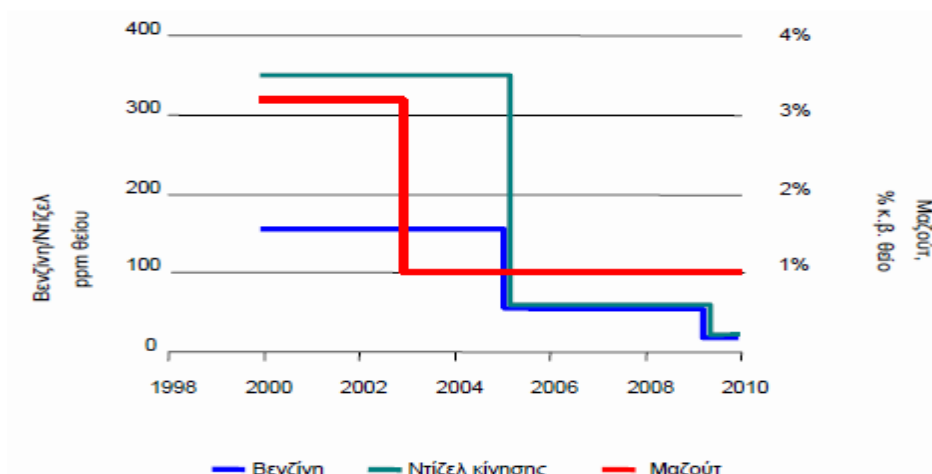
Για την βενζίνη το σημερινό όριο που έχει θεσπιστεί είναι 10 ppmw. Και αυτό το όριο είναι αποτέλεσμα μιας συνεχούς, διαχρονικής αυστηριοποίησης των ορίων

Πίνακας 2-3: Επίπεδα θείου στην βενζίνη σε βάθος 20ετίας.^[14]

Χρονολογία	Από 1-1-1997	Από 1-1-2000	Από 1-1-2005	Από 1-1-2009
Θείο (ppmw)	1000	150	50	10

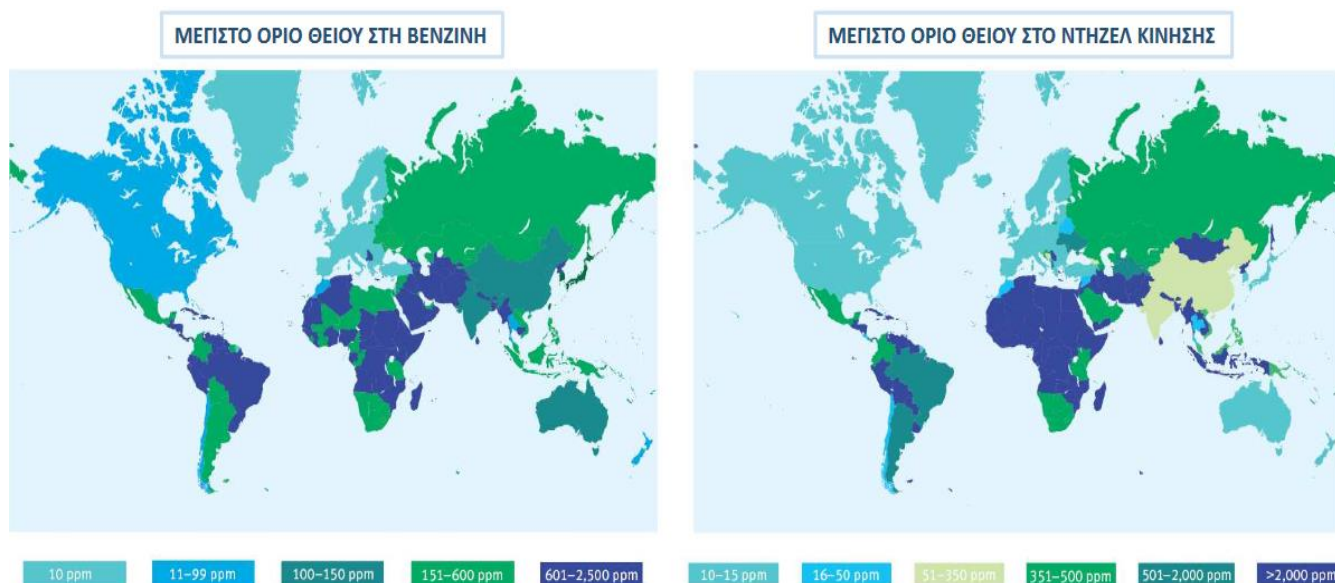
Για την κηροζίνη το όριο είναι 500ppmw^[1] ενώ ακόμα και όσον αφορά το μαζούτ το οποίο θεωρείται κατεξοχήν από τα πιο ρυπογόνα καύσιμα η Ε.Ε. έχει θεσπίσει αυστηρές προδιαγραφές, οι οποίες αναμένεται να γίνουν και αυστηρότερες. Πιο συγκεκριμένα τα κράτη – μέλη της Ε.Ε. υποχρεούνται να εξασφαλίσουν ότι στα χωρικά τους ύδατα, αποκλειστικές οικονομικές ζώνες, δεν χρησιμοποιούνται καύσιμα πλοίων με κατά μάζα περιεκτικότητα σε θείο άνω του: 3,50 % (18η Ιουνίου 2014), ενώ από την 1η Ιανουαρίου 2020 το ποσοστό του θείου δεν θα πρέπει να υπερβαίνει το 0,50 %. Ενώ σε περιοχές ελέγχου των εκπομπών SO_x δεν πρέπει χρησιμοποιούνται καύσιμα πλοίων με κατά μάζα περιεκτικότητα σε θείο άνω του 0,10 %. Τα όριο αυτό εφαρμόζεται από την 1η Ιανουαρίου 2015, ενώ το προηγούμενο όριο ήταν 1,00 %. Η σχετική παράγραφος ισχύει για όλα τα σκάφη ανεξαρτήτως σημαίας, συμπεριλαμβανομένων εκείνων των οποίων ο πλους αρχίζει εκτός της Ε.Ε.^[15]

Στο Διάγραμμα 2-1 παρουσιάζονται τα όρια στο επίπεδο του θείου για την δεκαετία 2000-2010 που θέσπισε η Ε.Ε. για διάφορα καύσιμα.



Διάγραμμα 2-1: Προδιαγραφές για την περιεκτικότητα θείου στα καύσιμα της Ε.Ε για την δεκαετία 2000-2010.^[13]

Στην Ελλάδα και γενικότερα στην Ε.Ε. τα όρια θείου για τα καύσιμα μεταφοράς είναι τα μικρότερα παγκοσμίως. Στο Σχήμα 2-2 αποτυπώνονται τα μέγιστα επιτρεπόμενα επίπεδα θείου για βενζίνη και ντίζελ κίνησης σε όλον τον πλανήτη.



Σχήμα 2-2 : Μέγιστο όριο θείου σε βενζίνη και ντίζελ κίνησης ανά τον κόσμο.^[16]

Οι περιεκτικότητες των προϊόντων του αργού σε θείο, εξαρτώνται από το είδος του αργού από το οποίο προήλθαν^[1]. Αυτό σημαίνει ότι για να μπορέσει το πετρέλαιο να τηρεί τις προδιαγραφές πρέπει να υποστεί έντονες διεργασίες αποθείωσης και να απομακρυνθούν ακόμα και πιο δύσκολες στην αποθείωση ενώσεις.

Κεφάλαιο 3: Αποθείωση

Η μοναδική μέθοδος αποθείωσης που εφαρμόζεται σε βιομηχανική κλίμακα είναι η υδρογονοαποθείωση. Ωστόσο, στο παρόν κεφάλαιο εκτός από την υδρογονοαποθείωση θα αναλυθούν διάφορες μέθοδοι αποθείωσης που χρησιμοποιούνται σε εργαστηριακή κλίμακα όπως αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας.

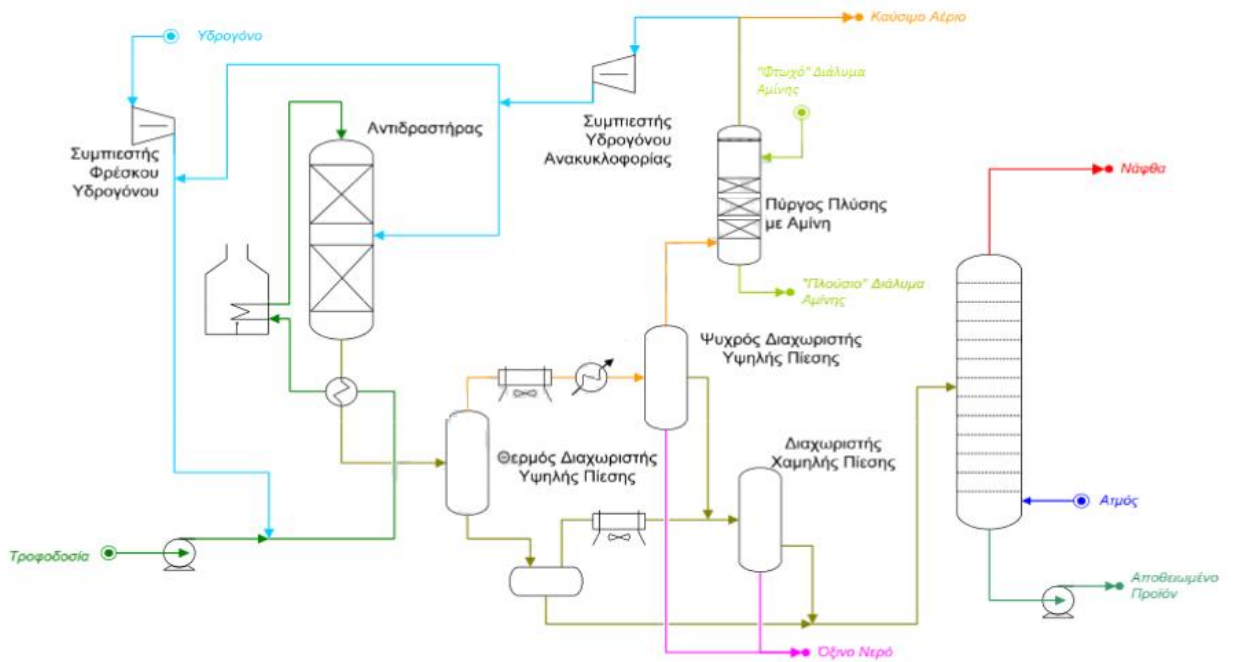
3.1 Υδρογονοαποθείωση (Hydrodesulfurization, HDS)

Οι όροι υδρογονοαποθείωση, υδρογονοκατεργασία, υδρογονοεπεξεργασία και υδρογονοπυρόλυση πολλές φορές ταυτίζονται επειδή η αποθείωση και η πυρόλυση πραγματοποιούνται ταυτόχρονα και μερικές φορές δεν είναι σαφές ποια υπερισχύει^[2]. Ένας κοινά αποδεκτός ορισμός είναι: «Υδρογονοκατεργασία είναι η διεργασία που χρησιμοποιείται για την καταλυτική σταθεροποίηση των προϊόντων πετρελαίου και/ή την επιλεκτική απομάκρυνση στοιχείων από προϊόντα ή τροφοδοσίες διεργασιών μέσω της αντίδρασης τους με υδρογόνο.»^[2]

3.1.1 Διεργασία υδρογονοαποθειωσης

Κατά την σταθεροποίηση ακόρεστοι υδρογονάνθρακες όπως ολεφίνες και διολεφίνες μετατρέπονται σε παραφίνες, ενώ η επιλεκτική απομάκρυνση περιλαμβάνει στοιχεία όπως θείο, άζωτο, οξυγόνο, ίχνη μετάλλων και αλογόνα. Συνήθως, ο κύριος στόχος τις διεργασίας είναι η απομάκρυνση των ενώσεων θείου και για αυτό ονομάζεται υδρογονοαποθείωση. Η υδρογονοκατεργασία εφαρμόζεται σε πολλά κλάσματα από την νάφθα έως το υπόλειμμα της απόσταξης.^[2]

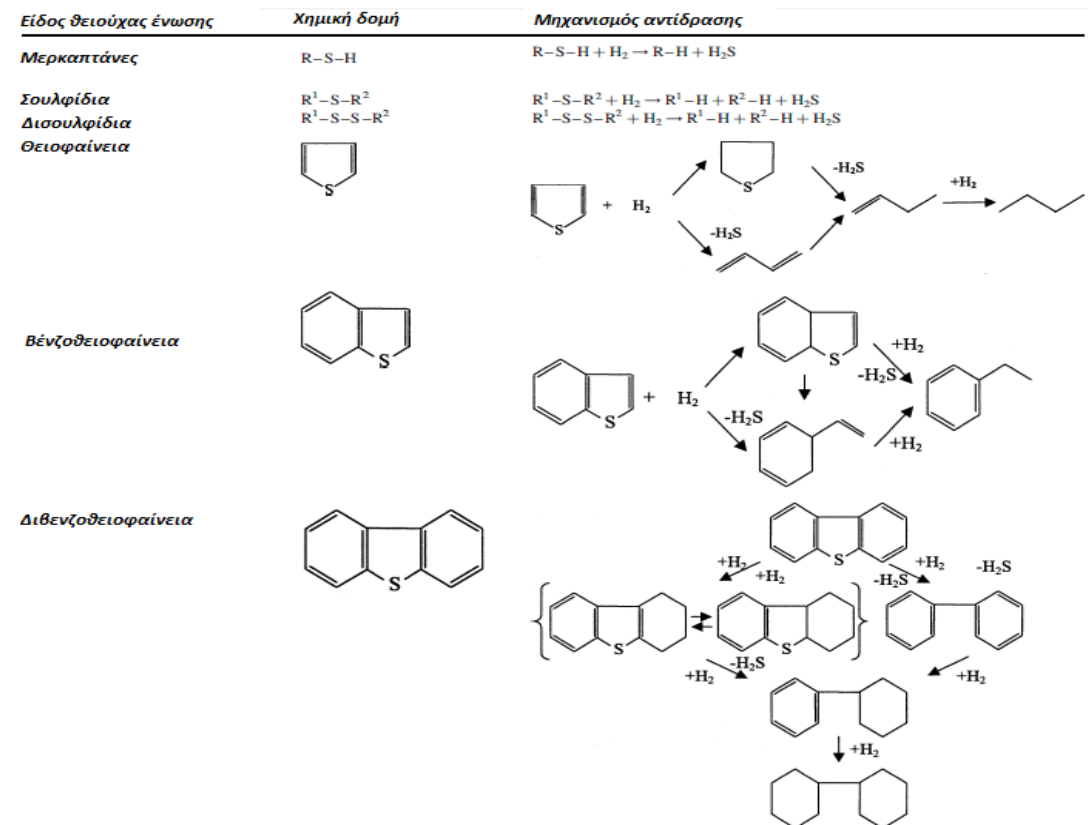
Η τροφοδοσία εισέρχεται στην κορυφή του αντιδραστήρα μαζί με το υδρογόνο (Σχήμα 3-1). Οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στις κλίνες του αντιδραστήρα. Ο καταλύτης διασπά τον δεσμό θείου άνθρακα ώστε το θείο να μπορεί να αντιδράσει με το υδρογόνο προς σχηματισμό υδρόθειου. Τα μέταλλα μένουν στην επιφάνεια του καταλύτη αλλά οι υπόλοιπες ενώσεις απομακρύνονται μαζί με το ρεύμα υδρογόνου – υδρογονανθράκων, το οποίο εισέρχεται σε διαχωριστή ισορροπίας. Το υγρό προϊόν υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία ώστε να τηρεί τις τελικές προδιαγραφές ενώ το αέριο προϊόν, μίγμα υδρογόνου που δεν αντέδρασε και υδρόθειου, διαχωρίζεται ξανά. Το υδρόθειο μεταφέρεται στην μονάδα Claus ώστε να μετατραπεί σε στοιχειακό θείο ενώ το υδρογόνο ανατροφοδοτείται στον αντιδραστήρα.^[2]



Σχήμα 3-1: Διάγραμμα ροής υδρογονοκατεργασίας αποστάγματος.^[1]

3.1.2 Αντιδράσεις υδρογονοκατεργασίας

Οι κύριες αντιδράσεις της υδρογονοκατεργασίας είναι αυτές της αποθείωσης (Σχήμα 3-2)



Σχήμα 3-2: Μηχανισμός αντίδρασης για διάφορες θειούχες ενώσεις.^[17]

Έκτος από τις αντιδράσεις τις αποθείωσης πραγματοποιούνται κι άλλες αντιδράσεις οι οποίες εξαρτώνται από την ένταση λειτουργίας. Τυπικές αντιδράσεις είναι οι παρακάτω^[2]:

Αντιδράσεις απαζώτωσης

- Πυρόλη: $C_4H_4NH + 4H_2 \rightarrow C_4H_{10} + NH_3$
- Πυριδίνη: $C_5H_5N + 5H_2 \rightarrow C_5H_{12} + NH_3$

Αντιδράσεις αφαίρεσης οξυγόνου

- Φαινόλη: $C_6H_5OH + H_2 \rightarrow C_6H_6 + H_2O$
- Υπεροξείδια: $C_7H_{13}OOH + 3H_2 \rightarrow C_7H_{16} + 2H_2O$

Αντιδράσεις αφαίρεσης αλογόνου

- Χλωρίδια: $RCl + H_2 \rightarrow RH + HCl$

Αντιδράσεις υδρογόνωσης

- Πεντένιο: $C_5H_{10} + H_2 \rightarrow C_5H_{12}$

Αντιδράσεις υδρογονοπυρόλυσης

- Δεκάνιο $C_{10}H_{22} + H_2 \rightarrow C_4H_{10} + C_6H_{14}$

3.1.3 Καταλύτες

Οι αυστηρότερες προδιαγραφές για τα επίπεδα θείου μοιραία οδήγησαν σε αναζήτηση δραστικότερων καταλυτών. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι καταλύτες σήμερα είναι οι καταλύτες οξειδίων του κοβαλτίου-μολυβδαινίου (Co-Mo) σε αλούμινα.^[2] Αυτοί οι καταλύτες, όπως και οι καταλύτες νικελίου-μολυβδαινίου (Ni-Mo) παράχθηκαν το 1998 από την Akzo Nobel και είναι γνωστοί ως STARS (Super Type II Active Reaction Sites). Κάτω από τις συνήθεις λειτουργικές συνθήκες της υδρογονοαποθείωσης αυτοί οι καταλύτες κατεβάζουν τα επίπεδα του θείου στα 2-5ppm με ταυτόχρονη σημαντική μείωση των αρωματικών υδρογονανθράκων. Η αποτελεσματικότητα των καταλυτών είναι συνάρτηση της τροφοδοσίας. Οι καταλύτες Co-Mo προτιμούνται για τροφοδοσίες με σχετικά υψηλά επίπεδα θείου 100–500 ppm και λειτουργούν καλύτερα από καταλύτες Ni-Mo σε χαμηλές πιέσεις. Οι καταλύτες Ni-Mo είναι κατάλληλοι για καύσιμα χαμηλού θείου (κάτω από 100 ppm). Οι καταλύτες αυτοί είναι ιδιαίτερα ανθεκτικοί στην δηλητηρίαση. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν έως και 400 ημέρες συνεχόμενα χωρίς σημαντική πτώση της απόδοσης τους. Μια μονάδα υδρογονοαποθείωσης με επίπεδα θείου στο προϊόν 10–20 ppm, μόνο με την χρήση καταλύτη Co-Mo χωρίς καμιά άλλη επέμβαση στον εξοπλισμό μπορεί να μειώσει τα επίπεδα θείου έως και 30%.^{[17],[18]}

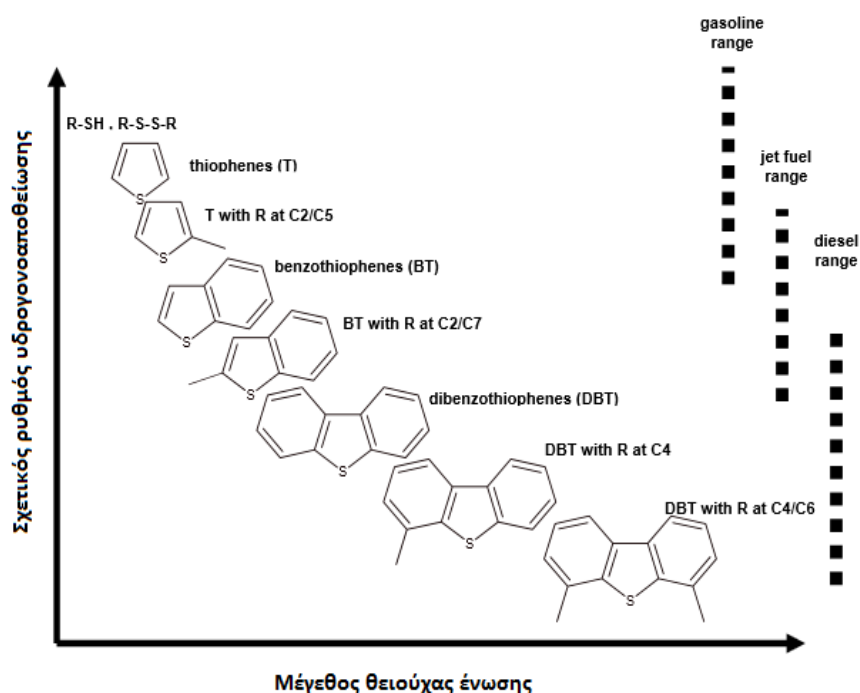
Τα τελευταία χρόνια η Criterion Catalysts and Technologies βασιζόμενη στους προηγούμενους καταλύτες CENTINEL (1η Γενιά), CENTINEL Gold (2^η γενιά) και ASCENT παράγει τους καταλύτες CENTERA (Ni-Mo/Co-Mo).^[19] Οι καταλύτες αυτοί υπόσχονται σημαντική αύξηση στην δραστηριότητα. Επίσης και η ART (Advanced Refining Technologies) χρησιμοποιεί καταλύτες Ni-Mo/Co-Mo με την επωνυμία SMART (Sulfur Minimization by ART).

Ένα άλλος εμπορικά διαθέσιμος και πολύ δραστικός καταλύτης είναι ο τριμεταλλικός καταλύτης Mo-W-Ni γνωστός και ως NEBULA (NEw BULk Activity) που αναπτύχθηκε από την ExxonMobil, Akzo Nobel και την Nippon Ketjen^[20]. Αυτός ο καταλύτης είναι 4 φορές πιο δραστικός από το συμβατικό Co-Mo/Al₂O₃.^[21]

3.1.4 Δραστηκότητα θειούχων ενώσεων

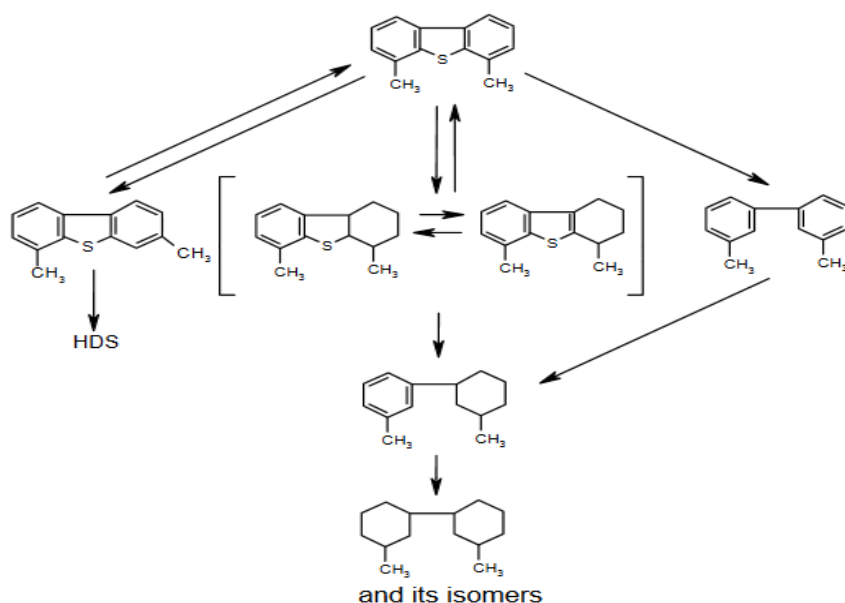
Δεν υφίστανται όλες οι θειούχες ενώσεις αποθείωση με την ίδια ευκολία. Η αποθείωση γίνεται δυσκολότερη όσο χαμηλότερη είναι η περιεκτικότητα σε θείο του τελικού καυσίμου^[1]. Έχει παρατηρηθεί ότι όσο πιο ογκώδης είναι η ένωση τόσο πιο δύσκολη είναι υδρογονοαποθείωση της. Επίσης ένας άλλος παράγοντας που παρεμποδίζει την υδρογονοαποθείωση είναι οι υποκαταστάτες που βρίσκονται κοντά στα άτομα θείου^[22]. Όσο πιο κοντά στα άτομο του θείου βρίσκονται οι υποκαταστάτες τόσο πιο δύσκολη είναι αποθείωση τους διότι εμποδίζεται η πρόσβαση του υδρογόνου εξαιτίας των στερεοχημικών παρεμποδίσεων.

Στο σχήμα 3-3 συνοψίζονται όσα αναφέρθηκαν:



Σχήμα 3-3: Σχέση μεταξύ μεγέθους θειούχας ένωσης και ευκολίας στην αποθείωση.^[23]

Οι σύγχρονες έρευνες επικεντρώνονται στην μελέτη των ενώσεων θειοφαινικού τύπου καθώς αυτές είναι οι λιγότερο δραστικές. Το 4,6-διμεθυλοδιβενζοθειοφαινείο (4,6-DMDBT) θεωρείται η ένωση που έχει την μικρότερη απόδοση υδρογονοαποθείωσης. Ο μηχανισμός και η κινητική της υδρογονοαποθείωσής του θεωρείται το κλειδί για την βαθιά αποθείωση των καυσίμων γι αυτό και μελετάται ώστε να μπορέσουν να δημιουργηθούν δραστικότεροι καταλύτες. Ωστόσο, η διεθνής επιστημονική κοινότητα έχει διαφορετικές απόψεις για την προσρόφηση του πάνω στους καταλύτες. Επίσης, τα θερμοδυναμικά και κινητικά δεδομένα για την αποθείωσή του 4,6-DMDBT είναι ανεπαρκή. Ένας μηχανισμός της αντίδρασης που προτείνεται για την αποθείωση του 4,6-DMDBT σε καταλύτη P-NiMo/γ-Al₂O είναι ο ακόλουθος:^[24]



Σχήμα 3-4: Μηχανισμός αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης του 4,6- DMDBT σε P-NiMo/γ-Al₂O₃.^[24]

Τα μειονεκτήματα της διεργασίας της υδρογονοαποθείωσης είναι τα παρακάτω:

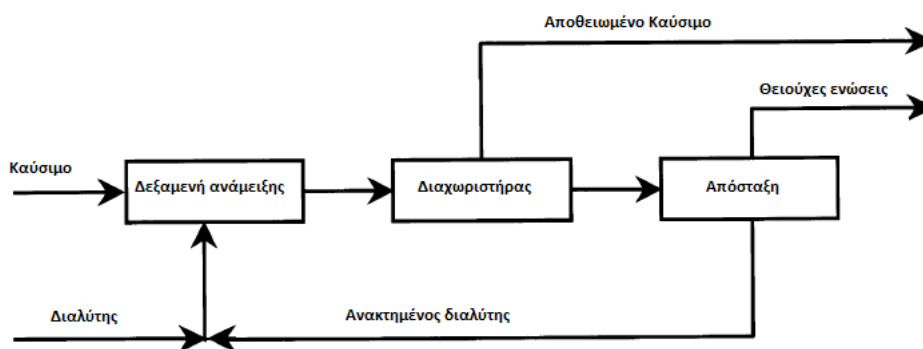
- Λειτουργεί σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (300-400°C) και πιέσεις (20–100 ατμόσφαιρες H₂).^[5]
- Έχει μεγάλη κατανάλωση υδρογόνου.^[5]
- Μειώνει τον αριθμό οκτανίου/κετανίου λόγω παράλληλων αντιδράσεων.^[5]
- Παράγει ως ενδιάμεσο προϊόν υδρόθειο (H₂S) το οποίο είναι τοξικό αέριο, ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Στα 50 ppm αρχίζουν τα φαινόμενα της τοξικής επίδρασης ενώ σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 500ppm επέρχεται θάνατος.^[25]
- Είναι αποτελεσματική για την αποθείωση θειολών, σουλφιδίων και θειοφενίων αλλά όχι για την αποθείωση βενζοθειοφενίων, διβενζοθειοφενίων και υποκατεστημένων παραγώγων αυτών.^[26]
- Η αποθείωση για τις ενώσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω χρειάζεται ακόμα μεγαλύτερες πιέσεις και θερμοκρασίες, μεγαλύτερη κατανάλωση υδρογόνου και μεγαλύτερο χρόνο αντίδρασης. Συνεπώς, η διεργασία απομάκρυνσης του είναι πολύ δαπανηρή.^[26]

Αν και κάποιοι καινούριοι καταλύτες υδρογονοαποθείωσης (NEBULA) είναι πολύ αποτελεσματικοί όσον αφορά την απομάκρυνση βενζοθειοφενίων, διβενζοθειοφενίων και υποκατεστημένων παραγώγων, η μειωμένη απόδοση των περισσοτέρων καταλυτών και το αυξημένο κόστος για την απομάκρυνση των παραπάνω ενώσεων έχει οδηγήσει σε αναζήτηση και ανάπτυξη διαφόρων άλλων τεχνικών αποθείωσης που όμως δεν έχουν δώσει ακόμα ικανοποιητικές απαντήσεις στα προβλήματα της υδρογονοαποθείωσης και ακόμα βρίσκονται σε ερευνητικό επίπεδο.

3.2 Εκχυλιστική αποθείωση (Extractive Desulfurization, EDS)

Η εκχυλιστική αποθείωση βασίζεται στο γεγονός ότι οι οργανικές θειούχες ενώσεις είναι πιο διαλυτές από τους υδρογονάνθρακες σε κάποιους διαλύτες. Το γενικό διάγραμμα ροής παρουσιάζεται στο σχήμα 3-5. Η εκχυλιστική αποθείωση των θειούχων ενώσεων πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας κάποιο υδατοδιαλυτό πολικό διαλύτη. Σε μια δεξαμενή ανάμειξης οι θειούχες ενώσεις μεταφέρονται από το καύσιμο στον διαλύτη μέσω της εκχύλισης. Έπειτα το μίγμα διαλύτη-καυσίμου εισέρχεται σε έναν διαχωριστήρα όπου το αποθειωμένο καύσιμο διαχωρίζεται από τον διαλύτη. Οι θειούχες ενώσεις διαχωρίζονται από τον διαλύτη με απόσταξη και ο διαλύτης ανακυκλώνεται. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται συχνά είναι το διμεθυλοφορμαμίδιο (Dimethylformamide, DMF), το διμεθυλοσουλφοξείδιο (Dimethylsulfoxide, DMSO), το ακετονιτριλίο και οι πυρολιδόνες. Επίσης έχουν δοκιμαστεί η ακετόνη, η αιθανόλη καθώς και πολυαιθυλενογλυκολες. Το πιο ελκυστικό χαρακτηριστικό αυτής της διεργασίας είναι η χαμηλή πίεση και η χαμηλή θερμοκρασία καθώς και ότι δεν αλλάζει η χημική δομή των συστατικών του καυσίμου. Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί ότι αυτή η διεργασία δεν έχει μεγάλη εκλεκτικότητα εξαιτίας της παρόμοιας πολικότητας των θειούχων ενώσεων και των αρωματικών υδρογονανθράκων. Τα πειραματικά δεδομένα επιβεβαιώνουν την μικρή απόδοση αυτής της διεργασίας (μέγιστος βαθμός αποθείωσης 50%). Ακόμα, εξαιτίας της μη εκλεκτικότητας ταυτόχρονα εκχυλίζονται και αρωματικοί υδρογονάνθρακες, γεγονός που οδηγεί σε σημαντικές απώλειες της τροφοδοσίας.^{[5],[17]}

Η διεργασία GT-DeSulfSM, ωστόσο, είναι ένα παράδειγμα εκχυλιστικής αποθείωσης. Αυτή η διεργασία διαχωρίζει τις θειούχες ενώσεις και τα αρωματικά συστατικά από την νάφθα του FCC μέσω εκχυλιστικής απόσταξης με την χρήση ενός μείγματος διαλυτών. Έτσι σχηματίζονται δυο ρεύματα ένα ρεύμα νάφθας αποθειωμένο χωρίς αρωματικά συστατικά πλούσιο σε ολεφίνες, που χρησιμοποιείται σαν συστατικό ανάμειξης για παραγωγή βενζίνης και ένα ρεύμα με αρωματικά συστατικά και θειούχες ενώσεις. Δυστυχώς, η διαθέσιμη βιβλιογραφία δεν παρέχει πληροφορίες για τα επίπεδα του τελικού θείου. Το ρεύμα με τα αρωματικά εισέρχεται σε μονάδα HDS ώστε να μειωθούν τα επίπεδα θείου. Η διεργασία GT-DeSulfSM προτείνεται ως οικονομικά εφικτή σε μια ενεργειακώς ολοκληρωμένη άποψη του διυλιστηρίου εξαιτίας της μικρότερης κατανάλωσης υδρογόνου και τις ανακτήσεις αρωματικών συστατικών.^[17]



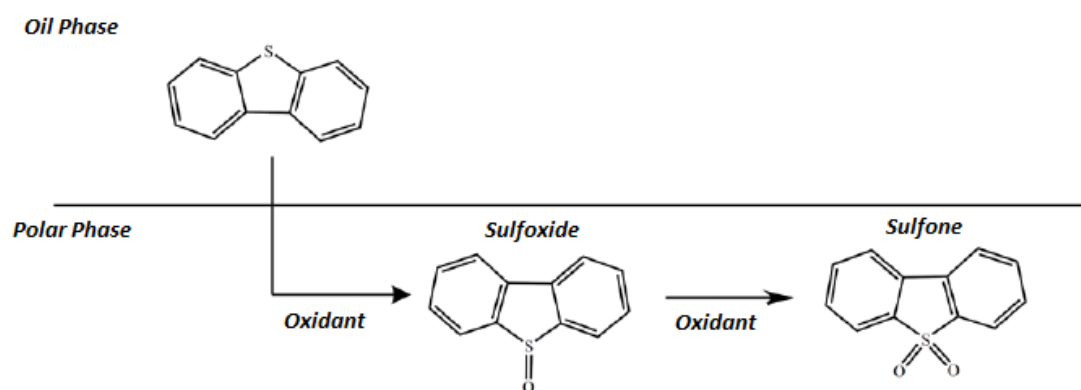
Σχήμα 3-5: Γενικό διάγραμμα ροής εκχυλιστικής αποθείωσης.^[17]

3.3 Οξειδωτική αποθείωση (Oxidative Desulfurization, ODS)

Η ικανότητα των διάφορων διαλυτών να εκχυλίζουν τις θειούχες ενώσεις μπορεί να βελτιωθεί αισθητά εάν πρώτα οξειδωθούν οι θειούχες ενώσεις. Η οξείδωση από μόνη της ως διεργασία μειώνει τα επίπεδα τους θείου στο καύσιμο αλλά επιπλέον καθιστά το θείο που παρέμεινε επιδεκτικό σε εκχύλιση με διαλύτες που δεν ήταν αποτελεσματικοί σε εκχύλιση μη οξειδωμένων θειούχων ενώσεων^[27].

Υπάρχουν διάφορες διεργασίες οξειδωτικής αποθείωσης, όμως τα βασικά στάδια είναι δύο α) Οξείδωση β) Υγρή εκχύλιση.

Κατά το στάδιο της οξείδωσης οι οργανικές θειούχες ενώσεις μετατρέπονται σε σουλφοξείδια και έπειτα σε σουλφόνες εξαιτίας της αντίδρασης με κάποιο οξειδωτικό (σχήμα 3.6).^[28]

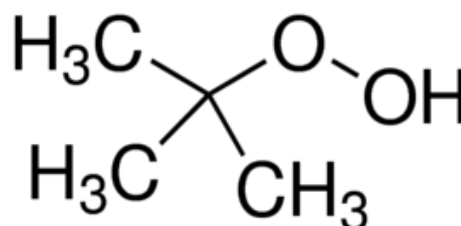


Σχήμα 3-6: Αντίδραση οξείδωσης DBT.^[28]

Αρχικά ως οξειδωτικά χρησιμοποιήθηκαν νιτρικό οξύ και οξείδια του αζώτου, ωστόσο, έγινε αντιληπτό ότι παράγονται πολλά απόβλητα. Αργότερα χρησιμοποιήθηκαν οργανικά υπεροξείδια, οργανικά υδροϋπεροξείδια και το υπεροξείδιο του υδρογόνου^[28].

Οργανικά υπεροξείδια: Τα οργανικά υπεροξείδια είναι ισχυρά οξειδωτικά που είναι ικανά να οξειδώσουν τις θειούχες ενώσεις. Επειδή αυτές οι ενώσεις είναι ιδιαίτερως δραστικές και διαβρωτικές συνθέτονται *in situ*. Η σύνθεση τους με την αντίδραση υπεροξειδίου του υδρογόνου με κάποιο καρβοξυλικό οξύ (συνήθως χρησιμοποιούνται μυρμηκικό ή οξικό οξύ). Η ποσότητα όμως του οξειδωτικού που χρησιμοποιείται είναι αρκετά μεγάλη με αποτέλεσμα η διεργασία αυτή να είναι δύσκολα βιώσιμη από οικονομική σκοπιά. Εξαιτίας αυτού του γεγονότος, η προσθήκη του καταλύτη κρίθηκε απαραίτητη ώστε να οξειδωθούν περαιτέρω οι θειούχες ενώσεις. Οι πιο συνηθισμένοι καταλύτες είναι άλατα στοιχείων μετάπτωσης και ειδικά άλατα του βολφραμίου^[28]

Οργανικά υδροϋπεροξείδια: Μια άλλη μεγάλη κατηγορία οξειδωτικών είναι τα οργανικά υδροϋπεροξείδια. Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο υδροϋπεροξείδιο είναι το τ-βουτυλο υδροϋπεροξείδιο



Σχήμα 3-7: τ-βουτυλουδροϋπεροξείδιο.^[29]

(TBHP)^[28]. Άλλα υδροϋπεροξειδία που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι το υπεροξείδιο της κυκλοεξανόνης και το τ-αμυλοϋδροϋπεροξείδιο.

Τα βασικά μειονεκτήματα είναι το υψηλό κόστος του τ-βουτυλουδροϋπεροξειδίου καθώς και η διαχείριση της τ-βουτυλοαλκοολης που είναι παραπροϊόν της διεργασίας. Ένα άλλο σημαντικό μειονέκτημα είναι το μικρό ποσοστό του δραστικού οξυγόνου κατά μάζα (10-17%).^[28]

Η οξείδωση των θειούχων ενώσεων με τα οργανικά υδροϋπεροξειδία πραγματοποιείται παρουσία καταλύτη. Το ενεργό κέντρο αυτών των καταλυτών είναι κάποιο μέταλλο μετάπτωσης σε υψηλή κατάσταση οξείδωσης με οξύτητα Lewis, όπως: Mo (IV), Ti (IV), V (V), W (IV). Οι περισσότερες από τις μελέτες έχουν επικεντρωθεί σε καταλύτες μολυβδαινίου. Συνήθως χρησιμοποιούνται ετερογενείς καταλύτες Mo/Al₂O₃ οι οποίοι είναι πιο αποτελεσματικοί από τους Mo/TiO₂ και Mo/SiO₂.^[30]

Υπεροξείδιο του υδρογόνου: Το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι ένα εμπορικό προϊόν που χρησιμοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα με μεγάλο ποσοστό δραστικού οξυγόνου κατά μάζα (47%) και δίνει μόνο νερό ως παραπροϊόν. Για την αποτελεσματική οξείδωση των θειούχων ενώσεων απαιτείται καταλύτης.^[28]

Οι πρώτες δημοσιεύσεις οξειδωτικής αποθείωσης με υπεροξείδιο του υδρογόνου σχετίζονται με την χρήση ενός φωτοευαίσθητοποιητή (π.χ. βενζοφαινόνη). Η ένωση αυτή διεγείρεται κάτω από ήπια ακτινοβολία και έπειτα ενεργοποιεί τις θειούχες ενώσεις οι οποίες οξειδώνονται από υπεροξείδιο του υδρογόνου. Αν και σε δείγματα πραγματικών καυσίμων είναι δυνατό να κατεβάσει τα επίπεδα θείου έως και 75%, το βασικό μειονέκτημα αυτής της διεργασίας είναι η 48ωρη φωτοακτινοβόληση του δείγματος γεγονός που την καθιστά εξαιρετικά χρονοβόρα ώστε να εφαρμοστεί στην βιομηχανία.^[28]

Πλέον χρησιμοποιούνται ως καταλύτες κάποιο μέταλλο μετάπτωσης σε υψηλή κατάσταση οξείδωσης με οξύτητα Lewis όπως αυτοί που χρησιμοποιούνται με τα υδροϋπεροξειδία.^[28]

Το δεύτερο στάδιο της διεργασίας είναι η αφαίρεση των οξειδωμένων συστατικών από το καύσιμο. Αυτή πραγματοποιείται, με υγρή εκχύλιση με κάποιον από τους διαλύτες που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Το DMF και το DMSO έχουν υψηλό σημείο βρασμού περίπου 300°C που είναι κοντά στο σημείο βρασμού των σουλφονών. Ως εκ τούτου η ανάκτηση τους για επαναχρησιμοποίηση δεν είναι δυνατή με μια απλή απόσταξη. Από την άλλη μεριά, το ακετονιτρίλιο έχει χαμηλό σημείο βρασμού (82 °C) και διαχωρίζεται εύκολα από τις σουλφόνες με απόσταξη. Ωστόσο, με το ακετονιτρίλιο εκχυλίζονται ταυτόχρονα εκτός από τις σουλφόνες και αρωματικά συστατικά του καυσίμου. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι πολικοί. Κατάλληλοι θεωρούνται όσοι έχουν τιμές παραμέτρου διαλυτότητας Hildebrand "Δ" μεγαλύτερο του 22. Ωστόσο, η παράμετρος Hildebrand δεν είναι το μοναδικό κριτήριο. Για παράδειγμα, η μεθανόλη που είναι ένας πολύ πολικός διαλύτης έχει πυκνότητα 0.79 g/cm³, παραπλήσια των κλασμάτων του πετρελαίου, γεγονός που δυσχεραίνει τον διαχωρισμό της.^[28]

Τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα σε σχέση με την υδρογονοαποθείωση είναι η χαμηλή πίεση και θερμοκρασία καθώς και η μη χρήση υδρογόνου. Ένα άλλο συγκριτικό πλεονέκτημα

είναι ότι τα διβενζοθειοφαίνεια και τα υποκατεστημένα παράγωγα τους είναι επιδεκτικά σε αυτές τις διεργασίες. Κατά συνέπεια οι οξειδωτικές διεργασίες έχουν μεγάλες δυνατότητες και έχουν προταθεί ως συμπληρωματικές της υδρογονοαποθείωσης. Ωστόσο, η διαχείριση των αποβλήτων των σουλφόνων και η αναγέννηση του διαλύτη είναι θέματα τα οποία χρήζουν ιδιαίτερης προσοχής και οφείλουν να μελετηθούν^[5].

3.4 Βιο-αποθείωση (Bio-desulfurization, BioDS)

Μια περιβαλλοντικά αποδεκτή προσέγγιση στο θέμα της αποθείωσης είναι η βιοαποθείωση. Κατά την βιοαποθείωση χρησιμοποιείται κάποιος μικροοργανισμός. Το θείο αποτελεί το 0.5-1% του ξηρού βάρους των βακτηριακών κυττάρων. Οι μικροοργανισμοί απαιτούν θείο για την ανάπτυξη τους και τις βιολογικές τους δραστηριότητες. Το θείο εμφανίζεται σε διάφορα ένζυμα και συμπαραγόντες (συνένζυμο A, θειαμίνη, βιοτίνη), αμινοξέα και πρωτεΐνες (κυστεΐνη, μεθειονίνη και δισουλφιδικούς δεσμούς). Οι μικροοργανισμοί, βασιζόμενοι στα ένζυμα που περιέχουν και τις διάφορες μεταβολικές οδούς, μπορούν να προμηθεύονται το απαιτούμενο θείο από διαφορετικές πηγές. Κάποιοι μικροοργανισμοί έχουν την δυνατότητα να προμηθεύονται το απαραίτητο θείο από τις ενώσεις θειοφενικού τύπου που περιέχονται στα κλάσματα του πετρελαίου όπως τα διβενζοθειοφαίνεια και τα υποκατεστημένα παράγωγα του, με αποτέλεσμα την μείωση των επιπέδων του θείου. Η βιοαποθείωση έχει συγκριτικό πλεονεκτήματα σε σχέση με την υδρογονοαποθείωση καθώς διεξάγεται σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Επιπροσθέτως, στις βιολογικές δραστηριότητες τα ένζυμα που συμμετέχουν έχουν υψηλή εκλεκτικότητα, γεγονός το οποίο τους δίνει πλεονέκτημα έναντι της αποθείωσης με την χρήση ιοντικών υγρών (διεργασία η οποία θα αναλυθεί εκτεταμένα παρακάτω).^[26] Στον πίνακα 3-1 παρουσιάζονται ορισμένα ερευνητικά αποτελέσματα

Πίνακας 3-1: Βιοαποθείωση με διαφορετικούς οργανισμούς.^[31]

Μικροοργανισμός	Μοντέλο καυσίμου	Αρχικό θείο (ppm)	Θερμοκρασία (K)	Ποσοστό αποθείωσης
Gordoniaalkanivorans RIPI90A	Δεκαεξάνιο	320	303	90%
Mycobacterium sp.ZD-19	Δεκαεξάνιο	92	303	100%
Mycobacterium goodii X7B	Δεκατετράνιο	200	313	99%
Rhodococcuserythropolis IGTS8	Δεκαεξάνιο	100	303	80%
Gordoniaalkanivorans strain 1B	Επτάνιο	100	308	63%
Bacillus subtilis WU-S2B	Δεκατριάνιο	100	323	50%
Pseudomonas stutzeri UP-1	Δεκαεξάνιο	500	304	74%
Sphingomonassubarctica T7b	Gas oil	280	300	94%
Bacterium, strain RIPI-22	Δεκαεξάνιο	100	303	77%
Pseudomonas delafieldii R-8	Ντήζελ	591	303	47%

3.5 Αποθείωση με απορρόφηση (Adsorptive desulfurization, ADS)

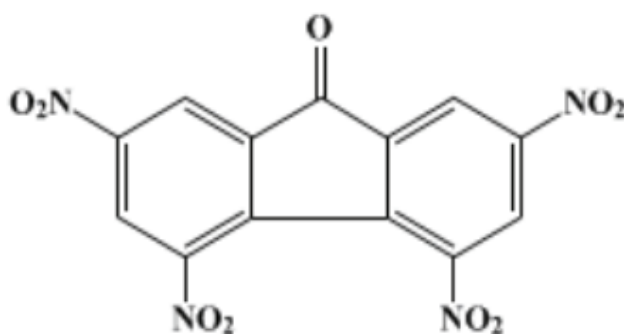
Η αποθείωση με απορρόφηση βασίζεται στην ικανότητα ενός στερεού προσροφητή να προσροφά εκλεκτικά της οργανοθειούχες ενώσεις που εμπεριέχονται στα καύσιμα. Η προσρόφηση μπορεί να είναι είτε φυσική είτε χημική.^[17]

Στην φυσική απορρόφηση η αναγέννηση του προσροφητή γίνεται συνήθως με κάποιο διαλύτη με αποτέλεσμα ένα ρεύμα οργανοθειούχων ενώσεων. Προσροφητές που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι ενεργός άνθρακας, ζεόλιθος 5A, και ζεόλιθος 13X. Μια τεχνολογία αποθείωσης που βασίζεται στην διεργασία απορρόφησης είναι η επονομαζόμενη IRVAD. Αναπτύχθηκε από την Black and Veatch Pritchard και είναι σχεδιασμένη να αφαιρεί ένα ευρύ φάσμα θειούχων ενώσεων από διάφορα ρεύματα του διυλιστηρίου όπως την νάφθα του FCC.^[17]

Στη χημική ρόφηση γίνεται κάποια χημική αντίδραση με αποτέλεσμα το θείο να απορροφάται από τον προσροφητή σε μορφή σουλφιδίου και ο ελεύθερος από θείο υδρογονάνθρακας να επιστρέφει στο αποθειωμένο πια ρεύμα καυσίμου. Η αναγέννηση του προσροφητή οδηγεί σε παραγωγή H_2S , S, ή SO_x , ανάλογα με την διεργασία που ακολουθείται.^[17]

3.6 Αποθείωση με καταβύθιση

Η αποθείωση με καταβύθιση βασίζεται στον σχηματισμό και στην αφαίρεση αδιάλυτων συμπλόκων μεταφοράς φορτίου (charge transfer complexes). Τα πρώτα πειράματα διεξήχθησαν σε μοντέλο καυσίμου (4,6-DMDBT – εξάνιο) χρησιμοποιώντας 2,4,5,7-τετρανιτρο-9-φλουορένιο (TNF), ως ο πιο αποτελεσματικός δεκτής π-ηλεκτρονίων. Η απόδοση είναι πολύ χαμηλή και το ποσοστό αποθείωσης φτάνει έως 20%. Επιπλέον υπάρχουν παρεμποδίσεις από άλλες αρωματικές μη θειούχες ενώσεις γεγονός που οδηγεί σε χαμηλή εκλεκτικότητα της διεργασίας. Επιπλέον, αναλογία του TNF που χρησιμοποιείται είναι πολύ μεγαλύτερη της στοιχειομετρικής με αποτέλεσμα η περίσσεια να πρέπει να αφαιρεθεί από το ρεύμα του καυσίμου έπειτα από την αφαίρεση των θειούχων ενώσεων.^[17]



Σχήμα 3-8: 2,4,5,7-τετρανιτρο-9-φλουορένιο (TNF).

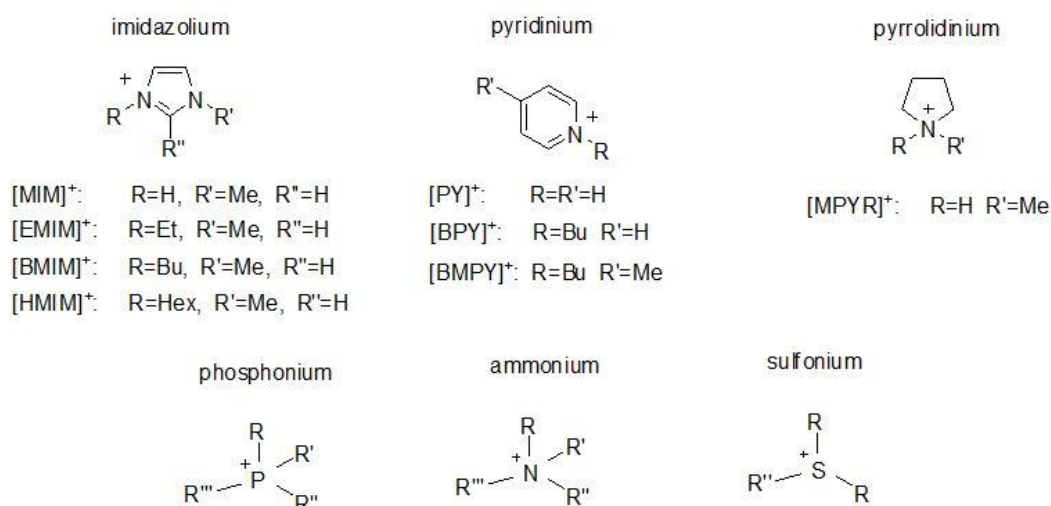
Κεφάλαιο 4: Ιοντικά υγρά

Από την ετυμολογία του ονόματός τους ως ιοντικό υγρό μπορεί να θεωρηθεί κάθε ουσία που αποτελείται από ιόντα και είναι σε υγρή κατάσταση συμπεριλαμβανομένων και των τηγμάτων των αλάτων. Ωστόσο, ο όρος ιοντικό υγρό αναφέρεται σε άλατα με χαμηλά σημεία τήξεως. Συνήθως ως όριο ορίζεται, αυθαίρετα, οι 100°C.^[32]

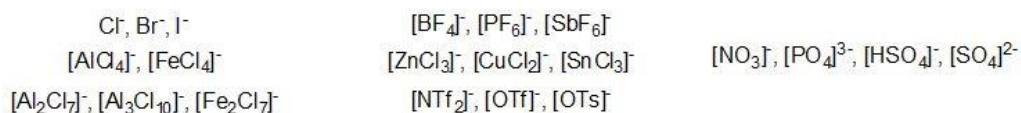
Τα ιοντικά υγρά αποτελούνται από ένα οργανικό κατιόν και ένα ανόργανο ή οργανικό ανιόν το οποίο είναι μικρότερο σε μέγεθος. Για να είναι υγρό ένα άλας σε τόσο μικρές θερμοκρασίες, τουλάχιστον ένα από τα δύο ιόντα πρέπει να είναι μεγάλο σε μέγεθος και να έχει μικρό βαθμό συμμετρίας. Αυτοί οι δύο παράγοντες τείνουν να ελαττώσουν την ενέργεια πλέγματος της κρυσταλλικής μορφής και επομένως μειώνουν το σημείο τήξεως^[32].

Τα πιο συνήθη κατιόντα και ανιόντα από τα οποία σχηματίζονται τα ιοντικά υγρά παρουσιάζονται στο σχήμα 4-1:

Cations



Anions



Σχήμα 4-1: Ευρέως χρησιμοποιούμενα κατιόντα ανιόντα για την σύνθεση ιοντικών υγρών.^[33]

Τα ιοντικά υγρά συχνά συγχέονται με τα τηγμένα άλατα επειδή παρουσιάζουν ομοιότητες ως προς την ιοντική τους σύσταση. Ωστόσο έχουν και σημαντικές διαφορές όπως

- Η θερμοκρασία στην οποία βρίσκονται σε υγρή κατάσταση, η οποία για τα ιοντικά υγρά μπορεί να είναι ακόμα και η θερμοκρασία περιβάλλοντος εξαιτίας των ασθενών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων.^[34]

- Το είδος των διαμοριακών δυνάμεων. Τα τηγμένα άλατα σχηματίζονται με ιοντικούς δεσμούς ενώ στα ιοντικά υγρά απαντώνται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ ανιόντος και κατιόντος, γεγονός που προσδίδει κατεύθυνση στις δομικές μονάδες τους.^[34]
- Ο σχηματισμός κρυστάλλων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Στα τηγμένα άλατα αυτός ο σχηματισμός οφείλεται στις ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb μεταξύ των ιόντων. Στα ιοντικά υγρά, αν και υφίστανται αντίστοιχες δυνάμεις, υπάρχουν μοριακές ασυμμετρίες από τουλάχιστον ένα ιόν, με αποτέλεσμα τον μη σχηματισμό κρυστάλλων.^[34]

4.1 Ιδιότητες

Το ενδιαφέρον της διεθνούς επιστημονικής κοινότητας για τα ιοντικά υγρά είναι αυξανόμενο καθώς έχουν ποικίλες ιδιότητες. Παρακάτω παρατίθεται ένα διάγραμμα με τις δημοσιεύσεις που περιλαμβάνουν τον όρο ionic liquids (ιοντικά υγρά) στον τίτλο τους στην επιστημονική μηχανή αναζήτησης www.sciencedirect.com



Διάγραμμα 4-1: Δημοσιεύσεις στην ιστοσελίδα www.sciencedirect.com που περιλαμβάνουν στον τίτλο τους τον όρο «ionic liquids» για την χρονική περίοδο 2000-2016(Αυγ).

Το τόσο έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον οφείλεται στις ποικίλες ιδιότητες που καθιστούν τα ιοντικά υγρά ιδανικά ως διαλύτες. Οι σημαντικότερες ιδιότητες αναφέρονται παρακάτω:

Ηλεκτρική αγωγιμότητα – Ηλεκτροχημικό παράθυρο: Μια πολύ ενδιαφέρουσα ιδιότητα των ιοντικών υγρών είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Συνήθεις τιμές κυμαίνονται από 1.0 mS/cm έως 10mS/cm χωρίς να σημαίνει ότι δεν έχουν αναφερθεί ιοντικά υγρά με αγωγιμότητα μεγαλύτερη των 20 mS/cm. Φυσικά, οι τιμές αυτές είναι μικρότερες από διαλύματα ανοργάνων αλάτων.^[35] Μια άλλη ενδιαφέρουσα ιδιότητα είναι το ηλεκτροχημικό παράθυρο που είναι μέτρο για την ηλεκτροχημική σταθερότητα στην οξείδωση και την αναγωγή. Τα περισσότερα ιοντικά υγρά έχουν ευρύ ηλεκτροχημικό παράθυρο 5-6V ή και παραπάνω. Ένας από τους κύριους παράγοντες που επηρεάζουν το

ηλεκτροχημικό παράθυρο είναι η περιεκτικότητα του ιοντικού υγρού σε νερό. Έχει παρατηρηθεί ότι αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό προκαλεί μείωση του εύρους του ηλεκτροχημικού παραθύρου.^[36]

Σημείο τήξης: Για να θεωρηθεί μια ουσία ως ιοντικό υγρό το σημείο τήξεως πρέπει να βρίσκεται κάτω από τους 100°C. Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν το σημείο τήξεως είναι η κατανομή του φορτίου στα ιόντα που το απαρτίζουν, η συμμετρία των ιόντων, η δυνατότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου και οι αλληλεπιδράσεις Van der Waals. Η διαφορά του σημείου τήξεως των ανόργανων αλάτων με των ιοντικών υγρών έγκειται στην αντικατάσταση του μικρού ανόργανου κατιόντος με ένα μεγάλο οργανικό κατιόν.^[37]

Επιφανειακή τάση: Δεν υπάρχουν πολλά πειραματικά δεδομένα για την επιφανειακή τάση των ιοντικών υγρών και τα υφιστάμενα περιορίζονται στα ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά. Οι μετρήσεις που υπάρχουν δείχνουν ότι η επιφανειακή τάση είναι χαμηλότερη από του νερού αλλά υψηλότερη από πολλούς οργανικούς διαλύτες.^[38]

Τάση ατμών: Η τάση ατμών των περισσότερων ιοντικών υγρών είναι αμελητέα, γεγονός που οφείλεται στην ιοντική τους φύση. Η ιδιότητα αυτή τα διαφοροποιεί από τους μοριακούς διαλύτες και προάγει τον φιλικό προς το περιβάλλον χαρακτήρα.^[39]

Θερμική αγωγιμότητα: Προς το παρόν δεν υπάρχουν εκτεταμένες έρευνες για την θερμική αγωγιμότητα των ιοντικών υγρών και τα δεδομένα είναι περιορισμένα. Έρευνες έχουν δείξει ότι οι τιμές τις θερμικής τους αγωγιμότητας είναι παρόμοιες με εκείνες των ευρέως χρησιμοποιούμενων οργανικών διαλυτών.^[38]

Ειδική θερμοχωρητικότητα: Ο ιοντικός χαρακτήρας των ιοντικών υγρών δεν επηρεάζει σημαντικά την ειδική θερμοχωρητικότητα και οι τιμές τους είναι παρόμοιες με τα οργανικά μόρια, όταν εκφράζονται με βάση την μάζα ($J/(g \cdot K)$). Όταν όμως η θερμοχωρητικότητα γράφεται σε μοριακή ($J/(mol \cdot K)$) βάση τότε τα ιοντικά υγρά έχουν μεγαλύτερες τιμές συγκρινόμενα με τους συμβατικούς οργανικούς διαλύτες γεγονός που είναι αναμενόμενο εξαιτίας των μεγάλων μοριακών βαρών των ιοντικών υγρών.^[38]

Θερμική Σταθερότητα: Τα ιοντικά υγρά, γενικά, είναι θερμικά σταθερά. Μετρήσεις που έγιναν με θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) έδειξαν ότι τα ιοντικά υγρά είναι θερμικά σταθερά μέχρι 400°C. Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την θερμοκρασία στην οποία είναι θερμικά σταθερά τα ιοντικά υγρά είναι ο χρόνος της θερμικής καταπόνησης. Για έκθεση μεγάλης χρονικής διάρκειας έχουν καταγραφεί μικρότερες τιμές θερμοκρασίας.^[40]

Βιοαποικοδομησιμότητα/Τοξικότητα: Τα ιοντικά υγρά χαρακτηρίζονται ως φιλικά προς το περιβάλλον, ωστόσο, κάποιες δημοσιεύσεις αναφέρουν ότι είναι τοξικά για τους υδάτινους οργανισμούς. Η βιοαποικοδομησιμότητα και η τοξικότητα είναι δύο ιδιότητες οι οποίες ακόμα βρίσκονται υπό εξέταση από την επιστημονική κοινότητα. Οι έρευνες για την τοξικότητα διεξάγονται σε βάθος χρόνου ώστε τα αποτελέσματα να είναι αξιόπιστα.^[41]

Ιξώδες: Τα περισσότερα ιοντικά υγρά είναι αρκετά ιξώδη, με ιξώδες δυο έως τρεις τάξεις μεγέθους υψηλότερο από αυτό των συμβατικών οργανικών διαλυτών. Το υψηλό ιξώδες είναι μεγάλο μειονέκτημα όσον αφορά τις διεργασίες μεταφοράς μάζας και τις ενεργειακές απαιτήσεις κατά την ανάμιξη ετερογενών συστημάτων υγρού-υγρού.^[37]

Πυκνότητα: Η πλειονότητα των ιοντικών υγρών έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα συγκρινόμενα με τους οργανικούς διαλύτες και το νερό. Τυπικές τιμές πυκνότητας των ιοντικών υγρών είναι $1-1.6\text{g/cm}^3$.^[37]

Μη ευφλεκτότητα: Ένα πλεονέκτημα έναντι στους συμβατικούς οργανικούς διαλύτες είναι ότι τα ιοντικά υγρά δεν είναι εύφλεκτα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή και υψηλότερη. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αμελητέα τάση ατμών και συνεπώς την χαμηλή πτητικότητα τους. Παρά ταύτα τα ιοντικά υγρά μπορούν να καούν και συμπεριφέρονται ως καύσιμα με υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο^[42].

Πολικότητα: Η πολικότητα είναι από τις σημαντικότερες ιδιότητες των διαλυτών. Ωστόσο, δεν υπάρχει κάποιο απευθείας μέτρο της πολικότητας. Για τον λόγο αυτό, γίνεται χρήση διαλυτοχρωμικών βαφών ώστε να καθοριστούν εμπειρικοί παράμετροι πολικότητας των ιοντικών υγρών^[43].

4.2 Εφαρμογές

Το μεγάλο εύρος των ιδιοτήτων των ιοντικών υγρών τα καθιστά ιδανικά για εφαρμογές σε διάφορα επιστημονικά πεδία. Οι εφαρμογές τους δεν περιορίζονται μόνο σε εργαστηριακό επίπεδο αλλά ορισμένες εφαρμόζονται βιομηχανικά.

- ❖ **Καταλύτες και διαλύτες:** Η πλειονότητα των ερευνών επικεντρώνεται στην χρήση των ιοντικών υγρών ως καταλύτες στην οργανική σύνθεση καθώς και ως αντικαταστάτες των συμβατικών οργανικών διαλυτών. Ορισμένες κατηγορίες των πιο βασικών οργανικών αντιδράσεων, στις οποίες χρησιμοποιούνται τα ιοντικά υγρά ως καταλύτες διαλύτες και είναι οι εξής: Υδρογόνωση, Οξειδωση, Υδροφορμυλίωση, Υδροδιμερισμός, Εστεροποίηση, Αντιδραση Friedel–Crafts, Αντίδραση Heck, Συζευξη Trost-Tsuji, Σύζευξη Suzuki.^[44]
- ❖ **Συνδιαλύτες σε αζεότροπα:** Τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται ως συνδιαλύτες σε εκχυλιστικές αποστάξεις αζεότροπων μειγμάτων (αιθανόλη-νερό, νερό-τετραϋδροφουράνιο).^[45]
- ❖ **Λιπαντικά:** Τα ιοντικά υγρά είναι εξαιρετικά ως λιπαντικά εξαιτίας της χαμηλής πτητικότητας, της υψηλής θερμικής σταθερότητας και της ρευστότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες.^[46]
- ❖ **Ρευστά μεταφοράς θερμότητας:** Τα πλεονεκτήματα της χρήσης ιοντικών υγρών από τα συνήθη ρευστά μεταφοράς θερμότητας που χρησιμοποιούνται σε συστήματα ψύξης και ηλιακά συστήματα συλλογής ενέργειας είναι η θερμική σταθερότητα και οι μεγάλες τιμές θερμοχωρητικότητας.^[47]
- ❖ **Χρωματογραφικές τεχνικές:** Χρησιμοποιούνται κυρίως ως κινητές φάσεις στη χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC) και στην υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC), μαζί με άλλους λιγότερο ιξώδεις διαλύτες, προσφέροντας με αυτόν τον τρόπο, μεγαλύτερη επιλεκτικότητα σε σχέση με τους πολικούς και τους μη πολικούς αναλύτες.^[48]
- ❖ **Πολυμερή:** Ένας ταχύτατα αναπτυσσόμενος τομέας χρήσης των ιοντικών υγρών είναι τα προηγμένα πολυμερικά υλικά που χρησιμοποιούνται σε ενεργειακές εφαρμογές. Η ομοιοπολική απόθεση φάσεων ιοντικού υγρού στην επιφάνεια

οργανικών ή ανόργανων βάσεων (polymer-supported Ionic Liquidlike Phases, SILLPs) είναι μια νέα τεχνολογία που έχει επικεντρώσει το ερευνητικό ενδιαφέρον^[49].

- ❖ **Διεργασίες διαχωρισμού αερίων:** Τα ιοντικά υγρά που είναι υγροσκοπικά χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση της υγρασίας από μίγματα αερίων. Επιπροσθέτως, τα αέρια έχουν μεγάλη διαλυτότητα στα ιοντικά. Η ικανότητα σύνθεσης ιοντικών υγρών με συγκεκριμένο συνδυασμό ιόντων είναι δυνατόν να μεταβάλλει την διαλυτότητα διαφόρων αερίων σε αυτά. Συνεπώς, αυτά τα ιοντικά υγρά μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον διαχωρισμό και καθαρισμό αερίων.^[50]
- ❖ **Αποθείωση καυσίμων:** Τέλος, μια από τις πιο ενδιαφέρουσες εφαρμογές των ιοντικών υγρών είναι η αποθείωση καυσίμων, η οποία αποτελεί το ερευνητικό αντικείμενο αυτής της διπλωματικής εργασίας και αναλύεται παρακάτω. Διάφορες πετρελαϊκές εταιρίες έχουν κατοχυρώσει πατέντες που αφορούν την χρήση ιοντικών υγρών αλλά μέχρι στιγμής όχι για την αποθείωση καυσίμων. Πιο συγκεκριμένα η Chevron χρησιμοποιεί σε διεργασίες απομάκρυνσης CO₂ από ρεύματα αερίων, η ExxonMobil για την διφασική καταλυόμενη καρβονυλίωση και η BP σε διάφορες πετροχημικές διεργασίες (π.χ. Διαλύτες σε αρωματικές αλκυλιώσεις)^{[51] [52]}

Κεφάλαιο 5: Χρήση ιοντικών υγρών για αποθείωση καυσίμων

Στο 3^ο κεφάλαιο αναλύθηκαν διάφορες τεχνικές αποθείωσης και έγινε κατανοητή η ανάγκη μιας πιο οικονομικής διεργασίας από την υδρογονοαποθείωση που εφαρμόζεται μέχρι σήμερα. Αν, εκτός από το κόστος, συνεκτιμηθεί και το γεγονός της συνεχόμενης αυστηριοποίησης των ορίων τότε γίνεται επιτακτική η ανάγκη εύρεσης νέων τεχνικών αποθείωσης. Μια σχετικά καινούρια εργαστηριακή μέθοδος αποθείωσης καυσίμων, η οποία όμως δεν έχει εφαρμοστεί ακόμα σε βιομηχανική κλίμακα, είναι η αποθείωση με την χρήση ιοντικών υγρών. Εξαιτίας του χαμηλού ενεργειακού κόστους, της αποδέσμευσης από την κατανάλωση υδρογόνου, της διατήρησης της χημικής δομής των καυσίμων και της χρήσης του ήδη υπάρχοντος εξοπλισμού του διυλιστηρίου, η αποθείωση καυσίμων με την χρήση ιοντικών υγρών έχει κεντρίσει το ερευνητικό ενδιαφέρον.^[5]

5.1 Εκχυλιστική αποθείωση με την χρήση ιοντικών υγρών

Η πρώτη αναφορά για χρήση των ιοντικών υγρών στην αποθείωση καυσίμων δημοσιεύτηκε το 2001 από τον Bösmann και τους συνεργάτες του.^[53] Η δημοσίευση αυτή αφορούσε εκχυλιστική αποθείωση. Από τότε έχουν διερευνηθεί οι δυνατότητες πολλών ιοντικών υγρών για αποθείωση. Ενδεικτικός είναι ο πίνακας 5-1 ο οποίος δίνει τους συντελεστές κατανομής διάφορων αρωματικών θειούχων ενώσεων για διάφορα ιοντικά υγρά και διάφορα μοντέλα καυσίμου.

Τα περισσότερα ιοντικά υγρά έχουν συντελεστές κατανομής $1-2 \text{ mg}_s \cdot \text{L}_{\text{IL}}^{-1} / \text{mg}_s \cdot \text{L}_{\text{OIL}}^{-1}$, ωστόσο, έχουν παρατηρηθεί και υψηλές τιμές, γύρω στο $4 \text{ mg}_s \cdot \text{L}_{\text{IL}}^{-1} / \text{mg}_s \cdot \text{L}_{\text{OIL}}^{-1}$.^[20]

Τα ιοντικά υγρά που χρησιμοποιούνται για την αποθείωση καυσίμων εμπίπτουν κυρίως σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: ιμιδαζολικά, πυριδινικά, όξινα κατά Lewis and Bronsted. Σε όλες τις κατηγορίες το κατιόν περιλαμβάνει αρωματικό δακτύλιο. Οι επικαλύψεις των ηλεκτρονιακών νεφών μεταξύ του αρωματικού δακτυλίου του ιοντικού υγρού και των ακόρεστων δεσμών της θειούχας ένωσης οδηγεί σε δημιουργία π-π δεσμού και έτσι μπορεί να αφαιρεθεί η θειούχα ένωση από το καύσιμο. Αυτό είναι και ένα συγκριτικό πλεονέκτημα των ιοντικών υγρών σε σχέση με τους συμβατικούς διαλύτες.^[54]

Πίνακας 5-1: Συντελεστές κατανομής Nerst (K_N) για διάφορες αρωματικές θειούχες ενώσεις.^[20]

#	Υπόστρωμα	Ιοντικό υγρό	Διαλύτης	V_{oil}/V_{IL}	$T(^{\circ}C)$	K_N ($mg_s \cdot L_{IL}^{-1} / mg_s \cdot L_{OIL}^{-1}$)
1	DBT	[BMIM]Cl/AlCl ₃	κ-Δωδεκάνιο	1:1	Θ.Δ.	4,0
2	DBT	[BMIM][BF ₄]	κ-Δωδεκάνιο	1:1	Θ.Δ.	0,7
3	DBT	[BMIM][PF ₆]	κ-Δωδεκάνιο	1:1	60	0,9
4	DBT	[BMIM][dca]	κ-Εξάνιο	1:1	25	2,28
5	DBT	[BMIM][OctSO ₄]	κ-Δωδεκάνιο	1:1	Θ.Δ.	1,9
6	TS	[BMIM][OctSO ₄]	ισο-Οκτάνιο	1:1	Θ.Δ.	0,7
7	BT	[BMIM][OctSO ₄]	κ-Δωδεκάνιο	1:1	Θ.Δ.	1,6
8	4,6-DMDBT	[BMIM][OctSO ₄]	κ-Δωδεκάνιο	1:1	Θ.Δ.	0,9
9	DBT	[EMIM][dca]	κ-Εξάνιο	1:1	25.	1,3
10	DBT	[EMIM][EtSO ₄]	κ-Δωδεκάνιο	1:1	Θ.Δ.	0,8
11	TS	[EMIM][EtSO ₄]	ισο-Οκτάνιο		Θ.Δ.	0,53
12	BT	[EMIM][EtSO ₄]	ισο-Οκτάνιο		Θ.Δ.	0,70
13	DBT	[EMIM][EtSO ₄]	ισο-Οκτάνιο		Θ.Δ.	0,99
14	DBT	[MMIM][Me ₂ PO ₄]	κ-Δωδεκάνιο	1:1	Θ.Δ.	0,7
15	DBT	[OMIM][BF ₄]	κ-Οκτάνιο	5:1		8,91
16	BT	[OMIM][BF ₄]	κ-Οκτάνιο	5:1		2,33
17	4,6-DMDBT	[OMIM][BF ₄]	κ-Οκτάνιο	5:1		1,7
18	DBT	[BuPy][BF ₄]	κ-Οκτάνιο	1:1	40	0,83
19	DBT	[BuPy][BF ₄]	κ-Δωδεκάνιο	1:1	Θ.Δ.	0,77
20	DBT	[BuPy][SCN]	κ-Οκτάνιο	1:1	40	1,14
21	DBT	[BuPy][HSO ₄]	κ-Οκτάνιο	1:1	40	1,42
22	DBT	[BuPy][H ₂ PO ₄]	κ-Οκτάνιο	1:1	40	1,24
23	DBT	[HexPy][BF ₄]	κ-Δωδεκάνιο	1:1	Θ.Δ.	1,42
24	DBT	[OctPy][BF ₄]	κ-Δωδεκάνιο	1:1	Θ.Δ.	1,79
25	DBT	[3-Me-BuPy][BF ₄]	κ-Δωδεκάνιο	1:1	Θ.Δ.	2,08
26	DBT	[3-Me-HexPy][BF ₄]	κ-Δωδεκάνιο	1:1	Θ.Δ.	2,89
27	DBT	[3-Me-OctPy][BF ₄]	κ-Δωδεκάνιο	1:1	Θ.Δ.	3,11
28	DBT	[Nmp][BF ₄]	κ-Οκτάνιο	1:1	60	0,64
29	DBT	[EtMe ₂ S][dca]	κ-Εξάνιο	1:1	25	0,84
30	DBT	[ME ₃ NCH ₂ C ₆ H ₅]-2ZnCl ₂	κ-Οκτάνιο	5:1	30	2,03
31	DBT	[S2][dca]	κ-Εξάνιο	1:1	25	1,08

Με βάση το ιμιδαζόλιο: Πρώτοι οι S. Zhang and C. Zhang έκαναν χρήση ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών όπως τετραφθοροβορικό 1-αιθυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο ([EMIM][BF₄]), εξαφθοροφωσφορικό 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο ([BMIM][PF₆]) και τετραφθοροβορικό 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο ([BMIM][BF₄]) σε θερμοκρασία δωματίου για αποθείωση καυσίμων μεταφορών. Βρέθηκε ότι η δομή και το μέγεθος του ανιόντος και του κατιόντος επηρεάζουν την διεργασία της αποθείωσης. Περαιτέρω έρευνα έδειξε ότι ευνοείται η εκχύλιση μορίων με μεγαλύτερη πυκνότητα αρωματικών ηλεκτρονίων. Για παράδειγμα, το θειοφένιο, με πενταμελή δακτύλιο, έχει μεγαλύτερη αλληλεπίδραση με τα ιοντικά υγρά σε σχέση με την ισοβουτυλοθειόλη. Το ποσοστό της αποθείωσης των πραγματικών καυσίμων έφτασε έως 30% κ.β.^[55]

Τα ιοντικά υγρά που περιέχουν Cu(I) και Ag(I) ως ιόντα βρέθηκαν ότι είναι ιδιαιτέρως αποτελεσματικά εξαιτίας της τάσης τους να σχηματίζουν δεσμούς με τα θειοφενικά παράγωγα. Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή αυτού του τύπου ιοντικών υγρών προκύπτει από την αντίδραση χλωριούχου 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου ([BMIM][Cl]) με άνυδρη σκόνη χλωριούχου χαλκού CuCl, που περιλαμβάνει CuCl₂⁻, Cu₂Cl₃⁻, και Cu₃Cl₄⁻, ιόντα που είναι ανθεκτικά στην υγρασία και τον αέρα. Αυτά τα ιοντικά υγρά έδειξαν ότι έχουν καλές δυνατότητες αποθείωσης. Για παράδειγμα το ιοντικό υγρό [BMIM][Cu₂Cl₃] είχε απόδοση 23%.^[56]

Ο Xuemei και οι συνεργάτες πραγματοποιώντας πειράματα σε δύο διαφορετικά είδη ντήζελ χρησιμοποιώντας το [OMIM][BF₄] και [BMIM][BF₄] κατάφεραν να επιτύχουν μέγιστο βαθμό αποθείωσης 39.76% και 12.60% αντίστοιχα.^[57]

Με βάση την πυριδίνη: Τα πυριδινικά ιοντικά υγρά παρουσιάστηκαν ως αποτελεσματικά για την αφαίρεση των αρωματικών ετεροκυκλικών θειούχων ενώσεων σε θερμοκρασία δωματίου από τον Gao και τους συνεργάτες.^[58] Χρησιμοποίησαν διάφορα ιοντικά υγρά με βάση την 3-μεθυλοπυριδίνη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η απόδοση των ιοντικών υγρών ακολουθεί την παρακάτω σειρά τετραφθοροβορική 1-οκτυλο-3-μεθυλοπυριδίνη ([3-Me-OctPy][BF₄]) 42.2 % > τετραφθοροβορική 1-εξυλο-3-μεθυλοπυριδίνη ([3-Me-HexPy][BF₄]) 35.5% > τετραφθοροβορική 1-βουτυλο-3-μεθυλοπυριδίνη ([3-Me-BuPy][BF₄]) 24.6%. Για δεδομένο ιοντικό υγρό κάτω από τις ίδιες συνθήκες και για διαφορετικές θειούχες ενώσεις η απόδοση ακολουθεί την παρακάτω σειρά DBT > BT > TS > 4,6-DMDBT. Για το [3-Me-OctPy][BF₄] η σειρά αλλάζει DBT > BT > 4,6-DMDBT > TS. Τα ιοντικά υγρά με βάση την 3-μεθυλοπυριδίνη είναι αδιάλυτα στο ντήζελ ενώ το ντήζελ έχει συγκεκριμένη διαλυτότητα στα ιοντικά υγρά. Η διαλυτότητα ποικίλει από 6.1% κ.β. για το [3-Me-BuPy][BF₄] έως 9.5% κ.β. για το [3-Me-OctPy][BF₄]. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η εκχύλιση ευνοεί τις αρωματικές ετεροκυκλικές ενώσεις θείου με υψηλότερη πυκνότητα ηλεκτρονίων. Ο μηχανισμός που προτάθηκε για να δικαιολογήσει το φαινόμενο αυτό είναι μια πιθανή π-π αλληλεπίδραση μεταξύ αρωματικών θειούχων ενώσεων και του δακτυλίου της πυριδίνης.

Η καταλληλότητα των πυριδινικών ιοντικών υγρών ως εκχυλιστικά μέσα διερευνήθηκε και από τον Arce και τους συνεργάτες^[59]. Έγιναν υπολογισμοί ισορροπίας υγρού-υγρού (25°C, 1atm) για τριαδικά συστήματα που αποτελούνταν από [hmtpy][Ntf2], θειοφένιο, και τριών υδρογονανθρακων που είναι παρόντες στα καύσιμα (κ-επτάνιο, 2,2,4-τριμεθυλοπεντάνιο, τολουόλιο). Τα αποτελέσματα έδειξαν υψηλή διαλυτότητα του

θειοφενείου καθώς και του τολουόλιου στο ιοντικό υγρό ενώ το επτάνιο και το 2,2,4-τριμεθυλοπεντάνιο είναι πρακτικά αδιάλυτο. Η διαλυτότητα μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας στα πυριδινικά ιοντικά υγρά.^[60]

Ποια ομάδα ιοντικών υγρών έχει καλύτερη απόδοση είναι αντικείμενο επιστημονικής διαμάχης αφού διαφορετικές ομάδες επιστημόνων προτείνουν διαφορετικά αποτελέσματα. Τα πειράματα διεξάγονται αλλάζοντας το κατιόν και αφήνοντας το ανιόν ίδιο και διατηρώντας όλες τις υπόλοιπες συνθήκες ίδιες (θερμοκρασία, θειούχα ένωση, αναλογία ιοντικού υγρού/καύσιμο). Κάποιοι ερευνητές έχουν προτείνει ότι τα ιμιδαζολικά και πυριδινικά έχουν σχεδόν την ίδια απόδοση.^[61] Ενώ άλλοι ότι τα ιμιδαζολικά υπερσχύουν των πυριδινικών.^{[57][62]}

Όξινα κατά Lewis και Bronsted: Τα όξινα ιοντικά υγρά έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό τους την παρουσία ενός εύκολα ανταλλάξιμου πρωτονίου. Τα πρωτικά ιοντικά υγρά, σχηματίζονται μέσω μιας αντίδρασης μεταφοράς πρωτονίου, μεταξύ ισομοριακών ποσοτήτων οξέος και βάσεως κατά Bronsted.^[63]

Η συνολική απόδοση της διεργασίας της αποθείωσης με ουδέτερα ιοντικά υγρά ήταν αρκετά χαμηλή οπότε το επίκεντρο της έρευνας μετατοπίστηκε στη χρήση όξινων ιοντικών υγρών. Ο Bossman και οι συνεργάτες στην πρώτη σειρά πειραμάτων τους μελέτησαν την αποθείωση μοντέλου καύσιμου (DBT, κ-δωδεκάνιο) με συνολικό θείο 500 ppm καθώς και πραγματικού ντήζελ με συνολικό θείο 375 ppm. Ως όξινα ιοντικά υγρά χρησιμοποιήθηκε ένα μίγμα [BMIM][Cl]/AlCl₃ (μοριακή αναλογία [BMIM][Cl]/AlCl₃ = 0.35/0.65) και [HN(C₆H₁₁)Et₂][CH₃SO₃]/[HNBu₃][CH₃SO₃] (μοριακή αναλογία 1:1) ενώ ως ουδέτερο το [BMIM][OctSO₄].^[53] Παρατηρήθηκε ότι τα όξινα κατά Lewis υγρά BMIMCl/AlCl₃ είχαν πολύ μεγαλύτερη απόδοση σε σχέση με τα ουδέτερα.^[53]

Ιοντικά υγρά που περιέχουν Fe(III), που παρασκευάστηκαν από την αντίδραση άνυδρου FeCl₃ και 3-βουτυλο-1-μεθυλο-ιμιδαζολίου ([BMIM][Cl]), χρησιμοποιήθηκαν ως αποτελεσματικά μέσα εκχυλιστικής αποθείωσης ενός μοντέλου καυσίμου που περιέχει DBT. Η ποσότητα του DBT που αφαιρείται από το δείγμα αυξάνεται με την αύξηση της μοριακής αναλογίας FeCl₃ / [BMIM][Cl] και αφαιρείται πλήρως (100%) σε μοριακές αναλογίες μεγαλύτερες του 2 και άνω. Αυτά τα αποτελέσματα μπορούν να αποδοθούν στην αυξημένη οξύτητα κατά Lewis στις υψηλότερες μοριακές αναλογίες FeCl₃/[BMIM][Cl].^[64]

Η μεγαλύτερη απόδοση των όξινων ιοντικών υγρών κατά Lewis και Bronsted έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές.^[65]

Τα όξινα Lewis και Bronsted ιοντικά υγρά έχει παρατηρηθεί ότι μπορούν να δράσουν και ως καταλύτες και μάλιστα τα δύο στάδια της εκχύλισης και της οξείδωσης να συμπτυχθούν έτσι ώστε να μειωθεί ο συνολικός χρόνος της διεργασίας.^[20]

5.2 Οξειδωτική αποθείωση με την χρήση ιοντικών υγρών

Αν και τα αποτελέσματα της αποθείωσης μοντέλων καυσίμων είναι εξαιρετικά ικανοποιητικά σε γενικές γραμμές, οι προσπάθειες για εκχυλιστική αποθείωση με την χρήση ιοντικών υγρών ως διαλύτες αποτυγχάνουν στην παραγωγή προϊόντων με επίπεδα θείου εντός των επιθυμητών ορίων. Αυτό το γεγονός οφείλεται ότι τα πραγματικά καύσιμα, σε αντίθεση με τον μοντέλα, αποτελούνται από δεκάδες ενώσεις με αποτέλεσμα να γίνεται ταυτόχρονη εκχύλιση άλλων συστατικών παρόμοιας δομής με τις θειούχες ενώσεις όπως π.χ. αρωματικές και αζωτούχες ενώσεις. Συνεπώς, οι επόμενες προσπάθειες για αποθείωση καυσίμων περιλάμβαναν πρώτα την οξείδωση του δείγματος και έπειτα την εκχύλιση με ιοντικά υγρά ή την ταυτόχρονη οξείδωση και εκχύλιση του καυσίμου.

Η πρώτη έρευνα που αφορούσε οξειδωτική αποθείωση χρησιμοποιώντας ως διαλύτη ιοντικά υγρά δημοσιεύτηκε από τον Lo και τους συνεργάτες του το 2003. Στην συγκεκριμένη μελέτη πραγματοποιήθηκε ταυτόχρονη οξείδωση (H_2O_2 - AcOH) και εκχύλιση με δυο διαφορετικά ιοντικά υγρά: εξαφθοροφωσφορικό 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο ([BMIM][PF₆]) και τετραφθοροβορικό 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο ([BMIM][BF₄]). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στη φάση του καυσίμου (δεκατετράνιο), τα επίπεδα θείου (DBT) είχαν μειωθεί από 758 ppm στα 7.8 ppm μετά από 6 ώρες οξείδωσης.^[66]

Έπειτα ακολούθησε πλήθος ερευνών και μελετών που ασχολήθηκαν με την εύρεση αποδοτικού καταλύτη. Στον πίνακα 5-2 συνοψίζονται οι αποδόσεις διαφόρων ιοντικών υγρών και οξειδωτικών συστημάτων:

Πίνακας 5-2: Αποτελέσματα οξειδωτικής αποθείωσης με χρήση ιοντικών υγρών. ^[30]

#	Ιοντικό υγρό	Οξειδωτικό και καταλύτης	Καύσιμο	Αποθείωση (%)	Συνθήκες Αντίδρασης
1	[BMIM][BF ₄]	H ₂ O ₂ – [(C ₄ H ₉) ₄ N] ₃ {PO ₄ [MoO(O ₂) ₂] ₄ }	κ-οκτάνιο/DBT	97.3	T= 70 °C, t=3h, V _{model oil} =5mL, n _{H2O2} /n _{DBT} /n _{cat} = 200/100/1, V _{IL} =1mL
2	[OMIM][BF ₄]	H ₂ O ₂ – [(C ₄ H ₉) ₄ N] ₃ {PO ₄ [MoO(O ₂) ₂] ₄ }	κ-οκτάνιο/DBT	83.2	T= 70 °C, t=3h, V _{model oil} =5mL, n _{H2O2} /n _{DBT} /n _{cat} = 200/100/1, V _{IL} =1mL
3	[BMIM][PF ₆]	H ₂ O ₂ – [(C ₄ H ₉) ₄ N] ₃ {PO ₄ [MoO(O ₂) ₂] ₄ }	κ-οκτάνιο/DBT	90.7	T=70 °C, t=3h, V _{model_oil} =5mL, n _{H2O2} /n _{DBT} /n _{cat} = 200/100/1, V _{IL} =1mL
4	[OMIM][PF ₆]	H ₂ O ₂ – [(C ₄ H ₉) ₄ N] ₃ {PO ₄ [MoO(O ₂) ₂] ₄ }	κ-οκτάνιο/DBT	94.5	T= 70 °C, t=3h, V _{model_oil} =5mL, n _{H2O2} /n _{DBT} /n _{cat} = 200/100/1, V _{IL} =1mL
5	[OMIM][TA]	H ₂ O ₂ – [(C ₄ H ₉) ₄ N] ₃ {PO ₄ [MoO(O ₂) ₂] ₄ }	κ-οκτάνιο/DBT	67.6	T=70 °C, t=3h, V _{model_oil} =5mL, n _{H2O2} /n _{DBT} /n _{cat} = 200/100/1, V _{IL} =1mL
6	[BMIM][HSO ₄]	H ₂ O ₂ - Ιοντικό υγρό	Ντήζελ	85.8	V _{IL} /V _{OIL} =2/1 n _O /n _S =5, T=Θ.Π., t=1.5h
7	[BMIM][HSO ₄]	H ₂ O ₂ - Ιοντικό υγρό	κ-οκτάνιο/DBT	99.8	V _{IL} /V _{OIL} =2/1 n _O /n _S =5, T=Θ.Π., t=1.5 h
8	[Nmp][H ₂ PO ₄]	H ₂ O ₂ - Ιοντικό υγρό	Ντήζελ	64.3	V _{IL} /V _{OIL} =2/1 n _O /n _S =5, T=Θ.Δ., t=1.5 h
9	[Nmp][H ₂ PO ₄]	H ₂ O ₂ - Ιοντικό υγρό	κ-οκτάνιο/DBT	99.8	V _{IL} /V _{OIL} =2/1 n _O /n _S =5,

						T=Θ.Π., t=1.5h
10	[HMIM][BF ₄]	H ₂ O ₂ - Ιοντικό υγρό	Ντρήζελ	73.0	T= 90 °C, t =6h, V _{oil} =3.2 mL, V _{IL} = 5 mL, n _O /n _S = 10	
11	[HMIM][BF ₄]	H ₂ O ₂ - Ιοντικό υγρό	ισο-οκτάνιο/DBT	93.0	T= 90 °C, t =6 h, V _{oil} =3.2 mL, V _{IL} = 5 mL, n _O /n _S = 10	
12	[Nmp][Cl]/ZnCl ₂	H ₂ O ₂ - Ιοντικό υγρό	Ντρήζελ	83.9	T= 50 °C, t= 3 h, m _{IL} /m _{oil} = 1/3, κύκλοι _{ODS} =6 n _O /n _S = 50	
13	[Nmp][Cl]/ZnCl ₂	H ₂ O ₂ - Ιοντικό υγρό	Ντρήζελ	97.6	T= 50 °C, t= 3 h, m _{IL} /m _{oil} = 1/3, κύκλοι _{ODS} =6 n _O /n _S = 50 και μια εκχύλιση με φουρφουράλη T=40°C, t=1h m _{sol} /m _{oil} =1:1	
14	[BMIM][Cl]/2ZnCl ₂	H ₂ O ₂ - Ιοντικό υγρό	Ντρήζελ	87.7	T= 80 °C, t = 1h, m _{IL} /m _{oil} = 1ή ½, ODS cycles= 7, n _O /n _S = 50	
15	[Nmp][BF ₄]	H ₂ O ₂ - Ιοντικό υγρό	Ντρήζελ	95.5	T=60 °C, n _O /n _S =6; S _{αρχ} =3240 mg /mL, V _{model oil} /V _{IL} = 1 : 1, t=2 h	
16	[BuPy][BF ₄]	H ₂ O ₂ - Ιοντικό υγρό	Βενζίνη	56.3	T = 55 °C, t=30 min, V _{IL} / V _{oil} /V _{H2O2} =1:1:0.4	
17	[BMIM][BF ₄]	H ₂ O ₂ - Na ₂ MoO ₄	κ-οκτάνιο/DBT	99.0	T= 70 °C, t= 3h, V _{model oil} = 5 mL, V _{IL} = 1 mL, n _{DBT} /n _{catalyst} = 20, n _{H2O2} /n _{DBT} = 4	
18	[OMIM][BF ₄]	H ₂ O ₂ - Na ₂ MoO ₄	κ-οκτάνιο/DBT	67.6	T= 70 °C, t= 3h, V _{model oil} = 5 mL, V _{IL} = 1 mL, n _{DBT} /n _{catalyst} = 20, n _{H2O2} /n _{DBT} = 4	
19	[OMIM][PF ₆]	H ₂ O ₂ - Na ₂ MoO ₄	κ-οκτάνιο/DBT	77.8	T= 70 °C, t= 3h, V _{model oil} = 5 mL, V _{IL} = 1 mL, n _{DBT} /n _{catalyst}	

					= 20, $n_{H_2O_2}/n_{DBT}= 4$
20	[BMIM][TA]	H ₂ O ₂ - Na ₂ MoO ₄	κ-οκτάνιο/DBT	49.0	T= 70 °C, t= 3h, V _{model oil} = 5 mL, V _{IL} = 1 mL, $n_{DBT}/n_{catalyst} = 20$, $n_{H_2O_2}/n_{DBT}= 4$
21	[OMIM][TA]	H ₂ O ₂ - Na ₂ MoO ₄	κ-οκτάνιο/DBT	37.4	T= 70 °C, t= 3h, V _{model oil} = 5 mL, V _{IL} = 1 mL, $n_{DBT}/n_{catalyst} = 20$, $n_{H_2O_2}/n_{DBT}= 4$
22	[3-Me-OctPy][FeCl ₄]	H ₂ O ₂ - Ιοντικό υγρό	κ-οκτάνιο/DBT	100	T=298 K, t=15 min, m _{IL} /m _{oil} = 1:3 n _O /n _S =6/1
23	[BuPy][BF ₄]	H ₂ O ₂ - Ιοντικό υγρό	Βενζίνη	56.3	T= 55 °C, V _{IL} /V _{oil} /V _{H₂O₂} = 1:1:0.4, t =30 min
24	[Nmp][HSO ₄]	H ₂ O ₂ - Ιοντικό υγρό	Βενζίνη	93	T= 60 °C, V _{oil} /V _{IL} = 1:1; t = 30 min. n _O /s = 16.5 στάδια EDS με φουρφουρυλική αλκοόλη T = 313 K, t = 1 h, m _{sol} /m _{oil} = 1
25	[Nmp][H ₂ PO ₄]	H ₂ O ₂ - Ιοντικό υγρό	Βενζίνη	94	T= 60 °C, V _{oil} /V _{IL} = 1:1; t = 30 min. n _O /s = 16, 5 στάδια EDS με φουρφουρυλική αλκοόλη T = 313 K, t = 1 h, m _{sol} /m _{oil} = 1
26	[CH ₂ COOHPy][HSO ₄]	H ₂ O ₂ - Ιοντικό υγρό	κ-οκτάνιο/DBT	99.7	T=50 °C, t= 40 min, V _{model oil} =10 mL, V _{IL} =0.6 mL , n _O /n _S =6/1
27	[BMIM][PF ₆]	H ₂ O ₂ - [(C ₄ H ₉) ₄ N] ₆ Mo ₇ O ₂₄]	κ-οκτάνιο/DBT	99	T= 50 °C, t = 3 h, n _S /n _O =1/5, V _{IL} /V _{OIL} =1/5,

28	[BMIM][BF ₄]	H ₂ O ₂ - TiO ₂	Νιτήξελ/DBT	99.1	T=40 °C, m _{cat} = 10 mg, V _{[Bmim][BF4]} = 1 mL, V _{model oil} = 5mL, n _{H2O2} /n _{DBT} = 3, t = 90 min
30	[BuPy][BF ₄]	O ₂ - (CoPc(Cl) ₁₆)	κ-οκτάνιο/DBT	90.4	T=Θ.Π, m _{IL} /m _{model oil} = 1.8/1, 0.3 wt% CoPc(Cl) ₁₆ , V _{air} = 100 mL/min
31	[BuPy][BF ₄]	O ₂ - (CoPc(Cl) ₁₆)	Βενζίνη	80	T : Θ.Π, m _{IL} /m _{oil} =1.8/1, 0.3 wt% CoPc(Cl) ₁₆ , V _{air} = 100 mL/min
32	[BMIM][BF ₄]	H ₂ O ₂ - ChFeCl ₄	κ-οκτάνιο /DBT	94.9	T=30 °C, t=1h, V _{model oil} =5 mL V _{IL} =1mL, m _{catalyst} = 0.030 g n _{H2O2} / n _{DBT} = 6
33	[OMIM][BF ₄]	H ₂ O ₂ - ChFeCl ₄	κ-οκτάνιο /DBT	97.2	T=30 °C, t=30min, V _{model oil} =5mL, V _{IL} =1 mL, m _{catalyst} = 0.030 g n _{H2O2} /n _{DBT} = 6
34	[(C ₆ H ₁₃) ₃ PC ₁₄ H ₂₉] ₂ W ₆ O ₁₉	H ₂ O ₂ - G-h-BN	κ-οκτάνιο/DBT	99.3	T:60°C, t=60min, V _{model oil} =5mL, V _{H2O2} =48 μL, m _{IL} =0.3705 g
35	[(C ₆ H ₁₃) ₃ PC ₁₄ H ₂₉] ₂ W ₆ O ₁₉	H ₂ O ₂ - Ιοντικό υγρό	κ-οκτάνιο/DBT	97.8	T=60°C, t=60min, V _{model oil} =5mL,, V _{H2O2} =48 μL, m _{IL} =0.3705 g

Αναφέρθηκε παραπάνω ότι κάποια ιοντικά υγρά μπορούν να λειτουργήσουν και ως καταλύτες. Το $[Nmp][BF_4]$ έχει διττό ρόλο, λειτουργεί και ως εκχυλιστικό μέσο και ως καταλύτης. Με υψηλή απόδοση τόσο σε μοντέλο καυσίμου (DBT - 100%), όσο και σε πραγματικό diesel (99.4%). Ως οξειδωτικό χρησιμοποιήθηκε H_2O_2 . Οι επιστήμονες διατύπωσαν την υπόθεση ότι ένα σύμπλοκο συντονισμού μπορεί να δημιουργηθεί μεταξύ του H_2O_2 και της ομάδας τους αμιδίου του κατιόντος του ιοντικού υγρού, δημιουργώντας ρίζες υδροξυλίου^[67].

Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί στους πολυμοταλλικούς (polyoxometalates, POMs) καταλύτες. Τα πολυμοταλλικά ανιόντα είναι πολυατομικά ιόντα τα οποία αποτελούνται από οξείδια μετάλλων μετάπτωσης. Σχηματίζονται κυρίως από πέντε στοιχεία μετάπτωσης (W, Mo, V, Nb, Ta), τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω των κοινών ατόμων οξυγόνου.^[68]

Προσφάτως, αναπτύχθηκαν καταλύτες-ιοντικά υγρά που περιλαμβάνουν ανιόντα-POM^{[69],[70]}. Στον Πίνακα 5-3 δίνονται παραδείγματα καταλυτικής οξειδωτικής αποθείωσης με την πολυμοταλλικών καταλυτών που έχουν πραγματοποιηθεί σε μοντέλα καυσίμων και ως θειούχα ένωση έχει χρησιμοποιηθεί το DBT.

Πίνακας 5-3: Αποθείωση DBT με καταλυτική οξείδωση με χρήση συστημάτων POM/ιοντικού υγρού.^[20]

#	Καταλύτης	Ιοντικό υγρό	n _{DBT} /n _{cat}	n _{H₂O₂} /DBT	T (°C)	t (min)	Αρχική περιεκτικότητα σε θείο (ppm)	Ποσοστό αποθείωσης (%)
1	MoO(O ₂)·2Glycine	[BMIM][PF ₆]	10	4	70	180	-	99,2
2	MoO(O ₂)·2Glycine	[BMIM][BF ₄]	10	4	70	180	-	99
3	MoO(O ₂)·2Glycine ή Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	[BMIM][BF ₄]	10	4	70	180	-	99
4	[(C ₄ H ₉) ₄ N] ₆ [Mo ₇ O ₂₄]	[BMIM][PF ₆]	100	5	50	120	500	99
5	[(C ₁₂ H ₂₅ N ⁺ Me ₃) ₄ [Mo ₈ O ₂₆]	[HO ₃ S(CH ₂) ₃ mim][BF ₄]	10	8	70	180	1000	100
6	[(C ₄ H ₉) ₄ N] ₄ W ₁₀ O ₃₂	[BMIM][PF ₆]	100	3	60	30	1000	98
7	[(CH ₃) ₄ N] ₄ W ₁₀ O ₃₂	[BMIM][PF ₆]	100	3	60	30	1000	97
8	[(C ₂ H ₅) ₃ C ₇ H ₇] ₄ W ₁₀ O ₃₂	[BMIM][PF ₆]	100	3	60	30	1000	66
9	Na ₄ W ₁₀ O ₃₂	[BMIM][PF ₆]	100	3	60	30	1000	95
10	[(C ₈ H ₁₇) ₃ NCH ₃] ₂ W ₆ O ₁₉	[OMIM][PF ₆]	50	3	60	60	500	98
11	Na ₂ H ₂ EuW ₁₀ O ₃₆ ·32H ₂ O	[BMIM][BF ₄]	20	3	60	10	1000	99
12	Na ₂ H ₂ LaW ₁₀ O ₃₆ ·32H ₂ O	[BMIM][BF ₄]	20	3	60	20	1000	99
13	Na ₂ H ₂ LaW ₁₀ O ₃₆ ·32H ₂ O	[BMIM][BF ₄]	100	3	60	25	1000	99
14	Na ₂ H ₂ LaW ₁₀ O ₃₆ ·32H ₂ O	[BMIM][BF ₄]	100	5	60	20	1000	99
15	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	[BMIM][BF ₄]	100	3	30	60	1000	98
16	[PSPy] ₃ PW ₁₂ O ₄₀	[BMIM][BF ₄]	120	4	30	60	500	81
17	[PSPy] ₃ PW ₁₂ O ₄₀	[BMIM][PF ₆]	120	4	30	60	500	96
18	[PSPy] ₃ PW ₁₂ O ₄₀	[OMIM][BF ₄]	120	4	30	60	500	77
19	[PSPy] ₃ PW ₁₂ O ₄₀	[BMIM][PF ₆]	120	4	30	60	500	99

20	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$	[BMIM][BF ₄]	20	5	30	20	1000	99
21	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$	[BMIM][BF ₄]	100	5	30	40	1000	99
22	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$	[BMIM][BF ₄]	50	5	30	30	1000	99
23	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$	[BMIM][BF ₄]	20	5	30	25	1000	100
24	V_2O_5	[BMIM][BF ₄]	20	6	30	240	1000	98,7
25	$\text{VO}(\text{acac})_2$	[BMIM][BF ₄]	20	5	30	120	-	99,6

Η οξειδωτική αποθείωση με την χρήση ιοντικών υγρών έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με την υδρογονοαποθείωση:

- Οι ήπιες συνθήκες αντίδρασης (ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία έως 100 °C στο στάδιο της οξείδωσης, ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία δωματίου στο στάδιο της εκχύλισης) έχουν ως αποτέλεσμα μια διεργασία με χαμηλό ενεργειακό κόστος^[20].
- Η μη χρήση υδρογόνου. Τα σύγχρονα διυλιστήρια χρησιμοποιούν πολύ υδρογόνο για διάφορες διεργασίες (υδρογονοπυρόλυση, υδρογονοκατεργασία τροφοδοσίας FCC, έντονη υδρογονοαποθείωση μέσω κλασμάτων) και ψάχνουν να βρουν τρόπους για την εξοικονόμηση του. Συνεπώς, η οξειδωτική αποθείωση με χρήση ιοντικών υγρών, η οποία δεν καταναλώνει σε κανένα στάδιο έχει ένα συγκριτικό πλεονέκτημα σε σχέση με την υδρογονοαποθείωση^[5].
- Χρήση συμβατικών τεχνολογιών και εξοπλισμού για την αντίδραση και τον διαχωρισμό^[20].
- Εύκολη αναγέννηση και ανακύκλωση των ιοντικών υγρών με χαμηλά ποσοστά απωλειών^[20].
- Μεγάλη ποικιλία ιοντικών υγρών. Διαφορετικός συνδυασμός ανιόντος και κατιόντος οδηγεί σε διαφορετικό ιοντικό υγρό με διαφορετικές δυνατότητες αποθείωσης. Θεωρητικά, όλοι οι πιθανοί συνδυασμοί κατιόντων και ανιόντων δίνουν έναν αριθμό 10^{18} διαφορετικών ιοντικών υγρών. Αν και τα εμπορικά διαθέσιμα ιοντικά υγρά είναι πολύ λιγότερα, γίνεται κατανοητό ότι οι δυνατότητες της αποθείωσης δεν έχουν ερευνηθεί ακόμα πλήρως και αναμένεται οι αποδόσεις να αυξηθούν τα επόμενα χρόνια^{[20],[71]}.
- Απόδοτικότητα. Έχει υψηλή αποδοτικότητα σε θειούχες ενώσεις που δεν είναι δραστικές στην υδρογονοαποθείωση (DBT, 4,6-DMDBT).

Ωστόσο παρουσιάζει και κάποια μειονεκτήματα.

- Υψηλό κόστος ιοντικών υγρών. Το κόστος των ιοντικών υγρών αν και μειώνεται σταδιακά με την πάροδο του χρόνου ακόμα παραμένει υψηλό (2-100 φορές μεγαλύτερο σε σχέση με αυτό των οργανικών διαλυτών).^[72]
- Παράπλευρες αντιδράσεις. Κατά το στάδιο της οξείδωσης είναι πιθανόν να οξειδωθούν εκτός από τις θειούχες ενώσεις και άλλα συστατικά του καυσίμου. Για αυτό τον λόγο στην βιβλιογραφία προτείνονται διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης (θερμοκρασία, χρόνος, αναλογία οξειδωτικού).^[20]
- Διαχείριση των αποβλήτων. Οι μέχρι στιγμής έρευνες επικεντρώνονται στην μετατροπή των θειούχων ενώσεων σε σουλφόνες και στην μετέπειτα αφαίρεση τους από το δείγμα. Η διαχείριση των αποβλήτων των σουλφονών είναι ένα θέμα που αναμένεται να ερευνηθεί τα επόμενα χρόνια.^[20]
- Εκλεκτικότητα. Η εκλεκτικότητα των ιοντικών υγρών κατά την εκχύλιση δεν είναι μεγάλη με αποτέλεσμα την ταυτόχρονη εκχύλιση αρωματικών και αζωτούχων συστατικών. Το γεγονός αυτό δεν είναι πάντα αρνητικό και θα μπορούσε να θεωρηθεί και έως πλεονέκτημα εάν πρόκειται για αποθείωση μέσω

αποσταγμάτων που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ντήζελ, αφού μπορεί να βελτιώσει τον αριθμό κετανίου.^[20]

5.3 Αναγέννηση

Η επιτυχής αναγέννηση και συνεπώς η ανακύκλωση των ιοντικών υγρών μετά την εκχύλιση του θειούχων ενώσεων είναι ζωτικής σημασίας από την σκοπιά της βιομηχανίας. Έχουν προταθεί πολλές μέθοδοι για την αναγέννηση των ιοντικών υγρών οι οποίες ποικίλλουν ανάλογα με τον τύπο του ιοντικού υγρού και την απόδοση της εκχύλισης. Έχει εφαρμοστεί αναγέννηση του υδροφοβικού, κορεσμένου σε θειαφένιο, [BMIM][PF₆] με απευθείας απόσταξη. Αναφέρθηκε ότι το ιοντικό υγρό μπορεί να ανακτηθεί πλήρως με θέρμανση στους 110°C για 3 ώρες σε ατμόσφαιρα αζώτου και το θειοφαίνιο που ανακτήθηκε κατά την απόσταξη είναι ίδιο με εκείνο που είχε απορροφηθεί από το ιοντικό υγρό. Για το υδροφιλικό [EMIM][BF₄] το απορροφημένο θειοφαίνιο διαχωρίζεται σε διαφορετική φάση με την προσθήκη νερού. Έπειτα το νερό εξατμίζεται σε ατμόσφαιρα αζώτου στους 110°C για 3h. Το [EMIM][BF₄] ανακτήθηκε σχεδόν ποσοτικά. Η φασματομετρία NMR έδειξε διατήρηση της αρχικής δομής και των δύο ιοντικών υγρών μετά την αναγέννηση.^[55] Η δυνατότητα αναγέννησης με την προσθήκη νερού (50% κ.β του ιοντικού υγρού) έχει αναφερθεί και από άλλους επιστήμονες^[73].

Αν και η αναγέννηση ιοντικών υγρών που έχουν χρησιμοποιηθεί σε μοντέλα καυσίμου όπου η θειούχα ένωση είναι ελαφριά (π.χ. θειοφαίνιο) μπορεί να πραγματοποιηθεί εύκολα, η αναγέννηση ιοντικών υγρών που έχουν χρησιμοποιηθεί σε πραγματικά καύσιμα είναι πολύ πιο δύσκολη υπόθεση εξαιτίας του υψηλού σημείου ζέσεως του DBT και των υποκατεστημένων παραγώγων του (200°C). Έχει προταθεί ένα στάδιο εκχύλισης για την αφαίρεση των θειούχων ενώσεων και έπειτα ακολουθείται απόσταξη ώστε να διαχωριστούν εκχυλιστικό μέσο και θειούχα ένωση. Τα καταλληλότερα εκχυλιστικά μέσα είναι υδρογονάνθρακες χαμηλού σημείου ζέσεως όπως το πεντάνιο ή το εξάνιο καθώς αυτοί οι διαλύτες μπορούν να διαχωριστούν από τις θειούχες ενώσεις που έχουν υψηλό σημείο ζέσεως εύκολα με απόσταξη.

Μια εναλλακτική μέθοδος για την αναγέννηση των ιοντικών υγρών περιλαμβάνει την εφαρμογή υπερκρίσιμης εκχύλισης με διοξείδιο του άνθρακα. Ο σχεδιασμός και η εφικτότητα της διεργασίας της υπερκρίσιμης εκχύλισης απαιτεί την γνώση των συντελεστών κατανομής της θειούχας ένωσης μεταξύ ιοντικού υγρού και scCO₂. Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι για να είναι εφικτή σε μεγάλη κλίμακα η εκχύλιση των θειούχων από το scCO₂ πρέπει οι συντελεστές κατανομής να έχουν τιμές μεγαλύτερες του 10. Ωστόσο, θερμικά φαινόμενα που σχετίζονται με την συμπίεση και την εκτόνωση του scCO₂ μπορούν να αποδειχθούν εμπόδιο σε διεργασίες μεγάλης κλίμακας.^[74]

5.4 Παράμετροι λειτουργίας

Σε αυτή την παράγραφο θα εξεταστούν το πώς επηρεάζουν αναλογία καυσίμου/ιοντικού υγρού η θερμοκρασία, ο χρόνος εκχύλισης, η αναλογία οξειδωτικού/θειου και η την απόδοση της διεργασίας

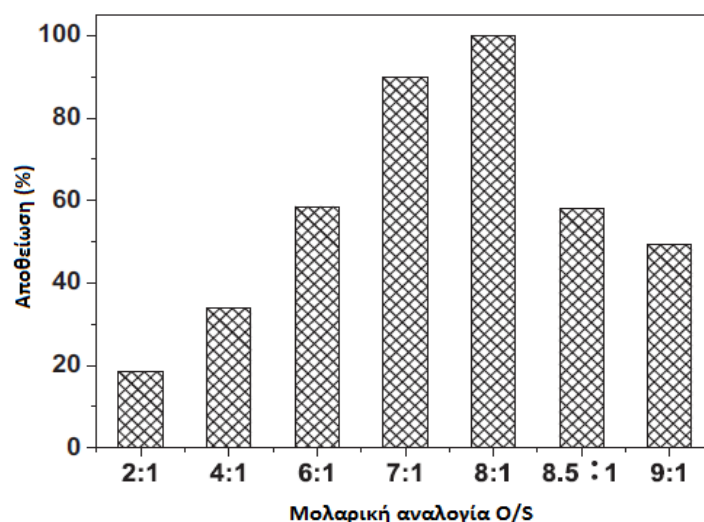
5.4.1 Αναλογία ιοντικού υγρού/καυσίμου

Η αναλογία καυσίμου είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος για την οξειδωτική αποθείωση με την χρήση ιοντικών υγρών. Καθώς τα περισσότερα ιοντικά υγρά είναι ακριβά ως διαλύτες είναι επιθυμητή η ελαχιστοποίηση της αναλογίας ιοντικού υγρού/καυσίμου με μεγάλα ποσοστά αποθείωσης. Ωστόσο, στην διεθνή βιβλιογραφία παρατηρείται ότι η απόδοση της αποθείωσης μειώνεται με την μείωση της αναλογίας ιοντικού υγρού/καυσίμου. Έχει διατυπωθεί η άποψη ότι η απόδοση αποθείωσης του DBT αυξάνει γραμμικά με την αύξηση της μαζικής αναλογίας ιοντικού υγρού/καυσίμου^[75].

Γενικά έχει παρατηρηθεί ότι με αύξηση της αναλογίας αυξάνεται και η αποθείωση αλλά για κάποια ιοντικά υγρά αυτή η αύξηση είναι αμελητέα για κάποια ιοντικά υγρά^[57]. Οι συνηθέστερες αναλογίες στις οποίες γίνονται οι εκχυλίσσεις είναι 5:1, 3:1, και 1:1. Στα Διαγράμματα 5-2 και 5-3 φαίνονται οι διαφορές στην απόδοση για τις παραπάνω αναλογίες στον ίδιο χρόνο και στην ίδια θερμοκρασία αντίστοιχα

5.4.2 Αναλογία οξειδωτικού/θειου

Η συγκέντρωση του H_2O_2 έχει σημαντική επιρροή στην απόδοση της αποθείωσης. Συνήθως με αύξηση της γραμμομοριακής αναλογίας οξειδωτικού προς θειούχας ένωσης αυξάνεται και ο βαθμός αποθείωσης. Σύμφωνα με την στοιχειομετρία της αντίδρασης χρειάζονται 2 mol H_2O_2 για κάθε ένα mol DBT ώστε να μετατραπεί στην αντίστοιχη σουλφόνη, ($DBTO_2$). Έτσι, η θεωρητική γραμμομοριακή αναλογία O/S είναι 2. Ο Chen και οι συνεργάτες^[76] διερεύνησαν πειραματικά την επίδραση της γραμμομοριακής αναλογίας O/S στην αποθείωση με την χρήση του $[BMIM]Cl/3ZnCl_2$. Η απόδοση αυξήθηκε από 18.6% (O/S=2), στο μέγιστο 99.9% (O/S=8). Ωστόσο, με περαιτέρω αύξηση της αναλογίας O/S, η απόδοση μειώνεται όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5-1



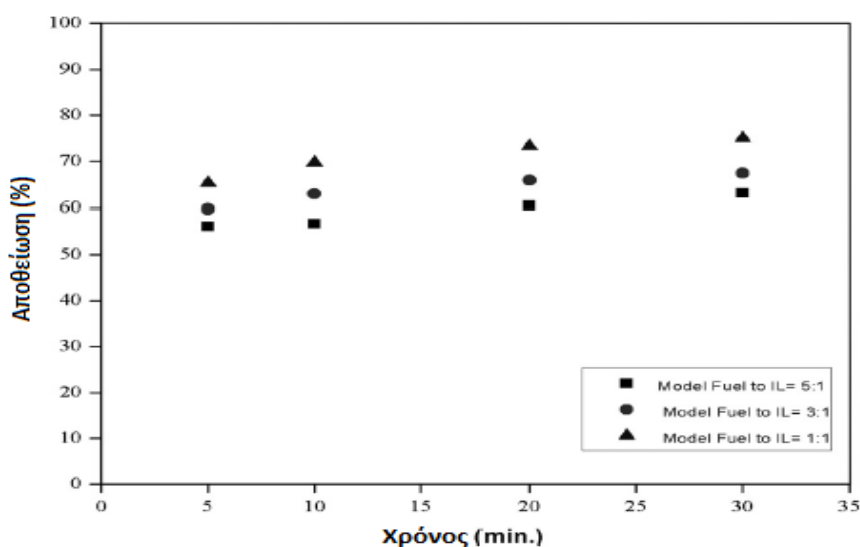
Διάγραμμα 5-1: Επίδραση γραμμομοριακής αναλογίας O/S στην αποθείωση για το σύστημα $[BMIM]Cl/3ZnCl_2 - H_2O_2$ ($T=45^\circ C$, $t=3h$, $S_{αρχ}=505ppm$, $m_{il}/m_{oil}=1/2$).^[30]

Το ποσοστό μειώθηκε στο 49.3% για αναλογία O/S ίση με 9. Η στοιχειομετρική αναλογία H_2O_2 δεν είναι αρκετή για να οξειδώσει όλο το DBT εξαιτίας της αποσύνθεσης κάποιας ποσότητας H_2O_2 κατά την διάρκεια της διεργασίας. Ως αποτέλεσμα είναι αναγκαία η περίσσεια H_2O_2 για να διασφαλιστεί η οξείδωση του DBT. Ωστόσο, μεγάλη περίσσεια H_2O_2

έχει ως αποτέλεσμα το ιοντικό υγρό να διαλύεται στο H_2O_2 με αποτέλεσμα να μειώνεται η απόδοση^[77].

5.4.3 Χρόνος αντίδρασης

Η χρονική διάρκεια μιας διεργασίας είναι από τις σημαντικότερες παραμέτρους από βιομηχανική άποψη. Ο Dharaskar και οι συνεργάτες πραγματοποίησαν πειράματα, με διάφορες αναλογίες ιοντικού υγρού/καυσίμου ώστε να διερευνηθεί ποια είναι η βέλτιστη χρονική διάρκεια της εκχύλισης^[78].



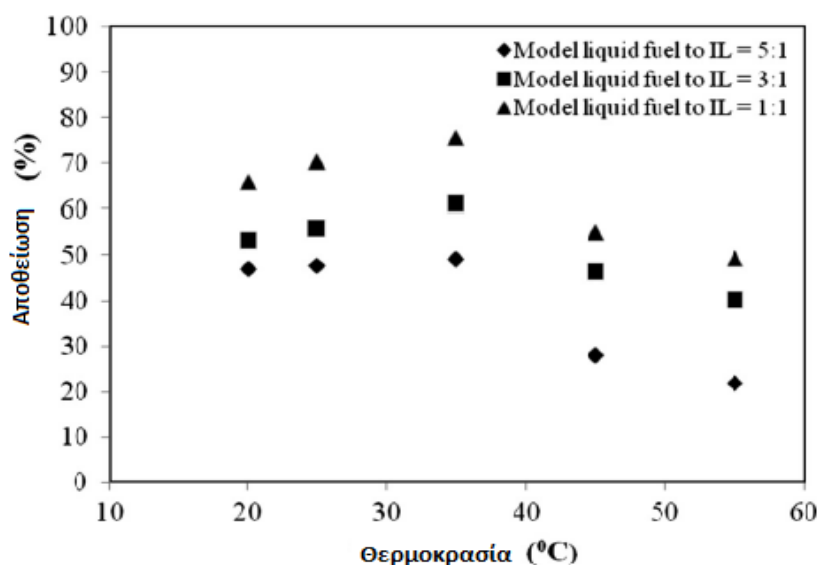
Διάγραμμα 5-2: Αποθείωση μοντέλου καυσίμου (DBT σε κ-δωδεκάνιο) χρησιμοποιώντας το [BMIM][Br] σε διαφορετικούς χρόνους εκχύλισης. (T = 30 °C, Σαρχ=500 ppmw.)

Χρησιμοποιώντας ως εκχυλιστικό μέσω το [BMIM][Br] διεξήχθησαν εκχυλίσεις για 5, 10, 20 και 30 λεπτά στους 30°C για μαζικές αναλογίες καυσίμου/ιοντικού υγρού 5:1, 3:1, και 1:1. Στην αρχή της αντίδρασης εξαιτίας της υψηλής συγκέντρωσης DBT ο ρυθμός της αποθείωσης είναι υψηλός. Όταν η αντίδραση φτάσει σε ένα σημείο όπου υπάρχει σε μικρή συγκέντρωση το DBT στην φάση του καυσίμου η αποθείωση δεν αυξάνεται σημαντικά. Τα 30 min εκχύλισης είναι παραπάνω από αρκετά ώστε το σύστημα να φτάσει σε ισορροπία. Άλλοι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ακόμα και τα 10 λεπτά είναι αρκετός χρόνος ώστε να επέλθει ισορροπία μεταξύ της φάσης του ιοντικού υγρού και της φάσης του ντήζελ^{[57],[79]}. Δεν είναι σπάνια η επιλογή χρόνων εκχύλισης κάτω των 20 λεπτών.^[53]

5.4.4 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η εκχύλιση είναι ζωτικής σημασίας για την απόδοση της διεργασίας. Ο Dharaskar και οι συνεργάτες^[80] πραγματοποίησαν πειράματα για διάφορες αναλογίες ιοντικού υγρού ([BMIM][BF₄]) σε διάφορες θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα (Διάγραμμα 5-3) έδειξαν έως τους 35°C η απόδοση της αποθείωσης αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το ιξώδες του ιοντικού υγρού μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Έτσι τα μόρια του ιοντικού υγρού έχουν περισσότερες πιθανότητες να έρθουν σε επαφή με τα μόρια των θειούχων ενώσεων. Σε μεγαλύτερες

θερμοκρασίες ωστόσο η απόδοση μειώνεται, φαινόμενο το οποίο αποδίδεται στο γεγονός ότι μετά τους 35°C η μείωση του ιξώδους του ιοντικού υγρού δεν είναι σημαντική και λαμβάνουν χώρα άλλα φαινόμενα.



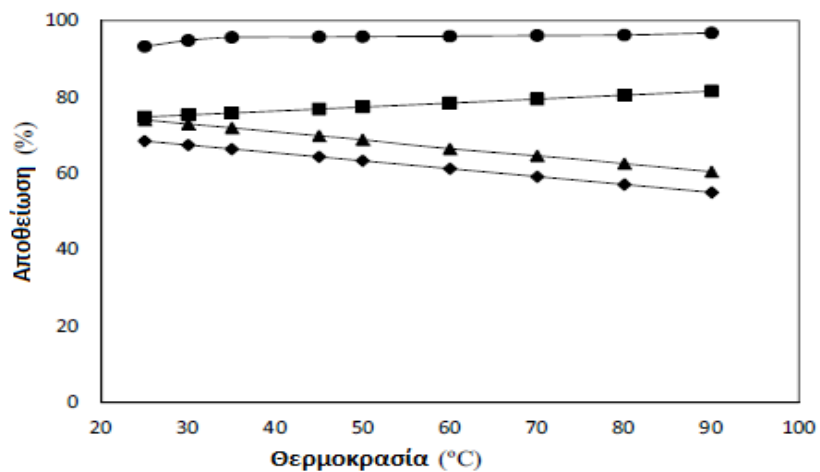
Διάγραμμα 5-3: Εξάρτηση του βαθμού αποθείωσης από την θερμοκρασία εκχύλισης για το [BMIM][BF₄] σε διάφορες αναλογίες.^[80]

Ο Safa και οι συνεργάτες ωστόσο χρησιμοποιώντας διαφορετικά ιοντικά υγρά κατέληξαν σε διαφορετικά αποτελέσματα. Στο διάγραμμα 5-4 παρουσιάζεται το ποσοστό αποθείωσης για διάφορα ιοντικά υγρά σε διάφορες θερμοκρασίες (25-90°C). Χρησιμοποιώντας τα [BMIM][NO₃], [BuPy][NO₃] η απόδοση μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό συμφωνεί με τον νόμο του Van't Hoff υποθέτοντας ότι η διεργασία της εκχύλισης είναι εξώθερμη^[81].

Τα [OMIM][NO₃] and [OctPy][NO₃] ωστόσο έδειξαν διαφορετική συμπεριφορά. Με αύξηση της θερμοκρασίας αυξήθηκε η απόδοση. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε στην μείωση του ιξώδους των ιοντικών υγρών και συνεπώς στην μεγαλύτερη πιθανότητα επαφής με τα μόρια των θειούχων ενώσεων.

Εν κατακλείδι, έχει παρατηρηθεί ότι για ιοντικά υγρά με υψηλό ιξώδες [EPy][BF₄] υπάρχει μια μικρή αύξηση στην απόδοση με αύξηση της θερμοκρασίας^[82]. Ενώ για τα ιοντικά υγρά χαμηλού ιξώδους ([BMIM][N(CN)₂]), υπάρχει μια πτωτική τάση με αύξηση της θερμοκρασίας.^[83]

Γενικά η απόδοση της διεργασίας δεν είναι πολύ ευαίσθητη σε μεταβολές της θερμοκρασίας. Επομένως, για τα πειράματα επιλέγεται θερμοκρασία περιβάλλοντος θεωρώντας ότι είναι και η βέλτιστη από οικονομική σκοπιά για βιομηχανικές εφαρμογές.



Διάγραμμα 5-4: Εξάρτηση του βαθμού αποθείωσης από την θερμοκρασία εκχύλισης με την χρήση διαφορετικών ιοντικών υγρών.. [OMIM][NO₃] (°), [BMIM][NO₃] (Δ), [BuPy][NO₃] (◆), [OctPy][NO₃] (■) ^[81].

Βιβλιογραφία Θεωρητικού Μέρους

- [1] Ε.Λόης, Φ.Ζαννίκος, Δ. Καρώνης, Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών, Αθήνα 2014
σελ. 16, 23, 34, 37, 38,47, 84, 131,132, 175
- [2] Δ. Καρώνης, Ε.Λόης, Φ.Ζαννίκος, Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου,
Αθήνα 2011 σελ. 99, 115, 144, 145, 147, 197, 198,199, 200,202
- [3] Κ. Τριανταφυλλίδης, Στοιχειά Χημικών Διεργασιών, σελ. 194-234
http://eng.auth.gr/~chemtech/foititika/xd/mathima/ch_12_triantafyllidis.pdf
- [4] Φ.Ζαννίκος, Μέθοδοι Αποθείωσης Προϊόντων πετρελαίου Χωρίς Καταλύτη και
Υδρογόνο ΕΜΠ, 1989 (Διδακτορική Διατριβή) σελ. 8-10
- [5] P.S.Kulkarni, C.A.M.Afonso, Deep desulfurization of diesel fuel using ionic liquids:
current status and future challenges Green Chem., 2010,12, 1139-1149
- [6] Μ.Οξενκιουν-Πετροπούλου, Περιβάλλον Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Αθήνα 2010 σελ
146
- [7] Γ.Ζιώμας, Ατμόσφαιρα-Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Αθήνα 2007, σελ 37,46,47,50
- [8] <https://www.theguardian.com/environment/2012/mar/15/london-air-pollution-record-high>
- [9] Δημήτρης Μελάς, Ατμοσφαιρική Διάχυση Και Διασπορά, Θεσσαλονίκη 2012
Ηλεκτρονική έκδοση σελ 15-39
<http://lap.physics.auth.gr/atmdiasp/simeiwseis/chapter2.pdf>
- [10]Θ.Βαλαβανιδης, Κ.Ευσταθίου Η χημική ένωση του μήνα: Θεικο οξύ
http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_H2SO4.htm
- [11]S. Frazen, Environmental Chemistry, Adam Mickiewicz University: 2008, Lecture 5,
Sulfur in the Environment, pp 6,7
- [12]Μ.Μαρκάκης Προδιαγραφές και ποιότητα πετρελαίου κίνησης (Παρουσίαση)
<http://library.certh.gr/libfiles/PDF/EL-PAPYR-3534-PRODIAGRAFES-by-MARKAKHS-in-HMERIDA-ECOCITY-ATHENS-30-NOV-2004-PPT-16.pdf>
- [13]Π.Παγώνη, Ελληνικά Πετρέλαια Και Βιώσιμη Ανάπτυξη (Παρουσίαση)
http://library.tee.gr/digital/kma/kma_m1415/kma_m1415_pagwni.pdf
- [14]Ο Όμιλος Ελληνικά Πετρέλαια στη Θεσσαλονίκη δραστηριότητες και συμβολή στην
οικονομία και στην ανάπτυξη της περιοχής συνοπτική παρουσίαση Δεκέμβριος
2005
<http://www.helpe.gr/userfiles/8ea1f0cb-9e62-48e4-b947-a27b00fb14bb/thessaloniki-elpe.pdf>
- [15]Οδηγία 2012/33/ΕΕ του ευρωπαϊκού κοινοβουλίου και του συμβουλίου της 21ης
Νοεμβρίου 2012 για την τροποποίηση της οδηγίας 1999/32/ΕΚ του Συμβουλίου
σχετικά με την περιεκτικότητα των καυσίμων πλοίων σε θείο
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32012L0033&qid=1468938044443&from=en>
- [16]Hart's Energy' IFQC, Sep12 as in OPEC World Oil Outlook 2012
- [17]I.V. Babich, J.A. Moulijn, Science and technology of novel processes for deep
desulfurization of oil refinery streams: a review, Fuel 82 (2003) 607–631
- [18]S. Eijsbouts, F. Plantenga, B. Leliveld, Y. Inoue, K. Fujita STARS and NEBULA - New
Generations ofHydroprocessing Catalysts for the Production of UltraLow Sulfur
Diesel Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.2003, 48(2), 494

- [19]S. P. Torrisi, Jr Unlocking the Potential of the ULSD Unit CENTERA is the KeyNPRO Annual Meeting March 2010 Phoenix, Arizona, USA
- [20]H. Zhao, G.A Baker, Oxidative desulfurization of fuels using ionic liquids: A review G.A. Front. Chem. Sci. Eng. (2015) 9: 262.
- [21]M. Marafi, A. Stanislaus, E. Furimsky, Handbook of spent hydroprocessing catalysts 2010
- [22]H. Schulz, W. BoEhringer, P. Waller, F. Ousmanov, Gas oil deep hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics Catalysis Today 49 (1999) 87-97
- [23]Haiyan Zhao Catalytic Hydrogenation and Hydrodesulfurization of Model Compounds 2009, Blacksburg, Virginia
- [24]Y. Xu, H. Shang, Ch. Liu, The study of hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene overphosphorus-added NiMo/ γ -Al₂O₃: Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.2004, 49(2),989
- [25]Τ.Αττα – Πολίτου, Τοξικά αέρια και διαλύτες (Παρουσίαση) http://195.134.76.37/old%20site%2010-7-2016/courses/toxikologia/toxic_aeria_dialytes.pdf
- [26]M. Soleimani, A. Bassi, A. Margaritis, Biodesulfurization of refractory organic sulfurcompounds in fossil fuels Biotechnology Advances 25 (2007) 570–596
- [27]F. Zannikos, E. Lois, S. Stournas, Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction Fuel Processing Technology 42 (1995) 35-45
- [28]J.M. Campos-Martin, M.C. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas, J.L.G. Fierro, Oxidative Processes of Desulfurization of Liquid Fuels <http://digital.csic.es/bitstream/10261/21476/1/JCTB-09-0731-final.pdf>
- [29]<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/b2633?lang=en®ion=GR>
- [30]A. W. Bhutto, R. Abro , S. Gao , T. Abbas, X. Chen, G. Yu, Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids: A review, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 62 (2016) 84–97
- [31]R.Abro, A. A. Abdeltawab, S. S. Al-Deyab, G. Yu, A. B. Qazi, Sh. Gao, X. Chen, A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids, RSC Advances Volume 4, Issue 67, 2014, Pages 35302-35317
- [32]H.Rodriguez Ionic Liquids for Better Separation Processes Springer σελ2 https://books.google.gr/books?id=Kjc3CwAAQBAJ&pg=PA63&lpg=PA63&dq=ionic+liquids+A-Z&source=bl&ots=ZaicY44U7W&sig=XVL2304ghbB4VBxSPJS2fxSDC5w&hl=el&sa=X&ved=0ahUKEwiOx_S5ofzLAhUMIpoKHYFsCykQ6AEIOTAD#v=onepage&q=ionic%20liquids%20A-Z&f=false
- [33]C. Fehér, E. Kriván, Z. Eller, J. Hancsók, R. Skoda-Földes "Oligomerization of Chemical and Biological Compounds" Chapter 2 The Use of Ionic Liquids in the Oligomerization of Alkenes 2014
- [34]Jairton Dupont From Molten Salts to Ionic Liquids: A “Nano” Journey Acc. Chem. Res., 2011, 44 (11), pp 1223–1231
- [35]Aldrich ChemFiles 2005, 5.6, 10. Ionic Liquids for Electrochemical Applications
- [36]S. Ping Ong, O. Andreussi, Y. Wu, N. Marzari, G.Ceder, Electrochemical Windows of Room-Temperature Ionic Liquids from Molecular Dynamics and Density Functional Theory Calculations.” Chemistry of Materials 23.11 (2011): 2979–2986. Web.

- [37]K.N.Marsh, J.A. Boxall, R. Lichtenthaler, Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review, *Fluid Phase Equilibria* 219, 2004, 93–98
- [38]B. Kirchner *Ionic Liquids: 290 Topics in Current Chemistry*, 2010
- [39]H. Tokuda, S. Tsuzuki, M.A.B.H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, How Ionic Are Room-Temperature Ionic Liquids? An Indicator of the Physicochemical Properties *Phys. Chem*, 2006, B 110, 19593.
- [40]P.Wasserscheid and W. Keim, Ionic Liquids-New "Solutions" for Transition Metal Catalysis. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, 39, 3772.
- [41]Thi Phuong Thuy Pham, Chul-Woong Cho, Yeoung-Sang Yuna, Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review *Water Research* Volume 44, Issue 2, January 2010, Pages 352–372
- [42]M.Smiglak, W.M. Reichert, J.D. Holbrey, J.S Wilkes., L.Sun, J.S. Thrasher, K. Kirichenko, S. Singh, A.R. Katritzky, R.D. Rogers, Combustible ionic liquids by design: is laboratory safety another ionic liquid myth? *Chem Commun (Camb)*. 2006 Jun 28;(24):2554-6. Epub 2006 May 26.
- [43]S. Spange, R. Lungwitz, A. Schade, Correlation of molecular structure and polarity of ionic liquids *Journal of Molecular Liquids* Volume 192, April 2014, Pages 137–143
- [44]Hua Zhao Sanjay V malhorta Applications of ionic liquids in organic synthesis *Aldrichimica Acta*, vol 35, No3, 2002, 75-81
- [45]C. Jork, M.Seiler, Y.-A Beste., W. Arlt, Influence of Ionic Liquids on the Phase Behavior of Aqueous Azeotropic Systems *J., Chem. Eng. Data*, 2004, 49, 852–857.
- [46]C. Ye, W.Liu, Y.Chen, L. Yu, Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant. *Chem. Commun.*, 2001, 21, 2244–2245.
- [47]B.Wu, R. G. Reddy., R. D. Rogers In: "Proceedings of Solar Forum 2001: Solar Energy: The Power to Choose", ed. R. Campbell-Howe, 2001, 7 pp, ASES, Washington, D.C
- [48]Y. Wang, M.Tian, W. Bi, K.H. Row, Application of Ionic Liquids in High Performance Reversed-Phase Chromatography *Int J Mol Sci*. 2009 Jun; 10(6): 2591–2610.
- [49]M. Lee, U H.Choi, R. H. Colby, H. W. GibsonIon, Conduction in Imidazolium Acrylate Ionic Liquids and their Polymers *Chem. Mater.*, 2010, 22 (21), pp 5814–5822
- [50]J. L.Anthony , Z. Gu, L. A. Blanchard, E. J. Maginn, and J. F.Brennecke, "Gas Solubility in Ionic Liquids," ACS Meeting, Apr., 2001c
- [51]N. Morgan, Stanby for Supersolvents. *BP Frontriers*. August 2005, 6-10
- [52]R. Y. Saleh, Preparation of aromatic aldehydes from alkylaromatics and carbon monoxide in the presence of acidic ionic liquids. *WO 00 15594*, 2000
- [53]A. Bösmann, L. Datsevich, A. Jess, A. Lauter, C. Schmithz, P. Wasserscheid, Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids. *Chemical Communications* Issue 23,2001, pp. 2494–2495
- [54]W. Liang, S. Zhang, H. Li, G. Zhang Oxidative desulfurization of simulated gasoline catalyzed by acetic acid-based ionic liquids at room temperature *Fuel Process. Technol.*, 109 (2013), pp. 27–31
- [55]S. Zhang, Z. C. Zhang, Novel properties of ionic liquids in selective sulfur removal from fuels at room temperature *Green Chem.*, 2002,4, 376-379
- [56]C.Huang, B.Chen, J.Zhang, Z.Liu, Y.Li, Desulfurization of Gasoline by Extraction with New Ionic Liquids. *Energy Fuels* 18:1862-1864 (2004).

- [57]C. Xuemei (褚雪梅), H. Yufeng (胡玉峰), L. Jiguang (李吉广), L. Qianqing (梁倩卿), L. Yansheng (刘艳升), Z. Xianming (张先明), P. Xiaoming (彭效明), Y. Wenjia (岳文佳) Desulfurization of Diesel Fuel by Extraction with [BF₄]-based Ionic Liquids Chinese Journal of Chemical Engineering, 16(6) 881—884 (2008)
- [58]H. Gao, Y. Li, Y.Wu, M. Luo, Q. Li, J. Xing, H.Liu, Extractive Desulfurization of Fuel Using 3-Methylpyridinium-Based Ionic Liquids. Energy Fuels, 23(5), (2009), 2690-2694
- [59]A.Arce, M. Francisco, A. Soto Evaluation of the Polysubstituted Pyridinium Ionic Liquid [hmppy][Ntf₂] as a Suitable Solvent for Desulfurization: Phase Equilibria. J. Chem. Thermodynamics, 42(6) (2010)., 712-718
- [60]N. D. Khupse, A. Kumar Contrasting Thermosolvatochromic Trends in Pyridinium-, Pyrrolidinium-, and Phosphonium-Based Ionic Liquids, J. Phys. Chem. B 2010, 114,376–381
- [61]J. D. Holbrey, I. Lopez-Martin, G. Rothenberg, K. R. Seddon, G. Silvero, X. Zheng Desulfurisation of oils using ionic liquids: selection of cationic and anionic components to enhance extraction efficiency Green Chem., 2008, 10, 87–92.
- [62]H.Gao, C. Guo, J. Xing, J. Zhao, H. Liu, Extraction and oxidative desulfurization of diesel fuel catalyzed by a Bronsted acidic ionic liquid at room temperature, Green Chem., 2010,12, 1220-1224
- [63]M. Yoshizawa, W. Xu, C. A. Angell, Ionic Liquids by Proton Transfer: Vapor Pressure, Conductivity, and the Relevance of ΔpK_a from Aqueous Solutions J Am Chem Soc, 2003, 125:15411
- [64]N. H. Ko, J. S. Lee, E. S. Huh, H. Lee, K. D. Jung, H. S. Kim, M. Cheong, Extractive Desulfurization Using Fe-Containing Ionic Liquids Energy & Fuels 2008, 22, 1687–1690
- [65]H. S. Gao, J.M. Xing, Y. G. Li, W. L. Li, Q. F. Liu and H. Z. Liu, Desulfurization of Diesel Fuel by Extraction with Lewis-Acidic Ionic Liquid Sep. Sci. Technol., 2009, 44, 971–982
- [66]Wen-Hen Lo, Hsiao-Yen Yang and Guor-Tzo Wei One-pot desulfurization of light oils by chemical oxidation and solvent extraction with room temperature ionic liquids Green Chem., 2003,5, 639-642
- [67]D. Zhao, J. Wang, E. Zhou, Oxidative desulfurization of diesel fuel using a Brønsted acid room temperature ionic liquid in the presence of H₂O₂. Green Chemistry, 2007, 9(11): 1219–1222
- [68]N.A. Βιτσαράς, Μελέτη Πολυοξομεταλλικών Μοριακών Οξειδίων (POM) ως αποδεκτών ηλεκτρονίων σε πολυμερικές μήτρες για εφαρμογή σε υβριδικές οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις, Μεταπτυχιακή Εργασία σελ 65
- [69]J. Zhuang, B. Hu, J. Tan, X. Jin, Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene with molybdovanadophosphoric heteropolyacid-based catalysts, Transition Metal Chemistry, 2014, 39(2): 213–220
- [70]J. W. A Zhang, X. Li, X. Ma, Oxidative desulfurization of dibenzothiophene and diesel over [Bmim]₃PMo₁₂O₄₀, Journal of Catalysis, 2011, 279(2): 269–275
- [71]Chem Files Enabling technologies ionic liquids Vol. 5 No.6
https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Aldrich/Brochure/al_chemfile_v5_n6.pdf

- [72]S. Sowmiah, V. Srinivasadesikan, M.CTseng and Y.H. Chu, Review On the Chemical Stabilities of Ionic Liquids Molecules 2009, 14, 3780-3813
- [73]A. Seeberger, A. Jess, Desulfurization of diesel oil by selective oxidation and extraction of sulfur compounds by ionic liquids—a contribution to a competitive process design Green Chem., 2010,12, 602-608
- [74]J. Planeta, P.Karasek, M. Roth, Distribution of sulfur-containing aromatics between [hmim][Tf2N] and supercritical CO₂: a case study for deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids Green Chem., 2006, 8, 70–77.
- [75]Y. Mochizuki , K . Sugawara, Removal of organic sulfur from hydrocarbon re- sources using ionic liquids. Energy Fuels 2008;22:3303–7.
- [76]X. Chen, D. Song, C. Asumana , G. Yu. Deep oxidative desulfurization of diesel fuels by Lewis acidic ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium metal chloride. J Mol Catal A: Chem 2012;359:8–13
- [77]X. Chen , Y. Guan , A.A. Abdeltawab , S.S. Al-Deyab, X. Yuan, C. Wang Using functional acidic ionic liquids as both extractant and catalyst in oxidative desulfurization of diesel fuel: an investigation of real feedstock. Fuel 2015;146:6–12
- [78]S. A. Dharaskar, K. L. Wasewar, M. N. Varma, D. Z. Shende, Imidazolium ionic liquid as energy efficient solvent for desulfurization of liquid fuel, Separation and Purification Technology 155 (2015) 101–109
- [79]H. Gao, M. Luo, J. Xing, Y. Wu, Y.Li,, W. Li, Q. Liu, H. Liu, Desulfurization of Fuel by Extraction with Pyridinium-Based Ionic Liquids 8384 Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 8384–8388
- [80]S. A. Dharaskar , K.L. Wasewar,, M. N. Varma , D.r Z. Shende , C. Yoo, Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel Arabian Journal of Chemistry (2013)
- [81]M. Safa, B. Mokhtarani, H.R. Mortaheb, Deep extractive desulfurization of dibenzothiophene with imidazolium or pyridinium-based ionic liquids, chemical engineering research and design 111 (2016) 323–331
- [82]J.L. Wang, D.S. Zhao, E.P. Zhou, Z. Dong, Desulfurization of gasoline by extraction with Nalkyl-pyridinium-based ionic liquids. J. Fuel Chem. Technol. 2007, 35, 293–296
- [83]C. Asumana, G. Yu, X. Li, J.Zhao, G. Liua, X. Chen, Extractive desulfurization of fuel oils with low-viscosity dicyanamide-based ionic liquids, Green Chem., 2010,12, 2030-2037

Πειραματικό μέρος

Σε αυτό το μέρος αναπτύσσονται οι πειραματικές διαδικασίες και καταγράφονται αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήχθησαν. Αρχικά αναλύονται τα κυριότερα όργανα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την διεκπεραίωση των πειραμάτων. Έπειτα παρουσιάζεται διαδοχικά η σύνθεση των ιοντικών υγρών και τα πειράματα εκχυλιστικής και οξειδωτικής αποθείωσης και τέλος καταγράφονται τα συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν από την διεξαγωγή της συγκεκριμένης έρευνας.

Κεφάλαιο 6: Οργανολογία

Τα βασικά όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων στα πλαίσια τις συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι τα παρακάτω

1. Συσκευή μέτρησης πυκνότητας και ιξώδους
2. Στοιχειακός αναλυτής με φθορισμό ακτίνων X (XRF)
3. Φασματοόμετρο υπερύθρου IR μετασχηματισμού Fourier (FTIR)
4. Φασματοόμετρο πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)

Στις επόμενες παραγράφους αναλύεται η οργανολογία των παραπάνω συσκευών καθώς και οι βασικές αρχές λειτουργίας τους

6.1 Συσκευή μέτρησης πυκνότητας και ιξώδους

Για την μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους χρησιμοποιήθηκε η συσκευή SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar (Εικόνα 6-1). Η μέτρηση έγινε με την μέθοδο ASTM D7042 σύμφωνα με το αμερικάνικο πρότυπο. Η μέθοδος αυτή είναι αντίστοιχη της ευρωπαϊκής EN ISO 12185 για την πυκνότητα και δίνει αποτελέσματα ισοδύναμα με αυτά της μεθόδου EN ISO 3104 για το ιξώδες.^[1]

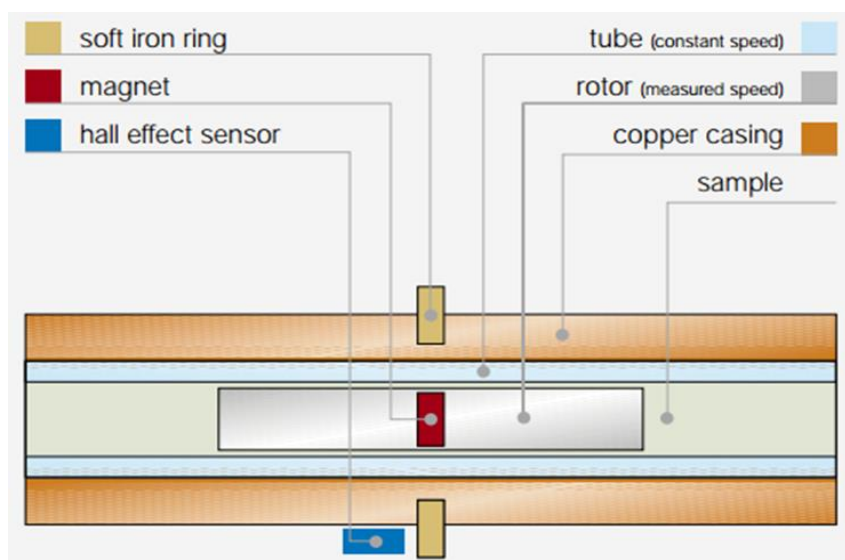
Το ιξωδόμετρο SVM 3000 Stabinger μετρά το δυναμικό ιξώδες (η) σε mPa·s (cP) και την πυκνότητα (ρ) σε g/cm³ των πετρελαϊκών προϊόντων, στην ίδια θερμοκρασία και υπολογίζει αυτόματα, διαιρώντας την τιμή του δυναμικού ιξώδους με την τιμή της πυκνότητας, το κινηματικό ιξώδες (ν) σε mm²/s (cSt). Η συσκευή μπορεί να μετρήσει δυναμικό ιξώδες στο εύρος 1 - 20.000 mPa·s και πυκνότητα στο εύρος 0,65-3 g/cm³.^[1]



Εικόνα 6-1: Συσκευή SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar.^[1]

Για την μέτρηση της πυκνότητας η συσκευή περιέχει ένα σωλήνα με σχήμα U, στον οποίο εισέρχεται το δείγμα. Ο σωλήνας ταλαντώνεται μέσω ενός συστήματος ηλεκτρομαγνητικής διέγερσης και μετρείται η συχνότητα και η διάρκεια της ταλάντωσης. Αυτά τα μεγέθη χρησιμοποιούνται για την μέτρηση της πυκνότητας του δείγματος.^[2]

Η μέτρηση του ιξώδους γίνεται στο κελί μέτρησης ιξώδους (Εικόνα 6-2) που αποτελείται από δυο ομοαξονικούς κυλίνδρους. Ο εξωτερικός κύλινδρος (tube) στον οποίο εισάγεται το δείγμα περιστρέφεται με γνωστή, σταθερή περιστροφική ταχύτητα. Ο εσωτερικός κύλινδρος, γνωστός και ως ρότορας (rotor) παραμένει σταθερός στον κάθετο άξονα εξαιτίας των φυγόκεντρων δυνάμεων που αναπτύσσονται στο δείγμα υψηλότερης πυκνότητας και αντίστοιχα στον οριζόντιο άξονα με την βοήθεια ενός μαγνήτη (magnet) και ενός δακτυλίου από μαλακό σίδηρο (soft iron ring). Ο μαγνήτης του ρότορα είναι η αιτία που προκαλούνται ρεύματα δινών (δινορεύματα) στο χάλκινο περίβλημα. Το ιξώδες μετράται μέσω της ταχύτητας περιστροφής του ρότορα, έχοντας ως αποτέλεσμα της ισορροπίας μεταξύ της ροπής κίνησης από τις ιξώδεις δυνάμεις και της ροπής υστέρησης των δινορευμάτων. Η περιστροφική ταχύτητα του ρότορα μετράται με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού συστήματος ελέγχου (hall effect sensor) που μετρά την συχνότητα του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου.^{[1], [2]}



Εικόνα 6-2: Διάταξη κελιού μέτρησης ιξώδους.^[1]

Για την διεξαγωγή των μετρήσεων εγχέονταν στην συσκευή περίπου 4 mL από το προς εξέταση δείγμα, μέσω σύριγγας. Ανάμεσα στις μετρήσεις των διάφορων δειγμάτων, η συσκευή καθαρίζεται με έγχυση τολουολίου, ακολούθως με έγχυση εξανίου και τέλος με έγχυση αέρα.

6.2 Στοιχειακός αναλυτής με φθορισμό ακτίνων X (X-ray Fluorescence, XRF)

Για την μέτρηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ο στοιχειακός αναλυτής με φθορισμό ακτίνων X SPECTRO XEPOS της AMETEK (Εικόνα 6-3). Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των δειγμάτων γίνεται σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D-4294 (ISO 20847) ^[3]. Η ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X είναι μια μορφή φασματομετρίας εκπομπής ακτίνων X. Η αρχή λειτουργίας βασίζεται στην διέγερση των ηλεκτρονίων των εσωτερικών ενεργειακών στιβάδων των στοιχείων με ακτινοβολία με ακτίνες X. Τα ηλεκτρόνια επανέρχονται στην θεμελιώδη ενεργειακή τους κατάσταση με ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίων καθορισμένων ενεργειών (ακτίνες X) χαρακτηριστικά για κάθε άτομο. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φθορισμός ακτίνων X. Η τεχνική ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων X βασίζεται στο γεγονός ότι οι ενέργειες των φωτονίων είναι χαρακτηριστικές για κάθε άτομο και μπορούν οδηγήσουν στη ταυτοποίηση του. Έτσι γίνεται ο ποιοτικός προσδιορισμός ενός στοιχείου και με κατάλληλη βαθμονόμηση του οργάνου επιτυγχάνεται και ποσοτικός προσδιορισμός. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X είναι μη καταστρεπτική μέθοδος.^[4]



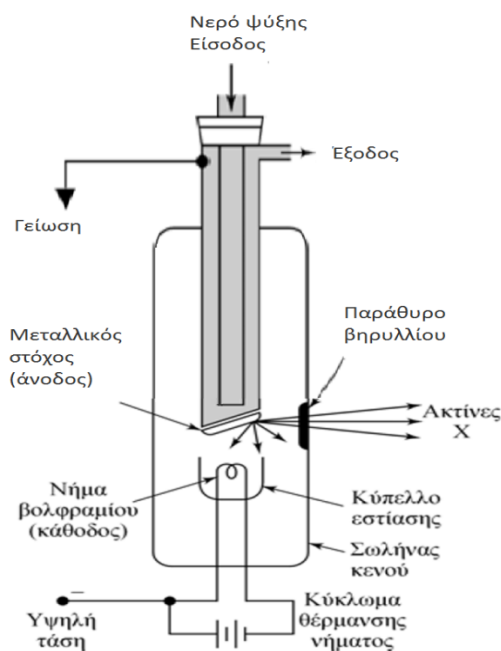
Εικόνα 6-3: Στοιχειακός αναλυτής με φθορισμό ακτίνων X SPECTRO XEPOS της AMETEK

Τα κυριότερα μέρη ενός στοιχειακού αναλυτή ακτίνων X είναι:

1. Η πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας ακτίνων X: Για την παραγωγή ακτίνων X χρησιμοποιείται μια λυχνία Coolidge (Εικόνα 6-4). Η λυχνία βρίσκεται σε κενό. Η κάθοδος, κατασκευασμένη από νήμα βολφραμίου, θερμαίνεται και παράγει ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται εξαιτίας της ύπαρξης ηλεκτρικού πεδίου (50-70kV). Τα ηλεκτρόνια προσπίπτουν στην άνοδο η οποία είναι κατασκευασμένη από καθαρό μέταλλο. Ένα μέρος μονό της κινητικής ενέργειας (1-2%) μετατρέπεται σε ακτίνες X. Το υπόλοιπο γίνεται θερμότητα γι αυτό απαιτείται ψύξη της ανόδου. Οι παραγόμενες ακτίνες X εξέρχονται μέσω του παραθύρου βηρυλλίου.^[4]

2. Το δείγμα: Τα όργανα XRF μπορούν να δεχτούν συμπαγή δείγματα αρκεί να έχουν λεία, επίπεδη και στιλπνή επιφάνεια, κονιοποιημένα δείγματα είτε διαλύματα.^[4] Επειδή το συγκεκριμένο μοντέλο είναι αποκλειστικά όργανο μέτρησης της περιεκτικότητας καυσίμων σε θείο και σε διάφορα μέταλλα (Ni,V) το δείγμα προφανώς είναι υγρό και χρειάζεται κατάλληλη προετοιμασία. Ποσότητα δείγματος ίση με 5 mL εισέρχεται σε κυψελίδα της οποίας το κάτω μέρος αποτελείται από λεπτή μεμβράνη. Η μεμβράνη αυτή είναι ειδική, πλήρως διαπερατή στις ακτίνες X και διαφοροποιείται για καύσιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε αρωματικά συστατικά όπως τα δείγματα LCO που χρησιμοποιήθηκαν (Εικόνα 6-5).

3. Ο ανιχνευτής ακτίνων X: Χρησιμοποιούνται διάφοροι ανιχνευτές οι κυριότεροι από τους οποίους είναι ο αναλογικός απεριθμητής και ο απεριθμητής σπινθηρισμού και τα οι απεριθμούν τα μεμονωμένα φωτόνια και κάνουν την μετατροπή σε μορφή διακεκριμένων ηλεκτρικών παλμών.^[4]



Εικόνα 6-4: Λυχνία Coolidge



Εικόνα 6-5: Προετοιμασία δειγμάτων για XRF.^[5]

6.3 Φασματόμετρο υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Στην παρούσα εργασία έγινε χρήση φασματόμετρου FTIR απλής δέσμης και συγκεκριμένα του IRAFFINITY-1 της Shimadzu (Εικόνα 6-7). Σκοπός της εξέτασης των δειγμάτων με το φασματόμετρο υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier είναι να διαπιστωθεί εάν έχει πραγματοποιηθεί η οξείδωση των θειούχων ενώσεων.

Στην υπέρυθη φασματομετρία μετράται το ποσοστό απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας από την υπό εξέταση ουσία. Με την ακτινοβολία αυξάνονται οι δονήσεις των μορίων. Στα πολυατομικά μόρια υπάρχουν διάφοροι τρόποι δονήσεως των ατόμων. Για παράδειγμα οι δονήσεις τάσης (stretching), οι δονήσεις κάμψης (bending), οι δονήσεις σείσης (wagging), οι δονήσεις αιώρησης (rocking), οι δονήσεις συστροφής (twisting) και οι δονήσεις ψαλιδιού (scissoring). Το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου είναι μια θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην ποιοτική ανάλυση, για τη ταυτοποίηση της δομής μιας ένωσης.^[4]

Κατά την εξέταση ενός δείγματος με φασματόμετρο υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier η ακτινοβολία από την πηγή προσπίπτει σε έναν διαχωριστή δέσμης όπου που αποτελείται από ένα φιλμ γερμανίου σε υπόστρωμα KBr (Εικόνα 6-6b), διαπερατό στο κυρίως υπέρυθρο φάσμα. Εξαιτίας της ημιδιαπερατότητας του διαχωριστή προκύπτουν δύο δέσμες, από τις οποίες η μια ανακλάται σε ένα σταθερό κάτοπτρο και η άλλη σε ένα κινητό. Η απόσταση του κινητού κατόπτρου μεταβάλλεται κατά λίγα χιλιοστά από τον διαχωριστή δέσμης. Έπειτα οι δύο δέσμες ενώνονται, διαπερνούν το δείγμα και προσπίπτουν στον ανιχνευτή.^[4]

Το σπουδαιότερο μέρος του φασματομέτρου μετασχηματισμού Fourier είναι το συμβολόμετρο Michelson (Εικόνα 6-6a), το κινητό κάτοπτρο που ταλαντώνεται με τον χρόνο ώστε μια φορά η εξερχόμενη δέσμη να είναι ίδια με την εισερχόμενη και μια εκτός φάσης. Το σήμα που εξέρχεται καταγράφεται ως συμβολόγραμμα.

$$I = f(\delta)$$

Όπου I = ένταση σήματος εξόδου του ανιχνευτή

δ = διάφορα φάσης μεταξύ των δυο δεσμίδων

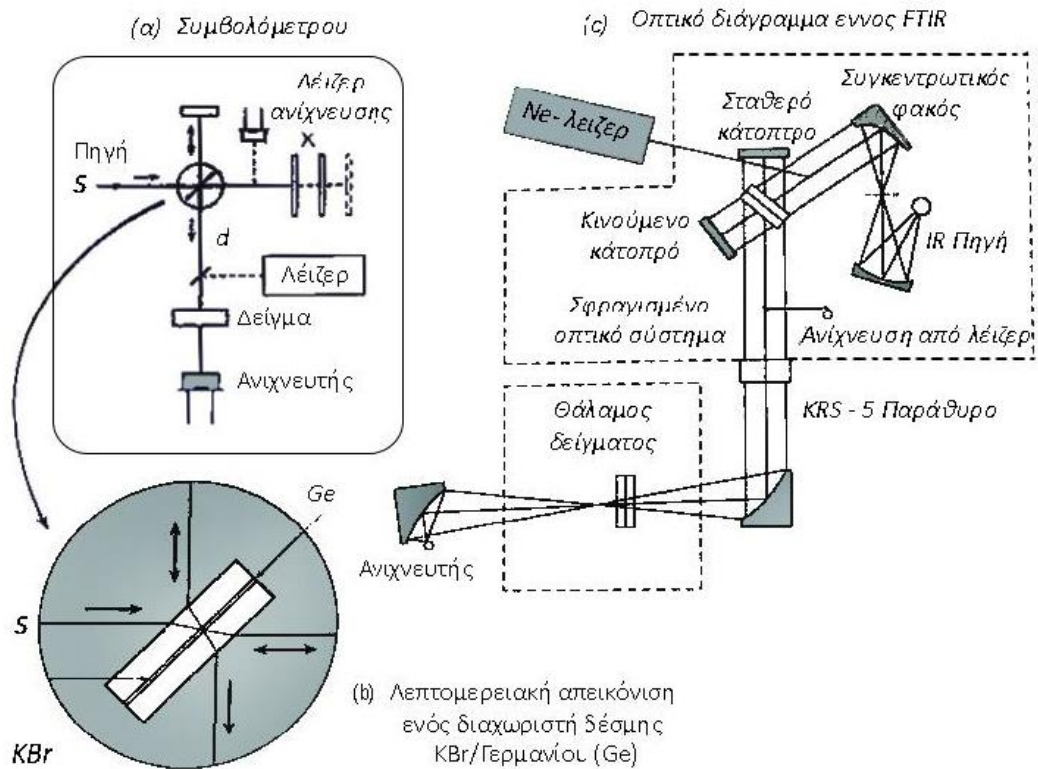
Το συμβολόγραμμα μετατρέπεται σε συμβατικό φάσμα IR μέσω του μαθηματικού μετασχηματισμού Fourier

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

Όπου $I_{(\delta)}$ = ένταση της συνολικής δέσμης στον ανιχνευτή

$\bar{\nu}$ = κυματαριθμός

δ = μετατόπιση κινητού κατόπτρου

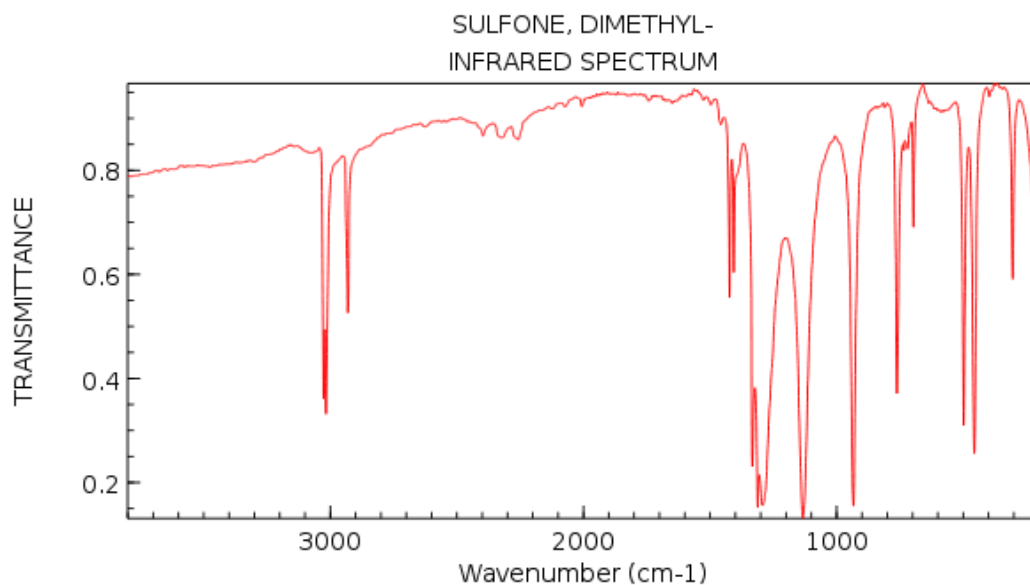


Εικόνα 6-6: Φασματόμετρο FTIR α) Συμβολόμετρο Michelson β) Διαχωριστής δέσμης γ) Οπτικό διάγραμμα FTIR απλής δέσμης. [4]



Εικόνα 6-7: Φασματόμετρο FTIR IRAFFINITY-1 της Shimadzu.^[6]

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω το φασματόμετρο υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier χρησιμοποιείται ώστε να γίνει έλεγχος για το εάν έχει πραγματοποιηθεί η οξείδωση των θειούχων ενώσεων, δηλαδή εάν έχουν μετατραπεί στις αντίστοιχες σουλφόνες (σχήμα 3.6). Για την καλύτερη κατανόηση των φασμάτων FTIR των δειγμάτων κρίνεται σκόπιμο να παρουσιαστεί το φάσμα της διμεθυλοσουλφόνης ($C_2H_6O_2S$) (Σχήμα 6-1) και να σχολιαστούν κάποιες χαρακτηριστικές κορυφές.



Σχήμα 6-1: Φάσμα FTIR της διμεθυλοσουλφόνης.^[7]

Στο παραπάνω φάσμα (Σχήμα 6-1) διακρίνονται κάποιες χαρακτηριστικές κορυφές:

- $700-600\text{ cm}^{-1}$: Αυτή η κορυφή είναι χαρακτηριστική της ύπαρξης θείου στην ένωση αλλά εμφανίζεται σε κάθε θειούχα ένωση καθώς προκύπτει από την ακτινοβολήση

του σουλφιδικού δεσμού C – S και δεν μπορεί να γίνει ταυτοποίηση της ύπαρξης σουλφόνης.^[8]

- 1120-1350 cm^{-1} : Υπάρχουν δυο χαρακτηριστικές κορυφές σε αυτό το διάστημα $1325\pm 25 \text{ cm}^{-1}$ & $1140\pm 20 \text{ cm}^{-1}$. Οι κορυφές σε αυτό το διάστημα είναι χαρακτηριστικές της παρουσίας σουλφόνης καθώς προκύπτουν από την ακτινοβόληση του δεσμού S=O.^[9]

Έτσι λαμβάνεται ένα φάσμα πριν και ένα μετά την προσπάθεια οξείδωσης του δείγματος και αν έχει δημιουργηθεί δύο κορυφές στο διάστημα 1120-1350 cm^{-1} σημαίνει ότι η οξείδωση ήταν επιτυχής

6.4 Φασματομέτρο Πυρηνικού Μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry, NMR)

Η ταυτοποίηση και ο χαρακτηρισμός της δομής των ιοντικών υγρών γίνεται με χρήση του φασματομέτρου πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού σε όργανο συχνότητας 300MHz (Varian Gemini).

Η φασματομετρία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού συγκαταλέγεται στις τεχνικές φασματομετρίας απορρόφησης.^[4] Πολλοί πυρήνες ατόμων περιστρέφονται γύρω από έναν αξονα (spin) και εξαιτίας του θετικού τους φορτίου λειτουργούν ως μικροσκοπικοί μαγνήτες με τυχαίο προσανατολισμό. Αν όμως εφαρμοστεί ισχυρό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο τότε αποκτούν συγκεκριμένο προσανατολισμό. Για τους πυρήνες ^1H και ^{13}C που έχουν κβαντικό αριθμό spin $I=1/2$ οι πιθανοί προσανατολισμοί με διαφορετική ενέργεια είναι μόνο δύο: παράλληλος (μικρότερη ενέργεια) και αντιπαράλληλος (μεγαλύτερη ενέργεια) προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Η απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, της περιοχής των ραδιοκυμάτων, από τους προσανατολισμένους πυρήνες ατόμων τα οποία βρίσκονται σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο προκαλεί μετάβαση από την κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας στην κατάσταση υψηλότερης ενέργειας με αναστροφή του spin. Το φαινόμενο της αναστροφής του spin με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία καλείται "συντονισμός", απ' όπου προκύπτει και η ονομασία "πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός". Για σταθερό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο απαιτείται συγκεκριμένη συχνότητα για τον συντονισμό ενός πυρήνα.^[10]

Τα σημαντικότερα τμήματα του φασματομέτρου NMR περιγράφονται παρακάτω:

1. Γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων: Μια γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων με ταλαντωτή παράγει κατάλληλη ακτινοβολία της περιοχής των ραδιοκυμάτων. Αυτή η ακτινοβολία μέσω ενός ενισχυτή μετατρέπεται σε έντονο και αναπαραγωγίσιμο παλμό ραδιοσυχνότητας μικρής διάρκειας και επιδρά στο δείγμα που περιβάλλεται από ένα πηνίο.^[4]
2. Μαγνήτης: Ο μαγνήτης έχει σωληνοειδή μορφή και κατασκευάζεται από υπεραγωγίμο υλικό που περιέχει κράμα νιοβίου-τιτανίου. Ο μαγνήτης διατηρείται σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες ώστε η μαγνήτιση είναι μόνιμη. Γι αυτό το σκοπό βυθίζεται σε υγρό ήλιο που βρίσκεται στους $-269 \text{ }^\circ\text{C}$ και το όλο σύστημα να εμβαπτίζεται σε ένα δοχείο dewar το οποίο περικλείεται από ένα άλλο τέτοιου

είδους δοχείο γεμάτο με υγρό άζωτο στους ή $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$. Μέσα στον μαγνήτη βρίσκονται πηνία που διατηρούν την ομοιογένεια του μαγνητικού πεδίου. Η μόνιμη μαγνήτιση και το ομοιογενές μαγνητικό πεδίο συμβάλλουν στην επιτυχή λήψη φάσματος. Ο μαγνήτης είναι μονωμένος θερμικά ώστε το δείγμα να διατηρείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.^[4]

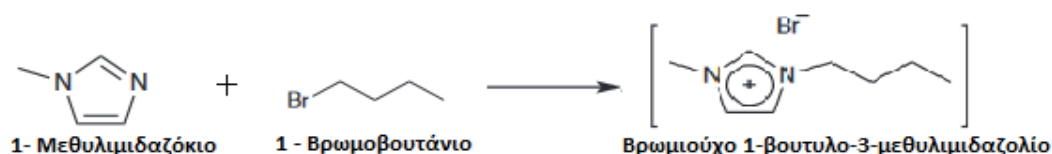
3. Αισθητήρας: Ο αισθητήρας βρίσκεται στο κέντρο του συστήματος του μαγνήτη. Περιλαμβάνει συντονιζόμενα κυκλώματα που χρησιμεύουν για την εκπομπή παλμών υψηλής συχνότητας. Έτσι, οι πυρήνες διεγείρονται και λαμβάνεται το φάσμα. Από την αποδιέγερση των πυρήνων επάγεται στο πηνίο ένα ρεύμα, το οποίο ενισχύεται και καταλήγει στο δέκτη όπου ψηφιοποιείται και υπόκειται σε μετασχηματισμό Fourier ώστε να αποτυπωθεί στο φάσμα το σύνολο των κορυφών συντονισμού του μορίου που μελετάται.^[4]
4. Κονσόλα ελέγχου: Η κονσόλα ελέγχου είναι το βασικό μέρος του φασματογράφου και περιλαμβάνει ψηφιακά κυκλώματα και κυκλώματα ραδιοσυχνοτήτων, ενισχυτές και άλλα ηλεκτρονικά εξαρτήματα.^[4]
5. Ηλεκτρονικός υπολογιστής: Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής λειτουργεί ως καταγραφείας. Με αυτόν γίνεται η λήψη των φασμάτων, καθώς και η επεξεργασία τους.^[4]

Κεφάλαιο 7: Σύνθεση ιοντικών υγρών

Σε αυτό το κεφάλαιο αναλύεται η σύνθεση δυο ιοντικών υγρών, του βρωμιούχου 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου ([BMIM][Br]) και του όξινου θεικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου ([BMIM][HSO₄]). Έπειτα αυτά τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιήθηκαν για την αποθείωση δειγμάτων καύσιμων.

7.1 Σύνθεση [BMIM][Br]

Η σύνθεση του βρωμιούχου 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου βασίζεται σε αντίδραση εξουδετέρωσης μεταξύ μιας βάσης και ενός οξέος κατά Lewis. Η βάση ήταν το μεθυλιμιδαζόλιο (C₄H₆N₂) ενώ το οξύ το 1-βρωμοβουτάνιο. Το [BMIM][Br] παράγεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Σχήμα 7-1: Αντίδραση σύνθεσης [BMIM][Br].

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα παρακάτω

- 1- μεθυλιμιδαζόλιο , 99% (Acros organics)
- 1- Βρωμοβουτάνιο,99% (Acros organics)
- Οξικός αιθυλεστέρας, analytical reagent grade (Fisher scientific)

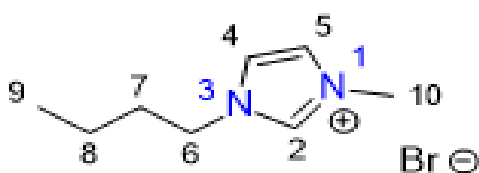
Η πειραματική διαδικασία ήταν αυτή που ακολουθείται στην βιβλιογραφία^[11] και περιγράφεται παρακάτω:

1. Σε σφαιρική φιάλη τον 50 mL εισάγονται 7.28 mL μεθυλιμιδαζόλιο.
2. Η σφαιρική φιάλη τοποθετείται σε παγόλουτρο καθώς η αντίδραση είναι εξώθερμη.
3. Προστίθεται στάγδην στην φιάλη με την βοήθεια διαχωριστικής χοάνης 10.28mL 1-βρωμοβουτανίου έτσι ώστε η γραμμομοριακή αναλογία μεθυλιμιδαζολίου/ 1-βρωμοβουτανίου να είναι ίση 0.95/1 (Εικόνα 7-1).
4. Η σφαιρική φιάλη μεταφέρεται σε θερμαινόμενη βάση με ανάδευση σε συνθήκες 70 °C και 350rpm αντίστοιχα.
5. Στην σφαιρική φιάλη συνδέεται συμπυκνωτήρας για την επανυγροποίηση τυχόν ατμών και στην κορυφή του συμπυκνωτήρα συνδέεται μπαλονάκι με αέριο άζωτο για την δημιουργία αδρανούς περιβάλλοντος.
6. Η αντίδραση παραμένει υπό θέρμανση και ανάδευση για 24 ώρες.
7. Μετά το πέρας της αντίδρασης το ιοντικό υγρό αφήνεται ώστε να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και εκχυλίζεται 3 φορές με 20 mL οξικού αιθυλεστέρα για την απομάκρυνση τυχών αντιδρώντων που δεν αντέδρασαν. Για την απομάκρυνση του οξικού αιθυλεστέρα πραγματοποιείται απόχυση του καθώς το [BMIM][Br] έχει πολύ μεγαλύτερο ιξώδες.

8. Η σφαιρική φιάλη με το ιοντικό υγρό μεταφέρεται σε θερμαινόμενο λάδι σε 60°C και συνδέεται με αντλία κενού ώστε να εξατμιστούν ίχνη διαλύτη που έχουν παραμείνει και η ατμοσφαιρική υγρασία

Στην συνέχεια ελέγχεται η καθαρότητα με φασματοσκοπία FTIR, NMR . Τα φάσματα βρίσκονται στο παράρτημα 2 και συγκεκριμένα στα Σχήματα Π-1, Π-2 αντίστοιχα.

Όσον αφορά την φασματοσκοπία NMR ελήφθη φάσμα πρωτονίου, σε διαλύτη DMSO. Η αντιστοίχιση των κορυφών με ομάδες του μορίου γίνεται με βάση το Σχήμα 7-2, όπου η σειρά των ομάδων συμπίπτει με την σειρά εμφάνισης των κορυφών από την μεγαλύτερη προς την μικρότερη χημική μετατόπιση.



Σχήμα 7-2: Αρίθμηση N και C για το [BMIM][Br].

Ο χαρακτηρισμός των κορυφών βασίζεται στην παρακάτω ταξινόμηση:

- s (singlet, απλή)
- d (double, διπλή)
- t (triplet, τριπλή)
- q (quartet, τετραπλή)
- m (multiplet, πολλαπλή)

Οι σταθερές σύζευξης (J) εκφράζονται σε Hz η κορυφή αναφοράς του (DMSO) είναι 2.517 ppm στο ^1H .

^1H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 9.176 (s, 1H, **H-2**), 7.774 (s, 1H, **H-4**), 7.703(s, 1H, **H-5**), 4.180 (t, J=7.2 Hz, 2H, **H-6**), 3.865 (s, 3H, **H-10**), 1.808-1.734 (m, 2H, **H-7**) , 1.316-1.241 (m, 2H, **H-8**), 0.921 (t, J=7.2 Hz, 3H, **H-9**)

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης φάσματος είναι τα προβλεπόμενα από την θεωρία.

Η ποσότητα του [BMIM][Br] που χρειάστηκε δεν παράχθηκε όλη μαζί. Προτιμήθηκε να γίνουν 6 πειράματα ώστε σε περίπτωση που αποτύχει η αντίδραση να υπάρξει η μικρότερη δυνατόν σπατάλη αντιδραστηρίων. Στον πίνακα 7-1 παρουσιάζονται οι υπολογισμοί που έγιναν. Η πυκνότητα των αντιδραστηρίων και το μοριακό τους βάρος αναγράφεται στα δοχεία τους. Ο όγκος μετρήθηκε και η μάζα υπολογίζεται από την σχέση:

$$m = \rho \cdot V \quad (7.1)$$

Όπου

- m: Μάζα αντιδραστηρίου (g)

- ρ : Πυκνότητα αντιδραστηρίου (g/cm^3)
- V : Όγκος αντιδραστηρίου (mL)

Ενώ τα moles υπολογίζονται από την σχέση

$$n = \frac{m}{Mr} \quad (7.2)$$

- Γραμμομόρια αντιδραστηρίου (moles)
- Μοριακό βάρος αντιδραστηρίου (g/mol)

Η αντίδραση είναι 1:1 συνεπώς θεωρητικά θα παραχθούν τόσα moles [BMIM][Br] όση τα moles του αντιδραστηρίου που βρίσκεται σε έλλειμμα, δηλαδή του $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$. Αφού υπολογιστεί η θεωρητική ποσότητα των moles του [BMIM][Br] υπολογίζεται από τον τύπο (7.2), λυμένο ως προς την μάζα και η θεωρητική ποσότητα της μάζας

Πίνακας 7-1: Βασικοί υπολογισμοί για την σύνθεση [BMIM][Br].

	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	+	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$	→	[BMIM][Br]
ρ (g/cm^3)	1,031		1,275		
V (mL)	7,28		10,28		
m (g)	7,51		13,11		20,03
Mr (g/mol)	82,11		137,03		219,12
n (moles)	0,091		0,096		0,091

Στον Πίνακα 7-2 παρουσιάζεται η απόδοση για κάθε παρτίδα [BMIM][Br] που παράχθηκε. Η απόδοση υπολογίζεται από την σχέση

$$\text{Απόδοση \%} = \frac{\text{Πραγματική παραγόμενη μάζα}}{\text{Θεωρητικά παραγόμενη μάζα}} \cdot 100 \quad (7.3)$$

Πίνακας 7-2: Απόδοση αντίδρασης σύνθεσης [BMIM][Br] στις διάφορες παρτίδες.

Πραγματική παραγόμενη μάζα (g)	18,12	18,34	18,43	18,50	17,90	18,30	18,06
Θεωρητικά παραγόμενη μάζα (g)	20,03	20,03	20,03	20,03	20,03	20,03	20,03
Απόδοση	90,5%	91,6%	92,0%	92,4%	89,4%	91,4%	90,2%

Η απόδοση είναι πολύ υψηλή σε όλες τις παρτίδες (89-92%) εξαιτίας του μεγάλου χρόνου αντίδρασης. Με αυτήν την μέθοδο σύνθεσης έχει παρατηρηθεί, βιβλιογραφικά, ακόμα και μεγαλύτερη απόδοση, 97%.^[12]

Στο τρίτο και τέταρτο πείραμα στα οποία χρησιμοποιήθηκαν καινούργια αντιδραστήρια τα οποία μόλις ανοίχτηκαν, κατά το στάδιο της εκχύλισης με τον οξικό αιθυλεστέρα παρατηρήθηκε στερεοποίηση του ιοντικού υγρού. Το στερεό σε υψηλές θερμοκρασίες επανέρχεται σε υγρή κατάσταση. Έτσι οι ποσότητες στερεού του στερεού που παρήχθησαν,

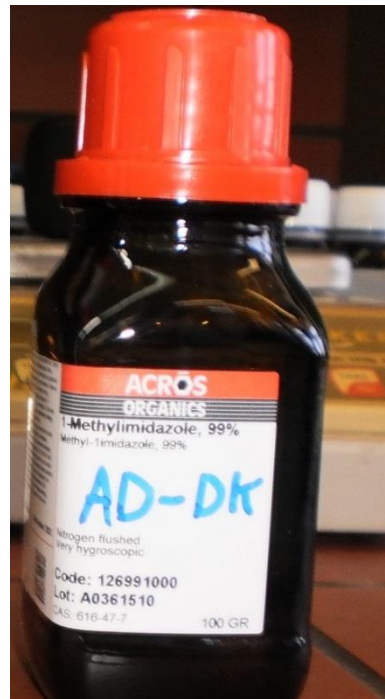
αφού θερμάνθηκαν οδηγήθηκαν για σύνθεση [BMIM][HSO₄] με ακτινοβολήση με την πειραματική διαδικασία που αναλύεται στην παράγραφο 7.2.2

Αναζητώντας, το θέμα βιβλιογραφικά βρέθηκε ότι έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές κρυστάλλωση του [BMIM][Br].^[13] Επίσης, για παρόμοιο ιμιδαζολικό ιοντικό υγρό, [BMIM][Cl], έχει γίνει έρευνα η οποία κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η περιεκτικότητα σε νερό έχει ισχυρή επίδραση στην διαδικασία κρυστάλλωσης και ότι σε πολύ χαμηλή περιεκτικότητα νερού υιοθετείται ευκολότερα η στερεή φάση.^[14]

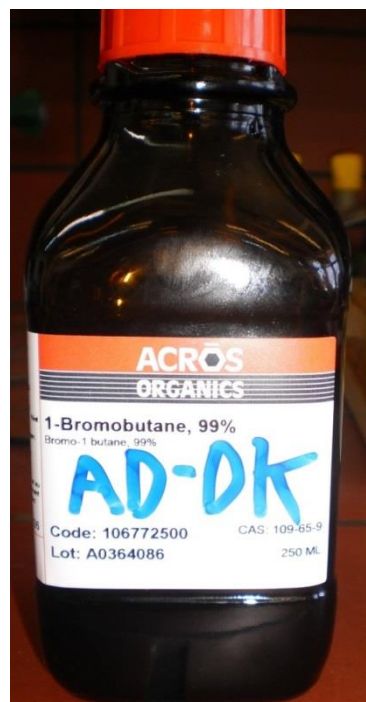
Το γεγονός ότι ήταν τα αντιδραστήρια ήταν καινούργια και συνεπώς εντελώς άνυδρα αφού δεν είχε προλάβει να ροφηθεί υγρασία καθώς και ότι μετά από 15 ημέρες περίπου μικρή ποσότητα στερεού που είχε φυλαχθεί επανήλθε στην υγρή κατάσταση συνηγορεί στο ότι η μικρή περιεκτικότητα σε νερό είναι υπεύθυνη για την κρυστάλλωση του ιοντικού υγρού.



Εικόνα 7-1: Στάγδην προσθήκη 1-βρωμοβουτανίου σε 1-μεθυλιμιδαζόλιο.



Εικόνα 7-2: 1-μεθυλιμιδαζόλιο.



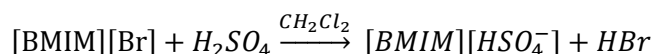
Εικόνα 7-3: 1-βρωμοβουτανίου.

7.2 Σύνθεση [BMIM][HSO₄]

Η σύνθεση του [BMIM][HSO₄] πραγματοποιήθηκε με δύο τρόπους, με προσθήκη θειικού οξέος και ακτινοβόληση με μικροκύματα.

7.2.1 Σύνθεση με προσθήκη θειικού οξέος

Η σύνθεση του [BMIM][HSO₄] με προσθήκη θειικού οξέος βασίζεται στην παρακάτω αντίδραση:



Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα παρακάτω

- [BMIM][Br] (παράχθηκε με την διαδικασία της παραγράφου 7.1)
- Άνυδρο διχλωρομεθάνιο (CH₂Cl₂), 99,8% (Fisher Scientific)
- Θειικό οξύ H₂SO₄, 95% (Fisher Scientific)

Η πειραματική διαδικασία ήταν η ακόλουθη, παρόμοια με αυτή της βιβλιογραφίας ^[15] :

1. Αρχικά κατασκευάζεται μια διάταξη όπως αυτή που φαίνεται στην Εικόνα 7-4.
2. Στην σφαιρική φιάλη των 50 mL, η οποία βρίσκεται σε παγόλουτρο επειδή η αντίδραση είναι εξώθερμη, περιέχονται 13,00g [BMIM][Br] και 9mL άνυδρου CH₂Cl₂ το οποίο λειτουργεί ως διαλύτης.
3. Γίνεται στάγδην προσθήκη 6,1 mL H₂SO₄ τα οποία περιέχονται στην διαχωριστική χοάνη.
4. Κατά την αντίδραση παράγεται αέριο HBr. Γι αυτό τον λόγο η διάταξη περιλαμβάνει δυο ψυκτήρες η οποίοι οδηγούν το αέριο σε μια σφαιρική φιάλη με απιονισμένο νερό, η οποία βρίσκεται σε παγόλουτρο ώστε να αυξηθεί η διαλυτότητα του HBr στο νερό. Το σύστημα παραμένει σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου και οι συνδέσεις μονώνονται καλά με parafilm.
5. Όταν ολοκληρωθεί η στάγδην προσθήκη, αφαιρείται το παγόλουτρο από την σφαιρική των 50mL και το μείγμα θερμαίνεται στους 40°C και παραμένει σε αυτήν την θερμοκρασία για 48h.
6. Μετά το πέρας της αντίδρασης το μείγμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το διχλωρομεθάνιο αφαιρείται με εξάτμιση σε περιστροφικό εξατμιστήρα.
7. Η σφαιρική φιάλη με το ιοντικό υγρό μεταφέρεται σε θερμαινόμενο λάδι σε 70°C και συνδέεται με αντλία κενού ώστε να εξατμιστούν ίχνη διαλύτη που έχουν παραμείνει και η ατμοσφαιρική υγρασία.



Εικόνα 7-4: Διάταξη σύνθεσης [BMIM][HSO₄] με προσθήκη θειικού οξέος

Επειδή το H₂SO₄ βρίσκεται σε υδατικό διάλυμα 95% w/v υπολογίζεται η μάζα του από τον τύπο

$$m_{H_2SO_4} = V \cdot \frac{\Pi}{100} \quad (7.4)$$

- $m_{H_2SO_4}$: Μάζα θειικού οξέος (g)
- Π : Περιεκτικότητα υδατικού διαλύματος θειικού οξέος

Τα moles των αντιδρώντων υπολογίζονται από τον τύπο (7.2)

Η αντίδραση είναι 1:1 συνεπώς θεωρητικά θα παραχθεί τόση ποσότητα [BMIM][HSO₄] όση η ποσότητα [BMIM][Br] αντέδρασε. Αφού υπολογιστεί η θεωρητική ποσότητα των moles του [BMIM][Br] και του HBr υπολογίζεται από τον τύπο (7.2) λυμένο ως προς την μάζα και η θεωρητικά παραγόμενη μάζα

Στον Πίνακα 7-3 παρουσιάζονται οι βασικοί υπολογισμοί.

Πίνακας 7-3: Βασικοί υπολογισμοί για την σύνθεση [BMIM][HSO₄] με προσθήκη θεικού οξέος.

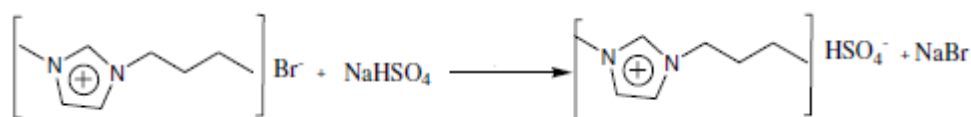
	[BMIM][Br]	+	H ₂ SO ₄	→	[BMIM][HSO ₄]	+	HBr
V _{διαλυματος} (mL)			6,1				
Περιεκτικότητα (w/v)			0,95				
m (g)	13,00		5,79		13,96		4,78
Mr (g/mol)	219,12		98,08		236,29		80,91
n (moles)	0,059		0,059		0,059		0,059

Η πραγματική ποσότητα που παράχθηκε ήταν 10,05 g Η απόδοση υπολογίζεται με βάση τον τύπο (3)

$$\text{Απόδοση} = 72,0 \%$$

7.2.2 Σύνθεση με χρήση ακτινοβολίας

Ο Singh και οι συνεργάτες συνέθεσαν [BMIM][HSO₄] με χρήση ακτινοβολίας της περιοχής των μικροκυμάτων.^[16] Εξαιτίας της ακτινοβολίας είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί η παρακάτω αντίδραση (Σχήμα 7-3):



Σχήμα 7-3: Αντίδραση σύνθεσης [BMIM][HSO₄] με ακτινοβολία

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα παρακάτω

- [BMIM][Br] (παράχθηκε με την διαδικασία της παραγράφου 7.1)
- Ένυδρο όξινο θειικό νάτριο (NaHSO₄·H₂O), 99% (Acros organics)
- Διχλωρομεθάνιο, analytical reagent grade (Fisher Scientific)

Η πειραματική διαδικασία ήταν η ακόλουθη:

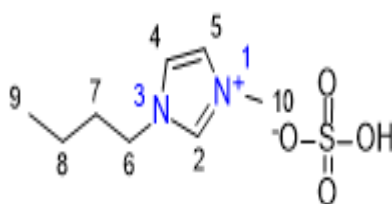
1. Εισάγονται 17g NaHSO₄·H₂O στον αντιδραστήρα, σχήματος δοκιμαστικού σωλήνα, κατασκευασμένο από χαλαζία (Εικόνα 7-5).
2. Προστίθεται ισομοριακή ποσότητα, 10,71g [BMIM][Br]. Εξαιτίας του μεγάλου ιξώδους του ιοντικού υγρού αφήνεται να περάσουν κάποια λεπτά ώστε να φτάσει το κατώτατο σημείο και να χει καλύψει όλη την έκταση του στερεού.
3. Ο αντιδραστήρας εισάγεται στον φούρνο και το μίγμα ακτινοβολείται. Ο χρόνος της αντίδραση είναι 24 min, η θερμοκρασία 75°C και η ισχύς της ακτινοβολία 70W.
4. Το μείγμα που προκύπτει εκχυλίζεται 10 φορές με 15 mL διχλωρομεθάνιο.
5. Το μείγμα διηθείται υπό κενό. Στον ηθμό παραμένει το στερεό NaBr ενώ στην κωνική φιάλη το μείγμα ιοντικού υγρού-διχλωρομεθανίου.

6. Το διήθημα μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη και τοποθετείται σε περιστροφικό εξατμιστήρα ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης.
7. Η σφαιρική φιάλη με το ιοντικό υγρό μεταφέρεται σε θερμαινόμενο λάδι στους 70°C για 3h και συνδέεται με αντλία κενού ώστε να εξατμιστούν ίχνη διαλύτη που έχουν παραμείνει και η ατμοσφαιρική υγρασία.

Για την ακτινοβόληση του μείγματος χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο StartSYNTH της Milestone (Εικόνα 7-6).

Στην συνέχεια ελέγχεται η καθαρότητα με φασματοσκοπία FTIR, NMR τα φάσματα βρίσκονται στα σχήματα Π-3, Π-4 του παραρτήματος 2. Ελήφθη φάσμα πρωτονίου, σε διαλύτη DMSO.

Η αντιστοίχιση των κορυφών με ομάδες του μορίου γίνεται με βάση το Σχήμα 7-4 .



Σχήμα 7-4: Αρίθμηση N και C για το [BMIM][HSO₄].

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ(ppm) 9.165 (s, 1H, **H-2**), 7.769 (s, 1H, **H-4**), 7.698(s, 1H, **H-5**), 4.163 (t, J=6.9 Hz, 2H, **H-6**), 3.858 (s, 3H, **H-10**), 1.814-1.716 (m, 2H, **H-7**) , 1.322-1.199 (m, 2H, **H-8**), 0.902 (t, J=7.2 Hz, 3H, **H-9**)

Στον Πίνακα 7-4 παρουσιάζονται οι βασικοί υπολογισμοί. Τα moles των αντιδρώντων [BMIM][Br] υπολογίζονται NaHSO₄·H₂O υπολογίζονται από τον τύπο (7.2). Η αντίδραση είναι 1:1 συνεπώς θεωρητικά θα παραχθούν τόσα moles [BMIM][HSO₄] όσα moles [BMIM][Br] αντέδρασαν. Από τον τύπο (7.2) λυμένο ως προς την μάζα υπολογίζονται οι θεωρητική ποσότητα της μάζας των προϊόντων

Πίνακας 7-4: Υπολογισμοί για την σύνθεση [BMIM][HSO₄] με ακτινοβόληση.

	[BMIM][Br]	+	NaHSO ₄ ·H ₂ O	→	[BMIM][HSO ₄]	+	NaBr
m (g)	17,00		10,71		18,33		7,98
Mr (g/mol)	219,12		138,07		236,29		102,89
n (moles)	0,078		0,078		0,078		0,078

Η ποσότητα που χρειάστηκε παράχθηκε σε τρεις παρτίδες ενώ πρώτα είχαν γίνει δύο δοκιμαστικά πειράματα με μικρότερες ποσότητες (4,5g [BMIM][Br]) σε διαφορετικές συνθήκες ώστε να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες. Στον Πίνακα 7-5 έχουν υπολογιστεί οι αποδόσεις για κάθε παρτίδα

Πίνακας 7-5: Απόδοση αντίδρασης σύνθεσης [BMIM][HSO₄] σε διαφορετικές συνθήκες και σε διάφορες παρτίδες.

Συνθήκες (T,t,E)	50°C, 11 min, 70W	60°C, 17min, 70W	75 °C, 24min, 70W	75 °C, 24min, 70W	75 °C, 24min, 70W
Πραγματική παραγόμενη μάζα (g)	3,98	4,22	12,61	13,09	12,05
Θεωρητικά παραγόμενη μάζα(g)	5,14	5,14	18,33	18,33	18,33
Απόδοση	77,5 %	82,2 %	68,8%	71,4%	65,7%

Η απόδοση βιβλιογραφικά^[16] φτάνει το 92%. Το γεγονός ότι η απόδοση στα πειράματα που έγιναν είναι πολύ μικρότερη αποδίδεται στο ότι οι ποσότητες των αντιδρώντων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πολύ μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες της βιβλιογραφίας (1g). Αυτή η θεωρία ενισχύεται από το ότι στα δοκιμαστικά πειράματα που η ποσότητα των αντιδρώντων ήταν μικρότερη, η απόδοση ήταν μεγαλύτερη. Όσο μικρότερη η ποσότητα των αντιδραστηρίων τόσο καλύτερη η ανάδευση και συνεπώς καλύτερη επαφή μεταξύ των αντιδρώντων.

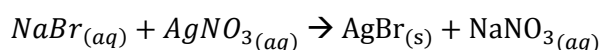


Εικόνα 7-5: Τα αντιδρώντα [BMIM][Br] και NaHSO₄·H₂O έχουν εισαχθεί στον αντιδραστήρα



Εικόνα 7-6: Φούρνος μικροκυμάτων, μοντέλο StartSYNTH της Milestone.

Την πρώτη φορά που παράχθηκε το ιοντικό υγρό [BMIM][HSO₄] εκτός από τα φάσματα που αποδεικνύουν ότι πράγματι έχει πραγματοποιηθεί η αντίδραση, έστω σε κάποιο ποσοστό, για να υπολογιστεί αν έχει προκύψει κατά αποκλειστικότητα [BMIM][HSO₄] ή μείγμα [BMIM][Br] - [BMIM][HSO₄] γίνεται ταυτοποίηση του στερεού που έχει παραμείνει. Η ταυτοποίηση βασίζεται στην παρακάτω αντίδραση διπλής αντικατάστασης και την παραγωγή λευκού ιζήματος βρωμιούχου αργύρου



1. Προστίθεται ποσότητα απιονισμένου νερού σε δοκιμαστικό σωλήνα έως ότου διαλυθούν τα 1,77g του ιζήματος που έχει προκύψει.
2. Προστίθεται ποσότητα απιονισμένου νερού σε δοκιμαστικό σωλήνα έως ότου διαλυθούν τα 2,92g AgNO₃.
3. Τα δύο υδατικά διαλύματα αναμιγνύονται και προκύπτει ακαριαία λευκό ίζημα (Εικόνα 7-7).
4. Γίνεται διήθηση και ζυγίζεται η ποσότητα του ιζήματος (2,38g).

Οι υπολογισμοί για την ταυτοποίηση του ιζήματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 7-6

Πίνακας 7-6: Υπολογισμοί για την ταυτοποίηση του ιζήματος που παράχθηκε.

	NaBr	+	AgNO ₃	→	AgBr	+	NaNO ₃
m (g)	1,77		2,92		3,23		1,46
Mr(g/mol)	102,89		169,87		187,77		84,99
n (moles)	0,017		0,017		0,017		0,017

Όπως φαίνεται παραπάνω η θεωρητικά παραγόμενη ποσότητα ιζήματος είναι 3,23 g ενώ παράχθηκαν 2,38g. Η καθαρότητα του μείγματος συνεπώς είναι 73,7%. Το γεγονός ότι έχει προκύψει μείγμα ιοντικών υγρών και όχι καθαρό ιοντικό υγρό δεν απαραίτητα ανεπιθύμητο καθώς έχουν χρησιμοποιηθεί μείγματα ιοντικών υγρών για αποθείωση καυσίμων.



Εικόνα 7-7: Σχηματισμός λευκού ιζήματος εξαιτίας της παραγωγής AgBr

Τα πλεονεκτήματα της σύνθεσης με ακτινοβολήση με μικροκύματα σε σχέση με την σύνθεση με προσθήκη είναι σαφέστατα. Καταρχάς αποφεύγεται η παραγωγή του διαβρωτικού αερίου HBr γεγονός το οποίο οδηγεί σε απλούστερη διάταξη. Κατά δεύτερον, ο χρόνος σύνθεσης μειώνεται από τις 48h στα 24min.

Κεφάλαιο 8: Αποθείωση καυσίμων

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική διαδικασία η οποία είναι ίδια για όλα τα δείγματα στα οποία έγινε απόθείωση και τα αποτελέσματα των πειραμάτων. Συνολικά αποθειώθηκαν επτά διαφορετικά δείγματα καυσίμων και δύο μοντέλα καυσίμου. Παρουσιάζεται κάθε δείγμα ξεχωριστά. Παρατίθενται οι μετρήσεις που έγιναν για τον χαρακτηρισμό καθώς και τα αποτελέσματα της εκχυλιστικής και οξειδωτικής αποθείωσης. Για τον χαρακτηρισμό κάθε δείγματος έγινε μέτρηση της περιεκτικότητας σε θείο, μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους στους 15 °C και στους 40 °C, κατασκευάστηκε η καμπύλη απόσταξης καθώς επίσης ελήφθη και φάσμα FTIR. Στα πειράματα εκχυλιστικής και οξειδωτικής αποθείωσης χρησιμοποιήθηκε ως εκχυλιστικό μέσω τα ιοντικά υγρά [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄]. Έγινε προσπάθεια οξείδωσης των δειγμάτων τόσο με οξικό οξύ παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου όσο και με καταλύτη φωσφοβολφραμικό οξύ παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου. Σε κάποια δείγματα ενδέχεται να αλλάζουν κάποιες ποσότητες ή κάποιες αναλογίες. Οποιαδήποτε αλλαγή έχει γίνει από τις ποσότητες και αναλογίες που περιγράφονται στην πειραματική διαδικασία αναφέρονται αναλυτικά όταν παρουσιάζεται το δείγμα.

8.1 Πειραματική διαδικασία εκχυλιστικής αποθείωσης

Σε κωνική φιάλη των 50mL προστίθενται περίπου 9,00 g δείγματος καυσίμου και 3,00g ιοντικού υγρού. Η μαζική αναλογία $m_{\text{καυσίμου}}/m_{\text{IL}}$ σε όλα τα πειράματα είναι ίση με 3. Το διφασικό μείγμα αναδεύεται ισχυρά (500-600 rpm) για 30 min.^[17] Η θερμοκρασία της εκχύλισης σε όλα τα πειράματα είναι αυτή του περιβάλλοντος. Έπειτα το μείγμα τοποθετείται σε διαχωριστική χοάνη των 125 mL όπου αφήνεται να ηρεμήσει. Στην πάνω φάση βρίσκεται το αποθειωμένο καύσιμο ενώ στην κάτω φάση το ιοντικό υγρό με τις θειούχες ενώσεις. Διαχωρίζεται με προσοχή το καύσιμο από το ιοντικό υγρό και έπειτα αφού ζυγιστεί για να υπολογιστούν οι απώλειες, μετράται η περιεκτικότητα του σε θείο στο XRF. Στο XRF ανάλογα με την αρχική περιεκτικότητα σε θείο επιλέγεται η κατάλληλη μέθοδος βαθμονόμησης. Σε περίπτωση που στο αποθειωμένο καύσιμο έχει παραμείνει έστω και ελάχιστη ποσότητα ιοντικού υγρού η μέτρηση στο XRF δεν δίνει αποτέλεσμα.

8.2 Πειραματική διαδικασία οξειδωτικής αποθείωσης

8.2.1 Οξείδωση

Χωρίς καταλύτη

Η πειραματική διαδικασία είναι παρόμοια με αυτήν που αναφέρεται στην βιβλιογραφία.^[18] Σε σφαιρική φιάλη των 250 mL προστίθενται 100g δείγματος. Έπειτα προστίθενται στο δείγμα ποσότητα οξικού οξέος (περιεκτικότητα 99%). Η γραμμομοριακή αναλογία $n_{\text{CH}_3\text{COOH}}/n_s$ είναι ίση με 17. Στην σφαιρική φιάλη τοποθετείται ψυκτήρας και η διάταξη μεταφέρεται σε hot plate όπου το δείγμα θερμαίνεται υπό συνεχή ανάδευση (περίπου 400 rpm) έως ότου η θερμοκρασία σταθεροποιηθεί στους 90°C. Όταν σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία στην επιθυμητή τιμή προστίθενται η ποσότητα διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου (περιεκτικότητα 30%). Η γραμμομοριακή αναλογία $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_s$ είναι ίση με 3. Στην συνέχεια το τελικό μείγμα αφήνεται υπό θέρμανση και ανάδευση για 3h ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση.

Με καταλύτη

Σε σφαιρική φιάλη των 250 mL προστίθενται 100g δείγματος. Έπειτα προστίθενται στο δείγμα ποσότητα φωσφοβολφραμικού οξέος, $H_3[P(W_3O_{10})_4] \cdot 14H_2O$ (παρακάτω θα αναφέρεται ως HPW). Η γραμμομοριακή αναλογία n_{HPW}/n_S είναι ίση με 1/50. Στην σφαιρική φιάλη τοποθετείται ψυκτήρας και η διάταξη μεταφέρεται σε hot plate όπου το δείγμα θερμαίνεται υπό συνεχή ανάδευση (περίπου 400 rpm) έως ότου η θερμοκρασία σταθεροποιηθεί στους 90°C. Όταν σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία στην επιθυμητή τιμή προστίθενται η ποσότητα διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου (περιεκτικότητα 30%). Η γραμμομοριακή αναλογία $n_{H_2O_2}/n_S$ είναι ίση με 6. Στην συνέχεια το τελικό μείγμα αφήνεται υπό θέρμανση και ανάδευση για 3h ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση.^[19]

8.2.2 Εκπλύση

Η διαδικασία της έκπλυσης του μίγματος θεωρείται απαραίτητη για την απομάκρυνση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και του οξικού οξέος. Η έκπλυση πραγματοποιείται με θερμό απιονισμένο νερό. Τα δύο οξειδωτικά είναι ευδιάλυτα στο νερό αλλά όχι στο καύσιμο. Το δείγμα του καυσίμου τοποθετείται σε διαχωριστική χοάνη και προστίθεται το απιονισμένο νερό σε αναλογία περίπου $V_{\text{απιονισμένου}}/V_{\text{δείγματος}} = 1/2$. Έπειτα η διαχωριστική χοάνη ανακινείται πολύ καλά. Στην συνέχεια αφαιρείται η κάτω φάση στην οποία έχει συγκεντρωθεί το νερό με τα οξειδωτικά. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται 4 φορές έτσι ώστε να απομακρυνθεί όλη η ποσότητα του οξειδωτικού συστήματος. Στην περίπτωση που έχει χρησιμοποιηθεί καταλύτης, διαλύεται σε κάποιο ποσοστό στην φάση του H_2O_2 αλλά όχι στο καύσιμο.^[19] Όση ποσότητα καταλύτη έχει παραμείνει στην σφαιρική φιάλη μετά το πέρας της αντίδρασης και το δείγμα αφαιρείται με απόχυση και χρειάζονται να πραγματοποιηθούν δύο εκπλύσεις για την απομάκρυνση του H_2O_2 . Κατόπιν, το δείγμα φυγοκεντρείται για περίπου 30 min έτσι ώστε να απομακρυνθούν ίχνη νερού τα οποία έχουν παραμείνει μετά τις εκπλύσεις. Ποσότητα δείγματος χάνεται κατά τις εκπλύσεις, ειδικά στα δείγματα με πυκνότητα παραπλήσια του νερού, εξαιτίας της διάλυσης του στο νερό. Τέλος, λαμβάνεται φάσμα FTIR του δείγματος για να ελεγχθεί εάν έχουν εμφανιστεί οι κορυφές των σουλφονών δηλαδή εάν η διαδικασία της οξείδωσης ήταν επιτυχής.

8.2.3 Εκχύλιση

Αν είναι επιτυχής η οξείδωση του δείγματος τότε ακολουθεί η εκχύλιση με ιοντικά υγρά. Η διαδικασία της εκχύλισης είναι ίδια με αυτή που περιγράφεται στην παράγραφο 8.1.

8.3 Αποτελέσματα

8.3.1 LCO HS

Πρόκειται για δείγμα Light Cycle Oil υψηλού θείου.

Χαρακτηρισμός

Αρχικά παρουσιάζονται οι ιδιότητες που μετρήθηκαν για τον χαρακτηρισμό του δείγματος.

Πίνακας 8-1: Μέτρηση περιεκτικότητας θείου στο δείγμα LCO HS.

Ιδιότητα	Τιμή	Μονάδα μέτρησης
Περιεκτικότητα σε θείο	32400	ppmw

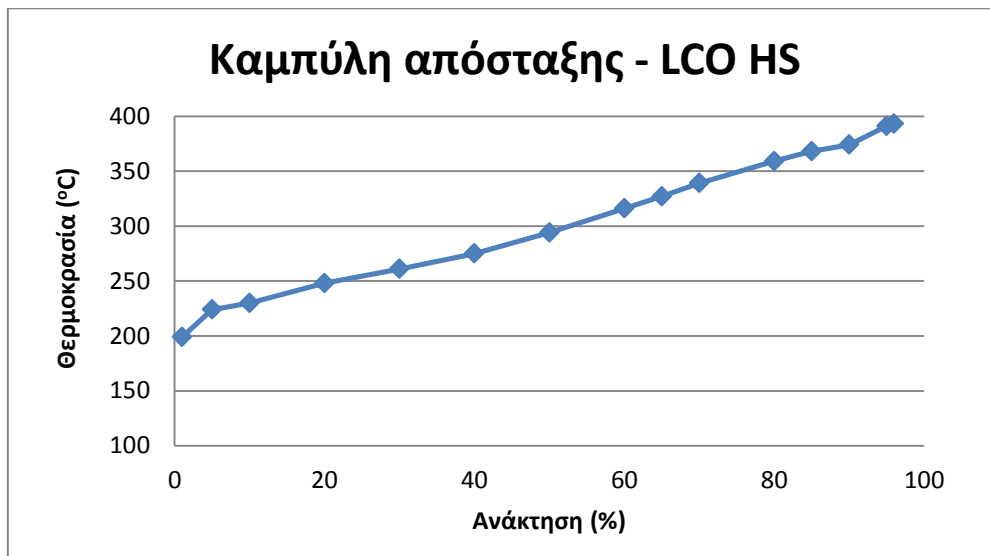
Πίνακας 8-2: Μέτρηση πυκνότητας και ιξώδους στους 15°C και στους 40°C στο δείγμα LCO HS.

Μέγεθος	Τιμή		Μονάδα
Θερμοκρασία (T)	15	40	°C
Δυναμικό Ιξώδες (η)	4,7082	2,4824	mPa·s
Κινηματικό Ιξώδες (μ)	5,0187	2,6992	mm ² /s
Πυκνότητα (ρ)	0,9381	0,9197	g/cm ³

Έπειτα κατασκευάζεται η καμπύλη απόσταξης. Εξαιτίας της ύπαρξης πολλών διαφορετικών ενώσεων στο μείγμα του καυσίμου δεν είναι δυνατός ο προσδιορισμός ενός συγκεκριμένου σημείου βρασμού αλλά προσδιορίζεται μια καμπύλη. Η απόσταξη πραγματοποιείται με την EN ISO 3405 (ισοδύναμη με την μέθοδο (ASTM D86)). Βασική παράμετρος η οποία επηρεάζει την περιοχή βρασμού του καυσίμου είναι η σύστασή του. Εισάγονται σε μια φλάσκα 100 ml από το καύσιμο και θερμαίνονται. Οι ατμοί που παράγονται συμπυκνώνονται. Η κλασμάτωση που επιτυγχάνεται αντιστοιχεί σε μία θεωρητική βαθμίδα (δεν υπάρχει δυνατότητα ικανοποιητικού διαχωρισμού του καυσίμου σε συστατικά). Ο ρυθμός συμπύκνωσης των υδρατμών πρέπει να είναι 5mL/min και το δείγμα να αρχίζει να αποστάζει στα πρώτα 10 λεπτά θέρμανσης^[20]. Καταγράφονται οι θερμοκρασίες στις οποίες αποστάζουν συγκεκριμένα ποσοστά του καυσίμου.

Πίνακας 8-3: Θερμοκρασίες στις οποίες αποστάζουν συγκεκριμένα ποσοστά του δείγματος LCO HS.

Ανάκτηση (%)	T (°C)
IBP	199
5	224
10	230
20	248
30	261
40	275
50	294
60	316
65	327
70	339
80	359
85	368
90	374
95	391
FBP (96)	393



Διάγραμμα 8-1: Καμπύλη απόσταξης δείγματος LCO HS

Το φάσμα FTIR παρουσιάζεται βρίσκεται όπως και όλα τα φάσματα στο παράρτημα 2 και συγκεκριμένα στο Σχήμα Π-5

Εκχυλιστική αποθείωση

Για όλα τα δείγματα το ποσοστό αποθείωσης υπολογίζεται από την σχέση:

$$P_{\text{αποθείωσης}} = \frac{S_{\text{αρχ}} - S_{\text{τελ}}}{S_{\text{αρχ}}} \cdot 100$$

Όπου

- $P_{\text{αποθείωσης}}$: Ποσοστό αποθείωσης (%)

- $S_{αρχ}$: Αρχική συγκέντρωση θείου στο δείγμα (ppmw)
- $S_{τελ}$: Τελική συγκέντρωση θείου στο δείγμα (ppmw)

Και το ποσοστό απωλειών υπολογίζεται από την σχέση

$$P_{απωλειών} = \frac{m_{αρχ} - m_{τελ}}{m_{αρχ}} \cdot 100$$

- $P_{απωλειών}$: Ποσοστό απωλειών(%)
- $m_{αρχ}$: Αρχική μάζα δείγματος (ppmw)
- $m_{τελ}$: Τελική μάζα δείγματος (ppmw)

Τα αποτελέσματα της εκχυλιστική αποθείωσης στο δείγμα LCO HS παρουσιάζονται στον πίνακα 8-4

Πίνακας 8-4: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα LCO HS με εκχυλιστική αποθείωση.

Ιοντικό υγρό	Αρχική μάζα δείγματος (g)	Μάζα IL (g)	Τελική μάζα δείγματος (g)	Τελική περιεκτικότητα θείου (ppm)	Ποσοστό αποθείωσης	Ποσοστό απωλειών
[BMIM][Br]	9,00	3,00	8,27	23830	26,5%	8,1%
[BMIM][HSO ₄]	9,00	3,00	8,57	21460	33,8%	4,8%

Τα ποσοστά εκχυλιστικής αποθείωσης δεν θεωρούνται υψηλά και τα τελικά επίπεδα θείου είναι πολύ υψηλά.

Τα ποσοστά απωλειών μετρούνται ώστε να διερευνηθεί τυχόν διαλυτότητα του δείγματος στο ιοντικό υγρό καθώς το ιοντικό υγρό έπειτα από την εκχύλιση λαμβάνει το χρώμα του δείγματος (Εικόνες 8-1 & 8-2).



Εικόνα 8-1: Το ιοντικό υγρό [BMIM][Br] πριν από την εκχύλιση με τα δείγματα LCO (αριστερά) και μετά την εκχύλιση (δεξιά)



Εικόνα 8-2: Διαχωρισμός φάσεων έπειτα από εκχύλιση με το ιοντικό υγρό [BMIM][HSO₄]. Πάνω διακρίνεται η φάση του καύσιμου και κάτω η φάση του ιοντικού υγρού.

Οξειδωτική αποθείωση

Προκειμένου να διαφυλαχθεί η συνεκτικότητα και η συνοχή του κειμένου η μάζα των οξειδωτικών (H₂O₂, CH₃COOH, HPW), όλοι οι υπολογισμοί καθώς και η διαδικασία με την οποία πραγματοποιήθηκαν οι υπολογισμοί, για όλα τα δείγματα περιγράφονται αναλυτικά στο Παράρτημα 1. Για το δείγμα LCO HS οι υπολογισμοί βρίσκονται στον πίνακα Π-1.

Χωρίς καταλύτη

Η διαδικασία οξείδωσης ήταν επιτυχής όπως φαίνεται στα διαγράμματα Σχήμα Π-5 και Σχήμα Π-6. Πιο συγκεκριμένα η διαφορά τους έγκειται στις δυο κορυφές με κυματαριθμούς 1150cm⁻¹ και 1300cm⁻¹ χαρακτηριστικές της παρουσίας σουλφόνης.

Για να υπάρξει μέτρο σύγκρισης χρησιμοποιήθηκε εκτός από τα ιοντικά υγρά και ένας συμβατικός διαλύτης, η μεθανόλη. Η μεθανόλη χρησιμοποιήθηκε σε δυο αναλογίες, η πρώτη αναλογία $\frac{m_{\text{καυσίμου}}}{m_{\text{MeOH}}} = \frac{3}{1}$ είναι η ίδια με αυτήν που χρησιμοποιήθηκαν και τα ιοντικά υγρά και μια η δεύτερη $\frac{m_{\text{καυσίμου}}}{m_{\text{MeOH}}} \approx \frac{1}{2}$ η οποία είναι μεγαλύτερη. Βιβλιογραφικά χρησιμοποιούνται μεγάλες αναλογίες μεθανόλη/καύσιμο.^[21]

Πίνακας 8-5: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα LCO HS με οξειδωτική αποθείωση χωρίς καταλύτη.

Διαλύτης	Αρχική μάζα δείγματος (g)	Μάζα διαλύτη (g)	Τελική μάζα δείγματος (g)	Τελική περιεκτικότητα θείου (ppm)	Ποσοστό αποθείωσης	Ποσοστό απωλειών οξείδωσης	Ποσοστό απωλειών εκχύλισης
[BMIM][Br]	9,09	3,03	8,35	10590	67,3%	15,1%	8,1%
[BMIM][HSO ₄]	7,98	2,66	7,41	12310	62,0%	15,1%	7,1%
MeOH	12,03	4,01	9,07	13540	58,2%	15,1%	24,6%
MeOH	20,03	40,29	6,74	5724	82,3%	15,1%	66,4%

Παρατηρείται ότι για τις ίδιες αναλογίες το ποσοστό αποθείωσης είναι ελαφρά αυξημένο για τα ιοντικά υγρά σε σχέση με την μεθανόλη. Ωστόσο το μεγαλύτερο πλεονέκτημα τους είναι οι μικρότερες απώλειες κατά την εκχύλιση. Το δείγμα έχει μεγάλη διαλυτότητα στην μεθανόλη ειδικά όταν αυτή χρησιμοποιείται σε μεγάλες αναλογίες. Αυτός είναι ο λόγος άλλωστε που έχει εγκαταλειφθεί η προσπάθεια χρήσης μεθανόλης στην οξειδωτική αποθείωση.

Με καταλύτη

Ο Li και οι συνεργάτες ^[19] χρησιμοποιώντας ως καταλύτη το φωσφοβολφραμικό οξύ ως καταλύτη παρουσία H₂O₂ πραγματοποίησαν ταυτόχρονα την οξείδωση και την εκχύλιση του δείγματος. Έγινε ένα πείραμα ακολουθώντας αυτήν την διαδικασία. Πιο συγκεκριμένα: Σε μια σφαιρική φιάλη προστίθενται 9,99g δείγματος LCO HS, 3,33g [BMIM][Br] ($m_k/m_{IL} = 3/1$), 6,89g διαλύματος H₂O₂ 30% κ.β ($n_{H_2O_2}/n_s = 6/1$) και 0,32g HPW ($n_s/n_{HPW} = 100/1$). Η σφαιρική τοποθετείται ψυκτήρας και η διάταξη μεταφέρεται σε hot plate όπου το δείγμα θερμαίνεται στους 70°C υπό συνεχή ανάδευση για 3h. Έπειτα το δείγμα μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη και οι δυο φάσεις που έχουν σχηματιστεί διαχωρίζονται. Τα αποτελέσματα αυτού του πειράματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 8-6

Πίνακας 8-6: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα LCO HS με ταυτόχρονη εκχύλιση και οξείδωση του δείγματος.

Διαλύτης	Αρχική μάζα δείγματος (g)	Μάζα διαλύτη (g)	Τελική μάζα δείγματος (g)	Τελική περιεκτικότητα θείου (ppm)	Ποσοστό αποθείωσης	Ποσοστό απωλειών
[BMIM][Br]	9,99	3,33	9,05	22720	29,9%	9,4%

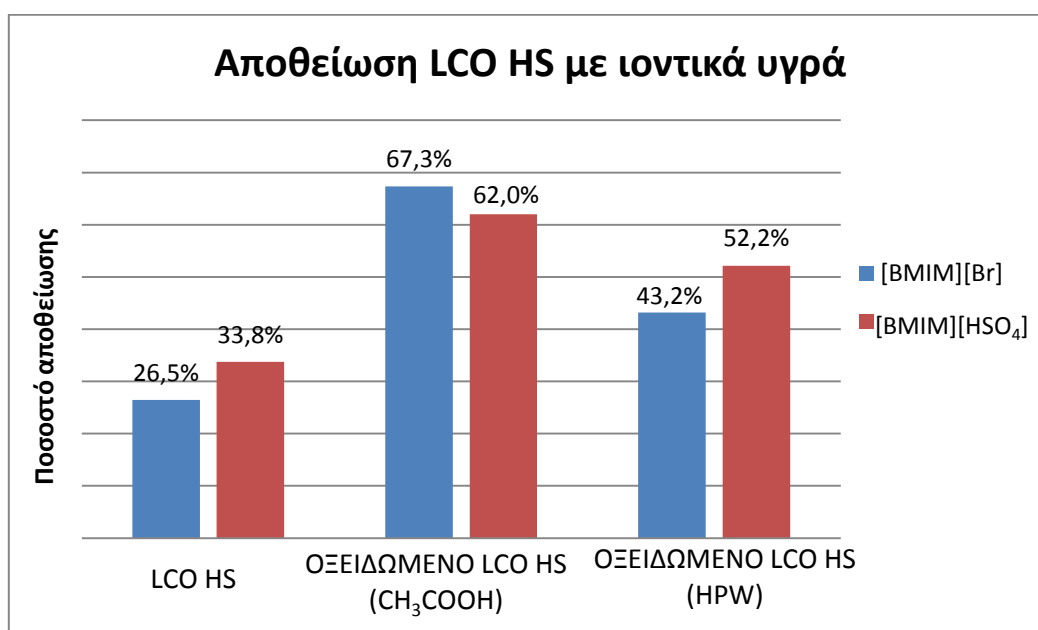
Αν και γίνεται κατανοητό ότι ο χρόνος σύμπτυξης του σταδίου της εκχύλισης και της οξείδωσης καθώς και η ελαχιστοποίηση των απωλειών του δείγματος αφού δεν θα υπάρχουν εκπλύσεις, είναι πολύ μεγάλο κέρδος για την βιομηχανία αυτή η διεργασία παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι δεν μπορεί να γίνει έλεγχος, με την τεχνική FTIR, αν έχει επιτύχει η οξείδωση. Το γεγονός ότι τα επίπεδα θείου ήταν μόνο 3,4% μικρότερα σε σχέση με την εκχυλιστική αποθείωση δείχνει ότι το δείγμα οξειδώθηκε σε πολύ μικρό βαθμό. Γι αυτό στα επόμενα πειράματα πραγματοποιήθηκε πρώτα η οξείδωση και σε διαφορετικό στάδιο η εκχύλιση.

Έπειτα πραγματοποιήθηκε οξειδωτική αποθείωση με την πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε στην παράγραφο 8.2. Η οξείδωση ήταν επιτυχής όπως φαίνεται όπως φαίνεται στα σχήματα Π-5 και Π-7 όπου εμφανίζονται και πάλι οι χαρακτηριστικές κορυφές της παρουσίας σουλφονών (1150cm^{-1} και 1300cm^{-1}). Στον Πίνακα 8-7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της οξειδωτικής αποθείωσης με χρήση καταλύτη.

Πίνακας 8-7: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα LCO HS με οξειδωτική αποθείωση με καταλύτη.

Ιοντικό υγρό	Αρχική μάζα δείγματος (g)	Μάζα IL (g)	Τελική μάζα δείγματος (g)	Τελική περιεκτικότητα θείου (ppm)	Ποσοστό αποθείωσης (%)	Ποσοστό απωλειών οξείδωσης	Ποσοστό απωλειών εκχύλισης
[BMIM][Br]	8,04	2,68	7,27	18400	43,2%	9,2%	9,6%
[BMIM][HSO ₄]	8,04	2,68	7,17	15500	52,2%	9,2%	10,8%

Είναι εμφανές από τους πίνακες 8-4, 8-5 και 8-7 ότι τα οξειδωμένα δείγματα έχουν πολύ καλύτερα ποσοστά αποθείωσης, για αυτό άλλωστε πραγματοποιείται και η διεργασία της οξείδωσης. Αυτή η παρατήρηση αποτυπώνεται γραφικά στο Διάγραμμα 8-2.



Διάγραμμα 8-2: Ποσοστά αποθείωσης του δείγματος LCO HS με εκχυλιστική και οξειδωτική αποθείωση με χρήση ιοντικών υγρών

8.3.2 LCO LS

Το συγκεκριμένο δείγμα είναι Light Cycle Oil χαμηλού θείου.

Χαρακτηρισμός

Αρχικά παρατίθενται οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό του δείγματος LCO LS.

Πίνακας 8-8: Μέτρηση περιεκτικότητας θείου στο δείγμα LCO LS.

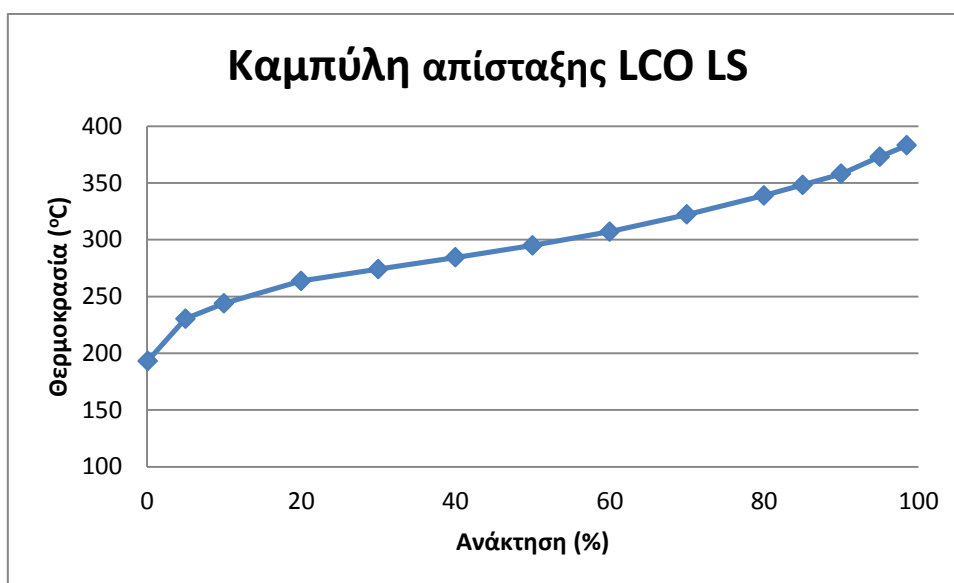
Ιδιότητα	Τιμή	Μονάδα μέτρησης
Περιεκτικότητα σε θείο	3969	ppmw

Πίνακας 8-9: Μέτρηση πυκνότητας και ιξώδους στους 15°C και στους 40°C στο δείγμα LCO LS.

Μέγεθος	Τιμή		Μονάδα
Θερμοκρασία (Τ)	15	40	°C
Δυναμικό Ιξώδες (η)	8,1698	3,7013	mPa·s
Κινηματικό Ιξώδες (μ)	8,4941	3,9214	mm ² /s
Πυκνότητα (ρ)	0,9618	0,9439	g/cm ³

Πίνακας 8-10: Θερμοκρασίες στις οποίες αποστάζουν συγκεκριμένα ποσοστά του δείγματος LCO LS.

Ανάκτηση (%)	°C
IBP	193
5	230
10	244
20	264
30	274
40	284
50	295
60	307
70	322
80	339
85	348
90	358
95	373
FBP (98,5)	383



Διάγραμμα 8-3: Καμπύλη απόσταξης δείγματος LCO LS

Το φάσμα FTIR παρουσιάζεται στο σχήμα Π-8

Εκχυλιστική αποθείωση

Τα αποτελέσματα της εκχυλιστικής απόθειας στο δείγμα LCO LS παρουσιάζονται στον πίνακα 8-11

Πίνακας 8-11: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα LCO LS με εκχυλιστική αποθείωση.

Ιοντικό υγρό	Αρχική μάζα δείγματος (g)	Μάζα ΙΙ (g)	Τελική μάζα δείγματος (g)	Τελική περιεκτικότητα θείου (ppm)	Ποσοστό αποθείωσης	Ποσοστό απωλειών
[BMIM][Br]	9,00	3,00	8,23	3868	2,5%	8,6%
[BMIM][HSO ₄]	9,09	3,03	8,60	3517	11,4%	5,4%

Τα ποσοστά αποθείωσης είναι ιδιαίτερος χαμηλά για αυτό το δείγμα

Οξειδωτική αποθείωση

Οι υπολογισμοί της μάζας των οξειδωτικών και των απωλειών στο στάδιο της οξείδωσης για το δείγμα LCO HS βρίσκονται στον Πίνακα Π-2.

Χωρίς καταλύτη

Από τα σχήματα Π-8 και Π-9 προκύπτει ότι η προσπάθεια οξείδωσης δεν ήταν επιτυχής αφού δεν εμφανίστηκε καμία κορυφή στο διάστημα $1120-1350\text{ cm}^{-1}$ που να μαρτυρά την παρουσία σουλφόνης.

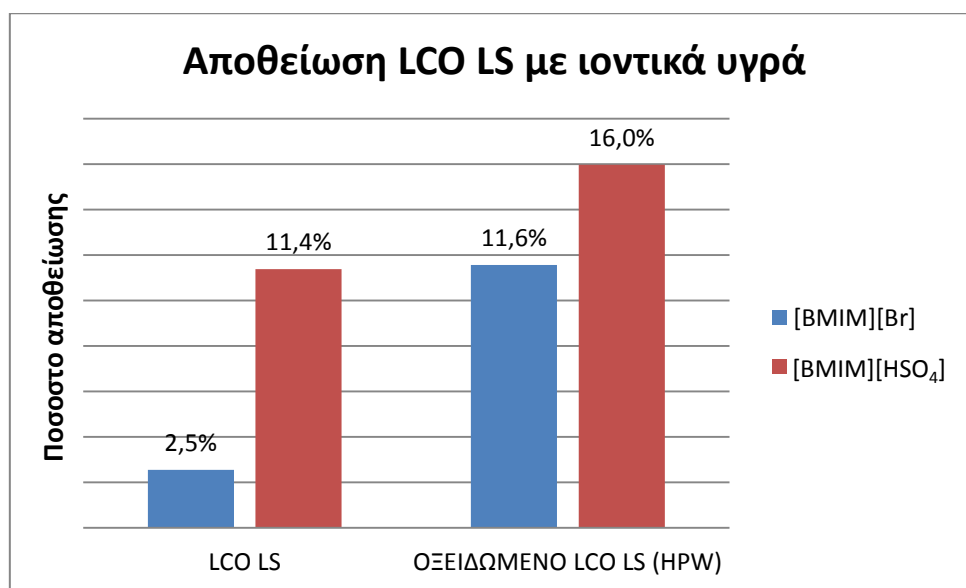
Με καταλύτη

Από τα σχήματα Π-8 και Π-10 παρατηρείται ότι έχουν σχηματιστεί κορυφές με κυματαριθμούς 1200cm^{-1} και 1300cm^{-1} και συνεπώς η διαδικασία της οξείδωσης θεωρείται επιτυχής. Ωστόσο εξαιτίας της μεγάλης διαπερατότητας που έχουν αυτές οι κορυφές δεν αναμένεται τα ποσοστά αποθείωσης να είναι σημαντικά αυξημένα. Στον πίνακα 8-12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της οξειδωτικής αποθείωσης με χρήση καταλύτη

Πίνακας 8-12: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα LCO LS με οξειδωτική αποθείωση (HPW- H_2O_2).

Ιοντικό υγρό	Αρχική μάζα δείγματος (g)	Μάζα IL (g)	Τελική μάζα δείγματος (g)	Τελική περιεκτικότητα θείου (ppm)	Ποσοστό αποθείωσης	Ποσοστό απωλειών οξείδωσης	Ποσοστό απωλειών εκχύλισης
[BMIM][Br]	9,00	3,00	8,39	3510	11,6%	6,9%	6,8%
[BMIM][HSO ₄]	9,00	3,00	8,42	3335	16,0%	6,9%	6,4%

Στο παρακάτω σχήμα παρατίθενται συγκριτικά τα αποτελέσματα της εκχυλιστικής αποθείωσης.



Διάγραμμα 8-4: Ποσοστά αποθείωσης του δείγματος LCO LS με εκχυλιστική και οξειδωτική αποθείωση με χρήση ιοντικών υγρών

Πράγματι, στην οξειδωτική αποθείωση τα ποσοστά αποθείωσης ήταν ελαφρά αυξημένα σε σχέση με την εκχυλιστική αλλά και πάλι τα αποτελέσματα δεν θεωρούνται ικανοποιητικά

8.3.3 LCCO

Το συγκεκριμένο δείγμα Light Catalytic Cycle Oil (LCCO) προκύπτει από την διεργασία της καταλυτική πυρόλυσης αλλά η ονομασία του προέρχεται από την εταιρεία ΕΛ.ΠΕ σε αντίθεση με τα δύο παραπάνω δείγμα (LCO HS, LCO LS) τα οποία προέρχονται από την εταιρεία MotorOil

Χαρακτηρισμός

Αρχικά παρατίθενται οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό του δείγματος LCCO.

Πίνακας 8-13: Μέτρηση περιεκτικότητας θείου στο δείγμα LCCO.

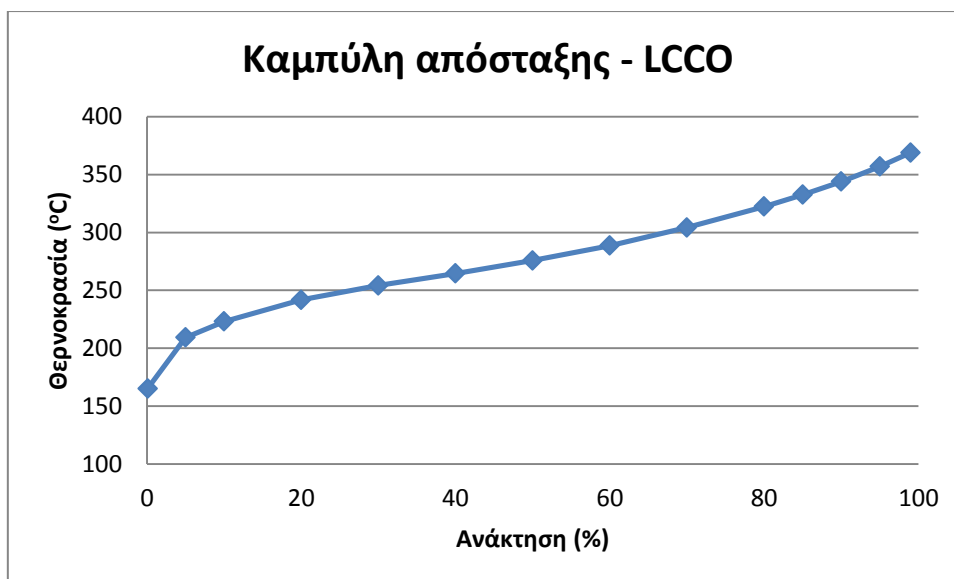
Ιδιότητα	Τιμή	Μονάδα μέτρησης
Περιεκτικότητα σε θείο	2466	ppmw

Πίνακας 8-14: Μέτρηση πυκνότητας και ιξώδους στους 15°C και στους 40°C στο δείγμα LCCO.

Μέγεθος	Τιμή		Μονάδα
Θερμοκρασία (Τ)	15	40	°C
Δυναμικό Ιξώδες (η)	5,6242	2,8066	mPa·s
Κινηματικό Ιξώδες (μ)	5,9222	3,0125	mm ² /s
Πυκνότητα (ρ)	0,9497	0,9317	g/cm ³

Πίνακας 8-15: Θερμοκρασίες στις οποίες αποστάζουν συγκεκριμένα ποσοστά του δείγματος LCO LS.

Ανάκτηση (%)	T (°C)
IBP	165
5	209
10	223
20	242
30	254
40	265
50	276
60	289
70	304
80	322
85	333
90	344
95	357
FBP (99)	369



Διάγραμμα 8-5: Καμπύλη απόσταξης δείγματος LCCO.

Το φάσμα FTIR του δείγματος LCCO βρίσκεται στο σχήμα Π-11

Εκχυλιστική αποθείωση

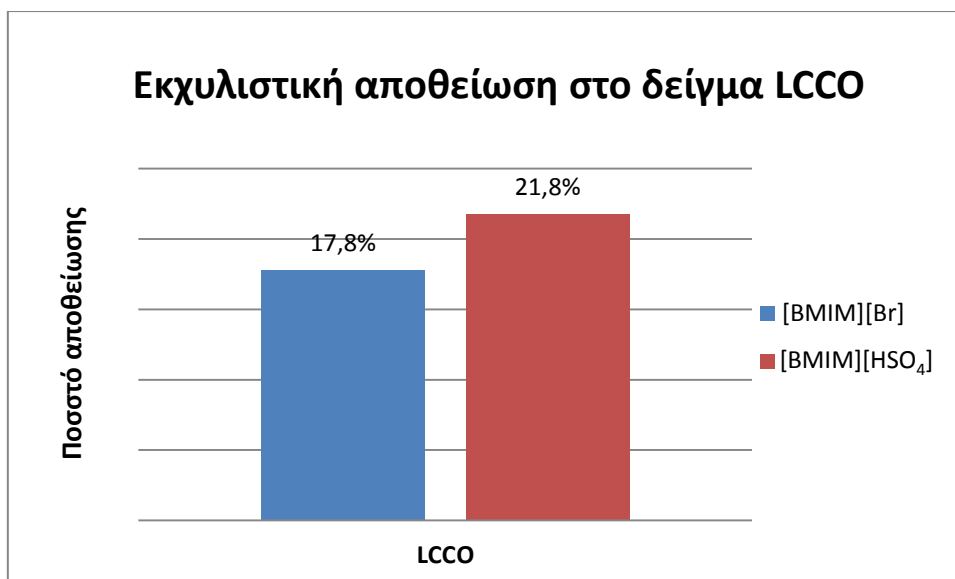
Τα αποτελέσματα της εκχυλιστικής απόθείωσης στο δείγμα LCCO παρουσιάζονται στον πίνακα 8-16

Πίνακας 8-16: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα LCCO με εκχυλιστική αποθείωση

Ιοντικό υγρό	Αρχική μάζα δείγματος (g)	Μάζα ΙL (g)	Τελική μάζα δείγματος (g)	Τελική περιεκτικότητα θείου (ppm)	Ποσοστό αποθείωσης	Ποσοστό απωλειών
[BMIM][Br]	9,03	3,01	8,34	2028	17,8%	7,6%
[BMIM][HSO ₄]	9,00	3,00	8,36	1929	21,8%	7,1%

Σε αυτό το δείγμα τα ποσοστά αποθείωσης είναι αρκετά υψηλότερα σε σχέση με το LCO LS παρόλο που η περιεκτικότητα σε θείο είναι μικρότερη. Πέραν από τη σύσταση του καυσίμου που σίγουρα επηρεάζει σημαντικά την αποθείωση, το γεγονός αυτό ίσως οφείλεται στο χαμηλότερο ιξώδες του LCCO σε σχέση με το LCO (Πίνακας 8-14 και Πίνακας 8-9). Το χαμηλότερο ιξώδες του δείγματος LCCO σημαίνει ότι οι θειούχες ενώσεις έρχονται καλύτερα σε επαφή με το ιοντικό υγρό με αποτέλεσμα αυξημένα ποσοστά αποθείωσης.

Στο διάγραμμα 8-6 παρουσιάζονται διαγραμματικά τα ποσοστά αποθείωσης του δείγματος LCCO με εκχυλιστική αποθείωση.



Διάγραμμα 8-6: Ποσοστά αποθείωσης του δείγματος LCCO με εκχυλιστική αποθείωση.

Οξειδωτική αποθείωση

Οι υπολογισμοί της μάζας των οξειδωτικών, για οξείδωση χωρίς καταλύτη, για το δείγμα LCCO βρίσκονται στον Πίνακα Π-3 ενώ για την οξείδωση με καταλύτη στον Πίνακα Π-4.

Χωρίς καταλύτη

Αρχικά έγινε προσπάθεια οξείδωσης τους δείγματος στις συνήθεις συνθήκες (γραμμομοριακή αναλογία $n_{CH_3COOH}/n_S = 17$, γραμμομοριακή αναλογία $n_{H_2O_2}/n_S = 3$, χρόνος $t=3h$) που όμως όπως φαίνεται από τα φάσματα FTIR (Σχήματα Π-11, Π-12).

Έπειτα έγινε προσπάθεια οξείδωσης τους δείγματος σε πιο έντονες συνθήκες (γραμμομοριακή αναλογία $n_{CH_3COOH}/n_S = 20$, γραμμομοριακή αναλογία $n_{H_2O_2}/n_S = 7$, χρόνος $t=4h$) που όμως ούτε αυτή ήταν επιτυχής (Σχήματα Π-11, Π-13)

Με καταλύτη

Από τα σχήματα Π-11 και Π-14 παρατηρείται ότι δεν έχουν σχηματιστεί κορυφές και συνεπώς το δείγμα δεν οξειδώθηκε ούτε με την χρήση καταλύτη.

8.3.4 Κηροζίνη

Αρχικά παρατίθενται οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό του δείγματος Κηροζίνης.

Χαρακτηρισμός

Πίνακας 8-17: Μέτρηση περιεκτικότητας θείου στο δείγμα της Κηροζίνης.

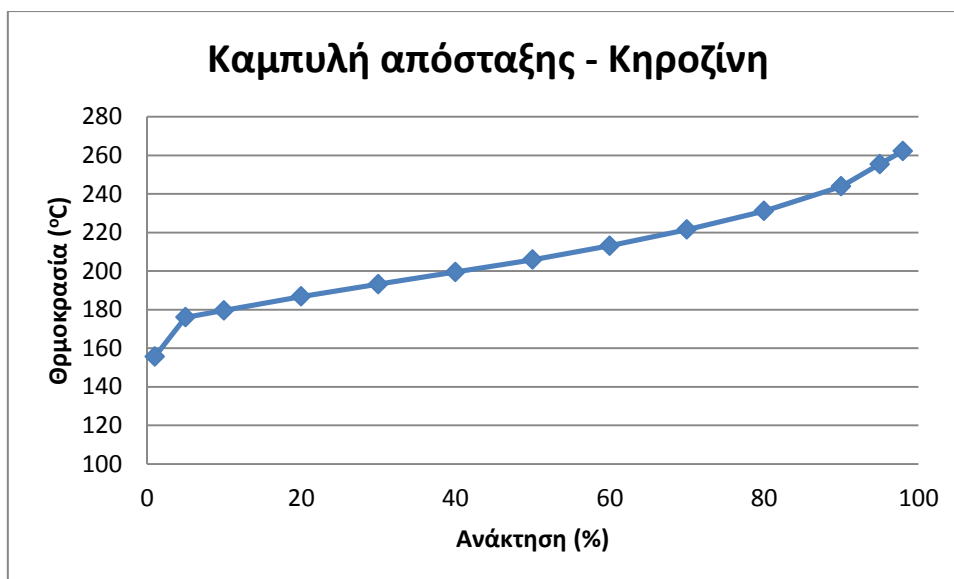
Ιδιότητα	Τιμή	Μονάδα μέτρησης
Περιεκτικότητα σε θείο	2879	ppmw

Πίνακας 8-18: Μέτρηση πυκνότητας και ιξώδους στους 15°C και στους 40°C στο δείγμα της Κηροζίνης.

Μέγεθος	Τιμή		Μονάδα
Θερμοκρασία (Τ)	15	40	°C
Δυναμικό Ιξώδες (η)	1,4479	0,9774	mPa·s
Κινηματικό Ιξώδες (μ)	1,8144	1,2538	mm ² /s
Πυκνότητα (ρ)	0,7980	0,7796	g/cm ³

Πίνακας 8-19: Θερμοκρασίες στις οποίες αποστάζουν συγκεκριμένα ποσοστά του δείγματος Κηροζίνη.

Ανάκτηση (%)	Τ (°C)
IBP	155
5	176
10	180
20	187
30	193
40	200
50	206
60	213
70	222
80	231
90	244
95	255
FBP (98)	262



Διάγραμμα 8-7: Καμπύλη απόσταξης δείγματος Κηροζίνης

Το φάσμα FTIR του δείγματος της κηροζίνης βρίσκεται στο σχήμα Π-15

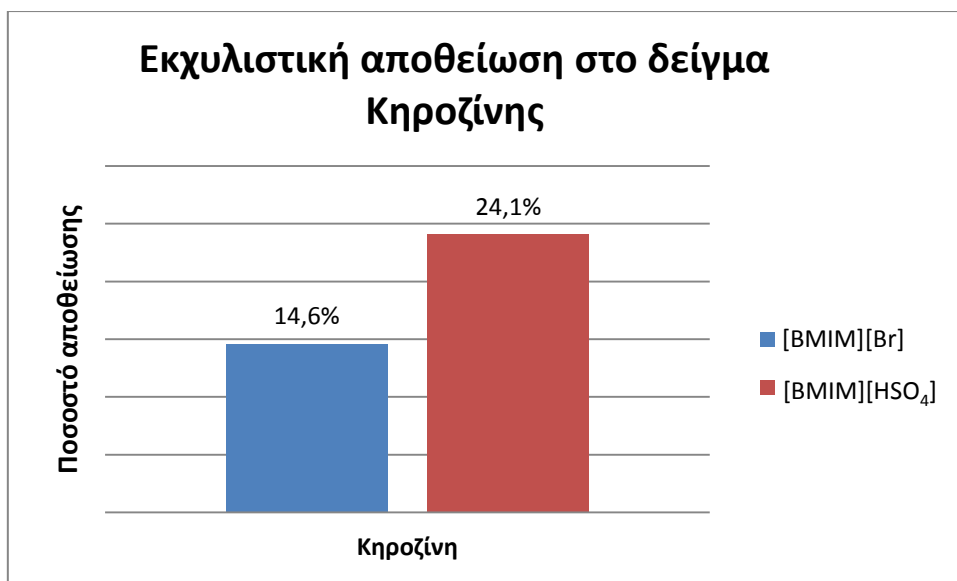
Εκχυλιστική αποθείωση

Τα αποτελέσματα της εκχυλιστικής απόθείωσης του δείγματος Κηροζίνη παρουσιάζονται στον πίνακα 8-20

Πίνακας 8-20: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα Κηροζίνη με εκχυλιστική αποθείωση

Ιοντικό υγρό	Αρχική μάζα δείγματος (g)	Μάζα ΙΙ (g)	Τελική μάζα δείγματος (g)	Τελική περιεκτικότητα θείου (ppm)	Ποσοστό αποθείωσης	Ποσοστό απωλειών
[BMIM][Br]	9,06	3,02	8,78	2458	14,6%	3,1%
[BMIM][HSO ₄]	9,00	3,00	8,89	2186	24,1%	1,2%

Τα αποτελέσματα αποθείωσης είναι στα ίδια επίπεδα με το δείγμα LCCO Αν και η αρχική περιεκτικότητα σε θείο είναι σχεδόν η ίδια στα δύο δείγματα (LCCO: 2466ppm, Κηροζίνη: 2879ppm) και εξαιτίας του γεγονότος της πολύ μικρότερης πυκνότητας κηροζίνης (Πινάκες 8-14 και 8-18) θα αναμενόταν ότι τα ποσοστά αποθείωσης θα ήταν αυξημένα στην κηροζίνη. Ωστόσο κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει γιατί από την κηροζίνη απουσιάζουν οι ενώσεις με μεγάλη ηλεκτρονική πυκνότητα που είναι πιο επιδεκτικές στην αποθείωση (Σχήμα 3-3) και συνεπώς δεν θα ήταν σωστό μια σύγκριση μεταξύ δείγματος LCCO και κηροζίνης. Στο διάγραμμα 8-8 παρουσιάζονται διαγραμματικά τα ποσοστά αποθείωσης του δείγματος Κηροζίνης με εκχυλιστική αποθείωση.



Διάγραμμα 8-8: Ποσοστά αποθείωσης του δείγματος Κηροζίνης με εκχυλιστική αποθείωση

8.3.5 Πετρέλαιο Θέρμανσης

Πρόκειται για δείγμα πετρελαίου θέρμανσης το οποίο κυκλοφορεί ευρέως στην ελληνική αγορά και τηρεί όλες τις προδιαγραφές που τίθενται από το κράτος.

Χαρακτηρισμός

Πίνακας 8-21: Μέτρηση περιεκτικότητας θείου στο δείγμα Πετρελαίου Θέρμανσης.

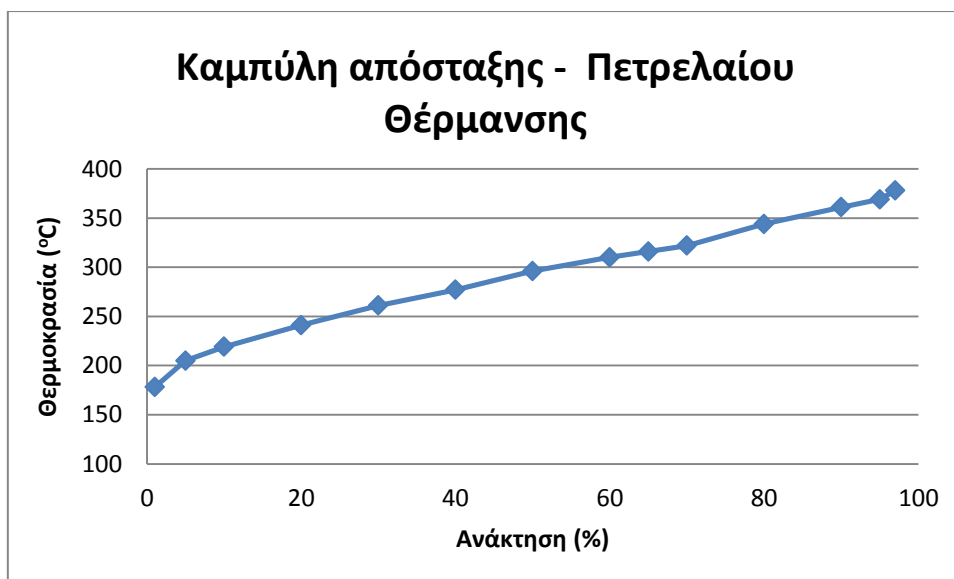
Ιδιότητα	Τιμή	Μονάδα μέτρησης
Περιεκτικότητα σε θείο	957	ppmw

Πίνακας 8-22: Μέτρηση πυκνότητας και ιξώδους στους 15°C και στους 40°C στο δείγμα Πετρελαίου Θέρμανσης

Μέγεθος	Τιμή		Μονάδα
Θερμοκρασία (T)	15	40	°C
Δυναμικό Ιξώδες (η)	6,3894	3,1802	mPa·s
Κινηματικό Ιξώδες (μ)	7,5027	3,8107	mm ² /s
Πυκνότητα (ρ)	0,8516	0,8346	g/cm ³

Πίνακας 8-23: Θερμοκρασίες στις οποίες αποστάζουν συγκεκριμένα ποσοστά του δείγματος Πετρελαίου Θέρμανσης

Ανάκτηση (%)	T (°C)
IBP	178
5	205
10	219
20	241
30	261
40	277
50	296
60	310
65	316
70	322
80	344
85	349
90	361
95	369
FBP (97)	378



Διάγραμμα 8-9: Καμπύλη απόσταξης δείγματος Πετρελαίου θέρμανσης

Το φάσμα FTIR του δείγματος πετρελαίου θέρμανσης βρίσκεται στο σχήμα Π-16

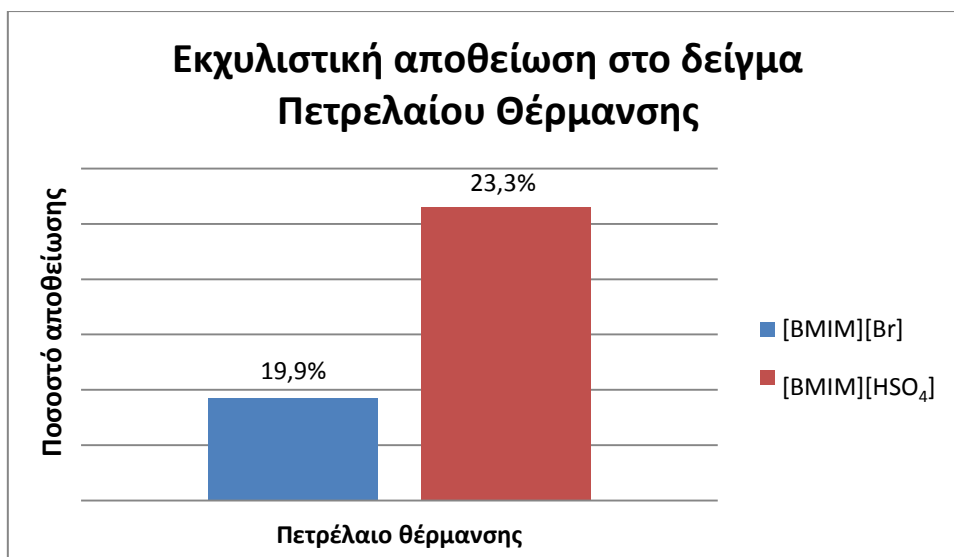
Εκχυλιστική αποθείωση

Τα αποτελέσματα της εκχυλιστικής απόθείωσης τους δείγματος Πετρελαίου Θέρμανσης παρουσιάζονται στον πίνακα 8-24

Πίνακας 8-24: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα Πετρέλαιο Θέρμανσης με εκχυλιστική αποθείωση

Ιοντικό υγρό	Αρχική μάζα δείγματος (g)	Μάζα ΙL (g)	Τελική μάζα δείγματος (g)	Τελική περιεκτικότητα θείου (ppm)	Ποσοστό αποθείωσης	Ποσοστό απωλειών
[BMIM][Br]	9,00	3,00	8,48	767	19,9%	5,8%
[BMIM][HSO ₄]	9,00	3,00	8,39	734	23,3%	6,8%

Το δείγμα πετρελαίου θέρμανσης είναι ένα δείγμα με σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο (957ppm). Τα ποσοστά αποθείωσης όμως είναι υψηλότερα από τα δείγματα LCO LS, LCCO πιθανότατα εξαιτίας της χαμηλής του περιεκτικότητας σε αρωματικά σε σχέση με αυτά τα δύο δείγματα. Λόγο της παρόμοιας χημικής δομής ενώσεων θειοφενικού τύπου και αρωματικών υδρογονανθράκων πραγματοποιείται συνεκχύλιση αρωματικών υδρογονανθράκων με αποτέλεσμα την μειωμένη απόδοση αποθείωσης στα δείγματα LCO.



Διάγραμμα 8-10: Ποσοστά αποθείωσης του δείγματος Πετρελαίου Θέρμανσης με εκχυλιστική αποθείωση

Οξειδωτική αποθείωση

Οι υπολογισμοί της μάζας των οξειδωτικών και των απωλειών στο στάδιο της οξείδωσης του δείγματος Πετρελαίου Θέρμανσης βρίσκονται στον πίνακα Π-5.

Χωρίς καταλύτη

Από τα σχήματα Π-16 και Π-17 προκύπτει ότι η προσπάθεια οξείδωσης δεν ήταν επιτυχής αφού δεν εμφανίστηκε καμία κορυφή στο διάστημα $1120-1350\text{ cm}^{-1}$ που να μαρτυρά την παρουσία σουλφόνης.

Με καταλύτη

Από τα σχήματα Π-16 και Π-18 παρατηρείται ότι δεν έχουν σχηματιστεί κορυφές και συνεπώς το δείγμα δεν οξειδώθηκε ούτε με την χρήση καταλύτη

8.3.6 MHC Gasoil

Το συγκεκριμένο δείγμα είναι ενδιάμεσο προϊόν του διυλιστηρίου. Πρόκειται για gasoil που προκύπτει από την μονάδα αποθείωσης του VGO (Mild Hydrocracker).

Χαρακτηρισμός

Πίνακας 8-25: Μέτρηση περιεκτικότητας θείου στο δείγμα MHC Gasoil.

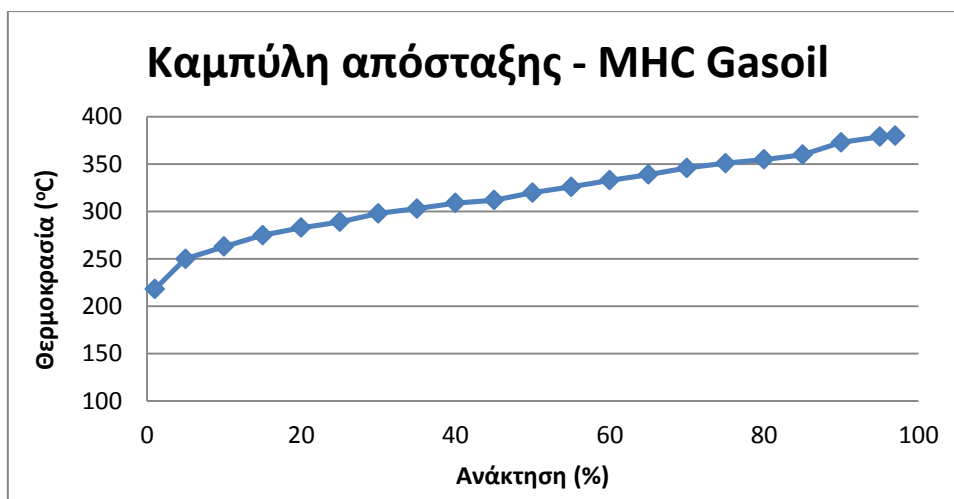
Ιδιότητα	Τιμή	Μονάδα μέτρησης
Περιεκτικότητα σε θείο	523	ppmw

Πίνακας 8-26: Μέτρηση πυκνότητας και ιξώδους στους 15°C και στους 40°C στο δείγμα MHC Gasoil.

Μέγεθος	Τιμή		Μονάδα
Θερμοκρασία (Τ)	15	40	°C
Δυναμικό Ιξώδες (η)	14,341	5,8622	mPa·s
Κινηματικό Ιξώδες (μ)	16,374	6,8237	mm ² /s
Πυκνότητα (ρ)	0,8759	0,8591	g/cm ³

Πίνακας 8-27: Θερμοκρασίες στις οποίες αποστάζουν συγκεκριμένα ποσοστά του δείγματος MHC Gasoil.

Ανάκτηση (%)	Τ (°C)
IBP	218
5	250
10	263
20	283
30	298
40	309
50	320
60	333
65	339
70	346
80	355
85	360
90	373
95	379
97	380



Διάγραμμα 8-11: Καμπύλη απόσταξης δείγματος MHC Gasoil.

Το φάσμα FTIR βρίσκεται στο σχήμα Π-19

Εκχυλιστική αποθείωση

Αν και πραγματοποιήθηκε η πειραματική διαδικασία της εκχυλιστικής αποθείωσης η μέτρηση του θείου στο συγκεκριμένο δείγμα έδειξε ότι το δείγμα δεν αποθειώθηκε καθόλου. Τα αποτελέσματα της εκχυλιστικής απόθείωσης του MHC Gasoil παρουσιάζονται στον πίνακα 8-28.

Πίνακας 8-28: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα MHC Gasoil με εκχυλιστική αποθείωση

Ιοντικό υγρό	Αρχική μάζα δείγματος (g)	Μάζα IL (g)	Τελική μάζα δείγματος (g)	Τελική περιεκτικότητα θείου (ppm)	Ποσοστό αποθείωσης	Ποσοστό απωλειών
[BMIM][Br]	9,00	3,00	8,31	523	0,0%	7,7%
[BMIM][HSO ₄]	9,00	3,00	8,42	523	0,0%	6,4%

Από τα μηδενικά ποσοστά αποθείωσης μπορεί να διατυπωθεί το συμπέρασμα ότι στα δείγματα που έχουν ήδη υποστεί αποθείωση δεν είναι αποτελεσματική η αποθείωση με χρήση ιοντικών υγρών.

Οξειδωτική αποθείωση

Οι υπολογισμοί της μάζας των οξειδωτικών και των απωλειών στο στάδιο της οξείδωσης για το δείγμα MHC Gasoil βρίσκονται στον πίνακα Π-6.

Χωρίς καταλύτη

Από τα σχήματα Π-19 Π-20 προκύπτει ότι η προσπάθεια οξείδωσης δεν ήταν επιτυχής καθώς δεν έχει δημιουργηθεί καμία κορυφή στο διάστημα $1120-1350\text{ cm}^{-1}$

Με καταλύτη

Από τα σχήματα Π-19 Π-21 προκύπτει ότι η προσπάθεια οξείδωσης δεν ήταν επιτυχής ούτε και με την χρήση καταλύτη καθώς δεν έχει δημιουργηθεί κάποια κορυφή στο διάστημα $1120-1350\text{ cm}^{-1}$

8.3.7 HGO

Το συγκεκριμένο δείγμα είναι βαρύ gasoil ατμοσφαιρικής απόσταξης που δεν έχει υποστεί καμία επεξεργασία (straight run)

Χαρακτηρισμός

Πίνακας 8-29: Μέτρηση περιεκτικότητας θείου στο δείγμα HGO.

Ιδιότητα	Τιμή	Μονάδα μέτρησης
Περιεκτικότητα σε θείο	15290	ppmw

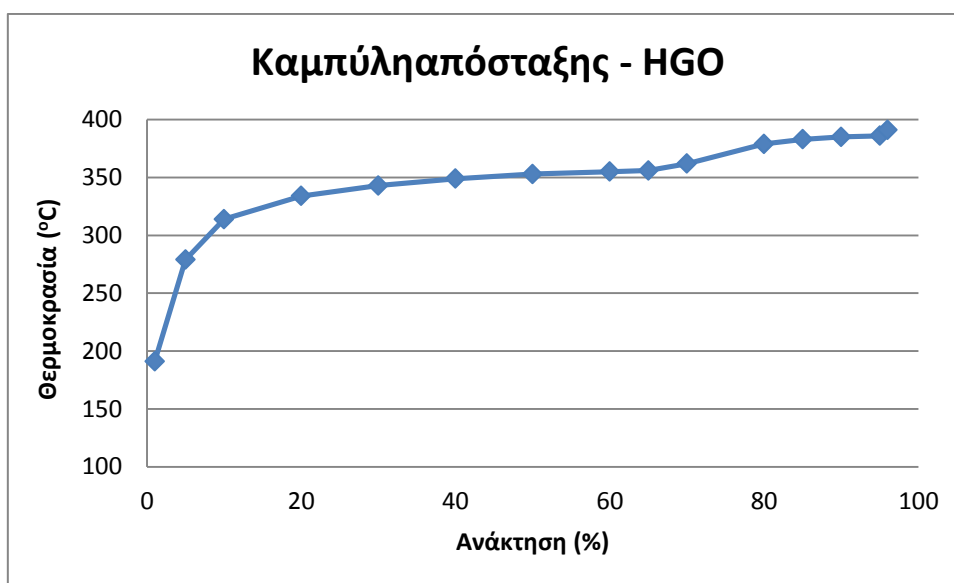
Πίνακας 8-30: Μέτρηση πυκνότητας και ιξώδους στους 15°C και στους 40°C στο δείγμα HGO.

Μέγεθος	Τιμή		Μονάδα
Θερμοκρασία (Τ)	15	40	°C
Δυναμικό Ιξώδες (η)	>20,000	15,470	mPa·s
Κινηματικό Ιξώδες (μ)	-	17,730	mm ² /s
Πυκνότητα (ρ)	0,8939	0,8725	g/cm ³

Στους 15 °C το όργανο δεν έδωσε αποτέλεσμα επειδή η τιμή του δυναμικού ιξώδους είναι μεγαλύτερη από το μέγιστο όριο στο οποίο μπορεί να γίνει μέτρηση 20,000 mPa·s. Εφόσον δεν ελήφθη αποτέλεσμα για το δυναμικό ιξώδες δεν μπορεί να υπολογιστεί και το κινηματικό ιξώδες το οποίο προκύπτει ως διαίρεση μεταξύ του δυναμικού ιξώδους και της πυκνότητας.

Πίνακας 8-31: Θερμοκρασίες στις οποίες αποστάζουν συγκεκριμένα ποσοστά του δείγματος HGO

Ανάκτηση (%)	T (°C)
IBP	191
5	279
10	314
20	334
30	343
40	349
50	353
60	355
65	356
70	362
80	379
85	383
90	385
95	386
FBP (96)	391



Διάγραμμα 8-12: Καμπύλη απόσταξης δείγματος HGO

Το Φάσμα FTIR του δείγματος HGO βρίσκεται στο σχήμα Π-22

Εκχυλιστική αποθείωση

Τα αποτελέσματα της εκχυλιστικής απόθειας τους δείγματος HGO παρουσιάζονται στον πίνακα 8-32

Πίνακας 8-32: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα HGO με εκχυλιστική αποθείωση

Ιοντικό υγρό	Αρχική μάζα δείγματος (g)	Μάζα ΙL (g)	Τελική μάζα δείγματος (g)	Τελική περιεκτικότητα θείου (ppm)	Ποσοστό αποθείωσης	Ποσοστό απωλειών εκχύλισης
[BMIM][Br]	8,04	2,68	7,72	14400	5,8%	4,0%
[BMIM][HSO ₄]	8,04	2,68	7,43	10870	28,9%	7,6 %

Οξειδωτική αποθείωση

Οι υπολογισμοί της μάζας των οξειδωτικών και των απωλειών στο στάδιο της οξείδωσης για το δείγμα HGO βρίσκονται στον πίνακα Π-8

Χωρίς καταλύτη

Αφού οξειδώθηκε το δείγμα έγινε εκχύλιση σε τρία στάδια. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν 12,00g δείγματος με 4,00g ιοντικού υγρού. Μετά από 45 min εκχύλισης το μείγμα μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη όπου διαχωρίζονται οι δύο φάσεις. Η φάση του καυσίμου αφού ζυγιστεί αναλύεται στο XRF. Εισάγονται νέα 4,00 g ιοντικού υγρού και επαναλαμβάνεται η παραπάνω διαδικασία δύο φορές.

Πίνακας 8-33: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα HGO με οξειδωτική αποθείωση (CH₃COOH-H₂O₂) σε τρία στάδια.

Ιοντικό υγρό	Στάδιο	Αρχική μάζα δείγματος (g)	Μάζα ΙL (g)	Τελική μάζα δείγματος (g)	Τελική περιεκτικότητα θείου (ppm)	Ποσοστό αποθείωσης	Ποσοστό απωλειών
[BMIM][Br]	1	12,00	4,00	11,01	10090	34,0%	8,3%
	2	11,01	4,00	10,63	9923	35,1%	12,4%
	3	10,63	4,00	10,23	9762	36,2%	14,8%
[BMIM][HSO ₄]	1	12,00	4,00	10,96	9342	38,9%	8,7%
	2	10,96	4,00	10,54	9055	40,8%	12,2 %
	3	10,54	4,00	9,99	8815	42,3%	16,8%

Σε αυτό το δείγμα έγινε μέτρηση πυκνότητας και ιξώδους τόσο αμέσως μετά την οξείδωση όσο και μετά την εκχύλιση με τα ιοντικά υγρά ώστε να διαπιστωθεί πως και αν μεταβάλλονται αυτές οι ιδιότητες.

Πίνακας 8-34: Πυκνότητα, δυναμικό και κινηματικό ιξώδες στους 15 °C και 40 °C τους δείγματος HGO μετά την διεργασία της οξείδωσης και μετά από εκχύλιση τριών σταδίων.

T(°C)	Οξειδωμένο HGO		Αποθειωμένο HGO με [BMIM][Br]		Αποθειωμένο HGO με [BMIM][HSO ₄]	
	15	40	15	40	15	40
η (mPa·s)	>20,000	17,554	>20,000	16,939	>20,000	16,101
μ (mm ² /s)	-	19,998	-	19,425	-	18,577
ρ (g/cm ³)	0,8941	0,8734	0,8894	0,8720	0,8830	0,8667

Συγκρίνοντας τον Πίνακα 8-29 με τον Πίνακα 8-32 παρατηρείται ότι οι μεγαλύτερες μεταβολές παρατηρούνται στο δυναμικό ιξώδες. Πιο συγκεκριμένα μετά το στάδιο της οξείδωσης έχει αυξηθεί το δυναμικό ιξώδες ενώ μετά την εκχύλιση έχει μειωθεί. Η πυκνότητα αν και έχει την ίδια συμπεριφορά οι μεταβολές τις είναι πολύ μικρότερες.

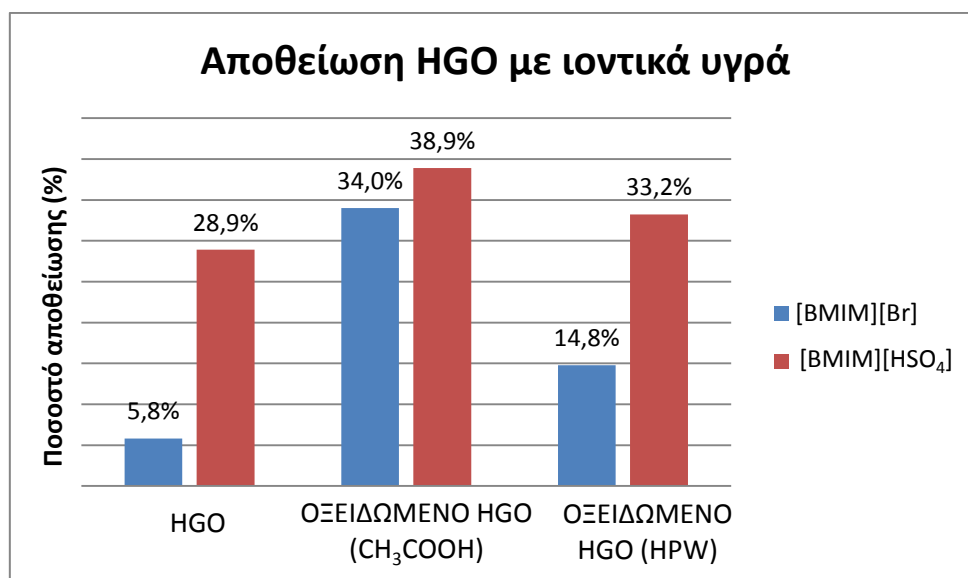
Με καταλύτη

Από τα φάσματα FTIR πριν και μετά την διεργασία της οξείδωσης (Σχήματα Π-22 και Π-24) παρατηρούνται ότι έχουν δημιουργηθεί κορυφές των σουλφονών, ωστόσο η διαπερατότητα είναι πολύ μεγάλη. Τα αποτελέσματα της οξειδωτικής απόθειας τους δείγματος HGO παρουσιάζονται στον πίνακα 8-33

Πίνακας 8-35: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για το δείγμα HGO με οξειδωτική αποθείωση με χρήση καταλύτη

Ιοντικό υγρό	Αρχική μάζα δείγματος (g)	Μάζα ΙL (g)	Τελική μάζα δείγματος (g)	Τελική περιεκτικότητα θείου (ppm)	Ποσοστό αποθείωσης	Ποσοστό απωλειών οξείδωσης	Ποσοστό απωλειών εκχύλισης
[BMIM][Br]	9,00	3,00	8,11	13030	14,8%	7,8%	9,9%
[BMIM][HSO ₄]	9,00	3,00	8,19	10210	33,2%	7,8%	9,0%

Εάν συγκριθούν τα φάσματα των δύο οξειδωμένων δειγμάτων (Σχήματα Π-23 και Π-24) τότε είναι φανερό ότι το οξειδωμένο δείγμα χωρίς καταλύτη έχει οξειδωθεί σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με το οξειδωμένο δείγμα με καταλύτη. Άρα αναμένεται το ποσοστό της αποθείωσης να είναι μικρότερο του δείγματος που οξειδώθηκε χωρίς καταλύτη και μεγαλύτερο από του μη οξειδωμένου HGO όπως και συμβαίνει. Στο διάγραμμα 8-13 φαίνεται διαγραμματικά αυτή ακριβώς η παρατήρηση



Διάγραμμα 8-13: Ποσοστά αποθείωσης του δείγματος HGO με εκχυλιστική και οξειδωτική αποθείωση με χρήση ιοντικών υγρών.

8.3.8 Μοντέλα καυσίμου

Εκτός από τα καύσιμα που αποθειώθηκαν, συντέθηκαν και μοντέλα καυσίμων στα οποία δοκιμάστηκε η εκχυλιστική αποθείωση. Τα μοντέλα καυσίμων έχουν το πλεονέκτημα ότι αποτελούνται μόνο από δύο ενώσεις (την θειούχα ένωση και έναν διαλύτη), σε αντίθεση με τα πραγματικά καύσιμα που αποτελούνται από δεκάδες ενώσεις, έτσι εκχυλίζεται μόνο η θειούχα ένωση. Στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας έγινε σύνθεση δύο μοντέλων καυσίμων του τετραυδροθειοφαινίου (C_4H_8S) και του διβουτυλοσουλφιδίου ($C_8H_{18}S$).

Το μοντέλα καυσίμων συντέθηκαν ως εξής: Αρχικά σε ογκομετρική φιάλη προστίθενται 0,15g διαλύματος 97% κ.β τετραυδροθειοφαινίου και μετά προστίθεται κ-οκτάνιο μέχρι τελικής μάζας 50,00 g. Αντίστοιχα για το μοντέλο καυσίμου του διβουτυλοσουλφιδίου διαλύθηκαν 0,25g διαλύματος 96% κ.β διβουτυλοσουλφιδίου σε κ-οκτάνιο μέχρι τελικής μάζας 50,00 g. Οι ποσότητες που διαλύθηκαν ήταν τέτοιες έτσι ώστε οι τελικές ποσότητες που προέκυψαν να είναι γύρω στα 1050 ppm.

Η διαδικασία υπολογισμού της μάζας του διαλύματος της θειούχας ένωσης που χρειάζεται περιγράφεται παρακάτω:

Αρχικά υπολογίζεται η μάζα της θειούχας ένωσης στο διάλυμα

$$m_{\theta.E.} = \frac{m_{\delta/\tau\omicron\varsigma}}{100} \cdot \Pi_{\theta.E.}$$

Όπου:

- $m_{\theta.E.}$: Μάζα θειούχας ένωσης στο διάλυμα (g)
- $m_{\delta/\tau\omicron\varsigma}$: Μάζα διαλύματος θειούχας ένωσης (g)
- $\Pi_{\theta.E.}$: Περιεκτικότητα θειούχας ένωσης στο διάλυμα (%)

Έπειτα υπολογίζονται τα γραμμομόρια της θειούχας ένωσης στο δείγμα

$$n_{\theta.E.} = \frac{m_{\theta.E.}}{Mr_{\theta.E.}}$$

Όπου:

- $n_{\theta.E.}$: Γραμμομόρια θειούχας ένωσης στο διάλυμα (moles)
- $Mr_{\theta.E.}$: Μοριακό βάρος θειούχας ένωσης (g/mol)

Όσα είναι τα γραμμομόρια της θειούχας ένωσης τόσα θα είναι και τα γραμμομόρια του ατόμου του θείου και συνεπώς μπορεί υπολογιστεί η συνολική μάζα του θείου στο δείγμα από την σχέση:

$$m_s = n_s \cdot Ar_s$$

Όπου:

- m_s : Συνολική μάζα θείου στο διάλυμα (g)

- n_s : Γραμμομόρια θείου στο διάλυμα (moles)
- Ar_s : Ατομικό βάρος θείου (g/mol)

Τέλος υπολογίζεται η περιεκτικότητα του μοντέλου καυσίμου από την σχέση:

$$Π_{M.K} = \frac{m_s}{m_{T.\Delta}} \cdot 10^6$$

Όπου:

- $Π_{M.K}$: Περιεκτικότητα μοντέλου καυσίμου σε θείο (ppm)
- $m_{T.\Delta}$: Τελική μάζα διαλύματος (g)

Εξαιτίας της παλαιότητας των αντιδραστηρίων μετρήθηκε και η πραγματική περιεκτικότητα σε θείο στο XRF και με βάση αυτή υπολογίστηκαν τα ποσοστά αποθείωσης και απωλειών. Οι υπολογισμοί και για τα δύο μοντέλα καυσίμων καθώς και η πειραματική μέτρηση της περιεκτικότητας στο XRF παρουσιάζονται στον πίνακα 8-34.

Πίνακας 8-36: Υπολογισμοί για την σύνθεση των μοντελων καυσίμου C_4H_8S - κ-οκτάνιο και $C_8H_{18}S$ - κ-οκτάνιο καθώς και η μέτρηση θείου στο XRF.

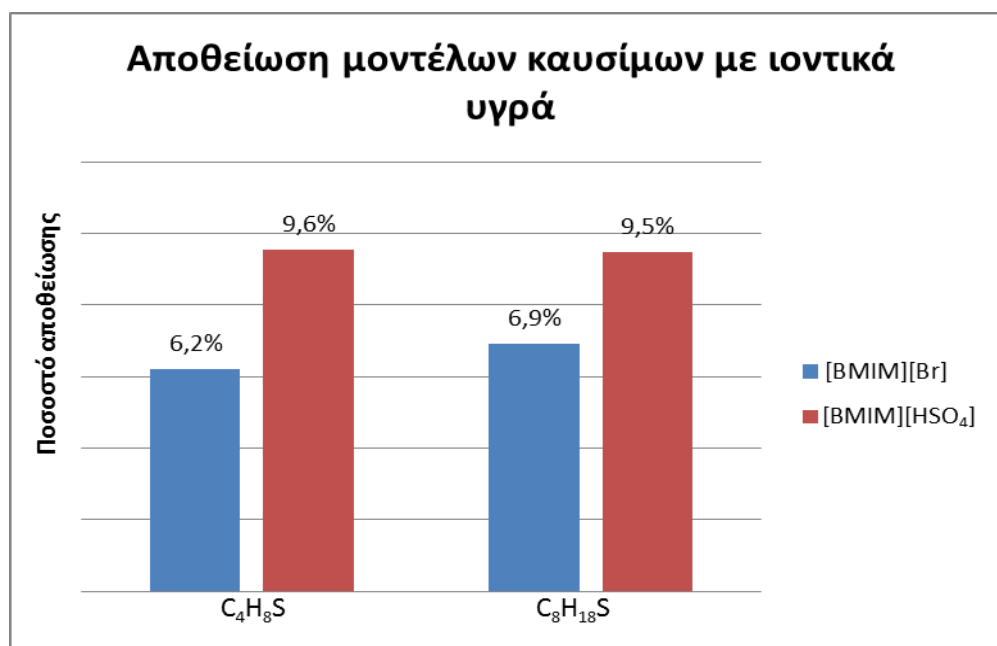
	C_4H_8S	$C_8H_{18}S$
Μάζα διαλύματος θειούχας ένωσης, $m_{\delta/\tau\omicron\varsigma}$ (g)	0,15	0,25
Περιεκτικότητα θειούχας ένωσης στο διάλυμα, $Π_{\theta.E}$ (%)	97%	96%
Μάζα θειούχας ένωσης στο διάλυμα, $m_{\theta.E}$ (g)	0,15	0,24
Μοριακό βάρος θειούχας ένωσης, $Mr_{\theta.E}$ (g/mol)	88,17	146,29
Γραμμομόρια θειούχας ένωσης στο διάλυμα, $n_{\theta.E}$ (moles)	0,0017	0,0016
Γραμμομόρια θείου στο διάλυμα, n_s (moles)	0,0017	0,0016
Ατομικό βάρος θείου, Ar_s (g/mol)	32	32
Συνολική μάζα θείου στο διάλυμα, m_s (g)	0,05	0,05
Τελική μάζα διαλύματος, $m_{T.\Delta}$ (g)	50	50
Περιεκτικότητα μοντέλου καυσίμου σε θείο (ppm)	1056	1050
Περιεκτικότητα μοντέλου καυσίμου σε θείο μετρημένη στο XRF (ppm)	1162	1098

Αφού συντέθηκαν τα μοντέλα καυσίμου πραγματοποιείται η εκχυλιστική αποθείωση με την πειραματική διαδικασία της παραγράφου 8.1. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα 8-35 και διαγραμματικά στο διάγραμμα 8-14.

Πίνακας 8-37: Πειραματικές μετρήσεις και ποσοστά αποθείωσης και απωλειών για τα μοντέλα καυσίμων C₄H₈S - κ-οκτάνιο και C₈H₁₈S - κ-οκτάνιο με εχκυλιστική αποθείωση

Μοντέλο καύσιμου	Ιοντικό υγρό	Αρχική μάζα δείγματος (g)	Μάζα IL (g)	Τελική μάζα δείγματος (g)	Τελική περιεκτικότητα θείου (ppm)	Ποσοστό αποθείωσης	Ποσοστό απωλειών
C ₄ H ₈ S	[BMIM][Br]	9,30	3,10	8,68	1090	6,2%	6,7%
C ₄ H ₈ S	[BMIM][HSO ₄]	9,48	3,16	9,29	1051	9,6%	2,0%
C ₈ H ₁₈ S	[BMIM][Br]	9,00	3,00	8,60	1022	6,9%	4,4%
C ₈ H ₁₈ S	[BMIM][HSO ₄]	9,00	3,00	8,50	994	9,5%	5,6%

Το ποσοστό αποθείωσης δεν είναι ικανοποιητικό και είναι μικρότερο από τα ποσοστά αποθείωσης διαφόρων καυσίμων που δοκιμάστηκαν παραπάνω. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο ότι τόσο το διβουτυλοσουλφίδιο όσο και το τετραυδροθειοφαίνιο δεν διαθέτουν διπλούς δεσμούς. Στην παράγραφο 5.1 έγινε αναφορά για τον μηχανισμό της αποθείωσης που βασίζεται στις επικαλύψεις των ηλεκτρονιακών νεφών μεταξύ του αρωματικού δακτυλίου του ιοντικού υγρού και των ακόρεστων δεσμών της θειούχας ένωσης. Ωστόσο, οι δύο ενώσεις με τις οποίες συντέθηκαν τα μοντέλα καυσίμου δεν έχουν μεγάλη ηλεκτρονιακή πυκνότητα εξαιτίας της απουσίας ηλεκτρονίων.

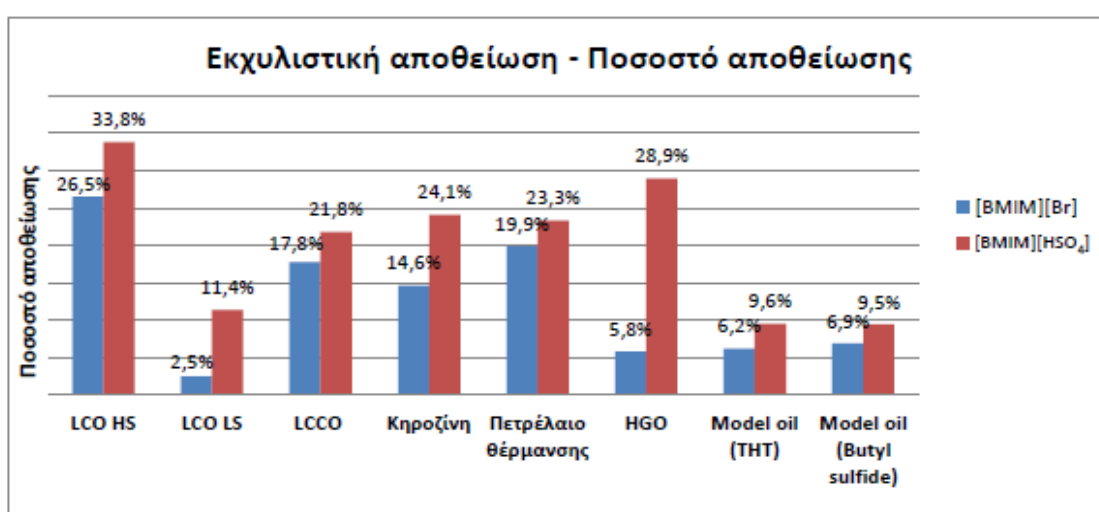


Διάγραμμα 8-14: Ποσοστά αποθείωσης μοντέλων καυσίμου C₄H₈S - κ-οκτάνιο και C₈H₁₈S - κ-οκτάνιο με εχκυλιστική αποθείωση

Κεφάλαιο 9: Συμπεράσματα - Αξιολόγηση

Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνήθηκαν οι δυνατότητες αποθείωσης μέσω αποσταγμάτων με την χρήση του βρωμιούχου 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου ([BMIM][Br]) και του όξινου θειικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου ([BMIM][HSO₄]). Η διεθνής επιστημονική βιβλιογραφία βρίθει από έρευνες και δημοσιεύσεις οι οποίες εξετάζουν τις δυνατότητες αποθείωσης ιοντικών υγρών σε μοντέλα καυσίμου. Έρευνες πάνω σε πραγματικά καύσιμα είναι πιο περιορισμένες και όταν διεξάγονται η μόνη ιδιότητα που έχει μετρηθεί είναι η περιεκτικότητα σε θείο. Γι αυτόν ακριβώς το λόγο αποφασίστηκε η χρήση των ιοντικών υγρών σε πραγματικά καύσιμα στα οποία εξετάστηκαν και άλλες ιδιότητες.

Για τον καλύτερο σχολιασμό των αποτελεσμάτων κρίνεται σκόπιμο να παρουσιαστούν τα κάποια συγκεντρωτικά διαγράμματα.



Διάγραμμα 9-1: Ποσοστό αποθείωσης όλων των δειγμάτων με εκχυλιστική αποθείωση

Στ διάγραμμα 9-1 απεικονίζονται τα ποσοστά αποθείωσης για όλα τα δείγματα που αποθειώθηκαν. Σε όλα τα δείγματα παρατηρείται ότι το ιοντικό υγρό [BMIM][HSO₄] έχει καλύτερη απόδοση από το [BMIM][Br]. Το γεγονός μπορεί να εξηγηθεί απλά αρκεί πρώτα να γίνει μια σύντομη ανασκόπηση σε βασικές έννοιες της χημείας. Ως ηλεκτρονιόφιλο ορίζεται ένα αντιδραστήριο που είναι «φιλικό προς τα ηλεκτρόνια». Τα ηλεκτρονιόφιλα περιέχουν κάποιο ηλεκτρονιακά φτωχό άτομο και μπορεί να σχηματίσει δεσμούς αποδεχόμενο την προσφορά ηλεκτρονίων από κάποιο ηλεκτρονιακά πλουσιότερο άτομο (πυρηνόφιλο). Τα οξέα κατά Lewis είναι αποδέκτες ηλεκτρονίων και συμπεριφέρονται ως ηλεκτρονιόφιλα.^[22] Συνεπώς, τα όξινα ιοντικά υγρά όταν έρχονται σε επαφή με ενώσεις θειοφαινικού τύπου, που έχουν υψηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα μπορούν να σχηματίσουν ευκολότερα δεσμούς και να τις αφαιρέσουν από το δείγμα σε σχέση με τα ουδέτερα ιοντικά υγρά.

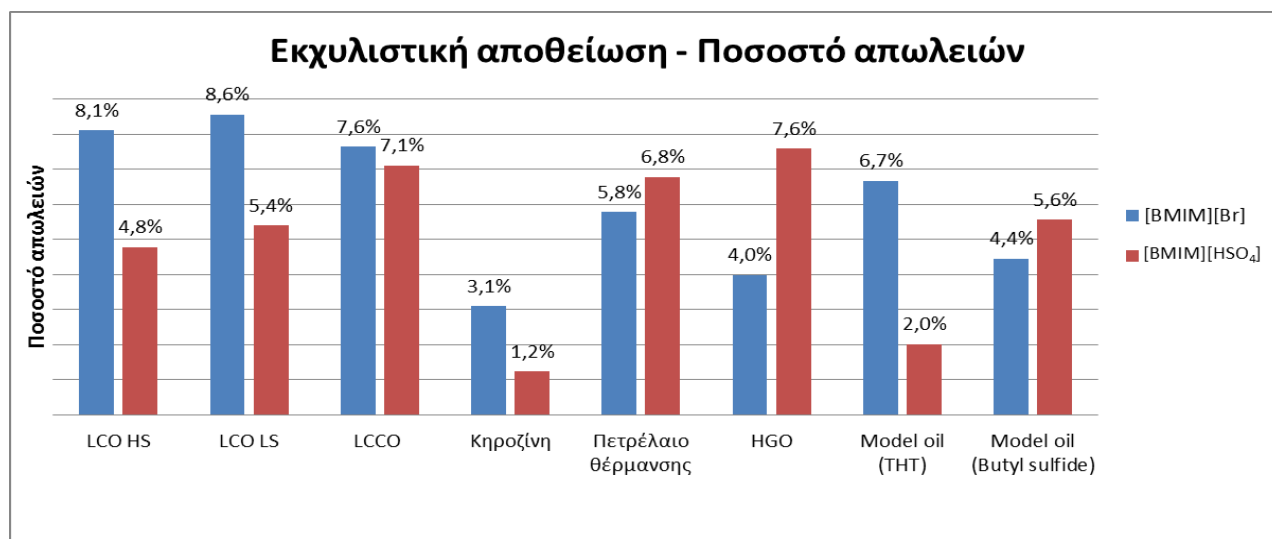
Σε γενικές γραμμές θα μπορούσε να διατυπωθεί η άποψη ότι η εκχυλιστική αποθείωση έχει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στα δείγματα με υψηλότερη περιεκτικότητα σε θείο (LCO HS 32400ppm) και χαμηλότερη στα δείγματα με χαμηλό θείο (MHC Gasoil 523ppm).

Ωστόσο, ότι τα ποσοστά αποθείωσης του πετρελαίου θέρμανσης (957ppm) είναι υψηλότερα από των LCO LS (3969ppm) και LCCO (2466ppm) δείχνει ότι περιεκτικότητα σε αρωματικά συστατικά επηρεάζει και αυτή την εκχύλιση των θειούχων ενώσεων. Εξαιτίας της παρόμοιας χημικής δομής αρωματικών ενώσεων και ενώσεων θειοφαινικού τύπου πραγματοποιείται συνεκχύλιση των αρωματικών συστατικών γεγονός που υποδεικνύει την μειωμένη εκλεκτικότητα της διεργασίας.

Επίσης από πειράματα των LCO LS και LCCO προκύπτει ότι ίσως υπάρχει σχέση μεταξύ δυνατότητας αποθείωσης και πυκνότητας δείγματος. Το χαμηλότερο ιξώδες του δείγματος LCCO σημαίνει ότι οι θειούχες ενώσεις έρχονται καλύτερα σε επαφή με το ιοντικό υγρό με αποτέλεσμα αυξημένα ποσοστά αποθείωσης.

Τα αποτελέσματα από την εκχυλιστική αποθείωση μοντέλων καυσίμου (ποσοστό αποθείωσης μικρότερο από 10% σε όλες τις περιπτώσεις) δείχνουν ότι για ενώσεις όπως τα σουλφίδια και κορεσμένες κυκλικές θειούχες ενώσεις δεν είναι αποτελεσματική η αποθείωση με ιοντικά υγρά ιμιδαζολικού τύπου επειδή οι ενώσεις αυτές δεν έχουν μεγάλη ηλεκτρονιακή πυκνότητα.

Στο διάγραμμα 9-2 απεικονίζονται τα ποσοστά απωλειών για όλα τα δείγματα που αποθειώθηκαν

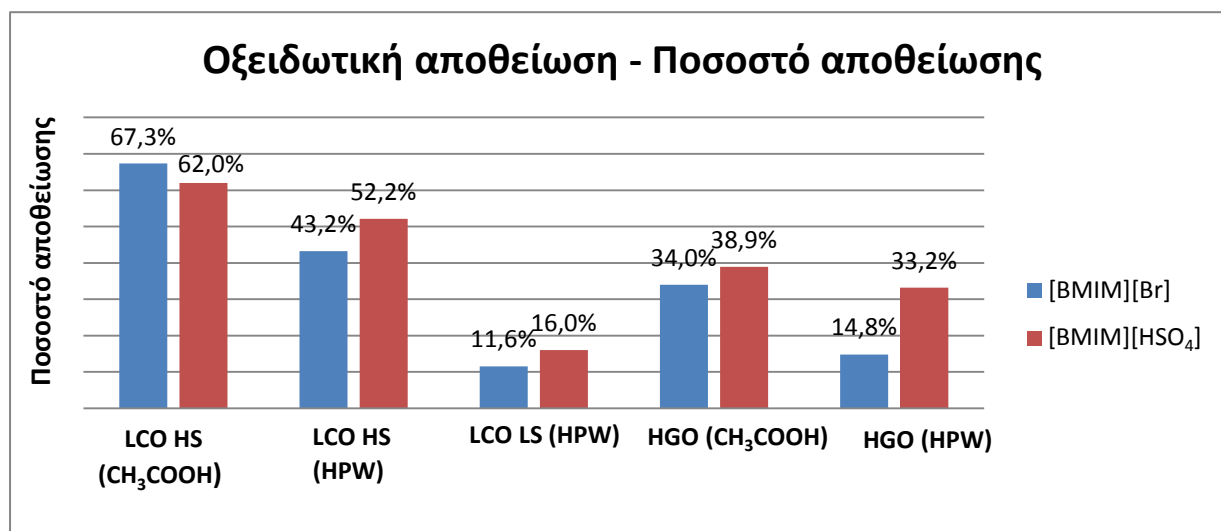


Διάγραμμα 9-2: Ποσοστό απωλειών όλων των δειγμάτων έπειτα από εκχυλιστική αποθείωση

Τα ποσοστά απωλειών μετρήθηκαν ώστε να υπάρχει ένα μέτρο της διαλυτότητας των δειγμάτων στο ιοντικό υγρό. Τα ποσοστά απωλειών είναι για όλα τα δείγματα κάτω από 9%. Ωστόσο η διαλυτότητα του δείγματος στο ιοντικό υγρό αναμένεται να είναι αρκετά μικρότερη. Η αναντιστοιχία αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την διαδικασία διαχωρισμού των δυο φάσεων εξαιτίας του μεγάλου ιξώδους των ιοντικών υγρών

αφήνεται μαζί με την κάτω φάση του ιοντικού υγρού και λίγη ποσότητα δείγματος ώστε να μην παραμείνει καθόλου ιοντικό υγρό στο δείγμα και να μπορεί να γίνει μέτρηση στο XRF.

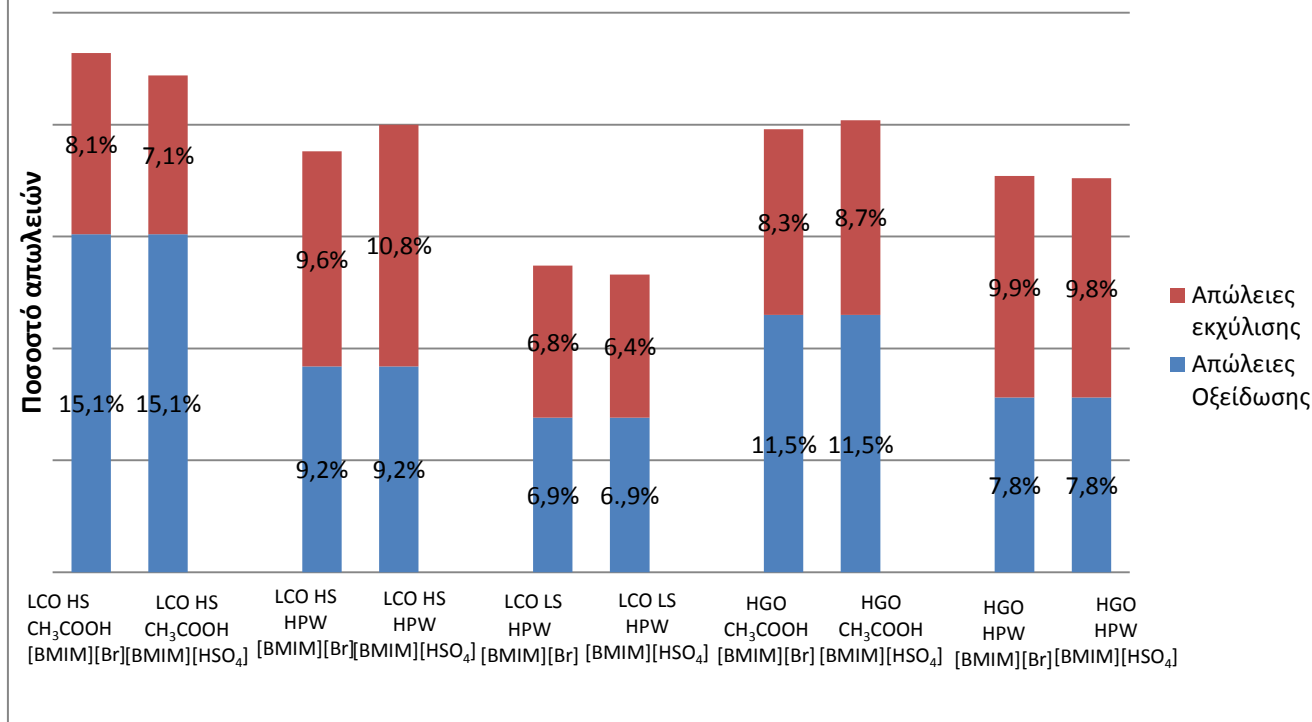
Στο διάγραμμα 9-3 απεικονίζονται τα ποσοστά αποθείωσης με οξειδωτική αποθείωση, όλων των δειγμάτων που οξειδώθηκαν



Διάγραμμα 9-3: Ποσοστά αποθείωσης με οξειδωτική αποθείωση, όλων των δειγμάτων που οξειδώθηκαν.

Στα δείγματα τα οποία οξειδώθηκαν η οξειδωτική αποθείωση δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με την εκχυλιστική. Το πρόβλημα είναι ότι τα περισσότερα δείγματα δεν οξειδώθηκαν. Η οξειδωτική αποθείωση χωρίς καταλύτη μπορεί να επιτευχθεί σε δείγματα μόνο με υψηλά επίπεδα θείου (LCO HS, HGO), ενώ η οξείδωση με καταλύτη επιτεύχθηκε και σε δείγμα με χαμηλότερα ποσοστά θείου (LCO LS) χωρίς όμως να δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Στα δύο δείγματα που οξειδώθηκαν και με τους δύο τρόπους η οξείδωση χωρίς καταλύτη είχε καλύτερα αποτελέσματα. Στα δείγματα με ακόμα χαμηλότερα επίπεδα θείου (MHC Gasoil, Πετρέλαιο θέρμανσης) καμιά προσπάθεια οξείδωσης δεν καρποφόρησε. Αυτά τα δείγματα έχουν υποστεί υδρογονοαποθείωση για αυτό έχουν τόσο χαμηλά επίπεδα θείου. Αυτό οδηγεί στην διατύπωση της υπόθεσης ότι οι θειούχες ενώσεις που έχουν παραμείνει σε αυτά τα δείγματα (DBT και υποκατεστημένα παράγωγα του) είναι ανθεκτικές και δύσκολα επιδεκτικές στην αποθείωση.

Οξειδωτική αποθείωση - Ποσοστό απωλειών



Διάγραμμα 9-4: Ποσοστά απωλειών με οξειδωτική αποθείωση, όλων των δειγμάτων που οξειδώθηκαν.

Όσον αφορά τις απώλειες της οξειδωτικής αποθείωσης στο στάδιο της εκχύλισης είναι σχεδόν ίδιες με εκείνες στην εκχυλιστική αποθείωση. Ωστόσο σημαντικό μειονέκτημα αποτελούν οι απώλειες στο στάδιο της οξείδωσης που στα δείγματα που οξειδώθηκαν με CH₃COOH-H₂O₂ είναι αρκετά μεγάλες. Αυτό είναι λογικό εξαιτίας της μεγάλης ποσότητας CH₃COOH που χρησιμοποιήθηκε και συνεπώς των περισσότερων εκπλύσεων. Επιπλέον στα δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο (LCO HS, HGO) οι απώλειες ήταν μεγαλύτερες εξαιτίας της μεγαλύτερης ποσότητας οξειδωτικού.

Εν κατακλείδι, σε καμιά περίπτωση τα τελικά προϊόντα δεν τηρούν τις αυστηρότατες προδιαγραφές της ευρωπαϊκή ένωσης για τα καύσιμα μεταφορών. Ακόμα και στα οξειδωμένα δείγματα που το ποσοστό αποθείωσης ήταν υψηλότερο (μέγιστο 67,3%) η τελική περιεκτικότητα σε θείο δεν πλησιάζει την επιτρεπόμενη. Γι αυτό τον λόγο η αποθείωση με τα συγκεκριμένα ιοντικά υγρά μπορεί να λειτουργήσει μόνο ως συμπληρωματική της υδρογονοαποθείωσης. Πιο συγκεκριμένα, με μια διεργασία χρόνου 30 min στα δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο, LCO HS και HGO, τα ποσοστά εκχυλιστικής αποθείωσης έφτασαν 33,8% και 28,9% με χρήση του [BMIM][HSO₄] ως διαλύτη. Η μαζική αναλογία καύσιμου/ιοντικού υγρού ίση με 3. Αν συνυπολογιστεί το γεγονός ότι τα ιοντικά υγρά μπορούν να αναγεννηθούν θα μπορούσε να προκύψει μια διεργασία εκχυλιστικής αποθείωσης χρόνου 30 min σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση πριν την διεργασία της υδρογονοαποθείωσης.

Η αποθείωση με χρήση ιοντικών υγρών είναι μια διεργασία που μελετάται και αναπτύσσεται τα τελευταία δεκαπέντε χρόνια. Επομένως, δεν έχει ωριμάσει ακόμα ως

τεχνολογία και είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθούν περαιτέρω μελέτες. Κάποιες προτάσεις παρατίθενται παρακάτω

- Χρήση συμβατικών διαλυτών σε συνδυασμό με ιοντικά υγρά
- Χρήση διαφορετικού καταλύτη οξείδωσης
- Περισσότεροι κύκλοι οξείδωσης.
- Διαφορετική μαζική αναλογία καυσίμου/ιοντικού υγρού
- Χρήση διαφορετικών ιοντικών υγρών

Βιβλιογραφία Πειραματικού Μέρους

1. Anton Paar, “Leaflet SVM 3000 Stabinger Viscometer” [Brochure]
2. A. Furtado, E. Batista, I. Spohr, E. Filipe. “Measurement of density using oscillation-type density meters. Calibration, traceability and Uncertainties”, June 2009, Conference Paper
3. Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, Δ. Καρώνης, Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών, Αθήνα 2014 σελ. 23
4. Μ. Οξενκιουν - Πετροπούλου, “Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης. Φασματομετρικές Μέθοδοι”, Εκδ. Συμμετρία, Αθήνα, 2012
5. https://www.vhglabs.com/assets/images/XRF_Consumables.jpg
6. http://www.shimadzu.com/an/sites/default/files/ckeditor/an/molecular_spectro/ftir/affinity/n9j25k0000d9ri4-img/n9j25k0000d9ro1.jpg
7. NIST Chemistry Web book webbook .nist.gov/chemistry
8. C.N.R. Rao, R. Venkataraghavan, T. R. Kasturi, Contribution to the infrared spectra of organosulphur compounds, Canadian Journal of Chemistry. Volume 42 (1964)
9. K. Schreiber, Infrared Spectra of Sulfones and related compounds Anal. Chem., 1949, 21 (10), pp 1168–1172
10. D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, “Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης” Εκδόσεις Κωσταράκη 2010, σελ. 519-534
11. S. A. Dharaskar, K. L. Wasewar, M. N. Varma, D. Z. Shende, C. Yoo, Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel, Arabian Journal of Chemistry (2016) 9, 578–587
12. C. Tsanas, A. Tzani, A. Papadopoulos, A. Detsi, E. Voutsas, Ionic liquids as entrainers for the separation of the ethanol/water system. Fluid Phase Equilibria 379 (2014) 148–156
13. S. N. Baker, E. B. Brauns, T. M. McCleskey, A. K. Burrell, G. A. Baker, Fluorescence Quenching Immunoassay Performed in an Ionic Liquid Chem. Commun., 2006, 2851-2853
14. N. Kotov, A. Šturcova, * A. Zhigunov, V. Raus, J. Dybal, Structural Transitions of 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride/Water Mixtures Studied by Raman and FTIR Spectroscopy and WAXS *Cryst. Growth Des.*, 2016, 16 (4), pp 1958–1967
15. H. Tajik, K. Niknam and F. Parsa Using Acidic Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Hydrogen Sulfate in Selective Nitration of Phenols under Mild Conditions *J. Iran. Chem. Soc.*, Vol. 6, No. 1, March 2009, pp. 159-164.
16. V. Singh, S. Kaur, V. Sapehiya, J. Singh, G.L. Kad, Microwave accelerated preparation of [bmim][HSO₄] ionic liquid: an acid catalyst for improved synthesis of coumarins *Catalysis Communications* 6 (2005) 57–60
17. S. A. Dharaskar, K. L. Wasewar, M. N. Varma, D. Z. Shende, Imidazolium ionic liquid as energy efficient solvent for desulfurization of liquid fuel, *Separation and Purification Technology* 155 (2015) 101–109.
18. F. Zannikos, E. Lois, S. Stournas, Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction *Fuel Processing Technology* 42 (1995) 35-45

19. H. Li,, L. He, J. Lu, W.i Zhu, X. Jiang, Y. Wang, Y. Yan, Deep Oxidative Desulfurization of Fuels Catalyzed by Phosphotungstic Acid in Ionic Liquids at Room Temperature *Energy & Fuels* 2009, 23, 1354–1357
20. <http://www.chemeng.ntua.gr/courses/fueltech/files/Vapor%20Pressure%20Lab.pdf>
21. N. Palaić, K. Sertić-Bionda, D. Margeta, Š. Podolski. Oxidative Desulphurization of Diesel Fuels *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 29 (3) 323–327 (2015)
22. John McMurry Οργανική χημεία Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2012 σελ 192

Παράρτημα 1 - Υπολογισμοί μάζα διαλύματος οξειδωτικού

Η συνολική μάζα του θείου στο δείγμα υπολογίζεται από την σχέση

$$m_s = \frac{m_k}{100} \cdot \Pi_s \quad (\Pi.1)$$

Όπου:

- m_s : Μάζα θείου στο δείγμα (g)
- m_k : Μάζα δείγματος (g)
- Π_s : Ποσοστό θείου στο δείγμα

Τα γραμμομόρια θείου στο δείγμα υπολογίζονται από την σχέση:

$$n_s = \frac{m_s}{Ar_s} \quad (\Pi.2)$$

Όπου:

- n_s : Γραμμομόρια θείου στο δείγμα (moles)
- Ar_s : Ατομικό βάρος θείου (g/mol)

Τα γραμμομόρια του οξειδωτικού υπολογίζονται από την σχέση:

$$n_{οξ} = n_s \cdot \alpha$$

Όπου:

- $n_{οξ}$: Γραμμομόρια οξειδωτικού (moles)
- α : γραμμομοριακή αναλογία οξειδωτικού/δείγματος

Η μάζα του οξειδωτικού υπολογίζεται από την σχέση:

$$m_{οξ} = n_{οξ} \cdot Mr_{οξ} \quad (\Pi.3)$$

Όπου:

- $m_{οξ}$: Μάζα οξειδωτικού (g)
- $Mr_{οξ}$: Μοριακό βάρος οξειδωτικού (g/mol)

Η μάζα του διαλύματος του οξειδωτικού υπολογίζεται από την σχέση

$$m_{\delta\tau\omicron\varsigma\ \omicron\xi} = \frac{m_{οξ}}{\Pi_{οξ}} \quad (\Pi.4)$$

Όπου:

- $m_{\delta\tau\omicron\varsigma\omicron\varsigma}$: μάζα διαλύματος οξειδωτικού
- $P_{\omicron\varsigma}$: Κατά βάρος περιεκτικότητα διαλύματος οξειδωτικού (%)

Για το υπολογισμό της μάζας του καταλύτη ακολουθείται η ίδια διαδικασία αλλά οι δεν χρησιμοποιείται ο τύπος (Π.4) καθώς ο καταλύτης είναι στερεός.

Για τα δείγματα στα οποία ήταν επιτυχημένη η οξείδωση έχουν υπολογιστεί και οι απώλειες κατά το στάδιο των εκπλύσεων από την σχέση:

$$P_{\alpha\pi.\omicron\varsigma.} = \frac{m_{\kappa} - m_{\kappa,\tau\epsilon\lambda}}{m_{\kappa}} \cdot 100$$

Όπου:

- $P_{\alpha\pi.\omicron\varsigma.}$: Ποσοστό απωλειών στο στάδιο της οξείδωσης (%)
- $m_{\kappa,\tau\epsilon\lambda}$: Μάζα δείγματος μετά τις εκπλύσεις (g)

Πίνακας Π- 1: Υπολογισμοί μάζας οξειδωτικών για το δείγμα LCO HS.

Τύπος καυσίμου	Χωρίς καταλύτη		Με καταλύτη	
	LCO HS		LCO HS	
Χρόνος οξείδωσης (h)	3		3	
Μάζα δείγματος, m_{κ} (g)	50,00		50,00	
Τελική μάζα δείγματος, $m_{\kappa,\tau\epsilon\lambda}$ (g)	42,39		45,40	
Ποσοστό απωλειών, $P_{\alpha\pi.\omicron\varsigma.}$ (%)	15,2		9,2	
Ποσοστό θείου στο δείγμα, P_{ς} (%)	3,24		3,24	
Μάζα θείου, m_{ς} (g)	1,62		1,62	
Ατομικό βάρος θείου, $A_{r_{\varsigma}}$ (g/mol)	32		32	
Γραμμομόρια θείου, n_{ς} (moles)	0,0506		0,0506	
Οξειδωτικό	H ₂ O ₂	CH ₃ COOH	H ₂ O ₂	HPW
Γραμμομοριακή αναλογία οξειδωτικού/θείου, α	3	17	6	1/50
Γραμμομόρια οξειδωτικού, $n_{\omicron\varsigma}$ (moles)	0,1519	0,8606	0,3038	0,0010
Μοριακό βάρος οξειδωτικού, $M_{r_{\omicron\varsigma}}$ (g/mol)	34,01	60,05	34,01	3132,33
Μάζα οξειδωτικού, $m_{\omicron\varsigma}$ (g)	5,17	51,68	10,33	3,17
Περιεκτικότητα διαλύματος οξειδωτικού, $P_{\omicron\varsigma}$ (%)	30	99	30	-
Μάζα διαλύματος οξειδωτικού, $m_{\delta\tau\omicron\varsigma\omicron\varsigma}$ (g)	17,22	52,20	34,44	-

Πίνακας Π- 2: Υπολογισμοί μάζας οξειδωτικών για το δείγμα LCO LS.

	Χωρίς καταλύτη		Με καταλύτη	
Τύπος καυσίμου	LCO LS		LCO LS	
Χρόνος οξείδωσης (h)	3		3	
Μάζα δείγματος, m_k (g)	100,00		50,00	
Τελική μάζα δείγματος (g)			46,57	
Ποσοστό απωλειών (%)			6,9%	
Ποσοστό θείου στο δείγμα, Π_s (%)	0,3969		0,3969	
Μάζα θείου, m_s (g)	0,40		0,20	
Ατομικό βάρος θείου, Ar_s (g/mol)	32		32	
Γραμμομόρια θείου, n_s (moles)	0,0124		0,0062	
Οξειδωτικό	H ₂ O ₂	CH ₃ COOH	H ₂ O ₂	HPW
Γραμμομοριακή αναλογία οξειδωτικού/θείου, α	3	17	6	1/25
Γραμμομόρια οξειδωτικού, n_{ox} (moles)	0,0372	0,2109	0,0372	0,0002
Μοριακό βάρος οξειδωτικού, Mr_{ox} (g/mol)	34,01	60,05	34,01	3132,33
Μάζα οξειδωτικού, m_{ox} (g)	1,27	12,66	1,27	0,78
Περιεκτικότητα διαλύματος οξειδωτικού, Π_{ox} (%)	30	99	30	-
Μάζα διαλύματος οξειδωτικού, $m_{\delta\tau\omicron\varsigma\ \omicron\varsigma}$ (g)	4,22	12,79	4,22	-

Πίνακας Π- 3: Υπολογισμοί μάζας οξειδωτικών, για οξείδωση χωρίς καταλύτη, για το δείγμα LCCO σε διάφορες συνθήκες.

	Χωρίς καταλύτη		Χωρίς καταλύτη	
Τύπος καυσίμου	LCCO		LCCO	
Χρόνος οξείδωσης	3h		4h	
Μάζα δείγματος, m_k (g)	100,00		100,00	
Ποσοστό θείου στο δείγμα, Π_s (%)	0,2466		0,2466	
Μάζα θείου, m_s (g)	0,25		0,25	
Ατομικό βάρος θείου, Ar_s (g/mol)	32		32	
Γραμμομόρια θείου, n_s (moles)	0,0077		0,0077	
Οξειδωτικό	H ₂ O ₂	CH ₃ COOH	H ₂ O ₂	CH ₃ COOH
Γραμμομοριακή αναλογία οξειδωτικού/θείου, α	3	17	7	20
Γραμμομόρια οξειδωτικού, n_{ox} (moles)	0,0231	0,1310	0,0539	0,1541
Μοριακό βάρος οξειδωτικού, Mr_{ox} (g/mol)	34,01	60,05	34,01	60,05
Μάζα οξειδωτικού, m_{ox} (g)	0,79	7,87	1,83	9,26
Περιεκτικότητα διαλύματος οξειδωτικού, Π_{ox} (%)	30	99	30	99
Μάζα διαλύματος οξειδωτικού, $m_{\delta\tau\omicron\varsigma\ \omicron\varsigma}$ (g)	2,62	7,95	6,12	9,35

Πίνακας Π- 4: Υπολογισμοί μάζας οξειδωτικών, για οξείδωση με καταλύτη, για το δείγμα LCCO.

	Με καταλύτη	
Τύπος καυσίμου	LCCO	
Χρόνος οξείδωσης	3h	
Μάζα δείγματος, m_k (g)	50,00	
Ποσοστό θείου στο δείγμα, Π_s (%)	0,2466	
Μάζα θείου, m_s (g)	0,12	
Ατομικό βάρος θείου, Ar_s (g/mol)	32	
Γραμμομόρια θείου, n_s (moles)	0,0039	
Οξειδωτικό	H ₂ O ₂	HPW
Γραμμομοριακή αναλογία οξειδωτικού/θείου, α	6	1/50
Γραμμομόρια οξειδωτικού, $n_{οξ}$ (moles)	0,0231	0,0001
Μοριακό βάρος οξειδωτικού, $Mr_{οξ}$ (g/mol)	34,01	3132,33
Μάζα οξειδωτικού, $m_{οξ}$ (g)	0,79	0,24
Περιεκτικότητα διαλύματος οξειδωτικού, $\Pi_{οξ}$ (%)	30	-
Μάζα διαλύματος οξειδωτικού, $m_{\delta\tau\omicron\varsigma\ \omicron\xi}$ (g)	2,62	-

Πίνακας Π- 5: Υπολογισμοί μάζας οξειδωτικών για το δείγμα Πετρελαίου Θέρμανσης

	Χωρίς καταλύτη		Με καταλύτη	
	Πετρέλαιο θέρμανσης		Πετρέλαιο Θέρμανσης	
Τύπος καυσίμου	Πετρέλαιο θέρμανσης		Πετρέλαιο Θέρμανσης	
Χρόνος οξείδωσης	3h		3h	
Μάζα δείγματος, m_k (g)	80,00		100,00	
Ποσοστό θείου στο δείγμα, Π_s (%)	0,0957		0,0957	
Μάζα θείου, m_s (g)	0,08		0,10	
Ατομικό βάρος θείου, Ar_s (g/mol)	32		32	
Γραμμομόρια θείου, n_s (moles)	0,0024		0,0030	
Οξειδωτικό	H ₂ O ₂	CH ₃ COOH	H ₂ O ₂	HPW
Γραμμομοριακή αναλογία οξειδωτικού/θείου, α	3	17	6	1/25
Γραμμομόρια οξειδωτικού, $n_{οξ}$ (moles)	0,0072	0,0407	0,0179	0,0001
Μοριακό βάρος οξειδωτικού, $Mr_{οξ}$ (g/mol)	34,01	60,05	34,01	3132,33
Μάζα οξειδωτικού, $m_{οξ}$ (g)	0,24	2,44	0,61	0,37
Περιεκτικότητα διαλύματος οξειδωτικού, $\Pi_{οξ}$ (%)	30	99	30	-
Μάζα διαλύματος οξειδωτικού, $m_{\delta\tau\omicron\varsigma\ \omicron\xi}$ (g)	0,81	2,47	2,03	-

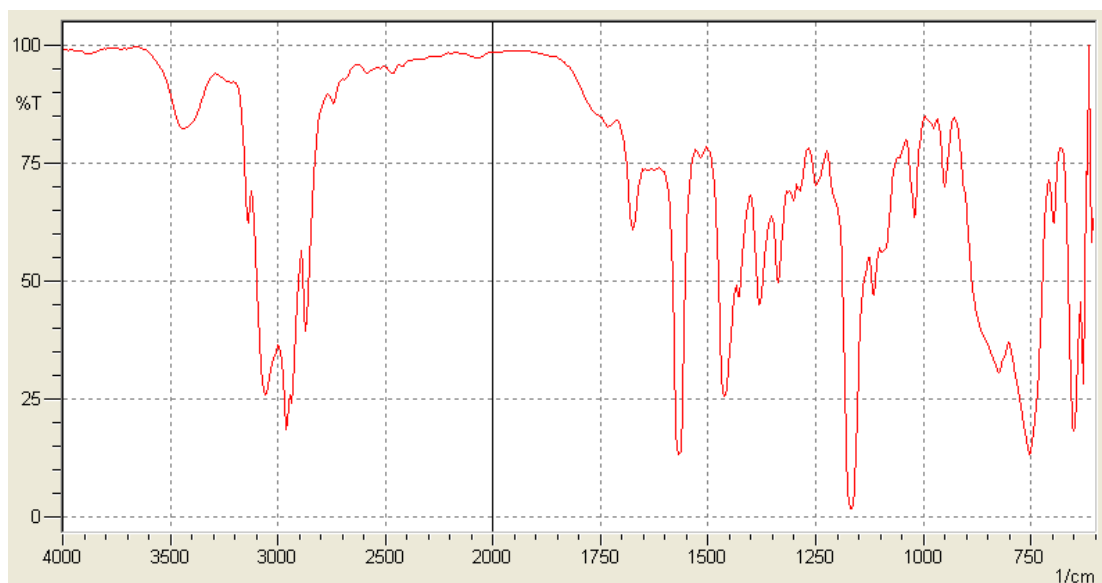
Πίνακας Π- 6: Υπολογισμοί μάζας οξειδωτικών για το δείγμα MHC Gasoil.

Τύπος καυσίμου	Χωρίς καταλύτη		Με καταλύτη	
	MHC Gasoil		MHC Gasoil	
Μάζα δείγματος, m_k (g)	100,00		100,00	
Χρόνος οξείδωσης	4h		4h	
Ποσοστό θείου στο δείγμα, Π_s (%)	0,0523		0,0523	
Μάζα θείου, m_s (g)	0,05		0,05	
Ατομικό βάρος θείου, A_{r_s} (g/mol)	32		32	
Γραμμομόρια θείου, n_s (moles)	0,0016		0,0016	
Οξειδωτικό	H ₂ O ₂	CH ₃ COOH	H ₂ O ₂	HPW
Γραμμομοριακή αναλογία οξειδωτικού/θείου, α	5	20	6	1/25
Γραμμομόρια οξειδωτικού, $n_{οξ}$ (moles)	0,0082	0,0327	0,0098	0,0001
Μοριακό βάρος οξειδωτικού, $M_{r_{οξ}}$ (g/mol)	34,01	60,05	34,01	3132,33
Μάζα οξειδωτικού, $m_{οξ}$ (g)	0,28	1,96	0,33	0,20
Περιεκτικότητα διαλύματος οξειδωτικού, $\Pi_{οξ}$ (%)	30	99	30	-
Μάζα διαλύματος οξειδωτικού, $m_{\delta\tau\omicron\varsigma\ \omicron\xi}$ (g)	0,93	1,98	1,11	-

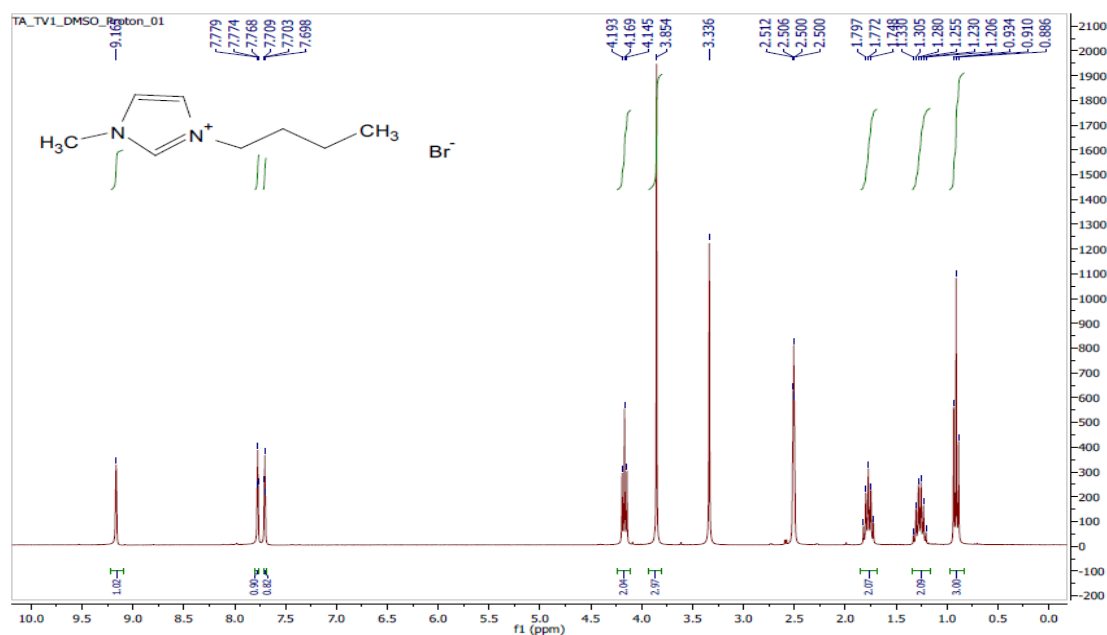
Πίνακας Π- 7: Υπολογισμοί μάζας οξειδωτικών για το δείγμα HGO.

Τύπος καυσίμου	Χωρίς καταλύτη		Με καταλύτη	
	HGO		HGO	
Μάζα δείγματος, m_k (g)	120,00		100,00	
Τελική μάζα δείγματος, $m_{k,τελ}$ (g)	106,23		92,21	
Ποσοστό απωλειών, $\Pi_{\alpha\pi.οξ}$ (%)	11,5		7,8	
Ποσοστό θείου στο δείγμα, Π_s (%)	1,529		1,529	
Μάζα θείου, m_s (g)	1,83		1,53	
Ατομικό βάρος θείου, A_{r_s} (g/mol)	32		32	
Γραμμομόρια θείου, n_s (moles)	0,0573		0,0478	
Οξειδωτικό	H ₂ O ₂	CH ₃ COOH	H ₂ O ₂	HPW
Γραμμομοριακή αναλογία οξειδωτικού/θείου, α	3	17	6	1/50
Γραμμομόρια οξειδωτικού, $n_{οξ}$ (moles)	0,1720	0,9747	0,2867	0,0010
Μοριακό βάρος οξειδωτικού, $M_{r_{οξ}}$ (g/mol)	34,01	60,05	34,01	3132,33
Μάζα οξειδωτικού, $m_{οξ}$ (g)	5,85	58,53	9,75	2,99
Περιεκτικότητα διαλύματος οξειδωτικού, $\Pi_{οξ}$ (%)	30	99	30	-
Μάζα διαλύματος οξειδωτικού, $m_{\delta\tau\omicron\varsigma\ \omicron\xi}$ (g)	19,50	59,12	32,50	-

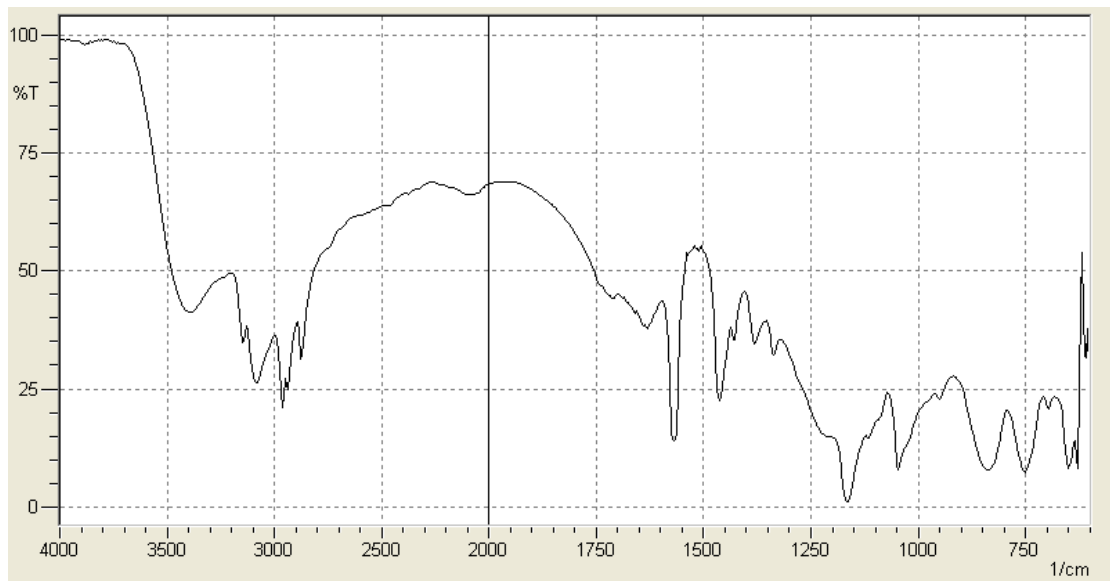
Παράρτημα 2 - Φάσματα



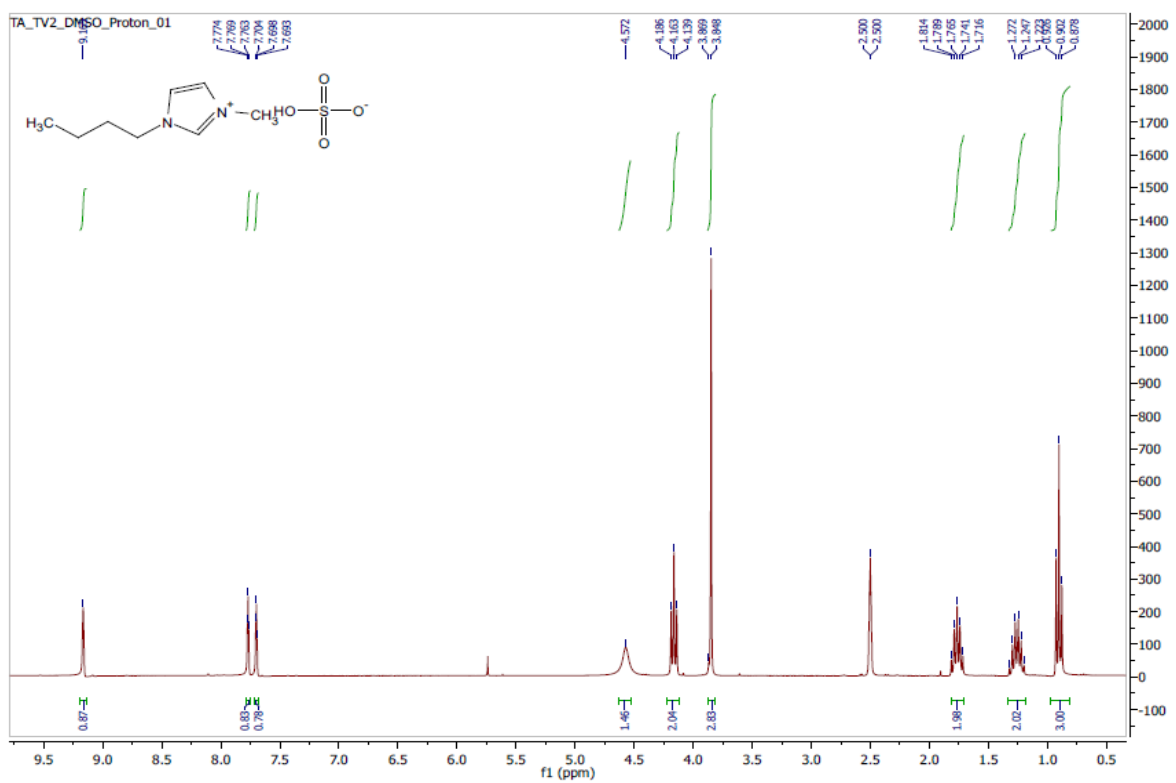
Σχήμα Π- 1: Φάσμα FTIR [BMIM][Br].



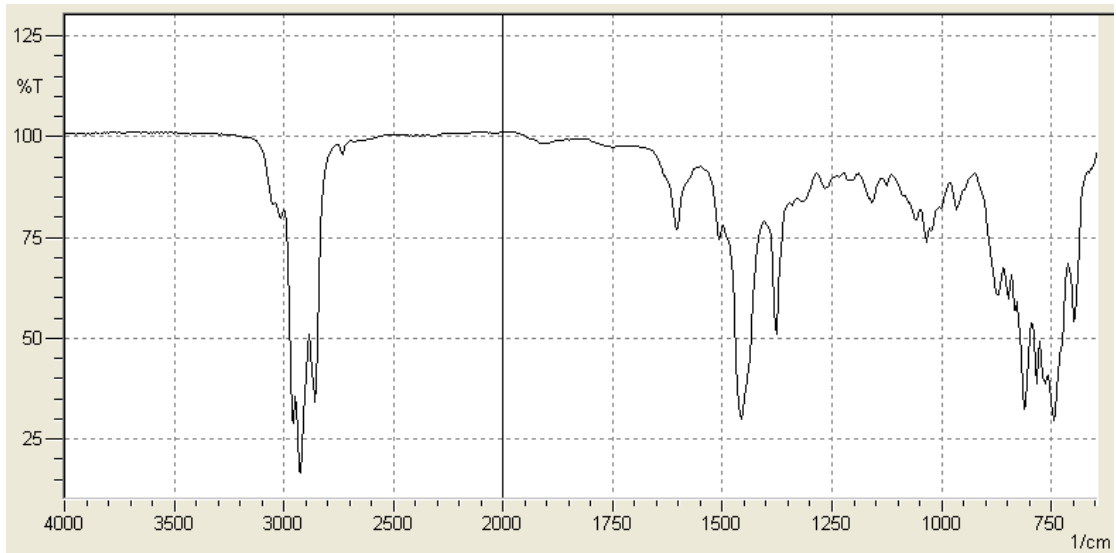
Σχήμα Π- 2: Φάσμα ¹H NMR [BMIM][Br].



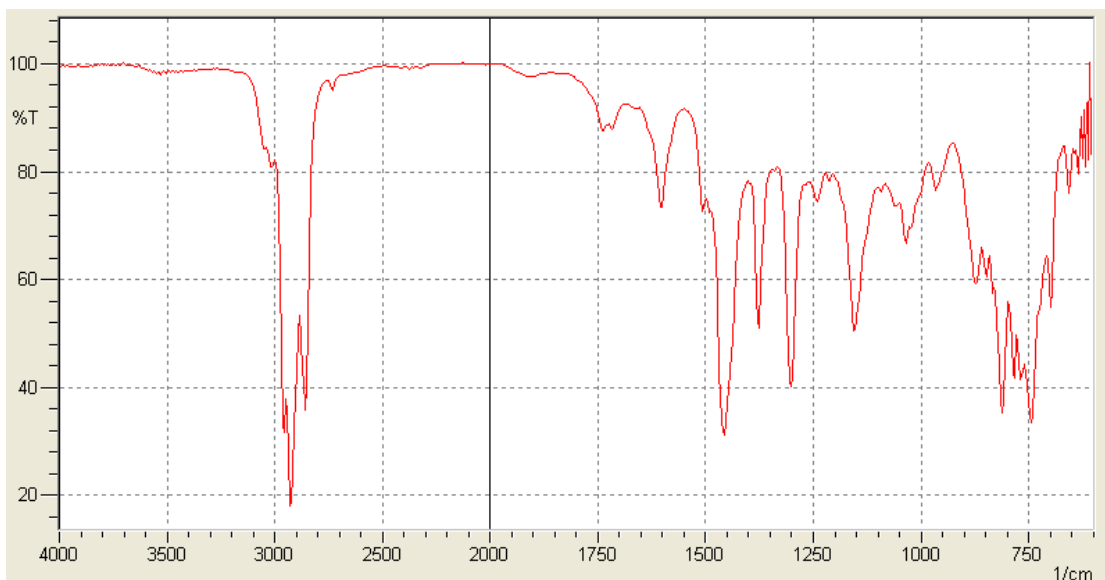
Σχήμα Π- 3: Φάσμα FTIR [BMIM][HSO₄].



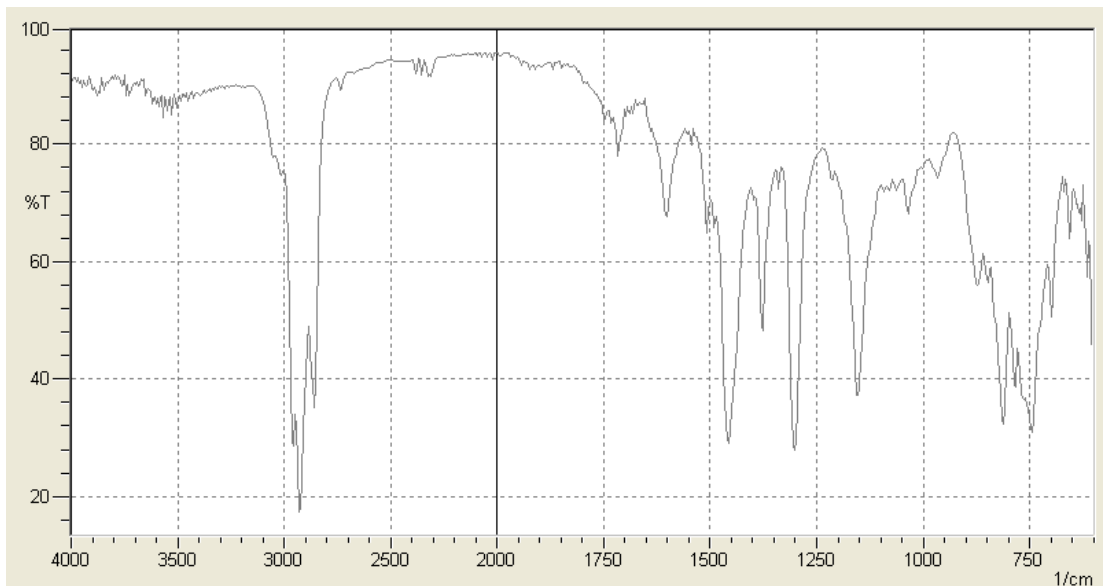
Σχήμα Π- 4: Φάσμα ¹H NMR [BMIM][HSO₄].



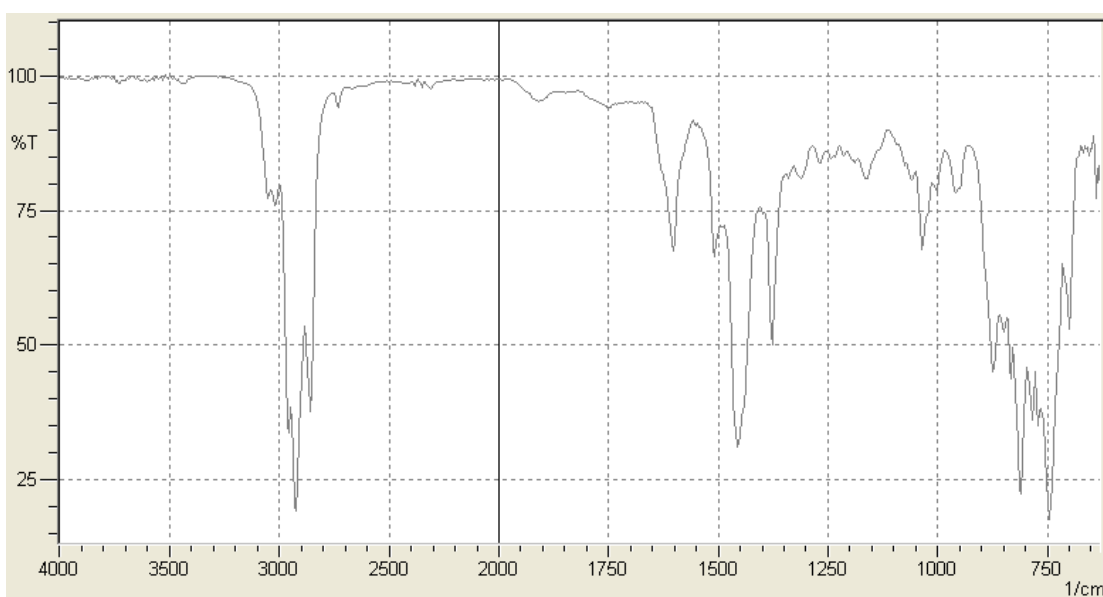
Σχήμα Π- 5: Φάσμα FTIR δείγματος LCO HS.



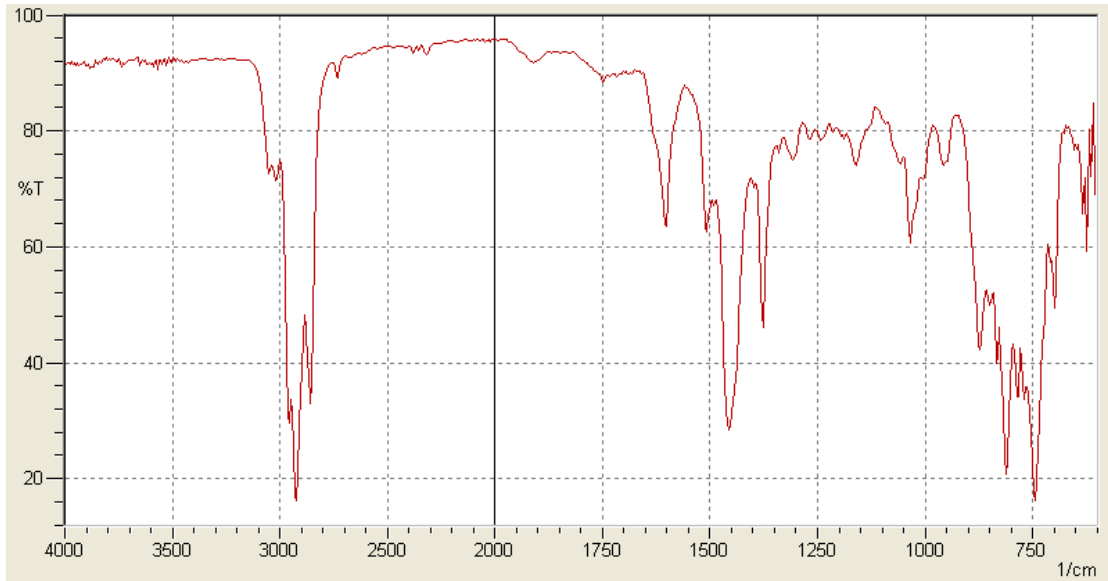
Σχήμα Π- 6: Φάσμα FTIR δείγματος LCO HS έπειτα από οξείδωση χωρίς καταλύτη ($\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2$).



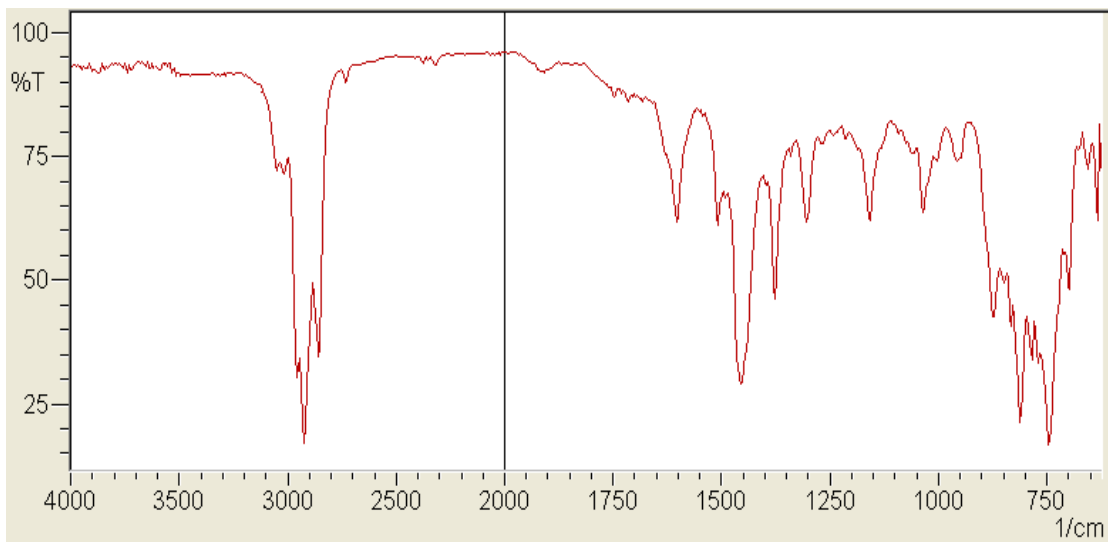
Σχήμα Π- 7: Φάσμα FTIR δείγματος LCO HS έπειτα από οξείδωση με καταλύτη (HPW - H₂O₂).



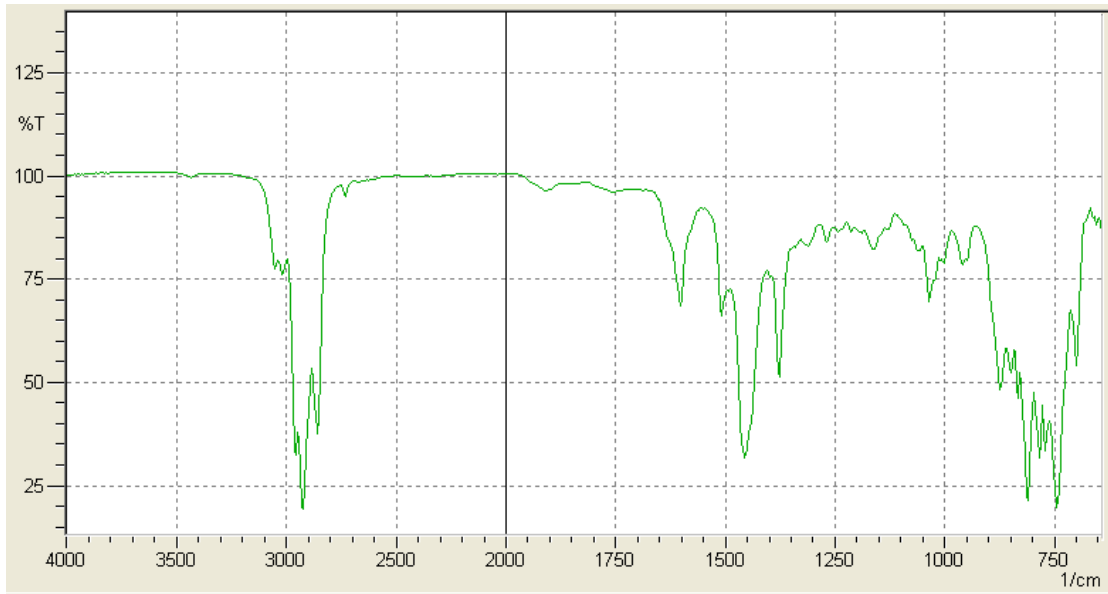
Σχήμα Π- 8: Φάσμα FTIR δείγματος LCO LS.



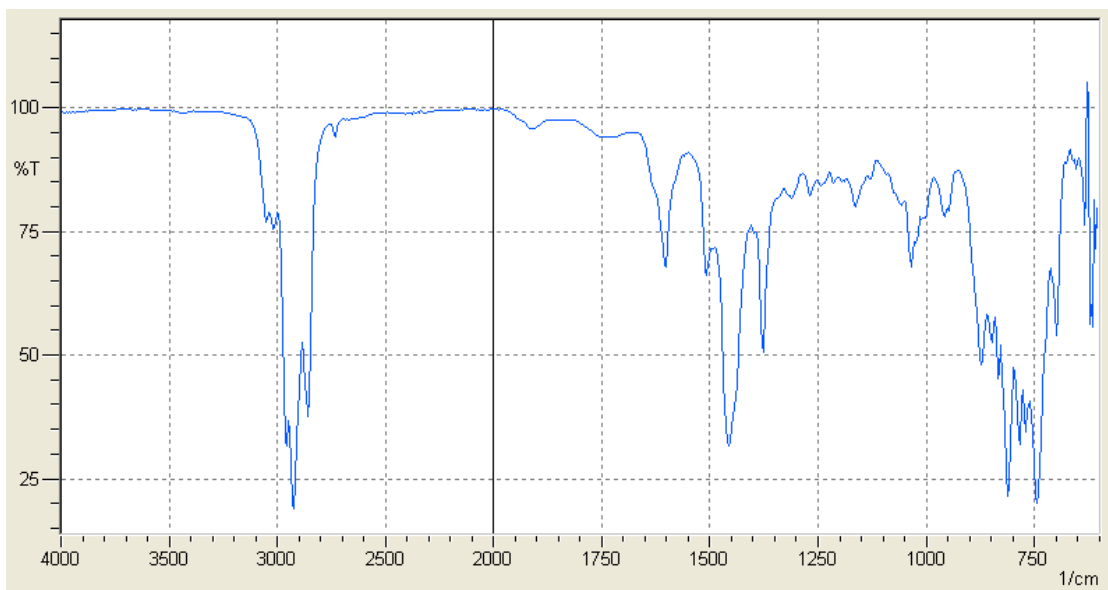
Σχήμα Π- 9: Φάσμα FTIR δείγματος LCO LS έπειτα από οξείδωση χωρίς καταλύτη ($\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2$).



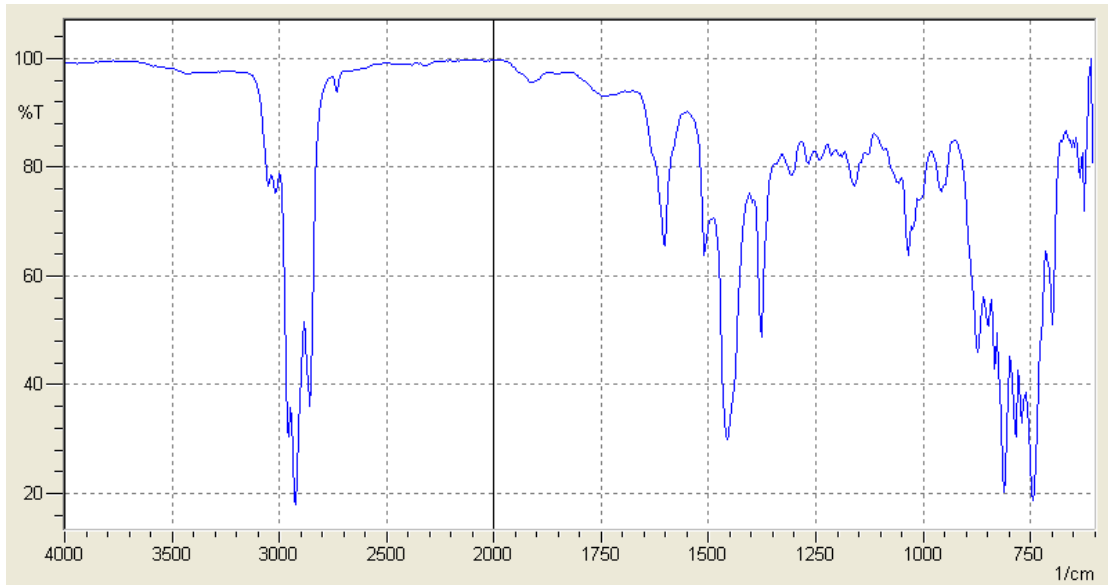
Σχήμα Π- 10: Φάσμα FTIR δείγματος LCO LS έπειτα από οξείδωση καταλύτη ($\text{HPW} - \text{H}_2\text{O}_2$).



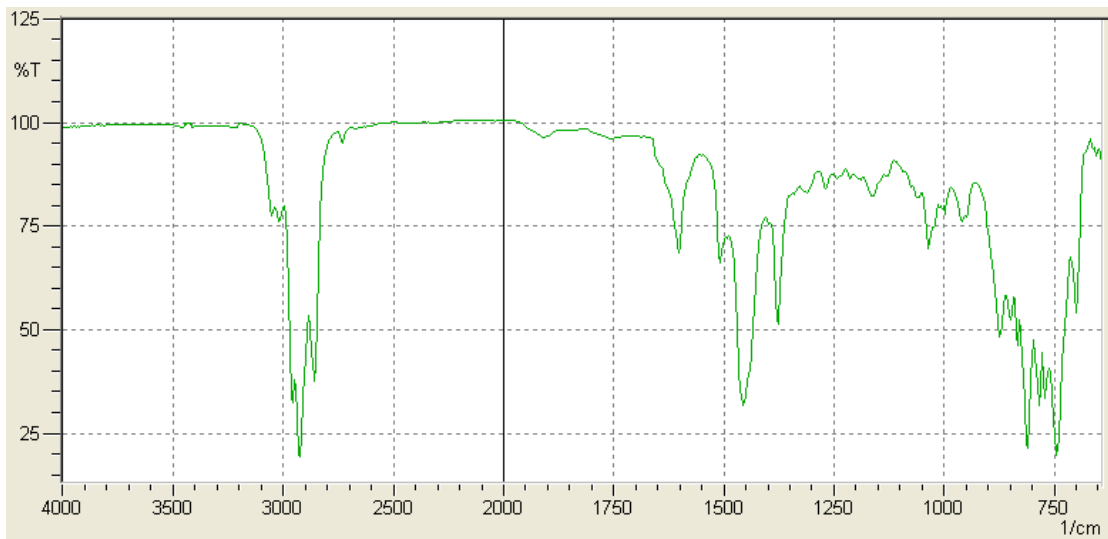
Σχήμα Π- 11: Φάσμα FTIR δείγματος LCCO.



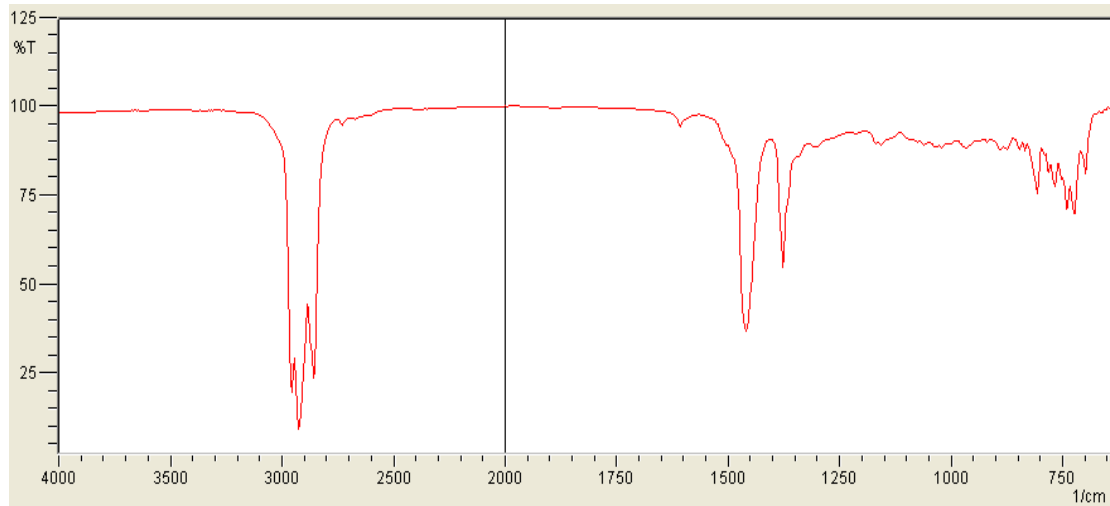
Σχήμα Π- 12: Φάσμα FTIR δείγματος LCCO έπειτα από οξείδωση χωρίς καταλύτη ($\text{CH}_3\text{COOH} -\text{H}_2\text{O}_2$) σε κανονικές συνθήκες.



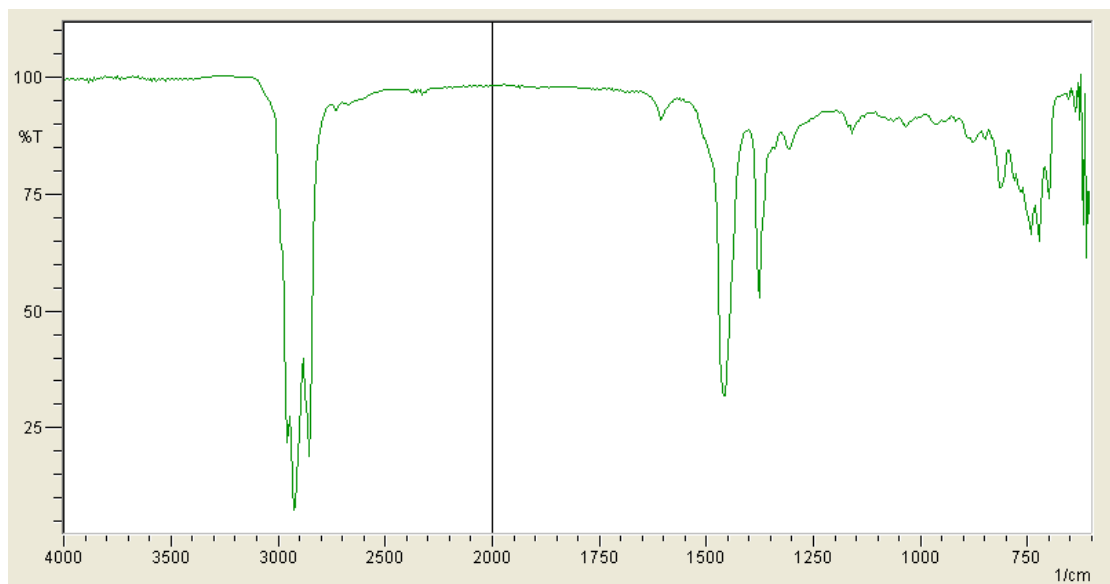
Σχήμα Π- 13: Φάσμα FTIR δείγματος LCCO έπειτα από οξείδωση χωρίς καταλύτη ($\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2$) σε πιο έντονες συνθήκες.



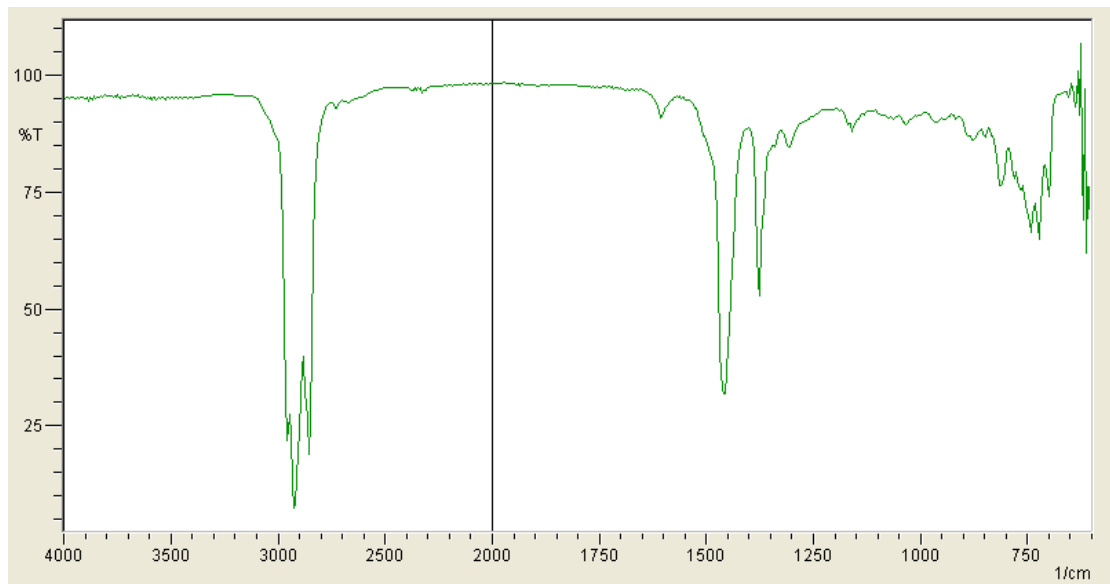
Σχήμα Π- 14: Φάσμα FTIR δείγματος LCCO έπειτα από οξείδωση με καταλύτη ($\text{HPW} - \text{H}_2\text{O}_2$).



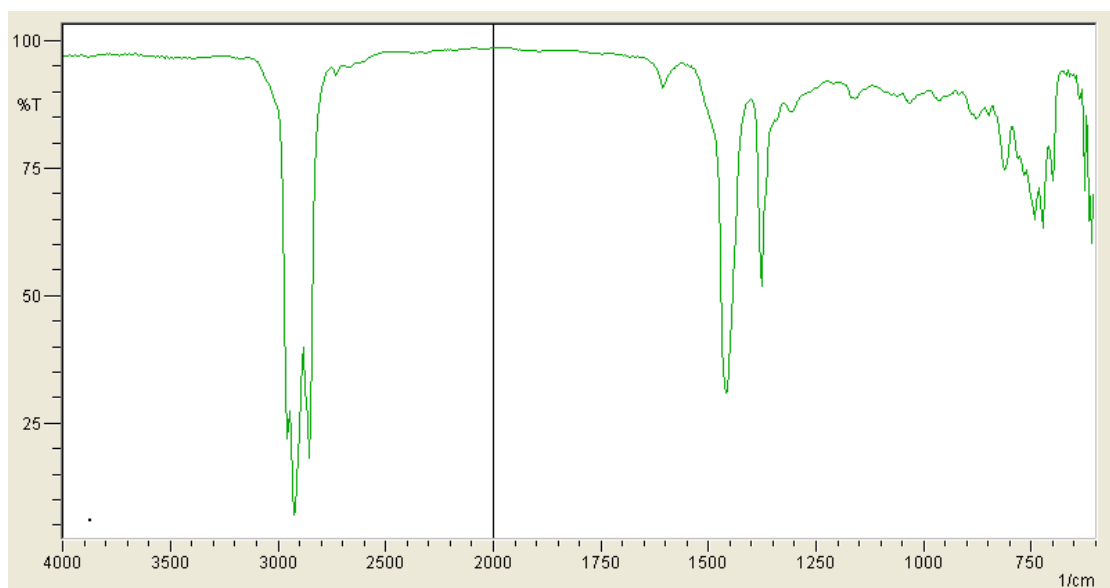
Σχήμα Π- 15: Φάσμα FTIR δείγματος Κηροζίνης.



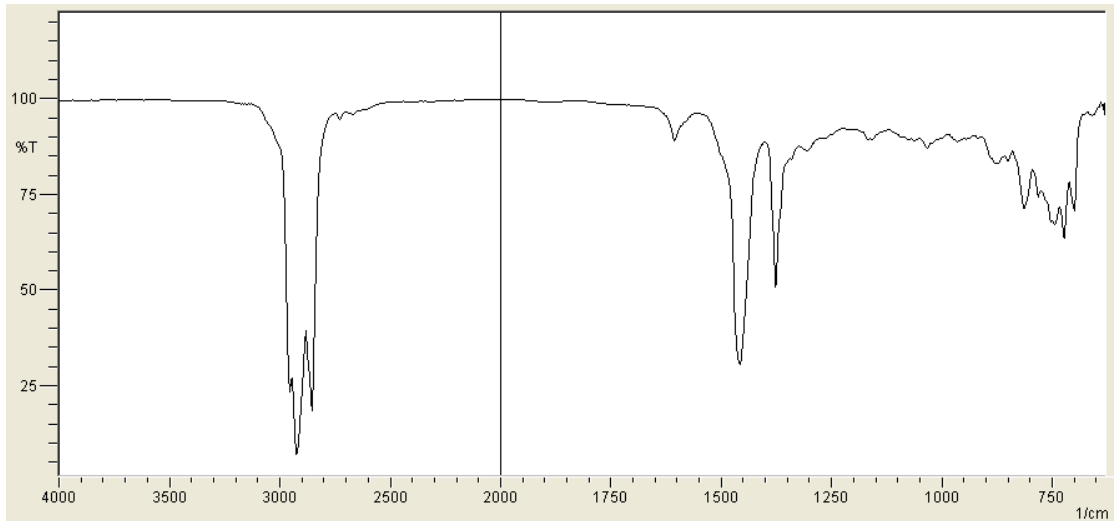
Σχήμα Π- 16: Φάσμα FTIR δείγματος Πετρελαίου Θέρμανσης.



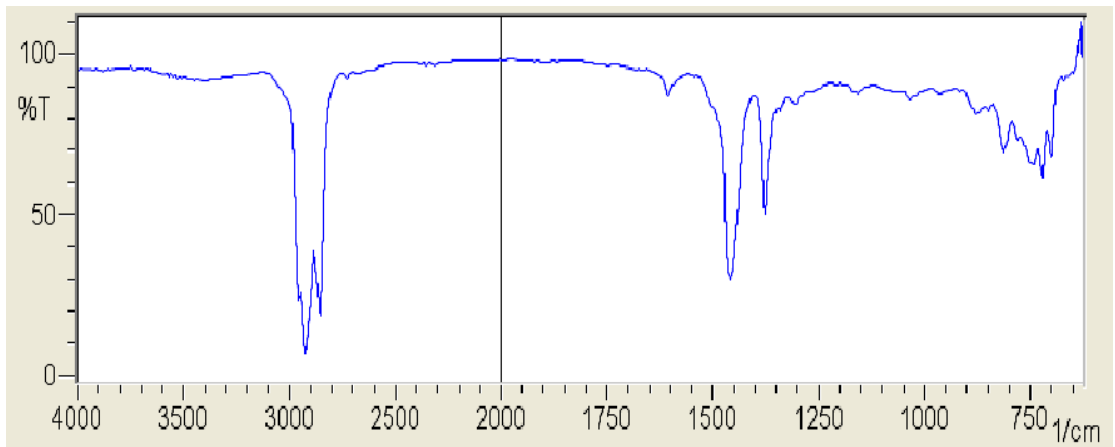
Σχήμα Π- 17: Φάσμα FTIR δείγματος Πετρελαίου θέρμανσης έπειτα από οξείδωση χωρίς καταλύτη ($\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2$).



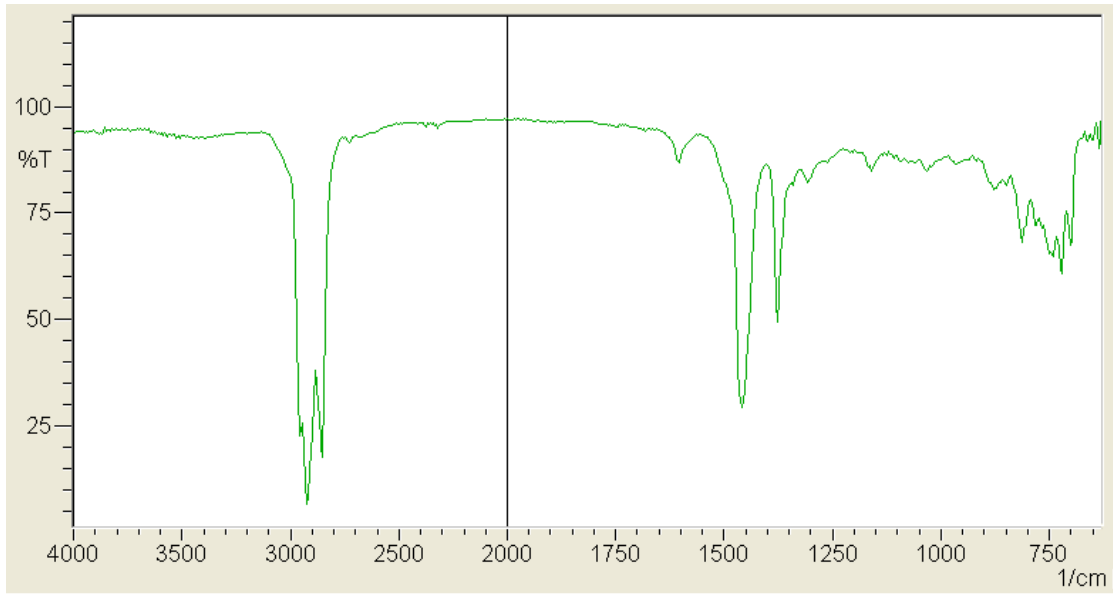
Σχήμα Π- 18: Φάσμα FTIR δείγματος Πετρελαίου θέρμανσης έπειτα από οξείδωση με καταλύτη ($\text{HPW} - \text{H}_2\text{O}_2$).



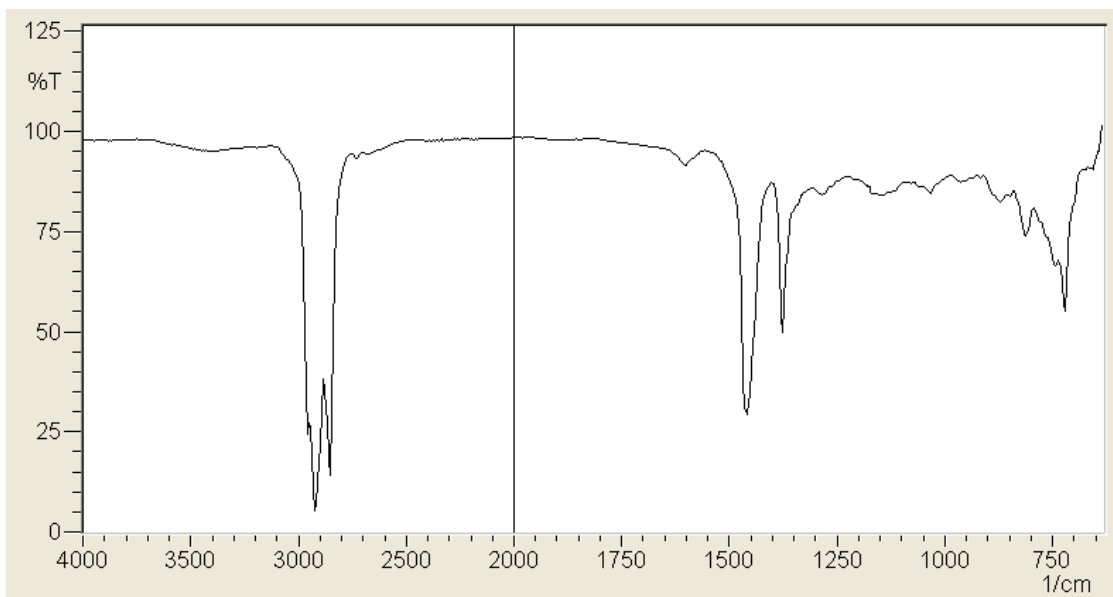
Σχήμα Π- 19: Φάσμα FTIR δείγματος MHC Gasoil.



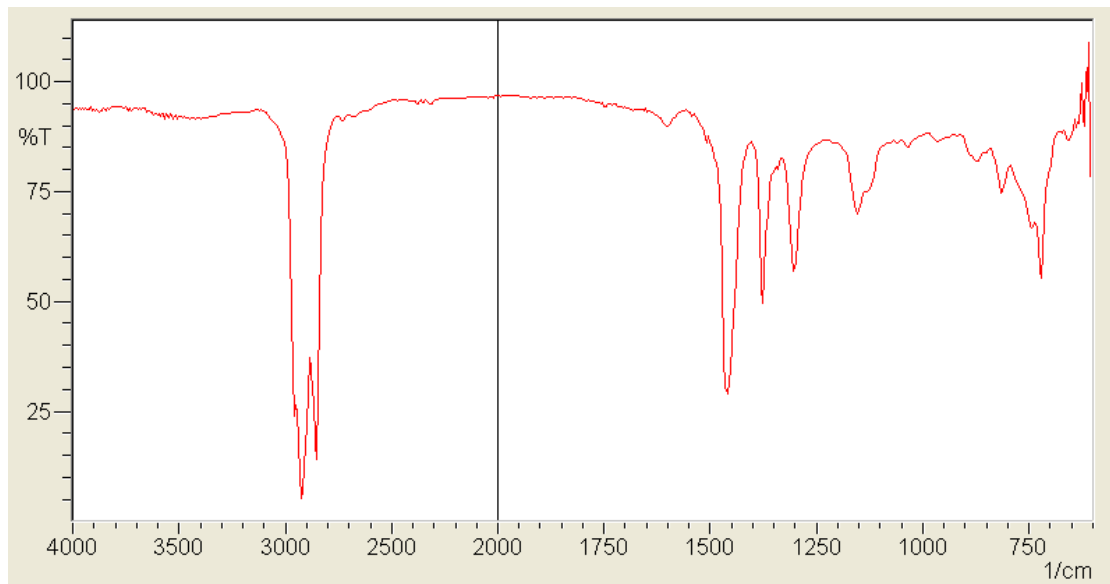
Σχήμα Π- 20: Φάσμα FTIR δείγματος MHC Gasoil έπειτα από οξείδωση χωρίς καταλύτη (CH₃COOH - H₂O₂).



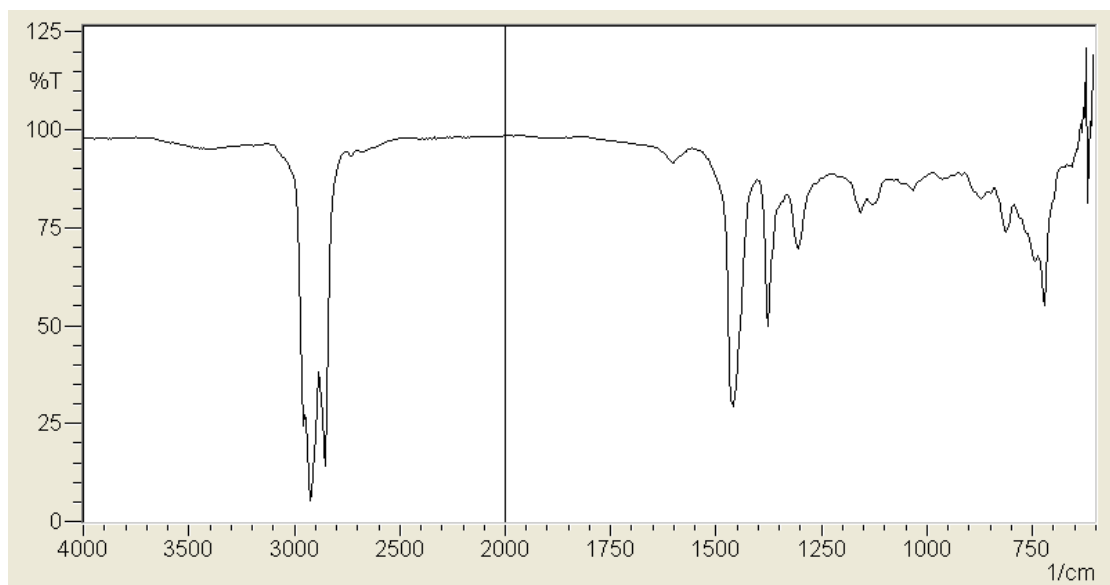
Σχήμα Π- 21: Φάσμα FTIR δείγματος MHC Gasoil έπειτα από οξείδωση με καταλύτη (HPW - H₂O₂).



Σχήμα Π- 22: Φάσμα FTIR δείγματος HGO.



Σχήμα Π- 23: Φάσμα FTIR δείγματος HGO έπειτα από οξείδωση χωρίς καταλύτη ($\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2$).



Σχήμα Π- 24: Φάσμα FTIR δείγματος HGO έπειτα από οξείδωση με καταλύτη ($\text{HPW} - \text{H}_2\text{O}_2$).