

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΑΠΟΘΕΙΩΣΗ ΜΕΣΩΝ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ
ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ**

ΕΛΕΝΗΣ ΣΥΝΤΥΧΑΚΗ

ΧΗΜΙΚΟΥ MSc

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΚΑΡΩΝΗΣ

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2021

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΠΟΘΕΙΩΣΗ ΜΕΣΩΝ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

ΕΛΕΝΗΣ ΣΥΝΤΥΧΑΚΗ

ΧΗΜΙΚΟΥ MSc

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1. Δ. ΚΑΡΩΝΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.
(ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)
2. Φ. ΖΑΝΝΙΚΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.
3. Α. ΔΕΤΣΗ, ΑΝΑΠΛ. ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ
Ε.Μ.Π.

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1. Δ. ΚΑΡΩΝΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.
(ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)
2. Φ. ΖΑΝΝΙΚΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.
3. Α. ΔΕΤΣΗ, ΑΝΑΠΛ. ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ
Ε.Μ.Π.
4. Κ. ΚΟΡΔΑΤΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.
5. Κ. ΦΙΛΙΠΠΟΠΟΥΛΟΣ,
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.
6. ΧΡ. ΚΟΡΔΟΥΛΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΠΑΤΡΩΝ
7. Ν. ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ

ΑΘΗΝΑ 2021

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα».

(Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)

*«Τό εὐδαιμον τό ἐλεύθερον, τό δ' ἐλεύθερον τό εὖψυχον»
«Ευτυχισμένοι είναι οι ελεύθεροι και ελεύθεροι είναι οι γενναίοι»
Θουκυδίδης, 460-394 π.Χ.
(από τον Επιτάφιο του Περικλή)*

Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή επικεντρώνεται στο ζήτημα της βαθιάς αποθείωσης μέσω κλασμάτων πετρελαίου με ήπιες και εναλλακτικές μεθόδους όπως η οξειδωτική και η εκχυλιστική αποθείωση. Η εργασία εστιάζει στη μελέτη τόσο διυλιστηριακών τροφοδοσιών, όσο και μοντέλων καυσίμων. Η καινοτομία της μεθόδου που εφαρμόστηκε, έγκειται στο συνδυασμό του ευρύτατα διαδεδομένου συστήματος υπεροξειδίου του υδρογόνου και οξικού οξέος, με ένα «πράσινο» εκχυλιστικό μέσο όπως είναι τα ιοντικά υγρά. Τα ιοντικά υγρά λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών και πλεονεκτημάτων τους έχουν αξιοποιηθεί για την αποθείωση τροφοδοσιών χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τροφοδοσίες υψηλότερης περιεκτικότητας σε θείο από εκείνες που εμφανίζονται συχνά στην βιβλιογραφία. Ένα επιπλέον στοιχείο καινοτομίας της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση μητρών τροφοδοσιών και μοντέλων τροφοδοσιών και η προσομοίωσή τους με τα διυλιστηριακά τους ανάλογα. Είναι άξιο αναφοράς ότι μοντέλα τροφοδοσιών αντίστοιχα των μέσων αποσταγμάτων πετρελαίου, είναι ιδιαίτερα πολύπλοκα ως προς τη σύστασή τους και δεν είχαν μέχρι πρότινος παρουσιαστεί στην υφιστάμενη διεθνή βιβλιογραφία.

Το πειραματικό μέρος της παρούσας διδακτορικής έρευνας εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου το χρονικό διάστημα από την 1^η Ιουνίου του 2017 έως και την 30^η Νοεμβρίου του 2020. Για την υλοποίηση του εργαστηριακού μέρους της διδακτορικής διατριβής, το αντικείμενο της οποίας ήταν κατά κύριο λόγο πειραματικό, μου χορηγήθηκε εκπαιδευτική άδεια διάρκειας τρεισήμισι ετών από την υπηρεσία στην οποία υπάγομαι, Γενικό Επιτελείο Ναυτικού/Κλάδος Δ' και Κλάδος Β', την οποία και ευχαριστώ για την ευκαιρία που μου προσέφερε να πραγματοποιήσω ένα διαχρονικό προσωπικό στόχο.

Ολοκληρώνοντας τη διδακτορική διατριβή μου θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε κάποιους ανθρώπους η συμβολή των οποίων υπήρξε καθοριστική για την εκπόνηση και την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής.

Πρώτον από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω, το «δάσκαλο» και επιβλέποντα Καθηγητή μου κο Δημήτριο Καρώνη, για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου με την ανάθεση της διατριβής αυτής, αλλά και για την καθοδήγηση, την υποστήριξη, τις πολύτιμες συμβουλές, την ευθύτητα και την αμεσότητα με την οποία ανταποκρίθηκε όλο αυτό το διάστημα σε κάθε επιστημονική μου απορία. Η συμβολή του ήταν καθοριστική και αδιάλειπτη σε κάθε φάση των πολύωρων πειραμάτων και ελέγχων.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής μου επιτροπής τον Καθηγητή κο Φανούριο Ζαννίκο και την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα

Αναστασία Δέτση για το άψογο και εποικοδομητικό κλίμα και το υψηλό επίπεδο συνεργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών και πιο συγκεκριμένα τους διδάκτορες, την κα Υπατία Ζαννίκου, την κα Μαρία Κομιώτου και τον κο Γεώργιο Αναστόπουλο, για την καθημερινή συμβολή τους στην απρόσκοπτη λειτουργία του Εργαστηρίου, καθώς και για την στήριξη και τις εύστοχες, χρήσιμες και ουσιαστικές υποδείξεις τους για την επιτυχή ολοκλήρωση των πειραματικών διαδικασιών της διατριβής.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συνεργάτες του Εργαστηρίου και συγκεκριμένα τους διδάκτορες, τον κο Πέτρο Σχοινά, τον κο Γεώργιο Ντόντο, την κα Χρυσοβαλάντη Τσεσμελή, την κα Μαίρη Ατζέμη, τον κο Ηρακλή Ζάχο-Σιάγκο και τους υποψήφιους διδάκτορες, την κα Δέσποινα Λαβούτα, την κα Θεοδώρα Τυροβολά και τον κο Περικλή Κυριακό για την αγαστή συνεργασία, το ευχάριστο κλίμα και τις πολύτιμες συμβουλές.

Τα αρχικά πειράματα σύνθεσης ιοντικών υγρών έγιναν στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας υπό την εποπτεία της διδάκτορος, κας Ανδρομάχης Τζάνη, η συνδρομή της οποίας ήταν αμέριστη. Την ευχαριστώ θερμά. Οι παρατηρήσεις και επισημάνσεις της στην οργάνωση και επιτυχή υλοποίηση των πειραμάτων ήταν καθοριστικές.

Η λήψη των φασμάτων ^1H NMR πραγματοποιήθηκε στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών από τους συνεργάτες του Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας, τους οποίους και ευχαριστώ για την άμεση ανταπόκριση και την αποτελεσματική συνεργασία. Η λήψη των φασμάτων FT-IR στερεής κατάστασης έγινε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας. Τους ευχαριστώ θερμά για τη φιλοξενία, και ιδιαίτερα την διδάκτορα, κα Λαμπρινή-Αρετή Τσακανίκα, για τη βοήθεια που μου παρείχε και για την αποδοτική συνεργασία.

Οι αναλύσεις GC/SCD έγιναν στο Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης, τους οποίους και ευχαριστώ.

Οι διυλιστηριακές τροφοδοσίες προμηθεύτηκαν από τα διυλιστήρια Ελευσίνας και Ασπροπύργου του Ομίλου των Ελληνικών Πετρελαίων Α.Ε., ενώ οι αναλύσεις της HPLC και των σημείων πήξεως πραγματοποιήθηκαν στο Χημείο Ελευσίνας του ομίλου ΕΛ.ΠΕ. Τους ευχαριστώ θερμά για την ευγενική τους χορηγία και συνεργασία και ιδιαίτερα τη συμφοιτήτρια μου κα Μαρία Καματερού.

Τέλος στο σημείο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου, ακούραστους και υπομονετικούς συνταξιδιώτες, για την ηθική υποστήριξη και τη συνεχή ενθάρρυνση που μου παρείχαν και ιδιαίτερα το Θεόδωρο για τις εύστοχες παρατηρήσεις, προτάσεις και συμβουλές.

Ένα ακόμα ταξίδι αναζήτησης έρευνας και επιστημονικής γνώσης ολοκληρώνεται.

Ελπίζω και εύχομαι να έχει συνέχεια...

Περίληψη

Η υδρογονοαποθείωση αποτελεί την κύρια μέθοδο για την απομάκρυνση των θειούχων ενώσεων από τα μέσα αποστάγματα του πετρελαίου. Οι μη επιδεκτικές θειούχες ενώσεις λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης απαιτούν πιο δραστικούς καταλύτες σε συνδυασμό με έντονες συνθήκες, με αποτέλεσμα υψηλότερο κόστος επένδυσης και λειτουργίας της εγκατάστασης. Συνεπώς, η εφαρμογή της υδρογονοαποθείωσης περιορίζεται στην περίπτωση της βαθιάς αποθείωσης.

Εναλλακτικές, ήπιες μέθοδοι έχουν αξιοποιηθεί για τη βαθιά αποθείωση των διυλιστηριακών κλασμάτων. Ανάμεσα σε αυτές η οξειδωτική αποθείωση τυγχάνει ευρείας αναγνώρισης για την αποτελεσματική απομάκρυνση των μη επιδεκτικών θειούχων ενώσεων. Οι οργανικές θειούχες ενώσεις οξειδώνονται, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η πολικότητά τους, άρα και η επιδεκτικότητά τους κατά την εκλεκτική εκχύλιση με πολικούς διαλύτες, αυξάνοντας την απόδοση αποθείωσης των ραφιναρισμένων προϊόντων.

Μια καινοτόμος μέθοδος για την εκχυλιστική αποθείωση των μέσων κλασμάτων του πετρελαίου είναι η χρήση ιοντικών υγρών. Τα ιοντικά υγρά είναι οργανικά άλατα, τα οποία υφίστανται σε υγρή μορφή σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τους 100 °C. Λόγω της σημαντικά χαμηλής τάσης ατμών που εμφανίζουν, θεωρούνται «πράσινοι» διαλύτες. Τα ιοντικά υγρά λόγω του χαρακτήρα τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκλεκτική απομάκρυνση συγκεκριμένων συστατικών. Η απόδοση εκχύλισης των ιοντικών υγρών γενικά βελτιώνεται, όταν οι θειούχες ενώσεις έχουν προηγουμένως οξειδωθεί. Οι μετρήσεις που έχουν γίνει σε μοντέλα καυσίμων έχουν δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα, παρόλο που η εφαρμογή τους στην οξειδωτική και εκχυλιστική αποθείωση, εστιάζεται κυρίως σε μοντέλα καυσίμου χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο. Οι μελέτες σε πραγματικό πετρέλαιο, δεν απαντώνται τόσο συχνά επειδή η απόδοση αποθείωσης δεν είναι υψηλή, έστω και αν αυξάνεται με τα πολλαπλά στάδια της διαδικασίας.

Ένα στοιχείο καινοτομίας της παρούσας διδακτορικής διατριβής, είναι η παρασκευή μοντέλων τροφοδοσιών, σύνθετων ως προς τη σύστασή τους και η προσομοίωσή τους με τις αντίστοιχες διυλιστηριακές τροφοδοσίες. Άλλο στοιχείο καινοτομίας αποτελεί η εφαρμογή οξειδωτικής αποθείωσης με το σύστημα υπεροξειδίου του υδρογόνου – οξικού οξέος σε συνδυασμό με εκχυλιστική αποθείωση με ιοντικά υγρά σε πραγματικές τροφοδοσίες, αλλά και σε μοντέλα τροφοδοσιών υψηλότερης περιεκτικότητας σε θείο από τις συνήθεις απαντώμενες.

Αρχικά έγινε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός δύο ιοντικών υγρών ιμιδαζολικού τύπου: του 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου ([BMIM][Br]) και του όξινου θειικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου ([BMIM][HSO₄]). Η μέθοδος σύνθεσης του [BMIM][Br] οδήγησε σε

απόδοση αντίδρασης από 90% έως 99%, ενώ η μέθοδος σύνθεσης του [BMIM][HSO₄] έδωσε απόδοση αντίδρασης 77%. Η διαδικασία της αναγέννησης των μεταχειρισμένων ιοντικών υγρών διαπιστώθηκε να είναι αξιοσημείωτα αποτελεσματική. Τα ιοντικά υγρά καθαρά και μεταχειρισμένα ταυτοποιήθηκαν φασματοσκοπικά

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η οξειδωτική και η εκχυλιστική αποθείωση τεσσάρων τροφοδοσιών: της κηροζίνης, του light gasoil (LGO), του light cycle oil (LCO) και του heavy gasoil (HGO). Αξιοποιήθηκε το οξειδωτικό σύστημα του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) - οξικού οξέος (CH₃COOH). Μελετήθηκαν οι θερμοκρασίες οξείδωσης των 50, 70 και 90 °C, προκειμένου να διαπιστωθεί η ελάχιστη βέλτιστη θερμοκρασία οξείδωσης κάθε τροφοδοσίας. Οι οξειδωμένες τροφοδοσίες εκχυλίστηκαν με τους συμβατικούς διαλύτες ακετονιτρίλιο (CH₃CN) και μεθανόλη (CH₃OH) σε τρεις διαφορετικές αναλογίες διαλύτη προς τροφοδοσία, για να εκτιμηθεί η ελάχιστη βέλτιστη αναλογία κάθε οξειδωμένης τροφοδοσίας. Η θερμοκρασία οξείδωσης των 70 °C αποδείχθηκε ότι είναι επαρκής για την οξειδωτική αποθείωση της κηροζίνης και του LGO. Το LCO μένει σχεδόν ανεπηρέαστο. Στο HGO, ο καθοριστικός παράγοντας αποθείωσης είναι η θερμοκρασία οξείδωσης και όχι η αναλογία διαλύτη προς τροφοδοσία. Το ακετονιτρίλιο υπερισχύει της μεθανόλης ως πιο αποτελεσματικός διαλύτης εκχύλισης, ενώ η απόδοση της εκχυλιστικής αποθείωσης αυξάνεται με την αύξηση της αναλογίας διαλύτη προς τροφοδοσία. Στο LCO πραγματοποιείται μεγάλη απώλεια μάζας όταν χρησιμοποιείται το ακετονιτρίλιο. Τα οξειδωμένα προϊόντα εκχυλίστηκαν με τα καθαρά και τα αναγεννημένα ιοντικά υγρά σε έξι διαδοχικούς κύκλους εκχύλισης. Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης στην ικανότητα αποθείωσης των καθαρών ιοντικών υγρών. Διαπιστώθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας δε βελτιώνει την ικανότητα αποθείωσης των ιοντικών υγρών. Ο συνδυασμός της οξειδωτικής και εκχυλιστικής αποθείωσης με χρήση των καθαρών και ανακυκλωμένων ιοντικών υγρών [BMIM][Br], [BMIM][HSO₄], οδηγεί σε μια σταδιακή, ήπια απόδοση αποθείωσης για όλες τις τροφοδοσίες. Η απόδοση αποθείωσης του οξειδωμένου LCO, μετά από έξι κύκλους εκχύλισης με το καθαρό ή το ανακυκλωμένο [BMIM][Br], καθιστά τη διαδικασία συγκρίσιμη με εκείνη του ακετονιτρίλιου, με αναλογία διαλύτη προς τροφοδοσία ίση με 1,0:2,0. Η ικανότητα αποθείωσης των εφαρμοζόμενων ιοντικών υγρών ακολουθεί τη σειρά: [BMIM][Br] ≥ [BMIM][Br]_{ανακυκλ.} > [BMIM][HSO₄] > [BMIM][HSO₄]_{ανακυκλ.}

Αξιοποιώντας το ίδιο οξειδωτικό σύστημα, πραγματοποιήθηκε η οξείδωση μοντέλων καυσίμων. Η επιλογή των συγκεκριμένων πρότυπων θειούχων ενώσεων έγινε έτσι ώστε να αντιπροσωπεύουν όλες τις κατηγορίες των θειούχων ενώσεων που είναι παρούσες στα μέσα αποστάγματα πετρελαίου και η προμήθειά τους να είναι οικονομικά εφικτή. Όμοια, ως διαλύτης επιλέχθηκε το κ-δεκαεξάνιο, το οποίο αποτελεί έναν υδρογονάνθρακα που βρίσκεται στα μέσα διυλιστηριακά κλάσματα. Οι οξειδώσεις πραγματοποιήθηκαν στις

θερμοκρασίες των 50 και των 70 °C. Διαπιστώθηκε ότι η θερμοκρασία οξειδωσης των 50 °C, είναι επαρκής για την επιτυχή αποθείωση των μιγμάτων των σουλφιδίων και δισουλφιδίων. Η αποθείωση των μιγμάτων της 1-δωδεκανοθειόλης είναι περιορισμένη. Στα μίγματα του βενζοθειοφαινίου και του διβενζοθειοφαινίου, οι αποδόσεις αποθείωσης είναι υψηλές όταν η θερμοκρασία οξειδωσης είναι 70 °C. Στη συνέχεια έγινε σύνθεση έντεκα (11) πιο πολύπλοκων μοντέλων καυσίμων με δύο, τρεις και πέντε θειούχες ενώσεις, τα οποία οξειδώθηκαν στους 70 °C με το ίδιο οξειδωτικό σύστημα. Διαπιστώθηκε ότι οι ρυθμοί αποθείωσης καθορίζονται από το είδος των ενώσεων θείου που περιέχονται σε αυτά. Τα ιζήματα που καταβυθίστηκαν σε συγκεκριμένες περιπτώσεις, ταυτοποιήθηκαν φασματοσκοπικά. Την οξειδωτική αποθείωση όλων των μιγμάτων ακολούθησε εκχυλιστική αποθείωση με διαλύτες το ακετονιτρίλιο και τη μεθανόλη.

Με βάση τα δεδομένα και τα προηγούμενα αποτελέσματα, έγινε προσομοίωση των διυλιστηριακών τροφοδοσιών με μοντέλα τροφοδοσιών λαμβάνοντας υπόψη συγκεκριμένες παραδοχές. Πραγματοποιήθηκε κατηγοριοποίηση και ομαδοποίηση των θειούχων ενώσεων που περιέχονται σε κάθε διυλιστηριακό κλάσμα, έτσι ώστε να αντιστοιχούν σε μία από πέντε (5) πρότυπες θειούχες ενώσεις. Η σύνθεση των μοντέλων υδρογονανθρακικών μητρών βασίστηκε στην περιεκτικότητα των ανάλογων διυλιστηριακών τροφοδοσιών σε μονο-, δι-, τρι-, και πολυ-αρωματικές ενώσεις. Η τελική επιλογή των υδρογονανθράκων και η περιεκτικότητά τους % κ.β., βασίστηκαν στο ότι τα μοντέλα τροφοδοσιών θα έπρεπε να είναι απλά ως προς τη σύστασή τους, αλλά κυρίως σταθερά κατά την παραμονή τους για εύλογο χρονικό διάστημα.

Τα μοντέλα τροφοδοσιών οξειδώθηκαν στις βέλτιστες ελάχιστες θερμοκρασίες οξειδωτικής αποθείωσης των αντίστοιχων διυλιστηριακών τους τροφοδοσιών και εκχυλίστηκαν στη βέλτιστη αναλογία διαλύτη προς τροφοδοσία με τους συμβατικούς διαλύτες ακετονιτρίλιο και μεθανόλη. Σε κάθε περίπτωση, η οξείδωση των μοντέλων τροφοδοσιών οδήγησε στην καταβύθιση ιζημάτων, τα οποία ταυτοποιήθηκαν φασματοσκοπικά. Τα οξειδωμένα μοντέλα τροφοδοσιών εκχυλίστηκαν με τα καθαρά και ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄], σε διαδοχικούς κύκλους εκχύλισης. Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης στην ικανότητα αποθείωσης των καθαρών ιοντικών υγρών. Διαπιστώθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας δε βελτιώνει την ικανότητα αποθείωσης των ιοντικών υγρών. Η ικανότητα αποθείωσης των ιοντικών υγρών κατά την εφαρμογή τους στα μοντέλα τροφοδοσιών, ακολουθεί τη σειρά: [BMIM][Br] ≥ [BMIM][Br]_{ανακυκλ.} ≥ [BMIM][HSO₄] ≥ [BMIM][HSO₄]_{ανακυκλ.}. Τα ραφινρισμένα προϊόντα των διυλιστηριακών και των μοντέλων τροφοδοσιών αποχρωματίστηκαν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας των πολλαπλών κύκλων εκχύλισης, χρησιμοποιώντας και τα τέσσερα ιοντικά υγρά, αμφότερων κατηγοριών καθαρών και ανακυκλωμένων.

Abstract

Hydrodesulfurization is the main method for removing sulfur compounds from petroleum distillates. Refractory sulfur compounds require more active catalysts and conditions, due to stereochemical inhibition, resulting in higher investment and operating costs of the installation. Therefore, the application of hydrogen desulfurization efficiency is limited in the case of deep desulfurization.

Alternative, mild methods have been utilized for the deep desulfurization of distillate fractions. Among them, oxidative desulfurization is widely recognized for the effective removal of refractory sulfur compounds. The organic sulfur compounds are oxidized to the corresponding sulfones and sulfoxides, thus increasing their polarity, and therefore their susceptibility to selective extraction with polar solvents, increasing the desulfurization efficiency of the refined products.

An innovative method for the desulfurization of medium petroleum fractions is using ionic liquids. Ionic liquids are organic salts, which exist as liquids at temperatures below 100 °C. Due to their significantly lower vapor pressure, they are considered as "green" solvents. Ionic liquids due to their nature can be used for the selective removal of specific components. The extraction efficiency of ionic liquids is generally improved when the sulfur compounds have been previously oxidized. The utilization of ionic liquids in model fuels has given satisfactory results, although their application to oxidative and extractive desulfurization focuses mainly on low sulfur model fuels. Studies of ionic liquids in real fuels are not so frequent because their desulfurization efficiency is not high, although it increases during a multiple stage process.

An innovative point of this doctoral thesis is the synthesis of model feeds with a complex composition, and their simulation with respective refinery feeds. Another point of innovation is the application of oxidative desulfurization with the hydrogen peroxide - acetic acid system, in combination with extractive desulfurization with ionic liquids in real petroleum feeds, as well as in model feeds with higher sulfur content than the usual.

Initially, two imidazole type ionic liquids: 1-butyl-3-methylimidazoliumbromide ([BMIM][Br]) and 1-butyl-3-methylimidazoliumhydrogen sulfate ([BMIM][HSO₄]), were synthesized and characterized. The synthetic method of [BMIM][Br] resulted in a reaction yield of 90% to 99%, while the synthetic method of [BMIM][HSO₄] resulted in a reaction yield of 77%. The regeneration process of the used ionic liquids proved to be remarkably efficient. The ionic liquids both new and recycled were spectroscopically identified.

Subsequently, the oxidative and extractive desulfurization of four (4) refinery feeds: kerosene, light gasoil (LGO), light cycle oil (LCO) and heavy gasoil (HGO) took place. The oxidative

system of hydrogen peroxide (H_2O_2) and acetic acid (CH_3COOH) was utilized. The oxidation temperatures of 50, 70 and 90 °C were studied, in order to determine the minimum optimum oxidation temperature of each feed. The oxidized feeds were extracted with the conventional solvents: acetonitrile (CH_3CN) and methanol (CH_3OH) in three different solvent to feed ratios, to estimate the minimum optimal ratio of each oxidized feed. The oxidation temperature of 70 °C proved to be sufficient for the oxidative desulfurization of kerosene and LGO. The LCO was almost not affected by the elevation of temperature. The determinant of desulfurization in HGO, is the oxidation temperature and not the solvent to feed ratio. Acetonitrile predominates over methanol, as a more effective solvent in the extractive desulfurization, while the extraction desulfurization efficiency increases with the increase of the solvent to feed ratio. There is a large mass loss in LCO, when acetonitrile is used. The oxidized products were extracted with the new and regenerated ionic liquids in six (6) successive extraction cycles. Initially, the effect of the extraction temperature on the desulfurization capability of the new ionic liquids was studied. It was concluded that the increase of temperature does not improve the desulfurization capacity of the new ionic liquids. The combination of oxidative and extraction desulfurization using the new and recycled ionic liquids [BMIM][Br], [BMIM][HSO₄], results in a gradual, mild desulfurization yield for all feeds. The desulfurization efficiency of the oxidized LCO, after six (6) extraction cycles with the pure or recycled [BMIM][Br], makes the process comparable to that of acetonitrile, with a solvent to feed ratio of 1.0:2.0. The desulfurization capability of the applied ionic liquids is the following: [BMIM][Br] ≥ [BMIM][Br]_{recycled} > [BMIM][HSO₄] > [BMIM][HSO₄]_{recycled}.

Afterwards, using the same oxidative system the oxidation of model fuels took place. The specific model sulfur compounds were selected, so that they would represent all the categories of sulfur compounds, which are present in middle petroleum distillates, and they should be economically feasible to be purchased. Similarly, n-hexadecane was chosen as solvent, since it is a hydrocarbon present in middle petroleum fractions. The oxidations were carried out at the temperatures of 50 and 70 °C. The oxidation temperature of 50 °C was sufficient enough for the successful desulfurization of the single sulfur compounds' mixtures of sulfides and disulfides. The oxidative desulfurizations of the 1-dodecanethiol mixtures were limited. In benzothiophene and dibenzothiophene mixtures, the desulfurization yields were high, when the oxidation temperature was 70 °C. Thereinafter, eleven (11) more complex model fuels containing two, three and five model sulfur compounds were synthesized and oxidized at 70 °C, with the same oxidative system. It was concluded that the desulfurization rates were determined by the type of sulfur compounds contained. The sediments that precipitated in specific cases were spectroscopically identified. The oxidative

desulfurization of all mixtures was followed by extractive desulfurization, with the common solvents: acetonitrile and methanol.

Based on the experimental data and previous results, the petroleum distillates were simulated with model feeds, taking into account specific assumptions. The sulfur compounds contained in each petroleum distillate, were categorized and grouped to correspond to one of five (5) model sulfur compounds. The synthesis of the hydrocarbon model matrices was based on the corresponding concentration of mono-, di-, tri-, and poly-aromatic compounds of the used middle petroleum feeds. The final selection of hydrocarbons and their % w/w content, were based on the fact that the model feeds should be simple in terms of their composition, but mainly stable during their stay for a reasonable period of time.

The model feeds were oxidized to the optimum minimum oxidation temperatures of their respective petroleum feeds, and were extracted at the optimum solvent to feed ratio with the conventional solvents acetonitrile and methanol. In each case, solid sediments precipitated during the oxidative desulfurization of the model feeds, which were spectroscopically identified. The oxidized model feeds were extracted with the new and recycled ionic liquids [BMIM][Br] and [BMIM][HSO₄], in successive extraction cycles. Initially, the effect of the extraction temperature in the desulfurization capability of the new ionic liquids was studied. It was concluded that the increase of the temperature does not improve the desulfurization capacity of ionic liquids. The desulfurization capability of the applied ionic liquids is the following: [BMIM][Br] ≥ [BMIM][Br]_{recycled} ≥ [BMIM][HSO₄] ≥ [BMIM][HSO₄]_{recycled}. The refined products of the petroleum feeds and the model feeds were decolorized, during the multiple extraction process, using all four (4) ionic liquids, both new and recycled ones.

Περιεχόμενα

| | |
|--|-----|
| Πρόλογος..... | i |
| Περίληψη..... | iii |
| Abstract | vi |
| Κατάλογος Σχημάτων..... | xiv |
| Κατάλογος Εικόνων | xx |
| Κατάλογος Πινάκων..... | xxi |
| Κεφάλαιο 1 – Αποθείωση..... | 1 |
| 1.1 Εισαγωγή..... | 1 |
| 1.2 Χαρακτηρισμός & ανάλυση θειούχων ενώσεων..... | 2 |
| 1.3 Μέθοδοι αποθείωσης..... | 5 |
| 1.3.1 Υδρογονοαποθείωση..... | 8 |
| 1.3.2 Αποθείωση με προσρόφηση..... | 14 |
| 1.3.3 Εκχυλιστική αποθείωση..... | 17 |
| 1.3.4 Οξειδωτική αποθείωση..... | 19 |
| 1.3.5 Οξειδωτική αποθείωση σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές..... | 32 |
| 1.3.6 Βιοαποθείωση..... | 38 |
| Κεφάλαιο 2 – Ιοντικά υγρά..... | 46 |
| 2.1 Εισαγωγή..... | 46 |
| 2.2 Ιδιότητες των ιοντικών υγρών..... | 50 |
| 2.2.1 Πυκνότητα..... | 51 |
| 2.2.2 Ιξώδες..... | 52 |
| 2.2.3 Ηλεκτρική αγωγιμότητα..... | 53 |
| 2.2.4 Επιφανειακή τάση..... | 55 |
| 2.2.5 Σημείο τήξεως..... | 56 |
| 2.2.6 Θερμική Σταθερότητα..... | 57 |
| 2.2.7 Θερμική Αγωγιμότητα..... | 58 |
| 2.2.8 Τοξικότητα..... | 59 |
| 2.2.9 Οικοτοξικότητα..... | 60 |
| 2.2.10 Βιοσυσσωρευση..... | 60 |
| 2.2.11 Βιοαποικοδομησιμότητα..... | 61 |
| 2.3 Σύνθεση ιοντικών υγρών..... | 62 |
| 2.3.1 Σύνθεση με χρήση υπερήχων..... | 63 |
| 2.3.2 Εξουδετέρωση οξέος - βάσης..... | 63 |
| 2.3.3 Αντιδράσεις ανιόντων..... | 65 |

Περιεχόμενα

| | |
|--|-----|
| 2.3.3.1 Όξινα ιοντικά υγρά Lewis | 66 |
| 2.4 Ανάκτηση ιοντικών υγρών | 67 |
| 2.4.1 Απόσταξη | 69 |
| 2.4.2 Επαγόμενος διαχωρισμός φάσεων/απομάκρυνση άλατος..... | 71 |
| 2.4.3 Διαχωρισμός με χρήση μεμβρανών..... | 72 |
| 2.5 Εφαρμογές των ιοντικών υγρών..... | 74 |
| 2.5.1 Διαλύτες εκχύλισης | 74 |
| 2.5.2 Διαλύτες & καταλύτες αντιδράσεων | 77 |
| 2.5.3 Αποθείωση..... | 79 |
| 2.5.4 Εφαρμογές στην πετρελαϊκή & πετροχημική βιομηχανία..... | 98 |
| 2.5.5 Εφαρμογές στην upstream πετρελαϊκή βιομηχανία..... | 101 |
| Κεφάλαιο 3 – Σύνθεση ιοντικών υγρών | 105 |
| 3.1 Σύνθεση του βρωμιούχου 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM][Br]..... | 105 |
| 3.1.1 Αντιδράσεις αλκυλίωσης..... | 105 |
| 3.1.2 Καθαρισμός & ξήρανση ιοντικών υγρών | 107 |
| 3.1.3 Αντιδραστήρια..... | 110 |
| 3.1.4 Συσκευή..... | 110 |
| 3.1.5 Μέθοδος | 111 |
| 3.1.6 Ανάλυση..... | 112 |
| 3.1.7 Χαρακτηρισμός του βρωμιούχου 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM][Br]. | 113 |
| 3.2 Σύνθεση του όξινου θεικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM][HSO ₄]..... | 115 |
| 3.2.1 Μετάθεση ανιόντος | 115 |
| 3.2.2 Ακτινοβολία μικροκυμάτων | 117 |
| 3.2.3 Αντιδραστήρια..... | 119 |
| 3.2.4 Συσκευή..... | 119 |
| 3.2.5 Μέθοδος | 119 |
| 3.2.6 Ανάλυση..... | 121 |
| 3.2.7 Χαρακτηρισμός του όξινου θεικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM][HSO ₄] | 122 |
| 3.3 Ανακύκλωση των χρησιμοποιημένων ιοντικών υγρών [BMIM][Br] και [BMIM][HSO ₄] | 123 |
| 3.3.1 Εκχύλιση..... | 123 |
| 3.3.2 Αντιδραστήρια..... | 125 |
| 3.3.3 Συσκευή..... | 126 |
| 3.3.4 Μέθοδος | 126 |
| 3.3.5 Ανάλυση..... | 127 |

Περιεχόμενα

| | |
|--|-----|
| 3.3.6 Χαρακτηρισμός του ανακυκλωμένου βρωμιούχου 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM][Br]..... | 128 |
| 3.3.7 Χαρακτηρισμός του ανακυκλωμένου όξινου θειικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM][HSO ₄]..... | 129 |
| 3.4 Συμπεράσματα..... | 131 |
| Κεφάλαιο 4 – Οξείδωση & εκχύλιση διυλιστηριακών τροφοδοσιών | 133 |
| 4.1 Οξειδωτική & εκχυλιστική αποθείωση | 133 |
| 4.2 Υλικά & αντιδραστήρια | 136 |
| 4.3 Συσκευή..... | 137 |
| 4.4 Μέθοδος | 138 |
| 4.4.1 Οξείδωση τροφοδοσιών | 138 |
| 4.4.2 Εκχύλιση με συμβατικούς διαλύτες | 139 |
| 4.4.3 Εκχύλιση με ιοντικά υγρά | 140 |
| 4.5 Ανάλυση..... | 141 |
| 4.6 Αποτελέσματα διυλιστηριακών τροφοδοσιών με χρήση συμβατικών διαλυτών | 142 |
| 4.6.1 Αποτελέσματα διυλιστηριακής κηροζίνης | 142 |
| 4.6.2 Αποτελέσματα διυλιστηριακού LGO | 144 |
| 4.6.3 Αποτελέσματα διυλιστηριακού LCO | 147 |
| 4.6.4 Αποτελέσματα διυλιστηριακού HGO..... | 150 |
| 4.6.5 Αποτελέσματα διυλιστηριακών τροφοδοσιών με εφαρμογή της μεθόδου σε μεγαλύτερη κλίμακα..... | 157 |
| 4.7 Αποτελέσματα διυλιστηριακών τροφοδοσιών με χρήση ιοντικών υγρών | 161 |
| 4.7.1 Επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης | 161 |
| 4.7.2 Αποτελέσματα εκχυλισμένων διυλιστηριακών τροφοδοσιών με χρήση καθαρών ιοντικών υγρών..... | 166 |
| 4.7.3 Αποτελέσματα εκχυλισμένων διυλιστηριακών τροφοδοσιών με χρήση ανακυκλωμένων ιοντικών υγρών | 174 |
| 4.8 Συμπεράσματα..... | 182 |
| Κεφάλαιο 5 – Οξείδωση & εκχύλιση μιγμάτων μοντέλων θειούχων ενώσεων | 185 |
| 5.1 Οξείδωση θειούχων ενώσεων..... | 185 |
| 5.2 Υλικά & αντιδραστήρια | 187 |
| 5.3 Συσκευή..... | 188 |
| 5.4 Μέθοδος | 188 |
| 5.4.1 Οξείδωση μιγμάτων προτύπων θειούχων ενώσεων | 189 |
| 5.4.2 Εκχύλιση με συμβατικούς διαλύτες | 192 |
| 5.5 Ανάλυση..... | 193 |
| 5.6 Αποτελέσματα μιγμάτων προτύπων θειούχων ενώσεων..... | 193 |

Περιεχόμενα

| | |
|---|-----|
| 5.6.1 Αποτελέσματα οξείδωσης και εκχύλισης..... | 193 |
| 5.6.2 Αποτελέσματα IR υγρής κατάστασης | 199 |
| 5.6.3 Αποτελέσματα IR στερεής κατάστασης..... | 210 |
| 5.6.4 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας ^1H NMR..... | 212 |
| 5.7 Αποτελέσματα μιγμάτων με περισσότερες από μία πρότυπες θειούχες ενώσεις | 215 |
| 5.7.1 Αποτελέσματα οξείδωσης και εκχύλισης..... | 215 |
| 5.7.2 Αποτελέσματα IR υγρής κατάστασης | 219 |
| 5.7.3 Αποτελέσματα IR στερεής κατάστασης..... | 224 |
| 5.7.4 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας ^1H NMR..... | 224 |
| 5.8 Συμπεράσματα..... | 226 |
| Κεφάλαιο 6 – Οξείδωση & εκχύλιση μοντέλων τροφοδοσιών | 229 |
| 6.1 Μοντέλα - υποκατάστατα καυσίμων | 229 |
| 6.1.1 Υποκατάστατα βενζίνης | 230 |
| 6.1.2 Υποκατάστατα ντήζελ | 231 |
| 6.1.3 Υποκατάστατα καυσίμων αεροστροβίλων | 234 |
| 6.1.4 Υποκατάστατα καυσίμων ναυτιλίας..... | 240 |
| 6.2 Υλικά & αντιδραστήρια | 241 |
| 6.3 Συσκευή..... | 242 |
| 6.4 Μέθοδος | 242 |
| 6.4.1 Σύνθεση μοντέλων τροφοδοσιών | 242 |
| 6.4.2 Οξείδωση μοντέλων τροφοδοσιών..... | 245 |
| 6.4.3 Εκχύλιση με συμβατικούς διαλύτες | 247 |
| 6.4.4 Εκχύλιση με ιοντικά υγρά | 247 |
| 6.5 Ανάλυση..... | 248 |
| 6.6 Αποτελέσματα οξείδωσης και εκχύλισης μοντέλων τροφοδοσιών με χρήση συμβατικών διαλυτών..... | 249 |
| 6.6.1 Αποτελέσματα IR υγρής κατάστασης | 250 |
| 6.7 Αποτελέσματα εκχύλισης μοντέλων τροφοδοσιών με χρήση ιοντικών υγρών | 253 |
| 6.7.1 Επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης..... | 253 |
| 6.7.2 Αποτελέσματα εκχυλισμένων μοντέλων τροφοδοσιών με χρήση καθαρών ιοντικών υγρών..... | 257 |
| 6.7.2.1 Αποτελέσματα IR υγρής κατάστασης | 260 |
| 6.7.3 Αποτελέσματα εκχυλισμένων μοντέλων τροφοδοσιών με χρήση ανακυκλωμένων ιοντικών υγρών..... | 264 |
| 6.7.3.1 Αποτελέσματα IR υγρής κατάστασης | 266 |
| 6.8 Χαρακτηρισμός των οξειδωμένων ιζημάτων | 271 |
| 6.8.1 Αποτελέσματα IR στερεής κατάστασης..... | 271 |

Περιεχόμενα

| | |
|---|-----|
| 6.8.2 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας ^1H NMR..... | 272 |
| 6.9 Συμπεράσματα..... | 273 |
| Κεφάλαιο 7 – Συμπεράσματα..... | 275 |
| 7.1 Συμπεράσματα επί της διατριβής | 275 |
| 7.2 Μελλοντικές προτάσεις προοπτικές | 279 |
| 7.3 Δημοσιεύσεις..... | 280 |
| Βιβλιογραφία..... | 281 |

Κατάλογος Σχημάτων

| | |
|--|----|
| Σχήμα 1.1 Μέθοδοι χαρακτηρισμού και ανάλυσης των ενώσεων θείου σε δείγματα πετρελαίου (Saleh, 2020)..... | 3 |
| Σχήμα 1.2 Ταξινόμηση των τεχνικών αποθείωσης (Saleh, 2020). | 6 |
| Σχήμα 1.3 Τυπικές οργανικές θειούχες ενώσεις και οι οδοί υδρογονοκατεργασίας τους (Babich & Moulijn, 2003), (Betiha, Rabie, Ahmed, Abdelrahman, & El-Shahat, 2018)..... | 9 |
| Σχήμα 1.4 Δραστηκότητα διαφόρων οργανικών θειούχων ενώσεων στην HDS σε σχέση με το μέγεθος των αρωματικών δακτύλιων και τις υποκαταστάσεις των αλκυλομάδων στον αρωματικό δακτύλιο (Song, 2003), (Meng, Zhao, Wang, & Duan, 2014), (Ja'fari, Ebrahimi, & Khosravi-Nikou, 2018). | 10 |
| Σχήμα 1.5 Μηχανισμός της διαδικασίας αποθείωσης με αντίδραση με απορρόφηση (Babich & Moulijn, 2003), (Ito & van Veen, 2006). | 16 |
| Σχήμα 1.6 Εξέλιξη του αριθμού των δημοσιεύσεων που αναφέρονται στην οξειδωτική αποθείωση (Πηγή: Scopus, λέξη κλειδί: Oxidative desulfurization), (Houda, Lancelot, Blanchard, Poinel, & Lamonier, 2018). | 19 |
| Σχήμα 1.7 Στάδια οξειδωτικής αποθείωσης..... | 20 |
| Σχήμα 1.8 Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας Unipure (Ito & van Veen, 2006)..... | 26 |
| Σχήμα 1.9 Μηχανισμός της αντίδρασης οξειδωτικής αποθείωσης του διβενζοθειοφαινίου (DBT) χρησιμοποιώντας καρβοξυλικό οξύ (Houda, Lancelot, Blanchard, Poinel, & Lamonier, 2018). | 27 |
| Σχήμα 1.10 Σχηματισμός, ανάπτυξη και εσωτερική κατάρρευση των φουσελιδίων σπηλαίωσης..... | 32 |
| Σχήμα 1.11 Αεροβικές οδοί αποικοδόμησης του DBT: (1) η το μονοπάτι 4S, (2) το μονοπάτι διάσπαση του δεσμού C-C που απελευθερώνει θείο, (3) το μονοπάτι οξείδωσης του θείου και (4) το μονοπάτι Kodama (Mohebalı & Ball, 2016). | 40 |
| Σχήμα 1.12 Βασικό διάγραμμα ροής της διεργασίας της βιοαποθείωσης (Monticello, 2000). . | 43 |
| Σχήμα 2.1 Κατιόντα και ανιόντα που απαντώνται στα ιοντικά υγρά (Hallett & Welton, 2011). | 62 |
| Σχήμα 2.2 Ταξινόμηση των ιοντικών υγρών σύμφωνα με το διάγραμμα Walden και αποκλίσεις από την «ιδανική» ευθεία. Τα «καλά ιοντικά υγρά» είναι εκείνα όπου τα ιόντα είναι πλήρως διαχωρισμένα με καμία ή ελάχιστη αλληλεπίδραση ιόντων-ιόντων, δηλαδή τα ιόντα δρουν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο. Τα «κακά ιοντικά υγρά» είναι εκείνα που έχουν υψηλότερο βαθμό αλληλεπίδρασης ιόντων-ιόντων όπως ζεύξη ιόντων ή συσσωμάτωση (Yoshizawa, Xu, & Angel, 2003)..... | 65 |
| Σχήμα 2.3 Απλοποιημένος κύκλος ζωής των ιοντικών υγρών (Kuzmina & Hallett, 2016). | 68 |

| | | |
|------------|--|-----|
| Σχήμα 2.4 | Αδρανοποίηση των ιοντικών υγρών είτε μέσω αλκυλίωσης του ανιόντος, είτε μέσω σχηματισμού καρβενίων (Kuzmina & Hallett, 2016). | 69 |
| Σχήμα 2.5 | Δομές ιοντικών υγρών που χρησιμοποιήθηκαν στην εκχυλιστική αποθείωση μοντέλου καυσίμου και πραγματικού καυσίμου (Liu, Gui, Song, Zhang, & Sun, 2008). | 83 |
| Σχήμα 2.6 | Μια πρωτότυπη διεργασία για την παραγωγή καυσίμου ντήζελ χωρίς θείο σε διυλιστήριο, όπου η νέα μονάδα βαθιάς οξειδωτικής αποθείωσης που χρησιμοποιεί ιοντικά υγρά (ILs), είναι ενσωματωμένη με την παραδοσιακή μονάδα υδρογονοαποθείωσης (HDS). Η IL-ODS είναι η μονάδα οξειδωτικής αποθείωσης από ιοντικά υγρά και το IL-REG είναι μονάδα αναγέννησης ιοντικών υγρών (Yu G., Zhao, Song, Asumana, Zhang, & Chen, 2011). | 88 |
| Σχήμα 2.7 | Προτεινόμενος μηχανισμός οξειδωτικής αποθείωσης του [Hnmp]HCOO (Lü, Wang, Deng, Ren, & Guo, 2014). | 89 |
| Σχήμα 2.8 | Απλά ιοντικά υγρά (1, 2) και ιοντικά υγρά ειδικής αποστολής (3, 4, 5) (Lissner, de Souza, Ferrera, & Dupont, 2009). | 91 |
| Σχήμα 2.9 | Σύνθεση των αμμωνιακών πολυανιοντικών διλειτουργικών ιοντικών υγρών (Yu, Wang, Liu, Xie, & Yu, 2014). | 92 |
| Σχήμα 2.10 | Δομές των πέντε όξινων ιοντικών υγρών που χρησιμοποιήθηκαν με τη συνδυασμένη μέθοδο εκχυλιστικής – οξειδωτικής αποθείωσης (με παρουσία ιοντικού υγρού) (Chen, et al., 2015). | 93 |
| Σχήμα 2.11 | Δομές των τεσσάρων ιοντικών υγρών που χρησιμοποιήθηκαν με τη συνδυασμένη μέθοδο εκχυλιστικής – οξειδωτικής αποθείωσης (με παρουσία ιοντικού υγρού) (Gao S., Li, Chen, Abdeltawab, Yakout, & Yu, 2018). | 94 |
| Σχήμα 2.12 | Το υδρόφοβο υλικό HPMo-IL/SBA-15 λειτουργεί ως καταλύτης υψηλής απόδοσης και ως προσροφητικό. Διαπιστώθηκε χαμηλότερη κατανάλωση H ₂ O ₂ και υψηλότερη απομάκρυνση θείου κατά την οξειδωτική αποθείωση του καυσίμου (Xiong, et al., 2015). | 96 |
| Σχήμα 2.13 | Σχηματικό διάγραμμα μονάδας παραγωγής αιθυλοβενζολίου (Rogers, Seddon, & Volkov, 2002). | 100 |
| Σχήμα 2.14 | Αρχείο δημοσιεύσεων του Scopus σχετικά με την εφαρμογή ιοντικών υγρών στην upstream βιομηχανία πετρελαίου, από τον Ιανουάριο του 2009 έως τον Σεπτέμβριο του 2019 (Bera, Agarwal, Shah, Shah, & Vij, 2020). | 102 |
| Σχήμα 2.15 | Σχηματική παρουσίαση της εφαρμογής των ιοντικών υγρών στην upstream πετρελαϊκή βιομηχανία, μαζί με τη συνεισφορά τους στη βελτίωση διαφόρων ιδιοτήτων (Bera, Agarwal, Shah, Shah, & Vij, 2020). | 104 |

| | |
|---|-----|
| Σχήμα 3.1 Χημική δομή και αρίθμηση του βρωμιούχου 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM][Br] και του όξινου θεικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM][HSO ₄]. | 105 |
| Σχήμα 3.2 Αντίδραση σύνθεσης του βρωμιούχου 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM][Br]. | 107 |
| Σχήμα 3.3 Αντίδραση σύνθεσης του όξινου θεικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM][HSO ₄]. | 118 |
| Σχήμα 4.1 Προτεινόμενος μηχανισμός οξείδωσης από τους Heimlich και Wallace, χρησιμοποιώντας το οξειδωτικό σύστημα υπεροξειδίου του υδρογόνου-οξικού οξέος. | 134 |
| Σχήμα 4.2 Φάσματα FT-IR του οξειδωμένου LGO σε τρεις θερμοκρασίες οξείδωσης 50, 70 και 90 °C, στην περιοχή 1348-968 cm ⁻¹ . Αριθμός σαρώσεων: 20, ανάλυση: 4,0 cm ⁻¹ | 146 |
| Σχήμα 4.3 Φάσματα FT-IR του οξειδωμένου LCO σε τρεις θερμοκρασίες οξείδωσης 50, 70 και 90 °C, στην περιοχή 1353-971 cm ⁻¹ . Αριθμός σαρώσεων: 20, ανάλυση: 4,0 cm ⁻¹ | 148 |
| Σχήμα 4.4 Φάσματα FT-IR του οξειδωμένου LCO (LCO_OX) στη θερμοκρασία των 70 °C και των εκχυλισμένων προϊόντων του με λόγο διαλύτη/τροφοδοσία ίσο με 2,0:1,0, στην περιοχή 3134-714 cm ⁻¹ . Αριθμός σαρώσεων: 20, ανάλυση: 4,0 cm ⁻¹ | 149 |
| Σχήμα 4.5 Φάσματα FT-IR του οξειδωμένου HGO σε τρεις θερμοκρασίες οξείδωσης 50, 70 και 90 °C, στην περιοχή 1341-969 cm ⁻¹ . Αριθμός σαρώσεων: 20, ανάλυση: 4,0 cm ⁻¹ | 151 |
| Σχήμα 4.6 Καμπύλες απόσταξης των αρχικών τροφοδοσιών και των ραφινρισμένων προϊόντων τους με χρήση ακετονιτριλίου και μεθανόλης..... | 159 |
| Σχήμα 4.7 Επίδραση θερμοκρασίας στην ικανότητα αποθείωσης του [BMIM][Br]. | 161 |
| Σχήμα 4.8 Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση κατά μάζα των εκχυλισμένων με [BMIM][Br] προϊόντων..... | 162 |
| Σχήμα 4.9 Επίδραση της θερμοκρασίας στην πυκνότητα των εκχυλισμένων με [BMIM][Br] προϊόντων. | 163 |
| Σχήμα 4.10 Επίδραση της θερμοκρασίας στο κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων με [BMIM][Br] προϊόντων..... | 163 |
| Σχήμα 4.11 Επίδραση θερμοκρασίας στην ικανότητα αποθείωσης του [BMIM][HSO ₄]. | 164 |
| Σχήμα 4.12 Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση κατά μάζα των εκχυλισμένων με [BMIM][HSO ₄] προϊόντων..... | 164 |
| Σχήμα 4.13 Επίδραση της θερμοκρασίας στην πυκνότητα των εκχυλισμένων με [BMIM][HSO ₄] προϊόντων. | 165 |
| Σχήμα 4.14 Επίδραση της θερμοκρασίας στο κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων με [BMIM][HSO ₄] προϊόντων..... | 165 |

| | |
|--|-----|
| Σχήμα 4.15 Ικανότητα αποθείωσης του καθαρού [BMIM][Br]. Περιεκτικότητα σε θείο των αρχικών τροφοδοσιών, των οξειδωμένων και εκχυλισμένων προϊόντων τους, κατά τους έξι κύκλους εκχύλισης. | 167 |
| Σχήμα 4.16 Ικανότητα αποθείωσης του καθαρού [BMIM][HSO ₄]. Περιεκτικότητα σε θείο των αρχικών τροφοδοσιών, των οξειδωμένων και εκχυλισμένων προϊόντων τους, κατά τους έξι κύκλους εκχύλισης. | 168 |
| Σχήμα 4.17 Φάσματα FT-IR του οξειδωμένου LCO και των 6 ^{ου} κύκλου εκχύλισης ραφινარიσμένων προϊόντων του με χρήση των δύο καθαρών ιοντικών υγρών, στην περιοχή 1359-700 cm ⁻¹ . Αριθμός σαρώσεων: 20, ανάλυση: 4,0 cm ⁻¹ | 170 |
| Σχήμα 4.18 Ικανότητα αποθείωσης του ανακυκλωμένου [BMIM][Br]. Περιεκτικότητα σε θείο των αρχικών τροφοδοσιών, των οξειδωμένων και εκχυλισμένων προϊόντων τους, κατά τους έξι κύκλους εκχύλισης. | 174 |
| Σχήμα 4.19 Ικανότητα αποθείωσης του ανακυκλωμένου [BMIM][HSO ₄]. Περιεκτικότητα σε θείο των αρχικών τροφοδοσιών, των οξειδωμένων και εκχυλισμένων προϊόντων τους, κατά τους έξι κύκλους εκχύλισης. | 175 |
| Σχήμα 4.20 Σύγκριση της ικανότητας αποθείωσης των καθαρών και ανακυκλωμένων ιοντικών υγρών, κατά τους έξι κύκλους εκχύλισης της οξειδωμένης κηροζίνης. | 180 |
| Σχήμα 4.21 Σύγκριση της ικανότητας αποθείωσης των καθαρών και ανακυκλωμένων ιοντικών υγρών, κατά τους έξι κύκλους εκχύλισης του οξειδωμένου LGO. | 180 |
| Σχήμα 4.22 Σύγκριση της ικανότητας αποθείωσης των καθαρών και ανακυκλωμένων ιοντικών υγρών, κατά τους έξι κύκλους εκχύλισης του οξειδωμένου LCO. | 181 |
| Σχήμα 4.23 Σύγκριση της ικανότητας αποθείωσης των καθαρών και ανακυκλωμένων ιοντικών υγρών, κατά τους έξι κύκλους εκχύλισης του οξειδωμένου HGO. | 181 |
| Σχήμα 5.1 Οξείδωση των δισουλφιδίων. Προτεινόμενα μονοπάτια (Oae, 1977). | 186 |
| Σχήμα 5.2 Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας. | 189 |
| Σχήμα 5.3 Επίδραση της θερμοκρασίας στην οξειδωτική αποθείωση του βενζοθειοφαινίου και του διβενζοθειοφαινίου. | 195 |
| Σχήμα 5.4 FT-IR υγρής κατάστασης του διαλύτη κ-δεκαεξάνιου, του διαλύματος του φαίνυλο σουλφιδίου (περιεκτικότητας σε θείο 1% κ.β.) και του οξειδωμένου προϊόντος στους 70 °C στην περιοχή 1627-703 cm ⁻¹ . Αριθμός σαρώσεων: 20, ανάλυση: 4,0 cm ⁻¹ | 201 |
| Σχήμα 5.5 FT-IR υγρής κατάστασης του διαλύτη κ-δεκαεξάνιου, του διαλύματος του τριτ-βούτυλο δισουλφιδίου (περιεκτικότητας σε θείο 1% κ.β.) και του μίγματος αντίδρασης τα πρώτα 30 λεπτά οξείδωσης στους 70 °C, στην περιοχή 1406-1013 cm ⁻¹ . Αριθμός σαρώσεων: 20, ανάλυση: 4,0 cm ⁻¹ | 202 |
| Σχήμα 5.6 FT-IR υγρής κατάστασης του διαλύματος του φαίνυλο δισουλφιδίου (περιεκτικότητας σε θείο 1% κ.β.), του μίγματος αντίδρασης κατά την έναρξη οξείδωσης, μετά 30 λεπτά | |

| | | |
|------------|---|-----|
| | και μία ώρα οξείδωσης στους 50 °C και του οξειδωμένου προϊόντος, στην περιοχή 1166-699 cm ⁻¹ . Αριθμός σαρώσεων: 20, ανάλυση: 4,0 cm ⁻¹ | 203 |
| Σχήμα 5.7 | FT-IR υγρής κατάστασης του διαλύτη κ-δεκαεξανίου, του διαλύματος του βενζοθειοφαινίου (περιεκτικότητας σε θείο 1% κ.β.) και των οξειδωμένων προϊόντων του στους 50 και στους 70 °C, στην περιοχή 1448-702 cm ⁻¹ . Αριθμός σαρώσεων: 20, ανάλυση: 4,0 cm ⁻¹ | 205 |
| Σχήμα 5.8 | FT-IR υγρής κατάστασης του διαλύτη κ-δεκαεξανίου, του διαλύματος του διβενζοθειοφαινίου (περιεκτικότητας σε θείο 1% κ.β.) και των οξειδωμένων προϊόντων του στους 50 και στους 70 °C, στην περιοχή 1443-699 cm ⁻¹ . Αριθμός σαρώσεων: 20, ανάλυση: 4,0 cm ⁻¹ | 206 |
| Σχήμα 5.9 | FT-IR υγρής κατάστασης του διαλύματος του διβενζοθειοφαινίου (περιεκτικότητας σε θείο 1% κ.β.), του μίγματος αντίδρασης κατά την έναρξη οξείδωσης, μετά 30 λεπτά και μία ώρα οξείδωσης στους 70 °C και του οξειδωμένου προϊόντος, στην περιοχή 763-699 cm ⁻¹ . Αριθμός σαρώσεων: 20, ανάλυση: 4,0 cm ⁻¹ | 207 |
| Σχήμα 5.10 | FT-IR στερεής κατάστασης του ιζήματος που καταβυθίστηκε κατά την οξείδωση του διαλύματος βενζοθειοφαινίου (περιεκτικότητας σε θείο 1% κ.β.) στους 70 °C, στην περιοχή 1574-815 cm ⁻¹ . Δισκίο δείγματος με KBr, αριθμός σαρώσεων: 32, ανάλυση: 4,0 cm ⁻¹ | 210 |
| Σχήμα 5.11 | FT-IR στερεής κατάστασης του ιζημάτων που καταβυθίστηκαν κατά την οξείδωση του διαλυμάτων φαίνυλο σουλφιδίου (περιεκτικότητας σε θείο 1% κ.β.) στους 50 και 70 °C, στην περιοχή 1525-869 cm ⁻¹ . Δισκίο δείγματος με KBr, αριθμός σαρώσεων: 32, ανάλυση: 4,0 cm ⁻¹ | 211 |
| Σχήμα 5.12 | FT-IR στερεής κατάστασης του ιζήματος που καταβυθίστηκε κατά την οξείδωση του διαλύματος διβενζοθειοφαινίου (περιεκτικότητας σε θείο 1% κ.β.) στους 70 °C, στην περιοχή 1522-885 cm ⁻¹ . Δισκίο δείγματος με KBr, αριθμός σαρώσεων: 32, ανάλυση: 4,0 cm ⁻¹ | 212 |
| Σχήμα 5.13 | Φάσμα FT-IR υγρής κατάστασης του μίγματος 8 (περιεκτικότητας σε θείο 1% κ.β.) στην περιοχή 769-698 cm ⁻¹ . Παρουσιάζονται οι κορυφές των εκτός του επιπέδου κάμψεων των αρωματικών δεσμών C-H, του βενζοθειοφαινίου και του διβενζοθειοφαινίου κατά τη διάρκεια της οξείδωσης στους 70 °C. Αριθμός σαρώσεων: 20, ανάλυση: 4,0 cm ⁻¹ | 221 |
| Σχήμα 5.14 | Τμήμα φάσματος ¹ H NMR, του ιζήματος που προέκυψε από την οξείδωση του μίγματος 8 (κ-βούτυλο σουλφίδιο, βενζοθειοφαίνιο, διβενζοθειοφαίνιο) στους 70 °C. Αποτελείται από τη σουλφόνη του διβενζοθειοφαινίου και τη σουλφόνη του βενζοθειοφαινίου σε μία αναλογία περίπου 3:1. Δείγμα 10 mg σε 0,7 ml δευτεριωμένο χλωροφόρμιο, 600 MHz..... | 226 |

| | |
|---|-----|
| Σχήμα 6.1 GS χρωματογράφημα δύο διαστάσεων (two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry, GC×GC-TOFMS) της κηροζίνης RP-3 (Wu, et al., 2019)..... | 238 |
| Σχήμα 6.2 Επίδραση θερμοκρασίας στην ικανότητα αποθείωσης του [BMIM][Br]. | 253 |
| Σχήμα 6.3 Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση κατά μάζα των εκχυλισμένων με [BMIM][Br] προϊόντων..... | 254 |
| Σχήμα 6.4 Επίδραση της θερμοκρασίας στην πυκνότητα των εκχυλισμένων με [BMIM][Br] προϊόντων. | 254 |
| Σχήμα 6.5 Επίδραση της θερμοκρασίας στο κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων με [BMIM][Br] προϊόντων..... | 255 |
| Σχήμα 6.6 Επίδραση θερμοκρασίας στην ικανότητα αποθείωσης του [BMIM][HSO ₄]. | 255 |
| Σχήμα 6.7 Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση κατά μάζα των εκχυλισμένων με [BMIM][HSO ₄] προϊόντων..... | 256 |
| Σχήμα 6.8 Επίδραση της θερμοκρασίας στην πυκνότητα των εκχυλισμένων με [BMIM][HSO ₄] προϊόντων. | 256 |
| Σχήμα 6.9 Επίδραση της θερμοκρασίας στο κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων με [BMIM][HSO ₄] προϊόντων..... | 257 |
| Σχήμα 6.10 Ικανότητα αποθείωσης του καθαρού [BMIM][Br]. Περιεκτικότητα σε θείο των εκχυλισμένων προϊόντων των οξειδωμένων μοντέλων τροφοδοσιών κατά τους έξι κύκλους εκχύλισης..... | 258 |
| Σχήμα 6.11 Ικανότητα αποθείωσης του καθαρού [BMIM][HSO ₄]. Περιεκτικότητα σε θείο των εκχυλισμένων προϊόντων των οξειδωμένων μοντέλων τροφοδοσιών κατά τους έξι κύκλους εκχύλισης..... | 259 |
| Σχήμα 6.12 Ικανότητα αποθείωσης του ανακυκλωμένου [BMIM][Br]. Περιεκτικότητα σε θείο των εκχυλισμένων προϊόντων των οξειδωμένων μοντέλων τροφοδοσιών κατά τους έξι κύκλους εκχύλισης..... | 264 |
| Σχήμα 6.13 Ικανότητα αποθείωσης του ανακυκλωμένου [BMIM][HSO ₄]. Περιεκτικότητα σε θείο των εκχυλισμένων προϊόντων των οξειδωμένων μοντέλων τροφοδοσιών κατά τους έξι κύκλους εκχύλισης. | 265 |

Κατάλογος Εικόνων

| | |
|--|------------|
| <i>Εικόνα 2.1 Ο Paul Walden, ανακάλυψε τα ιοντικά υγρά.</i> | <i>46</i> |
| <i>Εικόνα 2.2 Αναφορά στα ιοντικά υγρά στο περιοδικό που εκδίδει η BP (Plechkova & Seddon, 2008).....</i> | <i>99</i> |
| <i>Εικόνα 3.1 Διάταξη στάγδην προσθήκης 1-βρωμοβουτανίου σε 1-μεθυλιμιδαζόλιο.</i> | <i>112</i> |
| <i>Εικόνα 3.2 Υγρό [BMIM][Br] και στερεοποιημένο [BMIM][Br] κατά την παραμονή του....</i> | <i>114</i> |
| <i>Εικόνα 3.3 Ταυτοποίηση σύνθεσης του [BMIM][HSO₄] με σχηματισμό λευκού ιζήματος AgBr (Βιτωράτος, 2016).....</i> | <i>120</i> |

Κατάλογος Πινάκων

| | |
|---|-----|
| Πίνακας 1.1 Αντιπροσωπευτικές δομές διαφόρων θειούχων ενώσεων και ηλεκτρονιακές πυκνότητες των ατόμων θείου σε αυτές (Houda, Lancelot, Blanchard, Poinel, & Lamonier, 2018)..... | 24 |
| Πίνακας 3.1 Ιδιότητες των καθαρών ιοντικών υγρών..... | 122 |
| Πίνακας 3.2 Ιδιότητες των ανακυκλωμένων ιοντικών υγρών..... | 128 |
| Πίνακας 4.1 Ιδιότητες δυλιστηριακών τροφοδοσιών..... | 137 |
| Πίνακας 4.2 Στοιχεία ανάλυσης των θειούχων ενώσεων (περιεκτικότητα % κ.β.) των δυλιστηριακών τροφοδοσιών..... | 138 |
| Πίνακας 4.3 Οξειδωτική και εκχυλιστική αποθείωση κηροζίνης. Θερμοκρασία οξείδωσης, αναλογία διαλύτη/τροφοδοσίας, περιεκτικότητα σε θείο, απόδοση κατά μάζα, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων προϊόντων..... | 153 |
| Πίνακας 4.4 Οξειδωτική και εκχυλιστική αποθείωση LGO. Θερμοκρασία οξείδωσης, αναλογία διαλύτη/τροφοδοσίας, περιεκτικότητα σε θείο, απόδοση κατά μάζα, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων προϊόντων..... | 154 |
| Πίνακας 4.5 Οξειδωτική και εκχυλιστική αποθείωση LCO. Θερμοκρασία οξείδωσης, αναλογία διαλύτη/τροφοδοσίας, περιεκτικότητα σε θείο, απόδοση κατά μάζα, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων προϊόντων..... | 155 |
| Πίνακας 4.6 Οξειδωτική και εκχυλιστική αποθείωση HGO. Θερμοκρασία οξείδωσης, αναλογία διαλύτη/τροφοδοσίας, περιεκτικότητα σε θείο, απόδοση κατά μάζα, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων προϊόντων..... | 156 |
| Πίνακας 4.7 Ιδιότητες των ενδιάμεσων οξειδωμένων προϊόντων..... | 157 |
| Πίνακας 4.8 Χαρακτηριστικά των εκχυλισμένων με ακετονιτρίλιο προϊόντων (* στην κηροζίνη αναφέρεται το σημείο πήξεως)..... | 160 |
| Πίνακας 4.9 Χαρακτηριστικά των εκχυλισμένων με μεθανόλη προϊόντων (* στην κηροζίνη αναφέρεται το σημείο πήξεως)..... | 160 |
| Πίνακας 4.10 Περιεκτικότητα σε θείο, αποδόσεις αποθείωσης και κατά μάζα των προϊόντων, κατά τη διάρκεια των πολλαπλών εκχυλίσεων με καθαρό [BMIM][Br]..... | 172 |
| Πίνακας 4.11 Πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των προϊόντων, κατά τη διάρκεια των πολλαπλών εκχυλίσεων με καθαρό [BMIM][Br]..... | 172 |
| Πίνακας 4.12 Περιεκτικότητα σε θείο, αποδόσεις αποθείωσης και κατά μάζα των προϊόντων κατά τη διάρκεια των πολλαπλών εκχυλίσεων με καθαρό [BMIM][HSO ₄]..... | 173 |
| Πίνακας 4.13 Πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των προϊόντων, κατά τη διάρκεια των πολλαπλών εκχυλίσεων με καθαρό [BMIM][HSO ₄]..... | 173 |

| | |
|---|-----|
| Πίνακας 4.14 Περιεκτικότητα σε θείο, αποδόσεις αποθείωσης και κατά μάζα των προϊόντων, κατά τη διάρκεια των πολλαπλών εκχυλίσεων με ανακυκλωμένο [BMIM][Br]. | 178 |
| Πίνακας 4.15 Πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των προϊόντων, κατά τη διάρκεια των πολλαπλών εκχυλίσεων με ανακυκλωμένο [BMIM][Br]. | 178 |
| Πίνακας 4.16 Περιεκτικότητα σε θείο, αποδόσεις αποθείωσης και κατά μάζα των προϊόντων, κατά τη διάρκεια των πολλαπλών εκχυλίσεων με ανακυκλωμένο [BMIM][HSO ₄]. | 179 |
| Πίνακας 4.17 Πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των προϊόντων, κατά τη διάρκεια των πολλαπλών εκχυλίσεων με ανακυκλωμένο [BMIM][HSO ₄]. | 179 |
| Πίνακας 5.1 Πρότυπες θειούχες ενώσεις που περιέχονται στα έντεκα (11) μίγματα μοντέλων καυσίμων. | 191 |
| Πίνακας 5.2 Οξειδωτική αποθείωση διαλυμάτων προτύπων θειούχων ενώσεων 1% κ.β. στους 50 °C, ακολουθούμενη από εκχυλιστική αποθείωση. Αναλογία διαλύτη/τροφοδοσίας, περιεκτικότητα σε θείο και απόδοση κατά μάζα. | 197 |
| Πίνακας 5.3 Οξειδωτική αποθείωση διαλυμάτων προτύπων θειούχων ενώσεων 1% κ.β. στους 70 °C, ακολουθούμενη από εκχυλιστική αποθείωση. Αναλογία διαλύτη/τροφοδοσίας, περιεκτικότητα σε θείο και απόδοση κατά μάζα. | 198 |
| Πίνακας 5.4 Απορροφήσεις FT-IR των διαλυμάτων των προτύπων θειούχων ενώσεων, πριν και κατά την οξείδωσή τους. Χαρακτηριστικές ομάδες που συμβάλλουν στην παρακολούθηση της οξειδωτικής διαδικασίας. Οι απορροφήσεις του διαλύτη του κ-δεκαεξανίου έχουν αφαιρεθεί. | 208 |
| Πίνακας 5.5 Οξειδωτική αποθείωση διαλυμάτων με περισσότερες από μία πρότυπες θειούχες ενώσεις, 1% κ.β. στους 70 °C, ακολουθούμενη από εκχυλιστική αποθείωση. Αναλογία διαλύτη/τροφοδοσίας, περιεκτικότητα σε θείο και απόδοση κατά μάζα. | 218 |
| Πίνακας 5.6 Απορροφήσεις FT-IR των μιγμάτων των μοντέλων καυσίμων, πριν και κατά την οξείδωσή τους. Χαρακτηριστικές ομάδες που συμβάλλουν στην παρακολούθηση της οξειδωτικής διαδικασίας. Οι απορροφήσεις του διαλύτη του κ-δεκαεξανίου έχουν αφαιρεθεί. | 223 |
| Πίνακας 6.1 Κατανομή των θειούχων ενώσεων μετά την κατηγοριοποίησή τους (περιεκτικότητα % κ.β.). | 242 |
| Πίνακας 6.2 Περιεκτικότητα (% κ.β.) των προτύπων θειούχων ενώσεων στη συνολική περιεκτικότητα σε θείο κάθε μοντέλου τροφοδοσίας. | 243 |
| Πίνακας 6.3 Περιεκτικότητα σε υδρογονάνθρακες (% κ.β.) των μητρών, των μοντέλων τροφοδοσιών. | 244 |
| Πίνακας 6.4 Ιδιότητες μοντέλων τροφοδοσιών. | 245 |
| Πίνακας 6.5 Ιδιότητες των ενδιάμεσων οξειδωμένων προϊόντων των μοντέλων τροφοδοσιών | 247 |

| | |
|--|-----|
| Πίνακας 6.6 Οξειδωτική και εκχυλιστική αποθείωση μοντέλων τροφοδοσιών με συμβατικούς διαλύτες. Θερμοκρασία οξείδωσης, αναλογία διαλύτη/τροφοδοσίας, περιεκτικότητα σε θείο, απόδοση κατά μάζα, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων προϊόντων..... | 252 |
| Πίνακας 6.7 Περιεκτικότητα σε θείο, απόδοση αποθείωσης και απόδοση κατά μάζα των εκχυλισμένων προϊόντων με καθαρό [BMIM][Br]..... | 262 |
| Πίνακας 6.8 Πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων προϊόντων με καθαρό [BMIM][Br]..... | 262 |
| Πίνακας 6.9 Περιεκτικότητα σε θείο, απόδοση αποθείωσης και απόδοση κατά μάζα των εκχυλισμένων προϊόντων με καθαρό [BMIM][HSO ₄]..... | 263 |
| Πίνακας 6.10 Πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων προϊόντων με καθαρό [BMIM][HSO ₄]..... | 263 |
| Πίνακας 6.11 Περιεκτικότητα σε θείο, απόδοση αποθείωσης και απόδοση κατά μάζα των εκχυλισμένων προϊόντων με ανακυκλωμένο [BMIM][Br]. | 269 |
| Πίνακας 6.12 Πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων προϊόντων με ανακυκλωμένο [BMIM][Br]. | 269 |
| Πίνακας 6.13 Περιεκτικότητα σε θείο, απόδοση αποθείωσης και απόδοση κατά μάζα των εκχυλισμένων προϊόντων με ανακυκλωμένο [BMIM][HSO ₄]..... | 270 |
| Πίνακας 6.14 Πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων προϊόντων με ανακυκλωμένο [BMIM][HSO ₄]..... | 270 |

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1 – Αποθείωση

1.1 Εισαγωγή

Το αργό πετρέλαιο μπορεί να οριστεί ως ένα σύνθετο μίγμα αποτελούμενο κυρίως από υδρογονάνθρακες ενός ευρέος φάσματος μοριακού βάρους, ενώσεις στο μόριό τους που περιέχουν ετεροάτομα οξυγόνου (O), θείου (S) και αζώτου (N), ελάχιστες ποσότητες μεταλλικών ενώσεων και νερό (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2014). Μεταξύ των ενώσεων που περιέχουν ετεροάτομο στο μόριό τους, οι θειούχες ενώσεις είναι οι πιο άφθονες, με περιεκτικότητα σε θείο περίπου 0,03-6% κ.β. στο αργό πετρέλαιο και στο φυσικό αέριο (Han, Zhang, Xu, & Hsu, 2018),(Saleh, 2020).

Όταν η ολική ποσότητα θείου είναι μικρότερη από 0,42% κ.β. το αργό πετρέλαιο ονομάζεται ‘γλυκό’ (sweet crude oil), ενώ όταν η ολική ποσότητα θείου είναι μεγαλύτερη από 0,42% κ.β. το αργό πετρέλαιο ονομάζεται ‘όξινο’ (sour crude oil) (Han, Zhang, Xu, & Hsu, 2018), (Saleh, 2020).

Οι ενώσεις που περιέχουν θείο (sulfur-containing compounds, SGCs) ταξινομούνται σε έξι (6) βασικά είδη σύμφωνα με τις λειτουργικές τους ομάδες: υδρόθειο (H_2S), στοιχειακό θείο, μερκαπτάνες (θειόλες), σουλφίδια (άκυκλα και κυκλικά), πολυσουλφίδια (δισουλφίδια, τρισουλφίδια) και θειοφαίνια. Οι πρώτες δύο ανόργανες θειούχες ενώσεις είναι διαλυτές και υπερέχουν στο αργό πετρέλαιο και στα κλάσματά του. Σχετίζονται με τη θερμοχημική αποσύνθεση των οργανικών θειούχων ενώσεων, την αναγωγή των θεικών αλάτων από βακτήρια και την ενσωμάτωση ανόργανου θείου με την πάροδο του χρόνου σε οργανικές ενώσεις, κατά την επεξεργασία και την παραμονή του αργού πετρελαίου. Τα τέσσερα πρώτα είδη θειούχων ενώσεων είναι δραστικά και διαβρωτικά και ευθύνονται για αρκετά δυσάρεστα περιστατικά που έχουν συμβεί κατά τη διάρκεια της τυχαίας απελευθέρωσης υδρόθειου κατά την εξόρυξη και/ή την παραγωγή αργού πετρελαίου σε ταμιευτήρες υψηλής περιεκτικότητας σε θείο. Η σύσταση και οι ποσότητες των θειούχων ενώσεων μεταβάλλονται σημαντικά στα διαφορετικά αργά πετρέλαια που απαντώνται ανά την υφήλιο και επηρεάζονται από τα χαρακτηριστικά της πηγής (θαλάσσια ή τριγενής), την παρουσία ή την απουσία διαλυμένων θεικών αλάτων, το περιβάλλον εναπόθεσης (ανθρακικό ή κλαστικό), τη θερμοχημική ή τη βακτηριακή αναγωγή των θεικών αλάτων και την έκταση της βιοαποικοδόμησης. Υπάρχουν και άλλα είδη ενώσεων που περιέχουν θείο όπως είναι οι σουλφόνες και τα σουλφοξείδια που δημιουργούνται μέσω οξείδωσης σε ρηχούς ταμιευτήρες κατά την έκθεσή τους σε νερό που

περιέχει διαλυμένο μοριακό οξυγόνο (oxic water) ή κατά τη διάρκεια της μεταφοράς και αποθήκευσης σε ατμόσφαιρα οξυγόνου. Οι περισσότερες οξειδωμένες θειούχες οργανικές ενώσεις συγκεντρώνονται σε βαριά πετρέλαια (ή σε κλάσματά τους) και στην πίσσα (Han, Zhang, Xu, & Hsu, 2018).

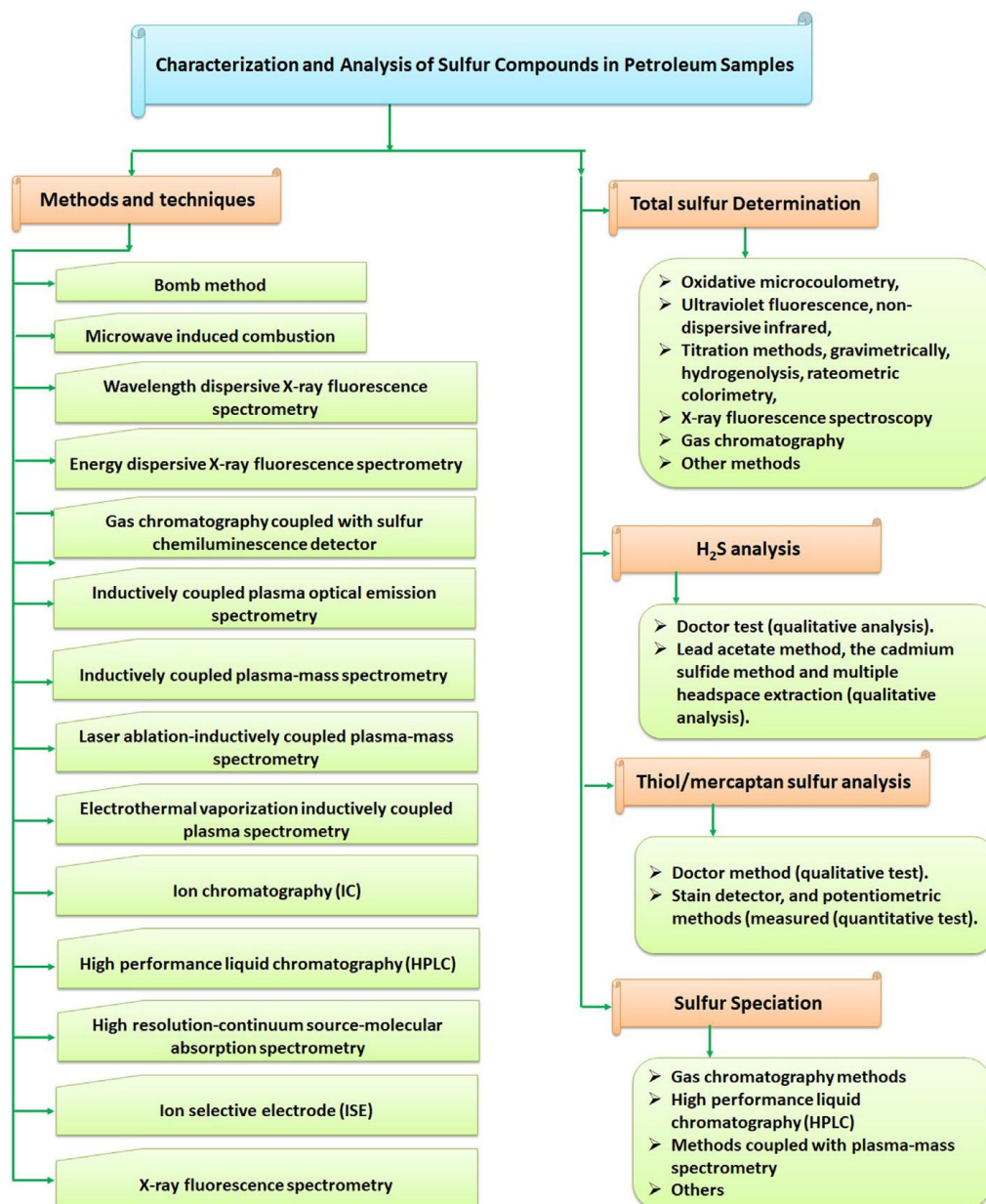
Οι θειούχες ενώσεις συνιστάται να απομακρύνονται κατά τη διαδικασία της διύλισης, καθώς προκαλούν απενεργοποίηση των καταλυτών που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία του αργού πετρελαίου και οδηγούν σε προβλήματα διάβρωσης στους αγωγούς, στον εξοπλισμό άντλησης και διύλισης (Han, Zhang, Xu, & Hsu, 2018). Από περιβαλλοντικής απόψεως το θείο που παραμένει στα καύσιμα αποτελεί το πιο επικίνδυνο και ανεπιθύμητο συστατικό τους (Houda, Lancelot, Blanchard, Poinel, & Lamonier, 2018). Η καύση των θειούχων ενώσεων που περιέχονται στα καύσιμα, οδηγεί στην παραγωγή και στην εκπομπή των οξειδίων του θείου SO_x (SO_2 και SO_3). Τα οξείδια του θείου είναι οι κύριοι συντελεστές για τη δημιουργία της όξινης βροχής, η οποία μπορεί να καταστρέψει φυτά, καλλιέργειες, κτήρια και γενικά δομικές επιφάνειες. Τα τοξικά οξείδια του θείου όταν απελευθερωθούν στον αέρα μπορούν να αλληλεπιδράσουν με το όζον, άλλα αέρια και σωματίδια για να σχηματίσουν αερομεταφερόμενα θειικά σωματίδια αιθαλομίχλης τα οποία είναι επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία. Επιπλέον, διάφοροι ετεροκυκλικοί υδρογονάνθρακες που περιέχουν θείο στο μόριο τους, οι οποίοι εκπέμπονται από τα καυσαέρια, θεωρούνται ως πιθανά καρκινογόνα και μεταλλαξιογόνα (Han, Zhang, Xu, & Hsu, 2018).

Συνεπώς, έχουν θεσπιστεί περιβαλλοντικές ρυθμίσεις σε πολλές χώρες για τη δραστηκή μείωση της περιεκτικότητας σε θείο των καυσίμων μεταφοράς, βενζίνης και ντίζελ, στα 10-15 ppm. Ο Διεθνής Οργανισμός Ναυσιπλοΐας (International Maritime Organization, IMO) πρότεινε επίσης τη μείωση της μέγιστης επιτρεπτής περιεκτικότητας σε θείο των ναυτιλιακών καυσίμων και των βαρέων υπολειμματικών καυσίμων, όπως περιγράφεται στο Παράρτημα VI (Annex VI) της Διεθνούς Συμβάσεως για την πρόληψη της ρύπανσης από πλοία (International Convention for the Prevention of Pollution from Ships, MARPOL). Ως εκ τούτου, από το 2015, στις περιοχές ελέγχου εκπομπών θείου (Sulfur Emissions Control Areas, SECAs) η μέγιστη επιτρεπτή περιεκτικότητα σε θείο των καυσίμων πλοίων είναι ίση με 0,1% κ.β., ενώ από το 2020 η περιεκτικότητα σε θείο των ναυτιλιακών καυσίμων στις εκτός SECAs περιοχές περιορίστηκε στα 0,5% κ.β. Αυτές οι προδιαγραφές είναι επωφελείς για το περιβάλλον, ενώ αποτελούν μια σημαντική τεχνική και οικονομική πρόκληση για τη βιομηχανία διύλισης πετρελαίου ως προς την προσαρμογή των διυλιστηρίων στην επεξεργασία βαρύτερων αργών πετρελαίων (Houda, Lancelot, Blanchard, Poinel, & Lamonier, 2018).

1.2 Χαρακτηρισμός & ανάλυση θειούχων ενώσεων

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε θείο του αργού πετρελαίου είναι αναγκαίος. Είναι αξιοσημείωτο ότι η αξιολόγηση της τιμής διύλισης του αργού πετρελαίου απαιτεί πλήρη περιγραφή του αργού πετρελαίου και των συστατικών του, που περιλαμβάνει δεκάδες ιδιότητες. Ωστόσο, δύο ιδιότητες το βάρος API το οποίο αποτελεί ένα μέτρο πυκνότητας και η περιεκτικότητα σε θείο, είναι σημαντικές για την γρήγορη ταξινόμηση και σύγκριση του αργού πετρελαίου (Stumpf, Tolvaj, & Juhász, 1998), (Saleh, 2020).

Διάφορες τεχνικές για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό και τον ποσοτικό προσδιορισμό του θείου στα καύσιμα έχουν αναπτυχθεί και εφαρμοστεί όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1 Μέθοδοι χαρακτηρισμού και ανάλυσης των ενώσεων θείου σε δείγματα πετρελαίου (Saleh, 2020).

Γενικά, ο προσδιορισμός των αναλυτικών μεθόδων που θα χρησιμοποιηθούν εξαρτάται από παραμέτρους όπως η ευαισθησία του οργάνου, το κόστος, η συμπεριφορά και το μέγεθος του δείγματος αλλά και η καταλληλότητά του για αναλύσεις ρουτίνας (Saleh, 2020).

Θειούχες ενώσεις με διαφορετικές δομές συμπεριφέρονται πολύ διαφορετικά στις διαδικασίες αποθείωσης (Han, Zhang, Xu, & Hsu, 2018), (Song, Hsu, & Mochida, Chemistry of Diesel Fuels, 2020) και μια καλύτερη αντίληψη των μοριακών δομών ή των ειδών των θειούχων ενώσεων που περιέχονται στο πετρέλαιο απαιτείται για την ανάπτυξη ενός βελτιωμένου σχεδιασμού.

Δεδομένου ότι τα αργά πετρέλαια είναι σύνθετα μίγματα που περιέχουν χιλιάδες συστατικά, καμία μεμονωμένη αναλυτική μέθοδος δεν μπορεί να χαρακτηρίσει πλήρως τις θειούχες ενώσεις που περιέχονται σε αυτά. Η ολική περιεκτικότητα σε θείο χρησιμοποιείται ως μια μέτρηση αναφοράς για την ποσοτικοποίηση των θειούχων συστατικών των μιγμάτων. Η αέρια χρωματογραφία (gas chromatography, GC) έχει αποδεχθεί ισχυρή αναλυτική τεχνική για την ανάλυση μεμονωμένων συστατικών σε ένα σύνθετο μίγμα. Ωστόσο, έχει περιορισμό στη θερμοκρασία λειτουργίας της συνήθως στους 350 °C, λόγω της θερμικής σταθερότητας της στατικής φάσης της στήλης. Επιπλέον, οι θερμικά ασταθείς ενώσεις μπορούν να αποικοδομηθούν στις υψηλές συνθήκες λειτουργίας που απαιτούνται για την εξάτμιση και την έκλυση (Han, Zhang, Xu, & Hsu, 2018). Ποσοτική ανάλυση με αέρια χρωματογραφία πραγματοποιείται συμβατικά με τη χρήση ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (flame ionization detector, FID) εξαιτίας της ομοιόμορφης απόκρισης του στη μάζα. Για τις ενώσεις θείου, πολλοί εκλεκτικοί ανιχνευτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν (Beens & Tijssen, 1997), (Hsu, 2003). Για μη πτητικά δείγματα τα οποία δεν είναι επιδεκτικά στην αέρια χρωματογραφία, ο μοριακός χαρακτηρισμός των θειούχων ενώσεων μπορεί να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (high performance liquid chromatography, HPLC), είτε με απευθείας έγχυση, είτε σε συνδυασμό αυτής με φασματομετρία μάζας (mass spectrometry, MS) (Han, Zhang, Xu, & Hsu, 2018), (Saleh, 2020).

Η ολική περιεκτικότητα σε θείο στο πετρέλαιο και στα προϊόντα του πετρελαίου μετριέται κανονικά με φθορισμό ακτίνων X (X-ray fluorescence, XRF). Μεταξύ των πιο ευρέως χρησιμοποιούμενων μεθόδων είναι: ο φθορισμός ακτίνων X με διασπορά μήκους κύματος (wavelength dispersive XRF, WDXRF) EN ISO 14596 (ASTM D2622), ο φθορισμός ακτίνων X ενεργειακής διασποράς (energy dispersive XRF, EDXRF) EN ISO 8754 (ASTM D4294), και ο φθορισμός υπεριώδους (ultraviolet (UV)-fluorescence) EN ISO 20846 (ASTM D5453). Και οι τρεις μέθοδοι είναι ισοδύναμες στην περιοχή περιεκτικότητας σε θείο 150-500 mg/kg (ppm). Ωστόσο, σε καύσιμα με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο (βενζίνη, καύσιμα αεροστροβίλων και ντήζελ) η μέθοδος ASTM D5453 υπερτερεί κατά πολύ των υπολοίπων

και βρέθηκε να έχει ακρίβεια περιεκτικότητας σε θείο 1 ppm σε διεργαστηριακές δοκιμές (Hsu, 2003).

Για το πετρέλαιο και τα προϊόντα πετρελαίου με αρκετά χαμηλή πτητικότητα η οποία μπορεί να εκτιμηθεί με ακρίβεια σε ένα ανοικτό σκάφος μπορεί να εφαρμοστεί η μέθοδος ASTM D129, όπου το δείγμα καίγεται σε δοχείο υπό πίεση σε περιβάλλον O₂. Για διυλιστηριακά κλάσματα με υψηλότερο σημείο βρασμού (> 350 °F ή > 175 °C), μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος ASTM D1552, μια τεχνική καύσης υψηλής θερμοκρασίας με τιτλοδότηση ιωδίου ή με ανίχνευση με υπέρυθρη ακτινοβολία (Han, Zhang, Xu, & Hsu, 2018).

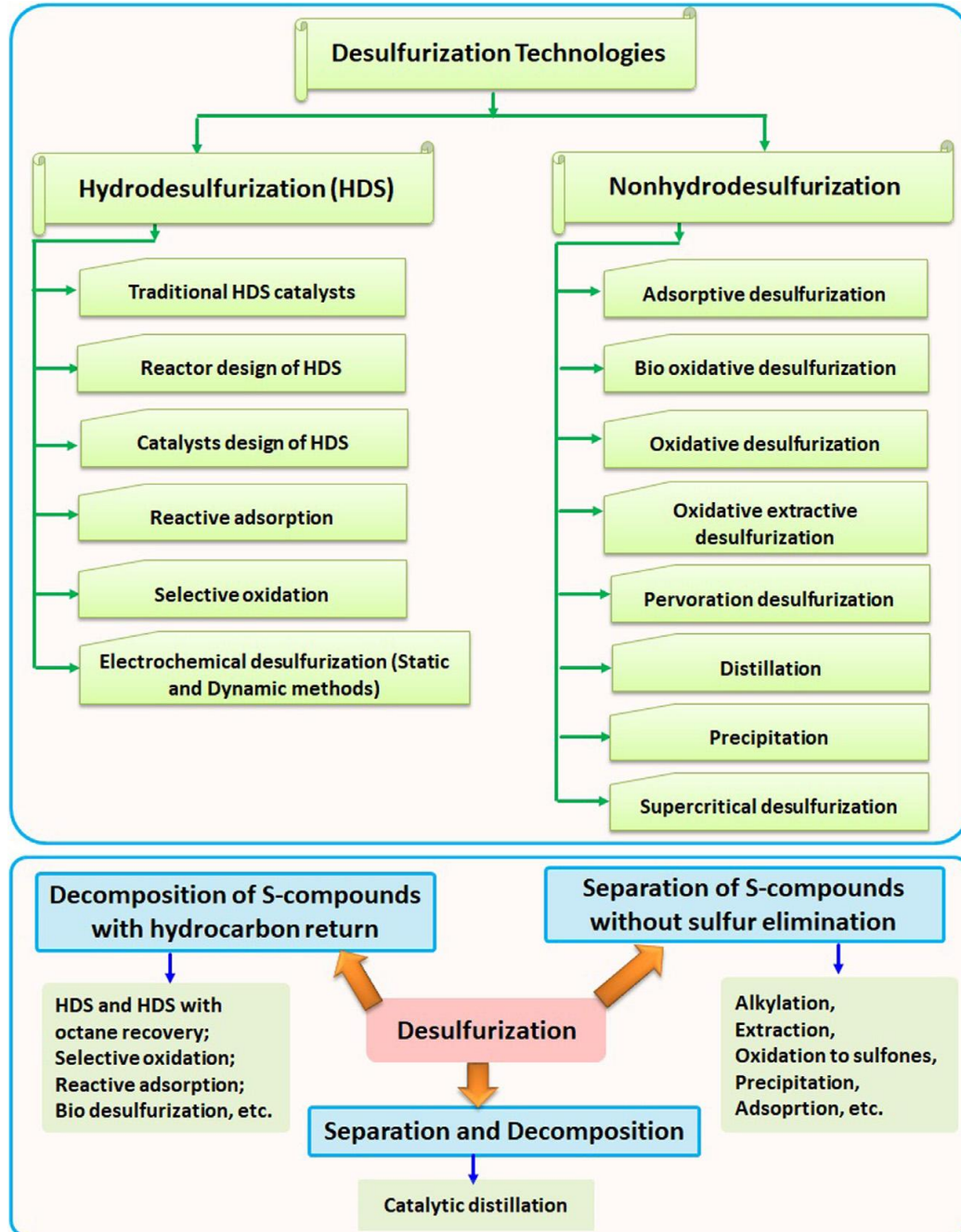
Η λεπτομερής ανάλυση και η ταξινόμηση των μοριακών ειδών θείου παρέχει χρήσιμα δεδομένα για να επιλυθούν τα προβλήματα που προκαλούν οι θειούχες ενώσεις στα προϊόντα πετρελαίου και στις διυλιστηριακές τροφοδοσίες εμβαθύνοντας περισσότερο συγκριτικά με τη μέτρηση μόνον της περιεκτικότητας σε θείο. Η κατηγοριοποίηση των θειούχων ενώσεων των δειγμάτων πετρελαίου πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας μεθόδους αέριας χρωματογραφίας. Πρώτον, οι θειούχες ενώσεις διαχωρίζονται με ειδικές στήλες αέριας χρωματογραφίας. Στη συνέχεια, οι θειούχες ενώσεις ανιχνεύονται με ατομική εκπομπή (atomic emission detection, AED), χημειοφωταύγεια (sulfur chemiluminescence detection, SCD), φωτομετρική ανίχνευση φλόγας (flame photometric detection, FPD), φασματοσκοπία μάζας και φωτομετρική ανίχνευση παλμικής φλόγας. Ακολούθως, κάθε θειούχος ένωση μπορεί να ταυτοποιηθεί από το χρόνο ανασχέσεώς της και να προσδιορισθεί συγκρίνοντας την περιοχή της κορυφής με τα δεδομένα βαθμονόμησης πρότυπης εκτέλεσης (Saleh, 2020).

1.3 Μέθοδοι αποθείωσης

Δεν υπάρχει μια καθολική προσέγγιση για την ταξινόμηση των διαδικασιών αποθείωσης. Οι διαδικασίες αποθείωσης μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως προς την πορεία των θειούχων οργανικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της αποθείωσης, το ρόλο του υδρογόνου ή τη φύση της χρησιμοποιούμενης διαδικασίας (χημική και/ή φυσική).

Με βάση τον τρόπο με τον οποίο μετασχηματίζονται οργανικές θειούχες ενώσεις, οι διεργασίες μπορούν να χωριστούν σε τρεις ομάδες ανάλογα με το αν οι θειούχες ενώσεις αποσυντίθενται, διαχωρίζονται από τα ρεύματα του διυλιστηρίου χωρίς να αποσυντίθενται, ή συμβαίνουν και τα δύο, διαχωρίζονται και αποικοδομούνται, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2. Όταν οι οργανικές θειούχες ενώσεις αποσυντίθενται, σχηματίζονται αέρια ή στερεά προϊόντα θείου, ενώ το μέρος του υδρογονάνθρακα ανακτάται και παραμένει στα ρεύματα του διυλιστηρίου. Η συμβατική υδρογονοαποθείωση (hydrodesulfurization, HDS) είναι το πιο τυπικό παράδειγμα αυτού του είδους της διαδικασίας. Σε ορισμένες διεργασίες οι οργανικές θειούχες ενώσεις αρχικά μετατρέπονται σε άλλες ενώσεις, οι οποίες είναι ευκολότερο να διαχωριστούν από τα ρεύματα του διυλιστηρίου. Όταν τα ρεύματα αποθειώνονται με

διαχωρισμό, κάποια επιθυμητά προϊόντα μπορούν να χαθούν, ενώ η διάθεση των θειούχων οργανικών μορίων που παραμένουν εξακολουθεί να αποτελεί ένα πρόβλημα (Babich & Moulijn, 2003).



Σχήμα 1.2 Ταξινόμηση των τεχνικών αποθείωσης (Saleh, 2020).

Στο τρίτο είδος διαδικασίας, οι οργανικές θειούχες ενώσεις διαχωρίζονται από τα ρεύματα και ταυτόχρονα αποικοδομούνται σε μια μονάδα αντιδραστήρα, αντί για μια σειρά αντιδραστήρων και μονάδων διαχωρισμού. Αυτές οι συνδυασμένες διεργασίες, οι οποίες

αποτελούν τη βάση για πολλές τεχνολογίες που έχουν προταθεί για βιομηχανική εφαρμογή, μπορεί να αποδειχθούν πολύ ελπιδοφόρες για την παραγωγή καυσίμων με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο. Η αποθείωση με καταλυτική απόσταξη είναι ένα εξαιρετικά ενδιαφέρον παράδειγμα αυτού του είδους της διεργασίας.

Οι διαδικασίες αποθείωσης μπορούν επίσης να ταξινομηθούν σε δύο ομάδες, ‘διαδικασίες βασισμένες στην HDS’ και ‘διαδικασίες μη-βασισμένες στην HDS’, ανάλογα με το ρόλο του υδρογόνου στην απομάκρυνση του θείου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2. Στις διαδικασίες που βασίζονται στην HDS, το υδρογόνο χρησιμοποιείται για την αποικοδόμηση των οργανικών θειούχων ενώσεων και την αφαίρεση του θείου από τα διυλιστηριακά ρεύματα, ενώ οι διαδικασίες που δεν βασίζονται στην HDS δεν απαιτούν υδρογόνο. Διαφορετικοί συνδυασμοί διυλιστηριακών ρευμάτων που προέρχονται από διεργασίες πριν ή μετά την απόσταξη μαζί με υδρογονοκατεργασία, προκειμένου να διατηρηθούν οι επιθυμητές προδιαγραφές καυσίμου, μπορούν επίσης να θεωρηθούν ως ‘διαδικασίες βασισμένες στην HDS’ αφού η υδρογονοαποθείωση είναι ένα από τα βασικά βήματα.

Οι δύο προαναφερθείσες ταξινομήσεις επικαλύπτονται σε κάποιο βαθμό. Οι περισσότερες διαδικασίες απομάκρυνσης θείου, με εξαίρεση την εκλεκτική οξείδωση, βασίζονται στην HDS. Οι διαδικασίες διαχωρισμού των οργανικών θειούχων ενώσεων συνήθως δεν βασίζονται στην HDS, αφού δεν απαιτούν υδρογόνο αν τα προκύπτοντα ρεύματα υψηλής συγκέντρωσης σε θείο δεν υποστούν στη συνέχεια υδρογονοκατεργασία (Babich & Moulijn, 2003).

Τέλος, οι διαδικασίες αποθείωσης μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τη φύση της βασικής φυσικοχημικής διαδικασίας που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του θείου. Οι πιο ανεπτυγμένες και εμπορευματοποιημένες τεχνολογίες είναι εκείνες που περιλαμβάνουν την καταλυτική μετατροπή των οργανικών θειούχων ενώσεων αποσπώντας θείο. Τεχνολογίες καταλυτικής μετατροπής αποτελούν: η συμβατική υδρογονοκατεργασία, η υδρογονοκατεργασία με προηγμένο σχεδιασμό καταλυτών ή/και αντιδραστήρων και ο συνδυασμός της υδρογονοκατεργασίας με κάποια πρόσθετη χημική διεργασία, προκειμένου να ικανοποιηθούν οι προδιαγραφές των καυσίμων. Φυσικοχημικές διαδικασίες διαφορετικές ως προς τη φύση τους από την καταλυτική HDS, έχουν εφαρμοστεί για το διαχωρισμό και τη μετατροπή των οργανικών θειούχων ενώσεων από τα διυλιστηριακά ρεύματα. Τέτοιες τεχνολογίες περιλαμβάνουν ως βασικό στάδιο την απόσταξη, την οξείδωση, την εκχύλιση, την προσρόφιση ή και συνδυασμό αυτών των διαδικασιών (Babich & Moulijn, 2003).

Ωστόσο, η μέθοδος αποθείωσης που συνήθως εφαρμόζεται σε ένα διυλιστήριο είναι η υδρογονοαποθείωση (Saleh, 2020). Επί του παρόντος, οι πιο συνηθισμένες τεχνικές αποθείωσης που πλαισιώνουν την HDS περιλαμβάνουν την οξειδωτική αποθείωση (oxidative desulfurization, ODS), την προσροφητική αποθείωση, τη βιοαποθείωση (bio-desulfurization,

BDS) και την οξειδωτική – εκχυλιστική αποθείωση (oxidative extractive desulfurization, OEDS).


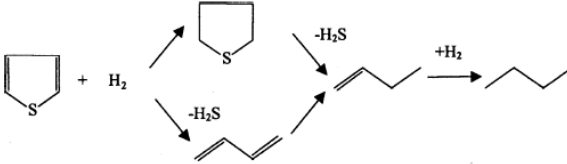
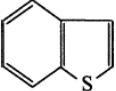
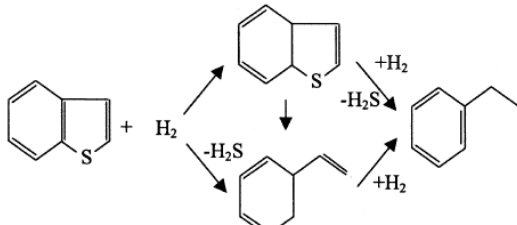
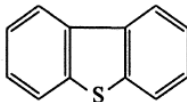
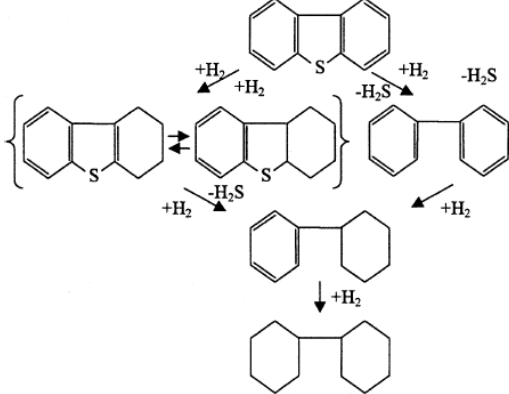
1.3.1 Υδρογονοαποθείωση

Η υδρογονοαποθείωση είναι μια από τις σημαντικότερες διεργασίες σε ένα διυλιστήριο, για την αναβάθμιση των βαρέων κλασμάτων του αργού πετρελαίου. Η υδρογονοαποθείωση περιλαμβάνει αντίδραση με υδρογόνο, παρουσία ενός κατάλληλου καταλύτη για τη μετατροπή των οργανικών θειούχων ενώσεων σε υδρογονάνθρακες και H_2S , το οποίο μπορεί να μετατραπεί στη συνέχεια το διυλιστήριο σε στοιχειακό θείο με τη μέθοδο Claus. Γενικά, η διεργασία της υδρογονοαποθείωσης λειτουργεί σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης (Startsev, 2017). Η θερμοκρασία κυμαίνεται από $300^\circ C$ έως $400^\circ C$ και η πίεση μεταξύ 50 και 100 bar (Debajyoti, 2015).

Η συμβατική HDS συνήθως διενεργείται με θειωμένους καταλύτες $CoMo/Al_2O_3$ and $NiMo/Al_2O_3$ (Topsøe, Clausen, & Massoth, 1996). Η απόδοσή τους όσον αφορά στο επίπεδο αποθείωσης, στη δραστηριότητα και στην εκλεκτικότητά τους εξαρτάται από τις ιδιότητες του συγκεκριμένου καταλύτη που χρησιμοποιείται (συγκέντρωση ενεργών ειδών, ιδιότητες υποστρώματος, πορεία σύνθεσης), τις συνθήκες αντίδρασης (πρωτόκολλο θείωσης, θερμοκρασία, μερική πίεση υδρογόνου και H_2S), τη φύση και τη συγκέντρωση των θειούχων ενώσεων που βρίσκονται στο ρεύμα τροφοδοσίας, το σχεδιασμό του αντιδραστήρα και της διεργασίας (Babich & Moulijn, 2003). Το υλικό του υποστρώματος που χρησιμοποιείται στους καταλύτες υδρογονοαποθείωσης είναι επίσης σημαντικό. Επί του παρόντος, η αλουμίνα (Al_2O_3) χρησιμοποιείται ως υλικό υποστρώματος, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων της αντοχής και υφής (Debajyoti, 2015).

Κλάσματα με υψηλότερο σημείο βρασμού, έχουν σχετικά υψηλότερη περιεκτικότητα σε θείο και περιέχουν θειούχες ενώσεις υψηλότερου μοριακού βάρους. Συνεπώς, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ένα ευρύ φάσμα οργανικών θειούχων ενώσεων, όσον αφορά στη δραστηριότητά τους στις διεργασίες υδρογονοκατεργασίας. Στο Σχήμα 1.3 παρουσιάζονται μερικές από τις πιο ενδιαφέρουσες οργανικές θειούχες ενώσεις και συγκεκριμένα μερκαπτάνες, σουλφίδια, δισουλφίδια, θειοφαίνια και βενζοθειοφαίνια (BT), ενώ για τα αλκυλιωμένα τους ανάλογα προτείνεται ο ίδιος μηχανισμός αφαίρεσης θείου. Φυσικά για τη βαθιά αποθείωση των ρευμάτων του διυλιστηρίου έχουν επίσης ενδιαφέρον οι πολυαρωματικές θειούχες ενώσεις. Ωστόσο, επειδή είναι σχετικά σταθερές στις συνθήκες της συμβατικής HDS, δεν περιλαμβάνονται στο Σχήμα 1.3. Επιπλέον, η πορεία των αντιδράσεων αποθείωσής τους είναι περισσότερο πολύπλοκη συγκριτικά με το αλκυλιωμένο διβενζοθειοφαίνιο και πλήρως κατανοητή.

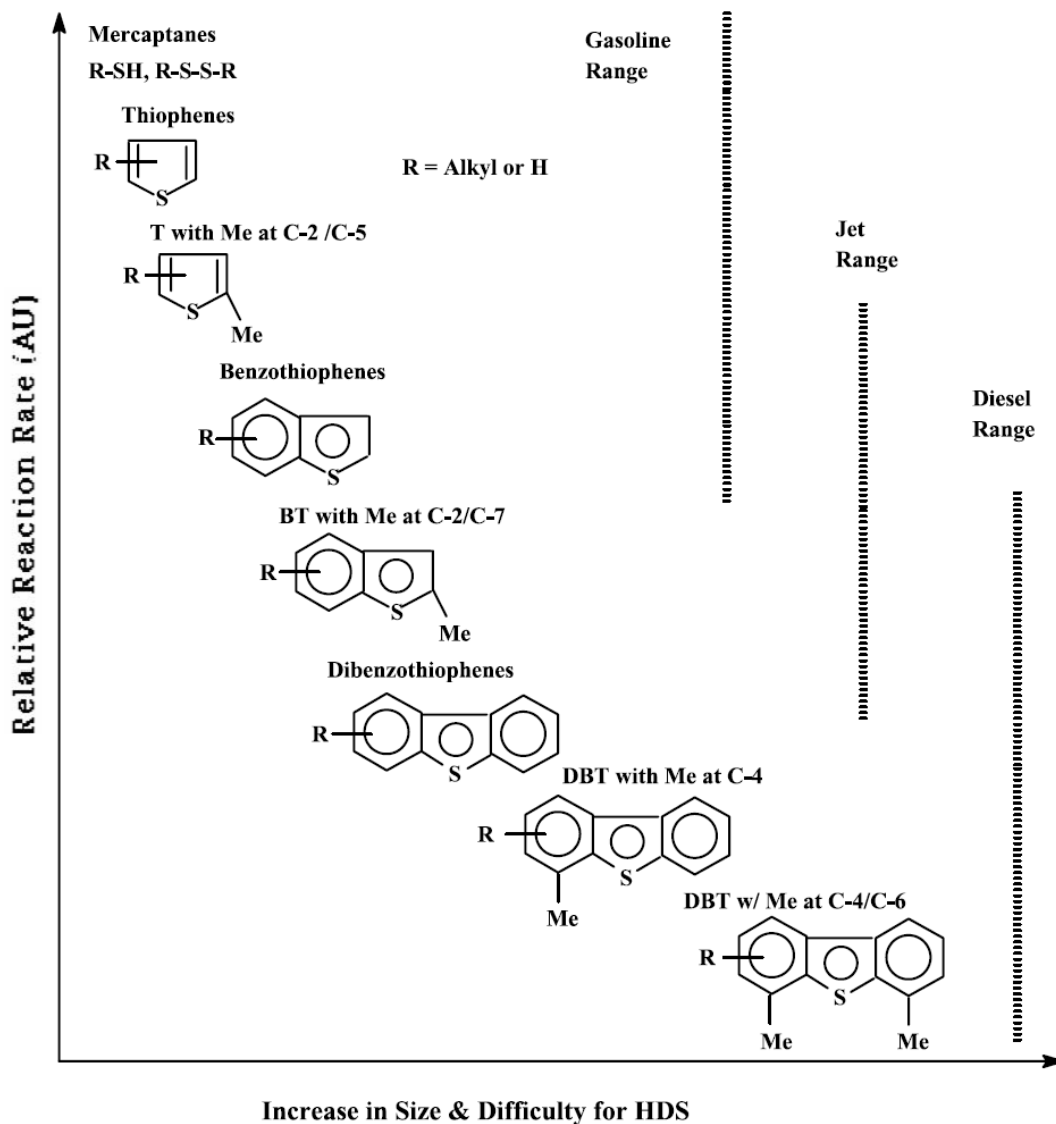
Τα κλάσματα χαμηλού σημείου βρασμού του αργού πετρελαίου περιέχουν κυρίως αλειφατικές θειούχες ενώσεις: μερκαπτάνες, σουλφίδια και δισουλφίδια. Οι ενώσεις αυτές είναι πολύ δραστικές στις διεργασίες της συμβατικής υδρογονοκατεργασίας και μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν πλήρως από το καύσιμο. Για κλάσματα αργού πετρελαίου με υψηλότερο σημείο βρασμού, οι οργανικές θειούχες ενώσεις που επικρατούν περιέχουν θειοφαινικούς δακτυλίους. Αυτές οι ενώσεις περιλαμβάνουν θειοφαινία, βενζοθειοφαινία και τα αλκυλιωμένα τους ανάλογα. Οι θειοφαινικές ενώσεις είναι πιο δύσκολο να μετατραπούν μέσω της υδρογονοκατεργασίας από ότι οι μερκαπτάνες και τα σουλφίδια. Τα βαρύτερα κλάσματα περιέχουν κυρίως αλκυλιωμένα βενζοθειοφαινία, διβενζοθειοφαινία, αλκυλιωμένα διβενζοθειοφαινία (DBT) καθώς επίσης και πολυαρωματικές θειούχες ενώσεις δηλαδή τις λιγότερο δραστικές ενώσεις θείου στην αντίδραση HDS.

| Type of organic sulfur compound | Chemical structure | Mechanism of hydrotreating reaction ^a |
|---------------------------------|---|--|
| Mercaptanes | $R-S-H$ | $R-S-H + H_2 \rightarrow R-H + H_2S$ |
| Sulfides Disulfides | R^1-S-R^2 $R^1-S-S-R^2$ | $R^1-S-R^2 + H_2 \rightarrow R^1-H + R^2-H + H_2S$ $R^1-S-S-R^2 + H_2 \rightarrow R^1-H + R^2-H + H_2S$ |
| Thiophene |  |  |
| Benzothiophene |  |  |
| Dibenzothiophene |  |  |

^a Reaction pathway for alkylated thiophene, benzothiophene and dibenzothiophene is similar to the reaction of nonalkylated counterparts.

Σχήμα 1.3 Τυπικές οργανικές θειούχες ενώσεις και οι οδοί υδρογονοκατεργασίας τους (Babich & Moulijn, 2003), (Betiha, Rabie, Ahmed, Abdelrahman, & El-Shahat, 2018).

Η υδρογονοαποθείωση των θειοφαινικών ενώσεων προχωράει μέσω δύο οδών αντίδρασης (Σχήμα 1.3). Μέσω της πρώτης οδού, το άτομο θείου αφαιρείται απευθείας από το μόριο (οδός υδρογονόλυσης). Στη δεύτερη οδό, ο αρωματικός δακτύλιος υδρογονώνεται και διαδοχικά το θείο αφαιρείται (οδός υδρογόνωσης). Και οι δύο διαδρομές συμβαίνουν παράλληλα, εμπλέκοντας διαφορετικές ενεργές θέσεις της καταλυτικής επιφάνειας. Η διαδρομή αντίδρασης που θα επικρατήσει, εξαρτάται από τη φύση των θειούχων ενώσεων, τις συνθήκες της αντίδρασης και τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη. Στις ίδιες συνθήκες αντίδρασης, το DBT αντιδρά κατά προτίμηση μέσω της οδού υδρογονόλυσης, ενώ για το αλκυλιωμένο στις θέσεις 4 και 6, DBT και οι δύο οδοί υδρογόνωσης και υδρογονόλυσης είναι εξίσου σημαντικές (Ma, Sakanishi, & Mochida, 1994), (Vasudevan & Fierro, 1996).



Σχήμα 1.4 Δραστηκότητα διαφόρων οργανικών θειούχων ενώσεων στην HDS σε σχέση με το μέγεθος των αρωματικών δακτυλίων και τις υποκαταστάσεις των αλκυλομάδων στον

αρωματικό δακτύλιο (Song, 2003), (Meng, Zhao, Wang, & Duan, 2014), (Ja'fari, Ebrahimi, & Khosravi-Nikou, 2018).

Η δραστηριότητα των θειούχων ενώσεων στην HDS ακολουθεί τη σειρά (από την περισσότερο προς τη λιγότερο δραστική): θειοφαίνιο > αλκυλιωμένο θειοφαίνιο > βενζοθειοφαίνιο > αλκυλιωμένο βενζοθειοφαίνιο > διβενζοθειοφαίνιο και αλκυλιωμένο διβενζοθειοφαίνιο χωρίς υποκαταστάτες στις θέσεις 4 και 6 > αλκυλιωμένο διβενζοθειοφαίνιο με ένα υποκαταστάτη είτε στην 4 είτε στην 6 θέση > αλκυλιωμένο διβενζοθειοφαίνιο με αλκυλουποκαταστάτες στις θέσεις 4 και 6 (Gates & Topsøe, 1997), (Shafi & Hutchings, 2000), (Mohebalı & Ball, 2016).

Στο Σχήμα 1.4 παρουσιάζεται μια ποιοτική συσχέτιση μεταξύ του είδους και του μεγέθους των θειούχων ενώσεων στα διάφορα διωλισθηριακά κλάσματα καυσίμων και της σχετικής δραστηριότητάς τους (Song, 2003), (Meng, Zhao, Wang, & Duan, 2014), (Ja'fari, Ebrahimi, & Khosravi-Nikou, 2018). Διάφορα ρεύματα του διωλιστηρίου χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των τριών κυριότερων ειδών καυσίμων μεταφορών: βενζίνη, ντίζελ και καυσίμων αεροστροβίλων, τα οποία διαφέρουν μεταξύ τους στη σύσταση και στις ιδιότητες. Στις θειούχες ενώσεις όπως οι θειόλες, τα σουλφίδια, τα δισουλφίδια και το τετραϋδροθειοφαίνιο, που δεν έχουν δομή συντονισμού μεταξύ του μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων του ατόμου S και π-ηλεκτρονίων αρωματικού δακτυλίου, η HDS συμβαίνει απευθείας μέσω της οδού της υδρογονόλυσης. Αυτές οι θειούχες ενώσεις επιδεικνύουν υψηλότερη δραστηριότητα για HDS από ότι το θειοφαίνιο κατά μια τάξη μεγέθους (Song, Catalysis Today, 2003), γιατί έχουν υψηλότερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο άτομο S και ασθενέστερο δεσμό C-S. Για το λόγο αυτό, οι δραστηριότητες των θειούχων ενώσεων με έναν έως τρεις αρωματικούς δακτυλίους στο μόριό τους, ελαττώνονται με την ακόλουθη σειρά: θειοφαίνια > βενζοθειοφαίνια > διβενζοθειοφαίνια (Vasudevan & Fierro, 1996). Στη νάφθα, το θειοφαίνιο είναι πολύ λιγότερο δραστικό από τις θειόλες, τα σουλφίδια και τα δισουλφίδια, ενώ στο gas oil, οι δραστηριότητες των αλκυλουποκατεστημένων 4-μεθυλοδιβενζοθειοφαινίου και 4,6-διμεθυλο-διβενζοθειοφαινίου (4,6-DMDBT) είναι πολύ χαμηλότερες από εκείνες των άλλων θειούχων ενώσεων (Gates & Topsøe, 1997). Κατά συνέπεια, στη βαθιά HDS η μετατροπή των βασικών υποκατεστημένων διβενζοθειοφαινίων καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις απαιτούμενες συνθήκες. Επισημαίνεται ότι το 4-μεθυλοδιβενζοθειοφαινίου και το 4,6-DMDBT είναι οι πιο κατάλληλες ενώσεις για τη διερεύνηση υποψήφιων καταλυτών και μηχανισμών αντίδρασης (Gates & Topsøe, 1997).

Αν και υπάρχουν διαφορές στα πειραματικά δεδομένα όσον αφορά στην καταλυτική δραστηριότητα και εκλεκτικότητα των καταλυτών CoMo και NiMo, μπορούν να εξαχθούν κάποια γενικά συμπεράσματα για την απόδοσή τους (Topsøe, Clausen, & Massoth, 1996), (Furimsky & Massoth). Οι συμβατικοί καταλύτες CoMo είναι καλύτεροι για την αποθείωση

μέσω της οδού της υδρογονόλυσης, αφού η δραστηριότητα υδρογόνωσης των CoMo καταλυτών είναι σχετικά χαμηλή με αποτέλεσμα να καταναλώνεται σχετικά χαμηλή ποσότητα υδρογόνου. Το γεγονός αυτό καθιστά τους καταλύτες CoMo ελκυστικούς στην HDS των διωλισθηριακών ρευμάτων που περιέχουν ακόρεστους υδρογονάνθρακες όπως είναι η νάφθα που προέρχεται από διεργασία FCC (fluid catalytic cracking, FCC). Αντίθετα, οι καταλύτες NiMo έχουν υψηλή δραστηριότητα υδρογόνωσης. Συνεπώς, είναι προτιμητέοι για την HDS διωλισθηριακών ρευμάτων που απαιτούν εκτεταμένη υδρογόνωση (Babich & Moulijn, 2003).

Η βαθιά αποθείωση των καυσίμων σημαίνει ότι ολοένα και περισσότερες από τις λιγότερο δραστικές θειούχες ενώσεις θα πρέπει να μετατραπούν. Η βαθιά αποθείωση καθίσταται εφικτή όταν αυξάνεται η ένταση των συνθηκών της διεργασίας HDS. Δυστυχώς, περισσότερο έντονες συνθήκες καταλήγουν όχι μόνο σε υψηλότερο επίπεδο αποθείωσης, αλλά επίσης σε ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις. Όταν αποθειώνεται βενζίνη που προέρχεται από διεργασία FCC, σε υψηλότερη πίεση πολλές ολεφίνες μετατρέπονται σε κορεσμένα προϊόντα και ο αριθμός οκτανίου ελαττώνεται. Διεργασίες HDS σε υψηλότερες θερμοκρασίες οδηγούν σε αυξημένο σχηματισμό κοκ και επακόλουθα σε απενεργοποίηση του καταλύτη. Είναι επίσης σημαντικό να σημειωθεί, ότι οι έντονες συνθήκες λειτουργίας πρακτικά περιορίζονται από το σχεδιασμό της μονάδας HDS (Babich & Moulijn, 2003).

Η μετάβαση από την κανονική στην εξαιρετικά βαθιά αποθείωση αντιπροσωπεύει ένα σύνθετο τεχνικό πρόβλημα. Οι αλλαγές στις ιδιότητες του ντήζελ ως συνέπεια της εξαιρετικά βαθιάς αποθείωσης από τη διαδικασία της υδρογονοκατεργασίας έχουν αναφερθεί από τον Stanislaus (Stanislaus, Marafi, & Rana, 2010), (Mohebalı & Ball, 2016).

Σύμφωνα με τα παραπάνω αντί για την εφαρμογή έντονων συνθηκών, η αποδοτικότητα της υδρογονοκατεργασίας μπορεί να αυξηθεί με την εφαρμογή αντιδραστών προηγμένου σχεδιασμού και τη σύνθεση καταλυτών HDS με βελτιωμένη δραστηριότητα και εκλεκτικότητα.

Εφαρμόζοντας μια καινούργια τεχνολογία κατασκευής καταλυτών, η Akzo Nobel εισήγαγε το 1998, τους υψηλής δραστηριότητας καταλύτες CoMo και NiMo που αναφέρονται ως STARS (Super Type II Active Reaction Sites). Κάτω από τις συνηθισμένες συνθήκες λειτουργίας HDS, ισχυρίστηκε ότι αποθειώνουν ρεύματα του διωλιστηρίου φθάνοντας έως και σε 2-5 ppm περιεκτικότητα σε θείο, ελαττώνουν σημαντικά το περιεχόμενο αρωματικών και βελτιώνουν τον αριθμό κετανίου και την πυκνότητα των καυσίμων ντήζελ. Και οι δύο καταλύτες CoMo και NiMo μπορούν να χρησιμοποιηθούν για βαθιά αποθείωση αλλά η αποδοτικότητά τους καθορίζεται από τις ιδιότητες της τροφοδοσίας. Οι CoMo STARS καταλύτες προτιμούνται για ρεύματα με σχετικά υψηλά επίπεδα θείου 100-500 ppm και δρουν καλύτερα από τους καταλύτες NiMo σε χαμηλή πίεση. Αντίθετα, οι NiMo STARS

καταλύτες είναι ιδιαίτερα κατάλληλοι για καύσιμα με χαμηλά επίπεδα θείου (κάτω από 100 ppm) και λειτουργούν καλύτερα σε υψηλή πίεση (Babich & Moulijn, 2003).

Η Akzo Nobel χρησιμοποιώντας μια άλλη τεχνολογία παρασκευής καταλυτών κατέληξε στην παρασκευή εξαιρετικά δραστικών καταλυτών υδρογονοκατεργασίας, οι λεγόμενοι καταλύτες NEBULA (NEBULA, NEw BULk Activity). Σε αυτούς τους καταλύτες, οι οποίοι είναι δραστικοί επίσης στη θειωμένη τους μορφή, η ενεργή φάση και το υπόστρωμα έχουν διαφορετική φύση από τους συμβατικούς καταλύτες HDS. Η κατανάλωση υδρογόνου είναι σχετικά υψηλή και αυτοί οι καταλύτες είναι κατάλληλοι για υδρογονοκατεργασία ντήζελ, τόσο σε συνθήκες HDS μέσης έντασης, όσο και σε υψηλή πίεση. Μια παρόμοια προσέγγιση - η ενίσχυση της καταλυτικής δραστικότητας με μετατροπή της παρασκευαστικής οδού του καταλύτη - εφαρμόστηκε από την Criterion Catalysts and Technologies και είχε ως αποτέλεσμα την οικογένεια καταλυτών CENTINEL. Οι καταλύτες CENTINEL συνδυάζουν ανώτερη δραστικότητα υδρογόνωσης και εκλεκτικότητα. Σε χαμηλότερες πιέσεις H_2 και για ρεύματα διωλιστηρίου υψηλής περιεκτικότητας σε θείο, προτιμώνται οι καταλύτες CoMo CENTINEL. Για υψηλές πιέσεις H_2 και ρεύματα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (κάτω από 50 ppm) οι καταλύτες NiMo CENTINEL είναι περισσότερο χρήσιμοι.

Ο συνδυασμός καινούργιων τύπων ενεργών καταλυτικών ειδών, με προηγμένα καταλυτικά υποστρώματα όπως το ASA (άμορφο διοξείδιο του πυριτίου με αλουμίνα), μπορεί να οδηγήσει σε εξαιρετικά υψηλή απόδοση αποθείωσης. Η εφαρμογή καταλυτών ευγενών μετάλλων στηριγμένων σε υπόστρωμα ASA για το δεύτερο στάδιο της βαθιάς αποθείωσης του gas oil είναι ένα παράδειγμα (Reinhoudt, et al., 1999), (Reinhoudt, Troost, van Langeveld, Sie, van Veen, & Moulijn, 1999). Οι καταλύτες Pt και PtPd είναι πολύ δραστικοί στη βαθιά HDS του προ-υδρογονοκατεργασμένου gas oil υπό βιομηχανικές συνθήκες. Οι καταλύτες αυτοί είναι ικανοί να μειώσουν την περιεκτικότητα σε θείο έως τα 6 ppm, ενώ ταυτόχρονα να ελαττώσουν τα αρωματικά στο 75% της αρχικής τους ποσότητας.

Η εφαρμογή των καταλυτών των ευγενών μετάλλων στη βαθιά HDS περιορίζεται από την αντίστασή τους στο θείο. Επομένως, οι καταλύτες των ευγενών μετάλλων χρησιμοποιούνται συνήθως, όταν οι περισσότερες οργανικές θειούχες ενώσεις και το H_2S έχουν αφαιρεθεί από το ρεύμα διεργασίας. Μια διαφορετική ιδέα για το σχεδιασμό καταλυτών HDS έχει προταθεί προκειμένου να αυξηθεί η αντοχή των καταλυτών υδρογονοκατεργασίας των ευγενών μετάλλων στο θείο. Ο προτεινόμενος καταλύτης είναι διλειτουργικός. Συνδυάζει καταλυτικούς φορείς με διμερή κατανομή μεγέθους πόρων όπως είναι οι ζεόλιθοι και δύο είδη ενεργών θέσεων, ανθεκτικών ως προς το θείο. Το πρώτο είδος ενεργών θέσεων, τοποθετείται σε μεγάλους πόρους, είναι προσβάσιμο σε μεγάλα μόρια, οργανικών θειούχων ενώσεων και ευαίσθητο στην παρεμπόδιση/αναστολή θείου (θέσεις ανθεκτικές σε θείο, τύπου I). Το δεύτερο είδος ενεργών θέσεων, τοποθετείται σε μικρούς πόρους, δεν είναι προσβάσιμο σε οργανικές θειούχες ενώσεις και είναι σταθερό έναντι της δηλητηρίασης από H_2S (θέσεις

ανθεκτικές σε θείο, τύπου II). Δεδομένου ότι το υδρογόνο μπορεί εύκολα να εισχωρήσει σε ενεργές θέσεις που εντοπίζονται σε μικρούς πόρους, μπορεί να προσροφηθεί χωριστά και να μεταφερθεί μέσω του συστήματος των πόρων, για την αναγέννηση των δηλητηριασμένων μεταλλικών δραστικών θέσεων τύπου I. Με αυτό τον τρόπο εξασφαλίζεται η αυτο-αναγέννηση του καταλύτη, επομένως η ενεργότητά του για HDS παραμένει υψηλή, ακόμη και για τροφοδοσίες με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο (Babich & Moulijn, 2003).

1.3.2 Αποθείωση με προσρόφηση

Η αποθείωση με προσρόφηση (desulfurization by adsorption, ADS) βασίζεται στην ικανότητα ενός στερεού προσροφητικού να προσροφά εκλεκτικά οργανικές θειούχες ενώσεις από τα ρεύματα του διυλιστηρίου (Babich & Moulijn, 2003). Πρόκειται για μια τεχνική οικονομικά πολλά υποσχόμενη, λόγω των απλών συνθηκών λειτουργίας της (ήπια θερμοκρασία και πίεση), της διαθεσιμότητας φθηνών προσροφητικών υλικών υψηλής εκλεκτικότητας ως προς τις θειούχες ενώσεις και επιδεκτικών στην αναγέννηση. Η ADS είναι μια λειτουργικά εύκολη, 'πράσινη' μέθοδος για τη διαδικασία αποθείωσης (Betiha, Rabie, Ahmed, Abdelrahman, & El-Shahat, 2018).

Με βάση το μηχανισμό της αλληλεπίδρασης της θειούχου ένωσης με το προσροφητικό υλικό η ADS μπορεί να χωριστεί σε δύο ομάδες: στην 'προσροφητική αποθείωση' και στην 'αντίδραση με απορρόφηση'. Η προσροφητική αποθείωση βασίζεται στην φυσική προσρόφηση των οργανικών θειούχων ενώσεων στην πορώδη επιφάνεια του στερεού ροφητή. Η αναγέννηση του χρησιμοποιημένου προσροφητικού υλικού γίνεται συνήθως με έκπλυσή του με κάποια απορροφητική ουσία, καταλήγοντας σε ένα ρεύμα υψηλής συγκέντρωσης οργανικών θειούχων ενώσεων (Babich & Moulijn, 2003). Τα κύρια πλεονεκτήματα αυτής της διαδικασίας είναι η λειτουργία της σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος, και η εύκολη αναγέννηση του χρησιμοποιημένου προσροφητικού υλικού. Ωστόσο, η εκλεκτικότητα και η τάση για προσρόφηση δεν είναι αποτελεσματικές (Betiha, Rabie, Ahmed, Abdelrahman, & El-Shahat, 2018).

Η αντίδραση με απορρόφηση αξιοποιεί τη χημική αλληλεπίδραση των οργανικών θειούχων ενώσεων και του προσροφητικού υλικού. Το θείο σταθεροποιείται στο ροφητή συνήθως ως σουλφίδιο και ο ελεύθερος από θείο υδρογονάνθρακας χωρίς να έχει υποστεί δομικές αλλαγές (Betiha, Rabie, Ahmed, Abdelrahman, & El-Shahat, 2018) απελευθερώνεται στη ροή του καθαρού καυσίμου. Η αναγέννηση του χρησιμοποιημένου προσροφητικού υλικού καταλήγει στην απομάκρυνση του θείου ως H_2S , στοιχειακό S, ή SO_x , ανάλογα με τη διαδικασία που εφαρμόστηκε. Η αποδοτικότητα της αποθείωσης καθορίζεται κυρίως από τις ιδιότητες του προσροφητικού υλικού: τη χωρητικότητα προσρόφησης, την εκλεκτικότητα για τις οργανικές θειούχες ενώσεις, την ανθεκτικότητα και τη δυνατότητα αναγέννησής του

(Babich & Moulijn, 2003). Αυτό το είδος της προσρόφησης πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες ή/και με τη βοήθεια H_2 . Η εκλεκτικότητα και η χωρητικότητα είναι υψηλές, αλλά είναι δύσκολο να αναγεννηθεί το προσροφητικό υλικό για να επαναχρησιμοποιηθεί (Yang, Takahashi, & Yang, 2001), (Ko, Park, Park, Song, Han, & Kim, 2007).

Διάφορα προσροφητικά υλικά έχουν αναφερθεί για την απομάκρυνση των θειούχων ενώσεων όπως οι ζεόλιθοι (Dehghan & Anbia, 2017), οι άργιλοι (Singh, Singh, & Singh, 1988), τα άργιλοπυριτικά, ο ενεργός άνθρακας (activated carbon, AC) και οι νανοσωλήνες άνθρακα (Goering & Burghaus, 2007), η αλουμίνα, το οξείδιο του ψευδαργύρου κ.ά. Ωστόσο, μόνο λίγα προσροφητικά έχουν δείξει υψηλή εκλεκτικότητα για ενώσεις που είναι δύσκολο να υδρογονοκατεργαστούν, όπως το 4,6-διμεθυλο-διβενζοθειοφαίνιο (Saleh, 2020).

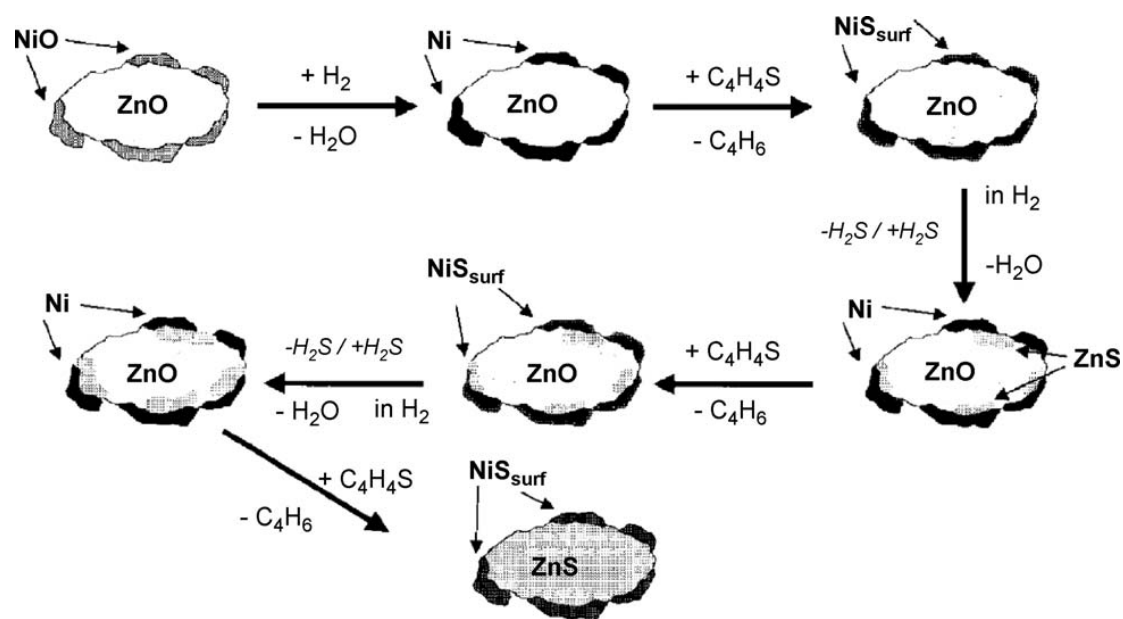
Οι ζεόλιθοι μπορούν να ενισχυθούν με διαφορετικά μεταλλικά ιόντα όπως: Fe^{2+} , K^+ , Ag^+ , Cu^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ce^{4+} και Pd^{2+} μέσω ιονανταλλαγής ή μεθόδων εμποτισμού. Οι τροποποιημένοι με αυτά τα ιόντα ζεόλιθοι, αυξάνουν τη χωρητικότητα προσρόφησης και την επιλεκτικότητά τους. Ειδικά, τα ιόντα Ce^{4+} και Pd^{2+} δείχνουν μια εκλεκτικότητα έναντι των ενώσεων θείου παρουσία και άλλων ενώσεων όπως οι αρωματικές και οι αζωτούχες ενώσεις. Τρία είδη αποθείωσης με προσροφητικό υλικό τους ζεόλιθους έχουν χρησιμοποιηθεί συμπεριλαμβανομένων της ενεργής προσρόφησης, της εκλεκτικής προσρόφησης και της π-συμπλοκοποίησης. Οι ζεόλιθοι που περιέχουν διαφορετικά ιόντα όπως: Fe^{2+} , K^+ , Ag^+ , Cu^+ , Ni^{2+} , και Zn^{2+} ή Pd^{2+} προκαλούν π-συμπλοκοποίηση (χημική συμπλοκοποίηση) μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και των θειούχων ενώσεων. Τα μεταλλικά ιόντα σχηματίζουν σ-δεσμούς με τα ελεύθερα s-τροχιακά και τα d-τροχιακά δίνουν πίσω ηλεκτρονιακή πυκνότητα στα μη δεσμικά π-τροχιακά στο δακτύλιο που περιέχει το θείο των θειοφαινίων. Οι δεσμοί που σχηματίζονται λόγω αυτής της αλληλεπίδρασης, είναι ισχυρότεροι και όμως εύκολα μπορούν να σπάσουν εναλλάσσοντας τη θερμοκρασία ή την πίεση, με αποτέλεσμα να ενισχύεται η χωρητικότητα και η εκλεκτικότητα στις θειούχες ενώσεις (Yu, Zhang, Fan, Zhang, He, & Zheng, 2015). Η π-συμπλοκοποίηση δίνει καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με τις κανονικές αλληλεπιδράσεις van der Waals που συμβαίνουν σε μελέτες προσρόφησης (Dehghan & Anbia, 2017).

Η εκλεκτική προσρόφηση αφαιρεί από τα καύσιμα τις θειούχες ενώσεις, όταν αποτελούν μόνο το 1% των καυσίμων. Για να είναι εκλεκτικός ο μηχανισμός της προσρόφησης, τα προσροφητικά υλικά θα πρέπει να είναι αποτελεσματικά, εκλεκτικά και κατάλληλα για την αφαίρεση του θείου. Τα προσροφητικά υλικά με βάση το νικέλιο και τα οξείδια των μετάλλων που μπορούν να αναγεννηθούν στον αέρα, έχουν χρησιμοποιηθεί σε αυτή τη διαδικασία (Dehghan & Anbia, 2017).

Η αντίδραση με απορρόφηση απομακρύνει τις θειούχες ενώσεις με χημική αλληλεπίδραση μεταξύ του καυσίμου και του προσροφητικού υλικού. Μια τέτοια διεργασία είναι η διαδικασία S-Zorb, η οποία χρησιμοποιείται εκτενώς σε υψηλές θερμοκρασίες (340-410 °C)

και σε χαμηλή πίεση H_2 (2-20 bars). Στην περίπτωση του ντήζελ, η διαδικασία πραγματοποιείται παρουσία H_2 σε θερμοκρασίες 200-400 °C (Ito & van Veen, 2006). Η αποθείωση με ενεργή προσρόφηση έχει τα πλεονεκτήματα και των δύο, της καταλυτικής HDS και της προσροφητικής αποθείωσης και ως εκ τούτου είναι εξαιρετικά αποτελεσματική για βαθιά αποθείωση (Dehghan & Anbia, 2017).

Τα προσροφητικά που χρησιμοποιούνται συνήθως, απαρτίζονται από μέταλλα μεταπτώσεως τα οποία στηρίζονται σε βασικά οξείδια. Το Ni σε ZnO είναι η πρωτότυπη σύνθεση που απαντάται συχνότερα στη βιβλιογραφία και στα διπλώματα ευρεσιτεχνίας. Ο μηχανισμός της διαδικασίας φαίνεται στο Σχήμα 1.5 (Tawara, Nishimura, & Iwanami, Sekiyu Gakkaishi, 2000), (Tawara, Nishimura, Iwanami, Nishimoto, & Hasuike, 2001) το Ni λειτουργεί ως θέση υδρογονοαποθείωσης ενώ το ZnO έχει τον κρίσιμο ρόλο να δεσμεύσει το προκύπτον H_2S και να μετατραπεί σε ZnS κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Μετά την ολοκλήρωση της μετατροπής του ZnO σε ZnS, το προσροφητικό υλικό μπορεί είτε να απορριφθεί είτε να αναγεννηθεί. Η διαδικασία S-Zorb της ConocoPhillips είναι η πρώτη σημαντική εμπορική διαδικασία που βασίζεται στην ενεργή προσρόφηση (Ito & van Veen, 2006).



Σχήμα 1.5 Μηχανισμός της διαδικασίας αποθείωσης με αντίδραση με απορρόφηση (Babich & Moulijn, 2003), (Ito & van Veen, 2006).

Μια απλούστερη διαδικασία αλλά παρόμοια με τη S-Zorb έχει προταθεί για την αποθείωση της κηροζίνης που πρόκειται να εφαρμοστεί σε κυψέλες καυσίμου. Τα είδη των προσροφητικών υλικών που έχουν αναφερθεί είναι το ZnO ενεργοποιημένο με μέταλλα μεταπτώσεως όπως το Ni και ο Cu. Παρόμοια με τη διαδικασία HDS, εφαρμόζεται υδρογόνο

σε ήπιες συνθήκες σε μια προσπάθεια μετατροπής των θειούχων ειδών σε H_2S , το οποίο στη συνέχεια προσροφάται από το φορέα ZnO . Η διαδικασία απαιτεί τροφοδοσίες που έχουν ήδη χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο προκειμένου να εξασφαλιστεί επαρκής χρόνος ροής και παρουσιάζει τους ίδιους περιορισμούς δραστηριότητας (Ito & van Veen, 2006).

1.3.3 Εκχυλιστική αποθείωση

Η αρχή της εκχύλισης με διαλύτη βασίζεται στη διαφορά της διαλυτότητας της διαλυμένης ουσίας σε ένα διαλύτη, η οποία εξαρτάται από τη χημική δομή διαλύτη και διαλυμένης ουσίας. Ο καθαρισμός ενός ρεύματος υδρογονανθράκων με διαλύτη, δημιουργεί μια φάση πλούσια σε υδρογονάνθρακες με μειωμένο επίπεδο ακαθαρσιών (φάση ραφινρισμένου προϊόντος) και μια φάση πλούσια σε διαλύτη (φάση εκχυλίσματος) (Kumar, Srivastava, & Nanoti, 2017).

Ο επιλεγμένος διαλύτης ρυθμίζει την ποιότητα των φάσεων του ραφινρισμένου προϊόντος και του εκχυλίσματος, και επίσης ελέγχει σημαντικά την οικονομική πορεία της διαδικασίας εκχύλισης. Ως εκ τούτου, η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη είναι η βάση για την επιτυχία της διαδικασίας εκχύλισης. Από τεχνοοικονομικής απόψεως, η επιλογή του διαλύτη εξαρτάται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του διαλύτη και της τροφοδοσίας και συγκεκριμένα, το/την σημείο βρασμού/περιοχή βρασμού, την πυκνότητα, το ιξώδες, το σημείο τήξεως, την αναμιξιμότητα, τη χωρητικότητα, την εκλεκτικότητα, την τοξικότητα και τη διαβρωτικότητα. Ωστόσο, ο επιλεγμένος διαλύτης θα πρέπει να αξιολογηθεί περαιτέρω για την υψηλή του συγγένεια και χωρητικότητα για διαλυμένες ουσίες, προκειμένου να μειωθεί η απαιτούμενη αναλογία διαλύτη προς τροφοδοσία (solvent to feed ratio, S/F) καθώς επίσης να εκτιμηθεί για την υψηλή του εκλεκτικότητα, για να βελτιωθεί η ποιότητα του εκχυλίσματος και να αυξηθεί η απόδοση του ραφινρισμένου προϊόντος. Γενικά, οι διεργασίες συνεχούς εκχύλισης με αντιρροή ενός, αλλά και πολλαπλών σταδίων χρησιμοποιούνται για την αποθείωση και την απομάκρυνση των αρωματικών ενώσεων στα υγρά καύσιμα (Kumar, Srivastava, & Nanoti, 2017).

Η εκχυλιστική αποθείωση βασίζεται στο γεγονός ότι οι οργανικές θειούχες ενώσεις είναι περισσότερο διαλυτές από τους υδρογονάνθρακες σε κατάλληλο διαλύτη. Οι θειούχες ενώσεις μεταφέρονται από την τροφοδοσία στο διαλύτη λόγω της μεγαλύτερης διαλυτότητάς τους στο διαλύτη. Το αποθειωμένο ρεύμα υδρογονανθράκων χρησιμοποιείται είτε ως συστατικό που θα αναμιχθεί στο τελικό προϊόν, είτε ως τροφοδοσία για περαιτέρω μετατροπή. Οι οργανικές θειούχες ενώσεις διαχωρίζονται με απόσταξη και ο διαλύτης ανακυκλώνεται. Το πιο ελκυστικό χαρακτηριστικό της εκχυλιστικής αποθείωσης είναι η εφαρμοσιμότητά της σε χαμηλή θερμοκρασία και σε χαμηλή πίεση (Babich & Moulijn,

2003). Επιπλέον, δεν μεταβάλλεται η σύσταση του εκχυλισμένου προϊόντος (Betiha, Rabie, Ahmed, Abdelrahman, & El-Shahat, 2018).

Καθώς ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται είναι μάλλον συμβατικός χωρίς ειδικές απαιτήσεις, η διαδικασία μπορεί εύκολα να ενσωματωθεί στο διυλιστήριο (Babich & Moulijn, 2003). Η εκχυλιστική αποθείωση μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως συμπληρωματική διαδικασία της υδρογονοκατεργασίας προκειμένου η συνολική διαδικασία της αποθείωσης να γίνει οικονομικά αποδοτική και περιβαλλοντικά 'πράσινη' (Kumar, Srivastava, & Nanoti, 2017).

Για να γίνει αποτελεσματική η διαδικασία, ο διαλύτης θα πρέπει να έχει επιλεγεί προσεκτικά προκειμένου να ικανοποιεί έναν αριθμό απαιτήσεων. Οι οργανικές θειούχες ενώσεις πρέπει να έχουν υψηλή διαλυτότητα στο διαλύτη. Ο διαλύτης πρέπει να έχει θερμοκρασία βρασμού διαφορετική από εκείνη των θειούχων ενώσεων και πρέπει να είναι χαμηλού κόστους για τη διασφάλιση της οικονομικής επιτευξιμότητας της διαδικασίας (Babich & Moulijn, 2003).

Διαλύτες διαφορετικής φύσεως έχουν δοκιμαστεί, μεταξύ των οποίων η ακετόνη, η αιθανόλη (Funakoshi & Aida, 1998), οι πολυαιθυλενο γλυκόλες (Forte, 1996) και οι διαλύτες που περιέχουν άζωτο (Horii, et al., 1996), δείχνοντας ένα λογικό επίπεδο αποθείωσης, 50-90% αφαίρεση θείου, ανάλογα με τον αριθμό των κύκλων εκχύλισης (Babich & Moulijn, 2003).

Η αποτελεσματικότητα της εκχυλιστικής αποθείωσης περιορίζεται κυρίως από τη διαλυτότητα των οργανικών θειούχων ενώσεων στο διαλύτη. Η διαλυτότητα μπορεί να ενισχυθεί επιλέγοντας ένα κατάλληλο διαλύτη λαμβάνοντας υπόψη τη φύση των θειούχων ενώσεων που πρόκειται να αφαιρεθούν. Αυτό επιτυγχάνεται συνήθως με την παρασκευή ενός 'διαλύτη κοκτέιλ' όπως η ακετόνη-αιθανόλη (Funakoshi & Aida, 1998) ή το μίγμα τετρααιθυλενο γλυκόλη-τριμέθοξυ γλυκόλη (Forte, 1996). Η παρασκευή ενός τέτοιου 'διαλύτη κοκτέιλ' είναι σχετικά δύσκολη και εγγενώς μη-αποτελεσματική, αφού η σύστασή του εξαρτάται ισχυρά από το εύρος των οργανικών θειούχων ενώσεων που υπάρχουν στο ρεύμα τροφοδοσίας (Babich & Moulijn, 2003).

Η εκχύλιση των οργανικών θειούχων ενώσεων από τροφοδοσία ντήζελ έχει αναφερθεί για διάφορα εκχυλιστικά μέσα, από κοινούς πολικούς οργανικούς διαλύτες μέχρι ιοντικά υγρά. Οι πιο δημοφιλείς χρησιμοποιούμενοι υγροί διαλύτες είναι το ακετονιτρίλιο, οι λακτόνες όπως η γάμμα βουτυρολακτόνη, το DMF, οι διαλύτες που περιέχουν άζωτο (N) όπως οι αμίνες και οι πυρολιδόνες ή οι διαλύτες που περιέχουν θείο (S) όπως το DMSO και η σουλφολάνη. Φαίνεται ότι η εκλεκτική εκχύλιση των αρωματικών θειούχων ενώσεων από το ντήζελ δεν είναι απλή. Αυτό προέρχεται από το γεγονός ότι η πολικότητα τέτοιων ενώσεων τύπου αρωματικού σουλφιδίου είναι πολύ κοντά σε αυτή των μορίων των αρωματικών υδρογονανθράκων παρόμοιων δομών. Τα πειραματικά αποτελέσματα της υγρής εκχύλισης με οργανικούς διαλύτες στην πραγματικότητα επιδεικνύουν ανεπαρκή απομάκρυνση θειούχων ενώσεων από την τροφοδοσία (~50% το πολύ) και επίσης υψηλή ποσότητα συνεκχύλισης

αρωματικών μορίων υδρογονανθράκων, οδηγώντας σε μεγάλη απώλεια όγκου τροφοδοσίας (Ito & van Veen, 2006).

Οι πιο δημοφιλείς διαλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη, η ακετόνη, το ακετονιτρίλιο και τα ιοντικά υγρά (ionic liquids, ILs). Τα ιοντικά υγρά είναι οργανικά άλατα τα οποία σχηματίζουν υγρή φάση σε θερμοκρασίες κάτω από τους 100 °C και λειτουργούν φιλικά προς το περιβάλλον. Ο συνδυασμός διαφορετικών ιοντικών υγρών μπορεί να παραγάγει πολυάριθμα είδη διαλυτών με μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες (Ja'fari, Ebrahimi, & Khosravi-Nikou, 2018). Τα ιοντικά υγρά θα μελετηθούν εκτενώς στο Κεφάλαιο 2.

1.3.4 Οξειδωτική αποθείωση

Η διαλυτότητα των οργανικών θειούχων ενώσεων μπορεί να βελτιωθεί με τη μετατροπή τους, έτσι ώστε να αυξηθεί η διαλυτότητά τους στους πολικούς διαλύτες. Ένας τρόπος για να γίνει αυτό είναι με την εκλεκτική οξείδωση των οργανικών θειούχων ενώσεων σε σουλφόνες που έχουν υψηλότερη πολικότητα. Αυτό το είδος της οξειδωτικής διαδικασίας αποτελεί την τεχνολογία της ‘οξειδωτικής αποθείωσης’ (Babich & Moulijn, 2003).

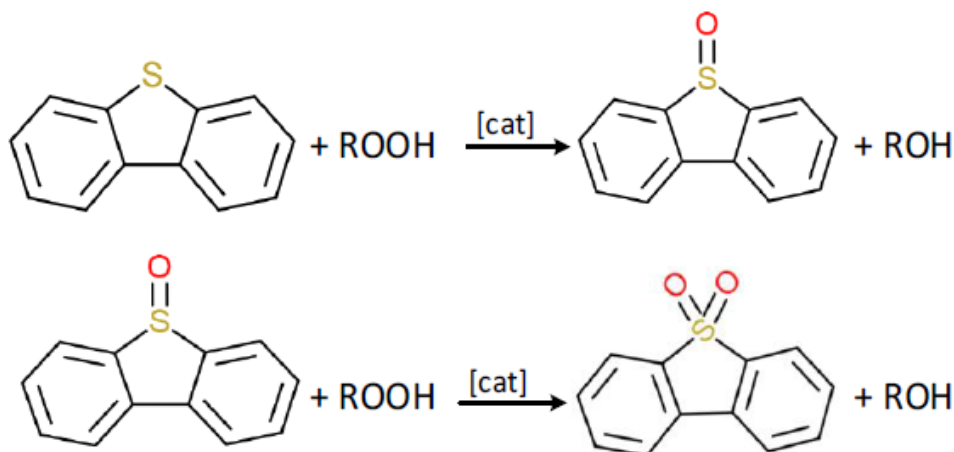


Σχήμα 1.6 Εξέλιξη του αριθμού των δημοσιεύσεων που αναφέρονται στην οξειδωτική αποθείωση (Πηγή: Scopus, λέξη κλειδί: Oxidative desulfurization), (Houda, Lancelot, Blanchard, Poinel, & Lamonier, 2018).

Η οξειδωτική αποθείωση ανήκει στις ευρέως αναπτυσσόμενες διαδικασίες εναλλακτικής αποθείωσης χωρίς τη χρήση υδρογόνου. Μεταξύ αυτών των μεθόδων, η οξειδωτική αποθείωση έχει λάβει μεγάλη προσοχή λόγω της εξειδίκευσής της σε δύσκολες θειούχες ενώσεις που υπάρχουν σε τροφοδοσίες ντήζελ, όπως το 4,6-διμεθυλο-διβενζοθειοφαίνιο (DMDBT), οι οποίες παρουσιάζουν υψηλή οξειδωτική δραστηριότητα, υψηλότερη από εκείνη

του διβενζοθειοφαινίου (DBT). Η φύση αυτής της διαδικασίας την καθιστά κατάλληλη για την τελική επεξεργασία των καυσίμων που έχουν υποστεί μέτρια υδρογονοκατεργασία (Houda, Lancelot, Blanchard, Poinel, & Lamonier, 2018). Η ιστορία της οξειδωτικής αποθείωσης είναι αρκετά παλιά, ξεκινώντας ήδη από το 1920. Οι αρχικές προσπάθειες περιελάμβαναν νιτρικά οξείδια NO/NO₂ ή οξειδωτικά οξέα όπως το νιτρικό οξύ HNO₃ ή το υποχλωριώδες τριτ-βουτύλιο (Ito & van Veen, 2006). Χρησιμοποιήθηκε επίσης οξυγόνο ή αέρας για την απευθείας εκλεκτική οξείδωση των οργανικών θειούχων ενώσεων από τα διυλιστηριακά ρεύματα. Η μέθοδος αυτή ήταν ελκυστική λόγω της διαθεσιμότητας του αντιδρώντος αερίου και της χαμηλής τιμής του. Τα κύρια μειονεκτήματα της διαδικασίας ήταν η ασφάλεια λειτουργίας και ο σχηματισμός παραπροϊόντων (CO₂, CO) (Babich & Moulijn, 2003). Αργότερα την περίοδο 1950-1980, η λεπτομερής μελέτη της οξείδωσης των θειολών και των σουλφιδίων από το υπεροξείδιο του υδρογόνου και από υπεροξεία αναφέρθηκε σε αρκετά βιβλία, ενώ μερικά διπλώματα ευρεσιτεχνίας και δημοσιεύσεις εμφανίστηκαν από διάφορες εταιρείες πετρελαίου σχετικά με την οξειδωτική αποθείωση των αρωματικών ενώσεων θείου. Μεταγενέστερα και συγκεκριμένα τα τέλη της δεκαετίας του 1990, τα υδροϋπεροξείδια με ένα καταλύτη ή με παραγωγή in situ υπεροξείων αποτελούν τα οξειδωτικά επιλογής (Ito & van Veen, 2006). Μια μεγάλη αύξηση στον αριθμό των δημοσιεύσεων που σχετίζονται με τη διαδικασία της οξειδωτικής αποθείωσης παρατηρήθηκε από το 2007, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6, λόγω των περιβαλλοντικών κανονισμών που περιόρισαν την περιεκτικότητα σε θείο στα 10 ppm στο ντήζελ κίνησης.

Η διαδικασία της οξειδωτικής αποθείωσης θεωρείται ως αντίδραση δύο σταδίων και απεικονίζεται στο Σχήμα 1.7.



Σχήμα 1.7 Στάδια οξειδωτικής αποθείωσης.

Αρχικά, παρουσία οξειδωτικού το δισθενές θείο οξειδώνεται στο ενδιάμεσο τετρασθενές σουλφοξείδιο και στη συνέχεια, στην εξασθενή σουλφόνη η οποία προκύπτει από την προσθήκη δύο ατόμων οξυγόνου στο άτομο του θείου, χωρίς να σπάσει κάποιος από τους δεσμούς άνθρακα-θείου. Με κατάλληλες συνθήκες όπως για παράδειγμα η περίσσεια οξειδωτικού, λαμβάνονται σουλφόνες και δεν ανιχνεύεται σουλφοξείδιο. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται ένα στάδιο καθαρισμού στο οποίο οι οξειδωμένες θειούχες ενώσεις διαχωρίζονται από το πετρέλαιο λόγω των διαφορετικών χημικών και φυσικών τους ιδιοτήτων από τις αρχικές θειούχες ενώσεις. Στις περισσότερες μελέτες, η αποδοτικότητα της διαδικασίας αξιολογείται μετά τον καθαρισμό του προϊόντος και εκφράζεται ως συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης θείου (Houda, Lancelot, Blanchard, Poinel, & Lamonier, 2018).

Η οξείδωση των οργανικών θειούχων ενώσεων στην οξειδωτική αποθείωση προς σουλφοξείδια και σουλφόνες πραγματοποιείται με τη χρήση διαφόρων οξειδωτικών μέσων μαζί με ομογενείς/ετερογενείς καταλύτες. Έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της πολικότητας, του σημείου πήξεως και του σημείου βρασμού των οργανικών θειούχων ενώσεων συγκριτικά με τα οξειδωμένα τους ανάλογα, συνεπώς διευκολύνεται ο διαχωρισμός των οξειδωμένων θειούχων ενώσεων με μεθόδους διαχωρισμού όπως η εκχύλιση με διαλύτη (Otsuki, et al., 2000), (Hassan, Sif El-Din, Tawfik, & Abd El-Aty, 2013), η προσρόφηση (Etemadi & Yen, 2007), η απόσταξη (Babich & Moulijn, 2003), η χημική διάσπαση (Houda, Lancelot, Blanchard, Poinel, & Lamonier, 2018) και η καταβύθιση από την οργανική φάση (Kumar, Srivastava, & Nanoti, 2017).

Η οξείδωση των θειούχων ενώσεων σε σουλφοξείδια ή σουλφόνες αυξάνει το σημείο βρασμού τους. Συνεπώς, η διαδικασία της οξειδωτικής αποθείωσης με απόσταξη ομοιάζει κατά πολύ με την κανονική απόσταξη. Οι οξειδωμένες θειούχες ενώσεις διαχωρίζονται μόνον, ενώ η επεξεργασία τους γίνεται αλλού (Babich & Moulijn, 2003).

Σε γενικές γραμμές, μεταξύ των μεθόδων διαχωρισμού τα οξειδωμένα προϊόντα απομακρύνονται κυρίως με εκχύλιση υγρού-υγρού ή προσρόφηση (Houda, Lancelot, Blanchard, Poinel, & Lamonier, 2018).

Κατά τη διαδικασία της εκχύλισης, ο διαλύτης εκχύλισης μπορεί να προστεθεί κατευθείαν στο καύσιμο μαζί με το οξειδωτικό αντιδραστήριο (García-Gutiérrez, Fuentes, Hernández-Terán, Murrieta, Navarrete, & Jiménez-Cruz, 2006), (García-Gutiérrez, Laredo, García-Gutiérrez, & Jiménez-Cruz, 2014) ή μετά την οξείδωση των θειούχων ενώσεων (Ali, Al-Malki, El-Ali, Martinie, & Siddiqui, 2006), (Cho & Lee, 2014). Μετά την εκχύλιση, το αποθειωμένο καύσιμο μπορεί να ληφθεί με διαχωρισμό της πολικής φάσης του διαλύτη και της μη πολικής φάσης του καυσίμου. Μερικές φορές χρησιμοποιείται η απόσταξη για το διαχωρισμό και οι διαλύτες συχνά επαναχρησιμοποιούνται για άλλους κύκλους εκχύλισης (Houda, Lancelot, Blanchard, Poinel, & Lamonier, 2018). Η εκχύλιση με διαλύτη καθιστά εφικτό το διαχωρισμό των επιθυμητών συστατικών με βάση τη μεταβλητή διαλυτότητά τους,

χρησιμοποιώντας συγκεκριμένους υγρούς διαλύτες που χαρακτηρίζονται από την πολικότητά τους και τη διηλεκτρική σταθερά τους. Αν και η μέθοδος αυτή φαίνεται σχετικά απλή, ο διαχωρισμός κυρίως επιτυγχάνεται με την κατάλληλη συσχέτιση διαλύτη, καυσίμου και επιλεγμένου εκχυλισμένου συστατικού. Πρόκληση αποτελεί η διατήρηση μιας εκλεκτικής εκχύλισης σουλφονών με υψηλή αποδοτικότητα, ξεκινώντας από οξειδωμένες πραγματικές τροφοδοσίες με αρχική υψηλή περιεκτικότητα σε θείο. Η χωρητικότητα του διαλύτη και η εκλεκτικότητα θεωρούνται ως οι κύριοι παράμετροι της υψηλής του αποδοτικότητας. Σύγκριση των διαλυτών που έχουν χρησιμοποιηθεί για εκχύλιση έχει γίνει σε διάφορες μελέτες και έχουν ληφθεί διαφορετικά αποτελέσματα, ανάλογα με τη φύση της τροφοδοσίας και τις συνθήκες λειτουργίας. Οι περισσότερες μελέτες χρησιμοποιούν για εκχύλιση υψηλής πολικότητας διαλύτες όπως το ακετονιτρίλιο, το N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), η μεθανόλη, η βουτυρολακτόνη και η N,N-διμεθυλοπυρρολιδόνη. Ενώ για τα μοντέλα τροφοδοσιών που περιέχουν κυρίως διβενζοθειοφαίνιο (DBT) ή 4,6-διμεθυλοδιβενζοθειοφαίνιο (4,6-DMDBT), αποδεικνύονται πολύ αποτελεσματικοί διαλύτες εκχύλισης το ακετονιτρίλιο και η μεθανόλη (Tang, Lin, Cheng, Liu, & Xiong, 2013), (Rivoira, et al., 2016). Η φύση των τροφοδοσιών επηρεάζει την επιλογή του διαλύτη στις βαριές τροφοδοσίες υψηλής περιεκτικότητας σε θείο. Το ακετονιτρίλιο βρέθηκε κατάλληλο για την εκχύλιση, λόγω του σχετικά χαμηλού σημείου βρασμού στους 355 K (82 °C) σε σύγκριση με τις σουλφόνες, οι οποίες έχουν σημεία βρασμού από 550 K (277 °C) έως 950 K (677 °C). Το γεγονός αυτό διευκολύνει το διαχωρισμό και την επαναχρησιμοποίηση του διαλύτη. Το ακετονιτρίλιο επιλέχθηκε για εκχύλιση μετά την οξειδωτική αποθείωση πετρελαίου ντήζελ (Mei, Mei, & Yen, 2003), gas oil κενού (Shiraishi & Hirai, 2004) και βαριών υπολειμματικών καυσίμων (Farshi & Shiralizadeh, 2015). Η μεθανόλη για παράδειγμα έχει επιλεγεί για την εκχύλιση οξειδωμένου gas oil (Zannikos, Lois, & Stournas, 1995). Ωστόσο, η σύγκριση μεταξύ DMF, ακετονιτρίλιου και μεθανόλης υποδηλώνει ότι ο διαλύτης με την υψηλότερη πολικότητα εκχυλίζει περισσότερες ενώσεις σουλφονών, έτσι το DMF ήταν ο πιο κατάλληλος διαλύτης μεταξύ αυτών για την εκχύλιση του οξειδωμένου gas oil κενού (Otsuki, et al., 2000). Το DMF έχει επίσης αναφερθεί ως πιο προσαρμοσμένο στην εκχύλιση περισσότερο σύνθετων μιγμάτων όπως το αργό πετρέλαιο (Otaibi, et al., 2015). Ωστόσο, το DMF έχει ταξινομηθεί ως μια ουσία πολύ «υψηλής ανησυχίας» από τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Χημικών Προϊόντων (European Chemicals Agency, ECHA) από το 2012. Επιπλέον, ένας μη πολικός διαλύτης, το κ-επτάνιο έχει προταθεί για την εκχύλιση οξειδωμένου αργού πετρελαίου (Mohammed, Isah, Umaru, Ahmed, & Abdullahi, 2012). Η εκχύλιση με κ-επτάνιο συγκρίθηκε με την αντίστοιχη με μεθανόλη δίνοντας υψηλή απομάκρυνση θείου.

Εκτός από το είδος του διαλύτη, υπάρχουν περιορισμοί στις συνθήκες της λειτουργίας εκχύλισης ιδίως για τους βαρείς υδρογονάνθρακες. Μια υψηλή αναλογία διαλύτη προς

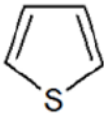
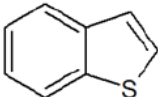
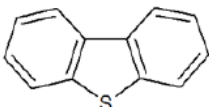
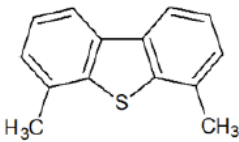
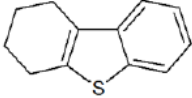
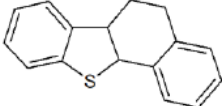
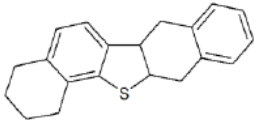
τροφοδοσία ίση με 1 μπορεί να απαιτείται, ενώ η αύξηση της αναλογίας από 1 σε 3 αυξάνει το ρυθμό αποθείωσης (Mohammed, Isah, Umaru, Ahmed, & Abdullahi, 2012).

Διάφορες μέθοδοι διαχωρισμού πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας προσρόφηση. Οι οξειδωμένες θειούχες προσροφώνται κατά προτίμηση και απομακρύνονται με χρήση του προσροφητικού, συγκριτικά με τις μη οξειδωμένες θειούχες ενώσεις. Το προσροφητικό υλικό μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί μετά από αναγέννηση σε υψηλές θερμοκρασίες. Διαφορετικά είδη προσροφητικών υλικών έχουν χρησιμοποιηθεί όπως οξείδια του αργιλίου, ενεργός άνθρακας, ζεόλιθοι και πολυμερή. Είναι σημαντικό να διασφαλιστεί ότι ο προσροφητής έχει υψηλή συγγένεια προς τα μόρια των σουλφονών, αφήνοντας τους μη πολικούς υδρογονάνθρακες στο καύσιμο. Συγκρίνοντας την προσρόφηση με την εκχύλιση με διαλύτη, διαπιστώθηκε ότι η προσρόφηση χρησιμοποιώντας αλουμίνα σε οξειδωμένο ντήζελ έδωσε καλύτερη απόδοση απομάκρυνσης θειούχων ενώσεων, σε σχέση με την εκχύλιση με διαλύτη ακετονιτρίλιο (68% αντί για 28%) (Houda, Lancelot, Blanchard, Poinel, & Lamonier, 2018). Στην περίπτωση οξειδωμένου ντήζελ (straight run gas oil, SRGO) η εκχύλιση με διαλύτη ακολουθήθηκε από προσρόφηση, αφού θεωρήθηκε ότι μια μέθοδος διαχωρισμού δεν είναι επαρκής για την αφαίρεση όλων των οξειδωμένων ενώσεων (Otsuki, et al., 2000). Έχει επίσης παρατηρηθεί προσρόφηση σουλφονών όταν στη διαδικασία οξειδωτικής αποθείωσης χρησιμοποιείται ετερογενής καταλύτης, οποίος δρα ως απορροφητικό επάγοντας ένα επιπλέον στάδιο καθαρισμού για την ανάκτηση της συνολικής ποσότητας των σουλφονών που σχηματίστηκαν (Hamiye, Lancelot, Blanchard, Toufaily, Hamieh, & Lamonier, 2017), (Estephane, Lancelot, Blanchard, Toufaily, Hamiye, & Lamonier, 2018). Έχουν παρατηρηθεί διαφορετικοί ρυθμοί συγκράτησης που αφορούν στην προσρόφηση της σουλφόνης στην επιφάνεια του καταλύτη, ανάλογα με τη φύση της τροφοδοσίας. Τα πραγματικά καύσιμα φαίνονται να ευνοούν τη διάλυση της σουλφόνης με αποτέλεσμα να παρατηρούνται χαμηλότεροι ρυθμοί συγκράτησης από ότι στα μοντέλα καυσίμου.

Η οξειδωτική αποθείωση φαίνεται να έχει αρκετά πλεονεκτήματα συγκριτικά με την υδρογονοαποθείωση. Σε αυτά συγκαταλέγονται αρχικά, η εφαρμογή ήπιων συνθηκών αντίδρασης και η αποφυγή της χρησιμοποίησης του ακριβού υδρογόνου. Επιπλέον, το πιο ελκυστικό εγγενές χαρακτηριστικό της οξειδωτικής αποθείωσης είναι η αναμενόμενη υψηλότερη δραστηριότητα των περισσότερων αρωματικών θειούχων ειδών, αφού η ηλεκτρονιόφιλη προσβολή στο άτομο θείου προωθείται με την αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο άτομο θείου από τους συνδεδεμένους πλούσιους σε ηλεκτρόνια αρωματικούς δακτυλίους (Ito & van Veen, 2006). Επιπρόσθετα, οι αλκυλομάδες που συνδέονται στους αρωματικούς δακτυλίους αυξάνουν περαιτέρω την ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο άτομο θείου. Συνεπώς, η εγγενής δραστηριότητα μορίων όπως το 4,6-διμεθυλο-διβενζοθειοφαινίου (4,6-DMDBT) είναι ουσιαστικά υψηλότερη από εκείνη του διβενζοθειοφαινίου (DBT) και στην πραγματικότητα η σειρά αυξημένης επιδεκτικότητας στην οξειδωτική αποθείωση είναι

ακριβώς αντίθετη από εκείνη της υδρογеноαποθείωσης (Ito & van Veen, 2006). Μελέτες σε μοντέλα καυσίμων γνωστών και καλά ορισμένων θειούχων μορίων έδειξαν ότι οι θειούχες ενώσεις ακολουθούν τη σειρά: 4,6-DMDBT > DBT > BT όσον αφορά την επιδεκτικότητα τους στην οξειδωτική αποθείωση (Otsuki, et al., 2000), (Qian E. W., 2008). Μπορεί το 4,6-DMDBT να επιδεικνύει καλύτερη δραστηριότητα από το DBT (Stanislaus, Marafi, & Rana, 2010) κατά οξειδωτική αποθείωση, παρόλα αυτά όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.1, οι τιμές ηλεκτρονιακής πυκνότητας των δύο μορίων είναι πολύ κοντά. Ως εκ τούτου, άλλες μελέτες με μοντέλα μιγμάτων (Wang, Qian, Amano, Okata, Ishihara, & Kabe, 2003), (Safa & Ma, 2016) έδειξαν ότι οι αλκυλομάδες προκαλούν επίσης στερεοχημική παρεμπόδιση στο άτομο θείου, πράγμα που οδηγεί σε μείωση της δραστηριότητας κατά την οξειδωτική αποθείωση (Estephane, Lancelot, Blanchard, Toufaily, Hamiye, & Lamonier, 2018).

Πίνακας 1.1 Αντιπροσωπευτικές δομές διαφόρων θειούχων ενώσεων και ηλεκτρονιακές πυκνότητες των ατόμων θείου σε αυτές (Houda, Lancelot, Blanchard, Poinel, & Lamonier, 2018).

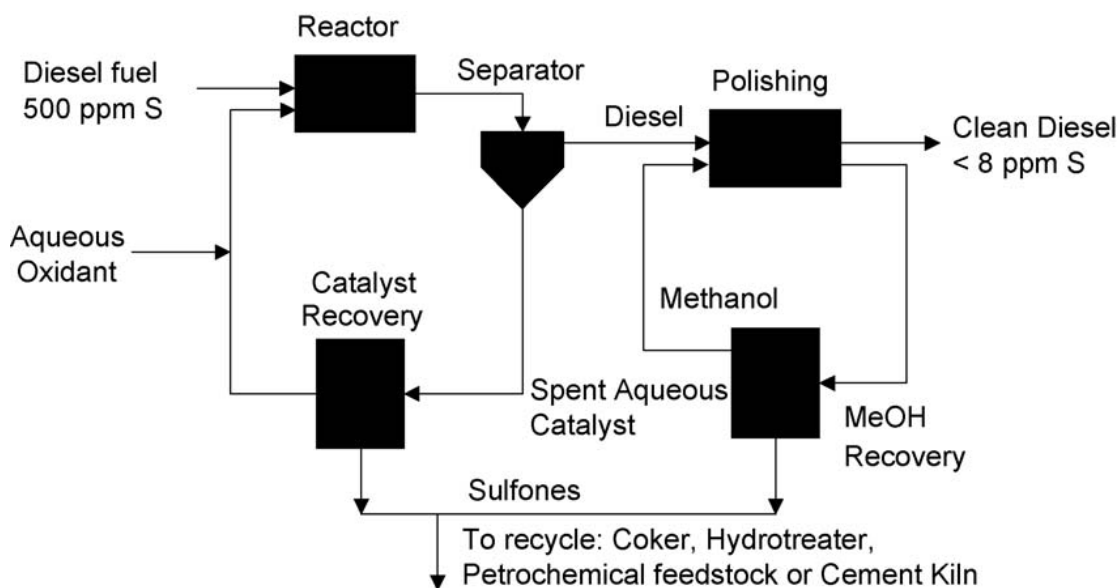
| Sulfur Compound | Structure | Electron Density |
|-------------------------------|---|------------------|
| Thiophene |  | 5.696 |
| Benzothiophene |  | 5.739 |
| Dibenzothiophene |  | 5.758 |
| 4,6-dimethyldibenzothiophene |  | 5.76 |
| Tetrahydrodibenzothiophene |  | 5.923 |
| Tetrahydrobenzophthothiophene |  | 5.921 |
| Octahydrodinaphthothiophene |  | 5.926 |

Η οξειδωτική κινητική διαφόρων θειούχων ενώσεων ενός υδρογονοκατεργασμένου μέσου αποστάγματος χρησιμοποιώντας το υδροϋπεροξειδίο του κουμενίου ως οξειδωτικό και $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ως καταλύτη, μελετήθηκε σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Διαπιστώθηκε ότι όλες οι θειούχες ενώσεις ακολουθούν κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης. Οι σταθερές ταχύτητας μειώνονται ως εξής για τις επόμενες θειούχες ενώσεις $4\text{-MDBT} > 2,4,6\text{-TMDBT} > 3,4,6\text{-TMDBT} > 1,4,6\text{-TMDBT} > 4,6\text{-DMDBT} > 4\text{-E},6\text{-MDBT}$. Η σύγκριση των μοριακών δομών των θειούχων ενώσεων με τις σταθερές ταχύτητάς τους υποδηλώνει ότι και τα δύο, ο αριθμός και το μέγεθος των αλκυλιωμένων υποκαταστατών στις θέσεις 4- και 6- των διβενζοθειοφαινίων (DBTs), επηρεάζουν σημαντικά τις σταθερές ταχύτητας λόγω της στερεοχημικής παρεμπόδισής τους. Οι άκυκλο υποκαταστάτες των αλκυλιωμένων DBTs σε άλλες θέσεις, μπορεί να αυξήσουν τη σταθερά ταχύτητας αυξάνοντας την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του ατόμου του ατόμου θείου. Οι ενέργειες ενεργοποίησης της οξείδωσης των μη επιδεκτικών θειούχων ενώσεων αυξάνονται με την ακόλουθη σειρά: $4\text{-MDBT} < 4,6\text{-DMDBT} < 4\text{-E},6\text{-MDBT}$, και είναι 46,4, 48,9 και 49,3 kJ/mol, αντίστοιχα (Safa, Bouresli, Al-Majren, Al-Shamary, & Ma, 2019).

Επιπλέον, το αν θα παρατηρηθεί υψηλότερη δραστηριότητα των μη επιδεκτικών θειούχων ενώσεων συγκριτικά με την υδρογονοαποθείωση εξαρτάται κατά πολύ από το είδος του καταλύτη που θα χρησιμοποιηθεί στην οξειδωτική αποθείωση (Ito & van Veen, 2006). Στο ομογενές σύστημα H_2O_2 -φορμικού οξέος, η δραστηριότητα που έχει αναφερθεί σχετίζεται καλά με την ηλεκτρονιακή πυκνότητα των θειούχων ειδών και συγκεκριμένα ακολουθεί τη σειρά: θειόλες > σουλφίδια > DBT > BT (Otsuki, et al., 2000), (De Filippis & Scarsella, 2003). Ωστόσο, στο σύστημα H_2O_2 -φωσφοβολφραμικού οξέος το οποίο αποτελεί ένα ομογενές σύστημα αλλά με μεγάλο όγκο καταλύτη, η στερεοχημική παρεμπόδιση επιδρά αρνητικά στη δραστηριότητα των θειούχων ειδών, με αποτέλεσμα να αντιστοιχεί στην ακόλουθη σειρά δραστηριότητας $\text{DBT} > 4\text{-μεθυλο},6\text{-αιθυλο DBT} > \text{BT}$ (Campos-Martin, Capel-Sanchez, & Fierro, 2004). Στους ετερογενείς καταλύτες, η σειρά της δραστηριότητας φαίνεται να επηρεάζεται αναμφίβολα από τη στερεοχημική παρεμπόδιση. Τυπικό παράδειγμα αποτελεί η οξειδωτική αποθείωση με χρήση υδροϋπεροξειδίου του τριτ-βουτυλίου ως οξειδωτικό και Mo ως καταλύτη. Στην περίπτωση αυτή παρατηρείται η ακόλουθη σειρά δραστηριότητας για τις θειούχες ενώσεις $\text{DBT} > 4\text{-μεθυλο-DBT} > 4,6\text{-διμέθυλο-DBT} \gg \text{BT}$ (Wang, Qian, Amano, Okata, Ishihara, & Kabe, 2003).

Ωστόσο, πέραν των πλεονεκτημάτων μπορούν επίσης να αναφερθούν αρκετά μειονεκτήματα της διαδικασίας της οξειδωτικής αποθείωσης. Καταρχήν, ένα σημαντικό πρακτικό ζήτημα είναι η διαχείριση των αποβλήτων των ενώσεων σουλφόνης στο τέλος της διαδικασίας. Η διαχείριση των χημικών αποβλήτων δεν είναι επιθυμητή για τα διυλιστήρια. Προκύπτει ένα αρνητικό οικονομικό και τεχνικό αντίκτυπο, ακόμα και όταν αποστέλλονται σε διεργασίες όπως είναι η μονάδα υδρογονοκατεργασίας και η μονάδα εξανθράκωσης. Ένα άλλο ζήτημα

είναι η αύξηση του λειτουργικού κόστους με την αύξηση της περιεκτικότητας σε θείο της τροφοδοσίας, λόγω της στοιχειομετρικής ή της υψηλότερης κατανάλωσης οξειδωτικών σε σχέση με την ποσότητα θείου (γραμμομοριακή αναλογία $O:S \geq 2:1$). Αν ο οικονομικός στόχος της διαδικασίας είναι συγκεκριμένος, αυτό θα μπορούσε να περιορίσει την ευελιξία της τροφοδοσίας για τα διυλιστήρια ή να περιορίσει τη διαδικασία σε μια μετα-κατεργασία ενός ήδη ελαφρώς αποθειωμένου ντήζελ. Επίσης, ένα ζήτημα που θα πρέπει να σημειωθεί είναι η μειωμένη απόδοση σε προϊόν της τάξεως του 80-90%, στην περίπτωση που στο διαχωρισμό σουλφόνης εφαρμόζεται εκχύλιση (Otsuki, et al., 2000), (Ramírez-Verduzco, Torres-García, Gómez-Quintana, González-Peña, & Murrieta-Guevara, 2004). Επιπλέον, η αύξηση της πολυπλοκότητας της διαδικασίας, ιδίως λόγω του δεύτερου σταδίου του διαχωρισμού της σουλφόνης που ακολουθείται από την αναγέννηση του εκχυλιστικού ή του προσροφητικού μέσου, αποτελεί ένα ακόμα ζήτημα όπως για παράδειγμα στη διαδικασία Unipure (Ito & van Veen, 2006). Η διαδικασία Unipure η οποία απεικονίζεται στο Σχήμα 1.8, βασίζεται στην οξείδωση με H_2O_2 υποβοηθούμενη από φορμικό οξύ ως καταλύτη. Τα είδη σουλφόνης που σχηματίζονται διαχωρίζονται στη συνέχεια με προσρόφηση σε μια κλίνη Al_2O_3 , η οποία αναγεννιέται με πλύσιμο με μεθανόλη.



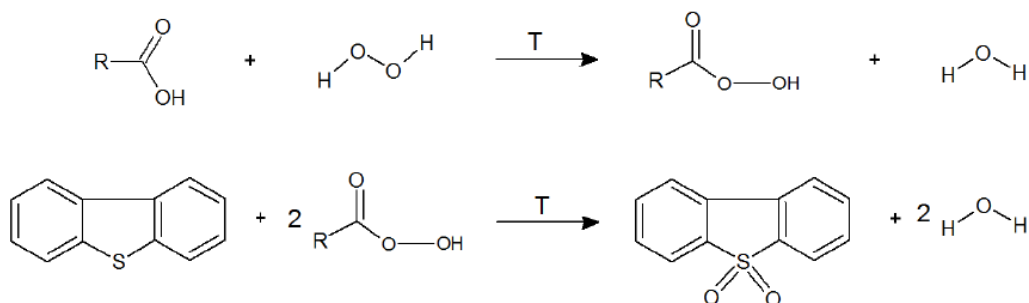
Σχήμα 1.8 Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας Unipure (Ito & van Veen, 2006).

Η χρησιμοποιημένη μεθανόλη αναγεννιέται επίσης όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.8. Ως αποτέλεσμα, ο αριθμός του εμπλεκόμενου εξοπλισμού είναι αρκετά υψηλός. Όσον αφορά στη διαχείριση αποβλήτων, έχει αναφερθεί ότι κατά την επεξεργασία τροφοδοσίας 1000 t/day που περιέχει 500 ppmw S, με τη διαδικασία Unipure παράγονται 1 t/day είδη σουλφονών. Υποστηρίζεται ότι τα απόβλητα αποστέλλονται σε μονάδες υδρογονοκατεργασίας ή

εξανθράκωσης ή χρησιμοποιούνται ως τροφοδοσία μονάδων παραγωγής πετροχημικών ή ως καύσιμο σε τσιμεντοβιομηχανίες (Ito & van Veen, 2006).

Η διαδικασία της οξειδωτικής αποθείωσης απουσία καταλύτη, η οποία βασίζεται στην απευθείας χημική οξείδωση των θειούχων ενώσεων, έχει ελάχιστα διερευνηθεί. Τα καταλυτικά συστήματα, τα οποία χρησιμοποιούνται στην οξειδωτική αποθείωση κατηγοριοποιούνται σε ομογενή και ετερογενή.

Το κύριο είδος των ομογενών καταλυτικών συστημάτων που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία είναι τα καρβοξυλικά οξέα καθώς επίσης τα ομογενή μεταλλικά συστήματα όπως τα πολυοξομεταλλικά. Το φορμικό και το οξικό οξύ θεωρούνται οι πλέον χρησιμοποιούμενοι καταλύτες στην οξειδωτική αποθείωση μεταξύ των καρβοξυλικών οξέων. Με τη χρήση τους, η αντίδραση πραγματοποιείται σύμφωνα με τα ακόλουθα στάδια: υπεροξέα (RCOOH) παράγονται από την αντίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και του καρβοξυλικού οξέος. Στη συνέχεια, τα σχηματισμένα υπεροξέα αντιδρούν με τις θειούχες ενώσεις για να δώσουν τις αντίστοιχες σουλφόνες όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.9. Επίσης σχηματίζεται νερό ως παραπροϊόν (Houda, Lancelot, Blanchard, Poinel, & Lamonier, 2018). Διαφορετικές κατηγορίες κλασμάτων υδρογονανθράκων αποθειώθηκαν οξειδωτικά με αυτό το σύστημα. Η χρήση του φορμικού οξέος μελετήθηκε από τον Aida το 1993 (Aida & Funakoshi, 1993), ο οποίος κατοχύρωσε μια πατέντα για την οξειδωτική αποθείωση βαρέως υπολειμματικού καυσίμου χρησιμοποιώντας φορμικό οξύ και υπεροξείδιο του υδρογόνου. Η περιεκτικότητα σε θείο μειώθηκε μετά την οξείδωση και την εκχύλιση από 1,87% κ.β. σε 0,21% κ.β. με αυτό το καταλυτικό σύστημα. Εκτός από το φορμικό οξύ, το οξικό οξύ έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στην οξειδωτική αποθείωση. Το 1995 εφαρμόστηκε οξειδωτική αποθείωση σε gas oil με περιεκτικότητα σε θείο 2,87% κ.β. χρησιμοποιώντας υπεροξείδιο του υδρογόνου με γραμμομοριακή αναλογία οξειδωτικού προς θείο ίση με 3 και καταλύτη οξικό οξύ (Zannikos, Lois, & Stournas, 1995). Μετά από αντίδραση μίας ώρας σε θερμοκρασία 90 ° C και εκχύλιση με μεθανόλη επιτεύχθηκε ελάττωση της περιεκτικότητας του θείου στο 0,11% κ.β.



Σχήμα 1.9 Μηχανισμός της αντίδρασης οξειδωτικής αποθείωσης του διβενζοθειοφαινίου (DBT) χρησιμοποιώντας καρβοξυλικό οξύ (Houda, Lancelot, Blanchard, Poinel, & Lamonier, 2018).

Κάποιες μελέτες συγκρίνουν την αποτελεσματικότητα του φορμικού οξέος και του οξικού οξέος. Για παράδειγμα διαπιστώθηκε ότι τα αποτελέσματα της οξειδωτικής αποθείωσης είναι καλύτερα όταν χρησιμοποιείται οξικό οξύ σε βαρύ υπολειμματικό καύσιμο (Farshi & Shiralizadeh, 2015) και σε αργό πετρέλαιο (Otaibi, et al., 2015). Η χρήση του φορμικού οξέος για την οξείδωση του βαρέως υπολειμματικού καυσίμου οδήγησε στο σχηματισμό παραπροϊόντων όπως κολλωδών πολυμερών υλικών (Shiraishi & Hirai, 2004). Επίσης, η ταχύτητα αποθείωσης του αργού πετρελαίου ελαττώθηκε χρησιμοποιώντας φορμικό οξύ συγκριτικά με το οξικό οξύ, λόγω της υψηλότερης οξύτητας του φορμικού οξέος, οδηγώντας σε ατελή οξείδωση της τροφοδοσίας και σε αλλαγή της ποιότητας του προκύπτοντος προϊόντος (Abubakar, Mohammed-Dabo, & Ahmed, 2016).

Μια σημαντική εξέλιξη στην ομογενή κατάλυση είναι η εφαρμογή των υπεροξο-μεταλλικών καταλυτών. Αυτοί οι καταλύτες είναι άλατα των μετάλλων μετάπτωσης, τα οποία σχηματίζουν υπεροξο-σύμπλοκα και όταν χρησιμοποιούνται στη διαδικασία της οξειδωτικής αποθείωσης βελτιώνουν την καταλυτική απόδοση (Houda, Lancelot, Blanchard, Poinel, & Lamonnier, 2018).

Κλάσματα ντήζελ οξειδώθηκαν χρησιμοποιώντας υπεροξειδίο του υδρογόνου ως οξειδωτικό και υπεροξο-σύμπλοκα του βαναδίου ως καταλύτες (Anisimov, et al., 2003). Επίσης, ένα σύστημα υπεροξειδίου του υδρογόνου και οξικού οξέος έχει διερευνηθεί, παρουσία πολυοξομεταλλικών ως καταλύτες (Trakarnpruk & Rujiraworawut, 2009). Συγκρίνοντας την αποτελεσματικότητα των ετεροπολυανιόντων στο καταλυτικό σύστημα, διαπιστώθηκε ότι τα ετεροπολυανιόντα με βάση το βολφράμιο ήταν πιο δραστικά εκείνα με βάση το μολυβδαίνιο, αφού κατέστη δυνατή η ελάττωση της περιεκτικότητας σε θείο καυσίμου ντήζελ από 0,57% κ.β. σε 0,01% κ.β. (Trakarnpruk & Rujiraworawut, 2009).

Η θερμοκρασία αντίδρασης είναι μια κρίσιμη παράμετρος, η οποία εξαρτάται από την τροφοδοσία που θα χρησιμοποιηθεί. Ένα εύρος θερμοκρασιών έχει δοκιμαστεί στην οξειδωτική αποθείωση σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Γενικά, οι αντιδράσεις οξείδωσης πραγματοποιούνται σε θερμοκρασίες μεταξύ 35 (Krivtsov & Golovko, 2014) και 90 °C. Εκτός από τα αναμενόμενα άμεσα αποτελέσματα τα οποία προκύπτουν από τη χρήση υψηλότερων θερμοκρασιών, όπως είναι η βελτίωση της κινητικής και της ταχύτητας αντίδρασης, προβλέπεται επίσης η ελάττωση του ιξώδους των βαρύτερων κλασμάτων επιτρέποντας επομένως καλύτερη διάχυση των θειούχων ενώσεων και βελτιώνοντας έτσι την οξείδωσή τους. Στις περισσότερες μελέτες, η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 35 στους 90 °C βελτίωσε την ελάττωση της περιεκτικότητας σε θείο αλλά πάνω από τους 90 °C, η αύξηση της θερμοκρασίας είχε αντίστροφη επίδραση, κυρίως λόγω της αποικοδόμησης του χρησιμοποιούμενου οξειδωτικού και του σχηματισμού ρητινών και ασφατενίων (Toteva, Georgiev, & Topalova, 2009).

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την αποτελεσματικότητα της αντίδρασης είναι οι συνθήκες ανάμιξης. Στην οξειδωτική αποθείωση των ομογενών καταλυτικών συστημάτων, στόχος είναι το μέσο αντίδρασης να είναι τέλεια αναμεμιγμένο, έτσι ώστε να διασφαλίζεται η στενή επαφή μεταξύ των φάσεων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με ομοιόμορφη ανάμιξη. Στην περίπτωση διυλιστηριακών τροφοδοσιών υψηλού ιξώδους, είναι συχνά δύσκολο να πραγματοποιηθεί ομοιόμορφη επαφή. Συνεπώς, προκειμένου να μειωθεί το ιξώδες υπάρχει η τάση το δείγμα να αραιώνεται σε έναν οργανικό διαλύτη, διευκολύνοντας τις συνθήκες ανάμιξης (Houda, Lancelot, Blanchard, Poinel, & Lamonier, 2018).

Η πολυπλοκότητα που παρουσιάζουν οι διυλιστηριακές τροφοδοσίες οδήγησε στην εφαρμογή της ομογενούς κατάλυσης διευκολύνοντας την επαφή μεταξύ των οξειδωτικών και των ενώσεων θείου μαζί με τους ομογενείς καταλύτες για την αποτελεσματική απομάκρυνση του θείου. Ωστόσο, η χρήση ομογενών βιομηχανικών διεργασιών οξειδωτικής αποθείωσης είναι ακόμη περιορισμένη, επειδή οι ομογενείς καταλύτες διασπείρονται μοριακά με το αντιδραστήριο, καθιστώντας δύσκολη την ανάκτηση προϊόντων και διαλυτών.

Συνεπώς, το ενδιαφέρον στράφηκε στα ετερογενή καταλυτικά συστήματα δεδομένου ότι ένα από τα πλεονεκτήματά τους σχετίζεται με τον εύκολο διαχωρισμό προϊόντος και καταλύτη. Όπως στην περίπτωση των ομογενών καταλυτικών συστημάτων έτσι και οι ετερογενείς καταλύτες έχουν κυρίως χρησιμοποιηθεί για μοντέλα τροφοδοσιών καθώς επίσης για υδρογονοκατεργασμένα μέσα κλάσματα απόσταξης με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο, όπου η αντίδραση οξειδωτικής αποθείωσης χρησιμοποιείται ως τελική διαδικασία (Houda, Lancelot, Blanchard, Poinel, & Lamonier, 2018).

Οι ετερογενείς καταλύτες που χρησιμοποιούνται κατά την οξειδωτική αποθείωση των κλασμάτων με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο (περιεκτικότητα > 0,5% κ.β.), αποτελούνται κυρίως από μια ενεργή φάση που συνήθως βασίζεται σε μέταλλα μετάπτωσης, διασκορπισμένη σε ένα φορέα με μεγάλη ειδική επιφάνεια. Μεταξύ των μετάλλων μετάπτωσης, έχει αναφερθεί η χρήση του μολυβδαινίου (Bakar, Ali, Kadir, & Mokhtar, 2012), (Sikarwar, Kumar, Gosu, & Subbaramaiah, 2018), του βαναδίου (Cedeño-Caero, Gomez-Bernal, Fraustro-Cuevas, Guerra-Gomez, & Cuevas-Garcia, 2008), (Tomskii, Vishnetskaya, Vakhrushin, & Tomskaya, 2017) και του βολφραμίου (Capel-Sanchez, Perez-Presas, Campos-Martin, & Fierro, 2010), (Long, Yang, Zeng, Peng, Dai, & He, 2014) ως ενεργές φάσεις.

Εκτός από τα μέταλλα μετάπτωσης που αναφέρθηκαν παραπάνω, ετερογενείς καταλύτες που έχουν ζωτικό ρόλο στην οξειδωτική αποθείωση αποτελούνται από πολύτιμα μέταλλα όπως το νικέλιο, το ιρίδιο, το παλλάδιο, η πλατίνα και το ρόδιο (Yang, et al., 2016). Παρόλα αυτά, το μολυβδαίνιο έχει λάβει ιδιαίτερη προσοχή στην κατάλυση, εξαιτίας των μοναδικών φυσικοχημικών του ιδιοτήτων (González-García & Cedeño-Caero, 2009), (Zhou, Gai, Wang,

Zhang, Yang, & Zhang, 2009), (Lü, Ren, Liao, Chen, Li, & Suo, 2013), (Akbari, Omidkhah, & Darian, 2015). Οι καταλύτες που περιέχουν μολυβδαίνιο είναι εξαιρετικά δραστικοί και ιδιαίτερα αποτελεσματικοί στην αποθείωση του DBT (Zhou, Gai, Wang, Zhang, Yang, & Zhang, 2009), (Lü, Ren, Liao, Chen, Li, & Suo, 2013). Ωστόσο, οι καταλύτες που περιέχουν μολυβδαίνιο δεν μπορούν να εφαρμοστούν απευθείας στις καταλυτικές οξειδωτικές αντιδράσεις λόγω της δυσκολίας τους να διαχωριστούν από την οργανική φάση. Οι φορείς διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στον προσδιορισμό του αριθμού και της φύσης των ενεργών κέντρων και συνεπώς επηρεάζουν την καταλυτική ενεργότητα του καταλύτη (Yang, et al., 2016).

Η επιλογή των φορέων είναι σημαντική για την απόδοση των σύνθετων καταλυτών επειδή οι δομικές ιδιότητες των φορέων μπορούν να επηρεάσουν τη διασπορά των ενεργών θέσεων και την επαφή μεταξύ των αντιδρώντων, που σχετίζονται με την ταχύτητα της καταλυτικής οξείδωσης (Kang, Liu, He, & Yang, 2018).

Συγκριτικές μελέτες διαφόρων ενεργών φάσεων έχουν διεξαχθεί (Wang, Qian, Amano, Okata, Ishihara, & Kabe, 2003), (Zapata, Pedraza, & Valenzuela, 2005) και διάφορα υποστρώματα έχουν θεωρηθεί συμπεριλαμβανομένων της αλουμίνας (Wang, Qian, Amano, Okata, Ishihara, & Kabe, 2003), (Zapata, Pedraza, & Valenzuela, 2005), (Abdullah, Ali, & Bakar, 2016), του διοξειδίου του πυριτίου (Chang, Wang, Liu, Li, & Hu, 2010), (García-Gutiérrez, Laredo, García-Gutiérrez, & Jiménez-Cruz, 2014) και των ζεόλιθων (Jiang, Lü, Zhang, & Li, 2011). Αυξημένο είναι το ενδιαφέρον επίσης για τα μοριακά κόσκινα όπως είναι τα μεσοπορώδη πυριτικά άλατα, καθώς επίσης ο ενεργός άνθρακας (Hulea, Fajula, & Bousquet, 2001), (Yan, Mei, Lei, Mi, Xiong, & Guo, 2009), (Xiao, et al., 2014).

Ωστόσο, ορισμένοι φορείς έχουν χαμηλή απόδοση ή είναι ακριβοί. Ο μοντμοριλλονίτης είναι ένα είδος αργίλου με φυσικές στρώσεις και πορώδη δομή με σχετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια και προτιμώμενη οξύτητα (Li X. , Li, Lu, Zuo, Yao, & Ni, 2017), που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως ως εναλλακτική λύση στους υπάρχοντες φορείς ή απευθείας ως καταλύτης (Kang, Liu, He, & Yang, 2018).

Τα διαφορετικά καταλυτικά συστήματα έχουν κυρίως δοκιμαστεί σε μοντέλα τροφοδοσιών και σε ελαφριά κλάσματα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (Houda, Lancelot, Blanchard, Poinel, & Lamontier, 2018).

Το H_2O_2 είναι ένα από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα οξειδωτικά εξαιτίας των καλών του ιδιοτήτων. Παρά τα ελκυστικά χαρακτηριστικά του όπως είναι η μη-ρυπογόνος φύση του, το σχετικά οικονομικό κόστος του και η υψηλή του δραστικότητα σε ήπιες συνθήκες αντίδρασης, το σύστημα των δύο υγρών φάσεων που σχηματίζεται έχει διάφορα τεχνικά μειονεκτήματα. Το H_2O_2 είναι υδατοδιαλυτό και δεν αναμιγνύεται με τα πετρελαιοειδή γεγονός που εμποδίζει τη μεταφορά μάζας και καταστέλλει την ταχύτητα οξείδωσης. Συνεπώς, είναι απαραίτητη η κατασκευή αντιδραστήρων για την ομογενοποίηση της

αντίδρασης. Η χρήση του πιο απλού αντιδραστήρα σταθερής κλίνης (fixed bed reactor) δεν είναι δυνατή, ενώ συνήθως χρησιμοποιείται αντιδραστήρας συνεχούς ανάδευσης (continuously stirred tank reactor, CSTR). Επιπλέον, η παραγωγή ενώσεων σουλφόνης (δυνητικά επιφανειοδραστικά μόρια) στη διεπιφάνεια πολικής-μη πολικής φάσης των δύο υγρών σημαίνει ότι θα πρέπει να ληφθεί επίσης υπόψη η τεχνολογία διάσπασης γαλακτώματος. Επιπρόσθετα, όταν έχουν εκλεγεί οξέα ως καταλύτες, προκύπτει ένα ακόμα μειονέκτημα, αυτό της περιορισμένης επιλογής υλικού κατασκευής αντιδραστήρα, λόγω της διάβρωσης από το οξύ (Ito & van Veen, 2006).

Προκειμένου να ξεπεραστούν αυτά τα μειονεκτήματα, έχει προταθεί η χρήση του ελαιοδιαλυτού οξειδωτικού υπεροξειδίου της κυκλοεξανόνης (cyclohexanone peroxide, CYHPO). Το υπεροξείδιο της κυκλοεξανόνης έχει πλήρη επαφή με το αντιδρών μίγμα και εμφανίζει καλή οξειδωτική απόδοση (Yang, Zhao, Cheng, Zeng, & Zhang, 2016), (Kang, Liu, He, & Yang, 2018), (Luo, et al., 2019). Η οξειδωτική αποθείωση διεξάγεται σε ένα σύστημα μιας μόνο φάσης. Η απουσία υδατικής φάσης αποτρέπει τον σχηματισμό γαλακτώματος και συνεπώς οδηγεί σε υψηλότερη ταχύτητα οξείδωσης και απόδοση κατά μάζα σε σύγκριση με το διφασικό σύστημα οξειδωτικής αποθείωσης (Safa, Bouresli, Al-Majren, Al-Shamary, & Ma, 2019).

Στα ετερογενή συστήματα, η χρησιμοποίηση του τριτ-βούτυλο υδροϋπεροξειδίου (tert-butylhydroperoxide, tBHP) έχει αναφερθεί για την οξειδωτική αποθείωση τροφοδοσιών χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (Kocal, 2001), (Karas, Han, & Leyshon, 2007), ντήζελ και βαρέων πετρελαϊκών κλασμάτων. Το κύριο πλεονέκτημά του είναι ότι το μέσο που πραγματοποιείται η αντίδραση είναι μια φάση, πράγμα που ενισχύει τη μεταφορά μάζας και επιτρέπει στις αντιδράσεις να πραγματοποιηθούν σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής σταθερής κλίνης (Houda, Lancelot, Blanchard, Poinel, & Lamonier, 2018).

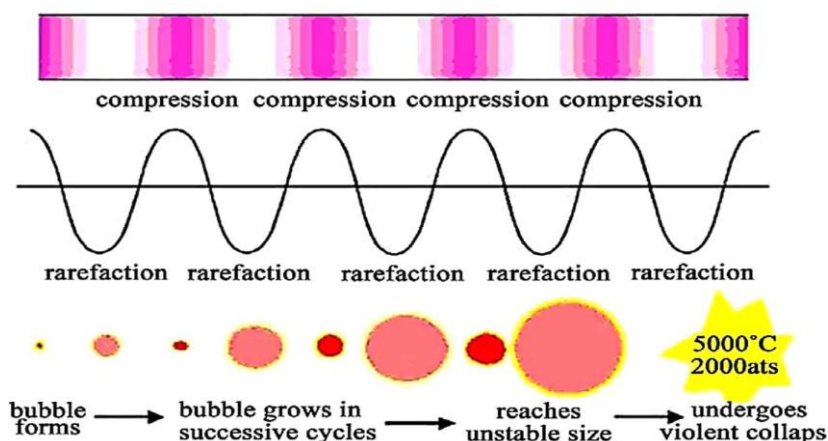
Η ποσότητα του οξειδωτικού που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί είναι επίσης ένας από τους κύριους παράγοντες που επηρεάζουν την αποδοτικότητα της αποθείωσης. Η στοιχειομετρική μοριακή αναλογία οξειδωτικού προς θείο (Ox/S) στην αντίδραση της οξειδωτικής αποθείωσης για το σχηματισμό ενός μορίου σουλφόνης είναι 2:1. Η επίδραση αυτού του λόγου έχει εκτενώς μελετηθεί (Toteva, Georgiev, & Topalova, 2009), (Farshi & Shiralizadeh, 2015), (Abubakar, Mohammed-Dabo, & Ahmed, 2016), (Rakhmanov, et al., 2016). Σε πολλές περιπτώσεις, η αντίδραση οξείδωσης του πετρελαϊκού μίγματος πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας μοριακή αναλογία οξειδωτικού προς θείο ίση με δύο (2) ή περίσσεια οξειδωτικού. Στην πραγματικότητα, για περιβαλλοντικούς και οικονομικούς λόγους, η ελαχιστοποίηση της ποσότητας του οξειδωτικού είναι ένας από τους στόχους στην ανάπτυξη της οξειδωτικής αποθείωσης (Houda, Lancelot, Blanchard, Poinel, & Lamonier, 2018).

1.3.5 Οξειδωτική αποθείωση σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές

Είναι γνωστό ότι η ακτινοβολία υπερήχων μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την απόδοση μιας αντίδρασης στη χημική σύνθεση, κυρίως λόγω της σπηλαιώσης που δημιουργείται όταν μηχανικές δονήσεις παράγονται και μεταδίδονται στο υγρό ως υπερηχητικά κύματα (Gopinath, Dalai, & Adjaye, 2006).

Το φαινόμενο της σπηλαιώσης απεικονίζεται στο Σχήμα 1.10. Σπηλαιώση είναι ο σχηματισμός, η ανάπτυξη και η επακόλουθη εσωτερική κατάρρευση των μικροφουσαλίδων που συμβαίνουν μέσα σε ένα πολύ μικρό κλάσμα του χρόνου και απελευθερώνουν σημαντική ποσότητα ενέργειας, η οποία παράγει επίσης πολύ υψηλές τοπικές θερμοκρασίες (στην περιοχή 1000-15.000 K) και πιέσεις (στην περιοχή 500-5000 bar) (More & Gogate, 2019).

Η δημιουργία αυτού του φαινομένου στα υγρά που έχουν ακτινοβοληθεί με υπερήχους υψηλής έντασης, δημιουργώντας κρουστικά κύματα, παρέχει ένα μοναδικό σύνολο συνθηκών για την αύξηση της χημικής δραστηριότητας τέτοιων συστημάτων και την προώθηση των χημικών αντιδράσεων (Gopinath, Dalai, & Adjaye, 2006).



Σχήμα 1.10 Σχηματισμός, ανάπτυξη και εσωτερική κατάρρευση των φουσαλίδων σπηλαιώσης.

Όταν η συμπίεση των φουσαλίδων συμβαίνει κατά τη διάρκεια της σπηλαιώσης, μπορεί να δημιουργηθούν εντοπισμένα θερμά σημεία βραχείας διάρκειας. Η σπηλαιώση προκαλεί τη γρήγορη και βίαιη κατάρρευση των φουσαλίδων, παρέχοντας ταχύτητες θέρμανσης και ψύξης πάνω από 10^{10} Ks^{-1} (Mello, et al., 2009), (Ja'fari, Ebrahimi, & Khosravi-Nikou, 2018). Αν και το φαινόμενο της σπηλαιώσης διαρκεί μόνο λίγα δευτερόλεπτα και η ποσότητα ενέργειας που απελευθερώνεται από κάθε φουσαλίδα είναι ελάχιστη, η αθροιστική ποσότητα ενέργειας που παράγεται είναι εξαιρετικά υψηλή. Αυτό το μικροπεριβάλλον, με τις ακραίες τοπικές

συνθήκες, είναι ευνοϊκό για τη δημιουργία ενεργών ενδιάμεσων όπως οι ρίζες αλκυλίων και υδρογόνου που επιτρέπουν στην αντίδραση να προχωρήσει στιγμιαία (Gopinath, Dalai, & Adjaye, 2006), (Ja'fari, Ebrahimi, & Khosravi-Nikou, 2018).

Οι υπέρηχοι βρίσκουν εφαρμογή στη βιομηχανία πετρελαίου. Τα επαγόμενα από τους υπερήχους φαινόμενα σπηλαιώσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση παραγώγων θείου που υπάρχουν στο αργό πετρέλαιο καθώς επίσης, για τη βελτίωση των διαφορετικών σταδίων της δύλισης του πετρελαίου (More & Gogate, 2019).

Η ακτινοβόληση με υπερήχους μπορεί να επιταχύνει σημαντικά τη διαδικασία οξειδωσης μέσω της μεταφοράς οξειδωτικών μεταξύ των δύο φάσεων (Thompson & Doraiswamy, 1999). Οι υπέρηχοι δημιουργούν ένα γαλάκτωμα που αυξάνει τη συγκέντρωση των δραστικών ειδών και παρέχει κάτι παραπάνω από μια διεπιφάνεια επαφής για την αντίδραση. Η σπηλαιώση που παράγεται από το ακουστικό κύμα πίεσης της διαδικασίας των υπερήχων, μεταδίδει εναλλασσόμενη συμπίεση και κατάθλιψη στο μικροπεριβάλλον, πράγμα που οδηγεί σε κατάρρευση των φυσαλίδων και σε υψηλές στιγμιαίες πιέσεις και θερμοκρασίες στο κέντρο της φυσαλίδας. Αυτή η ακραία κατάσταση αυξάνει την ταχύτητα οξειδωσης δημιουργώντας ενεργά ενδιάμεσα (Tu & Yen, 2000). Αυτό το φαινόμενο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη διαδικασία της οξειδωτικής αποθείωσης, προκειμένου να αυξηθεί η ταχύτητα οξειδωσης σε ένα διφασικό σύστημα όπου λαμβάνουν χώρα καταλυτικές αντιδράσεις. Ο στόχος για την ανάπτυξη της διαδικασίας οξειδωτικής αποθείωσης με υπερήχους, είναι η βελτιστοποίηση της εκλεκτικότητας στην οξείδωση των οργανικών θειούχων ενώσεων (Etemadi & Yen, 2007). Επιπλέον, μερικοί ερευνητές αξιοποίησαν την ακτινοβολία υπερήχων για να μειώσουν σημαντικά τη συγκέντρωση των διαβρωτικών οξειδωτικών αντιδραστηρίων και τη δαπάνη της διαδικασίας (Akbari, Omidkhah, & Darian, 2015).

Στα ετερογενή καταλυτικά συστήματα της οξειδωτικής αποθείωσης ιδίως για τα βαριά καύσιμα, έχουν αναφερθεί προβλήματα μεταφοράς μάζας τα οποία έχει αναγνωρισθεί ότι περιορίζουν το συνολικό ρυθμό αφαίρεσης θείου παρά την ύπαρξη των ενεργών καταλυτών. Για την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης απαιτείται ισχυρή ανάδευση. Η ενέργεια που παράγεται από τους υπερήχους μπορεί να βοηθήσει τη μεταφορά μάζας και την ενεργοποίηση της επιφάνειας σε ένα σύστημα στερεού-υγρού (Houda, Lancelot, Blanchard, Poinel, & Lamonnier, 2018).

Συνεπώς, το φαινόμενο των υπερήχων σχετίζεται με την αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων λαμβάνοντας υπόψη το σχηματισμό ριζών, τη διάσπαση των δεσμών και τη μεταφορά μάζας, τα οποία παρέχουν χρήσιμα χημικά αποτελέσματα (Duarte, et al., 2011).

Η εφαρμογή της οξειδωτικής αποθείωσης με υπερήχους (ultrasound assisted oxidative desulfurization, UAOD) έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία μετά το 2011, για τα light gas oils χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (< 0,22% σε S) (Daia, Zhao, & Qi, 2011), (Duarte, et al.,

2011), (Gonzalez, Kracke, Green, Tester, Shafer, & Timko, 2012), όπως επίσης και για μοντέλα τροφοδοσιών με περιεκτικότητα σε θείο μικρότερη από 1000 ppm (Akbari, Omidkhah, & Darian, 2015), (Calcio Gaudino, et al., 2014), (Choi, Roces, Dugos, & Wan, 2016).

Κατά τη χρησιμοποίηση υπερήχων στη διαδικασία της οξειδωτικής αποθείωσης και άλλες παράμετροι εκτός από τις συμβατικές συνθήκες λειτουργίας θα πρέπει να ληφθούν υπόψη όπως ο τύπος του αντιδραστήρα υπερήχων, η συχνότητα υπερήχων και η ισχύς. Η τεχνολογία των αντιδραστήρων μπορεί να επηρεάσει την κινητική της αντίδρασης. Η επίδραση του είδους του αντιδραστήρα στην οξειδωτική αποθείωση με χρήση υπερήχων έχει διερευνηθεί στο μοντέλο μορίου DBT (Calcio Gaudino, et al., 2014). Η συχνότητα υπερήχων είναι μια κρίσιμη παράμετρος που επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της αποθείωσης. Σε τροφοδοσίες χαμηλού θείου οι χρησιμοποιούμενες συχνότητες κυμαίνονται από 20 έως 200 kHz. Πράγματι, σε χαμηλές συχνότητες έχει αναφερθεί ότι παράγονται λιγότερες φυσαλίδες σπηλαιώσης, με πιο βίαιη κατάρρευση που δίνουν καλύτερα αποτελέσματα. Η αξιολόγηση της συχνότητας σε τροφοδοσίες με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο υποδεικνύει ότι η βέλτιστη συχνότητα ήταν μεταξύ 20 και 40 kHz, η οποία εφαρμόστηκε σε τροφοδοσίες με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο. Η ισχύς των υπερήχων διερευνήθηκε περαιτέρω στο εύρος μεταξύ των 100 και των 800 W (Houda, Lancelot, Blanchard, Poinel, & Lamonier, 2018).

Χρησιμοποιώντας κατάλληλα οξειδωτικά και καταλύτες με τη βοήθεια της ακτινοβολίας υπερήχων, πρότυπες ενώσεις όπως το διβενζοθειοφαίνιο μπορούν να οξειδωθούν ποσοτικά μέσα σε λίγα λεπτά. Στα καύσιμα ντήζελ, τα οποία έχουν διαφορετικά επίπεδα περιεκτικότητας σε θείο, μέσω της καταλυτικής οξείδωσης με χρήση υπερήχων και της εκχύλισης με διαλύτη, η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης των θειούχων ενώσεων μπορεί να φτάσει ή να υπερβεί το 99%, σε σύντομο χρόνο επαφής σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση. Αυτή η απλή προσέγγιση με υπερήχους, βοηθάει να βελτιωθεί η αλληλεπίδραση μεταξύ υγρού-υγρού μέσω της γαλακτωματοποίησης και μπορεί να αποτελέσει τη βάση για την παραγωγή πετρελαίου ντήζελ με εξαιρετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο (ultra-low sulfur-containing diesel oil, ULSD) (Mei, Mei, & Yen, 2003).

Η οξειδωτική αποθείωση με χρήση υπερήχων εφαρμόστηκε σε πετρέλαια ντήζελ και σε τροφοδοσίες που περιείχαν πρότυπες θειούχες ενώσεις όπως το βενζοθειοφαίνιο, το διβενζοθειοφαίνιο και το 4,6-διβενζοθειοφαίνιο, σε ήπιες συνθήκες και με αποφυγή χρησιμοποίησης μεταλλικών καταλυτών. Στις βέλτιστες συνθήκες επιτεύχθηκε απομάκρυνση θείου έως 99% για τις τροφοδοσίες των πρότυπων θειούχων ενώσεων, χρησιμοποιώντας το οξειδωτικό σύστημα του υπεροξειδίου του υδρογόνου και του οξικού οξέος, μετά από 9 λεπτά επεξεργασίας με υπερήχους στους 90 °C και σε ατμοσφαιρική πίεση. Στα δείγματα πετρελαίου ντήζελ, χρησιμοποιώντας την ίδια ποσότητα αντιδραστηρίων και με 9 λεπτά

υπερήχων, η αφαίρεση του θείου ήταν υψηλότερη από 75%. Η απομάκρυνση του θείου χωρίς υπερήχους υπό τις ίδιες συνθήκες, ήταν χαμηλότερη από 82% για τα μοντέλα καυσίμων και 55% για τα δείγματα πετρελαίου ντήζελ, υποδεικνύοντας ότι οι υπερήχοι βελτιώνουν την αποτελεσματικότητα της οξειδωτικής αποθείωσης.

Η οξειδωτική αποθείωση των θειούχων θειοφαινικών ενώσεων: βενζοθειοφαινίου, διβενζοθειοφαινίου και 4,6-διβενζοθειοφαινίου, με καταλύτη το $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ και οξειδωτικό το H_2O_2 διευκολύνθηκε και έγινε πιο εκλεκτική υπό ακτινοβολία υπερήχων. Οι υπερήχοι ενίσχυσαν τις φαινόμενες σταθερές της ταχύτητας οξείδωσης και των τριών ενώσεων θείου. Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) της οξείδωσης του BT ελαττώθηκε με χρήση υπερήχων. Η μεταβολή αυτή ήταν ιδιαίτερα σημαντική αφού το BT είχε χαμηλή δραστηριότητα στην οξειδωτική αποθείωση χωρίς τη χρήση υπερήχων. Οι δραστηριότητες των πρότυπων θειούχων ενώσεων ελαττώνονται με την ακόλουθη σειρά $\text{DBT} > 4,6\text{-DMDBT} \gg \text{BT}$ και στις δύο επεξεργασίες της οξειδωτικής αποθείωσης, χωρίς και με χρήση υπερήχων. Η οξείδωση DBT ελαττώνεται παρουσία των πρότυπων αρωματικών ενώσεων της τετραλίνης, του ναφθαλενίου και του 2-μεθυλο ναφθαλενίου οι οποίες βρίσκονται στα πραγματικά ελαφριά πετρέλαια. Μεγαλύτερη εκλεκτικότητα ως προς την απομάκρυνση DBT παρουσία αρωματικών επιτεύχθηκε με χρήση υπερήχων, συγκριτικά με την οξειδωτική αποθείωση χωρίς υπερήχους. Οι υπερήχοι καθαρίζουν την επιφάνεια του καταλύτη από τις προσροφημένες αρωματικές ενώσεις (Akbari, Omidkhah, & Darian, 2015).

Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας που βασίζεται στη σπηλαίωση μπορεί να βελτιωθεί χρησιμοποιώντας συνδυασμούς διαφορετικών οξειδωτικών μέσων, έτσι ώστε να αυξηθεί η παραγωγή ριζών και η συνολική ικανότητα οξείδωσης (More & Gogate, 2019). Η έντονη αποθείωση προσομοιωμένου καυσίμου υψηλού θείου που περιείχε θειοφαινίου διερευνήθηκε με χρήση υπερήχων σε ένα κελί ροής (flow cell), σε συνδυασμό με οξειδωτικά αντιδραστήρια όπως το υπεροξικό οξύ, το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) και το αντιδραστήριο Fenton σε συνθήκες περιβάλλοντος. Οι συνδυασμοί της νέας προσέγγισης της μεθόδου για την αποθείωση του θειοφαινίου δίνουν υψηλότερη έκταση αποθείωσης, λιγότερη κατανάλωση ενέργειας και χρόνο επεξεργασίας, συνεπώς αποδεικνύονται πιο αποτελεσματικοί συγκριτικά με τους συμβατικούς τρόπους προσθήκης των οξειδωτικών με ανάδευση. Η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων όπως η αρχική συγκέντρωση θειοφαινίου, η ποσότητα του εκάστοτε οξειδωτικού και ο ρυθμός ροής επανακυκλοφορίας είναι καθοριστική προκειμένου να ληφθούν οι βέλτιστες συνθήκες που απαιτούνται για να εξασφαλιστεί η μέγιστη αποθείωση. Συνολικά, διαπιστώθηκε ότι η οξειδωτική αποθείωση με το αντιδραστήριο Fenton υποβοηθούμενη με υπερήχους είχε ως αποτέλεσμα μέγιστη έκταση αποθείωσης, η οποία έφθασε μέχρι και το 96% (More & Gogate, 2019).

Επιπλέον, η χρήση υπερήχων διευκολύνει την οξειδωτική αποθείωση των βαρέων κλασμάτων αφού αποτελεί μια μέθοδο αναβάθμισης των τροφοδοσιών αυτών μειώνοντας το

ιξώδες τους και αποτρέποντας την κροκκίδωση των ασφαλτενίων (Anvaru, Venkateswaran, Uppara, Iyengar, & Katti, 2018).

Χωρίς τη χρήση υπερήχων, ο χρόνος που απαιτείται για την οξειδωση των θειούχων ενώσεων για τις βαριές τροφοδοσίες με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο μπορεί να φτάσει έως και αρκετές ώρες. Με ένα σύστημα υπερήχων, ο χρόνος αντίδρασης μειώνεται σε λεπτά, ενώ οι χρόνοι υπερήχων που έχουν αναφερθεί για τα μοντέλα καυσίμων και για τα πραγματικά καύσιμα κυμαίνονται από 5 έως 60 λεπτά. Διαφορετικές μελέτες έχουν επίσης δείξει ότι μια ελαφριά αύξηση του χρόνου υπερήχων αυξάνει την αποθείωση. Κατά την οξειδωτική αποθείωση ελαίου πυρόλυσης περιεκτικότητας σε θείο 0,88%, η αύξηση του χρόνου υπερήχων από 5 σε 25 λεπτά, αύξησε το ρυθμό αποθείωσης από 21,2% σε 43,6% (Chen, Shen, Lee, Lin, & Wan, 2010). Ωστόσο, κατά την οξειδωτική αποθείωση με χρήση υπερήχων βαρέως υπολειμματικού καυσίμου περιεκτικότητας σε θείο 3,8%, η αύξηση του χρόνου αντίδρασης από 7,5 σε 20 λεπτά, οδήγησε σε ελάττωση της μείωσης στην περιεκτικότητα σε θείο (Flores, Rodas, & Chavarria, 2004). Αυτό το διαφορετικό αποτέλεσμα αποδόθηκε στη φύση του βαρέως υπολειμματικού καυσίμου, όπου οι υψηλότεροι χρόνοι αντίδρασης μπορούν να ευνοήσουν δευτερεύουσες αντιδράσεις όπως ο ανασυνδυασμός βαρέων μορίων.

Η τεχνολογία υπερήχων εφαρμόστηκε πρώτα και κύρια χρησιμοποιώντας υπεροξείδιο του υδρογόνου ως οξειδωτικό επειδή ο κύριος ρόλος του ήταν η βελτίωση της μεταφοράς μάζας, η οποία περιορίζεται από την παρουσία δύο φάσεων, υδατικής και πετρελαϊκής. Οι περισσότερες έρευνες πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας 30% υπεροξείδιο του υδρογόνου ως οξειδωτικό. Η οξειδωτική αποθείωση με χρήση υπερήχων διερευνήθηκε σημαντικά στα ομογενή καταλυτικά συστήματα, επιδεικνύοντας την ικανότητά της να επιταχύνει την αντίδραση οξειδωσης σε ήπιες συνθήκες, με υψηλές αποδοτικότητες. Η μέθοδος είναι αποτελεσματική και δυνητικά μπορεί να εφαρμοστεί στην πετρελαϊκή βιομηχανία σε διαφορετικές τροφοδοσίες. Ωστόσο, η μετάβαση από την εργαστηριακή κλίμακα στη βιομηχανική είναι ένα σημαντικό βήμα προς αυτή την κατεύθυνση. Συνεπώς, η ανάπτυξη της μεθόδου θα πρέπει να επικεντρωθεί στη βελτιστοποίηση της διαδικασίας σε μεγαλύτερη κλίμακα (scale-up), ώστε να διασφαλιστεί η ομοιόμορφη ενεργότητα του φαινομένου της σπηλαιώσης.

Επιπρόσθετα, περισσότερα ετερογενή συστήματα θα πρέπει να αξιολογηθούν στην οξειδωτική αποθείωση με υπερήχους, πριν να φθάσουν σε εμπορικό στάδιο (Houda, Lancelot, Blanchard, Poinel, & Lamonier, 2018).

Η οξειδωτική αποθείωση πετρελαίου ναυτιλίας που διεξήχθη με το σύστημα TBHP/MoO₃, ήταν πολύ αποδοτική αφού περίπου 30-35% θείου αφαιρέθηκε κάτω από τις βέλτιστες συνθήκες. Η απομάκρυνση θείου εξαρτάται από τις λειτουργικές παραμέτρους της διαδικασίας αποθείωσης όπως ο χρόνος ακτινοβολίας υπερήχων, το πλάτος κύματος υπερήχων, η αρχική συγκέντρωση καταλύτη και η αρχική συγκέντρωση του παράγοντα

οξειδωσης. Η εφαρμογή ακτινοβολίας υπερήχων στο σύστημα TBHP επέτρεψε την απομάκρυνση του θείου σε μικρότερο χρονικό διάστημα από ό, τι χωρίς ακτινοβολία υπερήχων. Το στάδιο της εκχύλισης με διαλύτη στη διαδικασία της οξειδωσης ήταν πολύ σημαντικό. Οι αντίστοιχες σουλφόνες που σχηματίστηκαν έχουν υψηλή πολικότητα, συνεπώς όσο ισχυρότερη είναι η πολικότητα του διαλύτη, τόσο υψηλότερος είναι ο ρυθμός απομάκρυνσης του θείου, αλλά ο ρυθμός ανάκτησης του λαδιού είναι χαμηλότερος, υποδεικνύοντας ότι η θερμική αξία του πετρελαίου μειώνεται μετά την επεξεργασία.

Ένα συνεχές σύστημα οξειδωτικής και προσροφητικής αποθείωσης με αντιδραστήρες υπερήχων δοκιμάστηκε για την επεξεργασία μεγάλων ποσοτήτων ορυκτών καυσίμων όπως το JP-8 και το marine gasoil (MGO) για σύντομο χρονικό διάστημα, με υψηλές ταχύτητες οξειδωσης υπό θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση. Το σχέδιο του συστήματος ήταν αρθρωτό και επέτρεψε τη σύνδεση περισσότερων του ενός αντιδραστήρων υπερήχων σε σειρά (ποιοτικός στόχος) ή παράλληλα (ποσοτικός στόχος) (Etemadi & Yen, 2007).

Συμπερασματικά, η οξειδωτική αποθείωση με χρήση υπερήχων έχει το πλεονέκτημα της υψηλής απόδοσης, της γρήγορης λειτουργίας και των ήπιων συνθηκών. Για να εφαρμοστεί η διαδικασία σε μεγαλύτερη κλίμακα (scale-up), είναι απαραίτητο να αξιολογηθεί περισσότερο η επίδραση παραγόντων όπως το σχήμα του αντιδραστήρα, η διάμετρος του καθετήρα (probe), το ύψος του υγρού που επηρεάζουν γενικά τους αντιδραστήρες υπερήχων. Επιπλέον, η προσομοίωση της διαδικασίας δίνει μια νέα οπτική στην καλύτερη αντίληψή της (Ja'fari, Ebrahimi, & Khosravi-Nikou, 2018).

Η ενέργεια των μικροκυμάτων έχει προσελκύσει την προσοχή ερευνητών λόγω της δυνατότητας επιλεκτικής θέρμανσης που παρέχει, κατά την εφαρμογή της στην οξειδωτική αποθείωση. Τα μικροκύματα βρίσκονται στην περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος μεταξύ της υπέρυθρης ακτινοβολίας και των ραδιοσυχνοτήτων. Τα μήκη κύματος των μικροκυμάτων κυμαίνονται μεταξύ 1 m και 1 mm και το εύρος συχνοτήτων κυμαίνεται μεταξύ 300 MHz και 300 GHz. Η θέρμανση με χρήση τεχνολογίας μικροκυμάτων έχει αποδειχθεί αποτελεσματική στην αποθείωση του πετρελαίου. Είναι προφανές ότι οι συνθήκες λειτουργίας είναι λιγότερο έντονες και ο χρόνος επεξεργασίας μικρότερος με τη χρήση θέρμανσης μικροκυμάτων από τη συμβατική θέρμανση. Μεταξύ των αργών πετρελαίων ή των κλασμάτων τους, οι ενώσεις που περιέχουν θείο και άζωτο έχουν συχνά σχετικά υψηλές διηλεκτρικές σταθερές και διπολικές ροπές, που είναι πιο ευαίσθητες στην ακτινοβολία μικροκυμάτων. Ωστόσο, αν συγκριθούν με τους διαλύτες ή με το νερό είναι πολύ ασθενείς να απορροφήσουν αποτελεσματικά την ενέργεια των μικροκυμάτων συνεπώς δεν υπάρχει προφανές αποτέλεσμα αν εφαρμόζεται μόνο απλή θέρμανση μικροκυμάτων στην επιτρεπόμενη συχνότητα μικροκυμάτων (2450 MHz, 915 MHz ή 895 MHz). Καλή αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση θείου από τα πετρέλαια μπορεί να επιτευχθεί με

ακτινοβολία μικροκυμάτων σε μια συγκεκριμένη συχνότητα (Shang, Zhang, Du, & Liu, 2013).

Κατά την εφαρμογή της ακτινοβολίας μικροκυμάτων στην οξειδωτική αποθείωση προκύπτει ότι η αποδοτικότητα στην απομάκρυνση θείου είναι υψηλότερη όταν εφαρμόζονται και τα δύο, οξειδωτικό αντιδραστήριο και καταλύτης. Η καλύτερη απόδοση απομάκρυνσης θείου που επιτεύχθηκε ήταν 96% για το ντήζελ, 64% για το αργό πετρέλαιο, ενώ μόνο το 64% της απομάκρυνσης θείου πραγματοποιήθηκε για το ντήζελ όταν εφαρμόστηκε μόνο οξειδωτικό αντιδραστήριο. Η υποβοηθούμενη οξειδωτική αποθείωση πετρελαίων με χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων απαιτεί αρκετές εκατοντάδες watts στάθμης ισχύος μικροκυμάτων, θερμοκρασίες 45-90 °C και πίεση από κανονική έως 0,5 MPa. Παρόλο που η ενέργεια των μικροκυμάτων αποδείχθηκε αποτελεσματική στην αποθείωση βαρέων πετρελαιοειδών, η απόδοση αποθείωσης διαφέρει ανάλογα με τον εξοπλισμό εφαρμογής των μικροκυμάτων και τα οξειδωτικά αντιδραστήρια (Shang, Zhang, Du, & Liu, 2013).

1.3.6 Βιοαποθείωση

Η αποθείωση με αξιοποίηση μικροοργανισμών είναι μια περιβαλλοντικά φιλική μέθοδος, η οποία μπορεί να απομακρύνει το θείο από τις μη-επιδεκτικές προς αποθείωση θειούχες οργανικές ενώσεις υπό θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος, χωρίς να μειωθεί η θερμογόνος δύναμη (calorific value) του καυσίμου. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά αποτέλεσαν το λόγο για τη διεξαγωγή εκτεταμένων μελετών, προκειμένου να αναπτυχθούν εναλλακτικές βιολογικές μέθοδοι όπου η αφαίρεση του θείου από τα ορυκτά καύσιμα να μπορεί να είναι βιώσιμη (Soleimani, Bassi, & Margaritis, 2007).

Το ατομικό θείο αποτελεί το 0,5-1% του ξηρού βάρους των βακτηριακών κυττάρων. Οι μικροοργανισμοί απαιτούν θείο για την ανάπτυξή τους και τις βιολογικές τους δραστηριότητες. Γενικά, το θείο εμφανίζεται στη δομή μερικών συνενζύμων όπως το συνένζυμο A, η θειαμίνη και η βιοτίνη, στα αμινοξέα όπως η κυστεΐνη και η μεθειονίνη και στις πρωτεΐνες στους δισουλφιδικούς δεσμούς. Οι μικροοργανισμοί ανάλογα με τα ένζυμά τους και τις μεταβολικές τους οδούς, μπορούν να προμηθευτούν το θείο που απαιτούνται από διαφορετικές πηγές. Μερικοί μικροοργανισμοί μπορούν να καταναλώσουν το θείο των θειοφαινικών ενώσεων όπως το DBT και να ελαττώσουν το θείο που περιέχεται στο καύσιμο. Η αποθείωση με μικροοργανισμούς είναι δυναμικά πλεονεκτική. Πρώτον, δεδομένου ότι πραγματοποιείται σε ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, αποτελεί μια διαδικασία εξοικονόμησης ενέργειας, συγκριτικά με την υδρογονοαποθείωση. Δεύτερον, σε βιολογικές δραστηριότητες, εμπλέκονται βιοκαταλύτες (ένζυμα), συνεπώς η βιοαποθείωση παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα (Soleimani, Bassi, & Margaritis, 2007). Ωστόσο, αυτή η τεχνολογία δεν είναι ακόμη διαθέσιμη για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, επομένως η μελλοντική έρευνα

πρέπει να διερευνήσει τροποποιήσεις αυτής της διαδικασίας για βιομηχανικές εφαρμογές (Mohebalí & Ball, 2016). Η βιοαποθείωση θα μπορούσε να συμπληρώσει την υδρογονοκατεργασία καθώς τα στερεοχημικά παρεμποδισμένα άλκυλο διβενζοθειοφαινία (DBTs) είναι λιγότερο δραστικά στη διαδικασία υδρογονοκατεργασίας, αλλά προτιμούνται ως υποστρώματα στη βιοαποθείωση. Ως εκ τούτου, η βιοαποθείωση θα πρέπει να θεωρηθεί ως συμπληρωματική τεχνολογία για την απομάκρυνση των μη επιδεκτικών μορίων που υπάρχουν σε τροφοδοσίες που έχουν υποστεί υδρογονοαποθείωση και όχι ως τεχνολογία αντικατάστασης της υδρογονοαποθείωσης. Προκειμένου να επιτευχθούν πολύ χαμηλά επίπεδα θείου στα καύσιμα πετρελαίου, έχει προταθεί να εκτελείται η βιοαποθείωση σε συνδυασμό με τη συμβατική τεχνολογία υδρογονοαποθείωσης (Grossman, Lee, Prince, Minak-Bernero, George, & Pickering, 2001).

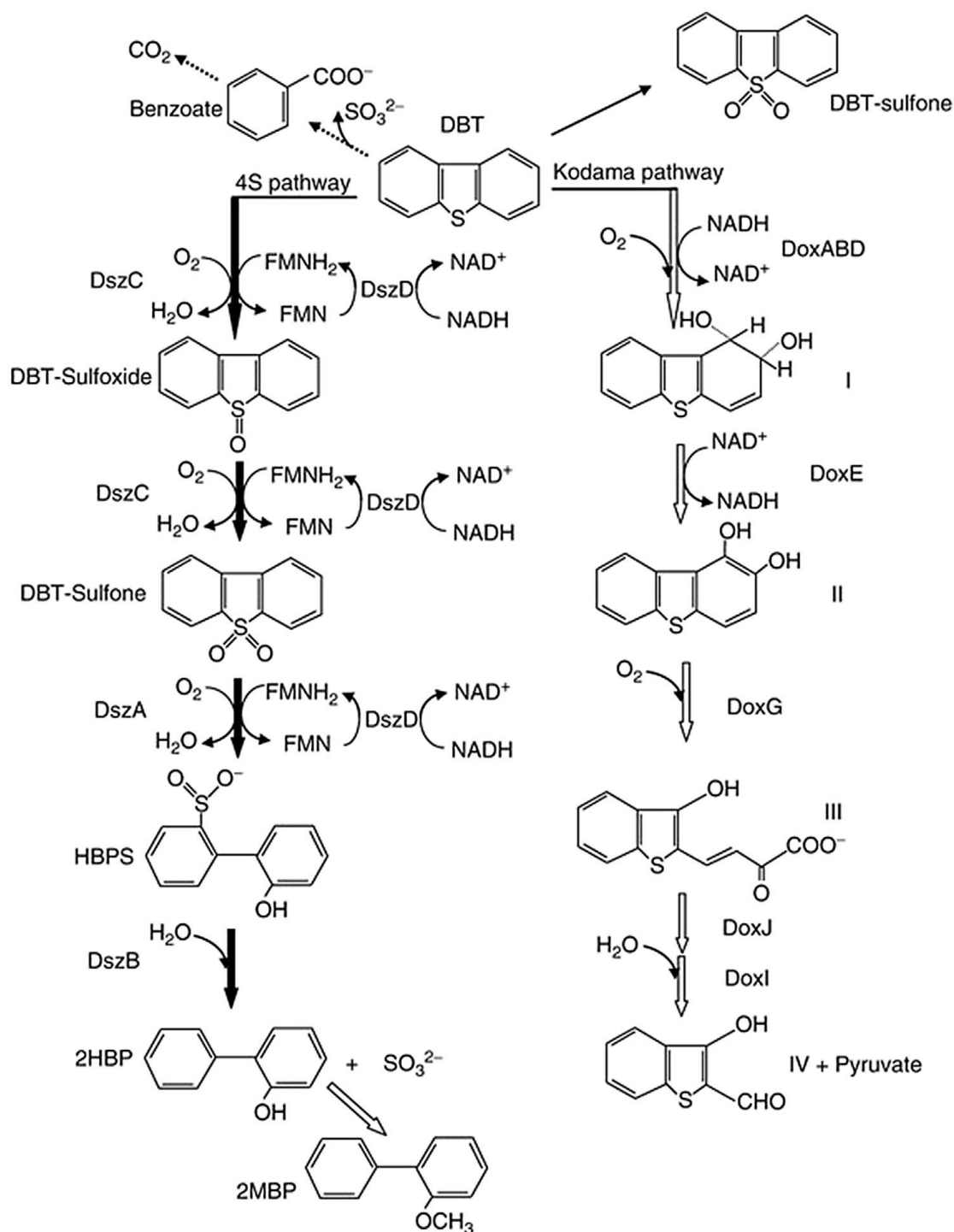
Η πιο βασική επιστημονική μελέτη βιοαποθείωσης του καυσίμου ντήζελ έχει πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας DBT (Mohebalí & Ball, 2016). Εν συντομία, το DBT ως πρότυπη ένωση αποτελεί μια λογική επιλογή, βασιζόμενοι στο ότι τόσο αυτό όσο και τα παράγωγά του, αντιπροσωπεύουν ένα σημαντικό ποσοστό του θειοφαινικού θείου που βρίσκεται στο αργό πετρέλαιο και στα αποστάγματά του. Επιπλέον, τα άλκυλο υποκατεστημένα DBTs είναι πιο δύσκολο να απομακρυνθούν από όλες τις οργανικές θειούχες ενώσεις, αφού τα σταθερά ισομερή «επιβιώνουν» ακόμα και μετά από βαθιά υδρογονοκατεργασία (Oldfield, Wood, Gilbert, Murray, & Faure, 1998).

Αρχικά περιγράφηκαν τρία διαφορετικά είδη διαδικασιών βιοαποθείωσης: η καταστροφική, η αναερόβια και η ειδική. Μεταξύ αυτών των διεργασιών, η ειδική βιοαποθείωση προσέελκυσε περισσότερο το ενδιαφέρον (Soleimani, Bassi, & Margaritis, 2007). Σε μια άλλη ταξινόμηση, δύο κύρια είδη οδών έχουν αναφερθεί: η οδός καταστροφής δακτυλίου και η οδός ειδική για το θείο (Mohebalí & Ball, 2016).

Πολλά βακτήρια μπορούν να αποικοδομήσουν αεροβικά το DBT ακολουθώντας τρεις κύριες οδούς όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.11. Στην πρώτη οδό ο ανθρακικός σκελετός του DBT οξειδώνεται μερικώς, με το δεσμό C-S να παραμένει άθικτος (οδός Kodama). Στη δεύτερη οδό, το DBT χρησιμοποιείται ως η μόνη πηγή άνθρακα, θείου και ενέργειας. Στην τρίτη οδό, το DBT αποθειώνεται και το ανθρακικό σκελετός παραμένει άθικτος (οδός 4S).

Σύμφωνα με την παραπάνω ταξινόμηση, δύο οδοί καταστροφής δακτυλίου έχουν γίνει αποδεκτές για το μεταβολισμό του DBT μέχρι τώρα. Η περισσότερο συνηθισμένη οδός αποικοδόμησης του DBT, είναι γνωστή ως 'οδός Kodama' και είναι ανάλογη με εκείνη του ναφθαλενίου (Kodama, Umehara, Shimizu, Nakatani, Minoda, & Yamada, 1973). Σε αυτή την οδό, η αρχική διοξυγόνωση πραγματοποιείται στον περιφερειακό αρωματικό δακτύλιο (βενζυλικό δακτύλιο), ακολουθούμενη από διάσπαση του δακτυλίου. Αυτή η διαδικασία οδηγεί στη συσσώρευση του 3-υδροξυ-2-φορμυλο-βένζοθειοφαινίου, ως υδατοδιαλυτό

τελικό προϊόν. Σε αυτή την οδό δε συμβαίνει αποθείωση του οργανικού θείου του υποστρώματος.



Σχήμα 1.11 Αεροβικές οδοί αποικοδόμησης του DBT: (1) η το μονοπάτι 4S, (2) το μονοπάτι διάσπαση του δεσμού C-C που απελευθερώνει θείο, (3) το μονοπάτι οξείδωσης του θείου και (4) το μονοπάτι Kodama (Moheballi & Ball, 2016).

Μια άλλη οδός καταστροφής δακτυλίου είναι εκείνη που καταλήγει στην αποδόμηση (mineralization) του DBT (van Afferden, Schacht, Klein, & Trüper, 1990). Κατά τη διάρκεια αυτής ταυτοποιήθηκαν τρεις μεταβολίτες: σουλφοξειδίο DBT (DBTO), σουλφόνη DBT (DBTO₂) και βενζοϊκό άλας. Αυτή η οδός έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη ανοργανοποίηση του DBT με την απελευθέρωση του ατομικού θείου ως θειώδες άλας στοιχειομετρικά, το οποίο στη συνέχεια οξειδώνεται σε θειικό άλας αβιοτικά (van Afferden, Schacht, Klein, & Trüper, 1990), (van Afferden, Tappe, Beyer, Trüper, & Klein, 1993).

Όμοια, σύμφωνα με την παραπάνω ταξινόμηση, οι οδοί που έχουν αναφερθεί ότι είναι ειδικές για το θείο είναι δύο, η αναερόβια και η αερόβια (Mohebalí & Ball, 2016). Τα βακτήρια αναγωγής θεικών (sulphate reducing bacteria, SRB) έχει αναφερθεί ότι αποθειώνουν πρότυπες ενώσεις και ορυκτά καύσιμα (Kim, Kim, Kim, & Park, 1995), (Lizama, Wilkins, & Scott, 1995). Σε αναερόβιες συνθήκες, έχει αναφερθεί η μείωση του DBT από μια μικτή θερμοφιλή καλλιέργεια, η παραγωγή H₂S, καθώς επίσης, έχει ανιχνευτεί ένα τελικό προϊόν διαφορετικό από το διφαινύλιο (Bahrami, Shojaosadati, & Mohebalí, 2001). Ωστόσο, υπό καλά ελεγχόμενες αναερόβιες συνθήκες, δεν παρατηρήθηκε μείωση στην περιεκτικότητα σε θείο του DBT ή στη συνολική περιεκτικότητα σε θείο του gas oil κενού (vacuum gas oil, VGO), του απασφαλτωμένου πετρελαίου (deasphalted oil) ή της ασφάλτου (Armstrong, Sankey, & Voordouw, 1995), (Armstrong, Sankey, & Voordouw, 1997). Με την αποθείωση του πετρελαίου υπό αναερόβιες συνθήκες, αποφεύγονται οι δαπάνες οι οποίες συνδέονται με τον αερισμό, ενώ οι αναερόβιες συνθήκες έχουν το πλεονέκτημα της απελευθέρωσης του θείου ως αέριο. Εν τούτοις, η διαδικασία της αναερόβιας βιοαποθείωσης δεν έχει επί του παρόντος αναπτυχθεί, λόγω της χαμηλής ταχύτητας αντίδρασης και των θεμάτων ασφάλειας και κόστους που παρουσιάζει (Gupta, Roychoudhury, & Deb, 2005).

Η οδός 4S είναι μια ειδική αερόβια οδός απομάκρυνσης του θείου στην οποία όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.11, το DBT αποθειώνεται και ο ανθρακικός σκελετός του υποστρώματος απελευθερώνεται άθικτος. Δεν υπάρχει σχεδόν καμία μείωση της θερμογόνου δύναμης των πετρελαϊκών προϊόντων. Η μεταβολική οδός 4S είναι ενεργειακά κοστοβόρα γιατί ο ανθρακικός σκελετός δεν ανοργανοποιείται, προκειμένου να ληφθεί η ενέργεια που έχει επενδυθεί. Η μεταβολική οδός μπορεί να διαιρεθεί σε τρία στάδια: ενεργοποίηση του θειοφαινικού δακτυλίου για διάσπαση με οξείδωση του τμήματος θείου, διάσπαση του θειοφαινικού δακτυλίου για να δώσει αρωματικό σουλφινικό άλας και απομάκρυνση της σουλφινικής ομάδας (Oldfield, Wood, Gilbert, Murray, & Faure, 1998). Η χρήση της συγκεκριμένης μεταβολικής οδού έχει προταθεί για την αποθείωση του πετρελαίου σε τομείς παραγωγής και επίσης σε διυλιστήρια (Mohebalí & Ball, 2016).

Εκτός από τα κύτταρα άγριου τύπου και τα γενετικά τροποποιημένα βακτήρια, μελέτες βιοαποθείωσης έχουν πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας άλλους απομονωμένους βιοκαταλύτες όπως οι μονοοξυγενάσες, οι οξειδάσες και οι υπεροξειδάσες. Η χρήση

μονοοξυγονασών κρίθηκε ότι δεν ήταν τόσο χρήσιμη, καθώς απαιτούσαν εκτός από το O₂, το υψηλό κόστους συνένζυμο μονο-νουκλεοτιδίου της φλαβίνης (Stachyra, Guillochom, Pulvin, & Thomas, 1996). Καλύτερα αποτελέσματα έχουν επιτευχθεί με τις οξειδάσες και τις υπεροξειδάσες (Madeira, Ferreira-Leitão, & Bon, 2008). Υπεροξειδάσες από μύκητες, συμπεριλαμβανομένων των υπεροξειδασών μαγγανίου αξιολογήθηκαν για την αποικοδόμηση του DBT (Eibes, Cajthaml, Moreira, Feijoo, & Lema, 2006) και παρατηρήθηκε ο σχηματισμός του 4-μεθοξυβενζοϊκού οξέος ως τελικού προϊόντος της διάσπασης του δακτυλίου, με το DBTO₂ να αποτελεί ενδιάμεση ένωση της αντίδρασης.

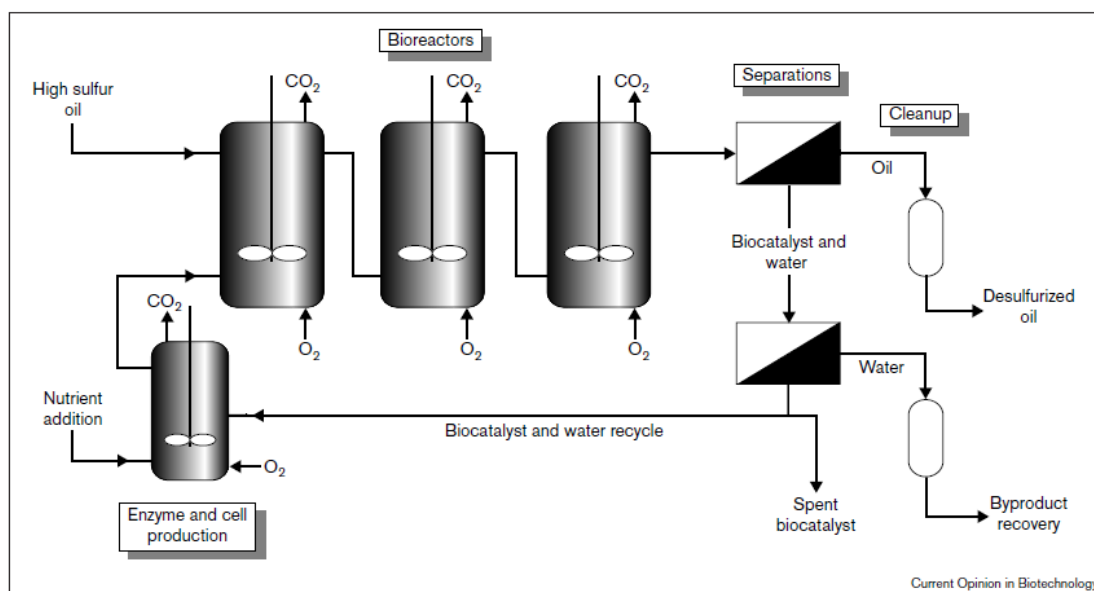
Παρά την εμφανή χημική ομοιότητα των DBT and BT, οι δύο οδοί αποθείωσης είναι αποκλειστικές για το κάθε είδος. Έτσι το BT δε μπορεί να αποθιωθεί μέσω της ειδικής για το DBT οδού και αντίστροφα (Gilbert, Morton, Buchanan, Oldfield, & McRoberts, 1998). Επομένως, αυτές οι οδοί είναι συμπληρωματικές όσον αφορά στους δυνητικούς τους ρόλους, στην ανάπτυξη της τεχνολογίας βιοαποθείωσης καυσίμων.

Τα υποκατεστημένα BTs και DBTs παραμένουν στο πετρέλαιο ντήζελ μετά τη συμβατική υδρογονοαποθείωση (Li G.-Q. , et al., 2008) συνεπώς, ένα βακτηριακό μίγμα είναι πιο αποτελεσματικό πρακτικά, για την βιοαποθείωση του πετρελαίου ντήζελ. Απαιτείται βελτίωση των ενζύμων της αποθείωσης για να διευρυνθεί η εκλεκτικότητά τους ως προς τα υποστρώματα, προκειμένου η βιοαποθείωση να εφαρμοστεί στη διαδικασία δύλισης.

Τα αποτελέσματα των μελετών αποθείωσης έδειξαν ότι όλα τα βακτήρια που αποθιώνουν το DBT μπορούν να αποθιώσουν επίσης και τα αλκυλιωμένα DBTs μέσω της 4S μεταβολικής οδού. Ο τρόπος που προσβάλλουν το DBT επηρεάζεται όχι μόνο από τη θέση, αλλά από τον αριθμό και το μήκος των αλκυλιωμένων υποκαταστατών (Onaka, Kobayashi, Ishii, Konishi, & Maruhashi, 2001), (Tao, Yu, Xu, & Ma, 2006). Γενικά, η αύξηση της αλκυλίωσης ελαττώνει τη δραστηριότητα. Διάφορα βακτήρια έχουν απομονωθεί τα οποία δείχνουν να αποθιώνουν τα στερεοχημικά παρεμποδισμένα DBTs. Σε μέσο αντίδρασης που περιέχει μίγμα του DBT και των αλκυλιωμένων παραγώγων του, έχει παρατηρηθεί μια σαφής προτίμηση για το DBT, αντί για τον 4,6-διαίθυλ DBT (4,6-DEDBT) (Grossman, Lee, Prince, Minak-Bernero, George, & Pickering, 2001), (Chen, Zhang, Chen, Cai, & Li, 2008).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν οι μικροοργανισμοί οι οποίοι είναι ικανοί να αποικοδομήσουν το DBT, με στόχο το δεσμό carbon-sulfur (C-S), καθώς δε μεταβάλλεται η θερμογόνο δύναμη (calorific value) του προϊόντος. Έχει διαπιστωθεί ότι τέσσερα γονίδια εμπλέκονται στην αποικοδόμηση του DBT, με στόχο το δεσμό C-S (McFarland, 1999), (Abbad-Andaloussi, Lagnel, Warzywoda, & Monot, 2003), (Gray, Mrachko, & Squires, 2003): το γονίδιο dszC κωδικοποιεί μια DBT-μονοοξυγενάση, το γονίδιο dszA κωδικοποιεί μια μονοοξυγενάση της σουλφόνης του DBT, το γονίδιο dszB κωδικοποιεί μια δεσουλφινάση του 2-υδροξυδιφαινύλο σουλφινικού και το γονίδιο dszD κωδικοποιεί την οξειδοορεδοκτάση του NADH-φλαβίνης μονονουκλεοτιδίου. Η διαδικασία της βιοαποθείωσης βασίζεται σε αυτά τα

τέσσερα γονίδια. Οι ακόλουθες αποδόσεις απομάκρυνσης θείου έχουν προσδιοριστεί για τα διάφορα κλάσματα απόσταξης: 30-70% για τα μέσα αποστάγματα (Grossman, Lee, Prince, Garrett, George, & Pickering, 1999), 65-70% για τα μερικώς υδρογονοαποθειωμένα μέσα αποστάγματα (Folsom, Schieche, DiGrazia, Werner, & Palmer, 1999), $\approx 90\%$ για τα εκτενώς υδρογονοαποθειωμένα μέσα αποστάγματα (Grossman, Lee, Prince, Minak-Bernero, George, & Pickering, 2001), 20-60% για τα ελαφριά gas oils (Noda, Watanabe, & Maruhashi, 2003), 75-90% για τα πυρολυμένα κλάσματα (Bachmann, Johnson, & Edyvean, 2014) και 25-60% για το αργό πετρέλαιο (Premuzic & Lin, 1999). Παρά τις σημαντικές αποδόσεις στην απομάκρυνση θείου που έχουν επιτευχθεί (Grossman, Lee, Prince, Garrett, George, & Pickering, 1999), το επίπεδο αποθείωσης είναι ακόμα ανεπαρκές να καλύψει τα απαιτούμενα επίπεδα θείου όλων των καυσίμων. Αυτό υποδηλώνει ότι οι αντιδράσεις που παρουσιάζουν υψηλή εξειδίκευση ως προς το υπόστρωμα, δεν είναι συμβατές αν το πετρέλαιο περιέχει ένα μεγάλο αριθμό ειδών οργανικών θειούχων ενώσεων (Konishi, Ishii, Onaka, Okumura, & Suzuki, 1997). Συνεπώς, η διαδικασία της βιοαποθείωσης απαιτεί ένζυμα με ένα πολύ ευρύ φάσμα υποστρωμάτων του συστήματος dsz (Monticello, 2000) για την αποικοδόμηση των οξειδωμένων θειούχων οργανικών ενώσεων, διαφορετικά από τα ένζυμα που οξειδώνουν θείο (McFarland, 1999). Επιπλέον, όλοι οι μεταβολίτες στην οδό αποικοδόμησης του DBT είναι πρακτικά αναμιξίμοι στο νερό, ενώ το DBT έχει τη χαμηλότερη υδατοδιαλυτότητα (Seymour, Verbeek, Hrudey, & Fedorak, 1997).



Σχήμα 1.12 Βασικό διάγραμμα ροής της διεργασίας της βιοαποθείωσης (Monticello, 2000).

Οι σημαντικές εξελίξεις που έχουν πραγματοποιηθεί στη διαδικασία της βιοαποθείωσης καθορίζουν την εφαρμογή της από οικονομικής απόψεως. Ένα βασικό διάγραμμα ροής της διεργασίας της βιοαποθείωσης απεικονίζεται στο Σχήμα 1.12. Απαιτούνται τρεις (3) αντιδραστήρες για να επιτευχθούν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε θείο. Επιπλέον, τα κύτταρα αναπτύσσονται και «αναζωογονούνται» στη διαδικασία. Το στάδιο αυτό είναι αναγκαίο για την επίτευξη των μεγάλων χρόνων παραμονής του βιοκαταλύτη που απαιτούνται σε μια εμπορική διαδικασία. Τα στάδια διαχωρισμού μπορούν να επιτευχθούν μόνο με υδροκυκλώνες ή σε συνδυασμό με άλλα συστήματα καθίζησης και φυγοκέντρησης χαμηλού κόστους (Monticello, 2000). Κρίσιμα σημεία της διαδικασίας αποτελούν ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα, η ανάκτηση του προϊόντος και οι διαχωρισμοί πετρελαίου-νερού. Σημαντικές νέες θεωρίες περιλαμβάνουν τη χρήση αντιδραστήρων πολλαπλών σταδίων με ανύψωση αέρα, για να ξεπεραστεί η ασθενής κινητική της αντίδρασης σε χαμηλές συγκεντρώσεις θείου και για να μειωθεί το κόστος ανάμιξης, καθώς και πρόταση της συνεχούς ανάπτυξης και αναγέννησης του βιοκαταλύτη στο σύστημα αντίδρασης, παρά σε ξεχωριστές, εξωτερικές δεξαμενές (Monticello, 2000).

Για τη διερεύνηση της βιοαποθείωσης του πετρελαίου από βακτήρια αναγωγής θεικών έχουν χρησιμοποιηθεί δύο βιοαντιδραστήρες υγρού-υγρού, ένα αναδεδυμένο δοχείο και ένα νέο σύστημα ηλεκτροστατικής διασποράς (sulfate reducing bacteria, SRB) (Tsouris, Lizama, Spurrier, Takeuchi, & Scott, 1996). Η βιοαποθείωση του ντήζελ έχει μελετηθεί σε βιοαντιδραστήρες ανύψωσης αέρα (Nandi, 2010).

Γενικά, το μειονέκτημα με τα βιολογικά συστήματα είναι ότι η ταχύτητα αντίδρασης είναι πιο αργή από εκείνη της χημικής αντίδρασης (Ohshiro & Izumi, 2014).

Η γνώση για το πώς τα βακτήρια μεταβολίζουν τις θειούχες ετεροκυκλικές ενώσεις δεν είναι ακόμη πλήρης. Χρειάζεται μια καλύτερη κατανόηση των κρίσιμων ζητημάτων, προκειμένου να μετατραπεί το ενδιαφέρον μικροβιακό μονοπάτι σε μία εμπορική διαδικασία (Monticello, 2000). Πολλές αναφορές έχουν κάνει αντιληπτό πώς ο *Rhodococcus* διαχειρίζεται τις θειούχες ετεροκυκλικές ενώσεις που είναι διαλυμένες στο πετρέλαιο και πως αυτές οι πληροφορίες μπορούν να μετατραπούν σε τεχνολογία. Πρώτον, είναι γνωστό ότι τα ένζυμα δίνοντας έμφαση στη γενετική του συστήματος, μπορούν να διαχειρισθούν με εποικοδομητικό τρόπο. Τα γονίδια που κωδικοποιούν για τα dsz-ένζυμα βρίσκονται στα θετικά και αρνητικά είδη Gram. Αν και οι πρωτεΐνες είναι ομόλογες μόνο κατά ~ 70%, καταλύουν παρόμοιες αντιδράσεις. Οι προτιμήσεις εξειδίκευσης και υποστρώματος ποικίλουν ακόμη και μεταξύ των στενών συγγενικών στελεχών. Τα γονίδια μπορούν να «ανακατευτούν» μεταξύ τους και να δημιουργήσουν υβριδικά γονίδια με καλύτερους ρυθμούς και εκτάσεις αποθείωσης. Δεύτερον, οι φυσικές ιδιότητες των κυττάρων είναι σημαντικές για την καλή μεταφορά μάζας (υδρόφοβες επιφάνειες που επιτρέπουν στα

κύτταρα να καταναλώσουν ενώσεις που περιέχονται στο πετρέλαιο), τον αποτελεσματικό διαχωρισμό και την ανάκτηση του προϊόντος (Monticello, 2000).

Λεπτομερείς πληροφορίες για τα γονίδια που εμπλέκονται στην μικροβιακή αποθείωση θα επιτρέψει το σχεδιασμό ισχυρών στελεχών με υψηλή ειδική δραστικότητα. Η υπερέκφραση τέτοιων ειδών και η σταθεροποίηση των βιοκαταλυτών θα επεκτείνει τη λειτουργία τους στο βιοαντιδραστήρα και θα ελαττώσει το κόστος της διαδικασίας. Επιπλέον, η διερεύνηση των λεπτομερειών της δομής των ενζύμων και του μηχανισμού δράσης τους, δεν έχει μόνο ουσιαστικά ενδιαφέρον αλλά είναι επίσης χρήσιμη για την ανάπτυξη πιο δραστικών βιοκαταλυτών αποθείωσης (Ohshiro & Izumi, 2014).

Επίσης, η μεταβολική οδός μπορεί να συντομευθεί μέσω ενός προγράμματος κατευθυνόμενης εξέλιξης που στοχεύει σε συγκεκριμένα ενζυματικά στάδια, για την παραγωγή μορίων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Αυτή η εφαρμογή είναι οικονομικά αποδοτική και μπορεί να αποτελέσει την πρώτη εφαρμογή της συγκεκριμένης τεχνολογίας (Monticello, 2000). Επιπλέον, μελέτες σχετικά με τη θερμοσταθερότητα των ενζύμων θα πρέπει να εξεταστούν (McFarland, 1999), όπως και η προσαρμογή των βιοκαταλυτών με υψηλές ανοχές στους οργανικούς διαλύτες (Zhang, Tong, Li, Gao, & Fang, 2007).

Συνεπώς, η ανάπτυξη της βιοαποθείωσης ασφαλώς θα μπορούσε να κάνει τη διαδικασία της διύλισης με βιολογικό τρόπο, πιο ελκυστική και πιο αποδοτική από τη χημική διαδικασία, καθιστώντας τη διαδικασία της μικροβιακής αποθείωσης τη μεγαλύτερη ανάμεσα σε εκείνες που χρησιμοποιούν βιοκαταλύτες (Ohshiro & Izumi, 2014).

Κεφάλαιο 2 – Ιοντικά υγρά

2.1 Εισαγωγή

Τα ιοντικά υγρά αποτελούν μια ευρεία ομάδα ποικίλων χημικών ενώσεων, που εξελίσσεται συνεχώς. Οι μοναδικές τους ιδιότητες έχουν κερδίσει το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας, ενώ η τάση χαρακτηρισμού τους ως «πράσινες» χημικές ουσίες και ενσωμάτωσής τους στην «πράσινη» χημεία επεκτείνει το πεδίο των εφαρμογών τους, τόσο σε εργαστηριακό επίπεδο όσο και σε βιομηχανική κλίμακα.

Η ανακάλυψη των ιοντικών υγρών έγινε το 1914 με μια παρατήρηση του Paul Walden (Εικόνα 2.1), χημικού, γνωστού για την έρευνά του στη στερεοχημεία και ιδίως για την αντίδραση αναστροφής κατά Walden (Walden inversion).



Εικόνα 2.1 Ο Paul Walden, ανακάλυψε τα ιοντικά υγρά.

Ο Walden ανέφερε τις φυσικές ιδιότητες του νιτρικού αιθυλ-αμμωνίου ($[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$) που σχηματίστηκε κατά την εξουδετέρωση της αιθυλ-αμίνης με πυκνό νιτρικό οξύ και ιδίως το σημείο τήξεώς αυτού του άλατος που ήταν 13-14 °C (Plechkova & Seddon, 2008).

Γράφει χαρακτηριστικά: «Παραθέτω τα αποτελέσματα των ερευνών μου σχετικά με την ηλεκτρική αγωγιμότητα και το μοριακό μέγεθος μερικών οργανικών αλάτων αμμωνίου. Τα άνυδρα άλατα που επιλέχθηκαν, τήκονται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, περίπου έως 100 °C. Συνεπώς, επέτρεψαν την αναπαραγωγιμότητα της παρατήρησης ότι τήγματα άνυδρων ανόργανων αλάτων σχηματίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες, κάτι το οποίο ήταν πρωτύτερα εφικτό μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα τηγμένα ανόργανα άλατα, δίνουν τη δυνατότητα όλες οι μετρήσεις να διεκπεραιώνονται με τις μεθόδους και τις συσκευές που χρησιμοποιούνται στις συνηθισμένες θερμοκρασίες. Η γενική εικόνα των συγκεκριμένων οργανικών αλάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες (παρακάτω, ή περίπου 100 °C) ομοιάζει κατ' αυτό τον τρόπο με την αντίστοιχη συμπεριφορά των ανόργανων (απλών, μη συμπλοκοποιημένων) τηγμένων αλάτων σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες (περίπου μεταξύ 300 και 600 °C).».

Παρά τη σαφή τοποθέτηση του Walden για την ανακάλυψη μιας νέας κατηγορίας υγρών, η ερευνητική του εργασία δεν κίνησε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας εκείνη την εποχή. Ωστόσο σήμερα, έχει ευρεία αναγνώριση, θεωρείται ως η αρχή του τομέα των ιοντικών υγρών και αποτελεί μια σημαντική κληρονομιά. Μάλιστα, ο ισχύων ορισμός για τα ιοντικά υγρά προέρχεται από την συγκεκριμένη εργασία: τα ιοντικά υγρά ορίζονται πιο συχνά τα υλικά που αποτελούνται από κατιόντα και ανιόντα και τα οποία τήκονται χαμηλότερα ή στη θερμοκρασία των 100 °C. Η θερμοκρασία των 100 °C που είχε τεθεί ως όριο, δεν έχει κάποια χημική ή φυσική σημασία, αλλά έχει παραμείνει μέχρι τις μέρες μας.

Δύο δεκαετίες αργότερα το 1934, τα ιοντικά υγρά εμφανίστηκαν σε ένα δίπλωμα ευρεσιτεχνίας ως «υγροποιημένα άλατα τεταρτοταγούς αμμωνίου». Όταν άλατα που σχηματίζονται από αλκυλαλογονίδια με βάσεις που περιέχουν άζωτο (όπως το χλωρίδιο της 1-βενζυλο-πυριδίνης, το χλωρίδιο της 1-αιθυλο-πυριδίνης, κλπ) αναμιχθούν με κυτταρίνη σε θερμοκρασίες πάνω από τους 100 °C, η κυτταρίνη διαλύεται ενώ σχηματίζονται διαλύματα με διαφορετικά ιξώδη.

Τα ιοντικά υγρά επανεμφανίστηκαν την περίοδο αμέσως μετά τον Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο στα διπλώματα ευρεσιτεχνίας και αργότερα στην ανοικτή βιβλιογραφία. Το 1951 ο Frank Hurley και ο Thomas Wier αναφέραν το σχηματισμό ενός από τα πρώτα όξινα ιοντικά υγρά Lewis, με την ανάμιξη χλωριούχου αργιλίου (III) και βρωμιδίου της 1-αιθυλο-πυριδίνης και περιγράψαν την εφαρμογή του μίγματος αυτού στην ηλεκτροαπόθεση αλουμινίου (Hurley & Wier, 1951). Το διάγραμμα φάσεων του συστήματος υποδεικνύει ότι υπάρχει ένα μικρή περιοχή στη σύσταση μεταξύ 63 και 68% mole χλωριούχου αργιλίου (III), όπου το σύστημα είναι υγρό χαμηλότερα ή στη θερμοκρασία δωματίου.

Το 1975 η ομάδα του Osteryoung βοηθούμενη από τον Bernard Gilbert μελέτησε λεπτομερώς τις χημικές και φυσικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών που σχηματίζονται από το χλωρίδιο

της 1-βουτυλο-πυριδίνης και χλωριούχου αργιλίου (III) $[C_4py]Cl-AlCl_3$. Το σύστημα είναι υγρό σε θερμοκρασία δωματίου (20 °C) αλλά μόνο για μια περιορισμένη περιοχή σύστασης χλωριούχου αργιλίου (III) (μεταξύ 60 και 67% mole), ενώ το κατιόν μπορούσε πολύ εύκολα να αναχθεί.

Σταθμό στην ιστορία εξέλιξης των ιοντικών υγρών αποτέλεσε η μελέτη των Wilkes και Hussey το 1982 (Hussey & Wilkes, 1982). Χρησιμοποιώντας ημι-εμπειρικούς υπολογισμούς τροχιακών προέβλεψαν τις ενέργειες των μη συμπληρωμένων αντιδεσμικών μοριακών τροχιακών LUMO (lower unoccupied molecular orbital, LUMO) για περίπου εξήντα ετεροκυκλικά κατιόντα και στη συνέχεια συσχέτισαν τις ενέργειες αυτές με τα υπάρχοντα δυναμικά αναγωγής. Το αποτέλεσμα ήταν η πολύ σημαντική πρόβλεψη ότι τα κατιόντα του 1,3-διαλκυλο-ιμιδαζολίου, τα οποία ήταν γνωστά ήδη από το 1884 μπορούσαν να είναι πολύ πιο σταθερά στην αναγωγή από τα κατιόντα της 1-αλκυλο-πυριδίνης. Αυτό οδήγησε στη σύνθεση του αρχετυπικού πλέον συστήματος ιοντικού υγρού, του χλωριδίου του 1-αιθυλο-3-μεθυλο-ιμιδαζολίου με το χλωριούχο αργίλιο (III) $[C_2mim]Cl-AlCl_3$ και μεταγενέστερα στο χαρακτηρισμό αυτού του συστήματος. Οι προβλέψεις των Wilkes και Hussey επιβεβαιώθηκαν πλήρως από τα πειραματικά αποτελέσματα ενώ το σύστημα ιοντικού υγρού $[C_2mim]Cl-AlCl_3$ αποδείχθηκε να είναι πολύ λιγότερο ιξώδες από το σύστημα $[C_4py]Cl-AlCl_3$ και επιπλέον να έχει ένα πολύ ευρύτερο ηλεκτροχημικό παράθυρο.

Ένα σημαντικό μειονέκτημα όλων των ιοντικών υγρών χλωριούχου αργιλίου (III) είναι η ευαισθησία τους στην υγρασία, στην οποία αποσυντίθεται καθιστώντας τα ακατάλληλα για βιομηχανική εφαρμογή. Η υγρασία πρέπει να αποκλείεται από τα αντιδραστήρια και τον εξοπλισμό, ενώ όλες οι εργαστηριακές παρασκευές πρέπει να διεξάγονται σε ένα χώρο αδρανούς ατμόσφαιρας.

Το 1992 οι Wilkes και Zaworotko δημοσίευσαν μιας νέας σειράς ιοντικών υγρών τα οποία εξακολουθούσαν να περιέχουν το κατιόν του 1-αιθυλο-3-μεθυλο-ιμιδαζολίου αλλά επιπλέον περιείχαν μια σειρά εναλλακτικών ανιόντων $[C_2mim]X$ ($X = [CH_3CO_2]^-$, $[NO_3]^-$ και $[BF_4]^-$) (Wilkes & Zaworotko, 1992). Αυτά τα καινούργια άλατα μπορούσαν να παρασκευαστούν και να χρησιμοποιηθούν απευθείας στο εργαστήριο, χωρίς να απαιτούν ένα χώρο αδρανούς ατμόσφαιρας.

Στην περίπτωση των εξαφθορο-φωσφορικών $[PF_6]^-$ ιοντικών υγρών η παρουσία υγρασίας απελευθερώνει υδροφθόριο (HF) καθιστώντας τα μη αποδεκτά υλικά για χρησιμοποίησή τους στην ηλεκτροχημεία. Για το σκοπό αυτό ο Grätzel και οι συνεργάτες του ανέπτυξαν ιοντικά υγρά τα οποία βασίστηκαν σε πιο υδρόφοβα ανιόντα όπως το τριφθορο-μεθανο-σουλφονικό $[CF_3SO_3]^-$, το δι[(τριφθορο-μεθυλο)-σουλφονυλ]-ιμίδιο $[N(CF_3SO_2)_2]^-$ και το τρι[(τριφθορο-μεθυλο)-σουλφονυλ]μεθανίδιο $[C(CF_3SO_2)_3]^-$ (Bonhôte, Dias, Papageorgiou, Kalyanasundaram, & Grätzel, 1996). Τα συγκεκριμένα ιονικά υγρά κέρδισαν το ενδιαφέρον

των ερευνητών αφενός λόγω της μικρής δραστηριότητάς τους με το νερό και αφετέρου γιατί παρουσιάζουν μεγάλα ηλεκτροχημικά παράθυρά της τάξεως των 5-6 V όταν το ηλεκτροχημικό παράθυρο του νερού είναι 1,23 V.

Με την πάροδο των ετών, καινούργιες κατηγορίες κατιόντων αναπτύχθηκαν όπως εκείνες του φωσφονίου και του πυρρολιδινίου, καθιστώντας σαφές ότι θα μπορούσε να συντεθεί ένα πλήθος απλών ιοντικών υγρών. Όμως, το ζήτημα του ορισμού ενός "ιοντικού υγρού" εξακολουθούσε να αποτελεί αντικείμενο συζητήσεων.

Το 1997 ο Kenneth Seddon περιέγραψε: «Τα ιοντικά υγρά είναι, απλά, υγρά που αποτελούνται εξ ολοκλήρου από ιόντα. Έτσι, το τηγμένο χλωριούχο νάτριο είναι ένα ιοντικό υγρό: ένα διάλυμα χλωριούχου νατρίου σε νερό, που είναι ένας μοριακός διαλύτης, είναι ένα ιοντικό διάλυμα. Ο όρος ιοντικά υγρά έχει επιλεχθεί με προσοχή, καθώς ο συνηθέστερα χρησιμοποιημένος όρος τηγμένα άλατα (ή απλά τήγματα) είναι σχετικός και παραπέμπει σε μια λανθασμένη εικόνα αυτών, ως υλικά υψηλής θερμοκρασίας, διαβρωτικά και ιξώδη (όπως ο τηγμένος κρύολιθος)» (Seddon, 1997).

Το 1999 ο Thomas Welton δίνει τον ορισμό του ιοντικού υγρού σε θερμοκρασία δωματίου (room-temperature ionic liquid, RTIL) (Welton, 1999). Ο ορισμός αναπαράχθηκε και αναθεωρήθηκε το 2011 σε μια δεύτερη δημοσίευση του Welton. Όπως αναφέρει ο ίδιος (Hallett & Welton, 2011): «ιοντικό υγρό σε θερμοκρασία δωματίου, μη υδατικό ιοντικό υγρό, τηγμένο άλας, υγρό οργανικό άλας και συντηγμένο άλας, όλοι αυτοί οι όροι έχουν χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή των αλάτων στην υγρή φάση» και συνεχίζοντας «ο όρος ιοντικό υγρό υποδηλώνει ένα άλας με χαμηλό σημείο τήξης».

Σήμερα, τα πιο συνηθισμένα ιοντικά υγρά σχηματίζονται μέσω ενός συνδυασμού ενός οργανικού ετεροκυκλικού κατιόντος με ένα ανόργανο ή οργανικό ανιόν. Επιπλέον έχει αναγνωρισθεί ότι η ασυμμετρία του κατιόντος αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα στην ελάττωση των σημείων τήξεως των ιοντικών αλάτων. Για παράδειγμα τα συμμετρικά κατιόντα του 1,3-διμεθυλο-ιμιδαζολίου και 1,3-δαιθυλο-ιμιδαζολίου δίνουν υψηλότερα σημεία τήξεως από τα ασύμμετρα κατιόντα του 1-αιθυλο-3-μεθυλο-ιμιδαζολίου και 1-βουτυλο-3-μεθυλο-ιμιδαζολίου. Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει το σημείο τήξεως είναι η παρουσία ή η απουσία ισχυρών δεσμών υδρογόνου στο πλέγμα του ιοντικού υγρού. Ύπαρξη ισχυρών δεσμών υδρογόνου οδηγεί σε υψηλότερα σημεία τήξεως. Για το λόγο αυτό τα αλογονούχα άλατα τείνουν να έχουν πολύ υψηλότερα σημεία τήξεως από τα τετραθοροβορικά (Holbrey & Seddon, 1999) ή εξαθορο-φωσφορικά τους ανάλογα (Gordon, Holbrey, Kennedy, & Seddon, 1998).

Από τα παραπάνω συνάγεται ότι με τη βοήθεια υπολογιστικών μελετών είναι εφικτός ο σχεδιασμός και πρόβλεψη των ιδιοτήτων των ιοντικών υγρών για συγκεκριμένες εφαρμογές. Η δυνατότητα προσαρμογής της δομής και των ιδιοτήτων τους είναι ένα μοναδικό

χαρακτηριστικό των ιοντικών υγρών. Με την επιλογή ομάδων κατιόντων και ανιόντων ή/και την προσάρτηση συγκεκριμένου λειτουργικού τμήματος σε αυτά ένα ιοντικό υγρό μπορεί να προσαρμοσθεί σε συγκεκριμένες ανάγκες. Έχει προβλεφθεί ότι είναι δυνατοί περίπου 10^{14} συνδυασμοί κατιόντων και ανιόντων (Kumar, Cho, & Moon, 2014). Για παράδειγμα, υπάρχουν εξακόσιοι περίπου συμβατικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται εκτενώς στις βιομηχανικές διεργασίες, συγκριτικά με τουλάχιστον ένα εκατομμύριο απλά ιοντικά υγρά που μπορούν εύκολα να παρασκευασθούν στο εργαστήριο (Plechkova & Seddon, 2008). Συνεπώς, ένα τρισεκατομμύριο τριαδικά συστήματα θα μπορούσαν να σχεδιαστούν για τη βελτιστοποίηση μιας συγκεκριμένης αντίδρασης, οδηγώντας σε μέγιστη απόδοση και καθαρότητα του απομονωμένου προϊόντος. Επομένως τα ιοντικά υγρά μπορούν δικαιολογημένα να χαρακτηριστούν ως «διαλύτες σχεδιασμού» (designer solvents) (Freemantle, 1998) ή ως «μέσα σχεδιασμού» (designer media) (Kumar, Cho, & Moon, 2014) αφού επιτρέπουν ελευθερία και προσφέρουν ευελιξία στο σχεδιασμό μιας διαδικασίας άγνωστης μέχρι πρότινος.

2.2 Ιδιότητες των ιοντικών υγρών

Το μεγάλο ενδιαφέρον που επιδεικνύει η επιστημονική κοινότητα για τα ιοντικά υγρά οφείλεται κυρίως στην ικανότητά τους να μεταφέρουν ηλεκτρικά φορτία, στο ευρύ φάσμα θερμοκρασιών που παραμένουν στην υγρή κατάσταση, στην πολύ χαμηλή τάση ατμών που παρουσιάζουν, στην μη-αναφλεξιμότητά τους και στη σημαντική ιδιότητά τους να διαλύουν επιλεκτικά συγκεκριμένες ενώσεις. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών εξαρτώνται από τη δομή τους, συνεπώς η συσχέτιση μεταξύ δομών και ιδιοτήτων των ιοντικών υγρών πρέπει να γίνει κατανοητή πριν από την επιλογή και σύνθεσή τους. Επίσης, οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών μπορούν να ρυθμιστούν με ανάμιξη δύο από αυτά, προσαρμόζοντας το προκύπτον μείγμα στη δεδομένη εφαρμογή. Πρέπει βέβαια να επισημανθεί ότι όλες οι ιδιότητες των ιοντικών υγρών εξαρτώνται ισχυρά από τις ακαθαρσίες που μπορεί να περιέχουν και ιδιαίτερα από την ύπαρξη νερού.

Τα ιοντικά υγρά αναγνωρίζονται παγκοσμίως ως μια καθαρή εναλλακτική λύση από τους συμβατικούς πτητικούς οργανικούς διαλύτες, κυρίως λόγω της αμελητέας τάσης ατμών τους. Για την ασφαλή χρήση αυτών των νέων διαλυτών, είναι απαραίτητο να είναι γνωστή η τοξικότητα και η βιοαποικοδομησιμότητά τους. Μια σωστή κατανόηση των φυσικών ιδιοτήτων των ιοντικών υγρών απαιτείται πριν από τη χρήση τους σε βιομηχανικές εφαρμογές (Pérez De Los Ríos & Hernández Fernández, 2014).

2.2.1 Πυκνότητα

Οι ακριβείς τιμές της πυκνότητας των ιοντικών υγρών, απαιτούνται για το σχεδιασμό του εξοπλισμού όπως είναι οι συμπυκνωτές και οι αντλίες ανακυκλοφορίας, για την εκτέλεση ισοζυγίων μάζας και ενέργειας.

Τα ιοντικά υγρά είναι πυκνότερα από το νερό και από τους περισσότερους συνήθεις διαλύτες, με τιμές πυκνότητας που κυμαίνονται από 0,80 έως 2,10 g/cm³, ενώ στους 293 K οι τιμές περιορίζονται από 0,96 έως 1,65 g/cm³. Η πυκνότητα των ιοντικών υγρών αυξάνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους και του όγκου του ανιόντος, διατηρώντας ίδιο κατιόν (Kulkarni, Branco, Crespo, Nunes, Raymundo, & Afonso, 2007). Τα ιοντικά υγρά που περιέχουν άτομα αλογόνου είναι τα πιο πυκνά. Έτσι, τα υπερφθοροαλκάνια είναι πυκνότερα από τα αλκάνια επειδή τα άτομα φθορίου είναι βαρύτερα από τα άτομα υδρογόνου ενώ είναι πολύ ισχυρότερα ηλεκτροαρνητικά.

Η επίδραση του κατιόντος στην πυκνότητα έχει αναλυθεί από αρκετούς συγγραφείς. Στα ιοντικά υγρά που το ανιόν είναι το δι[(τριφθορο-μεθυλο)-σουλφονυλ]ιμίδιο [(CF₃SO₂)₂N]⁻ η τάση πυκνότητας που ακολουθούν κατιόντα είναι: κατιόν ιμιδαζολίου > κατιόν πυριδίνης > κατιόν πυρρολιδίνης (Regueira, Lugo, & Fernández, 2013). Η σειρά αυτή μπορεί να εξηγηθεί από τη επίπεδη μορφή των κατιόντων ιμιδαζολίου και πυριδίνης εξαιτίας του σχηματισμού δομών συντονισμού. Ωστόσο, αυτή η τάση φαίνεται να εξαρτάται ισχυρά από το ανιόν. Έτσι, έχει αναφερθεί ότι στα ιοντικά υγρά του δικυαναμιδίου η πυκνότητα είναι υψηλότερη όταν το κατιόν είναι της πυρρολιδίνης από ότι του ιμιδαζολίου και της πυριδίνης (Galán Sánchez, Ribé Espel, Onink, Meindersma, & de Haan, 2009). Επιπλέον, φαίνεται ότι η τάση της πυκνότητας των ιοντικών υγρών ιμιδαζολίου είναι υψηλότερη από εκείνη των ιοντικών υγρών πυραζολίου (Chiappe, et al., 2013).

Στα ιοντικά υγρά με ίδιο ανιόν, η πυκνότητα ελαττώνεται με αύξηση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος. Μελέτες που έχουν γίνει σε ιοντικά υγρά που αποτελούνταν από αλκυλοθειικά ανιόντα και κατιόντα του αλκυλο-μεθυλο-ιμιδαζολίου ή της N-αλκυλο-ισοκινολίνης έδειξαν ότι οι πυκνότητες ελαττώνονται με την αύξηση του αριθμού των μεθυλενικών αλυσίδων. Η ίδια επίδραση βρέθηκε και στις πολικές μοριακές ενώσεις. Σε όλους αυτούς τους τύπους των ιοντικών υγρών, η αύξηση του μήκους της αλυσίδας των μορίων οδηγεί σε μια αύξηση των δυνάμεων διασποράς μεταξύ των αλειφατικών ανθρακικών αλυσίδων των γειτονικών μορίων (αλλά επίσης σε μια ελάττωση των πολικών ή δεσμών υδρογόνου) οδηγώντας στη δημιουργία ενός ιοντικού υγρού χαμηλής πυκνότητας (Seddon, Stark, & Torre, 2002), (Palomar, Ferro, Torrecilla, & Rodríguez, 2007).

Τα περισσότερα από τα ιοντικά υγρά ιμιδαζολικού τύπου που έχουν μελετηθεί βασίζονται σε κατιόντα διαλκυλο-ιμιδαζολίου. Οι σπάνιες μελέτες της πυκνότητας των ιοντικών υγρών που περιέχουν κατιόντα τριαλκυλο-ιμιδαζολίου, δείχνουν ότι η εισαγωγή ενός τρίτου αλκυλίου ως υποκατάστατο στη C₂ θέση του ιμιδαζολικού δακτυλίου, ελαττώνει την πυκνότητα (Fredlake, Crosthwaite, Hert, Aki, & Brennecke, 2004).

2.2.2 Ιξώδες

Η γνώση του ιξώδους είναι απαραίτητη για τη μεταφορά μιας διαδικασίας σε μεγαλύτερη κλίμακα. Σε γενικές γραμμές, μια χαμηλή τιμή ιξώδους είναι επιθυμητή για την ελαχιστοποίηση του κόστους άντλησης σε εφαρμογές διαλυτών, ενώ υψηλότερα ιξώδη μπορεί να ευνοούν τις διεργασίες διαχωρισμού με υποστηριζόμενες μεμβράνες (Rooney, Jacquemin, & Gardas, 2009).

Τα ιοντικά υγρά είναι συχνά πιο παχύρρευστα από τους συμβατικούς διαλύτες και τα ιξώδη τους κυμαίνονται από 7 έως 1800 mPa, σε συνθήκες περιβάλλοντος. Αυτή η ιδιότητα εξαρτάται ισχυρά από τη μοριακή δομή και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων: ηλεκτροστατικές, δυνάμεις van der Waals και δεσμοί υδρογόνου (Gaciño, Regueira, Lugo, Comuñas, & Fernández, 2011), (Chiappe, et al., 2013). Με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας αλκυλίων, τα ιοντικά υγρά γίνονται πιο ιξώδη εξαιτίας της αύξησης των αλληλεπιδράσεων van der Waals. Επιπλέον, ο μη-εντοπισμός φορτίου του ανιόντος όπως για παράδειγμα μέσω της φθορίωσης, ελαττώνει το ιξώδες, λόγω της αποδυνάμωσης των δεσμών υδρογόνου (Greaves & Drummond, 2008), (Pensado, Comuñas, & Fernández, 2008), ενώ η συμμετρία και η μοριακή μάζα του ανιόντος είναι ακόμη δύο παράγοντες που επηρεάζουν το ιξώδες.

Κατά γενική παραδοχή, φαίνεται ότι το ιξώδες των ιοντικών υγρών επηρεάζεται πολύ περισσότερο από τη δομή του ανιόντος, παρά από τη δομή του κατιόντος. Συγκεκριμένα, οι επικρατέστερες τάσεις είναι οι ακόλουθες (Pensado, Comuñas, & Fernández, 2008), (Yu G. , Zhao, Wen, Yang, & Chen, 2011):

1. Χαμηλό ιξώδες εμφανίζουν τα ιοντικά υγρά που τα ανιόντα τους έχουν μεγάλη ευκαμψία και μη-εντοπισμό ηλεκτρονιακού φορτίου. Ο μη-εντοπισμός ηλεκτρονιακού φορτίου μέσω φθορίωσης, μειώνει το ιξώδες λόγω αποδυνάμωσης των δεσμών υδρογόνου.
2. Υψηλό ιξώδες εμφανίζουν τα ιοντικά υγρά που τα ανιόντα τους έχουν άκαμπτες δομές (έλλειψη βαθμών ελευθερίας), παρουσιάζουν εντοπισμένο αρνητικό φορτίο και αύξηση των δυνάμεων Van der Waals, εξαιτίας της αύξησης του αριθμού των μεθυλενικών ομάδων που περιέχουν.

Επίσης, για το ίδιο κατιόν τα ανιόντα χλωρίου και φθορίου έχουν υψηλότερα ιξώδη από όλα τα άλλα ανιόντα όπως φαίνεται ακολούθως: $[I]^- > [Cl]^- > [PF_6]^- > [BF_4]^- \sim [NO_3]^- > [(CF_3SO_2)_2N]^-$ (Kumar, Cho, & Moon, 2014).

Οι τιμές ιξώδους των ιοντικών υγρών που περιέχουν στο κατιόν τους ένα δακτύλιο, ακολουθούν τη σειρά: κατιόν ιμιδαζολίου < κατιόν πυριδίνης < κατιόν πυρρολιδίνης < κατιόν οξαζολιδίνης < κατιόν πιπεριδίνης < κατιόν μορφολίνης. Συμπερασματικά, τα ιοντικά υγρά που σχηματίζονται με ένα κατιόν εξαμελούς δακτυλίου είναι πιο παχύρρευστα από εκείνα με πενταμελή δακτύλιο, ενώ τα ιοντικά υγρά που περιέχουν κατιόντα με κορεσμένο δακτύλιο είναι πιο ιξώδη από εκείνα με αρωματικό δακτύλιο (Yu G. , Zhao, Wen, Yang, & Chen, 2011).

Ότι ισχύει για την επίδραση του αριθμού των ομάδων μεθυλενίου στα ανιόντα, ισχύει και στα κατιόντα. Υπάρχει έντονη αύξηση του ιξώδους καθώς η αλυσίδα αλκυλίου στο κατιόν αναπτύσσεται. Έτσι, έχει παρατηρηθεί ότι για ιοντικά υγρά με το ίδιο ανιόν, το ιξώδες αυξάνεται με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας αλκυλίου του κατιόντος στο υποκατεστημένο ιμιδαζόλιο (Seddon, Stark, & Torre, 2002), εξαιτίας της αύξησης των αλληλεπιδράσεων Van der Waals.

Εντούτοις, μερικά ιοντικά υγρά με ομάδες αιθυλίου είναι λιγότερο ιξώδη από τα αντίστοιχα με ομάδες μεθυλίου. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε μεγαλύτερη ευελιξία της ομάδας του αιθυλίου από εκείνη της ομάδας μεθυλίου. Οι περισσότεροι βαθμοί ελευθερίας των διαμορφώσεων του αιθυλίου, μπορεί να αντισταθμίζουν εν μέρει την αύξηση των αλληλεπιδράσεων Van der Waals (Yu G. , Zhao, Wen, Yang, & Chen, 2011).

Σε συνέχεια των παραπάνω, έχει βρεθεί ότι η μεθυλίωση στη θέση C₂ του κατιόντος το 1-μεθυλο-3-αιθυλο-ιμιδαζολίου (Fumino, Wulf, & Ludwig, 2008), ελαττώνει τις μεγάλης εμβέλειας αλληλεπιδράσεις Van der Waals και αυξάνει τις αλληλεπιδράσεις Coulomb. Με αυτόν τον τρόπο αναδιατάσσοντας το δίκτυο φορτίων αναδιατάσσεται και γίνεται πιο ιοντικό το κατιόν, ενώ αποκτά μια πιο συμπαγή και συγκροτημένη δομή, με αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους και του σημείου τήξεως.

2.2.3 Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των ιοντικών υγρών σ , είναι μια κρίσιμη ιδιότητα για τον έλεγχο της καταλληλότητας τους σε ηλεκτροχημικές διαδικασίες, σε εφαρμογές ηλιακής ενέργειας και σε μπαταρίες λιθίου.

Επειδή τα ιοντικά υγρά αποτελούνται εξ' ολοκλήρου από ιόντα, θα ήταν αναμενόμενη μια υψηλή τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας, σ . Παρόλα αυτά, οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι σχετικά χαμηλές συγκριτικά με τα συμβατικά υδατικά διαλύματα

ηλεκτρολυτών που χρησιμοποιούνται στις ηλεκτροχημικές εφαρμογές (40-75 S/m). Οι χαμηλές αγωγιμότητες μπορούν να αποδοθούν στη μικρή διαθεσιμότητα φορέων-φορτίων εξαιτίας του συνδυασμού ή/και της συσσώρευσης ιόντων, καθώς επίσης και στην μειωμένη κινητικότητα των φορέων αυτών ως αποτέλεσμα του μεγάλου μεγέθους τους. Η δυνατότητα σχεδιασμού ιοντικών υγρών επιτρέπει τη δημιουργία υγρών με συγκεκριμένες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Έτσι, στους 25 °C κυμαίνεται από 0,0017 έως 11,874 S/m (Zhang, Sun, He, Lu, & Zhang, 2006).

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των ιοντικών υγρών εξαρτάται από την ευκινησία των ιόντων που τα αποτελούν, η οποία με τη σειρά της επηρεάζεται από το ιξώδες, το μέγεθος του ιόντος και τις συνδέσεις του. Μικρά ιόντα με μικρές εσωτερικές ιοντικές αλληλεπιδράσεις συνήθως δίνουν υψηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας (Pinkert, Ang, Marsh, & Pang, 2011).

Σε σχέση με την επίδραση των κατιόντων, οι τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας αυξάνονται καθώς η μοριακή μάζα και το μέγεθος μειώνονται ή όταν το κατιόν γίνεται λιγότερο συμμετρικό. Συνεπώς, στα ιοντικά υγρά του ιμιδαζολίου και της πυρρολιδίνης, η ηλεκτρική αγωγιμότητα ελαττώνεται όταν αυξάνεται το μήκος της αλυσίδας του αλκυλίου ενώ αυξάνεται όταν αιθερομάδες προσθέτονται στην αλυσίδα του αλκυλίου (Greaves & Drummond, 2008), (Makino, Kanakubo, Umecky, Suzuki, Nishida, & Takano, 2012). Η ηλεκτρική αγωγιμότητα συνήθως μειώνεται ακολουθώντας την παρακάτω σειρά κατιόντων: ιμιδαζολίου > πυρρολιδινίου > αμμωνίου. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί λόγω της διαφορετικής διαμόρφωσης των κατιόντων. Έτσι η επίπεδη δομή του ιμιδαζολικού δακτυλίου φαίνεται να προσδίδει μεγαλύτερη αγωγιμότητα από την τετραεδρική διάταξη των αλκυλομάδων που εμφανίζεται στα ιοντικά υγρά του αμμωνίου (Liu, Liu, & Li, 2010), (MacFarlane, Meakin, Sun, Amini, & Forsyth, 1999).

Όσον αφορά στην επίδραση των ανιόντων στην ηλεκτρική αγωγιμότητα των ιοντικών υγρών έχουν αναφερθεί διάφορες τάσεις. Στην περίπτωση των ιοντικών υγρών του 1-βουτυλο-3-μεθυλο-ιμιδαζολίου, η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται με την ακόλουθη σειρά ανιόντων : $[Cl]^- < [Br]^- < [I]^- < [BF_4]^- < [NCS]^- < [N(CN)_2]^-$ (Leys, et al., 2010).

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι κατά προσέγγιση αντιστρόφως ανάλογη με το ιξώδες η . Και οι δύο ιδιότητες συνδέονται μεταξύ τους με τον εμπειρικό νόμο του Walden:

$$\Lambda \eta^a = C$$

όπου Λ είναι η μοριακή ηλεκτρική αγωγιμότητα, C είναι σταθερά και a είναι μια ρυθμιζόμενη παράμετρος. Για τα ιοντικά υγρά, το a είναι γενικά λίγο μικρότερο της μονάδας, το οποίο υποδηλώνει ότι η εξάρτηση του Λ από την πίεση και τη θερμοκρασία είναι λίγο χαμηλότερη σε σχέση με το ιξώδες.

2.2.4 Επιφανειακή τάση

Η επιφανειακή τάση γ , είναι μια σημαντική ιδιότητα για τη μελέτη των ελεύθερων επιφανειών, λόγω της επίδρασής της στο ρυθμό μεταφοράς και απορρόφησης ατμού στη διεπιφάνεια μεταξύ υγρού και ατμού. Για το λόγο αυτό, η σχέση μεταξύ χημικής δομής και επιφανειακής τάσης είναι θεμελιώδης στις χημικές διεργασίες, στη μηχανική των αντιδραστήρων, στα φαινόμενα ροής και μεταφοράς στα πορώδη μέσα (Rooney, Jacquemin, & Gardas, 2009).

Οι τιμές επιφανειακής τάσης των ιοντικών υγρών στην επιφάνεια υγρού/αέρα είναι υψηλότερες από εκείνες των συμβατικών διαλυτών (εξάνιο 18 mN/m στους 298 K) και των οργανικών ενώσεων αλλά όχι τόσο υψηλές όσο εκείνη του νερού (71,97 mN/m στους 298 K). Η επιφανειακή τάση των ιοντικών υγρών ελαττώνεται όταν τα ιόντα που τα απαρτίζουν έχουν την ικανότητα να συγκροτούν συμπυκνωμένες δομές και αυξάνεται όταν αυξάνεται η συνεκτικότητα των ιοντικών υγρών μέσω αύξησης των δεσμών υδρογόνου (Pensado, Comuñas, & Fernández, 2008). Η ελάττωση της επιφανειακής τάσης των περισσότερων ιοντικών υγρών με την αύξηση της θερμοκρασίας, είναι μικρότερη από εκείνη του νερού και παρόμοια με εκείνη του κ-οκτανίου και του κ-υπερφοβοροβουτανίου ή του NaCl (Tariq, Freire, Saramago, Coutinho, Canongia Lopes, & Rebelo, 2012).

Όσον αφορά στις αλκυλομάδες του υποκατεστημένου ιμιδαζολικού δακτυλίου, η επιφανειακή τάση των 3-αλκυλο-1-μεθυλο-ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών με $[(CF_3SO_2)_2N]^+$, $[PF_6]^-$ και $[BF_4]^-$ ελαττώνεται με την αύξηση του αριθμού ατόμων άνθρακα της αλκυλομάδας. Η μείωση αυτή, είναι πιο έντονη στις δύο τελευταίες οικογένειες ιοντικών υγρών. Η ίδια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και στα ιοντικά υγρά του 3-αλκυλο-1-μεθυλο-πυρρολιδινίου και του τετρααλκυλ-αμμωνίου. Συνεπώς, τα μακριά αλκυλικά τμήματα των αλυσίδων τείνουν να διαχωρίζονται και να συγκεντρώνονται προς την επιφάνεια, σχηματίζοντας ένα στρώμα που μοιάζει με αλκάνιο (Tariq, Freire, Saramago, Coutinho, Canongia Lopes, & Rebelo, 2012). Επιπλέον, η υποκατάσταση με αλκύλιο στη θέση C₂ του ιμιδαζολίου φαίνεται να οδηγεί σε λίγο πιο υψηλές τιμές επιφανειακής τάσης.

Για τα 3-αιθυλο-1-μεθυλο-ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά, η επιφανειακή τάση αυξάνεται σύμφωνα με τον τύπο του ανιόντος τον οποίο περιέχουν ως εξής: $[(CF_3SO_2)_2N]^+ < [N(CN)_2]^+ < [BF_4]^- < [I_7]^- < [I_9]^-$ ενώ για τα 3-βουτυλο-1-μεθυλο-ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά έχει διαπιστωθεί η ακόλουθη σειρά: $[CF_3SO_3]^+ < [BF_4]^- < [Cl]^- < [I_7]^-$. Για ένα συνηθισμένο κατιόν τα ανιόντα ακολουθούν την ακόλουθη σειρά αύξησης της επιφανειακής τάσης: $[(CF_3SO_2)_2N]^+ < [BF_4]^- < [PF_6]^- < [I]^-$ (Law & Watson, 2001).

Αυτές οι τάσεις υποδεικνύουν ότι μεγάλα, εύκαμπτα και/ή ασύμμετρα ανιόντα όπου το φορτίο δεν είναι εντοπισμένο μεταξύ των ατόμων που τα απαρτίζουν, τείνουν να δίνουν ιοντικά υγρά με χαμηλότερες τιμές επιφανειακής τάσης.

2.2.5 Σημείο τήξεως

Τα καθαρά κρυσταλλικά στερεά έχουν μια χαρακτηριστική θερμοκρασία στην οποία το στερεό τήκεται και γίνεται υγρό που ονομάζεται «σημείο τήξης» και αντίστοιχα τα υγρά έχουν μια χαρακτηριστική θερμοκρασία στην οποία μετατρέπονται σε στερεά, γνωστή ως «σημείο πήξης». Και οι δύο θερμοκρασίες προσδιορίζονται συνήθως με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (differential scanning calorimetry, DSC). Θεωρητικά, το σημείο τήξεως ενός στερεού θα έπρεπε να είναι το ίδιο με το σημείο πήξης του υγρού. Στην πράξη, μικρές διαφορές μεταξύ αυτών των τιμών μπορούν να παρατηρηθούν στα συνηθισμένα υγρά, ενώ σημαντικές διαφορές, μεγαλύτερες από τους 100 K έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία για τα ιοντικά υγρά (Ngo, LeCompte, Hargens, & McEwen, 2000).

Επιπρόσθετα, η υαλώδης μετάπτωση είναι μια άτυπη μετάβαση φάσης, η οποία περιλαμβάνει μια συνεχή αλλαγή στη δομή, δεν έχει μια ακριβή θερμοκρασία μετάβασης, αλλά υπάρχει μια ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή μετασχηματισμού του υλικού, κατά αρκετούς βαθμούς Kelvin. Ωστόσο, η ακριβής θερμοκρασία που οι αλλαγές αυτές εμφανίζονται εξαρτάται από το ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας και γενικότερα από το πρωτόκολλο προετοιμασίας. Η υαλώδης μετάβαση συμβαίνει στα άμορφα πολυμερή, αν και εμφανίζεται σε κάποια κρυσταλλικά πολυμερή με ένα ποσοστό άμορφου υλικού.

Έχουν προταθεί τρεις τύποι ιοντικών υγρών σε σχέση με τη θερμική συμπεριφορά τους (Fredlake, Crosthwaite, Hert, Aki, & Brennecke, 2004). Στη πρώτη κατηγορία ιοντικών υγρών, το σημείο πήξης κατά την ψύξη είναι διαφορετικό από το σημείο τήξης κατά τη θέρμανση. Τα συγκεκριμένα ιοντικά υγρά κρυσταλλώνονται εύκολα και δεν εμφανίζουν υαλώδη κατάσταση. Ένα παράδειγμα αποτελεί το 3-βουτυλο-1-μεθυλο-ιμιδαζολικό ιοντικό υγρό του $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$. Στη δεύτερη κατηγορία ιοντικών υγρών δεν εμφανίζεται πραγματική μετάπτωση φάσης και δεν υπάρχουν σημεία τήξης και πήξης. Εμφανίζεται μόνο μια άμορφη υαλώδης κατάσταση κατά την ψύξη και επανασχηματισμός της υγρής κατάστασης κατά τη θέρμανση. Το 3-βουτυλο-1-μεθυλο-ιμιδαζολικό ιοντικό υγρό του $[\text{BF}_4]^-$ εμφανίζει τέτοια θερμική συμπεριφορά. Η τρίτη κατηγορία ιοντικών υγρών χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση υαλώδους κατάστασης κατά τη διάρκεια της ψύξης, ακριβώς όπως παρατηρείται στην προηγούμενη κατηγορία ιοντικών υγρών. Ωστόσο, κατά τη θέρμανση το ιοντικό υγρό περνάει από την υαλώδη κατάσταση σε μια φάση υπόψυκτου υγρού, στη συνέχεια συμβαίνει μια ψυχρή κρυστάλλωση και ακολούθως με την περαιτέρω θέρμανση το δείγμα τήκεται στο

σημείο τήξης του. Η ψυχρή κρυστάλλωση είναι μια εξώθερμη μετάβαση από την κατάσταση του υπόψυκτου υγρού στην στερεή κρυσταλλική κατάσταση, με θέρμανση και παρατηρείται στα πολυμερή και σε άλλα άμορφα υλικά. Ένα παράδειγμα ιοντικού υγρού της συγκεκριμένης κατηγορίας αποτελεί το 3-βουτυλο-1-μεθυλο-ιμιδαζολικό ιοντικό υγρό του $[(CF_3SO_2)_2N]^+$.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Zhang, Lu, Zhou, Li, Zhang, & Li, 2009) τα ιοντικά υγρά εμφανίζουν την τάση, το σημείο τήξης τους να ελαττώνεται με την αύξηση του μήκους της αλκυλικής τους αλυσίδας όμως μέχρι ενός ορίου, μετά το οποίο το σημείο τήξης τους αρχίζει πλέον να αυξάνεται. Επιπλέον, τα ιοντικά υγρά με ιμιδαζολικό δακτύλιο παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές σημείου τήξης συγκριτικά με τα ιοντικά υγρά με παρόμοια διάρθρωση δομής.

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν το σημείο τήξης των ιοντικών υγρών είναι το μέγεθος και η συμμετρία των ιόντων, η κατανομή φορτίων στα ιόντα, οι δεσμοί υδρογόνου και οι αλληλεπιδράσεις Van der Waals.

Συνήθως τα ιοντικά υγρά με μεγάλα και μη συμμετρικά ιόντα έχουν χαμηλότερα σημεία τήξης. Τόσο τα κατιόντα όσο και τα ανιόντα συνεισφέρουν στην ελάττωση του σημείου τήξης των ιοντικών υγρών. Αύξηση του μεγέθους του ανιόντος οδηγεί σε μείωση του σημείου τήξης (Wasserscheid & Keim, 2000) όπως στην περίπτωση των ιοντικών υγρών του 1-αιθυλο-3-μεθυλο-ιμιδαζολίου με τα ανιόντα: $[BF_4]^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ και $[C_2H_5SO_4]^-$, τα οποία εμφανίζουν σημεία τήξης 15 °C, -3 °C και -20 °C αντιστοίχως (Endres & El Abedin, 2006). Όμοια αύξηση του μεγέθους και της μη συμμετρικής υποκατάστασης στα κατιόντα, ελαττώνει το σημείο τήξης των ιοντικών υγρών.

2.2.6 Θερμική Σταθερότητα

Η θερμική σταθερότητα και η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας ενός ιοντικού υγρού είναι σημαντικοί παράγοντες για την επιλογή του σε μια αντίδραση ή σε μια διεργασία διαχωρισμού. Η τεχνική που χρησιμοποιείται περισσότερο για τον καθορισμό της θερμικής σταθερότητας μιας ουσίας είναι η θερμοσταθμική ανάλυση (thermogravimetry, TG). Η θερμική σταθερότητα μιας ουσίας σε συγκεκριμένες συνθήκες, κυρίως χαρακτηρίζεται με τον προσδιορισμό της αρχικής θερμοκρασίας (T_{onset}).

Στην περίπτωση των ιοντικών υγρών, η αρχική θερμοκρασία συχνά υπερεκτιμά τη θερμική τους σταθερότητα για μακρύ χρονικό διάστημα. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η αποικοδόμηση των ιοντικών υγρών αρχίζει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και συνεπώς, η τιμή της αρχικής θερμοκρασίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μια σχετική παράμετρος της θερμικής σταθερότητας.

Η θερμική σταθερότητα των ιοντικών υγρών επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες όπως το είδος του κατιόντος και του ανιόντος, οι δομικές τροποποιήσεις του κατιόντος (μήκος και διαφορετικές λειτουργικότητες της αλυσίδας της αλκυλομάδας) και οι ακαθαρσίες (νερό, χλωρίδια). Το ανιόν σχετίζεται περισσότερο με τη θερμική σταθερότητα ενός ιοντικού υγρού (Crosthwaite, Muldoon, & Brennecke, 2005), (Huddleston, Visser, Reichert, Willauer, Broker, & Rogers, 2001), επηρεάζοντας όχι μόνο τη θερμοκρασία αποικοδόμησης αλλά και την πορεία που ακολουθεί αυτή η διαδικασία (D'Anna, Gunaratne, Lazzara, Noto, Rizzoa, & Seddon, 2013). Η θερμική σταθερότητα αυξάνεται με το μέγεθος του ανιόντος, ενώ το κατιόν φαίνεται να επηρεάζει λιγότερο αυτή την ιδιότητα (Kamavaram & Reddy, 2013). Η θερμική σταθερότητα ακολουθεί την παρακάτω σειρά με τη μεταβολή του ανιόντος: $[(CF_3SO_2)_2N]^- \approx [CF_3SO_3]^- > [BF_4]^- > [PF_6]^- > [(C_2F_5)_3PF_3]^- > [I]^- \approx [Cl]^- \approx [Br]^-$.

Τα ιοντικά υγρά ιμιδαζολικού τύπου είναι περισσότερο σταθερά από τα αντίστοιχα με κατιόντα πυριδίνης, φωσφονίου, αμμωνίου, πυρρολιδίνης και πιπεριδίνης (Siedlecka, Czerwicka, Stolte, & Stepnowski, 2011). Επιπλέον, οι τιμές των θερμοκρασιών αποικοδόμησης ελαττώνονται ελαφρά με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας της αλκυλομάδας (Maton, De Vos, & Stevens, 2013). Τα δικατιοντικά ιοντικά υγρά εμφανίζουν υψηλότερη θερμική σταθερότητα από τα αντίστοιχα μονοκατιοντικά, παρουσιάζοντας διαφορές στη θερμοκρασία πάνω από 100 K (Anderson J. L., Ding, Ellern, & Armstrong, 2005).

Βέβαια, θα πρέπει να επισημανθεί ότι οι συνθήκες ανάλυσης, προπάντων ο ρυθμός θέρμανσης, επηρεάζουν κατά πολύ τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης.

Η αποικοδόμηση ενός ιοντικού υγρού είναι μια σύνθετη διαδικασία στην οποία λαμβάνουν χώρα διάφορα φαινόμενα όπως: εξάτμιση, καύση, πυρόλυση ή ακόμα και αποικοδόμηση των ενδιάμεσων προϊόντων. Η ταχύτητα αποικοδόμησης των ιοντικών υγρών ακολουθεί το νόμο του Arrhenious (Kamavaram & Reddy, 2013) και είναι ανεξάρτητη από την πίεση.

2.2.7 Θερμική Αγωγιμότητα

Η θερμική αγωγιμότητα μιας ουσίας, λ , είναι η θερμότητα που ρέει μέσα από μια επιφάνεια, ανά μονάδα επιφάνειας και ανά μονάδα χρόνου, διαιρούμενη με το ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας ως προς την απόσταση, κατά τη φορά αγωγής. Ουσιαστικά η θερμική αγωγιμότητα προσδιορίζει την ευκολία ή τη δυσκολία διάδοσης της θερμότητας στο εσωτερικό ενός υλικού.

Η θερμική αγωγιμότητα των ιοντικών υγρών κυμαίνεται μεταξύ 0,1 και 0,2 W/m K, ενώ η θερμική αγωγιμότητα του νερού στην ίδια θερμοκρασία είναι περίπου 0,643 W/m K. Επιπλέον, υπάρχει μεγάλη διαφορά μεταξύ των τιμών της θερμικής αγωγιμότητας των

καθαρών ιοντικών υγρών και εκείνων του τολουολίου και της αιθυλενογλυκόλης. Συνεπώς, τα ιοντικά υγρά μπορούν να χαρακτηριστούν ως «κακοί» θερμικοί αγωγοί, ενώ η θερμική τους αγωγιμότητα αποτελεί περίπου το 15 έως και το 31% της θερμικής αγωγιμότητας του νερού, στην ίδια θερμοκρασία.

Η μεταβολή της θερμικής αγωγιμότητας είναι μικρότερη από τις μεταβολές άλλων ιδιοτήτων που χαρακτηρίζουν τα ιοντικά υγρά. Πολλά ιοντικά υγρά είναι υγροσκοπικά, συνεπώς κατά τη μέτρηση της θερμικής τους αγωγιμότητας πρέπει να δίδεται ιδιαίτερη προσοχή, γιατί το νερό που ενδέχεται να περιέχουν, μπορεί να αυξήσει σημαντικά αυτή τους την ιδιότητα (Ge, Hardacre, Nancarrow, & Rooney, 2007).

Η θερμική αγωγιμότητα διαφορετικών ιοντικών υγρών τύπου 1-βουτυλο-3-μεθυλο-ιμιδαζολίου, φαίνεται να επηρεάζεται ισχυρά από το είδος του ανιόντος με το οποίο το κατιόν είναι συνδεδεμένο. Αντικατάσταση του [BF₄]⁻ από το [(C₂F₅)₃PF₃]⁻ προκαλεί μείωση της θερμικής αγωγιμότητας του ιοντικού υγρού από περίπου 0,18 σε 0,11 W/m K (Ge, Hardacre, Nancarrow, & Rooney, 2007).

2.2.8 Τοξικότητα

Τα ιοντικά υγρά εμφανίζουν διαφορετικούς βαθμούς τοξικότητας, σε σύγκριση με τους συμβατικούς χημικούς διαλύτες, που χρησιμοποιούνται σήμερα στη χημική βιομηχανία. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τα πολλά και διαφορετικά είδη ιοντικών υγρών που έχουν συντεθεί μέχρι τώρα. Τα περισσότερα από τα ιοντικά υγρά που έχουν ελεγχθεί είναι ερεθιστικά κατά την απευθείας δερματική επαφή και έχουν παρόμοια τοξικότητα με τους κλασικούς οργανικούς διαλύτες (Docherty & Kulpra, 2005). Ωστόσο, με την κατάλληλη επιλογή του συστατικού κατιόντος και ανιόντος είναι δυνατόν να σχεδιαστούν μη τοξικά και βιοαποικοδομήσιμα ιοντικά υγρά.

Η τοξικότητα στα ζώα καθορίζεται από τη θανατηφόρα επίδραση που έχει μια ουσία κατά την έκθεσή τους σε αυτή, για μια συγκεκριμένη περίοδο. Στην περίπτωση των θηλαστικών ο χρόνος έκθεσης ελαττώνεται στις 24 ώρες, ενώ στην περίπτωση των ψαριών το χρονικό διάστημα μπορεί να υπερβαίνει τις 96 ώρες.

Η τοξικότητα αρκετών ιοντικών υγρών με διαφορετικά ανιόντα και κατιόντα, μελετήθηκε στο ψάρι *D. rerio* (Pretti, et al., 2006) και εκφράστηκε ως η μέση θανατηφόρα συγκέντρωση (mean lethal concentration, LC₅₀) που απαιτείται για να θανατώσει το 50% των υπό μελέτη ψαριών, μετά από συνεχή έκθεση 96 ωρών. Τα ιοντικά υγρά με δακτύλιο ιμιδαζολίου, πυριδίνης και πυρρολιδίνης εμφάνισαν τιμές LC₅₀ υψηλότερες από 100 mg/L και συνεπώς δεν μπορούν να χαρακτηριστούν ως πολύ θανατηφόρα. Αντίθετα, τα αμμωνιακά άλατα

έδωσαν τιμές LC_{50} σημαντικά χαμηλότερες, από τις τιμές που έχουν αναφερθεί για τους οργανικούς διαλύτες και τις τριτοταγείς αμίνες.

Οι επιπτώσεις της έκθεσης ενός συχνά χρησιμοποιούμενου ιοντικού υγρού, όπως το χλωριούχο 1-βουτυλο-3-μεθυλο-ιμιδαζόλιο μελετήθηκε σε ποντίκια (Bailey, et al., 2008), λόγω της πιθανότητας μόλυνσης του ανθρώπου από βιομηχανικά λύματα ή τυχαίες διαρροές. Βρέθηκε ότι ακόμα και ένα απλό ιοντικό υγρό όπως το παραπάνω, ενδέχεται να έχει δυσμενείς επιπτώσεις.

2.2.9 Οικοτοξικότητα

Οι δοκιμές οικοτοξικότητας χρησιμοποιούνται συνήθως για την ανίχνευση οξέων ή χρόνιων επιδράσεων των υπό μελέτη ουσιών σε αντιπροσωπευτικούς οργανισμούς, ειδικά σε υδρόβιους οργανισμούς. Τέτοιες δοκιμές, όταν γίνονται σε βακτήρια και άλλους μικροοργανισμούς έχουν το πλεονέκτημα ότι δίνουν παρόμοια βιοχημικά μονοπάτια με εκείνα των ανώτερων οργανισμών, έχουν σύντομους κύκλους ζωής και ανταποκρίνονται γρήγορα σε μέτριες αλλαγές στο περιβάλλον τους.

Μελέτη της εκτίμησης περιβαλλοντικού κινδύνου από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα τετραφθοροβορικά ιοντικά υγρά του 1-βουτυλο-3-μεθυλ-ιμιδαζολίου και του 1-μέθυλο-3-οκτυλο-ιμιδαζολίου, πραγματοποιήθηκε με την χρήση οργανισμών βιο-ενδεικτών και *in vitro* βιολογικών μοντέλων (Γσαρπαλή, 2018). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα ιοντικά υγρά ενέχουν σημαντικό περιβαλλοντικό κίνδυνο, καθώς εμφανίζουν τοξική δράση σχεδόν σε όλους τους εκτιθέμενους οργανισμούς και βιολογικά μοντέλα, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από μg έως mg/L . Ειδικότερα, το τετραφθοροβορικό 1-μεθυλο-3-οκτυλο-ιμιδαζολίου που χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη μεγαλύτερης αλκυλικής αλυσίδας, παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τοξικότητα, ενώ δύναται να προκαλέσει σημαντικές διαταραχές στη φυσιολογία των εκτιθέμενων ατόμων/κυττάρων, μέσω της αλληλεπίδρασής του με τα φωσφολιπίδια και τις πρωτεΐνες των κυτταρικών μεμβρανών, ενεργοποιώντας μια σειρά αλυσιδωτών αντιδράσεων στο εσωτερικό των κυττάρων. Συμπερασματικά, τα αποτελέσματα της μελέτης αμφισβητούν την ορθότητα του χαρακτηρισμού των ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών ως «πράσινοι» διαλύτες.

2.2.10 Βιοσυσώρευση

Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού (P) μιας ουσίας ορίζεται ως ο λόγος της μοριακής συγκέντρωσης της ουσίας σε ένα αραιό διάλυμα 1-οκτανόλης και νερού:

$$P = C_i^o / C_i^w$$

όπου C_i^O είναι η μοριακή συγκέντρωση του ιοντικού υγρού στη φάση της οκτανόλης και C_i^W είναι η μοριακή συγκέντρωση του ιοντικού υγρού στην υδατική φάση (De los Ríos, Hernandez-Fernández, Tomás-Alonso, Rubio, Gomez, & Villora, 2008).

Αυτός ο συντελεστής συνήθως χρησιμοποιείται για την ποσοτική μέτρηση της ικανότητας των ουσιών να διαπερνούν τις βιολογικές μεμβράνες. Ένας υψηλός συντελεστής κατανομής υποδηλώνει μεγάλο δυναμικό βιοσυσώρευσης, αποτελεσματική διείσδυση και άρα αυξημένη τοξικότητα.

Συνεπώς, η αμελητέα τάση ατμών των ιοντικών υγρών θα πρέπει να εξεταστεί σε συνδυασμό με την πιθανή βιοσυσώρευσή τους σε ζωντανούς οργανισμούς, προκειμένου να προσδιορισθεί η επικινδυνότητά τους.

Σύμφωνα με μετρήσεις βιοσυσώρευσης που πραγματοποιήθηκαν σε ένα ευρύ φάσμα ιοντικών υγρών, βρέθηκε ότι η βιοσυσώρευσή τους είναι σημαντικά χαμηλότερη από εκείνη των συμβατικών οργανικών διαλυτών, λόγω της ιοντικής φύσης τους (Ropel, Belvèze, Aki, Stadtherr, & Brennecke, 2005). Τα υποκατεστημένα με βουτύλιο ιοντικά υγρά έχουν πολύ μικρότερο συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού ($\log P \approx -2,4$) από τα υποκατεστημένα με οκτύλιο και εξύλιο ιοντικά υγρά ($\log P \approx 0,08$) και επομένως είναι περισσότερο υδατοδιαλυτά. Γι' αυτό το λόγο, τα ιοντικά υγρά που έχουν μακρύτερες αλυσίδες αλκυλίων στα κατιόντα τους είναι πιο τοξικά, ακόμη και από τους συνηθισμένους βιομηχανικούς διαλύτες (Ropel, Belvèze, Aki, Stadtherr, & Brennecke, 2005). Όσο πιο υψηλότερη είναι η υδροφοβικότητα ενός ιοντικού υγρού, τόσο μεγαλύτερη είναι η ικανότητα του να εισχωρεί στις βιολογικές μεμβράνες και επομένως τόσο μεγαλύτερη και η τοξικότητά του.

2.2.11 Βιοαποικοδομησιμότητα

Η βιοαποικοδομησιμότητα σχετίζεται άμεσα με την ικανότητα μιας ουσίας να συσσωρεύεται και να παραμένει στο περιβάλλον. Εύκολα βιοαποικοδομήσιμες, χαρακτηρίζονται οι ενώσεις που μπορούν να βιοαποικοδομηθούν σε επίπεδο υψηλότερο του 60% (Garcia, Gathergood, & Scammells, 2005).

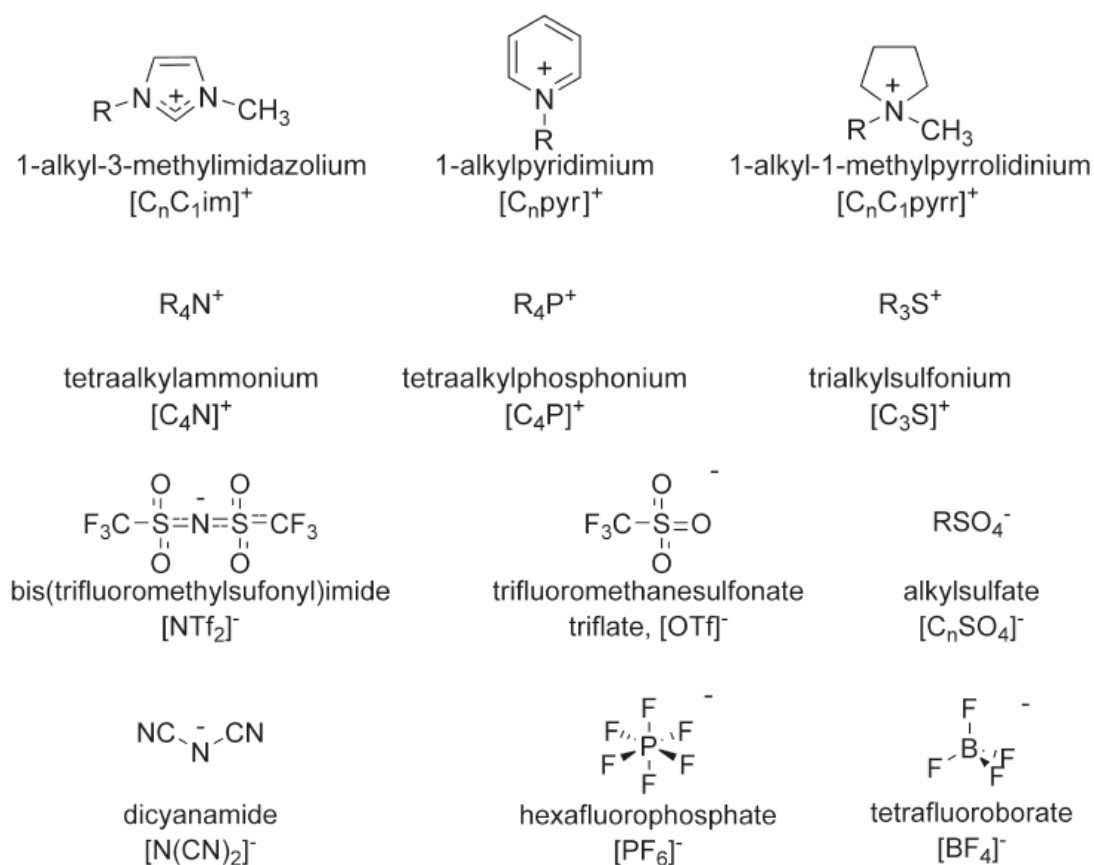
Κάποια ιοντικά υγρά μπορούν να βιοαποικοδομηθούν, ειδικά εκείνα που έχουν μια εστερική ομάδα, στην αλυσίδα αλκυλίου του κατιόντος τους (Coleman & Gathergood, 2010). Τα ιοντικά υγρά του 1-βουτυλο-3-μεθυλ-ιμιδαζολίου με $[Br]^-$, $[Cl]^-$, $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[N(CN)_2]^-$ και $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ παραμένουν σχεδόν άθικτα αφού εμφανίζουν ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας λιγότερο από 5%, μετά από 28 ημέρες παραμονής. Εξάιρεση αποτελεί το αντίστοιχο ιοντικό υγρό με το οκτυλο-θειϊκό ανιόν, $[C_8SO_4]^-$, το οποίο παρουσίασε χαμηλό ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας 25% (Garcia, Gathergood, &

Scammells, 2005). Γενικά, τροποποιήσεις στο ανιόν δεν αντιπροσωπεύουν αλλαγές στη βιοαποικοδομησιμότητα ενός ιοντικού υγρού.

Τα δεδομένα βιοαποικοδόμησης των ιοντικών υγρών είναι σπάνια, συγκριτικά με τις μελέτες τοξικότητας. Οι καινούργιες βιβλιογραφικές αναφορές με θέμα την βιοαποικοδομησιμότητα των ιοντικών υγρών, στοχεύουν κυρίως στη σύνθεση ιοντικών υγρών από βιοανανεώσιμα υλικά όπως η φρουκτόζη, έτσι ώστε τα ιοντικά υγρά να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ανακυκλώσιμοι διαλύτες (Handy, Okello, & Dickenson, Org. Lett., 2003).

2.3 Σύνθεση ιοντικών υγρών

Η χημεία που εμπλέκεται στη σύνθεση των περισσότερων ιοντικών υγρών είναι σχετικά απλή. Τα ιοντικά υγρά παράγονται σε γενικές γραμμές, μέσω μιας από τις δύο οδούς: απλής αλκυλίωσης ή πρωτονίωσης. Από τη φύση των αντιδρώντων που χρησιμοποιούνται, είναι εμφανής η τάση για σχηματισμό παραπροϊόντων και έγχρωμων ακαθαρσιών. Η συντριπτική πλειονότητα των ιοντικών υγρών που συναντώνται σήμερα, περιλαμβάνει τα κατιόντα και τα ανιόντα που απεικονίζονται στο Σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1 Κατιόντα και ανιόντα που απαντώνται στα ιοντικά υγρά (Hallett & Welton, 2011).

Τα κατιόντα του 1-αλκυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου, είναι τα πιο συχνά απαντώμενα. Γι' αυτό το λόγο έμφαση θα δοθεί στη σύνθεση των ιοντικών υγρών που τα περιέχουν (Kuzmina & Hallett, 2016). Η σύνθεση ιοντικών υγρών μέσω αντιδράσεων αλκυλίωσης και με χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων παρουσιάζεται αναλυτικά στο Πειραματικό Μέρος της παρούσας Διατριβής.

2.3.1 Σύνθεση με χρήση υπερήχων

Η σύνθεση ιοντικών υγρών με χρήση υπερήχων έχει διερευνηθεί. Η σύνθεση των μονοκατιοντικών και δικατιοντικών χλωριδίων του 1-αλκυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου έχει πραγματοποιηθεί, απουσία διαλύτη σε ένα πρότυπο εργαστηριακό λουτρό καθαρισμού με υπερήχους (Namboodiri & Varma, 2002). Ο έλεγχος της προόδου της αντίδρασης έγινε οπτικά. Όπως και στη σύνθεση των ιοντικών υγρών με ακτινοβολία μικροκυμάτων, το μίγμα άλλαξε από διανγές σε αδιαφανές, πριν το σχηματισμό ενός διαυγούς, ιξώδους, ελαίου ή την καθίζηση ενός στερεού.

Οι αντιδράσεις με αλκυλοβρωμίδια ολοκληρώθηκαν σε 2 ώρες, με τη θερμοκρασία του λουτρού να αυξάνεται από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος στην τελική των 40 °C και την εσωτερική θερμοκρασία των μιγμάτων να φτάνει τους 125 °C. Γενικά, οι αποδόσεις ήταν σταθερά μεγαλύτερες από 90%, εκτός από εκείνες που αφορούσαν αλκυλοχλωρίδια. Επιπλέον, οι αντιδράσεις με αλκυλοχλωρίδια ήταν πολύ πιο αργές.

Η σύνθεση του χλωριδίου του 1-οκτυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου, $[C_8C_{1im}]Cl$ πραγματοποιήθηκε σε 6 ώρες δίνοντας απόδοση 24%, σε αντίθεση με το βρωμίδιο του 1-οκτυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου, $[C_8C_{1im}]Br$ που παρασκευάστηκε σε 2 ώρες δίνοντας απόδοση 94%. Σημαντική βελτίωση της απόδοσης από 24% σε 86% του του χλωριδίου του 1-οκτυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου επιτεύχθηκε, όταν ένας ανιχνευτής υπερήχων τοποθετήθηκε απευθείας στο μίγμα της αντίδρασης.

2.3.2 Εξουδετέρωση οξέος - βάσης

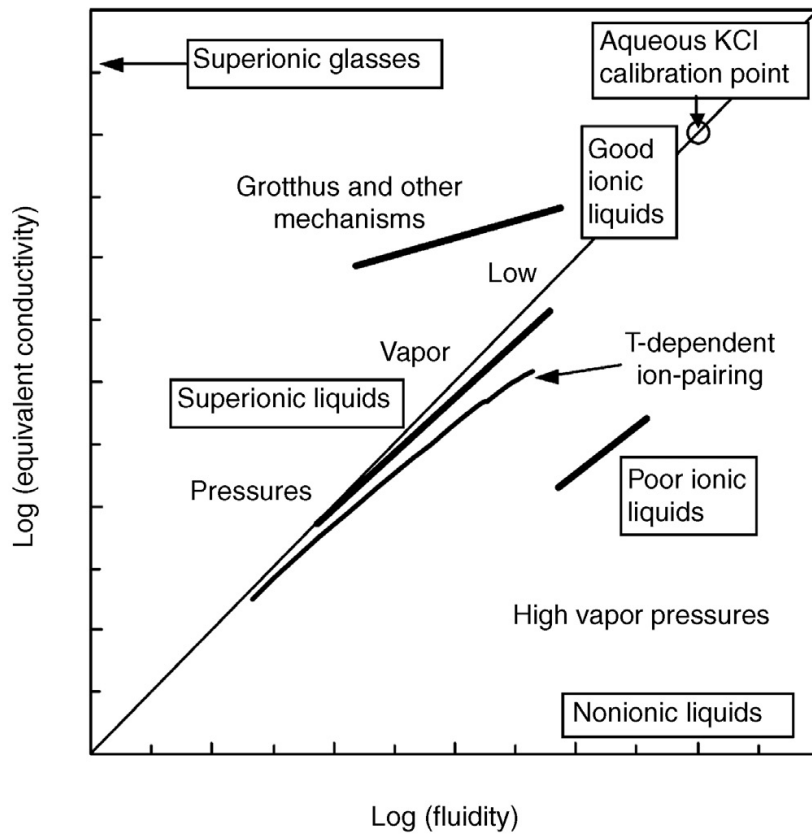
Η αντίδραση εξουδετέρωσης μιας βάσης Brønsted και ενός οξέος Brønsted οδηγεί στη σύνθεση των πρωτικών ιοντικών υγρών. Η βασική διαφορά μεταξύ πρωτικών ιοντικών υγρών (protic ionic liquids, PILs) και των όξινων ιοντικών υγρών Brønsted είναι ότι το πρωτόνιο μεταφέρεται στο ετεροάτομο της βάσης Brønsted. Με αυτόν τον τρόπο το πρωτικό ιοντικό υγρό περιλαμβάνει μια θέση δότη πρωτονίων και μια θέση αποδέκτη πρωτονίου (Greaves & Drummond, 2008). Κύριο χαρακτηριστικό των πρωτικών ιοντικών υγρών, είναι ότι διαθέτουν

ένα διαθέσιμο πρωτόνιο στο κατιόν, με τυπικό εκπρόσωπό τους το νιτρικό αιθυλαμμώνιο (ethylammonium nitrate, EAN).

Ο βαθμός πρωτονίωσης εξαρτάται από τη σχετική ισχύ (τις τιμές των σταθερών οξύτητας, pK_a) των εμπλεκόμενων οξέων και βάσεων, με ένα ισχυρό οξύ να έχει μεγαλύτερη ευκολία μεταφοράς πρωτονίων. Σε ένα ιδανικό σενάριο, η μεταφορά πρωτονίων θα έπρεπε να είναι 100% αποτελεσματική, αλλά αυτό συμβαίνει σπάνια, με αποτέλεσμα την παρουσία συσσωματωμάτων όξινων, ουδέτερων ειδών και άλλων ιόντων. Η εξίσωση και το διάγραμμα Walden συσχετίζουν τη μοριακή ηλεκτρική αγωγιμότητα του ιοντικού υγρού Λ , με τη ρευστότητά του δηλαδή το ιξώδες, η . Σε αυτό το διάγραμμα μια «ιδανική» ευθεία, που προσδιορίζεται χρησιμοποιώντας υδατικά διαλύματα χλωριούχου καλίου (KCl), αντιπροσωπεύει ένα ιδανικό ηλεκτρολυτικό διάλυμα όπου τα ιόντα είναι πλήρως διαχωρισμένα μεταξύ τους, επομένως δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις ιόντων-ιόντων (Yoshizawa, Xu, & Angel, 2003). Η κατηγοριοποίηση των ιοντικών υγρών σύμφωνα με το διάγραμμα Walden φαίνεται στο Σχήμα 2.2. Σε γενικές γραμμές, όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά στις τιμές pK_a μεταξύ του οξέος Brønsted και της βάσης Brønsted, τόσο πιο κοντά στην ιδανική συμπεριφορά Walden είναι το ιοντικό υγρό και τόσο μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα αποτελεσματικής πρωτονίωσης.

Οι οργανικές υπερβάσεις όπως οι γουανιδίνες που τυποποιήθηκαν από τον Ishikawa, έχουν υψηλά pK_a στην περιοχή 19-26 (Ishikawa, 2009). Τα πρωτικά ιοντικά υγρά που παρασκευάστηκαν από αυτές είναι σταθερά στην αποπρωτονίωσή τους από ισχυρές αλκαλικές βάσεις.

Επίσης, ορισμένα πρωτικά ιοντικά υγρά εμφανίζουν βελτιωμένη θερμική σταθερότητα και είναι υποψήφια για κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας. Μια ανάλυση κόστους των απλών πρωτικών ιοντικών υγρών: του όξινου θεικού τριαιθυλαμμωνίου ($[\text{Et}_3\text{NH}][\text{HSO}_4]$) και του όξινου θεικού άλατος του 1-μεθυλιμιδαζολίου ($[\text{HC}_1\text{im}][\text{HSO}_4]$) πραγματοποιήθηκε προκειμένου να προσδιορισθεί η δυνατότητα να αντικαταστήσουν τυπικούς οργανικούς διαλύτες (Chen, Sharifzadeh, Mac Dowell, Welton, & Shah, 2014). Τα συγκεκριμένα ιοντικά υγρά, παρασκευάζονται σε ένα στάδιο με ανάμιξη της βάσης και του οξέος σε ισομοριακές αναλογίες. Η ανάλυση κόστους αποδεικνύει ότι τα δύο ιοντικά υγρά μπορούν πράγματι να ανταγωνιστούν στις τιμές τους υπάρχοντες διαλύτες όπως τον οξικό αιθυλεστέρα, την ακετόνη και μπορούν να είναι φθηνότερα ακόμη και από το τολουόλιο.



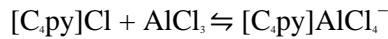
Σχήμα 2.2 Ταξινόμηση των ιοντικών υγρών σύμφωνα με το διάγραμμα Walden και αποκλίσεις από την «ιδανική» ευθεία. Τα «καλά ιοντικά υγρά» είναι εκείνα όπου τα ιόντα είναι πλήρως διαχωρισμένα με καμία ή ελάχιστη αλληλεπίδραση ιόντων-ιόντων, δηλαδή τα ιόντα δρουν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο. Τα «κακά ιοντικά υγρά» είναι εκείνα που έχουν υψηλότερο βαθμό αλληλεπίδρασης ιόντων-ιόντων όπως ζεύξη ιόντων ή συσσωμάτωση (Yoshizawa, Xu, & Angel, 2003).

2.3.3 Αντιδράσεις ανιόντων

Οι ιδιότητες των ιοντικών υγρών μπορούν να ρυθμιστούν με αντιδράσεις που αφορούν το ανιόν του ιοντικού υγρού. Μέσω προσθήκης μεταλλικών αλάτων προκύπτουν τα όξινα ιοντικά υγρά Lewis, ενώ μέσω μετάθεσης του ανιόντος προκύπτει ένα καινούργιο ιοντικό υγρό. Η σύνθεση ιοντικών υγρών μέσω αντίδρασης μετάθεσης ανιόντος παρουσιάζεται αναλυτικά στο Πειραματικό Μέρος της παρούσας Διατριβής.

2.3.3.1 Όξινα ιοντικά υγρά Lewis

Το 1951 μετά την ηλεκτροαπόθεση αλουμινίου από το ιοντικό υγρό που σχηματίστηκε με ανάμιξη του βρωμιδίου της αιθυλοπυριδίνης και του AlCl_3 σε αναλογία 1:2 (Hurley & Wier, 1951), μια σειρά όξινων ιοντικών Lewis έλαβαν χώρα με μεταβολή της μοριακής αναλογίας του AlCl_3 . Καθώς αυξάνεται ο όξινος χαρακτήρας του ιοντικού υγρού μεταβάλλοντας την μοριακή αναλογία του AlCl_3 , διαφορετικά ιοντικά είδη εμφανίζονται στην ισορροπία (Robinson & Osteryoung, 1979):



όπου C_4 = δείχνει το μήκος της αλυσίδας αλκυλίου και py = κατιόν πυριδίνης

Τα όξινα ιοντικά υγρά Lewis όπως τα παραπάνω, όπου οι ποσότητες του μητρικού ιοντικού υγρού και του μεταλλικού άλατος διαφοροποιούνται ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζονται, παράγουν σημαντική εξωτερική θερμότητα όταν τα συστατικά αναμιγνύονται. Επιπλέον, τείνουν να είναι ευαίσθητα στην υγρασία. Το μεταλλικό άλας μπορεί να προστίθεται τμηματικά επιτρέποντας στη θερμότητα να διαχέεται πριν από την προσθήκη περαιτέρω ποσοτήτων. Η επαρκής διάχυση της θερμότητας είναι εξαιρετικά σημαντική προκειμένου να διασφαλιστεί ότι δεν υπάρχει θερμική αποικοδόμηση του ιοντικού υγρού.

Ιοντικά υγρά χαμηλού κόστους και σταθερά στην υγρασία, παρασκευάστηκαν με αντικατάσταση του κατιόντος του ιμιδαζολίου και του χλωριούχου αργιλίου με απλά άλατα τεταρτοταγούς αμμωνίου και χλωριούχο ψευδάργυρο αντιστοίχως (Abbott, Capper, Davies, Munro, Rasheed, & Tambyrajah, 2001). Διαπιστώθηκε ότι το λειτουργικό τεταρτοταγές αμμωνιακό άλας, της χλωριούχου χολίνης, δίνει ιοντικά υγρά με θερμοκρασίες πήξης 23-25 °C. Αυτά τα ιοντικά υγρά παρασκευάστηκαν με ανάμιξη των συστατικών σε περιβαλλοντικές συνθήκες και με ακόλουθη θέρμανση του μίγματος στους 150 °C, με τρόπο αντίθετο από τα ιοντικά υγρά τύπου χλωριούχου αργιλίου. Αυτές οι αντιδράσεις φαίνεται να είναι ενδόθερμες και τα προκύπτοντα ιοντικά υγρά είναι τόσο σταθερά, όσο και εκείνα του χλωριούχου αργιλίου.

Έκτοτε, ένας μεγάλος αριθμός αλάτων μετάλλων μετάπτωσης όπως ο σίδηρος, το μαγνήσιο, τα κοβάλτιο/χρώμιο και ο χαλκός/νικέλιο χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των όξινων ιοντικών υγρών Lewis. Περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων και εφαρμογών από την εναλλαγή φωταύγειας, την εκχύλιση DNA από υδατικά διαλύματα μέχρι και την αποθείωση καυσίμων. Εξαιρετικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν όμως οι μαγνητικές τους ιδιότητες (Santos, Albo, & Irabien, 2014).

2.4 Ανάκτηση ιοντικών υγρών

Τα ιοντικά υγρά που χρησιμοποιούνται σε μια αντίδραση ή σε μια διεργασία στη βιομηχανία, στη συνέχεια απομακρύνονται και εμφανίζονται στη ροή αποβλήτων. Τα ιόντα υγρά μπορούν να ανακτηθούν, να αναγεννηθούν από απόβλητα και να επαναχρησιμοποιηθούν ξανά. Όλες αυτές οι διαδικασίες αποτελούν την ανακύκλωση των ιοντικών υγρών.

Το στάδιο καθαρισμού είναι απαραίτητο για να αποφευχθεί η ελάττωση της ποιότητας των ιοντικών υγρών, ενώ απαιτείται αναγέννηση εάν ένα ιοντικό υγρό δεν μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί άμεσα. Κατά τη διάρκεια των σταδίων επεξεργασίας και συνεχούς επαναχρησιμοποίησης των ιοντικών υγρών, συσσωρεύονται ακαθαρσίες διαφορετικής προέλευσης, με αποτέλεσμα η συγκέντρωσή των ιοντικών υγρών στο τελικό εκχύλισμα να είναι σημαντικά χαμηλότερη από την αναμενόμενη. Οι περισσότερες ακαθαρσίες που βρίσκονται στα ιοντικά υγρά είναι ίχνη πρώτων υλών που δεν αντέδρασαν. Ωστόσο, η ροή αποβλήτων ιοντικών υγρών μπορεί επίσης να περιέχει ίχνη από τα νέα προϊόντα αντίδρασης, διαλύτες, άλλα χημικά και ακαθαρσίες (Kuzmina & Hallett, 2016).

Είναι γνωστό ότι ακόμη και μικρές ποσότητες ακαθαρσιών επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες των ιοντικών υγρών, ενώ η ποιότητά τους είναι σημαντικό ζήτημα για πολλές εφαρμογές (Seddon, Stark, & Torres, 2000). Χωρίς ανακύκλωση ή απομάκρυνση, τα ιοντικά υγρά μπορούν να αποτελέσουν μόνιμο κίνδυνο για το υδάτινο περιβάλλον, δεδομένου ότι η χαμηλή πτητικότητά τους τα εμποδίζει να απελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα (Haerens, Van Deuren, Matthijs, & Van der Bruggen, 2010).

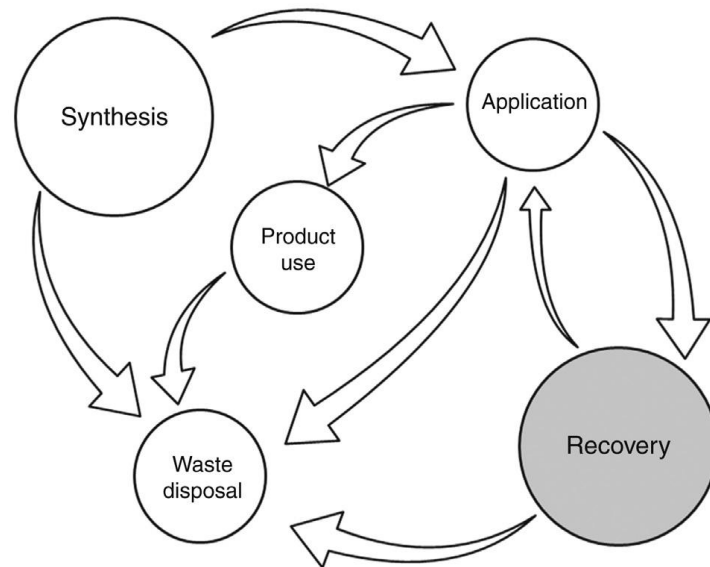
Σε γενικές γραμμές ο κύκλος ζωής των ιοντικών υγρών απεικονίζεται συνοπτικά στο Σχήμα 2.3.

Ο καλύτερος τρόπος μείωσης του τελικού κόστους διάθεσης αποβλήτων είναι να μειωθεί η ποσότητα των παραγόμενων αποβλήτων. Το στάδιο ανάκτησης ιοντικών υγρών είναι μία από τις πιο δύσκολες και λιγότερο διερευνηθείσες πτυχές αυτής της διαδικασίας.

Οι διαδικασίες ανάκτησης περιορίζονται από τη συγκέντρωση προσμείξεων που περιέχει ένα ιοντικό υγρό. Η υπέρβαση ενός εύλογου ορίου ακαθαρσιών αποτρέπει την επαναχρησιμοποίηση ενός ιοντικού υγρού και το μετατρέπει σε απόβλητο. Από αυτήν την άποψη, οι διαδικασίες ανάκτησης των αποβλήτων ιοντικών υγρών έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Οι ακαθαρσίες που μπορούν να βρεθούν στα απόβλητα ιοντικά υγρά περιλαμβάνουν από νερό και υδατικά διαλύματα, ίχνη αντιδρώντων πρώτων υλών και προϊόντων, μέχρι οργανικά υπολείμματα και ανόργανες ουσίες. Όλες αυτές οι ακαθαρσίες έχουν διαφορετικές φύσεις και ιδιότητες και απαιτούν μοναδικές μεθόδους διαχωρισμού. Συνεπώς, παρά το γεγονός ότι τα

ιοντικά υγρά είναι σαφώς ανακυκλώσιμα υλικά, ο καθαρισμός τους, ειδικά εκείνων που είναι διαλυτά στο νερό, αποδεικνύεται πιο δύσκολος από το αναμενόμενο.



Σχήμα 2.3 Απλοποιημένος κύκλος ζωής των ιοντικών υγρών (Kuzmina & Hallett, 2016).

Ο Wu και οι συνεργάτες του θεώρησαν ότι η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου διαχωρισμού θα πρέπει να βασίζεται στις συγκεκριμένες ιδιότητες κάθε συστήματος, ενώ αμφισβήτησαν την ανάγκη απόκτησης απολύτως καθαρών ιοντικών υγρών κάτι που έχει νόημα μόνο στις ακαδημαϊκές και ερευνητικές δραστηριότητες, όπου ακόμη και αμελητέες ποσότητες ακαθαρσιών μπορούν να επηρεάσουν ένα αποτέλεσμα (Wu, Liu, Zhang, & Wang, 2009). Ωστόσο, ορισμένες εφαρμογές και ιδίως οι βιομηχανικές δεν χρειάζονται τέτοια καθαρότητα, ενώ τα επιπλέον στάδια καθαρισμού θα αυξήσουν σημαντικά το κόστος των ιοντικών υγρών όταν παράγονται σε εμπορική κλίμακα (Handy, 2011).

Συνεπώς, απαιτείται ευρεία και βαθιά γνώση για τη διερεύνηση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των ιοντικών υγρών και των ροών αποβλήτων τους, προκειμένου να δημιουργηθεί μια αποτελεσματική μέθοδος για το διαχωρισμό και την ανακύκλωσή τους. Οι μέθοδοι που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία όπως η απόσταξη και η κρυστάλλωση, χαρακτηρίζονται ως κατάλληλες για διαχωρισμό των υδρόφιλων και των υδρόφοβων ιοντικών υγρών. Ωστόσο, επειδή αυτές οι τεχνικές καταναλώνουν ενέργεια, δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό των υδρόφοβων ιοντικών υγρών όταν είναι διαθέσιμες άλλες μέθοδοι, όπως ο διαχωρισμός μέσω μεμβράνης και η εκχύλιση υγρού-υγρού.

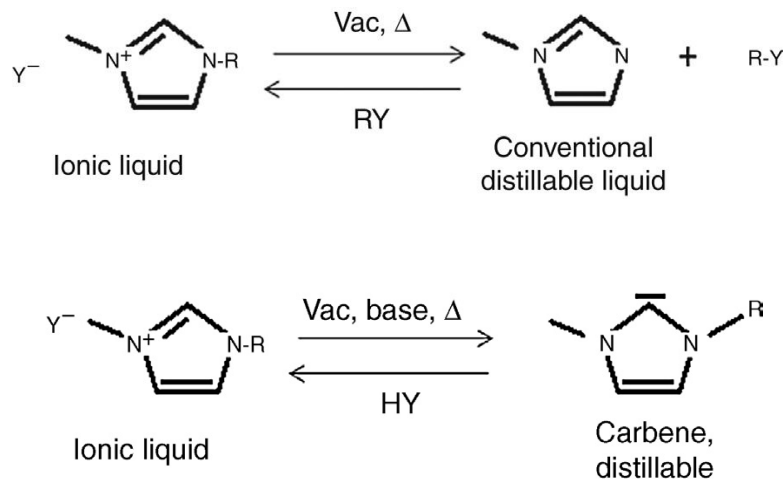
Η ανάκτηση των ιοντικών υγρών μέσω εκχύλισης παρουσιάζεται αναλυτικά στο Πειραματικό Μέρος της παρούσας Διατριβής.

2.4.1 Απόσταξη

Λόγω της χαμηλής τάσης ατμών που εμφανίζουν τα ιοντικά υγρά, ο καθαρισμός τους με απόσταξη αποτελεί μια πρόκληση. Αντίθετα, οι πτητικές ακαθαρσίες θεωρητικά μπορούν να διαχωριστούν από ένα ιοντικό υγρό με απόσταξη (Swatloski, Spear, Holbrey, & Rogers, 2002), (Welton, 1999).

Η απόσταξη αποτελεί την πιο απλή μέθοδο διαχωρισμού ενός ιοντικού υγρού από το υδατικό του διάλυμα (Swatloski, Spear, Holbrey, & Rogers, 2002). Το νερό, λόγω του χαμηλότερου σημείου βρασμού του, αποστάζεται σε υψηλή θερμοκρασία ή πίεση και λαμβάνονται το αποσταγμένο καθαρό νερό και ένα μίγμα ιοντικού υγρού με όλες τις ακαθαρσίες. Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι προφανή. Αφενός, ο κύριος στόχος ήταν να ληφθεί το καθαρό ιοντικό υγρό και όχι καθαρό νερό και αφετέρου, η απόσταξη κενού είναι μια μέθοδος που καταναλώνει ενέργεια. Επιπλέον, η εφαρμογή της μεθόδου είναι περιορισμένη λόγω της μη βιώσιμης χρήσης της σε ρεύματα αποβλήτων νερού που περιέχουν χαμηλές συγκεντρώσεις ιοντικών υγρών καθώς επίσης, για το διαχωρισμό μιγμάτων θερμικά ασταθών ιοντικών υγρών, τα οποία έχουν την τάση να υποβάλλονται σε υδρολυτική διάσπαση (Wu, Liu, Zhang, & Wang, 2009).

Το 2013 η BASF γνωστοποίησε ως τρόπο ανακύκλωσης των ιοντικών υγρών, την απόσταξη αμινών ή ιμιδαζολίου που παράγονται μετά από αποπρωτονίωση. Αυτή η μέθοδος είναι κατάλληλη για τα ιοντικά υγρά με πρωτονιωμένα και αλκυλιωμένα κατιόντα. Επιπλέον, για τα ιοντικά υγρά με αλκυλιωμένα κατιόντα, μπορεί να συμβεί είτε αλκυλίωση του ανιόντος, είτε σχηματισμός καρβενίων που επιδέχονται απόσταξη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.4 Αδρανοποίηση των ιοντικών υγρών είτε μέσω αλκυλίωσης του ανιόντος, είτε μέσω σχηματισμού καρβενίων (Kuzmina & Hallett, 2016).

Η BASF πρότεινε τα κατιόντα ιμιδαζολίου να αποπρωτονιώνονται από βάσεις για να σχηματίσουν ουδέτερα καρβένια. Αυτά τα σταθερά καρβένια μπορούν στη συνέχεια να αποσταχθούν και το ιοντικό υγρό να αναγεννηθεί με αντίδραση του αποσταγμένου καρβενίου με ένα οξύ. Έτσι, η αντίδραση ελεγχόμενης αποικοδόμησης του ιοντικού υγρού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό και την ανακύκλωσή του. Εναλλακτικά, το ιοντικό υγρό μπορεί να διασπασθεί θερμικά, το ουδέτερο ιμιδαζόλιο και το αντιδραστήριο αλκυλίωσης να αποσταχθούν, να συλλεχθούν και στη συνέχεια να αντιδράσουν μεταξύ τους για τον επανασχηματισμό του ιοντικού υγρού.

Κατ' αυτό τον τρόπο πέρα από τις συνηθισμένες αποστάξεις κλασμάτων χαμηλού μοριακού βάρους, αναπτύχθηκαν μερικές εντυπωσιακές μελέτες απόσταξης ιοντικών υγρών. Ο Maase, ο οποίος για λογαριασμό της BASF κατοχύρωσε το 2005 τρεις ευρεσιτεχνίες (Kuzmina & Hallett, 2016) και ακολούθως ο Earle (Earle, et al., 2006), κατάφεραν να αποστάξουν καθαρά ιοντικά υγρά χωρίς εκείνα να αποικοδομηθούν. Ο Maase σε πρώτο στάδιο ρύθμισε την πίεση απόσταξης σε μια τιμή λίγο χαμηλότερη από την πίεση περιβάλλοντος και σε επόμενο στάδιο, θέρμανε το ιοντικό υγρό σε θερμοκρασία που κυμαινόταν μεταξύ 60 °C και 350 °C. Ενώ, ο Earle απέδειξε ότι ορισμένες επιλεγμένες κατηγορίες συνηθισμένων απρωτικών ιοντικών υγρών μπορούν να αποσταχθούν στους 200-300 °C και σε χαμηλή πίεση, με ταυτόχρονη ανάκτηση σημαντικών ποσοτήτων καθαρής ουσίας.

Μια νέα κατηγορία απρωτικών ιοντικών υγρών που επιδέχονται απόσταξη είναι εκείνα που προέρχονται από αμίδια χαμηλού κόστους και που συνθέθηκαν με Ο-αλκυλίωση του αμιδίου χρησιμοποιώντας τριφλικό αλκύλιο (Chen, Xi, Lim, & Lee, 2013). Η σύνθεση είναι αναστρέψιμη, οι αναγεννημένες πτητικές πρόδρομες ενώσεις μπορούν εύκολα να αποσταχθούν υπό κενό κατά προσέγγιση στους 200 °C και να μετατραπούν σε ιοντικό υγρό σε θερμοκρασία δωματίου, με μέγιστο ρυθμό ανάκτησης έως 99% κ.β. και 97% καθαρότητα. Είναι η πρώτη φορά που ένα απρωτικό ιοντικό υγρό ανακυκλώνεται εύκολα με απόσταξη από τις αναγεννημένες πρόδρομες ενώσεις του, σε αυξημένη θερμοκρασία χωρίς την ανάγκη περαιτέρω επεξεργασίας.

Μια ακόμα κατηγορία ιοντικών υγρών επιδεκτικών σε απόσταξη, σχεδιάστηκαν με συνδυασμό μιας σειράς βάσεων και υπερβάσεων (όπως για παράδειγμα η 1,1,3,3-τετραμεθυλογουανιδίνη (TMG), η 1,2-διμεθυλ-1,4,5,6-τετραϋδροπυριμιδίνη (DMP), κλπ) με οξικό και προπιονικό οξύ (Parviainen, et al., 2013). Τα ιοντικά υγρά που παρασκευάστηκαν με αυτό τον τρόπο περιέχουν κατιόντα με υψηλότερη οξύτητα σε σχέση με τα ιοντικά υγρά των κατιόντων ιμιδαζολίου και διαχωρίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες για να δώσουν ουδέτερα πτητικά είδη. Τα συγκεκριμένα ιοντικά υγρά είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στη διάλυση και της επεξεργασία βιομάζας.

Δεδομένου ότι στη διεργασία της απόσταξης η ενεργειακή κατανάλωση είναι υψηλή εφαρμόζεται ως το τελικό βήμα για την ανάκτηση και την ανακύκλωση των ιοντικών υγρών. Συνήθως οι καταλύτες και τα προϊόντα μιας αντίδρασης απομακρύνονται αρχικά από τα ιοντικά υγρά με απόχυση, διήθηση, εκχύλιση και πλύσιμο με νερό/οργανικούς διαλύτες και στη συνέχεια τα ιοντικά υγρά διαχωρίζονται περαιτέρω με απόσταξη, επιτρέποντας έτσι την ανακύκλωση και την επαναχρησιμοποίηση τους (Mai, Ahn, & Koo, 2014).

Η μοριακή απόσταξη (molecular distillation, MD) είναι μια ήπια μέθοδος απόσταξης κατάλληλη για τον διαχωρισμό και τον καθαρισμό θερμικά ασταθών υγρών καθώς και υγρών με σχετικά υψηλό ιξώδες, χαμηλή τάση ατμών και υψηλότερο μοριακό βάρος, χωρίς να υπάρχει κίνδυνος θερμικής αποσύνθεσης. Η μοριακή απόσταξη χρησιμοποιείται κυρίως για την ανάκτηση ενώσεων με υψηλά σημεία βρασμού και έχει χρησιμοποιηθεί για την αναγέννηση ιοντικών υγρών.

2.4.2 Επαγόμενος διαχωρισμός φάσεων/απομάκρυνση άλατος

Τα υδατικά διαλύματα ιοντικών υγρών μπορούν να σχηματίσουν υδατικά διφασικά συστήματα (aqueous biphasic systems, ABS) με την προσθήκη αλάτων. Η τεχνική του επαγόμενου διαχωρισμού φάσεων περιγράφηκε για πρώτη φορά από τον Gutowski και τους συνεργάτες του (Gutowski, et al., 2003), (Bridges, Gutowski, & Rogers, 2007) οι οποίοι χρησιμοποίησαν το άλας του φωσφορικού καλίου K_3PO_4 , για την παραγωγή ενός διφασικού συστήματος από το διάλυμα $[C_4C_1im][Cl]/$ νερό. Ο σχηματισμός της ανώτερης πλούσιας σε ιοντικό υγρό φάσης και της κατώτερης πλούσιας σε K_3PO_4 φάσης, αποδόθηκε στην αυξημένη διηλεκτρική σταθερά της υδατικής φάσης. Αυτή η αλλαγή προκλήθηκε από την προσθήκη του άλατος K_3PO_4 , το οποίο διεγείρει τα χαμηλά διηλεκτρικά κατιόντα του ιοντικού υγρού να μετακινηθούν στην άνω φάση ταυτόχρονα με τη μεταφορά των ιόντων χλωρίου. Ένα από τα κύρια μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου, το οποίο αποτρέπει τη χρήση της σε μεγάλη κλίμακα, είναι η παραγωγή δευτερευόντων ρευμάτων αποβλήτων που περιέχουν τα ανόργανα ιόντα (K^+ και $(PO_4)^{3-}$). Ως εκ τούτου, η ερευνητική ομάδα του Wu πρότεινε την αντικατάσταση των ανόργανων αλάτων με ομοιοπολικές ενώσεις - σάκχαρα (σακχαρόζη, γλυκόζη, ξυλόζη και φρουκτόζη) - τα οποία μπορούν να αφαιρεθούν πιο εύκολα. Η μελέτη τους (Wu, Zhang, & Wang, 2008) έδειξε ότι ο διαχωρισμός μιας πλούσιας σε ιοντικό υγρό ανώτερης φάσης και μιας πλούσιας σε σάκχαρα κατώτερης φάσης θα μπορούσε να ενισχυθεί μειώνοντας τη θερμοκρασία. Δυστυχώς, η αποτελεσματικότητα ανακύκλωσης του ιοντικού υγρού με αυτή τη μέθοδο δεν είναι υψηλή.

Λίγο αργότερα με την ίδια μέθοδο μπόρεσαν να ανακτηθούν τα τετραφθοροβορικά ιοντικά υγρά του 1-αλλυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου και 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου με απόδοση

ανάκτησης έως 96,8% και 98,8%, αντίστοιχα. Στην πρώτη περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν τα ανόργανα άλατα K_3PO_4 , K_2HPO_4 και K_2CO_3 , για τα οποία διαπιστώθηκε ότι η απόδοση ανάκτησης του ιοντικού υγρού ακολούθησε τη σειρά: $K_3PO_4 > K_2HPO_4 > K_2CO_3$ (Deng, Long, Zhang, Chen, & Gan, 2009). Στη δεύτερη περίπτωση μελετήθηκαν τα άλατα του νατρίου Na_3PO_4 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaH_2PO_4 και $NaCl$, όπου την υψηλότερη απόδοση εκχύλισης είχε το Na_2CO_3 (Li, et al., 2010).

Διαπιστώθηκε επίσης (Xiong, Wang, Li, & Wang, 2012) ότι ιοντικά υγρά όπως το τετραφθοροβορικό 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο μπορούν να ανακτηθούν με καλές αποδόσεις από υδατικά διαλύματα με την εισαγωγή αμινών και CO_2 σε αυτά. Προκύπτει ένα διαφασικό σύστημα σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση, το οποίο αποτελείται από την πλούσια σε ιοντικό υγρό κάτω φάση και από την πλούσια σε αμμωνιακό άλας άνω φάση. Με θέρμανση του διαλύματος, το CO_2 απομακρύνεται ενώ με εμφύσηση Ar ή N_2 ανακτώνται οι αμίνες από την πλούσια σε άλας φάση.

Η μέθοδος της πρόκλησης διαχωρισμού φάσεων με προσθήκη άλατος, έχει εξελιχθεί μέχρι σήμερα έτσι ώστε να περιλαμβάνει το σχηματισμό και τριών φάσεων κατά τη διαδικασία ανάκτησης ιοντικού υγρού (Kuzmina & Hallett, 2016).

2.4.3 Διαχωρισμός με χρήση μεμβρανών

Η τεχνολογία διαχωρισμού με χρήση μεμβρανών είναι μια εμπορικά διαθέσιμη και καλά μελετημένη τεχνολογία, που έχει πολλά πλεονεκτήματα έναντι άλλων τεχνικών διαχωρισμού. Ο διαχωρισμός με μεμβράνες απαιτεί λιγότερη ενέργεια και χρησιμοποιεί μικρότερες ποσότητες διαλυτών, επιτρέποντας την εφαρμογή του σε βιομηχανική κλίμακα (Sirkar, 1997). Η τεχνολογία μεμβράνης εφαρμόζεται ήδη ευρέως στην επεξεργασία λυμάτων, σε πολλές διαφορετικές βιομηχανικές διαδικασίες. Το κύριο πλεονέκτημα της τεχνολογίας μεμβράνης είναι η υψηλή αποδοτικότητά της. Η μόνη ισοδύναμη μέθοδος διαχωρισμού για να επιτευχθεί τόσο υψηλή ανάκτηση είναι η υψηλού κόστους μέθοδος απόσταξης (Kuzmina & Hallett, 2016).

Τα ιοντικά υγρά είναι γνωστά για την αμελητέα τάση ατμών τους. Το γεγονός αυτό μπορεί να θεωρηθεί μειονέκτημα, όταν στόχος είναι να διαχωριστούν υλικά χαμηλής πτητικότητας. Συνεπώς, η τεχνολογία μεμβρανών μπορεί να εφαρμοστεί για τον διαχωρισμό των ιοντικών υγρών από μη πτητικές ενώσεις που δεν είναι επιδεκτικές σε απόσταξη.

Επιπλέον, τα ιοντικά υγρά αποτελούνται από ιόντα. Ως εκ τούτου, η νανοδιήθηση θα μπορούσε να είναι μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική λύση, δεδομένου ότι οι μεμβράνες νανοδιήθησης μπορούν να διαχωρίσουν φορτισμένες και ουδέτερες ενώσεις ή μονο- και δισθενή ιόντα (Mai, Ahn, & Koo, 2014).

Μη πορώδεις μεμβράνες εφαρμόστηκαν για την ανάκτηση διαλυτών με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες από το ιοντικό υγρό του εξαφθοροφωσφορικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου ($[C_4C_{1im}][PF_6]$) (Schäfer, Rodrigues, Afonso, & Crespo, 2001). Αυτή η μεμβράνη είχε επιλεκτικά στρώματα αποτελούμενα από υδρόφιλα ή υδρόφοβα πολυμερή. Το 2003 ο Wasserscheid και οι συνεργάτες του κατοχύρωσαν με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας τον διαχωρισμό πτητικών ουσιών από διαλύματα ιοντικών υγρών, με μεμβράνες που χρησιμοποιούνταν για τον εκλεκτικό διαχωρισμό απαιτητικών, μη πτητικών ουσιών. Η εκλεκτικότητα επιτυγχάνεται με τη διαφορά στο μέγεθος των συστατικών ή στο φορτίο τους ή στη διαφορετική διαλυτότητά τους στα υλικά μεμβράνης. Από τότε, οι μεμβράνες άρχισαν να μελετώνται ευρέως για τον καθαρισμό και τον διαχωρισμό των ιοντικών υγρών από άλλα υλικά (Kuzmina & Hallett, 2016).

Ο Han και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν μεμβράνες νανοδιήθησης για το διαχωρισμό και την ανακύκλωση των ιοντικών υγρών από διάφορους οργανικούς διαλύτες. Οι συγγραφείς πρότειναν μάλιστα δύο σχήματα που θα μπορούσαν να εφαρμοστούν (Han, Wong, & Livingston, 2005).

Οι Haerens και οι συνεργάτες του διερεύνησαν τις μεθόδους νανοδιήθησης, αντίστροφης ώσμωσης και τη διεργασία μεμβράνης με άσκηση πίεσης, την ανάκτησης των ιοντικών υγρών από το νερό (Haerens, Van Deuren, Matthijs, & Van der Bruggen, 2010). Η νανοδιήθηση και η αντίστροφη ώσμωση βρέθηκε να περιορίζονται από την ωσμωτική πίεση του νερού/διαλύματος ιοντικού υγρού. Λόγω αυτού του γεγονότος, ο καθαρισμός των ιοντικών υγρών από τα συμπυκνωμένα διαλύματα με αυτές τις μεθόδους ήταν εξαιρετικά προβληματικός και μπόρεσαν να αφαιρεθούν μόνο μικρές ποσότητες νερού. Η υψηλότερη αναφερόμενη συγκέντρωση ιοντικού υγρού που λήφθηκε μετά από διήθηση μεμβράνης ήταν 30% κ.ο. Οι αναφερθείσες μέθοδοι διαχωρισμού μεμβράνης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μια διαδικασία προσυμπύκνωσης για άλλες τεχνικές διαχωρισμού που απαιτούν συμπυκνωμένο ιοντικό υγρό διάλυμα.

Η ηλεκτροδιάλυση (electrodialysis, ED), είναι μια μέθοδος με χρήση μεμβράνης διαχωρισμού, με την οποία τα ιοντικά υλικά μετακινούνται επιλεκτικά μέσω μιας μεμβράνης ανταλλαγής ιόντων, με την εφαρμογή ηλεκτρικής κινητήριας δύναμης.

Η ηλεκτροδιάλυση μελετήθηκε για το διαχωρισμό των ιοντικών υγρών από αραιωμένα υδατικά διαλύματα. Χρησιμοποιώντας σύστημα ηλεκτροδιάλυσης εξοπλισμένο με είκοσι (20) ζεύγη ανιονανταλλακτικών μεμβρανών (DFG-210) και κατιονανταλλακτικής μεμβράνης (PEG-001), επιτεύχθηκε ο διαχωρισμός και η ανακύκλωση του ιοντικού υγρού του χλωριούχου 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου $[C_4C_{1im}][Cl]$ από αραιό υδατικό διάλυμα (Wang, Nie, Zhang, Zhang, & Li, 2012), με υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης 85,2%. Μελετήθηκε ακόμη, η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης ιοντικού υγρού, της εφαρμοζόμενης τάσης και

του αρχικού όγκου, στην απόδοση ανάκτησης του ιοντικού υγρού από την ηλεκτροδιάλυση. Διαπιστώθηκε ότι το ποσοστό ανάκτησης μειώνεται ελαφρά με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης ιοντικού υγρού. Επίσης, το ποσοστό ανάκτησης αυξάνεται με την αύξηση της τάσης, φθάνει σε μια μέγιστη τιμή, αλλά μειώνεται όταν η εφαρμοζόμενη τάση αυξάνεται περαιτέρω.

2.5 Εφαρμογές των ιοντικών υγρών

2.5.1 Διαλύτες εκχύλισης

Οι μοναδικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών τα καθιστούν ιδανικούς διαλύτες στην τεχνική της εκχύλισης. Τα ιοντικά υγρά μπορούν να σχεδιαστούν και επιθυμητές λειτουργικές ομάδες μπορούν να εισαχθούν στο κατιόν και/ή στο ανιόν, μεταβάλλοντας έτσι τις φυσικές και τις χημικές τους ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένης της θερμικής σταθερότητας, του ιξώδους και της διαλυτότητας στο νερό και σε οργανικούς διαλύτες. Αυτό επιτρέπει, ιοντικά υγρά με κατάλληλες ιδιότητες να σχεδιάζονται και να επιλέγονται όταν μια συγκεκριμένη εφαρμογή εκχύλισης απαιτείται. Εκχυλίσεις σε υψηλή θερμοκρασία είναι εφικτές όταν χρησιμοποιούνται ιοντικά υγρά ως διαλύτες εκχύλισης (Pawliszyn, 2012). Επιπλέον, τα ιοντικά υγρά εμφανίζουν αξιοσημείωτη διαλυτότητα σε ένα ευρύ φάσμα ενώσεων, ενισχύοντας το γεγονός ότι αποτελούν εξαιρετικούς διαλύτες για εκχύλιση (Anderson J. L., Ding, Welton, & Armstrong, 2002).

Τα μεταλλικά ιόντα, συμπεριλαμβανομένων των ιόντων αλκαλίων, αλκαλικών γαιών, βαρέων μετάλλων και σπάνιων γαιών, μπορούν να εξαχθούν από την υδατική φάση με την τεχνική της εκχύλισης υγρού-υγρού. Συνήθως, ένας υποκαταστάτης συμπλοκοποίησης διαλύεται στην υδρόφοβη φάση εκχύλισης για τη συμπλοκοποίηση των μεταλλικών ιόντων. Ως διαλύτες εκχύλισης υγρού-υγρού έχουν εφαρμοστεί οι πτητικές οργανικές ενώσεις. Ωστόσο, η εκτεταμένη χρήση τους προκαλεί ανησυχία για την υγεία και την ασφάλεια. Τα ιοντικά υγρά λόγω της εξαιρετικά χαμηλής τάσης ατμών, της μη-αναφλεξιμότητας και της υψηλής θερμικής σταθερότητάς τους, μπορούν να θεωρηθούν ως εναλλακτικοί αντικαταστάτες των πτητικών οργανικών διαλυτών κατά την εκχύλιση των μεταλλικών ιόντων. Μέχρι στιγμής, μια μεγάλη ποικιλία υποκαταστατών συμπλοκοποίησης έχει διαλυθεί σε ιοντικά υγρά για την εκχύλιση στοχευόμενων μεταλλικών ιόντων από υδατικά διαλύματα.

Τα ιοντικά υγρά ειδικής αποστολής (task-specific ionic liquids, TSILs) όμως είναι εκείνα που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον κατά την εκχύλιση των μεταλλικών ιόντων, λόγω του γεγονότος ότι οι επιθυμητές λειτουργίες συμπλοκοποίησης έχουν ενσωματωθεί στο κατιόν και/ή στο ανιόν, χωρίς να απαιτείται χωριστό χηλικό αντιδραστήριο. Με τη σύνθεση

ιοντικών υγρών ειδικής αποστολής είναι εφικτή η εξαγωγή μεταλλικών ιόντων από διαλύματα, χωρίς την παρουσία πρόσθετων υποκαταστατών συμπλοκοποίησης (Pawliszyn, 2012).

Οι αιθέρες-στέμματα έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την εκχύλιση υγρού-υγρού ιόντων αλκαλίων και αλκαλικών γαιών με ιοντικά υγρά. Η πρώτη δοκιμή αιθέρα-στέμματος έγινε με τον αιθέρα δικυκλοεξανο-18-στέμμα-6 (DCH18C6) σε επιλεγμένα ιοντικά υγρά ιμιδαζολικού τύπου, προκειμένου να μελετηθεί ο συντελεστής κατανομής του Sr^{+2} μεταξύ της φάσης του ιοντικού υγρού και του υδατικού διαλύματος (Dai, Ju, & Barnes, 1999). Παρατηρήθηκε ότι με την προσθήκη του DCH18C6, ο συντελεστής κατανομής του Sr^{+2} ήταν σημαντικά υψηλότερος από αυτόν που επιτεύχθηκε με χρήση μόνο ιοντικού υγρού, υποδεικνύοντας ότι ο αιθέρας-στέμμα έπαιξε σημαντικό ρόλο στην εκχύλιση του Sr^{+2} . Η υψηλότερη τιμή συντελεστή κατανομής που επιτεύχθηκε ήταν πάνω από 10.000, δηλαδή τέσσερις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από εκείνες που παρατηρήθηκαν με χρήση συμβατικών οργανικών διαλυτών όπως το τολουόλιο και το χλωροφόρμιο.

Εκτοτε, οι αιθέρες-στέμματα αξιοποιήθηκαν σε συνδυασμό με τα ιοντικά υγρά ιμιδαζολικού τύπου για την απομάκρυνση των Na^+ , Cs^+ , Sr^{+2} (Visser, Swatloski, Reichert, Griffin, & Rogers, 2000) και των K^+/Rb^+ , K^+/Cs^+ (Chun, Dzyuba, & Bartsch, 2001). Με την ενσωμάτωση θειοαιθέρα, θειοουρίας και ουρίας στο κατίον του ιμιδαζολίου, μπόρεσαν να εκχυλισθούν Hg^{+2} και Cd^{+2} από υδατικά διαλύματα. Η εισαγωγή των συγκεκριμένων χαρακτηριστικών ομάδων βρέθηκε να μειώνει τη θερμική σταθερότητα των TSILs που προκύπτουν σε σύγκριση με τα μη τροποποιημένα τους ανάλογα, πιθανόν λόγω του γεγονότος ότι οι χαρακτηριστικές ομάδες συνέβαλαν στην αποπρωτονίωση του δακτυλίου ιμιδαζολίου και κατά συνέπεια ήταν υπεύθυνες για τον αποεντοπισμό του φορτίου και για τη μείωση της θερμικής σταθερότητας (Visser, et al., 2001), (Visser, et al., 2002).

Για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας της εκχύλισης των μεταλλικών ιόντων έγιναν τροποποιήσεις στα ιοντικά υγρά που χρησιμοποιήθηκαν ως διαλύτες εκχύλισης. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η φύση του ανιόντος του ιοντικού υγρού είχε αξιοσημείωτη επίδραση στην εκχύλιση υγρού-υγρού παρουσία αιθέρων-στεμμάτων ως υποκαταστάτες συμπλοκοποίησης. Η απόδοση της εκχύλισης αυξήθηκε με την αύξηση της υδροφοβικότητας του ανιόντος, ενώ επιπλέον αυξήθηκε η επιλεκτικότητα έναντι των ακόλουθων κατιόντων Sr^{+2} , Na^+ , K^+ και Cs^+ (Luo H. , Dai, Bonnesen, Haverlock, Moyer, & Buchanan III, 2006). Επίσης, προσπάθειες έγιναν για την τροποποίηση των αιθέρων-στεμμάτων προκειμένου να ενισχυθεί η απόδοση των εκχυλίσεων με τα ιοντικά υγρά. Για παράδειγμα, οι μονοαζα-υποκατεστημένοι αιθέρες-στέμματα DCH18C6, κατά την εκχύλιση παρουσία ιοντικού υγρού των ιόντων Sr^{+2} και Cs^+ από την υδατική φάση, έδειξαν αύξηση στην απόδοση εκχύλισης και στην επιλεκτικότητα για το Sr^{+2} σε σχέση με τους μη-υποκατεστημένους (Luo, Dai, & Bonnesen, 2004).

Η εκχύλιση ιόντων μετάλλων σπάνιων γαιών, ακτινιδών και λανθανιδών συνήθως συνεπάγεται την εφαρμογή οργανοφωσφορικών συμπλοκοποιητικών υποκαταστατών και την παρουσία ιοντικών υγρών ιμιδαζολικού τύπου (Pawliszyn, 2012).

Παρά τη σημαντική προσπάθεια που έχει καταβληθεί για τη σύνθεση TSILs και για την εφαρμογή πολύπλοκων υποκαταστατών συμπλοκοποίησης, προκειμένου να γίνει εκχύλιση των μεταλλικών ιόντων, έχει αποδειχθεί ότι τα μεταλλικά ιόντα μπορούν να εκχυλισθούν χρησιμοποιώντας μόνο ιοντικά υγρά.

Παρατηρήθηκε ότι η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων Cu^{+2} και Zn^{+2} από υδατικό διάλυμα ήταν πολύ αναποτελεσματική. Ωστόσο, η εκχύλιση ψευδαργύρου από μέσο που τον περιέχει με τη μορφή χλωριδίου (ZnCl_4^{2-}) μπορεί να είναι αρκετά ικανοποιητική, χρησιμοποιώντας ιοντικά υγρά που περιέχουν το ανιόν BF_4^- λόγω του ότι τα μέταλλα στην ανιονική τους μορφή διαχωρίζονται ευκολότερα από το νερό προς το ιοντικό υγρό (Vidal, Correia, Marques, Ismael, & Reis, 2004).

Οι μέθοδοι εκχύλισης υγρού-υγρού που χρησιμοποιούν παραδοσιακούς οργανικούς διαλύτες έχουν εφαρμοστεί σε μεγάλο βαθμό για την εκχύλιση οργανικών ενώσεων από διάφορες μήτρες δειγμάτων σύμφωνα με τον κανόνα «τα όμοια διαλύουν όμοια». Τα ιοντικά υγρά λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους αξιοποιήθηκαν στην ανάπτυξη «πράσινων» μεθόδων εκχύλισης οργανικών ενώσεων, ενώ έμφαση δόθηκε στη μελέτη της ισορροπίας υγρού-υγρού τριαδικών συστημάτων διαλυτών που περιέχουν ιοντικά υγρά. Τα δεδομένα ισορροπίας υγρού-υγρού μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως οδηγός για την επιλογή του κατάλληλου ιοντικού υγρού όταν είναι επιθυμητός ο διαχωρισμός των άλλων δύο συστατικών που παρουσιάζονται στο τριαδικό μίγμα.

Οι πρώτες εκχυλίσεις υγρού-υγρού οργανικών ενώσεων με χρήση ιοντικών υγρών έγινε για τα υποκατεστημένα παράγωγα του βενζολίου από την υδατική φάση. Επισημασμένα με ^{14}C υποκατεστημένα μόρια αρυλίου διαλύθηκαν σε νερό και εκχυλίστηκαν με ίσο όγκο BMIM-PF₆, ενώ η κατανομή των διαλυμένων ουσιών τόσο στη φάση του ιοντικού υγρού όσο και στην υδατική φάση προσδιορίστηκε ραδιοχημικά (Huddleston, Willauer, Swatloski, Visser, & Rogers, 1998). Γενικά, οι λόγοι κατανομής που ελήφθησαν ήταν μίας τάξης μεγέθους χαμηλότεροι από τους αντίστοιχους λόγους κατανομής για το σύστημα 1-οκτανόλης/νερού, πιθανόν επειδή η φύση του εξεταζομένου ιοντικού υγρού είναι λιγότερο υδρόφοβη ή ισχυρότερα πολική. Παρατηρήθηκε ότι οι διαλυμένες ουσίες που έχουν φορτισμένες ομάδες ή ομάδες που αναπτύσσουν ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου, τείνουν να έχουν χαμηλότερους συντελεστές κατανομής από τις ουδέτερες ή μη πολικές διαλυτές ουσίες.

Οι συντελεστές κατανομής 40 οργανικών μορίων εξετάστηκαν στα συστήματα ιοντικού υγρού/νερού και ιοντικού υγρού/επτανίου χρησιμοποιώντας ως ιοντικό υγρό το BMIM-PF₆. Διαπιστώθηκε ότι οι όξινες διαλυμένες ουσίες είχαν χαμηλότερους συντελεστές κατανομής

από τους αντίστοιχους συντελεστές κατανομής του συστήματος 1-οκτανόλης/νερού, ενώ παρατηρήθηκε ότι οι φυσικοχημικές ιδιότητες του BMIM-PF₆, όπως το ιξώδες και η θερμική σταθερότητα, επηρεάστηκαν σημαντικά από τον κορεσμό του νερού ή την παρουσία διαλυμένων ιόντων χλωρίου (Carda-Broch, Berthod, & Armstrong, 2003).

Μια από τις κύριες εφαρμογές των ιοντικών υγρών στην εκχύλιση υγρού-υγρού αποτελεί η βαθιά αποθείωση των καυσίμων, η οποία θα μελετηθεί αργότερα.

Εκτενώς έχει μελετηθεί η αφαίρεση οργανικών ενώσεων, εκτός των θειούχων, που περιέχονται στα καύσιμα. Έτσι, πραγματοποιήθηκε απομάκρυνση μέχρι και 99% των βασικών νιτριδίων από δείγματα ντήζελ, χρησιμοποιώντας ιοντικά υγρά που περιείχαν Al (III) (Peng, Zubin, Dezhi, Dandong, & Shuyan, 2005). Η εφαρμογή ιοντικών υγρών που περιέχουν Cl⁻¹ είχε ως αποτέλεσμα την επιλεκτική εκχύλιση ουδέτερων αζωτούχων ενώσεων από καύσιμο ντήζελ. Τα ιοντικά υγρά που μελετήθηκαν εμφάνισαν εντυπωσιακή εκλεκτικότητα στις αζωτούχες ενώσεις έναντι στις θειούχες ενώσεις, πιθανόν λόγω των δεσμών υδρογόνου και των αλληλεπιδράσεων με μη δεσμικά ηλεκτρόνια (Xie, et al., 2008), (Xie, et al., 2008).

Οι φαινολικές ενώσεις αντιπροσωπεύουν μια σημαντική κατηγορία ρύπων που υπάρχουν στα βιομηχανικά απόβλητα και στα περιβαλλοντικά υδατικά δείγματα. Πραγματοποιήθηκε η χρήση ιοντικών υγρών ιμιδαζολικού τύπου, ως διαλύτες εκχύλισης για τη φαινόλη και για άλλους κοινούς αρωματικούς ρύπους από υδατικά διαλύματα, ενώ μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και του pH του υδατικού διαλύματος στην απόδοση εκχύλισης (Vidal, Correia, Marques, Ismael, & Reis, 2004). Το ιοντικό υγρό BMIM-PF₆ διαπιστώθηκε ότι είναι κατάλληλο για την εκχύλιση φαινολικών ενώσεων από υδατικό διάλυμα (Khachatryan, Smirnova, Torocheshnikova, Shvedene, Formanovsky, & Pletnev, 2005).

Οι αυξημένες ενεργειακές απαιτήσεις και τα περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλούνται από την καύση των ορυκτών καυσίμων, έχουν στρέψει το ερευνητικό το ενδιαφέρον προς την παραγωγή καυσίμων από βιομάζα. Τα ιοντικά υγρά μπορούν να εφαρμοστούν και σε αυτόν τον ερευνητικό τομέα. Τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά ως διαλύτες εκχύλισης για την ανάκτηση βουτανόλης από μίγμα ζύμωσης. Βρέθηκε ότι η υδροφοβικότητα του ιοντικού υγρού έχει κρίσιμο ρόλο στον προσδιορισμό της αποτελεσματικότητας εκχύλισης της βουτανόλης από την υδατική φάση (Fadeev & Meagher, 2001).

2.5.2 Διαλύτες & καταλύτες αντιδράσεων

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών τα καθιστούν πολλά υποσχόμενους διαλύτες, αλλά και επαναχρησιμοποιήσιμους καταλύτες διαφόρων αντιδράσεων. Τα ιοντικά υγρά επιδέχονται σχεδιασμό, έτσι ώστε η καταλυτική τους δραστηριότητα για συγκεκριμένες

αντιδράσεις να μπορεί να διαμορφωθεί, αλλάζοντας τη δομή και το συνδυασμό κατιόντων και ανιόντων. Επιπροσθέτως, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διαλύτες για τη σύνθεση μεταλλικών καταλυτών.

Τα ιοντικά υγρά είναι ιδιαίτερα ευπροσάρμοστα στη χημική σύνθεση, λόγω της καλής διαλυτότητας σε αυτά, ανόργανων και οργανικών ενώσεων, μεγάλου μοριακού μεγέθους και ιοντικής φύσης. Επιπλέον, συγκεκριμένα ιοντικά υγρά έχουν την ικανότητα να συντονίζονται με ένα μεταλλικό κέντρο, διευκολύνοντας έτσι την αντίδραση που καταλύεται από το μεταλλικό σύμπλεγμα είτε με την παρουσία τους ως διαλύτες, είτε ως λειτουργικοί υποκαταστάτες. Η ευελιξία των ιοντικών υγρών αποδεικνύεται από τις διαφορετικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν, όπως οι αντιδράσεις βάσης-οξέος (αλκυλίωση, εστεροποίηση και προσθήκη κυκλικών ενώσεων), οι οποίες βασίζονται στην εγγενή καταλυτική δράση των ιοντικών υγρών και οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (υδρογόνωση, οξείδωση και υδρογονοφορμυλίωση), όπου τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα για την ενίσχυση της απόδοσης (Ozokwelu, Zhang, Okafor, Cheng, & Litombe, 2017).

Οι πρωτοποριακές και δυναμικές εφαρμογές των ιοντικών υγρών ενθαρρύνουν τη χρήση τους σε ευρεία κλίμακα, στοχεύοντας στη μελλοντική εφαρμογή τους στη χημική βιομηχανία.

Οι αντιδράσεις οξείδωσης έχουν μελετηθεί εκτενώς στα ιοντικά υγρά. Σε πολλές περιπτώσεις, ο διαλύτης (ιοντικό υγρό) δεν μπορεί να θεωρηθεί αδρανής, καθώς τα είδη ριζών που σχηματίζονται και η σταθερότητά τους επηρεάζονται έντονα από την παρουσία του ιοντικού περιβάλλοντος (Pârvulescu & Hardacre, 2007), (Hallett & Welton, 2011). Οι ρυθμοί μεταφοράς ηλεκτρονίων συνδέονται άμεσα με το ιξώδες των ιοντικών υγρών (Grodzowski & Neta, 2002), αλλά δεν περιορίζονται από αυτόν τον παράγοντα. Οι εγγενείς ηλεκτροστατικές δυνάμεις και πιθανοί δεσμοί υδρογόνου (Crowhurst, Lancaster, Perez-Arlandis, & Welton, 2004), (Pádua, Costa Gomes, & Canongia Lopes, 2007) που αναπτύσσονται στα ιοντικά υγρά, αποδείχθηκε ότι παίζουν κρίσιμο ρόλο στη δραστηριότητα των ριζών. Συνεπώς, τα ιοντικά υγρά αποτελούν ενδιαφέροντες εναλλακτικούς διαλύτες, έναντι των κλασικών διαλυτών για αντιδράσεις οξείδωσης. Μέχρι σήμερα, αρκετά ιοντικά οξειδωτικά ή υπεροξειδία χρησιμοποιούνται στη σύνθεση μαζί με ιοντικά υγρά, ενώ πολλές φορές η ύπαρξη ιοντικών υγρών αυξάνει τη σταθερότητά τους (Ozokwelu, Zhang, Okafor, Cheng, & Litombe, 2017). Επιπλέον, οργανομεταλλικοί, οργανικοί και ανόργανοι καταλύτες αναπτύσσονται και μπορούν να εφαρμοστούν σε συστήματα που αποτελούνται από ιοντικά υγρά. Ακόμη, διάφοροι καταλύτες έδειξαν καλές ή ακόμη και βελτιωμένες ενεργότητες παρουσία ιοντικών υγρών.

Η υδρογόνωση είναι μία από τις σημαντικότερες αντιδράσεις στη χημεία. Ωστόσο, η διαλυτότητα του H_2 στα περισσότερα ιοντικά υγρά είναι αρκετά χαμηλή, πολύ χαμηλότερη από εκείνη στους οργανικούς διαλύτες, ενώ κυμαίνεται στην ίδια περιοχή με εκείνη στο νερό.

Παρά τη χαμηλή διαλυτότητα του H_2 , υπάρχουν αρκετές επιτυχημένες αντιδράσεις υδρογόνωσης με χρήση ιοντικών υγρών ως καταλυτών (Welton, 1999), (Pârvulescu & Hardacre, 2007) (Chatel & MacFarlane, 2014). Στις περισσότερες από αυτές, η φύση του καταλύτη θεωρήθηκε ομοιογενής.

Τα ιοντικά υγρά έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στις αντιδράσεις καταλυτικής αλκυλίωσης ως καταλύτες, υποκαταστάτες ή διαλύτες. Στα καταλυτικά συστήματα υγρής φάσης, όπως η αλκυλίωση του βενζολίου (Cai, Cui, Qu, Yuan, Lu, & Cai, 2008), της m-κρεσόλης και της p-κρεσόλης (Zhou, Liu, Zhang, Mao, & Guo, 2010), (Bao, Quan, Zhang, & Yang, 2011), των αμινών (Saidi, Blacker, Lamb, Marsden, Taylor, & Williams, 2010), κετονών και αλδεϋδων (Zhang, Cui, Li, Li, Luo, & Cheng, 2010), τα ιοντικά υγρά προστίθενται απευθείας στο μίγμα της αντίδρασης και ανακυκλώνονται με απόσταξη του διαλύτη από το υπόλειμμα (Pei, Cai, Shang, & Song, 2014). Στα ετερογενή συστήματα, τα ιοντικά υγρά μπορούν να υποστηριχθούν σε στερεά φάση, πράγμα που θα μπορούσε να οδηγήσει σε μια καθαρή και απλή βιομηχανική εφαρμογή (Shi, Lin, Li, & Zhang, 2014).

Οι εστέρες, από τους αλειφατικούς έως τους αρωματικούς, αποτελούν σημαντικές οργανικές ενώσεις με ευρείες εφαρμογές. Συνεπώς, η εστεροποίηση είναι μία από τις σημαντικότερες βιομηχανικές διαδικασίες. Ως γνωστόν, οι εστέρες παράγονται με αντίδραση ενός καρβοξυλικού οξέος με μια αλκοόλη παρουσία ανόργανων οξέων, όπως H_2SO_4 , HF και H_3PO_4 , ως ομογενείς καταλύτες. Ωστόσο, τα οξέα είναι εξαιρετικά διαβρωτικά και πρέπει να εξουδετερωθούν στο τέλος της αντίδρασης, ενώ για την επίτευξη υψηλών αποδόσεων, απαιτείται συχνά η απομάκρυνση του νερού που σχηματίζεται κατά τη διαδικασία εστεροποίησης. Για τους λόγους αυτούς, είναι απαραίτητη η αντικατάσταση της παραδοσιακής διαδικασίας εστεροποίησης με μια εναλλακτική και πιο φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία.

Τα ιοντικά υγρά λόγω των μοναδικών τους ιδιοτήτων και των σχεδιαζόμενων δομών τους αποτελούν εξαιρετικά μέσα αντίδρασης και καταλύτες, ενώ έχουν αναγνωρισθεί ως φιλικά προς το περιβάλλον. Πολλές πρακτικές στρατηγικές (Hallett & Welton, 2011), (Wong & Wong, 2012), έχουν προταθεί για την ανάπτυξη μιας διαδικασίας εστεροποίησης με βάση τα ιοντικά υγρά.

2.5.3 Αποθείωση

Για να μειωθούν οι βλαβερές συνέπειες των εκπομπών SO_x που προέρχονται από καύση, για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, επιβάλλονται αυστηροί κανονισμοί στα διωλιστήρια, για τη μείωση του νόμιμου περιεχομένου θείου στα καύσιμα. Η συμβατική αποθείωση του

ντήζελ πραγματοποιείται μέσω καταλυτών υδρογονοκατεργασίας. Ωστόσο, η περαιτέρω ή βαθιά υδρογονοαποθείωση (HDS) απαιτεί υψηλή κατανάλωση ενέργειας και υδρογόνου.

Η διαδικασία HDS είναι συνήθως αποτελεσματική μόνο για την αφαίρεση των οργανικών αλειφατικών και αλεικυκλικών θειούχων ενώσεων. Οι αρωματικές θειούχες ενώσεις όπως τα θειοφαίνια, το διβενζοθειοφαίνιο (DBT) καθώς επίσης και τα αλκυλιωμένα παράγωγά τους είναι πολύ δύσκολο να μετατραπούν και να αποθιωθούν. Απαιτούνται εναλλακτικές μέθοδοι βαθιάς αποθείωσης. Μια από αυτές είναι η εκχυλιστική αποθείωση (extractive desulfurization, EDS), η οποία φαίνεται αρκετά ελκυστική λόγω του χαμηλού ενεργειακού κόστους, της εξάλειψης της χρήσης υδρογόνου, της διατήρησης της χημικής δομής των καυσίμων και χωρίς την απαίτηση ειδικού εξοπλισμού.

Η εκχυλιστική αποθείωση με χρήση ιοντικών υγρών λόγω του ήπιου περιβαλλοντικά χαρακτήρα τους, φαίνεται ευνοϊκή έναντι των συμβατικών οργανικών διαλυτών (Funakoshi & Aida, 1998). Η τρέχουσα έρευνα για το σκοπό αυτό περιλαμβάνει την εκχυλιστική αποθείωση των οργανικών θειούχων ενώσεων με χρήση ιοντικών υγρών και την αφαίρεση του θείου μέσω συνδυασμού χημικής οξειδωσης και εκχύλισης.

Το 2001 ο Bosmann χρησιμοποίησε διαφορετικά ιοντικά υγρά ιμιδαζολικού τύπου με AlCl_3 σε μοντέλο καυσίμου (DBT σε κ-δωδεκάνιο). Διαπίστωσε ότι η αύξηση των σταδίων εκχύλισης ήταν πολύ αποτελεσματική στην ελάττωση του θείου (Bösmann, Datsevich, Jess, Lauter, Schmitza, & Wasserscheida, 2001).

Ένα άλλο παράδειγμα συνδυασμού μεθόδων είναι η ηλεκτροχημική οξείδωση των πολυμερισμένων θειούχων ενώσεων στη νάφθα ακολουθούμενη από εκχύλιση με ιοντικά υγρά ιμιδαζολικού και πυριδινικού τύπου, και μιγμάτων αυτών (Schucker & Baird, 2001).

Οι παραπάνω μέθοδοι που περιλαμβάνουν εκχυλιστική αποθείωση με χρήση ιοντικών υγρών έχουν δείξει υψηλή ενεργειακή αποδοτικότητα και υψηλή αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση των χαμηλών συγκεντρώσεων θείου από τα καύσιμα.

Ο Zhang το 2002 μελέτησε το τετραφθοροβορικό 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο ($[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$), το εξαφθοροφωσφορικό 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο ($[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$) και το τετραφθοροβορικό 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο ($[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$) για την εκλεκτική αφαίρεση θείου από καύσιμα σε θερμοκρασία δωματίου (Zhang & Zhang, 2002). Διαπιστώθηκε ότι η ικανότητα απομάκρυνσης ενώσεων που περιέχουν θείο από τα ιοντικά υγρά εξαρτάται από τη δομή τόσο του ανιόντος, όσο και του κατιόντος των ιοντικών υγρών, καθώς επίσης και της αλκυλικής υποκατάστασης του αρωματικού δακτυλίου τους. Ο Zhang το 2004 έδειξε ότι το τετραφθοροβορικό 1-ακυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο ($[\text{AMIM}][\text{BF}_4]$), το εξαφθοροφωσφορικό 1-ακυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο ($[\text{AMIM}][\text{PF}_6]$) και η υδροχλωρική τριμεθυλαμίνη του 1-ακυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου ($[\text{AMIM}][\text{AlCl}_3\text{-TMAC}]$) έχουν εξαιρετικά υψηλή ικανότητα απομάκρυνσης των αρωματικών (Zhang, Zhang, & Zhang, 2004). Η

ικανότητα αυτή βρέθηκε ότι εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη δομή του και το μέγεθος του κατιόντος και του ανιόντος στα ιοντικά υγρά. Επιπλέον, τα χρησιμοποιημένα ιοντικά υγρά αναγεννήθηκαν είτε με απόσταξη, είτε με εκτόπιση με νερό των απορροφημένων μορίων.

Κατά την αποθείωση των καυσίμων βενζίνης και ντίζελ με χρήση ιοντικών υγρών χωρίς αλογόνο, όπως για παράδειγμα τα [BMIM][(Me(CH₂)₇OSO₃)] και [EMIM] [EtOSO₃], λήφθησαν εξαιρετικά χαμηλά επίπεδα θείου (< 10 ppm) (Eber, Wasserscheid, & Jess, 2004). Όμοια, για την αποφυγή των προβλημάτων σταθερότητας και διάβρωσης που κάποιες φορές εμφανίζουν τα αλογονούχα ιοντικά υγρά, μελετήθηκε η εκχύλιση του διβενζοθειοφαινίου από ένα μοντέλο καυσίμου (1000 ppm DBT σε κ-δωδεκάνιο) χρησιμοποιώντας έξι τύπους ιοντικών υγρών χωρίς αλογόνο, τύπου αλκυλθειϊκού 1-αλκυλ-3-αλκυλιμιδαζολίου, με διαφορετικό μήκος αλυσίδας αλκυλίων. Βρέθηκε ότι η απόδοση εκχύλισης του διβενζοθειοφαινίου αυξήθηκε γραμμικά με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα των αλκυλομάδων των ιοντικών υγρών. Το αιθυλθειϊκό 1-βουτυλ-3-αιθυλιμιδαζόλιο [BEIMEtSO₄], έχοντας τη μεγαλύτερη αλυσίδα αλκυλίου, έδειξε την υψηλότερη απόδοση εκχύλισης μεταξύ των έξι διαφορετικών ιοντικών υγρών (Mochizuki & Sugawara, 2008).

Τα ιοντικά υγρά με CuCl τα οποία δεν παρουσιάζουν ευαισθησία στην υγρασία και είναι σταθερά στον αέρα, αποδείχθηκε ότι έχουν σημαντική ικανότητα απομάκρυνσης θείου από τη βενζίνη. Η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης του θείου αποδόθηκε στην π-συμπλοκοποίηση του Cu (I) με θειοφάνιο (Huang, Chen, Zhang, Liu, & Li, 2004). Απομάκρυνση μερκαπταντών από ρεύματα υδρογονανθράκων επιτεύχθηκε με αντίδραση βασικών αλάτων μετάλλων με τις μερκαπτάνες και προσρόφηση των προκυπτόντων μερκαπτιδίων από ιοντικά υγρά (O'Rear, Boudreau, Driver, & Munson, 2002).

Η χρήση φωσφορικών ιοντικών υγρών με βάση το ιμιδαζόλιο μελετήθηκε με ενθαρρυντικά αποτελέσματα, ως φθηνότερη επιλογή για μελλοντική βιομηχανική εφαρμογή. Οι συντελεστές κατανομής των ενώσεων του 3-μεθυλοθειοφαινίου (3-MT), του βενζοθειοφαινίου (BT) και του διβενζοθειοφαινίου (DBT) μεταξύ της βενζίνης και των ακόλουθων φωσφορικών ιοντικών υγρών, δηλαδή του φωσφορικού διμεθυλίου του N-μεθυλ-N-μεθυλιμιδαζολίου ([MMIM][DMP]), του φωσφορικού διαιθυλίου του N-αιθυλ-N-μεθυλιμιδαζολίου ([EMIM][DEP]) και του φωσφορικού διβουτυλίου του N-βουτυλο-N-μεθυλιμιδαζολίου (BMIM)[DBP]) μετρήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για μια ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων θείου (Nie, Li, Sun, Meng, & Wang, 2006). Βρέθηκε ότι η εκλεκτικότητα αφαίρεσης θείου για ένα καθορισμένο ιοντικό υγρό ακολουθούσε τη σειρά: DBT > BT > 3-MT, ενώ για κάθε θειούχο ένωση η ικανότητα αποθείωσης των ιοντικών υγρών ακολούθησε τη σειρά: [BMIM][DBP] > [EMIM][DEP] >> [MMIM][DMP].

Επιπλέον, τα διαλκυλοφωσφορικά ιοντικά υγρά της N-βουτυλιμιδαζόλης αποδείχθηκαν αποτελεσματικά στην εκχύλιση των αρωματικών ενώσεων θείου από το μαζούτ. Τα

αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ισχυρή προτίμηση στην εκχύλιση του 3-μεθυλοθειοφαινίου, του βενζοθειοφαινίου και του διβενζοθειοφαινίου από το τολουόλιο. Η απόδοση της εκχυλιστικής αποθείωσης οφείλεται στο σχηματισμό συμπλόκου μεταξύ των π-ηλεκτρονίων της αρωματικής S-ένωσης και του φορτισμένου δακτυλίου του ιμιδαζολίου των ιοντικών υγρών. Η εκλεκτικότητα των ιοντικών υγρών βρέθηκε να εξαρτάται από το μέγεθος και τη δομή τόσο των κατιόντων, όσο και των ανιόντων που τα συγκροτούν (Nie, Li, Meng, & Wang, 2008).

Η Alonso το 2007 χρησιμοποίησε το τετραφθοροβορικό 1-μεθυλ-3-οκτυλιμιδαζόλιο ([OMIM][BF₄]) για την εκχύλιση θειοφαινίου και διβενζοθειοφαινίου από μίγματα κ-εξανίου και κυκλοεξανίου τύπου βενζίνης, με θειοφαινίο και διβενζοθειοφαινίο ως ενώσεις θείου (Alonso, Arce, Francisco, Rodríguez, & Soto, 2007).

Το ιοντικό υγρό του τετραχλωροαργιλικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου δοκιμάστηκε για την ικανότητα του για αποθείωση του σε πραγματικά καύσιμα όπως βενζίνη και ντήζελ. Κάποια από αυτά ήταν πλούσια σε θείο (μέγιστη περιεκτικότητα 4254,13 ppm), ενώ κάποια άλλα ήταν επεξεργασμένα και έως ενός βαθμού αποθειωμένα. Διαπιστώθηκε ότι η απόδοση απομάκρυνσης θείου εξαρτάται από το καύσιμο (βενζίνη ή ντήζελ) και τον αριθμό των σταδίων εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκαν. Όλα τα είδη θείου που υπάρχουν στα καύσιμα απομακρύνθηκαν σε σημαντικό βαθμό. Μόνο τα πιο στερεοχημικά παρεμποδισμένα είδη θείου βρέθηκαν να παραμένουν στα καύσιμα ντήζελ, μετά από το μέγιστο αριθμό των τεσσάρων εκχυλίσεων (Schmidt, 2008).

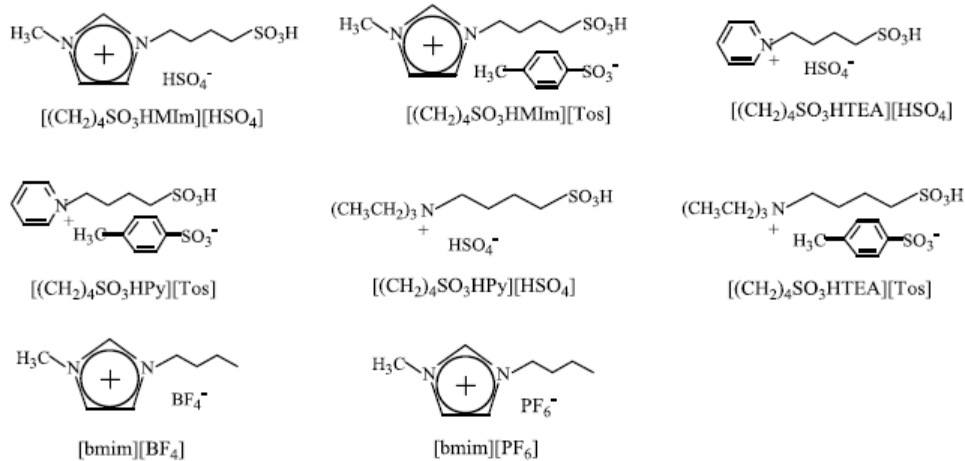
Ιοντικά υγρά που περιέχουν Fe^{III}, τα οποία παρασκευάστηκαν από την αντίδραση άνυδρου FeCl₃ και χλωριούχου ιμιδαζολίου, χρησιμοποιήθηκαν για την εκχύλιση και αποθείωση ενός μοντέλου καυσίμου που περιείχε διβενζοθειοφαινίο (DBT) περιεκτικότητας 5000 ppm σε κ-οκτάνιο. Η ποσότητα του DBT που εκχυλίζεται αυξάνεται με την αύξηση της γραμμομοριακής αναλογίας FeCl₃/χλωριούχου ιμιδαζολίου (Ko, et al., 2008).

Η Alonso το 2008 έκανε πολυάριθμες προσπάθειες χρησιμοποίησης ιοντικών υγρών για το διαχωρισμό του θειοφαινίου από αλειφατικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες, μέσω εκχύλισης υγρού-υγρού (liquid-liquid extraction, LLE). Σε πολλές μελέτες παρατηρήθηκε υψηλή διαλυτότητα θειοφαινίου σε ιοντικά υγρά και χαμηλή διαλυτότητα ιοντικών υγρών σε αλειφατικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες (Alonso, Arce, Francisco, & Soto, 2008).

Η εκχύλιση διβενζοθειοφαινίου από δωδεκάνιο (2880 ppm DBT, τα οποία αντιστοιχούν σε 500 ppm θείου) διερευνήθηκε για μια σειρά ιοντικών υγρών με διαφορετικές κατηγορίες κατιόντων (ιμιδαζολίου, πυριδινίου και πυρρολιδινίου) και μια σειρά ανιόντων. Διαπιστώθηκε ότι ο λόγος κατανομής του διβενζοθειοφαινίου προς τα ιοντικά υγρά, παρουσιάζει σαφείς διακυμάνσεις ανάλογα με το είδος του κατιόντος του ιοντικού υγρού (διμεθυλοπυριδίνη > μεθυλοπυριδίνη > πυριδίνη ≈ ιμιδαζόλιο ≈ πυρρολιδίνη), ενώ εξαρτάται

λιγότερο από τον τύπο του ανιόντος. Τα ιοντικά υγρά με βάση το πολυαρωματικό κινολινίνιο επέδειξαν την καλύτερη ικανότητα εκχύλισης. Ωστόσο, αυτά και άλλα πολυαρωματικά κατιόντα, όπως το 1,3-διαλκυλοβενζιμιδαζόλιο, περιορίζονται τεχνικά από τα υψηλότερα σημεία τήξης τους, ενώ τείνουν να σχηματίζουν ιοντικά υγρά χαμηλού σημείου τήξης μόνο με υπερφθοριωμένα ανιόντα (Holbrey, López-Martina, Rothenberg, Seddon, Silvero, & Zheng, 2008).

Οκτώ ιοντικά υγρά, τα οποία απεικονίζονται στο παρακάτω Σχήμα 2.5, αξιοποιήθηκαν στην εκχυλιστική αποθείωση μοντέλου καυσίμου διβενζοθειοφαινίου (DBT) σε κ-δεκατετράνιο (περιεκτικότητα 500 ppm σε θείο) και πραγματικού καυσίμου (περιεκτικότητα 438 ppm σε θείο). Μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου εκχύλισης, της θερμοκρασίας εκχύλισης, των ποσοτήτων, καθώς επίσης, η ανακύκλωση των ιοντικών υγρών. Βρέθηκε ότι αυτή η διαδικασία είναι ικανή να απομακρύνει έως και 56% DBT, υπό βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης. Πολλά υποσχόμενο είναι το ιοντικό υγρό [(CH₂)₄SO₃Hmim][Tos]. Διαπιστώθηκε ότι όταν τα όξινα ιοντικά υγρά έχουν το ίδιο ανιόν καλύτερα αποτελέσματα δίνουν τα ιοντικά υγρά που έχουν στο κατιόν τους μιδαζολικό δακτύλιο, ενώ όταν τα ιοντικά υγρά έχουν τα ίδια κατιόντα καλύτερα αποτελέσματα δίνουν εκείνα με ανιόν [Tos⁻] από ότι εκείνα με [HSO₄⁻].



Σχήμα 2.5 Δομές ιοντικών υγρών που χρησιμοποιήθηκαν στην εκχυλιστική αποθείωση μοντέλου καυσίμου και πραγματικού καυσίμου (Liu, Gui, Song, Zhang, & Sun, 2008).

Η περιεκτικότητα σε θείο του πραγματικού καυσίμου ντήζελ ελαττώθηκε στα 45 ppm μετά από πέντε (5) στάδια εκχύλισης στους 80 °C, 25 λεπτά χρόνο εκχύλισης και αναλογία καυσίμου:ιοντικού υγρού 4:1. Όπως αναμένονταν, η εκχύλιση του πραγματικού πετρελαίου ντήζελ είναι πολύ πιο περίπλοκη λόγω της σύνθετης χημικής του σύστασης, η οποία

περιλαμβάνει πολλές διαφορετικές ενώσεις θείου και άλλες προσμίξεις όπως οργανικές ενώσεις αζώτου και οξυγόνου (Liu, Gui, Song, Zhang, & Sun, 2008).

Τα ιοντικά υγρά με βάση την πυριδίνη, όπως το τετραφθοροβορικό N-βουτυλοπυριδίνιο ($[\text{BPy}][\text{BF}_4]$), το τετραφθοροβορικό N-εξυλοπυριδίνιο ($[\text{HPy}][\text{BF}_4]$) και το τετραφθοροβορικό N-οκτυλοπυριδίνιο ($[\text{OPy}][\text{BF}_4]$), βρέθηκαν να είναι αποτελεσματικά στην εκλεκτική απομάκρυνση των αρωματικών ετεροκυκλικών ενώσεων θείου από μοντέλο καυσίμου τύπου ντήζελ, σε θερμοκρασία δωματίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η δομή και το μέγεθος του κατιόντος επηρεάζουν σημαντικά την εκχυλιστική απόδοση των ιοντικών υγρών, με βάση το κατιόν του πυριδινίου. Η εκχυλιστική απόδοση των ιοντικών υγρών ακολούθησε τη σειρά: $[\text{BPy}][\text{BF}_4] < [\text{HPy}][\text{BF}_4] < [\text{OPy}][\text{BF}_4]$, ενώ για ένα συγκεκριμένο ιοντικό υγρό η εκλεκτικότητα απομάκρυνσης των θειούχων ενώσεων ακολούθησε τη σειρά: θειοφαίνιο (TS) < βενζοθειοφαίνιο (BT) < διβενζοθειοφαίνιο (DBT) υπό τις ίδιες συνθήκες. Ο μηχανισμός εκχύλισης των ενώσεων θείου μπορεί να εξηγηθεί ως πιθανή αλληλεπίδραση π-π μεταξύ των αρωματικών ενώσεων θείου και των δακτυλίων πυριδινίου των ιοντικών υγρών. Τα ιοντικά υγρά με βάση το πυριδίνιο που μελετήθηκαν έχουν τα ίδια ανιόντα, ενώ τα κατιόντα πυριδινίου με μεγαλύτερη αλυσίδα αλκυλίου, έχουν καλύτερη εκχυλιστική απόδοση. Αυτό συμβαίνει γιατί λόγω της αλκυλικής υποκατάστασης, η μετακίνηση των ηλεκτρονίων δίνει στα κατιόντα του N-αλκυλοπυριδινίου εξαιρετικά πολωμένες αρωματικές πυκνότητες π-ηλεκτρονίων σε σύγκριση με την πυριδίνη (Gao, et al., 2008).

Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξε η ίδια ερευνητική ομάδα, αξιοποιώντας τετραφθοροβορικά ιοντικά υγρά της 3-μεθυλοπυριδίνης, για την εκλεκτική απομάκρυνση αρωματικών ετεροκυκλικών ενώσεων θείου από καυσίμο ντήζελ και μοντέλο καυσίμου τύπου ντήζελ. Η εκλεκτική απόδοση των ιοντικών υγρών ακολούθησε τη σειρά: τετραφθοροβορικό 1-οκτυλο-3-μεθυλοπυριδίνιο ($[\text{C}_8^3\text{MPy}][\text{BF}_4]$) > τετραφθοροβορικό 1-εξυλο-3-μεθυλοπυριδίνιο ($[\text{C}_6^3\text{MPy}][\text{BF}_4]$) > τετραφθοροβορικό 1-βουτυλο-3-μεθυλοπυριδίνιο ($[\text{C}_4^3\text{MPy}][\text{BF}_4]$). Για ένα συγκεκριμένο ιοντικό υγρό, η εκλεκτικότητα απομάκρυνσης θειούχων ενώσεων ακολούθησε τη σειρά: διβενζοθειοφαίνιο (DBT) > βενζοθειοφαίνιο (BT) > θειοφαίνιο (TS) > 4,6-διβενζοθειοφαίνιο (4,6-DMDBT) στις ίδιες συνθήκες, εκτός από το ιοντικό υγρό $[\text{C}_8^3\text{MPy}][\text{BF}_4]$, όπου η εκλεκτικότητα απομάκρυνσης θειούχων ενώσεων ακολούθησε τη σειρά: DBT > BT > 4,6-DMDBT > TS. Καθώς το μέγεθος του κατιόντος αυξάνεται, η αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ του κατιόντος και του ανιόντος στο ιοντικό υγρό μειώνεται και η αλληλεπίδραση π-π μεταξύ των αρωματικών δομών των ενώσεων θείου και του συστήματος δακτυλίου πυριδινίου αυξάνεται. Επιπλέον, το αλκύλιο είναι μια ομάδα ηλεκτρονιοδότης οπότε, καθώς το μέγεθος του κατιόντος αυξάνεται, η πυκνότητα ηλεκτρονίων του αρωματικού δακτυλίου του πυριδινίου πολώνεται περισσότερο,

συνεπώς, η αλληλεπίδραση π-π μεταξύ των αρωματικών δομών των ενώσεων θείου και του συστήματος δακτυλίου πυριδινίου ισχυροποιείται (Gao H. , et al., 2009).

Το 2010 ένα καινούργιο ιοντικό υγρό με βάση την πυριδίνη χρησιμοποιήθηκε για την εκχυλιστική αποθείωση δειγμάτων πραγματικής βενζίνης και ντήζελ που προέρχονταν πριν από τη διαδικασία αποθείωσης των διυλιστηρίων, καθώς και δειγμάτων μοντέλων συνθετικής βενζίνης και ντήζελ. Το ιοντικό υγρό ήταν το δις[τριφθορομεθυλοσουλφονυλ]μίδιο του 1-εξυλ-3,5-διμεθυλπυριδινίου ([hmmpy][Ntf₂]). Η συνθετική βενζίνη ήταν ένα μίγμα εξανίου, επτανίου, ισοοκτανίου, τολουολίου, θειοφαινίου και πυριδίνης, ενώ το συνθετικό ντήζελ ήταν ένα μίγμα επτανίου, δωδεκανίου, δεκαεξανίου, τολουολίου, θειοφαινίου, πυριδίνης και διβενζοθειοφαινίου. Ακολουθήθηκαν τρία στάδια εκχύλισης, επιβεβαιώνοντας την ικανότητα αποθείωσης του ιοντικού υγρού (Francisco, Arce, & Soto, 2010).

Τα ιοντικά υγρά έχουν πολλά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών διαλυτών. Ωστόσο, ο περιορισμός της εκχυλιστικής αποθείωσης με χρήση ιοντικών υγρών είναι ο συντελεστής κατανομής των επιθυμητών αρωματικών ενώσεων του καυσίμου που τείνουν να συμπαρασυρθούν, με αποτέλεσμα πολλά ιοντικά υγρά να παρουσιάζουν χαμηλή απόδοση ως προς απομάκρυνση του θείου. Για το σκοπό αυτό, διερευνήθηκε η χρήση ενός οξειδωτικού μέσου μαζί με τα ιοντικά υγρά, προκειμένου να βελτιωθεί η επιλεκτικότητα και η αποτελεσματικότητά τους (Ibrahim, Hayyan, Hashim, & Hayyan, 2017). Στην οξειδωτική αποθείωση τα ιοντικά υγρά μπορούν να χρησιμεύσουν ως εκχυλιστικά (Jiang, et al., 2014), ως καταλύτες (Yu, Wang, Liu, Xie, & Yu, 2014), ή μπορούν να δράσουν τόσο ως εκχυλιστικά μέσα όσο και ως καταλύτες (Chen, et al., 2015). Οι κύριοι παράγοντες που πρέπει να μελετηθούν στην αποτελεσματικότητα του συνδυασμού των μεθόδων της οξειδωτικής και εκχυλιστικής αποθείωσης είναι η επίδραση της ποσότητας του ιοντικού υγρού και του οξειδωτικού μέσου, του χρόνου αντίδρασης, της θερμοκρασίας και της δυνατότητας ανακύκλωσης του ιοντικού υγρού. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂) είναι συνήθως το προτιμώμενο οξειδωτικό όχι μόνο λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε οξυγόνο, αλλά και λόγω της περιβαλλοντικής του συμβατότητας (Lü, Wang, Deng, Ren, & Guo, 2014). Ωστόσο, διαπιστώθηκε ότι απαιτείται περίσσεια H₂O₂. Αυτό οφείλεται αφενός, στην αποσύνθεση του H₂O₂ που προκαλείται λόγω θέρμανσης ή παρουσίας ορισμένων καταλυτών και αφετέρου, η περίσσεια H₂O₂ μπορεί να προάγει την αντίδραση ισοροπίας, αυξάνοντας έτσι την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας (Ibrahim, Hayyan, Hashim, & Hayyan, 2017).

Ο Lo και οι συνεργάτες του για πρώτη φορά το 2003 πρότειναν ένα συνδυασμό δύο μεθόδων απομάκρυνσης των θειούχων ενώσεων σε ελαφρά πετρελαϊκά κλάσματα. Αρχικά, έγινε εκχύλιση σε θερμοκρασία δωματίου με τα ιοντικά υγρά του εξαφθοροφωσφορικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου ([BMIM][PF₆]) και του τετραφθοροβορικού 1-βουτυλο-3-

μεθυλιμιδαζολίου ([BMIM][BF₄]) και στη συνέχεια, οξείδωση με το σύστημα του υπεροξειδίου του υδρογόνου/οξικού οξέος (H₂O₂/CH₃COOH). Αυτή η διαδικασία αναφέρθηκε ότι είχε υψηλότερη απόδοση κατά μια τάξη μεγέθους σε σύγκριση με τη διαδικασία εκχύλισης με χρησιμοποίηση μόνο των ιοντικών υγρών (Lo, Yang, & Wei, 2003). Ο Lu και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν το τετραφθοροβορικό 1-μεθυλιμιδαζόλιο [HMIm]BF₄ ως εκχυλιστικό μέσο και καταλύτη, για την οξειδωτική αποθείωση μοντέλων καυσίμου θειούχων ενώσεων σε ισοοκτάνιο (περιεκτικότητας 1000 ppm σε θείο) με οξειδωτικό μέσο το υπεροξείδιο του υδρογόνου 30% (Lu, Cheng, Gao, Gao, & He, 2007). Σε όλες τις θερμοκρασίες αντίδρασης από 70 έως 90 °C, η απομάκρυνση των θειούχων ενώσεων ακολουθεί τη σειρά: διβενζοθειοφαίνιο (DBT) > βενζοθειοφαίνιο (BT) > θειοφαίνιο (TS). Τα πιο δραστικά σουλφίδια όπως το διφαινυλοσουλφίδιο, το αιθυλοσουλφίδιο και το μεθυλοφαινυλοσουλφίδιο έδωσαν υψηλές αποδόσεις αποθείωσης 96, 100 και 100%, αντίστοιχα. Το ιοντικό υγρό ανακυκλώθηκε μέχρι και έξι (6) φορές πριν ελαττωθεί η δραστικότητά του.

Δοκιμές καταλυτικής και εκχυλιστικής οξείδωσης με ιοντικά υγρά πραγματοποιήθηκαν σε μοντέλο καυσίμου διβενζοθειοφαινίου (DBT) σε κ-οκτάνιο (περιεκτικότητας 1000 ppm σε θείο) με οξειδωτικό μέσο το υπεροξείδιο του υδρογόνου 30%, παρουσία συμπλόκων υπεροξειδίων του μολυβδενίου (Mo) και του βολφραμίου (W). Χρησιμοποιήθηκαν τα ιοντικά υγρά του τετραφθοροβορικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου ([Bmim][BF₄]), του τετραφθοροβορικού 1-κ-οκτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου ([Omim][BF₄]), του εξαφθοροφωσφορικού 1-βουτυλο-3-μεθυλο-ιμιδαζολίου ([Bmim][PF₆]) και του εξαφθοροφωσφορικού 1-κ-οκτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου ([Omim][PF₆]) (Zhu, Li, Jiang, Yan, Lu, & Xia, 2007). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όταν ένα ιοντικό υγρό χρησιμοποιήθηκε μόνο του ως εκχυλιστικό μέσο, η απομάκρυνση του θείου ήταν κατά προσέγγιση 12,2 - 22,0%, μετά την προσθήκη H₂O₂ στο ιοντικό υγρό η απομάκρυνση θείου αυξήθηκε λόγω της χημικής οξείδωσης από 30,0 - 63,0%, ενώ όταν χρησιμοποιήθηκαν μαζί καταλύτες, H₂O₂ και ιοντικό υγρό η απόδοση αποθείωσης αυξήθηκε απότομα.

Ένα παρόμοιο σύστημα εκχυλιστικής και οξειδωτικής αποθείωσης πραγματοποιήθηκε με χρήση του καταλύτη φωσφοροβολφραμικού οξέος (H₃PW₁₂O₄₀·14H₂O), παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου 30% και τεσσάρων ιοντικών υγρών ιμιδαζολικού τύπου. Με αυτό το σύστημα, μοντέλα καυσίμου που περιείχαν διβενζοθειοφαίνιο (DBT), 4,6-διμεθυλδιβενζοθειοφαίνιο (4,6-DMDBT) και το βενζοθειοφαίνιο (BT) μπόρεσαν να αποθιωθούν αποτελεσματικά. Η απομάκρυνση του DBT έφθασε το 98,2% σε θερμοκρασία δωματίου 30 °C για 1 ώρα, παρουσία του τετραφθοροβορικού 1-βουτυλο-3-μεθυλο-ιμιδαζολίου [bmim][BF₄]. Η απόδοση αυτή ήταν εξαιρετικά υψηλή συγκριτικά με την απλή εκχύλιση με ιοντικό υγρό όπου το ποσοστό αποθείωσης ήταν 14,2%, ή την καταλυτική

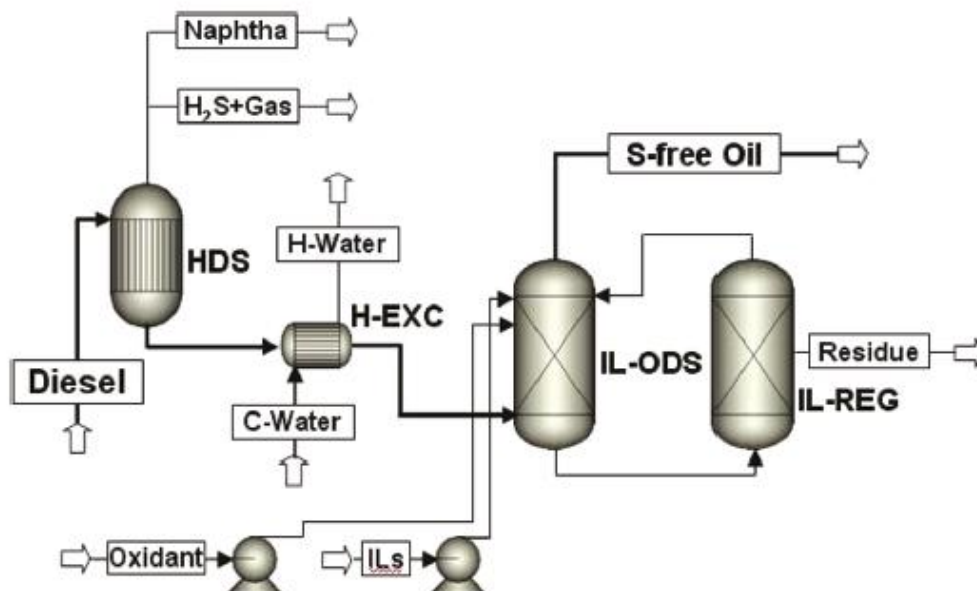
οξειδωση χωρίς ιοντικό υγρό όπου το ποσοστό αποθείωσης έφθασε το 15, 9% (Li, et al., 2009).

Η οξειδωτική αποθείωση του διβενζοθειοφαινίου (DBT) σε κ-οκτάνιο ως μοντέλο καυσίμου και πραγματικού ντήζελ, με το όξινο ιοντικό υγρό Brønsted δισοξινοφωσφορικό N-μεθυλ-πυρρολιδόνιο ($[\text{Hmp}]\text{H}_2\text{PO}_4$) ως εκχυλιστικό μέσο και καταλύτη, και το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) 30% κ.β. ως οξειδωτικό βελτιστοποιήθηκε, με δοκιμές διαφορετικών συνθηκών. Το 99,8% του DBT στο μοντέλο καυσίμου απομακρύνθηκε, υπό βέλτιστες συνθήκες γραμμομοριακής αναλογίας, θερμοκρασίας αντίδρασης (60 °C) και χρόνου αντίδρασης (5 ώρες). Η απόδοση αποθείωσης του πραγματικού ντήζελ ήταν 64,3% υπό τις ίδιες συνθήκες. Το ιοντικό υγρό ανακυκλώθηκε έξι (6) φορές χωρίς σημαντική μείωση της δραστηριότητάς του (Zhao, Sun, & Li, 2009).

Το ιοντικό υγρό του τετραφθοροβορικού N-βουτυλο-πυριδινίου ($[\text{BPy}]\text{BF}_4$) μελετήθηκε ως προς την ικανότητά του να εκχυλίσει και να αποθιώσει μοντέλα καυσίμου θειοφαινίου (TS) και διβενζοθειοφαινίου (DBT) σε κ-οκτάνιο, περιεκτικότητας σε θείο 400 και 320 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Η απόδοση οξειδωτικής αποθείωσης του θειοφαινίου και του DBT έφτασε τα 78,5% και 84,3% αντίστοιχα, η οποία είναι πολύ υψηλότερη από την αντίστοιχη της εκχυλιστικής αποθείωσης. Ο συνδυασμός εκχύλισης-οξειδωσης με το ίδιο ιοντικό υγρό, εφαρμόστηκε σε βενζίνη περιεκτικότητας σε θείο 780 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Διαπιστώθηκε ότι η περιεκτικότητά της σε θείο μειώθηκε κατά 35,9% στην εκχυλιστική αποθείωση και 56,3% στην εκχυλιστική-οξειδωτική αποθείωση. Συνεπώς, τα αποτελέσματα αποθείωσης της βενζίνης είναι αρκετά χαμηλότερα συγκριτικά με εκείνα των μοντέλων καυσίμου. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε στο ότι η βενζίνη περιέχει πολλές μη αρωματικές θειούχες ενώσεις, όπως οι θειόλες, οι οποίες δεν μπορούν να εξαχθούν αποτελεσματικά από τα ιοντικά υγρά, ενώ από την άλλη, οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες και οι ολεφίνες που περιέχονται στη βενζίνη επηρεάζουν την εκχύλιση θείου (Zhao, Wang, & Duan, 2009).

Η βαθιά οξειδωτική αποθείωση των καυσίμων ντήζελ μελετήθηκε με χρησιμοποίηση έξι όξινων ιοντικών υγρών, τα οποία λειτούργησαν τόσο ως εκχυλιστικά μέσα, όσο και ως καταλύτες, παρουσία διαλύματος H_2O_2 30% κ.β. Πρόκειται για τα δύο όξινα ιοντικά υγρά Lewis του χλωριούχου 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου, το $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}/2\text{ZnCl}_2$ και το $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}/\text{ZnCl}_2$ και για τα τέσσερα όξινα ιοντικά υγρά Brønsted με όξινο θειικό ανιόν ιμιδαζολικού τύπου, όπου διαφορετικές όξινες ομάδες όπως τα -H, -COOH και -SO₃H προσαρτώνται στο 3-μεθυλιμιδαζολικό κατιόν ($[\text{CH}_2\text{COOHmim}]\text{HSO}_4$, $[\text{SO}_3\text{H-C}_4\text{mim}]\text{HSO}_4$, $[\text{Hmim}]\text{HSO}_4$ και $[\text{C}_4\text{mim}]\text{HSO}_4$). Εκτός από το ιοντικό υγρό $[\text{CH}_2\text{COOHmim}]\text{HSO}_4$, τόσο τα Brønsted, όσο και τα Lewis ιοντικά υγρά, ήταν ικανά να απομακρύνουν αποτελεσματικά το διβενζοθειοφαινίο από μοντέλα καυσίμων ντήζελ, περιεκτικότητας σε θείο 503 ppm. Για παράδειγμα, η απομάκρυνση θείου έφθασε το 100% με χρήση των $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}/2\text{ZnCl}_2$ και

$[\text{SO}_3\text{H-C}_4\text{mim}]\text{HSO}_4$. Επιπλέον, το $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}/2\text{ZnCl}_2$ μπορεί να μειώσει την περιεκτικότητα σε θείο του πραγματικού εμπορικού καυσίμου ντήζελ από 64 σε 7,9 ppm (απόδοση αποθείωσης 87,7%). Ωστόσο, το $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}/2\text{ZnCl}_2$ δεν είναι πολύ αποτελεσματικό για gasoil εξανθράκωσης (coke gasoil) με υψηλή αρχική περιεκτικότητα σε θείο 5380 ppm, πράγμα το οποίο μπορεί να σχετίζεται με την πιο πολύπλοκη σύνθεση του συγκεκριμένου καυσίμου (coke gasoil). Συνεπώς, τα καύσιμα ντήζελ μπορούν να φθάσουν σε μηδενική ή πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο, με βαθιά οξειδωτική αποθείωση με αξιοποίηση ιοντικών υγρών, μόνο ως συμπληρωματική διεργασία μετά από την διεργασία της υδρογονοαποθείωσης, όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 2.6 (Yu G. , Zhao, Song, Asumana, Zhang, & Chen, 2011).

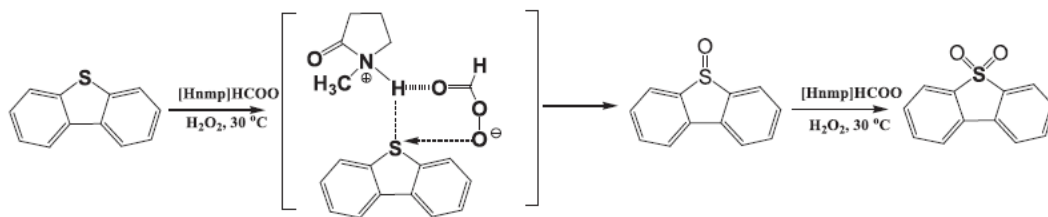


Σχήμα 2.6 Μια πρωτότυπη διεργασία για την παραγωγή καυσίμου ντήζελ χωρίς θείο σε διυλιστήριο, όπου η νέα μονάδα βαθιάς οξειδωτικής αποθείωσης που χρησιμοποιεί ιοντικά υγρά (ILs), είναι ενσωματωμένη με την παραδοσιακή μονάδα υδρογονοαποθείωσης (HDS). Η IL-ODS είναι η μονάδα οξειδωτικής αποθείωσης από ιοντικά υγρά και το IL-REG είναι μονάδα αναγέννησης ιοντικών υγρών (Yu G. , Zhao, Song, Asumana, Zhang, & Chen, 2011).

Μια σειρά από όξινα ιοντικά υγρά Lewis του χλωριούχου 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου με χλωρίδια μετάλλων, δηλαδή $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]/\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Sn}, \text{Co}$), χρησιμοποιήθηκαν για τη διερεύνηση της ικανότητάς τους να αποθιώσουν μοντέλο καύσιμου ντήζελ διβενζοθειοφαινίου (DBT) σε κ-οκτάνιο (περιεκτικότητας 505 ppm σε θείο)

και πραγματικού ντήζελ προερχόμενου από μονάδα καταλυτικής ρευστοποιημένης κλίνης (fluid catalytic cracking, FCC) (περιεκτικότητας 465 ppm σε θείο). Τα ιοντικά υγρά λειτουργούν ως εκχυλιστικά μέσα και ως καταλύτες παρουσία διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) 30% κ.β. Παρατηρήθηκε ότι η ικανότητα αποθείωσης των ιοντικών υγρών ακολούθησε τη σειρά: [C₄mim][Cl]/ZnCl₂ > [C₄mim][Cl]/FeCl₂ > [C₄mim][Cl]/CoCl₂ > [C₄mim][Cl]/MgCl₂ > [C₄mim][Cl]/CuCl₂ > [C₄mim][Cl]/SnCl₂ (Chen, Song, Asumana, & Yu, 2012).

Ένα πρωτότυπο και «πράσινο» πρωτικό ιοντικό υγρό (protic ionic liquid, PIL) με βάση το καρβοξυλικό ανιόν, παρασκευάστηκε μέσω μιας απλής και οικονομικής αντίδρασης εξουδετέρωσης, μεταξύ N-μεθυλ-2-πυρρολιδόνης (NMP) και του μυρμηκικού οξέος. Το ιοντικό υγρό [Hnmp]HCOO, χρησιμοποιήθηκε για την οξειδωτική αποθείωση μοντέλων καυσίμων θειούχων ενώσεων σε κ-οκτάνιο (περιεκτικότητας 500 ppm σε θείο) παρουσία του οξειδωτικού H₂O₂ 30% κ.β. [Hnmp] Το ιοντικό υγρό παρουσίασε υψηλή καταλυτική δράση στην απομάκρυνση του διβενζοθειοφαινίου (DBT), όπου η απόδοση αποθείωσης έφθασε το 99%, στους 50 °C για 3 ώρες χρόνο αντίδρασης. Η δραστηριότητα της καταλυτικής οξειδωσης των θειούχων ενώσεων φάνηκε να ακολουθεί τη σειρά: διβενζοθειοφάνιο (DBT) > 4,6-διμεθυλδιβενζοθειοφάνιο (4,6-DMDBT) > βενζοθειοφάνιο (BT). Προτάθηκε ότι ο μηχανισμός της οξειδωτικής αποθείωσης πραγματοποιήθηκε μέσω διπλής ενεργοποίησης του πρωτικού ιοντικού υγρού, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.7. Επιπλέον, το [Hnmp]HCOO μπορεί να ανακυκλωθεί πέντε φορές χωρίς να παρατηρηθεί μείωση της δραστηριότητάς του για αποθείωση (Lü, Wang, Deng, Ren, & Guo, 2014).



Σχήμα 2.7 Προτεινόμενος μηχανισμός οξειδωτικής αποθείωσης του [Hnmp]HCOO (Lü, Wang, Deng, Ren, & Guo, 2014).

Η ικανότητα αποθείωσης του τετραφθοροβορικού 1-βουτυλο-3-μεθυλο-ιμιδαζολίου ([C₄mim]TFA) ως εκχυλιστικό μέσο, αλλά και ως καταλύτης, μελετήθηκε σε μοντέλο καυσίμου θειοφαινίου σε κ-οκτάνιο, παρουσία H₂O₂ 30% κ.β. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της αντικατάστασης του ανιόντος του από άλλα ανιόντα. Διαπιστώθηκε ότι η ικανότητα οξειδωτικής και εκχυλιστικής δράσης των ιοντικών υγρών που προκύπτουν,

ακολουθεί τη σειρά: $\text{TFA}^- > \text{HSO}_4^- > \text{COO}^- > \text{AlCl}_4^- > \text{AcO}^-$. Η θερμότητα που εκλύεται κατά την προσθήκη του διαλύματος του H_2O_2 προσδιορίστηκε με τη βοήθεια θερμοδόμετρου (Fang, Wang, Liu, Xia, & Zang, 2014).

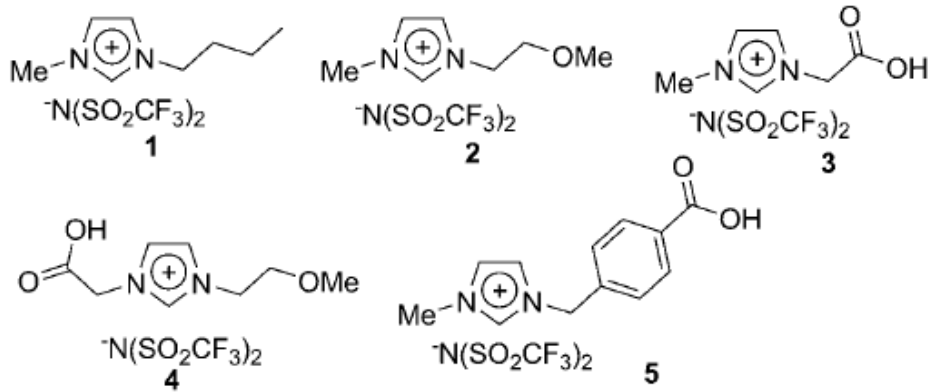
Μια νέα οικογένεια καταλυτών του τετραχλωροσιδηρικού 1-ακυλο-1-μεθυλοπiperιδινίου και συγκεκριμένα τα: $[\text{C}_2\text{OHmpip}]\text{FeCl}_4$, $[\text{C}_4\text{mpip}]\text{FeCl}_4$, $[\text{C}_8\text{mpip}]\text{FeCl}_4$ και $[\text{C}_{12}\text{mpip}]\text{FeCl}_4$, συντέθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες στην εκχυλιστική και οξειδωτική αποθείωση μοντέλων καυσίμων παρουσία ιοντικού υγρού, με H_2O_2 30% κ.β. ως οξειδωτικό. Τα μοντέλα καυσίμων παρασκευάστηκαν με διάλυση του διβενζοθειοφαινίου (DBT), του βενζοθειοφαινίου (BT) και του 4,6-διμεθυλδιβενζοθειοφαινίου (4,6-DMDBT) σε κ-οκτάνιο με περιεκτικότητες σε θείο 500, 250 και 250 ppm, αντίστοιχα. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα ιοντικά υγρά του 1-ακυλο-3-μεθυλο-ιμιδαζολίου και συγκεκριμένα τα: $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$, $[\text{C}_8\text{mim}]\text{BF}_4$, $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$ και $[\text{C}_8\text{mim}]\text{PF}_6$. Διαπιστώθηκε ότι ο καταλύτης $[\text{C}_4\text{mpip}]\text{FeCl}_4$ παρουσίασε την υψηλότερη δραστηριότητα στην οξείδωση του DBT με ιοντικό υγρό το $[\text{C}_8\text{mim}]\text{BF}_4$, για 60 λεπτά χρόνο αντίδρασης, στους 30 °C και με απόδοση αποθείωσης 97,1% (Jiang, et al., 2014).

Η δυνατότητα που παρέχουν τα ιοντικά υγρά να επεμβαίνει κάποιος στο σχεδιασμό τους, οδήγησε στη σύνθεση των ιοντικών υγρών ειδικής-αποστολής (task-specific ionic liquids, TSIL), τα οποία έχουν τη δυνατότητα να λειτουργούν όχι μόνο ως διαλύτης ή εκχυλιστικό μέσο σε μια αντίδραση, αλλά ταυτόχρονα και ως αντιδραστήριο ή καταλύτης για μια αντίδραση ή διαδικασία για την οποία έχουν σχεδιαστεί. Στα ιοντικά υγρά ειδικής αποστολής, μια λειτουργική ομάδα συνδέεται ομοιοπολικά με το κατιόν ή το ανιόν (ή και με τα δύο) προδίδοντάς του την ικανότητα να δρα διλειτουργικά, πέρα από τις ιδιότητές του ως ιοντικό υγρό.

Ο ορισμός των TSILs, εκτείνεται επίσης στα «συμβατικά» ιοντικά υγρά, στα οποία προστίθενται ιοντικές διαλυμένες ουσίες που εισάγουν μια λειτουργική ομάδα στο ιοντικό υγρό. Όταν προστίθενται σε ένα «συμβατικό» ιοντικό υγρό, αυτές οι διαλυμένες ουσίες, καθίστανται αναπόσπαστα στοιχεία του ιοντικού υγρού και πρέπει στη συνέχεια, να θεωρούνται ως ένα στοιχείο του ιοντικού υγρού στο σύνολό του, καθιστώντας το προκύπτον ιοντικό υγρό ένα TSIL (Τζάνη, 2017).

Για παράδειγμα στο Σχήμα 2.8, οι ενώσεις 1 και 2 είναι γνωστά ιοντικά υγρά ιμιδαζολικού τύπου που έχουν δοκιμασθεί στην οξειδωτική αποθείωση καυσίμων. Τα ιοντικά υγρά ειδικής αποστολής 3, 4 και 5, έχουν σχεδιαστεί έτσι ώστε να περιέχουν: το N-δισ(τριφθορομεθανοσουλφονυλ)ιμιδικό ανιόν που δεν υδρολύεται, μια αλκοξυ ομάδα που μειώνει το ιξώδες της προκύπτοντος ιοντικού υγρού και μπορεί να μειώσει το pH, και μια καρβοξυλική ομάδα συνδεδεμένη στο τμήμα ιμιδαζολίου που μειώνει σημαντικά την

πτητικότητα του λειτουργικού οργανικού τμήματος (αφού οξικό οξύ θα χρησιμοποιηθεί στην οξειδωτική αποθείωση).



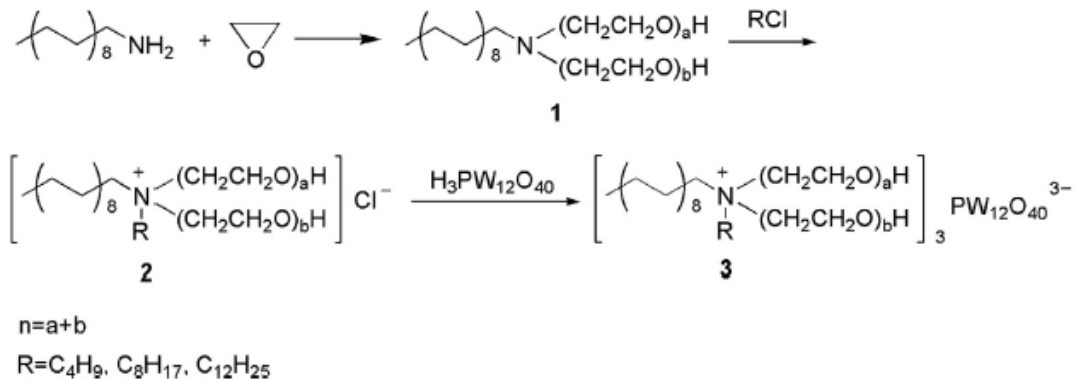
Σχήμα 2.8 Απλά ιοντικά υγρά (1, 2) και ιοντικά υγρά ειδικής αποστολής (3, 4, 5) (Lissner, de Souza, Ferrera, & Dupont, 2009).

Τα παραπάνω ιοντικά υγρά εφαρμόστηκαν για την αποθείωση μοντέλων καυσίμου θειούχων ενώσεων σε κ-οκτάνιο περιεκτικότητας σε θείο 1000 ppm, παρουσία H₂O₂ (30-34% κ.β.) ως οξειδωτικού και οξικού οξέος (CH₃COOH) μόνο για την περίπτωση των ιοντικών υγρών 1 και 2. Κατέστη σαφές ότι η ικανότητα οξειδωτικής αποθείωσης και εκχύλισης του διβενζοθειοφαινίου (DBT) από όλα τα ιοντικά υγρά αυξάνεται με τη θερμοκρασία έως τους 75 °C. Πάνω από αυτήν τη θερμοκρασία, η διαδικασία οξείδωσης/εκχύλισης είναι λιγότερο αποτελεσματική λόγω της εκτεταμένης αποσύνθεσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου στην περίπτωση των ιοντικών υγρών 1 και 2. Επιπλέον, δεν πραγματοποιείται οξείδωση του DBT χρησιμοποιώντας τα ιοντικά υγρά 1 και 2 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αντίθετα, στην περίπτωση των ιοντικών υγρών 3, 4 και 5, που περιέχουν μια καρβοξυλική ομάδα, το DBT οξειδώνεται. Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει ότι η αντίδραση οξείδωσης λαμβάνει χώρα κατά προτίμηση στην ιοντική υγρή φάση. Επομένως, η καρβοξυλική ομάδα που συνδέεται με τον δακτύλιο ιμιδαζολίου αυξάνει τη διαλυτότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου και του DBT στην ιοντική φάση, ενώ επιπλέον αυξάνει τη σταθερότητα στην οξείδωση και την ισχύ του υπεροξειδίου, πιθανόν μέσω του σχηματισμού ενός ενδιάμεσου που μοιάζει με υπεροξικό οξύ.

Το πρωτόκολλο οξείδωσης/εκχύλισης που εφαρμόστηκε στο μοντέλο καυσίμου του DBT με χρησιμοποίηση των ιοντικών υγρών ειδικής αποστολής 3, 4 και 5, ήταν το ίδιο αποτελεσματικό και στην απομάκρυνση άλλων θειούχων ενώσεων, όπως το βενζοθειοφαινίου

(BT), το 2,5-διμεθυλοθειοφαίνιο (2,5-DMT) και το θειοφαίνιο (T), από αντίστοιχα μοντέλα καυσίμου (Lissner, de Souza, Ferrera, & Dupont, 2009).

Μια σειρά καινούργιων ιοντικών υγρών με διλειτουργική δράση σχεδιάστηκαν και συντέθηκαν με βάση ετεροπολυανιόντα με την εισαγωγή αλυσίδας πολυοξαιθυλενίου (polyoxyethylene, POE) στην κ-δεκαοκτυλαμίνη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.9. Τα συγκεκριμένα ιοντικά υγρά εφαρμόστηκαν στην οξειδωτική αποθείωση μοντέλων καυσίμου βενζίνης και ντήζελ παρουσία H_2O_2 30% κ.β. ως οξειδωτικού. Τα μοντέλα βενζίνης και ντήζελ παρασκευάστηκαν με διάλυση θειοφαίνιου (TS) σε κ-οκτάνιο ή σε κ-δωδεκάνιο με περιεκτικότητα σε θείο 697 ppm και 793 ppm, αντίστοιχα. Στο μίγμα της αντίδρασης προστέθηκαν το μοντέλο καυσίμου, το ιοντικό υγρό, H_2O_2 30% κ.β. καθώς επίσης μια ποσότητα τολουολίου. Τα ιοντικά υγρά που παρασκευάστηκαν έχουν την ιδιότητα να φθάνουν σε κρίσιμη θερμοκρασία με τα διαλύματα που σχηματίζουν με τους μικτούς διαλύτες τολουολίου/κ-οκτανίου ή κ-δωδεκανίου, γεγονός που καθιστά το όλο σύστημα θερμορυθμιζόμενο με χαρακτηριστικό του να είναι ομογενές σε υψηλή θερμοκρασία και ετερογενές σε χαμηλή θερμοκρασία (Yu, Wang, Liu, Xie, & Yu, 2014).

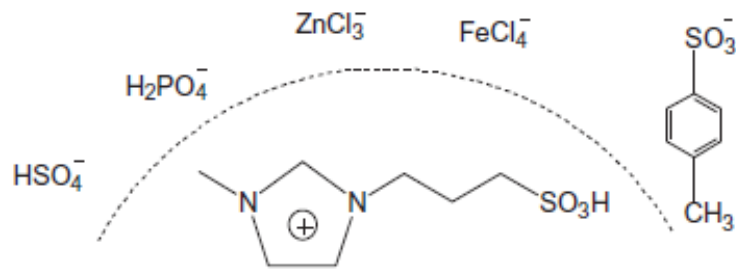


Σχήμα 2.9 Σύνθεση των αμμωνιακών πολυανιοντικών διλειτουργικών ιοντικών υγρών (Yu, Wang, Liu, Xie, & Yu, 2014).

Το 2015 ο Chen και η ομάδα του σύνθεσε μια σειρά όξινων ιοντικών υγρών ILs Brønsted – Lewis του N-μεθυλπυρολιδινίου με χλωριούχο ψευδάργυρο ($[\text{Hnmp}]\text{Cl}_x/(\text{ZnCl}_2)_y$, x:y από 2:1 έως 1:2) και διερεύνησε την οξειδωτική αποθείωση μοντέλου καυσίμου ντήζελ που αποτελούνταν από κ-οκτάνιο και διβενζοθειοφαίνιο (DBT) (περιεκτικότητας 500 ppm σε θείο) και πραγματική πρώτη ύλη FCC (περιεκτικότητας 224,6 ppm σε θείο). Τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιήθηκαν ταυτόχρονα ως εκχυλιστικά μέσα και καταλύτες παρουσία H_2O_2 και 30% κ.β. χρησιμοποιήθηκε ως οξειδωτικό. Βρέθηκε ότι με χρήση του ιοντικού υγρού $[\text{Hnmp}]\text{Cl}/\text{ZnCl}_2$, το περιεχόμενο θείο στο μοντέλο καυσίμου ντήζελ μειώθηκε σε < 1 ppm

από 500 ppm (απόδοση αποθείωσης 99,9) στους 75 °C, μετά από μόνο ένα στάδιο, ενώ η αφαίρεση θείου στο πραγματικό καύσιμο ντήζελ FCC ήταν μικρότερη από 38 σε ένα στάδιο και έφθασε το 83% μετά από πέντε στάδια. Η χαμηλή απόδοση αποθείωσης στην περίπτωση του πραγματικού ντήζελ FCC, αποδόθηκε στις πολύπλοκες θειούχες ενώσεις που περιέχονται σε αυτό (Chen, et al., 2015).

Η ίδια ερευνητική ομάδα σύνθεσε πέντε όξινα ιοντικά υγρά, δηλαδή τα όξινα ιοντικά υγρά Brønsted $[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMIm}][\text{HSO}_4^-]$, $[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMIm}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ και $[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMIm}][\text{Tos}]$, και τα όξινα ιοντικά υγρά Brønsted – Lewis $[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMIm}][\text{ZnCl}_3^-]$ και $[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMIm}][\text{FeCl}_4^-]$, οι δομές των οποίων φαίνονται στο Σχήμα 2.10.

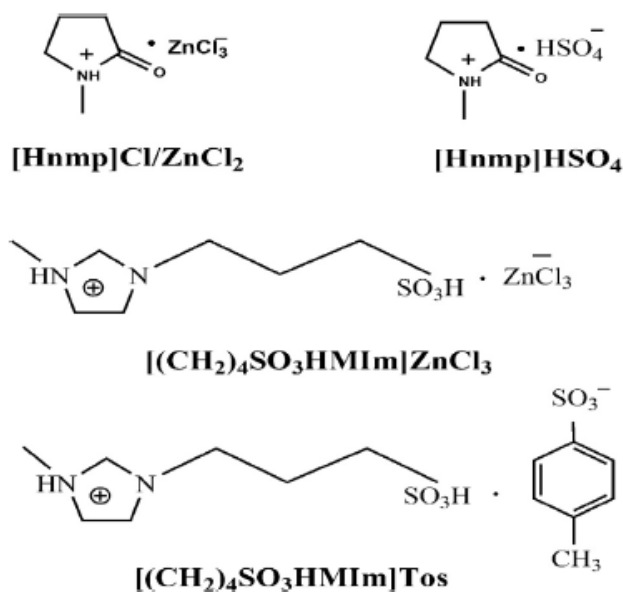


Σχήμα 2.10 Δομές των πέντε όξινων ιοντικών υγρών που χρησιμοποιήθηκαν με τη συνδυασμένη μέθοδο εκχυλιστικής – οξειδωτικής αποθείωσης (με παρουσία ιοντικού υγρού) (Chen, et al., 2015).

Επιπλέον, ανέπτυξαν μια νέα συζευγμένη μέθοδο εκχύλισης-οξειδωτικής αποθείωσης σε πραγματικό καύσιμο ντήζελ (περιεκτικότητα 250 ppm σε θείο), όπου στο οξειδωτικό στάδιο το διάλυμα H_2O_2 30% κ.β. ενήργησε ως οξειδωτικό, ενώ το όξινο ιοντικό υγρό $[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMIm}][\text{ZnCl}_3^-]$ λειτούργησε τόσο ως εκχυλιστικό μέσο, όσο και ως καταλύτης. Τα ιοντικά υγρά διμεθυλφωσφορικό 1,3-διμεθυλιμιδαζόλιο $[\text{MMIM}][\text{DMP}]$, διαιθυλφωσφορικό 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο $[\text{EMIM}][\text{DEP}]$ και διβουτυλοφωσφορικό 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο $[\text{BMIM}][\text{DBP}]$ χρησιμοποιήθηκαν αποκλειστικά ως εκχυλιστικά μέσα για την απομάκρυνση των οξειδωμένων θειούχων ενώσεων, όπως οι σουλφόνες, από το οξειδωμένο καύσιμο. Διερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, του χρόνου, της αναλογίας μάζας ιοντικού υγρού/καυσίμου, των γραμμομοριακών αναλογιών, των σταδίων αποθείωσης και ανακύκλωσης ιοντικών υγρών. Σε σύγκριση με τα πολλαπλά στάδια οξειδωτικής αποθείωσης παρουσία ιοντικού υγρού, ο συνδυασμός εκχυλιστικής και οξειδωτικής αποθείωσης (παρουσία ιοντικού υγρού) είναι μια ακόμα πιο αποτελεσματική

μέθοδος. Η περιεκτικότητα σε θείο στο πραγματικό καύσιμο ντίζελ μειώθηκε στα 4,6 ppm από τα αρχικά 225 ppm (98% απόδοση αποθείωσης) όταν χρησιμοποιήθηκαν το $[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMIm}][\text{Tos}]$ (στο οξειδωτικό στάδιο, 75 °C και τρεις ώρες) και το $[\text{EMIM}][\text{DEP}]$ (στο εκχυλιστικό στάδιο, 60 °C και 30 λεπτά). Επίσης, διαπιστώθηκε ότι η απώλεια της ικανότητας αποθείωσης των ιοντικών υγρών είναι αμελητέα, δεδομένου ότι αναγεννήθηκαν περισσότερες από πέντε φορές (Chen, et al., 2015).

Το 2018 διερευνήθηκαν οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες οξείδωσης για την οξειδωτική αποθείωση πραγματικού καυσίμου ντίζελ (περιεκτικότητας 150, 225, 270 και 2000 ppm σε θείο). Δοκιμάστηκαν τα ακόλουθα τέσσερα ιοντικά υγρά: $[\text{Hnmp}][\text{HSO}_4]$, $[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMIm}][\text{ZnCl}_3]$, $[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMIm}][\text{Tos}]$ και $[\text{Hnmp}][\text{ZnCl}_3]$, όπως αναπαριστώνται στο Σχήμα 2.11, τα οποία λειτούργησαν ως εκχυλιστικά μέσα αλλά και ως καταλύτες, παρουσία του οξειδωτικού διαλύματος H_2O_2 30% κ.β. Πραγματοποιήθηκαν οκτώ στάδια οξειδωτικής αποθείωσης για κάθε ένα από τα ιοντικά υγρά, στις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας τους.



Σχήμα 2.11 Δομές των τεσσάρων ιοντικών υγρών που χρησιμοποιήθηκαν με τη συνδυασμένη μέθοδο εκχυλιστικής – οξειδωτικής αποθείωσης (με παρουσία ιοντικού υγρού) (Gao S. , Li, Chen, Abdeltawab, Yakout, & Yu, 2018).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το $[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMIm}][\text{Tos}]$ είχε την υψηλότερη απόδοση οξειδωτικής αποθείωσης, κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου οξείδωσης. Τα ιοντικά υγρά ακολούθησαν τη σειρά όσον αφορά στην ικανότητά τους για αποθείωση: $[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMIm}][\text{Tos}] > [(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMIm}][\text{ZnCl}_3] > [\text{Hnmp}][\text{HSO}_4] > [\text{Hnmp}][\text{ZnCl}_3]$ με

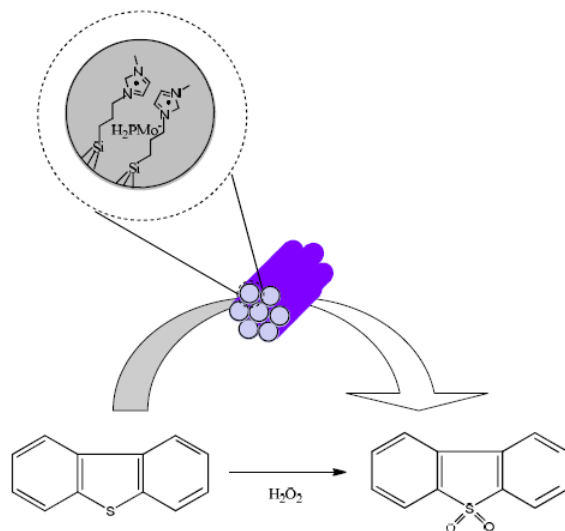
απόδοση 43,7, 40,7, 38,6 και 35,2%, αντίστοιχα. Το οξειδωμένο προϊόν υφίσταται στη συνέχεια εκχυλιστική αποθείωση. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκαν ως εκχυλιστικά μέσα οι οργανικοί διαλύτες: αιθυλενογλυκόλη, φουρφουράλη, οξικό οξύ, αιθανόλη, μεθυλοπυρρολιδόνη, γλυκολικός αιθέρας, φουρφουριλική αλκοόλη, 1, 4-βουτυρολακτόνη, N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) και ακετονιτρίλιο. Διαπιστώθηκε ότι, ο συνδυασμός οξειδωτικής και εκχυλιστικής αποθείωσης είναι μία πιο αποτελεσματική μέθοδος συγκριτικά με τις μεμονωμένες μεθόδους. Θεωρήθηκε ως σημαντική η μείωση της περιεκτικότητας θείου στην τροφοδοσία ντήζελ από τα 150 ppm στα 8,1 ppm (απόδοση αποθείωσης 94,6%), όταν χρησιμοποιήθηκε το ιοντικό υγρό $(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMIm}][\text{Tos}]$ στην οξειδωτική αποθείωση (75 °C και τρεις ώρες) και ο διαλύτης DMF στην εκχυλιστική αποθείωση (25 °C και 30 λεπτά), δεδομένου ότι ικανοποιούνται οι απαιτήσεις της αυστηρής νομοθεσίας (Gao S. , Li, Chen, Abdeltawab, Yakout, & Yu, 2018).

Ένα ακόμα πλεονέκτημα των ιοντικών υγρών είναι ότι συχνά οι ετερογενείς καταλύτες γίνονται πιο δραστικοί παρουσία των ιοντικών υγρών και σε ορισμένες περιπτώσεις, τα δραστικά καταλυτικά είδη ή τα ενδιάμεσα των αντιδράσεων μπορούν να σταθεροποιηθούν εντός των ιοντικών υγρών. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της καταλυτικής απόδοσης (Lee, Shin, Chun, Jang, Song, & Lee, 2010), ενώ πολλές φορές είναι δυνατή η επίτευξη καταλυτικών αντιδράσεων που δεν μπορούν να διεξαχθούν σε κοινούς οργανικούς διαλύτες (Betz, Altmann, Cokoja, Herrmann, & Kühn, 2011). Ο συνδυασμός της εκχύλισης και της καταλυτικής οξείδωσης χρησιμοποιώντας ιοντικά υγρά ως διαλύτες, έχει αποδειχθεί πιο αποτελεσματικός.

Επιπλέον, για οικονομικούς λόγους προκειμένου να μειωθεί η απαιτούμενη ποσότητα του οξειδωτικού μέσου H_2O_2 , σχεδιάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι καταλύτες (Xiong, et al., 2015). Οι πιο δημοφιλείς από αυτούς είναι τα πολυοξυμεταλλικά άλατα (polyoxometalates, POMs). Πρόκειται για μια οικογένεια μεταλλικών οξειδίων στοιχείων μετάπτωσης όπως το βολφράμιο, το νιόβιο, το μολυβδαίνιο και το βανάδιο (V, Nb, Mo, W), τα οποία εμφανίζουν ελκυστικά χαρακτηριστικά. Παρουσιάζουν ισχυρή οξύτητα Brønsted, ταχείς και αναστρέψιμους μετασχηματισμούς οξειδοαναγωγής, σε ήπιες συνθήκες. Οι ιδιότητές τους, όπως η σύστασή τους, το μέγεθος και το σχήμα τους, το δυναμικό οξειδοαναγωγής και οι οξεοβασικές τους ιδιότητες, μπορούν να ρυθμιστούν για ένα μεγάλο εύρος τιμών (Zhao & Baker, Front. Chem. Sci. Eng., 2015). Κατά την αντίδραση των POMs με το H_2O_2 μπορεί να αυξηθεί ο ρυθμός της οξειδωτικής αποθείωσης (Zhang, et al., 2015). Πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν μελετήσει τη χρήση καταλυτών POMs και ιοντικών υγρών βασιζόμενων σε POMs, στη διαδικασία της οξειδωτικής αποθείωσης, προσπαθώντας να συνδυάσουν τα λειτουργικά οφέλη και των δύο. Παρόλο που τα περισσότερα ιοντικά υγρά που βασίζονται σε POMs είναι αποδοτικά στην οξειδωτική αποθείωση, ένα πρακτικό

μειονέκτημα είναι η βιομηχανική εφαρμογή τους, δεδομένου ότι η υγρή φύση τους θα οδηγούσε σε προβλήματα διαχωρισμού και αναγέννησης. Για να ξεπεραστεί το πρόβλημα αυτό, προτάθηκε η ακινητοποίηση των ιοντικών υγρών σε ένα στέρεο υπόστρωμα.

Το ένυδρο άλας του φωσφομολυβδικού οξέος $H_3PMo_{12}O_{40}$ (HPMo) ακινητοποιήθηκε σε ιοντικό υγρό ιμιδαζολικού τύπου και σε μεσοπορώδες SBA-15 (HPMo-IL/SBA-15), όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.12. Το υλικό που συντέθηκε συνδύασε τα πλεονεκτήματα του HPMo και του SBA-15. Η υψηλή ειδική επιφάνεια του SBA-15 διασκόρπισε τα ενεργά είδη του HPMo, ενώ η παρουσία του ιμιδαζολίου αύξησε την υδρόφοβο χαρακτήρα του υλικού. Ο υδρόφοβος καταλύτης που προέκυψε, παρουσίασε υψηλή δραστηριότητα στην οξειδωτική αποθείωση. Εφαρμόστηκε σε μοντέλα καυσίμου των θειούχων ενώσεων του διβενζοθειοφαινίου (DBT), του βενζοθειοφαινίου (BT) και του 4,6-διμεθυλοδιβενζοθειοφαινίου (DMDBT) σε κ-οκτάνιο, περιεκτικότητας σε θείο 500, 500 και 185 ppm, αντίστοιχα, παρουσία του οξειδωτικού μέσου H_2O_2 30% κ.β. Παρουσία καταλύτη και για γραμμομοριακό λόγο H_2O_2/S ίσο με 2, η απομάκρυνση DBT ήταν πάνω από 90%, στους 60 °C και για 90 λεπτά χρόνο αντίδρασης. Ενώ όταν ο γραμμομοριακός λόγος H_2O_2/S αυξήθηκε σε 2,5, η απόδοση αποθείωσης έφθασε στο 100% για 40 λεπτά χρόνο αντίδρασης.



Σχήμα 2.12 Το υδρόφοβο υλικό HPMo-IL/SBA-15 λειτουργεί ως καταλύτης υψηλής απόδοσης και ως προσροφητικό. Διαπιστώθηκε χαμηλότερη κατανάλωση H_2O_2 και υψηλότερη απομάκρυνση θείου κατά την οξειδωτική αποθείωση του καυσίμου (Xiong, et al., 2015).

Επιπλέον, ο καταλύτης μπορεί να προσροφήσει το οξειδωτικό προϊόν του DBT, δηλαδή τη σουλφόνη του διβενζοθειοφαινίου (DBTO₂). Από την άποψη αυτή, το υλικό HPMo-IL/SBA-15 χρησιμεύει όχι μόνο ως καταλύτης υψηλής απόδοσης, αλλά και ως προσροφητικό. Επιπρόσθετα, ο στερεός καταλύτης διαχωρίστηκε εύκολα από το σύστημα αντίδρασης, ενώ μετά από πέντε φορές αναγέννηση, η δραστηριότητά του μειώθηκε ελάχιστα. Οι δυνατότητες απομάκρυνσης του καταλύτη από το αντιδρών σύστημα, και ανακύκλωσής του, οδηγούν στη σημαντική προοπτική αξιοποίησής του σε βιομηχανικές εφαρμογές (Xiong, et al., 2015).

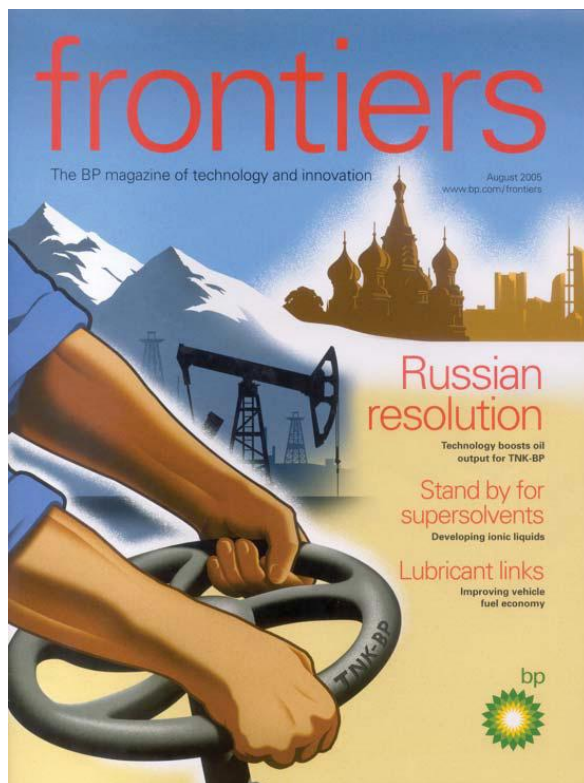
Με παρόμοιο τρόπο, λειτουργικά μεσοπορώδη υλικά Mo-SiO₂ συνθέθηκαν χρησιμοποιώντας το ιοντικό υγρό ιμιδαζολικού τύπου [C₁₆mim]Br ως αρχική πρότυπη ένωση και το προϊόν της μετατροπής αυτού [C₁₆mim]₃PMo₁₂O₄₀ ως μεταλλική πηγή. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι τα υλικά Mo-SiO₂ είχαν μεσοπορώδη δομή και τα είδη Mo διασκορπίστηκαν σε μεγάλο βαθμό στη μήτρα της πυριτίας. Οι καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν για την αποθείωση μοντέλων καυσίμου που παρασκευάστηκαν με διάλυση διβενζοθειοφαινίου (DBT), βενζοθειοφαινίου (BT) και 4,6-διμεθυλοδιβενζοθειοφαινίου (4,6-DMDBT) σε κ-οκτάνιο, με περιεκτικότητα σε θείο 500, 250 και 250 ppm, αντίστοιχα και παρουσία H₂O₂ 30% κ.β. ως οξειδωτικό μέσο. Οι καταλύτες παρουσίασαν εξαιρετική καταλυτική δραστηριότητα για την απομάκρυνση των ενώσεων θείου. Η περιεκτικότητα σε θείο ενός από τα μοντέλα καυσίμου μειώθηκε από 500 σε 0 ppm, με λίγη ποσότητα οξειδωτικού (γραμμομοριακή αναλογία O/S = 2,5) εντός 40 λεπτών, ενώ στην αντίδραση δεν προστέθηκαν οργανικοί διαλύτες ως εκχυλιστικά. Η οξειδωτική δραστηριότητα των θειούχων ενώσεων ελαττώθηκε σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά: 4,6-DMDBT > DBT > BT. Το σύστημα οξείδωσης ανακυκλώθηκε οκτώ φορές, χωρίς σημαντική μείωση της δραστηριότητάς του. Λόγω των πλεονεκτημάτων που προσφέρει η συγκεκριμένη διεργασία, μπορεί να αποτελέσει έναν χαμηλού κόστους και αποτελεσματικό τρόπο για την απομάκρυνση των θειούχων ενώσεων από το ντήζελ (Zhang, et al., 2015).

Η οξειδωτική και εκχυλιστική αποθείωση μοντέλων καυσίμου ντήζελ μελετήθηκε παρουσία μιας σειράς ετερογενών καταλυτών του cis-διοξομολυβδαινίου (VI) με α-αμινοξέα και έξι (6) απλών ιοντικών υγρών ιμιδαζολικού τύπου: του τετραφθοροβορικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM]BF₄, του εξαφθοροφωσφορικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM]PF₆, του τετραφθοροβορικού 1-οκτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [OMIM]BF₄, του εξαφθοροφωσφορικού 1-οκτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [OMIM]PF₆, του τριφθορομεθανοσουλφονικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM]OTf και του δισ(τριφθορομεθυλοσουλφονυλο)ιμιδικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM]NTf₂, ενώ H₂O₂ 50% κ.β. λειτούργησε ως οξειδωτικό μέσο. Τα μοντέλα καυσίμου ντήζελ παρασκευάστηκαν από τις ακόλουθες θειούχες ενώσεις: βενζοθειοφαινίο (BT), 2-μεθυλοβενζοθειοφαινίο (2Me-Bt), 3-μεθυλοβενζοθειοφαινίο (3Me-Bt), διβενζοθειοφαινίο

(DBT) και διβενζοθειοφαίνιο (DMDBT), με διαλύτη το κ-οκτάνιο. Η δραστηριότητα τωνθειούχων ενώσεων αξιολογήθηκε για κάθε μια από αυτές χωριστά και στη συνέχεια, για ένα μοντέλο καυσίμου που περιείχε όλες τιςθειούχες ενώσεις, με συνολική περιεκτικότητα σεθειό 2700 ppm. Διαπιστώθηκε ότι η οξειδωτική αποθείωση παρουσία ετερογενούς καταλύτη, ολοκληρώθηκε εντός 6 ωρών, υπό ήπια θέρμανση στους 50 °C. Ωστόσο, όταν πραγματοποιήθηκε εκχυλιστική και οξειδωτική αποθείωση παρουσία ιοντικού υγρού και ετερογενούς καταλύτη, υποβοηθούμενη από θέρμανση με μικροκύματα, η απόδοση αποθείωσης έφθασε στα ίδια ποσοστά μετά από δύο (2) ώρες στην περίπτωση των ιοντικών υγρών [BMIM]BF₄ και [OMIM]BF₄ και μετά από μία (1) ώρα κατά τη χρήση του ιοντικού υγρού [BMIM]OTf. Οι ενώσεις του cis-διοξομολυβδαινίου (VI) συμπεριφέρθηκαν ως πολύδραστικά και σταθερά καταλυτικά συστήματα, ενώ σε μια επιλεγμένη περίπτωση ο καταλύτης διατήρησε την πρωτότυπη δραστηριότητά του τουλάχιστον για τρεις κύκλους. Τα ιοντικά υγρά έπαιξαν ένα διπλό και θεμελιώδη ρόλο, όχι μόνο ως μέσα εκχύλισης και αντίδρασης, αλλά και ως σταθεροποιητικοί παράγοντες τόσο του οξειδωτικού, όσο και του καταλυτικού συστήματος στο μίγμα της αντίδρασης (Ferella, Biancalana, Marchetti, & Crucianelli, 2020).

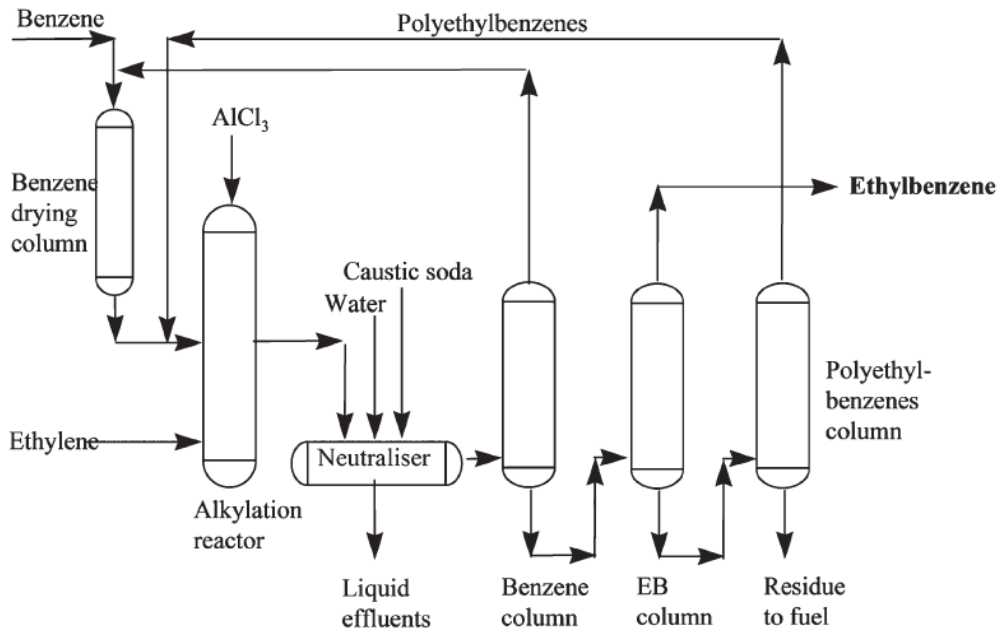
2.5.4 Εφαρμογές στην πετρελαϊκή & πετροχημική βιομηχανία

Η BP έχει επενδύσει σε μεγάλο βαθμό στην τεχνολογία των ιοντικών υγρών, όπως φαίνεται από το χαρτοφυλάκιο των ευρεσιτεχνιών τους, (Abdul-Sada, Seddon, & Stewart, 1995), (Ambler, Hodgson, & Stewart, 1994), (Collins, Earle, Exton, Plechkova, & Seddon, 2006) και από ένα άρθρο στο περιοδικό “Frontiers” που εκδίδει η εταιρεία, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.2 (Plechkova & Seddon, 2008). Παρόλα αυτά, υπήρξαν λίγες δημόσιες ανακοινώσεις σχετικά με τη χρήση ιοντικών υγρών στις διεργασίες που η εταιρεία ακολουθεί.



Εικόνα 2.2 Αναφορά στα ιοντικά υγρά στο περιοδικό που εκδίδει η BP (Plechkova & Seddon, 2008).

Ωστόσο, είναι σημαντικό το γεγονός ότι έδωσαν στη δημοσιότητα ορισμένες λεπτομέρειες της διαδικασίας αρωματικής αλκυλίωσης με χρήση γλωροαργιλικών ιοντικών υγρών (Rogers, Seddon, & Volkov, 2002) και περιέγραψαν λεπτομερώς τη μονάδα παραγωγής αιθυλοβενζολίου, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.13. Συγκεκριμένα, το βενζόλιο υποβάλλεται σε επεξεργασία με αιθέριο, στο όξινο περιβάλλον σύνθεσης του ιοντικού υγρού $[Cnmim]Cl-AlCl_3$ ($n = 2, 4$ ή 8) σε πίεση έως 60 bar και θερμοκρασία 170 °C (Rogers, Seddon, & Volkov, 2002). Η εκτίμηση κόστους της διαδικασίας τους οδήγησε στο συμπέρασμα ότι στις αντιδράσεις που καταλύονται από $AlCl_3$, η δαπάνη αντικατάστασης του ιοντικού υγρού είναι αυξημένη κατά έναν παράγοντα 5-6, η οποία μπορεί να δικαιολογηθεί μόνο με μείωση της ίδιας τάξης μεγέθους της χρήσης καταλύτη. Στο συμπέρασμα αυτό κατέληξαν, σταθμίζοντας τα επιθυμητά χαρακτηριστικά των ιοντικών υγρών όπως η υψηλή δραστηριότητα, η εκλεκτικότητα και η δυνατότητα ανακύκλωσης, ενώ θεώρησαν ότι υπάρχει σημαντικό περιθώριο για περαιτέρω ανάπτυξη ιοντικών υγρών για την αλκυλίωση των αρωματικών, με συνεργασία της ακαδημαϊκής κοινότητας και της βιομηχανίας (Rogers, Seddon, & Volkov, 2002).



Σχήμα 2.13 Σχηματικό διάγραμμα μονάδας παραγωγής αιθυλοβενζολίου (Rogers, Seddon, & Volkov, 2002).

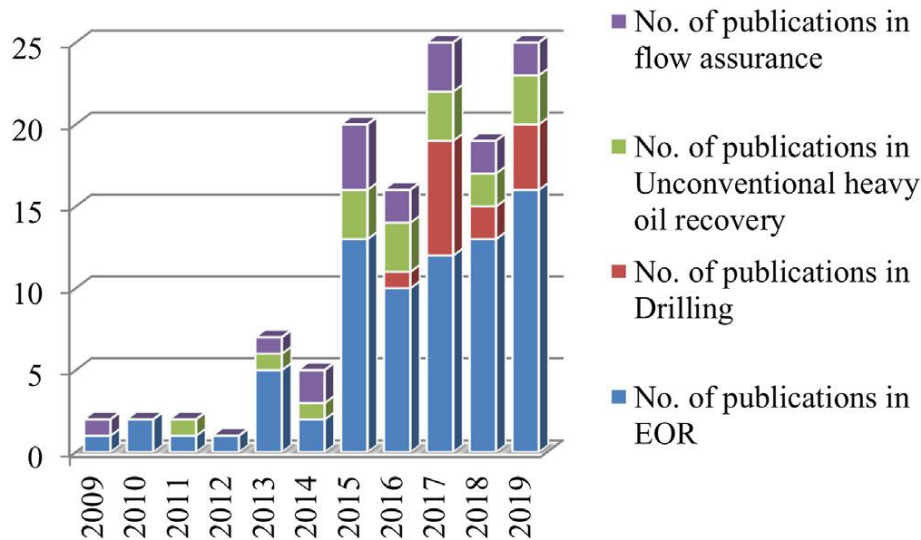
Όπως και η BP, η ExxonMobil δεν έχει δηλώσει δημόσια το ενδιαφέρον της για την ανάπτυξη διαδικασιών ιοντικών υγρών, αλλά έχει κατοχυρώσει μια σημαντική σειρά διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας και έχει δημοσιεύσει στην ανοιχτή βιβλιογραφία. Οι περιοχές ενδιαφέροντος της ExxonMobil περιλαμβάνουν την διφασική κατάλυση καρβονυλίωσης χρησιμοποιώντας συμβατικούς καταλύτες ροδίου (Rh) σε όξινα ιοντικά υγρά Lewis, την ηλεκτροχημική οξείδωση θειούχων ενώσεων σε νάφθα (Schucker & Baird, 2001), (Schucker, 2002), τη χρήση υποστηριζόμενων ιοντικών υγρών (Mehnert, Cook, Dispenziere, & Afeworki, 2002), (Mehnert, 2005), (Mehnert, Mozeleski, & Cook, 2002), την καταλυτική υδρογονοφορμυλίωση (Mehnert, Cook, Dispenziere, & Mozeleski, 2004), τις υδρογονώσεις (Mehnert, Mozeleski, & Cook, 2002), τις συμπυκνώσεις αλδόλης (Mehnert, Dispenziere, & Cook, 2002) και την ίδια τη σύνθεση ιοντικών υγρών (Mehnert, Dispenziere, & Cook, 2004). Η Chevron, όμοια με τη BP και την ExxonMobil, έχει χρησιμοποιήσει ιοντικά υγρά για διάφορες διαδικασίες, αλλά δεν υπάρχουν δημόσιες δηλώσεις της εταιρείας, σχετικά με τη λειτουργική τους εφαρμογή. Υπάρχει ένα εκτεταμένο χαρτοφυλάκιο διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας και τα κύρια θέματα που αναπτύσσονται είναι: η αλκυλίωση που διενεργείται στα διωλιστήρια, η γαλακτωματοποίηση (Elomari, Trumbull, Timken, & Cleverdon, 2006), (Timken, Elomari, Trumbull, & Cleverdon, 2006) και η ανάμιξη υψηλής διάτμησης (Bergman, Hope, Benham, & Stern, 2005), ο ολιγομερισμός (Harris, Cheng, & Lei, 2004),

(Small & Schmidt, 2004), (Hope, Twomey, Driver, Stern, Collins, & Harris, 2005), (Miller & Krug, 2002) και η υδρογονοκατεργασία (Miller & Krug, 2002) των αλκενίων (συχνά για την παρασκευή λιπαντικών ελαίων) και η απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα από ρεύματα αερίου (Chinn, Vu, Driver, & Boudreau, 2006).

Σε αντίθεση με τις άλλες πετροχημικές εταιρείες, η PetroChina ανακοίνωσε δημόσια τη χρήση ιοντικών υγρών σε μια σημαντική διεργασία (Liu, Xu, & Huang, 2004). Στη διεργασία δόθηκε η μάλλον ασυνήθιστη ονομασία ‘ionikylation’ (Plechkova & Seddon, 2008) και δοκιμάστηκε σε πιλοτικές εγκαταστάσεις, οι οποίες προέκυψαν από τη μετασκευή μίας ήδη υπάρχουσας μονάδας στην Κίνα αλκυλίωσης 65.000 τόνων ετησίως, με θειικό οξύ. Συγκεκριμένα, η αντίδραση αλκυλίωσης του ισοβουτενίου, συμβαίνει σε ένα έντονα όξινο ιοντικό υγρό Lewis με βάση το χλωριούχο αλουμίνιο(III). Η μετασκευή αποτέλεσε μια οικονομικά ελκυστική επιλογή, αφού όχι μόνο αύξησε την απόδοση της διαδικασίας (σε σύγκριση με το θειικό οξύ), αλλά αύξησε τη χωρητικότητα των μονάδων διεργασίας κατά 40% (σε 248 τόνους την ημέρα). Αυτή είναι μακράν, η μεγαλύτερη εμπορική χρήση ιοντικών υγρών που έχει αναφερθεί μέχρι σήμερα και σίγουρα αποτελεί πρόδρομο άλλων εμπορικών πετροχημικών διεργασιών.

2.5.5 Εφαρμογές στην upstream πετρελαϊκή βιομηχανία

Η βιομηχανία πετρελαίου αναζητά σταθερές χημικές ουσίες που θα μπορούσαν να έχουν χρήση σε διαδικασίες γεώτρησης και διέγερσης πετρελαίου, σε ενισχυμένη ανάκτηση πετρελαίου (enhanced oil recovery - EOR) από ταμειυτήρες υψηλής θερμοκρασίας και αλατότητας, σε αντισυμβατική ανάκτηση πετρελαίου με τη μέθοδο εκχύλισης με διαλύτη, καθώς επίσης και στη διασφάλιση ροής. Αυτά τα δεδομένα, άνοιξαν ένα νέο πεδίο έρευνας για τα ιοντικά υγρά λόγω των μοναδικών τους ιδιοτήτων (Bera, Agarwal, Shah, Shah, & Vij, 2020).



Σχήμα 2.14 Αρχείο δημοσιεύσεων του Scopus σχετικά με την εφαρμογή ιοντικών υγρών στην upstream βιομηχανία πετρελαίου, από τον Ιανουάριο του 2009 έως τον Σεπτέμβριο του 2019 (Bera, Agarwal, Shah, Shah, & Vij, 2020).

Καθώς τα ιοντικά υγρά μπορούν να συντεθούν με διαφορετικούς τρόπους, οι δομές τους μπορούν να αλλάξουν και συνακόλουθα οι δραστικές τους ιδιότητες. Συνθετικά ιοντικά υγρά με διαφορετικές δραστικές ιδιότητες μπορούν να βοηθήσουν στην ανάκτηση πετρελαίου, ακόμη και στις σκληρές συνθήκες που επικρατούν στους ταμειωτήρες (Bera & Belhaj, 2016). Μια επισκόπηση της αύξησης των άρθρων που αφορούν στην έρευνα για την αξιοποίηση των ιοντικών υγρών στην upstream πετρελαϊκή βιομηχανία φαίνεται στο Σχήμα 2.14, όπου απεικονίζεται το αρχείο δημοσιεύσεων του Scopus από το 2009 έως το 2019.

Η επιλογή των ιοντικών υγρών για την κάθε εφαρμογή πρέπει να είναι συγκεκριμένη. Τα ιοντικά υγρά ιμιδαζολικού τύπου μπορούν να βελτιώσουν σημαντικά την απώλεια υγρών και τη ρεολογία του υγρού γεώτρησης. Τα ιοντικά υγρά μπορούν επίσης να λειτουργήσουν ως αναστολείς ενυδάτωσης σχιστόλιθου.

Είναι γνωστό ότι τα ιοντικά υγρά προσδίδουν υψηλό ιξώδες, επομένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικές λύσεις έναντι των ιξωδοελαστικών επιφανειοδραστικών ουσιών, στη διαμόρφωση ενός ιδανικού υγρού για τη θεραπεία θραυσμάτων (Bera, Agarwal, Shah, Shah, & Vij, 2020).

Τα ιοντικά υγρά αποτελούν «υποσχόμενα» χημικά μέσα της μεθόδου EOR, ανάλογα με τις ιδιότητες και τις εύκαμπτες δομές τους. Πιστεύεται ότι τα ιοντικά υγρά στις περισσότερες περιπτώσεις ακολουθούν τον ίδιο μηχανισμό με εκείνο των επιφανειοδραστικών ουσιών στην EOR. Συνεπώς, μπορούν να θεωρηθούν ως εναλλακτικές λύσεις καταλαμβάνοντας τις θέσεις των τασιενεργών χημικών ουσιών της EOR. Σύμφωνα με αναφορές και εργαστηριακά

αποτελέσματα, επιβεβαιώνεται ότι τα ιοντικά υγρά μπορούν να δράσουν ως δυναμικές χημικές ουσίες στις τεχνικές EOR (Bera & Belhaj, 2016).

Τα χλωριούχα, βρωμιούχα και τετραβορικά ιοντικά υγρά με βάση το ιμιδαζόλιο, έχουν δείξει σε εργαστηριακά πειράματα ικανότητα να εξάγουν ~20-35% επιπλέον πετρέλαιο από το αρχικό, μετά από πλημμυρίδα νερού. Αν και η πρόσθετη ανάκτηση πετρελαίου από ιοντικά υγρά είναι υψηλή σε εργαστηριακή κλίμακα με βάση τα επιλεγμένα πορώδη μέσα, σε κλίμακα πεδίου αναμένεται 12-16% επιπλέον πετρέλαιο από το αρχικό χρησιμοποιώντας ενεργά ιοντικά υγρά.

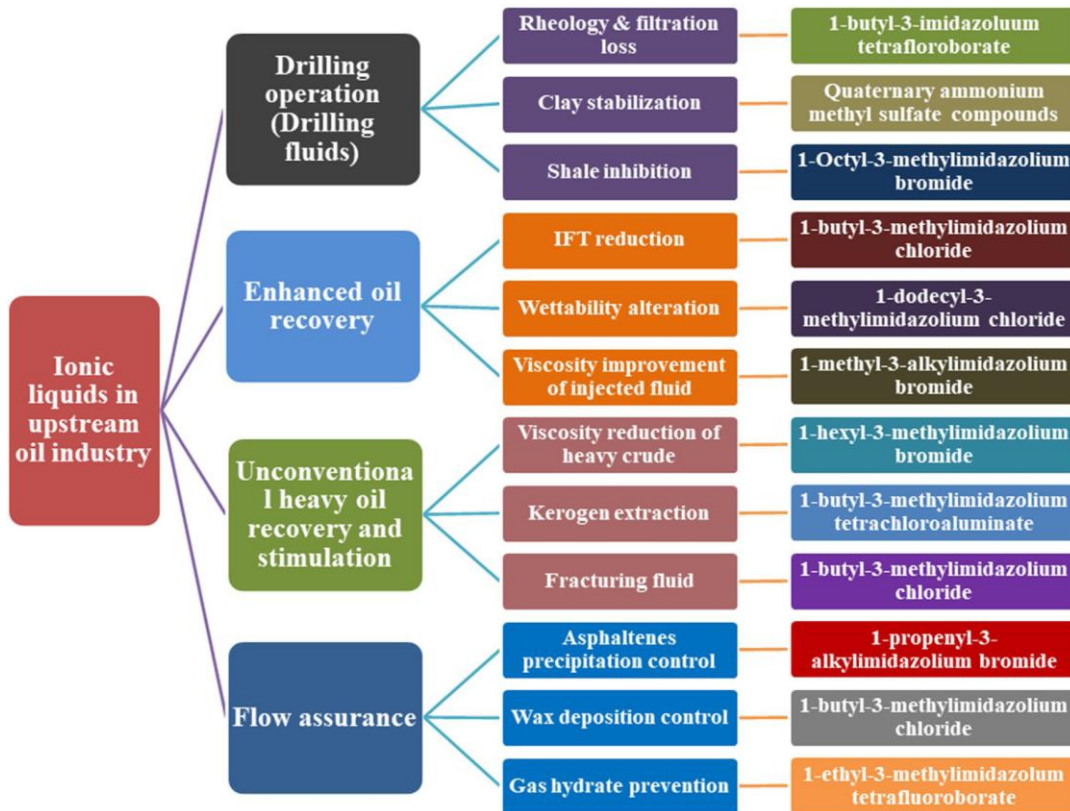
Ιοντικά υγρά όπως το τετραχλωροαργιλικό 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο είναι επίσης ικανά να εκχυλίσουν κηρογόνο πέτρωμα από οργανικό σχιστόλιθο. Επομένως, μπορούν να θεωρηθούν ως δυναμικοί υποψήφιοι για την ανάκτηση βαρέων πετρελαίων, καθώς και για την εκχύλιση υδρογονανθράκων από πετρελαϊκή άμμο.

Αρκετά ιοντικά υγρά έχουν δείξει τη δυνατότητα εφαρμογής τους στη διασφάλιση ροής. Τα ιοντικά υγρά είναι εναλλακτικοί υποψήφιοι για την αντικατάσταση χημικών διαλυτών κατά την εκχύλιση για τον έλεγχο της απόθεσης κήρων, για τον έλεγχο της καταβύθισης ασφαλτενίων και για την αναστολή του ένυδρου αερίου.

Οι εφαρμογές των ιοντικών υγρών στην upstream πετρελαϊκή βιομηχανία, εστιάζονται στις διεργασίες που έχουν συμπεριληφθεί στο Σχήμα 2.15.

Οι περισσότερες εργαστηριακές έρευνες αναφέρουν ότι τα ιοντικά υγρά είναι φιλικά προς το περιβάλλον και είναι σταθερά σε υψηλή θερμοκρασία και σε συνθήκες υψηλής αλατότητας, επομένως υπάρχει μεγάλο περιθώριο για περαιτέρω ανάπτυξη της έρευνας των ιοντικών υγρών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην upstream βιομηχανία πετρελαίου.

Η οικονομική ωφέλεια από την εφαρμογή των ιοντικών υγρών μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση ανακυκλώσιμων και επαναχρησιμοποιήσιμων ιοντικών υγρών. Τα ακριβά ιοντικά υγρά μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν περισσότερες από τέσσερις φορές, χωρίς απώλεια των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων μετά από την ανάκτησή τους (Bera, Agarwal, Shah, Shah, & Vij, 2020).

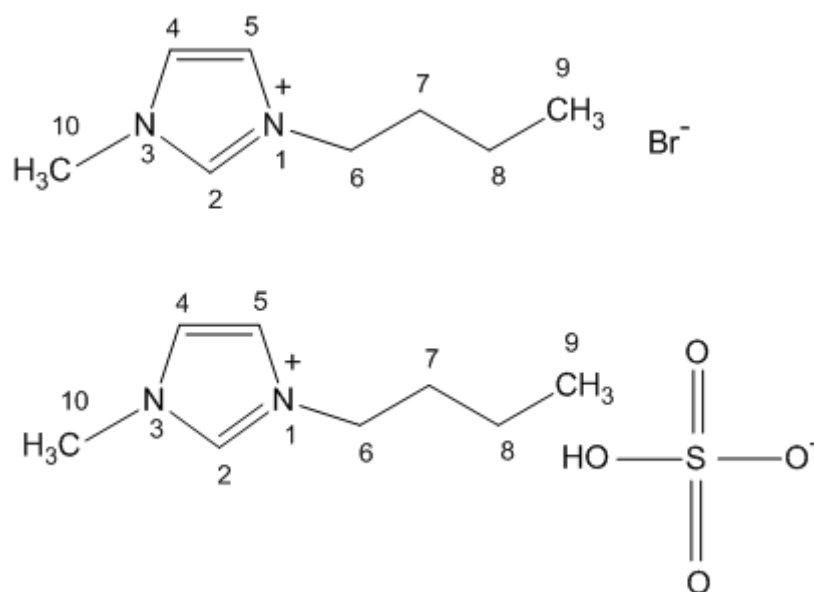


Σχήμα 2.15 Σχηματική παρουσίαση της εφαρμογής των ιοντικών υγρών στην upstream πετρελαϊκή βιομηχανία, μαζί με τη συνεισφορά τους στη βελτίωση διαφόρων ιδιοτήτων (Bera, Agarwal, Shah, Shah, & Vij, 2020).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 3 – Σύνθεση ιοντικών υγρών

Οι χημικές δομές και η αρίθμηση των δύο ιοντικών υγρών που συνθέθηκαν, φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1 Χημική δομή και αρίθμηση του βρωμιούχου 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM][Br] και του όξινου θεικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM][HSO₄].

3.1 Σύνθεση του βρωμιούχου 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM][Br]

3.1.1 Αντιδράσεις αλκυλίωσης

Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τη σύνθεση ιοντικών υγρών, περιλαμβάνει την αλκυλίωση του 1-μεθυλιμιδαζολίου με ένα αλκυλαλογονίδιο (Kuzmina & Hallett, 2016). Τα κύρια πλεονεκτήματα αυτής της πορείας, είναι η εύκολη διαθεσιμότητα των φθηνών αλκυλαλογονιδίων και οι σχετικά ήπιες θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται. Η δραστηκότητα των αλκυλαλογονιδίων αυξάνεται από το χλωρίδιο < βρωμίδιο < ιωδίδιο, με τα

ιωδιδια να είναι πολύ δραστικά. Η χρήση των αλκυλοιωδιδίων απαιτεί χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές συνθήκες αραίωσης, για να αποτραπεί ο γρήγορος σχηματισμός του προϊόντος, το οποίο μπορεί να προκαλέσει εντοπισμένες θερμές περιοχές και δευτερεύουσες αντιδράσεις. Επιπλέον, πρέπει να προστατεύονται από το φως καθώς το ιωδιούχο ανιόν είναι φωτοδραστικό, ενώ απαιτείται πολύ προσεκτικός καθαρισμός του ιοντικού υγρού. Για τους ανωτέρω λόγους τα αλκυλοιωδιδια αποφεύγονται. Ο πολύ ισχυρός δεσμός C-F των αλκυλοφθοριδίων, αποκλείει τη χρήση τους στη σύνθεση των ιοντικών υγρών.

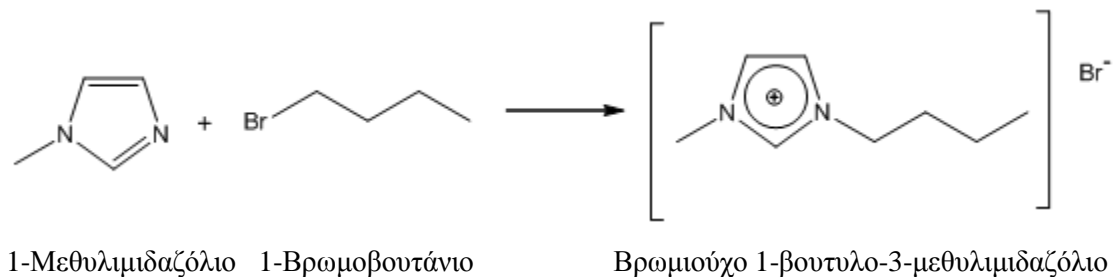
Το αντιδραστήριο αλκυλίωσης πρέπει να προστεθεί αργά στο διάλυμα του 1-μεθυλιμιδαζολίου, το οποίο ψύχεται σε λουτρό πάγου, κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα. Μετά τη θέρμανση σε θερμοκρασία δωματίου, το μίγμα θερμαίνεται σε θερμοκρασία κάτω των 80 °C, για να μην απαιτηθεί αποχρωματισμός του ιοντικού υγρού, λόγω σχηματισμού ακαθαρσιών θερμικής αποσύνθεσης. Ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση της αντίδρασης εξαρτάται από το μήκος αλυσίδας των αλκυλαλογονιδίων, με το βρωμίδιο να απαιτεί λιγότερο χρόνο σε σύγκριση με το χλωρίδιο. Λόγω της δραστικότητας των βρωμιδίων και των ιωδιδίων, σπάνια απαιτείται θέρμανση του μίγματος της αντίδρασης. Ως διαλύτης έκπλυσης μπορεί να επιλεγεί ο οξικός αιθυλεστέρας ή το τολουόλιο για απλοποίηση της διαδικασίας, καθώς το ιοντικό υγρό και οι συγκεκριμένοι διαλύτες δεν αναμιγνύονται.

Αν ληφθεί έγχρωμο προϊόν, απαιτείται αποχρωματισμός και/ή ανακρυστάλλωση. Στη συνέχεια, θέρμανση υπό υψηλό κενό με έντονη ανάδευση αφαιρεί τα τελευταία υπολείμματα του διαλύτη, προκειμένου να ληφθεί ένα καθαρό προϊόν. Τα ιοντικά υγρά που λαμβάνονται με αυτό τον τρόπο, είναι συνήθως από λευκά στερεά με σημεία τήξης που μειώνονται καθώς αυξάνεται το μήκος της αλυσίδας, μέχρι διαυγή παχύρρευστα λάδια. Τα ιοντικά υγρά που συνθέτονται με αυτό τον τρόπο, παραμένουν υψηλής καθαρότητας και μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό, ακόμη και 10 χρόνια μετά τη παρασκευή τους.

Ένα από τα πιο συχνά απαντώμενα κατιόντα είναι το κατιόν του 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου. Στο εργαστήριο, μπορεί να συντεθεί με αντίδραση του 1-μεθυλιμιδαζολίου και του 1-βρωμοαιθανίου. Το 1-βρωμοαιθάνιο είναι υγρό και ο χειρισμός του είναι πιο εύκολος από το αέριο 1-χλωροαιθάνιο. Οι αντιδράσεις που περιλαμβάνουν 1-χλωροαιθάνιο απαιτούν σύνθετες συσκευές χειρισμού αερίων και αυτόκλειστο, όπως γίνεται στη βιομηχανία (Seddon, Stark, & Torres, 2000). Το 1-χλωροαιθάνιο ψύχεται κάτω από το σημείο βρασμού των 12 °C πριν από την προσθήκη του στο 1-μεθυλιμιδαζόλιο, σε δοχείο πίεσης (Pitula & Mudring, 2010).

Η σύνθεση του βρωμιούχου 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM][Br] που ακολουθήθηκε στην παρούσα ενότητα, βασίζεται στην αντίδραση αλκυλίωσης (Tsanas, Tzani, Papadopoulos, Detsi, & Voutsas, 2014), (Dharaskar, Wasewar, Varma, & Shende, 2015), που

περιγράφεται στο παρακάτω Σχήμα 3.2. Πρόκειται για μια αντίδραση εξουδετέρωσης μεταξύ μιας βάσης και ενός οξέος κατά Lewis. Η βάση είναι το 1-μεθυλιμιδαζόλιο αφού διαθέτει ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων που μπορεί να το χρησιμοποιήσει για τη δημιουργία δεσμού με ένα οξύ κατά Lewis, που στην προκειμένη περίπτωση είναι το 1-βρωμοβουτάνιο.



Σχήμα 3.2 Αντίδραση σύνθεσης του βρωμιούχου 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM][Br].

3.1.2 Καθαρισμός & ξήρανση ιοντικών υγρών

Σημαντικό κεφάλαιο στη σύνθεση ενός ιοντικού υγρού αποτελεί ο καθαρισμός και η ξήρασή του. Το επίπεδο καθαρότητας που απαιτείται για ένα ιοντικό υγρό εξαρτάται από την εφαρμογή για την οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθεί. Για παράδειγμα, η παρουσία ιόντων αλογονιδίων ή οποιωνδήποτε ελεύθερων και μη συνδεδεμένων ιόντων, στα ιοντικά υγρά που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτροχημικά συστήματα μπορεί να αναστείλει τη διαδικασία που διερευνάται, ενώ τα ιόντα αργύρου που παραμένουν σε ένα ιοντικό υγρό μπορούν να έχουν επιζήμια επίδραση σε βιολογικά πειράματα λόγω των αντιβακτηριακών τους ιδιοτήτων (Dorjnamjin, Ariunaa, & Shim, 2008). Επίσης, όταν πραγματοποιείται προεπεξεργασία της βιομάζας με οξικό 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο, $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{MeCO}_2]$, επιμόλυνση του ιοντικού υγρού με παρουσία νερού σε ποσοστό 1-3% κ.β., μπορεί να αναστέλλει σημαντικά την ικανότητά του να διαλύει την κυτταρίνη (Padmanabhan, Kim, Blanch, & Prausnitz, 2011).

Ωστόσο, οι ακαθαρσίες που δημιουργούν τα περισσότερα προβλήματα, είναι εκείνες που έχουν σημαντική επίδραση στις φυσικές ιδιότητες ενός ιοντικού υγρού και δεν μπορούν να γίνουν άμεσα αντιληπτές. Αυτό μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα οι φυσικές ιδιότητες του ίδιου ιοντικού υγρού να λαμβάνουν τιμές που έρχονται σε αντίθεση μεταξύ τους, σε δύο διαφορετικές δημοσιεύσεις. Για παράδειγμα, το ιοντικό υγρό του τετραφθοροβορικού 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ έχει τιμή σημείου τήξεως, η οποία διαφέρει κατά περίπου 10 °C, σε δύο διαφορετικές βιβλιογραφικές αναφορές (Holbrey & Seddon, 1999), (Wilkes & Zaworotko, 1992), ενώ το εξαφθοροφωσφορικό 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο

[C₄C₁im][PF₆] έχει δημοσιευτεί με απόκλιση τιμής ιξώδους 140 cP (mPa·s) (Branco, Rosa, Moura Ramos, & Afonso, 2002), (Suarez, Einloft, Dullius, de Souza, & Dupont, 1998).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η έλλειψη σταθερών δεδομένων όσον αφορά στις φυσικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών, προκαλεί προβληματισμό για το πόσο είναι εφικτή η εφαρμογή τους στις βιομηχανικές διεργασίες (Buzzeo, Evans, & Compton, 2004).

Ως γνωστόν, στα περισσότερα ιοντικά υγρά το κατιόν σχηματίζεται μέσω της αντίδρασης αλκυλίωσης με ένα αλκυλαλογονίδιο. Οι ακαθαρσίες που υπάρχουν στα ιοντικά υγρά των αλογονιδίων, οφείλονται συνήθως σε μη αντιδρώντα αρχικά υλικά και σε παραπροϊόντα δευτερευουσών αντιδράσεων, καθώς υπάρχουν πολύ λίγες αντιδράσεις που δίνουν απόδοση 100%. Τα αλκυλαλογονίδια με μικρή αλυσίδα αλκυλίου έχουν χαμηλά σημεία βρασμού, για παράδειγμα το 1-χλωροβουτάνιο έχει σημείο βρασμού 78 °C και μπορούν να απομακρυνθούν με απλή θέρμανση υπό κενό, ή με εκχύλιση υγρού-υγρού χρησιμοποιώντας έναν μη πολικό διαλύτη. Συγκριτικά, οι αμίνες έχουν υψηλή συγγένεια προς το ιοντικό υγρό και σε πολλές περιπτώσεις έχουν υψηλά σημεία βρασμού, για παράδειγμα το σημείο βρασμού του 1-αιθυλιμιδαζολίου είναι 198 °C, γεγονός που καθιστά δύσκολη την ποσοτική απομάκρυνσή τους, χρησιμοποιώντας μεθόδους εκχύλισης υγρού ή επεξεργασία υπό κενό. Επομένως, το στάδιο αλκυλίωσης, θα πρέπει να εκτελείται χρησιμοποιώντας μια μικρή γραμμομοριακή περίσσεια του αντιδραστήριου αλκυλίωσης για να ελαχιστοποιηθεί η ποσότητα της αμίνης/φωσφίνης/σουλφόνης που δεν αντέδρασε.

Όταν το ιοντικό υγρό είναι άλας αλογονιδίου, ρευστό αλλά ιξώδες ζελατινοειδούς μορφής/τύπου πηκτής, θα πρέπει να εκτελεστούν πολλαπλά στάδια πλύσεων. Σε ορισμένες περιπτώσεις, το άλας αλογονιδίου δεν κρυσταλλώνεται, εξαιτίας της παρουσίας πρώτων υλών που δεν αντέδρασαν. Η καλύτερη μέθοδος καθαρισμού είναι η επανάληψη των εκπλύσεων, έως ότου αποδειχθεί ότι το φάσμα ¹H NMR του ιοντικού υγρού είναι απαλλαγμένο από τα μη αντιδρώντα αρχικά υλικά.

Η πιο καθιερωμένη μέθοδος καθαρισμού ενός στερεού είναι η ανακρυστάλλωση με ένα κατάλληλο διαλύτη. Η βάση αυτής της μεθόδου καθαρισμού είναι ότι οι διαλυτότητες του επιθυμητού προϊόντος και των ακαθαρσιών είναι διαφορετικές στον επιλεγμένο διαλύτη ή στο μίγμα διαφορετικών διαλυτών που χρησιμοποιούνται (Furniss, Hannaford, Smith, & Tatchell, 1989). Το ξηρό ακετονιτρίλιο χρησιμοποιείται στην πλειονότητα των περιπτώσεων, με παρατεταμένη ψύξη στους -21 °C, για την ανακρυστάλλωση ιοντικών υγρών των αλάτων αλογονιδίων. Αν το ιοντικό υγρό δεν κρυσταλλωθεί με χρήση ακετονιτρίλιου, τότε μπορεί αργά να προστεθεί ξηρός οξικός αιθυλεστέρας ως αντιδιαλύτης, έως ότου αρχίσει η κρυστάλλωση. Πολλαπλές ανακρυσταλλώσεις μπορεί να απαιτηθούν προκειμένου να εξασφαλιστεί η υψηλότερη δυνατή καθαρότητα του ιοντικού υγρού.

Μόλις το ιοντικό υγρό του άλατος αλογονιδίου πλυθεί και ανακρυσταλλωθεί, θα πρέπει να ξηραθεί υπό υψηλό κενό με ελάχιστη θέρμανση. Αυτό διασφαλίζει ότι έχουν απομακρυνθεί τυχόν υπολειπόμενα και ανεπιθύμητα ίχνη διαλύτη. Η παρουσία μη αντιδρώντων πρώτων υλών είναι εύκολα ανιχνεύσιμη με φασματοσκοπία $^1\text{H NMR}$, με όριο ανίχνευσης περίπου 1 mol%.

Ο ενεργός άνθρακας έχει αναφερθεί ότι θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στο στάδιο της ανακρυστάλλωσης, για να ενισχύσει τον αποχρωματισμό και την απομάκρυνση των ακαθαρσιών από τα ιοντικά υγρά των αλάτων των αλογονιδίων (Nockemann, Binnemans, & Driesen, 2005). Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα του ενεργού άνθρακα όταν χρησιμοποιείται στο στάδιο της ανακρυστάλλωσης των αλάτων των αλογονιδίου έχει εξίσου αμφισβητηθεί και ως εκ τούτου έχει προταθεί ο ενεργός άνθρακας να χρησιμοποιείται μόνο στο τελικό προϊόν (Earle, Gordon, Plechkova, Seddon, & Welton, 2007).

Σε κάθε περίπτωση, αν τα αρχικά αντιδρώντα υλικά είναι καθαρά και η θερμοκρασία αντίδρασης διατηρηθεί χαμηλή, ο βαθμός χρωματισμού θα ελαχιστοποιηθεί ενώ στη συνέχεια το στάδιο ανακρυστάλλωσης εξασφαλίζει ότι ο χρωματισμός του τελικού προϊόντος θα είναι περιορισμένος, οπότε δεν απαιτείται οποιαδήποτε επεξεργασία με χρήση ενεργού άνθρακα.

Το τελικό στάδιο επεξεργασίας ενός ιοντικού υγρού είναι η απομάκρυνση της επίμονης μόλυνσης που προκαλεί η παρουσία του νερού. Μερικά ιοντικά υγρά απορροφούν 1-3,5 μοριακά ισοδύναμα νερού όταν αφεθούν στην ατμόσφαιρα, ενώ υψηλή συγγένεια με το νερό φαίνεται να έχουν τα υδρόφιλα ανθρακικά ιοντικά υγρά (Brandt, Gräsvik, Hallett, & Welton, 2013).

Η ξήρανση πραγματοποιείται με θέρμανση και ανάδευση του ιοντικού υγρού, με ταυτόχρονη εφαρμογή υψηλού κενού. Εκτός από τη συσχέτιση μεταξύ της βασικότητας ενός ιοντικού υγρού και της θερμικής σταθερότητάς του, υπάρχει επίσης συσχέτιση μεταξύ της βασικότητας ενός ιοντικού υγρού και της συγγένειάς του για απορρόφηση νερού (Brandt, 2011). Αυτό καθιστά την ξήρανση ορισμένων ιοντικών υγρών ιδιαίτερα δύσκολη, καθώς εκείνα που χρειάζονται την περισσότερη ενέργεια υπό τη μορφή κενού και θέρμανσης, είναι επίσης εκείνα που είναι πιο επιρρεπή σε αποσύνθεση σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως για παράδειγμα τα ιοντικά υγρά με οξικό ανιόν, $[\text{MeCO}_2]$.

Για πολλά χρόνια τα ιοντικά υγρά θεωρούνταν αδρανή και θερμικά σταθερά αλλά έρευνες έδειξαν ότι τα ιοντικά υγρά δεν είναι τόσο σταθερά όσο πιστευόνταν. Ιδιαίτερα μάλιστα όταν πρόκειται για τη μακροπρόθεσμη αποικοδόμηση ενός ιοντικού υγρού, κατά τη θέρμανσή του. Για παράδειγμα, το οξικό 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{MeCO}_2]$, είναι γνωστό ότι έχει θερμοκρασία αποσύνθεσης λίγο πιο υψηλή από τους 200 °C, αλλά μελέτες έδειξαν ότι εξακολουθεί να υφίσταται αργή αποικοδόμηση περίπου 1% κάθε 10 ώρες όταν θερμαίνεται στους 102 °C (Clough, Geyer, Hunt, Mertes, & Welton, 2013). Αυτή η αποσύνθεση μπορεί να

συμβεί είτε μέσω σχηματισμού ετεροκυκλικού καρβενίου, είτε μέσω πυρηνόφιλης υποκατάστασης S_N2 , είτε μέσω αντίδρασης απόσπασης E2. Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις η αποσύνθεση διευκολύνεται από το ανιόν. Επομένως, το ανιόν παίζει σημαντικό ρόλο στη θερμική σταθερότητα του ιοντικού υγρού και επηρεάζει τις θερμοκρασίες στις οποίες μπορεί να θερμανθεί για την αφαίρεση νερού.

Η πρόσληψη νερού είναι πιθανή ακόμη στην περίπτωση των υδρόφοβων ιοντικών υγρών. Για το λόγο αυτό, συνιστάται ξήρανση των ιοντικών υγρών πριν από κάθε χρήση.

Η ξήρανση μπορεί να υποβοηθηθεί με έκθεση του ιοντικού υγρού σε περιβάλλον πεντοξειδίου του φωσφόρου (P_2O_5), όπως για παράδειγμα τα ιοντικά υγρά με οξικό ανιόν όπου η ξήρανση με P_2O_5 λειτουργεί εξαιρετικά. Η περιεκτικότητα σε νερό του ιοντικού υγρού μπορεί να προσδιοριστεί εύκολα μέσω τιτλοδότησης Karl-Fischer, η οποία μπορεί να ανιχνεύσει νερό σε κλίμακα ppm, εφόσον υπάρχει διαθέσιμος αρκετά μεγάλος όγκος δείγματος. Η περιεκτικότητα σε νερό μπορεί επίσης να προσδιοριστεί με αέρια χρωματογραφία (gas chromatography, GC). Ωστόσο, ο εξοπλισμός πρέπει να είναι απαλλαγμένος από υγρασία για να διασφαλιστεί ακριβής μέτρηση (Stark, et al., 2008).

3.1.3 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα παρακάτω:

- 1-Μεθυλμιδαζόλιο 99% (Alfa Aesar)
- 1-Βρωμοβουτάνιο $\geq 98\%$ (Alfa Aesar)
- Οξικός αιθυλεστέρας $\geq 99,5\%$ (Honeywell/Riedel-de Haën)

Όλα τα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

3.1.4 Συσκευή

Η σύνθεση του ιοντικού υγρού [BMIM][Br] πραγματοποιήθηκε στον αντιδραστήρα της Velp Scientifica. Η συσκευή απαρτίζεται από μια κεραμική θερμαντική πλάκα, θερμομανδύες των 1000 και 500 ml, τρίλαιμες σφαιρικές φιάλες των 1000 και 500 ml, ψυκτήρα, μαγνητικό αναδευτήρα. Επιπλέον περιλαμβάνει αισθητήρα θερμοκρασίας και ψηφιακό ρυθμιστή θερμοκρασίας για τον συνεχή έλεγχο και ρύθμιση της επιθυμητής θερμοκρασίας, προκειμένου να διασφαλισθούν σταθερές πειραματικές συνθήκες.

3.1.5 Μέθοδος

Αρχικά, πειραματικές δοκιμές μικρής κλίμακας για τη σύνθεση [BMIM][Br] της τάξης των 20 g πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Στη συνέχεια, η σύνθεση μεγαλύτερων ποσοτήτων ιοντικού υγρού 100 και 200 g έγινε στον αντιδραστήρα Velp Scientifica του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών.

Σύμφωνα με τη μέθοδο σύνθεσης που ακολουθείται στη βιβλιογραφία (Tsanas, Tzani, Papadopoulos, Detsi, & Voutsas, 2014), (Dharaskar, Wasewar, Varma, & Shende, 2015), για κάθε κύκλο αντίδρασης, το μίγμα αντίδρασης παρασκευάστηκε με γραμμομοριακή αναλογία 1-μεθυλιμιδαζολίου:1-βρωμοβουτανίου ίση με 0,95:1,0, έτσι ώστε το αντιδραστήριο αλκυλίωσης να είναι σε περίσσεια. Το 1-μεθυλιμιδαζόλιο μεταφέρθηκε σε σφαιρική φιάλη με ψυκτήρα για την επανυγροποίηση τυχόν ατμών. Δεδομένου ότι η αντίδραση είναι εξώθερμη, η σφαιρική φιάλη εμβαπτίστηκε σε παγόλουτρο και το 1-βρωμοβουτανίο προστέθηκε στάγδην με τη βοήθεια διαχωριστικής χοάνης, υπό αδρανή ατμόσφαιρα N₂. Το αντιδρών μίγμα αναδεύτηκε με ταχύτητα 400 rpm, προκειμένου να αποφευχθεί ο διαχωρισμός φάσεων στα αρχικά στάδια της αντίδρασης. Η διάταξη φαίνεται στην Εικόνα 3.1.

Μόλις ολοκληρώθηκε η προσθήκη του 1-βρωμοβουτανίου το παγόλουτρο απομακρύνθηκε και η σφαιρική φιάλη μεταφέρθηκε σε θερμαινόμενη βάση με ανάδευση. Το μίγμα παρέμεινε υπό θέρμανση στους 70 °C, για 24 ώρες με ταχύτητα ανάδευσης 400 rpm, σε αδρανή ατμόσφαιρα N₂. Μετά το πέρας της αντίδρασης, το μίγμα αφέθηκε να φθάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Δύο φάσεις σχηματίστηκαν. Η πάνω φάση η οποία περιείχε μη αντιδρώντα υλικά, αποχύθηκε. Το προϊόν σύνθεσης εκχυλίστηκε με οξικό αιθυλεστέρα σε αναλογία 1,0:1,0, προκειμένου να απομακρυνθούν τα υπολείμματα των μη αντιδρώντων. Ακολούθησε έντονη ανάδευση καθώς το ιοντικό υγρό έχει πολύ μεγαλύτερο ιξώδες και απόχυση του οξικού αιθυλεστέρα. Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε δύο ακόμη φορές με προσθήκη καινούργιου οξικού αιθυλεστέρα. Το ιοντικό υγρό ξηράνθηκε στους 70 °C, υπό υψηλό κενό (20 mmHg) και ανάδευση 1.500, rpm έως ότου δεν παρατηρήθηκε απώλεια μάζας. Η διαδικασία αυτή διήρκεσε έως και 18 ώρες.

Η απόδοση της αντίδρασης κυμάνθηκε από 90% έως 99% σε όλες τις παρτίδες σύνθεσης.



Εικόνα 3.1 Διάταξη στάγδην προσθήκης 1-βρωμοβουτανίου σε 1-μεθυλιμιδαζόλιο.

3.1.6 Ανάλυση

Τα φάσματα FT-IR στερεής κατάστασης του [BMIM][Br] καταγράφηκαν με το φασματόμετρο Jasco FT-IR-4200, το οποίο διαθέτει ανιχνευτή TGR. Έγιναν 32 σαρώσεις και η ανάλυση ήταν $4,0 \text{ cm}^{-1}$. Ακολουθήθηκε η μέθοδος σχηματισμού δισκίων με χρησιμοποίηση ξηραμένου KBr.

Τα φάσματα πρωτονίου πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (^1H NMR) ελήφθησαν με το όργανο Varian V600 MHz. Οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων, δίνονται σε ppm ως προς τη συχνότητα συντονισμού του τετραμεθυλοσιλανίου (TMS). Η πολλαπλότητα των κορυφών στα φάσματα ^1H NMR είναι η εξής: s (singlet, απλή), d (doublet, διπλή), t (triplet, τριπλή), q (quartet, τετραπλή), m (multiplet, πολλαπλή). Οι σταθερές συζεύξεως J δίνονται σε Hz. Ως

διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το δευτεριωμένο χλωροφόρμιο με κορυφή αναφοράς στα 7,26 ppm (Gottlieb, Kotlyar, & Nudelman, 1997). Το δείγμα παρασκευάστηκε με προσθήκη περίπου 10 mg [BMIM][Br] σε 0,7 ml CDCl₃.

Η πυκνότητα, το δυναμικό και το κινηματικό ιξώδες στους 40 και 100 °C μετρήθηκαν στο ιξωδόμετρο SVM 300, Stabinger (Anton Paar) σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D7042.

Η περιεκτικότητα σε θείο (% κ.β.) μετρήθηκε με φθορισμό ακτίνων X, στη μονάδα SpectroXeros (Ametek) σύμφωνα με τη μέθοδο ISO 8754. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων και για τα δύο ιοντικά υγρά παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 3.1.

3.1.7 Χαρακτηρισμός του βρωμιούχου 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM][Br]

Το φάσμα FT-IR του συντεθέντος [BMIM][Br] φαίνεται στο Σχήμα A-1 του Παραρτήματος A. Συγκεκριμένα, στο φάσμα FT-IR του [BMIM][Br] η ευρεία απορρόφηση στα 3436 cm⁻¹ οφείλεται στο σχηματισμό τεταρτοταγούς αμμωνιακού άλατος (Dharaskar, Wasewar, Varma, & Shende, 2015), (Le Bui, Nguyen, Ho, Nguyen, & Uong, 2017). Οι κορυφές στα 3147 and 3086 cm⁻¹ μπορούν να αποδοθούν στη δόνηση τάσης των αρωματικών δεσμών C-H του ιμιδαζολικού δακτυλίου (Le Bui, Nguyen, Ho, Nguyen, & Uong, 2017). Οι απορροφήσεις στα 2961 and 2873 cm⁻¹ χαρακτηρίζουν τις αντισυμμετρικές και συμμετρικές δονήσεις τάσης των αλειφατικών δεσμών C-H των μεθυλίων (Coates, 2000). Οι κορυφές στα 1632 και 1572 cm⁻¹ μπορούν να αποδοθούν στις δονήσεις τάσης των δεσμών C=C and C=N (Dharaskar, Wasewar, Varma, & Shende, 2015). Οι απορροφήσεις στα 1466 και 1384 cm⁻¹ οφείλονται στις αντισυμμετρικές και συμμετρικές δονήσεις κάμψης των αλειφατικών δεσμών C-H των μεθυλίων (Coates, 2000). Οι κορυφές στα 1337 και 1169 cm⁻¹ μπορούν να αποδοθούν σε αρωματική και σε μη αρωματική αντίστοιχα δόνηση τάσης του δεσμού C-N των τεταρτοταγών αμινών (Coates, 2000). Η απορρόφηση στα 849 cm⁻¹ οφείλεται σε δόνηση τάσης του δεσμού C-N (Dharaskar, Wasewar, Varma, & Shende, 2015), (Le Bui, Nguyen, Ho, Nguyen, & Uong, 2017). Οι απορροφήσεις στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων του φάσματος μεταξύ 900 και 675 cm⁻¹ προκύπτουν από τις κάμψεις εκτός επιπέδου (out-of-plane, 'oop' bending) των δεσμών C-H του αρωματικού δακτυλίου (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005).

Το φάσμα ¹H NMR του συντεθέντος [BMIM][Br] φαίνεται στο Σχήμα A-2 του Παραρτήματος A. Η χημική δομή και η αρίθμηση των κορυφών του [BMIM][Br] φαίνεται στο Σχήμα 3.1. Η απόδοση των κορυφών του φάσματος ¹H NMR είναι η ακόλουθη:

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10,50 (s, 1H, **H-2**), 7,47 (s, 1H, **H-4**), 7,37 (s, 1H, **H-5**), 4,32 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H, **H-6**), 4,12 (s, 3H, **H-10**), 1,93-1,86 (m, 2H, **H-7**), 1,42-1,34 (m, 2H, **H-8**), 0,95 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H, **H-9**).

Κατά τη διάρκεια της παραμονής ή/και κατά τη διάρκεια εκχυλίσεων των οξειδωμένων τροφοδοσιών κάποιες φορές το [BMIM][Br] στερεοποιήθηκε, όπως φαίνεται στην παρακάτω Εικόνα 3.2.



Εικόνα 3.2 Υγρό [BMIM][Br] και στερεοποιημένο [BMIM][Br] κατά την παραμονή του.

Το στερεοποιημένο καθαρό [BMIM][Br] ανακτήθηκε και επανήλθε στην αρχική υγρή μορφή του με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 50-70 °C (70 °C, θερμοκρασία σύνθεσής του), ανάδευση με ταχύτητα περιστροφής 600 rpm και ξήρανση υπό κενό (20 mmHg), στον αντιδραστήρα Velp Scientifica.

Επιπλέον, έγινε δειγματοληψία και λήψη φάσματος ^1H NMR από στερεοποιημένο [BMIM][Br], το οποίο προέρχονταν από εκχύλιση του οξειδωμένου μοντέλου τροφοδοσίας LGO. Το φάσμα ^1H NMR του στερεοποιημένου [BMIM][Br] φαίνεται στο Σχήμα A-3 του Παραρτήματος A.

Το φάσμα ^1H NMR του στερεοποιημένου και χρησιμοποιημένου [BMIM][Br] έχει ελάχιστες προσμίξεις και είναι σχεδόν όμοιο με εκείνο του καθαρού και υγρού [BMIM][Br].

Οι κορυφές που μπορούν να αποδοθούν στο [BMIM][Br] είναι οι ακόλουθες, ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 10,33 (s, 1H, **H-2**), 7,56 (s, 1H, **H-4**), 7,44 (s, 1H, **H-5**), 4,30 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H, **H-6**), 4,09 (s, 3H, **H-10**), 1,91-1,83 (m, 2H, **H-7**), 1,40-1,30 (m, 2H, **H-8**), 0,93 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H, **H-9**).

Η στερεοποίηση/κρυστάλλωση του [BMIM][Br] έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία (Baker, Brauns, McCleskey, Burrella, & Baker, 2006). Το [BMIM][Br] είναι ιδιαίτερα υγροσκοπικό. Οι απόψεις δίστανται όσον αφορά στην επίδραση του νερού στην κρυστάλλωσή του. Άλλοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι η παρουσία νερού προτρέπει την κρυστάλλωσή του, ενώ άλλοι

ισχυρίζονται ότι η παρουσία νερού προστατεύει το δείγμα από την κρυστάλλωση (Nishikawa, Wang, & Tozaki, 2008). Για το παρόμοιο ιοντικό υγρό ιμιδαζολικού τύπου [BMIM][Cl] έχει αναφερθεί, ότι η περιεκτικότητα σε νερό έχει σημαντική επίδραση στη διαδικασία της κρυστάλλωσης και η χαμηλή περιεκτικότητα του νερού διευκολύνει τη στερεοποίησή του (Kotov, Šturchová, Zhigunov, Raus, & Dybal, 2016).

3.2 Σύνθεση του όξινου θειικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM][HSO₄]

3.2.1 Μετάθεση ανιόντος

Η αντίδραση μετάθεσης ανιόντος και το γεγονός ότι τα αλογονίδια του αργύρου παρουσιάζουν εγγενή αδιαλυτότητα, αποτέλεσαν αρκετά νωρίς έναν αποτελεσματικό τρόπο σύνθεσης ενός μεγάλου αριθμού αξιοποιήσιμων ιοντικών υγρών (Kuzmina & Hallett, 2016).

Με ανάμιξη του ιωδιδίου του 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου [C₂C₁im][I] και του αντίστοιχου άλατος αργύρου σε μίγμα μεθανόλης ή μεθανόλης-νερού σε θερμοκρασία δωματίου, παρασκευάστηκαν τα ιοντικά υγρά [C₂C₁im][NO₃], [C₂C₁im][NO₂], [C₂C₁im][BF₄], [C₂C₁im][MeCO₂], [C₂C₁im]₂[SO₄]-H₂O. Τα προϊόντα που παρασκευάστηκαν, ήταν υψηλής καθαρότητας και αντιπροσώπευαν μερικά από τα πρώτα ιοντικά υγρά που ήταν σταθερά στον αέρα και στο νερό (Wilkes & Zaworotko, 1992).

Έκτοτε, η μετάθεση ανιόντων έγινε μια από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους για τη σύνθεση ιοντικών υγρών. Επιπλέον, είναι μια από τις απλούστερες μεθόδους σε εργαστηριακή κλίμακα και απαιτεί πολύ λίγο εργαστηριακό εξοπλισμό. Σε γενικές γραμμές η διαδικασία για τη σύνθεση ενός συγκεκριμένου ιοντικού υγρού δε διαφοροποιείται σημαντικά. Το ζητούμενο είναι ο διαχωρισμός του επιθυμητού ιοντικού υγρού από το παραπροϊόν της αντίδρασης που είναι το άλας. Αυτό γίνεται συνήθως μέσω διαχωρισμού και μεταφοράς φάσης. Η ακριβής μέθοδος που χρησιμοποιείται ποικίλει ανάλογα με το εάν το επιθυμητό ιοντικό υγρό εμφανίζει υδρόφοβο ή υδρόφιλο χαρακτήρα.

Αν το επιθυμητό ιοντικό υγρό είναι υδρόφοβο, τότε το νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης (Bonhôte, Dias, Papageorgiou, Kalyanasundaram, & Grätzel, 1996). Σε αυτήν την περίπτωση στοιχειομετρικές ποσότητες των δύο αλάτων αναμιγνύονται μαζί με νερό και το διάλυμα αφήνεται να αναδευτεί για 48 ώρες ή και περισσότερο. Καθώς σχηματίζεται το επιθυμητό ιοντικό υγρό, διαχωρίζεται από την υδατική φάση σε ξεχωριστή οργανική στοιβάδα, ή εναλλακτικά κατακρημνίζεται ανάλογα με το σημείο τήξης του ιοντικού υγρού. Αυτή η στοιβάδα ή το ίζημα, μπορεί στη συνέχεια να διαχωριστεί εύκολα και η υδατική φάση να πλυθεί με κατάλληλο οργανικό διαλύτη όπως διχλωρομεθάνιο, για να εκχυλιστούν τα ίχνη ιοντικού υγρού που έχουν εναπομείνει.

Αν το επιθυμητό ιοντικό υγρό είναι υδρόφιλο, η διαδικασία είναι πιο επίπονη και ποικίλλει ανάλογα με τις ιδιότητες του άλατος που παράγεται ως παραπροϊόν. Σε τέτοιες περιπτώσεις, ο διαλύτης που χρησιμοποιείται πρέπει να είναι μη αναμίξιμος με το νερό, ενώ θα πρέπει να διαλύει το υδρόφιλο ιοντικό υγρό. Το άλας που σχηματίζεται ως παραπροϊόν, θα πρέπει κατά προτίμηση να είναι αλογονίδιο αλκαλιμετάλλου δεδομένου ότι τα συγκεκριμένα ανόργανα άλατα έχουν γενικά, πολύ χαμηλή διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες και υψηλή συγγένεια με το νερό, γεγονός που καθιστά την απομάκρυνσή τους ευκολότερη.

Ένα γενικό πρωτόκολλο περιλαμβάνει τη δημιουργία αιωρήματος με διάλυση στοιχειομετρικών ποσοτήτων των δύο αλάτων σε έναν μη-αναμίξιμο με το νερό διαλύτη, όπως είναι το διχλωρομεθάνιο και ανάδευση για 48 ώρες ή και περισσότερο (Cammarata, Kazarian, Salter, & Welton, 2001). Καθώς το άλας σχηματίζεται, καθιζάνει από την υγρή φάση και μπορεί εύκολα να διηθηθεί. Ιδιαίτερα απαιτητική είναι η έκπλυση του διηθήματος, η οποία πρέπει να γίνει με ελάχιστο όγκο νερού, έτσι ώστε να αφαιρεθούν τα τελευταία ίχνη του παραπροϊόντος αλατιού, χωρίς να εκχυλιστεί το επιθυμητό ιοντικό υγρό.

Το εξαφθοροφωσφορικό 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο, $[C_2C_1im][PF_6]$, ήταν ένα από τα πρώτα μη-αναμίξιμα με το νερό ιοντικά υγρά που περιγράφηκαν χρησιμοποιώντας μετάθεση ανιόντων. Παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας ισομοριακές ποσότητες $[C_2C_1im][Cl]$ και 60% υδατικού διαλύματος HPF_6 , σε νερό για διάστημα 2 ωρών, με χρήση παγόλουτρου (Fuller, Carlin, De Long, & Haworth, 1994). Δεν είναι πάντα απαραίτητο να χρησιμοποιείται ισχυρό οξύ. Η κύρια απαίτηση είναι η διαφορά pK_a μεταξύ του χρησιμοποιούμενου οξέος και του σχηματιζόμενου οξέος να είναι αρκετά μεγάλη, ώστε να λαμβάνει χώρα πλήρης αποπρωτονίωση.

Η φύση του κατιόντος παίζει σημαντικό ρόλο στη διαλυτότητα του ιοντικού υγρού στο νερό. Ενώ ο χαμηλός συντελεστής κατανομής του εξαφθοροφωσφορικού 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου, $[C_2C_1im][PF_6]$, σε ένα μείγμα νερού-δίχλωρομεθανίου εμποδίζει την εκχύλισή του (Lancaster, Welton, & Young, 2001), το τετραφθοροβορικό 1-βουτυλ-1-μεθυλιμιδαζόλιο $[C_4C_1im][BF_4]$ διαχωρίζεται από το νερό στο διχλωρομεθάνιο με καλή απόδοση 69%. Ο βαθμός συμμετρίας στο κατιόν ελαττώνεται καθώς αυξάνεται το μήκος αλυσίδας του αλκυλίου. Αυτό μειώνει τη σύνδεση του ζεύγους των ιόντων και ως εκ τούτου επηρεάζει τη διαλυτότητά του στο νερό.

Τα ιοντικά υγρά του τετραφθοροβορικού 1-αλκυλ-1-μεθυλιμιδαζολίου $[C_nC_1im][BF_4]$ ($n = 0-18$) συνετέθησαν από τα αντίστοιχα χλωριούχα και βρωμιούχα άλατα του 1-αλκυλ-1-μεθυλιμιδαζολίου με HBF_4 , $NaBF_4$ είτε $AgBF_4$ (Holbrey & Seddon, 1999). Εκείνα που το μήκος της αλυσίδας του αλκυλίου τους ήταν μικρότερο από $n = 3$, εξαιτίας του χαμηλού συντελεστή κατανομής νερού:διχλωρομεθανίου δεν μπόρεσαν να ανακτηθούν από την υδατική φάση. Εκείνα με $n = 6-10$ διαχωρίζονται από την υδατική φάση ως ένα παχύρρευστο

πυκνό έλαιο. Η μορφή αυτή βοηθά στον καθαρισμό και την ανάκτηση δίνοντας αποδόσεις πάνω από 90%. Εκείνα με μήκη αλυσίδας μεγαλύτερα από $n = 10$ ανακτήθηκαν ως στερεά και ανακρυσταλλώθηκαν εύκολα από τη μεθανόλη, ως στερεά χαμηλής τήξης, σε καλές αποδόσεις.

Αν και τα άλατα αργύρου (I) (Wilkes & Zaworotko, 1992) έχουν αποδειχθεί πολύ αποτελεσματικά για την παρασκευή ενός ευρέος φάσματος ιοντικών υγρών, το απαγορευτικό τους κόστος και τα σημαντικά απόβλητα βαρέων μετάλλων που παράγουν, τα καθιστούν μη εφαρμόσιμα για παραγωγή ιοντικών υγρών σε μεγάλη κλίμακα. Η σύνθεση μεγάλης κλίμακας μη αναμίξιμων με το νερό ιοντικών υγρών, μπορεί εύκολα να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας άλατα αλκαλιμετάλλου (Na, K, Li) με το επιθυμητό ανιόν (Bonhôte, Dias, Parageorgiou, Kalyanasundaram, & Gräzel, 1996). Υπάρχουν επίσης περιπτώσεις όπου μπορούν να χρησιμοποιηθούν φθηνά οργανικά άλατα. Για παράδειγμα, ιοντικά υγρά όπως το τετραφθοροβωρικό 1-αιθυλ-1-μεθυλιμιδαζόλιο $[C_2C_1im][BF_4]$, τα οποία παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας $[C_2C_1im][I]$ και $Ag[BF_4]$, μπορούν να συντεθούν χρησιμοποιώντας $[NH_4][BF_4]$ σε διάλυμα ακετόνης (Fuller, Carlin, & Osteryoung, 1997).

Τα αλογονίδια είναι πολύ πιο δύσκολο να αποβληθούν από τα υδατοδιαλυτά ιοντικά υγρά. Για το λόγο αυτό, μερικοί ερευνητές βασίστηκαν στη σχετική αδιαλυτότητα των αλογονιδίων των αλκαλίων σε ξηρά μέσα όπως το διχλωρομεθάνιο, για την απομάκρυνσή τους. Παρόλα αυτά, τα άλατα ανιχνεύτηκαν στο μίγμα διχλωρομεθανίου/ιοντικού υγρού, οπότε κρίθηκε ότι η μέθοδος δεν είναι αποτελεσματική για την απομάκρυνση των τελευταίων υπολειμμάτων των αλάτων.

Κατά τη σύνθεση του όξινου θεικού 1-εξυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου, $[C_6C_1im][HSO_4]$ και του δισόξινου φωσφορικού 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου $[C_4C_1im][H_2PO_4]$ (Fraga-Dubreuil, Bourahla, Rahmouni, Bazureau, & Hamelin, 2002), τα ιόντα χλωρίου απομακρύνθηκαν επί τόπου (in situ) κατά την επεξεργασία του χλωριούχου 1-αλκυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου με πυκνό θεικό και φωσφορικό οξύ, αντιστοίχως. Τα ιόντα χλωρίου αποστάχθηκαν ως αέριο υδροχλώριο, το οποίο παρακολουθήθηκε με τιτλοδότηση με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου γνωστής συγκέντρωσης.

3.2.2 Ακτινοβολία μικροκυμάτων

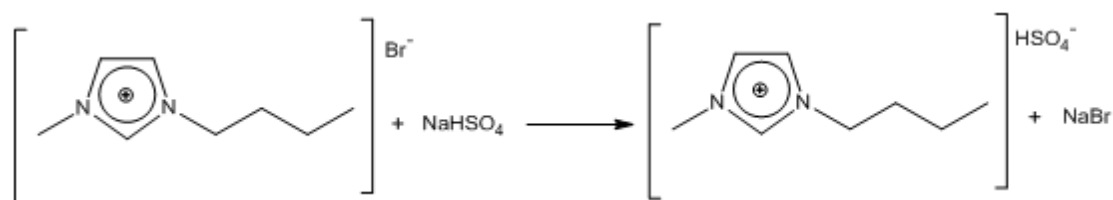
Η μέθοδος σύνθεσης ιοντικών υγρών με ακτινοβολία μικροκυμάτων, πραγματοποιείται χωρίς την παρουσία διαλύτη (Kuzmina & Hallett, 2016). Χρησιμοποιείται για αλκυλαλογονίδια υψηλού σημείου βρασμού. Με την ακτινοβολία των μικροκυμάτων αυξάνεται η πολικότητα του μίγματος του νεοσυντεθέντος ιοντικού υγρού και ακολούθως αυξάνεται ο ρυθμός απορρόφησης των μικροκυμάτων. Αυτό συχνά οδηγεί σε απανθρακωμένα προϊόντα και σε

ορισμένες περιπτώσεις σε δευτερεύουσες αντιδράσεις. Ωστόσο, αν πραγματοποιείται εναλλαγή θέρμανσης και ανάδευσης, οι δευτερεύουσες αντιδράσεις παρεμποδίζονται και μπορούν να ληφθούν υψηλές αποδόσεις σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Μια ποικιλία ιοντικών υγρών με βάση το αλκυλιμιδαζόλιο παρασκευάστηκαν με αυτή τη μέθοδο, με ελαφρώς υψηλότερες αποδόσεις, από αυτές που επιτεύχθηκαν μέσω των συμβατικών μεθόδων και σε πολύ μικρότερο χρονικό διάστημα (Varma & Namboodiri, 2001). Η αντίδραση μπορεί να παρακολουθηθεί παρατηρώντας την αλλαγή στην εμφάνιση του μίγματος της αντίδρασης, από διαυγές σε αδιαφανές και στη συνέχεια ξανά σε διαυγές.

Τα προβλήματα αναπαραγωγιμότητας που αντιμετωπίζει η μέθοδος, ξεπεράστηκαν εύκολα με τη χρησιμοποίηση νερού, για τη ρύθμιση των έντονων συνθηκών της μεθόδου (Law, Wong, & Chan, 2002). Το νερό λειτουργεί ως ψυκτικό μέσο, μετριάζοντας την ποσότητα ακτινοβολίας μικροκυμάτων που φθάνει στο δοχείο της αντίδρασης. Στους φούρνους μικροκυμάτων που έχουν κατασκευαστεί ειδικά για εργαστηριακή σύνθεση, μπορεί να επιτευχθεί μια καλύτερη ρύθμιση των συνθηκών αντίδρασης μέσω μιας προγραμματισμένης μεθόδου. Όλα τα στάδια της αντίδρασης μπορούν να παρακολουθούνται σε πραγματικό χρόνο, βοηθώντας στην αναπαραγωγιμότητα των αποτελεσμάτων.

Η μέθοδος ακτινοβολίας μικροκυμάτων είναι μια εναλλακτική επιλογή για τη σύνθεση ιοντικών υγρών, σταθμίζοντας την ευκολία στην εκτέλεση της αντίδρασης και στις συνθήκες που δεν απαιτούν την παρουσία διαλύτη, με ένα προϊόν που πιθανόν να περιέχει έγχρωμες προσμίξεις. Ένα τέτοιο προϊόν μπορεί να γίνει αποδεκτό, αφού με την επεξεργασία αποχρωματισμού, μπορεί εύκολα να ληφθεί το καθαρό ιοντικό υγρό.

Η σύνθεση του όξινου θεικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM][HSO₄], που ακολουθήθηκε στην παρούσα ενότητα, βασίζεται στην αντίδραση (Singh, Kaur, Sapehiyia, Singh, & Kad, 2005) που περιγράφεται στο παρακάτω Σχήμα 3.3. Πρόκειται για μια αντίδραση μετάθεσης ανιόντος, απουσία διαλύτη, με χρήση ακτινοβολίας της περιοχής των μικροκυμάτων.



Βρωμιούχο 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο

Όξινο θειικό 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο

Σχήμα 3.3 Αντίδραση σύνθεσης του όξινου θεικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM][HSO₄].

3.2.3 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν παρακάτω:

- Βρωμιούχο 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο [BMIM][Br] που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της παραγράφου 1.1
- Ένυδρο όξινο θειικό νάτριο ($\text{HNaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 99% (Acros organics)
- Διχλωρομεθάνιο $\geq 99,9\%$ (Honeywell/Riedel-de Haën)
- Όξινο θειικό 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο [BMIM][HSO₄] $\geq 95\%$ (HPLC) (Aldrich)

Όλα τα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

3.2.4 Συσκευή

Η σύνθεση του ιοντικού υγρού [BMIM][HSO₄] πραγματοποιήθηκε στη συσκευή μικροκυμάτων StarSYNTH, Milestone.

3.2.5 Μέθοδος

Η σύνθεση του [BMIM][HSO₄] που πραγματοποιείται με χρησιμοποίηση πυκνού θειικού οξέος (Tajik, Niknam, & Parsa, 2009) έχει πολλά μειονεκτήματα, αφού στη διαδικασία εμπλέκεται το καυστικό θειικό οξύ, από την αντίδραση απελευθερώνεται το διαβρωτικό υδροβρώμιο και ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση της διαδικασίας είναι 48 ώρες. Μια απλοποιημένη μέθοδος για την παρασκευή του [BMIM][HSO₄] είναι με χρησιμοποίηση του όξινου θειικού νατρίου στη θέση του θειικού οξέος, σε μια συσκευή ακτινοβολίας μικροκυμάτων (Singh, Kaur, Saprehiya, Singh, & Kad, 2005). Με αυτή τη μέθοδο ο χρόνος αντίδρασης μειώνεται στα 34 λεπτά. Μια ποσότητα περίπου 18 g [BMIM][Br] μαζί με ισογραμμομοριακή ποσότητα όξινου θειικού νατρίου, μεταφέρθηκαν σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα 50 ml κατασκευασμένου από χαλαζία. Στο δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετήθηκε μαγνητικός αναδευτήρας και εισήχθηκε στη συσκευή ακτινοβολίας μικροκυμάτων. Το μίγμα εκτέθηκε σε ακτινοβολία μικροκυμάτων, με ισχύ ακτινοβολίας 70 Watt. Η θερμοκρασία αντίδρασης ήταν 75 °C και η πίεση 35 bar. Ο χρόνος αντίδρασης ήταν 34 λεπτά. Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια εκχυλίστηκε 10 φορές με διχλωρομεθάνιο σε μια αναλογία 1,0:1,0. Το μίγμα διηθήθηκε και το στερεό άλας του βρωμιούχου νατρίου παρέμεινε στον ηθμό. Το διήθημα, το οποίο αποτελούνταν από το ιοντικό υγρό και το διχλωρομεθάνιο, μεταφέρθηκε σε συσκευή περιστροφικού εξατμιστήρα για την απομάκρυνση του διχλωρομεθανίου. Η πίεση ήταν 30 mmHg (40 mbar)

και η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 35 °C. Στη συνέχεια, το ιοντικό υγρό ξηράνθηκε υπό κενό στους 70 °C.

Η απόδοση της αντίδρασης έφθασε το 77%, αν και στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί απόδοση 92% (Singh, Kaur, Sapehiyia, Singh, & Kad, 2005). Η χαμηλή απόδοση της αντίδρασης μπορεί να αιτιολογηθεί από το γεγονός, ότι οι ποσότητες αντιδρώντων που χρησιμοποιήθηκαν (18 g) ήταν πολύ μεγαλύτερες συγκριτικά με εκείνες που αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία (1 g). Δοκιμαστικά πειράματα έδειξαν ότι όσο μικρότερη είναι η ποσότητα των αντιδρώντων τόσο μεγαλύτερη είναι η απόδοση της αντίδρασης (Βιτωράτος, 2016). Η εξήγηση που μπορεί να δοθεί είναι ότι διευκολύνεται η ανάδευση και συνεπώς η διεπαφή των αντιδρώντων μεταξύ τους.

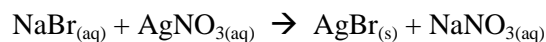
Δεδομένου ότι η απόδοση της αντίδρασης ήταν σχετικά χαμηλή, η προμήθεια των απαιτούμενων ποσοτήτων [BMIM][HSO₄] που χρησιμοποιήθηκαν στις εκχυλίσεις, έγινε από το εμπόριο.

Η ταυτοποίηση της σύνθεσης του ιοντικού υγρού [BMIM][HSO₄] εκτός από τις φασματοσκοπικές μετρήσεις, πραγματοποιήθηκε με τη δοκιμή του νιτρικού αργύρου (AgNO₃) για να διαπιστωθεί αν έχει παραχθεί αποκλειστικά [BMIM][HSO₄] ή μίγμα [BMIM][HSO₄] και του αρχικού αντιδρώντος [BMIM][Br].



Εικόνα 3.3 Ταυτοποίηση σύνθεσης του [BMIM][HSO₄] με σχηματισμό λευκού ιζήματος AgBr (Βιτωράτος, 2016).

Η δοκιμή βασίζεται στην παρακάτω αντίδραση διπλής αντικατάστασης και την παραγωγή ιζήματος βρωμιούχου αργύρου (AgBr):



Για το σκοπό αυτό ποσότητα βρωμιούχου νατρίου (NaBr), το οποίο παράγεται από την αντίδραση σύνθεσης του [BMIM][HSO₄] που περιγράφεται στο Σχήμα 3.3, ξηράνθηκε ζυγίστηκε και διαλύθηκε σε απιονισμένο νερό, εντός δοκιμαστικού σωλήνα. Διάλυμα ισογραμμομοριακής ποσότητας AgNO₃ σε απιονισμένο νερό, προστέθηκε στο διάλυμα του NaBr. Με την ανάμιξη των δύο υδατικών διαλυμάτων, αυτόματα προέκυψε λευκό ίζημα AgBr, το οποίο διηθήθηκε ξηράνθηκε και ζυγίστηκε, για να διαπιστωθεί η καθαρότητα του προϊόντος της σύνθεσης [BMIM][HSO₄]. Στην Εικόνα 3.3 φαίνεται ο σχηματισμός του λευκού ιζήματος AgBr.

3.2.6 Ανάλυση

Τα φάσματα FT-IR στερεής κατάστασης του [BMIM][HSO₄] καταγράφηκαν με το φασματόμετρο Jasco FT-IR-4200, το οποίο διαθέτει ανιχνευτή TGR. Έγιναν 32 σαρώσεις και η ανάλυση ήταν 4,0 cm⁻¹. Ακολουθήθηκε η μέθοδος σχηματισμού δισκίων με χρησιμοποίηση ξηραμένου KBr.

Τα φάσματα πρωτονίου πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (¹H NMR) ελήφθησαν με το όργανο Varian V600 MHz. Οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων, δίνονται σε ppm ως προς τη συχνότητα συντονισμού του τετραμεθυλοσιλανίου (TMS). Ο χαρακτηρισμός των κορυφών στα φάσματα ¹H NMR βασίστηκε στην ακόλουθη ταξινόμηση: s (singlet, απλή), d (doublet, διπλή), t (triplet, τριπλή), q (quartet, τετραπλή), m (multiplet, πολλαπλή). Οι σταθερές συζεύξεως *J* δίνονται σε Hz. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το δευτεριωμένο χλωροφόρμιο με κορυφή αναφοράς στα 7,26 ppm (Gottlieb, Kotlyar, & Nudelman, 1997). Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με προσθήκη περίπου 10 mg [BMIM][HSO₄] σε 0,7 ml CDCl₃.

Η πυκνότητα, το δυναμικό και το κινηματικό ιξώδες στους 40 και 100 °C μετρήθηκαν στο ιξωδόμετρο SVM 300, Stabinger (Anton Paar) σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D7042.

Η περιεκτικότητα σε θείο (% κ.β.) μετρήθηκε με φθορισμό ακτίνων X, στη μονάδα SpectroXepos (Ametek) σύμφωνα με τη μέθοδο ISO 8754. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων και για τα δύο ιοντικά υγρά παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1 Ιδιότητες των καθαρών ιοντικών υγρών.

| Ιδιότητα | [BMIM][Br] | [BMIM][HSO ₄] |
|---------------------------------------|------------|---------------------------|
| Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | 0,005 | 7,420 |
| Πυκνότητα, g/cm ³ (40 °C) | 1,2943 | 1,2341 |
| Πυκνότητα, g/cm ³ (100 °C) | 1,2545 | 1,1978 |
| Δυναμικό ιξώδες, cP (40 °C) | 894,7 | 407,5 |
| Δυναμικό ιξώδες, cP (100 °C) | 34,39 | 34,46 |
| Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | 691,3 | 330,2 |
| Κινηματικό ιξώδες, cSt (100 °C) | 27,42 | 28,77 |

3.2.7 Χαρακτηρισμός του όξινου θειικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM][HSO₄]

Το φάσμα FT-IR του προμηθευμένου από το εμπόριο [BMIM][HSO₄] φαίνεται στο Σχήμα A-4 του Παραρτήματος Α. Συγκεκριμένα, στο φάσμα FT-IR του [BMIM][HSO₄] η ευρεία κορυφή λόγω του σχηματισμού τεταρτοταγούς αμμωνιακού άλατος εμφανίζεται στα 3446 cm⁻¹, ενώ οι κορυφές στα 3151 και στα 3104 cm⁻¹ μπορούν να αποδοθούν σε δονήσεις τάσης των αρωματικών δεσμών C-H του ιμιδαζολικού δακτυλίου. Οι απορροφήσεις στα 2962 και στα 2874 cm⁻¹ χαρακτηρίζουν τις αντισυμμετρικές και συμμετρικές δονήσεις τάσης των αλειφατικών δεσμών C-H των μεθυλίων, ενώ οι απορροφήσεις στα 1466 και στα 1384 cm⁻¹ χαρακτηρίζουν τις αντισυμμετρικές και συμμετρικές δονήσεις κάμψης των αλειφατικών δεσμών C-H των μεθυλίων. Οι κορυφές στα 1633 και 1573 cm⁻¹ μπορούν να αποδοθούν σε δονήσεις τάσης των δεσμών C=C και C=N ενώ η κορυφή στα 1338 cm⁻¹ οφείλεται σε αρωματική δόνηση τάσης του δεσμού C-N των τεταρτοταγών αμινών. Η απορρόφηση στα 887 cm⁻¹ οφείλεται σε δόνηση τάσης του δεσμού C-N. Η ευρεία απορρόφηση στα 1220 cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί σε αντισυμμετρική και συμμετρική συχνότητα δόνησης του δεσμού S=O της θειικής ομάδας (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005). Οι απορροφήσεις που οφείλονται στις εντός επιπέδου κάμψεις των δεσμών C-H του αρωματικού δακτυλίου εμφανίζονται στην περιοχή των 1300-1000 cm⁻¹, ενώ οι απορροφήσεις των εκτός επιπέδου ('oop') κάμψεων εμφανίζονται στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων του φάσματος μεταξύ 900 και 675 cm⁻¹ (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005).

Παρατηρήθηκε διαφοροποίηση ως προς τα φάσματα ¹H NMR του [BMIM][HSO₄] που συνετέθηκε στο εργαστήριο και του [BMIM][HSO₄] που προμηθεύθηκε από το εμπόριο. Το δείγμα του εμπορίου δεν ήταν αρκετά καθαρό (καθαρότητα ≥ 95%), με αποτέλεσμα την

εμφάνιση μικρής έντασης κορυφών που δεν δύναται να αποδοθούν σε κάποιο συγκεκριμένο χημικό είδος. Η χημική δομή και η αρίθμηση των κορυφών του [BMIM][HSO₄] φαίνεται στο Σχήμα 3.1.

Για το δείγμα που συντετέθηκε στο εργαστήριο, ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10,26 (s, 1H, **H-2**), 7,51 (s, 1H, **H-4**), 7,40 (s, 1H, **H-5**), 4,31 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H, **H-6**), 4,10 (s, 3H, **H-10**), 1,92-1,85 (m, 2H, **H-7**), 1,41-1,33 (m, 2H, **H-8**), 0,94 (t, *J* = 7,3 Hz, 3H, **H-9**).

Για το δείγμα που προμηθεύτηκε από το εμπόριο (καθαρότητα ≥ 95%) οι κορυφές που μπορούν αποδοθούν στο [BMIM][HSO₄] είναι οι ακόλουθες, ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 9,52 (s, 1H, **H-2**), 7,37 (s, 1H, **H-4**), 7,29 (s, 1H, **H-5**), 4,24 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H, **H-6**), 4,01 (s, 3H, **H-10**), 1,89-1,82 (m, 2H, **H-7**), 1,40-1,32 (m, 2H, **H-8**), 0,95 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H, **H-9**).

Τα φάσματα ¹H NMR του συντεθέντος και του προμηθευμένου από το εμπόριο [BMIM][HSO₄] φαίνονται στα Σχήματα A-5 και A-6 αντίστοιχα του Παραρτήματος A.

3.3 Ανακύκλωση των χρησιμοποιημένων ιοντικών υγρών [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄]

3.3.1 Εκχύλιση

Συχνά εφαρμόζεται η εκχύλιση υγρού-υγρού για την απομάκρυνση των μη πτητικών ή θερμικά ευαίσθητων προϊόντων από τα ιοντικά υγρά, επιτρέποντας την ανακύκλωση και την επαναχρησιμοποίησή τους (Zhao, Xia, & Ma, 2005). Πολλοί μοριακοί διαλύτες, συμπεριλαμβανομένου και του νερού, είναι μη αναμίξιμοι με τα ιοντικά υγρά, δημιουργούν διαφορετικές φάσεις με αυτά και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκχύλιση ή το διαχωρισμό ουσιών από τα διαλύματα των ιοντικών υγρών. Για παράδειγμα, τα υδρόφιλα προϊόντα εκχυλίζονται εύκολα από τα υδρόφοβα ιοντικά υγρά με νερό (Huddleston, Willauer, Swatloski, Visser, & Rogers, 1998), ενώ τα μη πτητικά ή θερμικά ευαίσθητα υδρόφοβα προϊόντα εκχυλίζονται από τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιώντας οργανικούς διαλύτες όπως ο διαιθυλαιθέρας και το εξάνιο (Earle, McCormac, & Seddon, 1999).

Μια ευέλικτη μέθοδος (Dibble, et al., 2011) για την ανάκτηση του οξικού 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου [C₂mim][OAc] και της λιγνίνης, από βιομάζα που έχει υποστεί κατεργασία με το συγκεκριμένο ιοντικό υγρό, μπορεί να γίνει με εκχύλιση υγρού-υγρού χρησιμοποιώντας ένα μίγμα διαλυτών που περιέχει ακετόνη, 2-προπανόλη και μια μικρή ποσότητα νερού. Το μίγμα αποτελεί ένα σύστημα διαλυτών που παρέχει τη δυνατότητα συγκέντρωσης και διαχωρισμού των ελαιοφιλικών διαλυμένων ουσιών, των υδατανθράκων μικρής αλυσίδας και των θραυσμάτων λιγνίνης από το χρησιμοποιημένο ιοντικό υγρό, με μια διαδικασία

εκχύλισης δύο σταδίων. Η διεργασία εκχύλισης οδηγεί σε ανάκτηση του 89% του αρχικού ιοντικού υγρού.

Ένα άλλο παράδειγμα είναι το όξινο ιοντικό υγρό Brønsted του τριφλικού 1-(4-σουλφοβουτυλο)-3-μεθυλιμιδαζολίου, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την αλκυλίωση της φαινόλης. Το συγκεκριμένο ιοντικό υγρό ανακτήθηκε με εκχύλιση υγρού-υγρού με κυκλοεξάνιο (Titze-Frech, Ignatiev, Uerdingen, Schulz, & Wasserscheid, 2013), ξηράθηκε υπό κενό και προστέθηκαν καινούργια αντιδρώντα. Πραγματοποιήθηκαν έξι κύκλοι αναγέννησης του χρησιμοποιημένου ιοντικού υγρού χωρίς να χάσει τη δραστηριότητα ή την εκλεκτικότητά του.

Τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται τα τελευταία χρόνια, ως δυνητικοί «πράσινοι» διαλύτες για την εκχύλιση, το διαχωρισμό και τη συγκέντρωση ιόντων βαρέων μετάλλων από την υδατική φάση (Zhao, Xia, & Ma, 2005). Ωστόσο, μετά την εκχύλιση η φάση των ιοντικών υγρών έχει μολυνθεί με ενώσεις υψηλής οξύτητας. Επομένως, είναι απαραίτητη η αναγέννηση των ιοντικών υγρών προκειμένου να είναι εφικτή η επαναχρησιμοποίησή τους. Η απομάκρυνση των βλαβερών ουσιών μπορεί να επιτευχθεί με εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες (Wei, Yang, & Chen, 2003), η οποία δεν απαιτεί πολύπλοκο εξοπλισμό, αλλά αποτελεί μια απλή, εκλεκτική και ευέλικτη μέθοδο για την ανάκτηση των διαλυμένων ουσιών. Παρόλα αυτά, η χρήση οργανικών διαλυτών για την εξαγωγή των ανεπιθύμητων προϊόντων από τα ιοντικά υγρά, μπορεί να μειώσει τον «πράσινο» χαρακτήρα τους.

Τα υδρόφοβα και υδρόφιλα ιοντικά υγρά σε θερμοκρασία δωματίου, μπορούν να διαχωριστούν από υδατικά διαλύματα με αέριο διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) σχετικά χαμηλής πίεσης (Scurto, Akia, & Brennecke, 2003). Η εφαρμογή του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα (supercritical carbon dioxide, scCO_2) στην εκχύλιση διαλυμένων ουσιών από τα ιοντικά υγρά γνωστή από το 2001.

Το υπερκρίσιμο CO_2 (scCO_2), είναι μια ρευστή κατάσταση του CO_2 και αποτελεί το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο υπερκρίσιμο ρευστό (supercritical fluids, SCF) λόγω των θετικών χαρακτηριστικών του. Το αέριο CO_2 δρα ως scCO_2 πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία ($31,1^\circ\text{C}$) και πίεση ($72,9\text{ atm}$ ή $7,39\text{ MPa}$). Κοντά στο κρίσιμο σημείο το αέριο CO_2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ρευστό, το οποίο δεν είναι αμιγώς αέριο ή υγρό, αφού οι δύο φάσεις έχουν διαλυθεί η μία στην άλλη. Το scCO_2 έχει αποδειχθεί ότι είναι ένας εμπορικά αξιοποιήσιμος βιομηχανικός διαλύτης (Mai, Ahn, & Koo, 2014).

Το πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής κατά τη εκχύλιση με τα ιοντικά υγρά, είναι ότι συνδυάζει δύο περιβαλλοντικά ήπιους διαλύτες για την εκτέλεση του διαχωρισμού. Το CO_2 είναι φθινό, μη εύφλεκτο, μη τοξικό και φιλικό προς το περιβάλλον (Blanchard & Brennecke, 2001). Αποτελεί συνεπώς έναν αποδεκτό διαλύτη και έναν πιθανό αντικαταστάτη των παραδοσιακά επικίνδυνων και περιβαλλοντικά επιβλαβών οργανικών διαλυτών.

Το ιοντικό υγρό του εξωφθοροφωσφορικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου ($[C_4C_1im][PF_6]$) έχει μελετηθεί, το οποίο δεν διαλύεται αισθητά στο CO_2 . Η υπερκρίσιμη φάση ουσιαστικά αποτελείται από μια διαλυμένη οργανική ουσία και το CO_2 ενώ η υγρή φάση είναι ένα μίγμα ιοντικού υγρού και διαλυμένης ουσίας.

Μια σημαντική θερμοδυναμική ιδιότητα είναι ο συντελεστής κατανομής, K , δηλαδή ο λόγος του γραμμομοριακού κλάσματος της διαλυμένης ουσίας στην υπερκρίσιμη φάση (y) και στο ιοντικό υγρό (x), αντίστοιχα : $K = y/x$

Διαπιστώθηκε ότι η υψηλή πτητικότητα και η χαμηλή πολικότητα μιας διαλυμένης ουσίας ευνοούν τη διαλυτότητά της στο CO_2 , αυξάνοντας το y . Αντίθετα, η υψηλή πολικότητα και η αρωματικότητα, ευνοούν τη διαλυτότητα της διαλυμένης ουσίας στην πλούσια σε ιοντικό υγρό, υγρή φάση αυξάνοντας το x . Διαπιστώθηκε επίσης, ότι διαφορετικές οργανικές διαλυμένες ουσίες μπορούν να διαχωριστούν από το ιοντικό υγρό με απόδοση πάνω από 95%. Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της διαδικασίας είναι αποφυγή επιμόλυνσης μεταξύ του ιοντικού υγρού και του $scCO_2$.

Το $scCO_2$ χρησιμοποιήθηκε επίσης για την εκχύλιση μιγμάτων του ιοντικού υγρού του τετραφθοροβορικού 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου ($[C_2C_1im][BF_4]$) (Scurto, Aki, & Brennecke, 2002). Η ισορροπία υγρού/υγρού/ατμών στο σύστημα ιοντικού υγρού/μεθανόλης/ CO_2 εξαρτάται κυρίως από τη συγκέντρωση ιοντικού υγρού.

Η μελέτη του παρόμοιου συστήματος του τετραφθοροβορικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου $[C_4C_1im][BF_4]$ /νερού/ CO_2 , έδειξε ότι η αύξηση της πίεσης του CO_2 και η μείωση της θερμοκρασίας, ενίσχυσε τον διαχωρισμό μεταξύ του ιοντικού υγρού και του νερού (Zhang, Wu, Gao, Han, Wang, & Huang, 2004). Σε μια άλλη μελέτη διαπιστώθηκε ότι με την αύξηση της πίεσης σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος σχηματίζεται ένα τριφασικό διάλυμα. Η πάνω φάση αποτελείται από νερό και CO_2 , η μεσαία φάση περιλαμβάνει ίχνη ιοντικού υγρού, ενώ η χαμηλότερη φάση είναι πλούσια σε ιοντικό υγρό αν και περιέχει ίχνη νερού και CO_2 (Scurto, Akia, & Brennecke, 2003). Ο Wu και οι συνεργάτες του υποστήριξαν ότι ένας τέτοιος διαχωρισμός δεν παύει να είναι το αποτέλεσμα του φαινομένου πίεσης που ασκείται και της αλλαγής της διηλεκτρικής σταθεράς κατά την προσθήκη του CO_2 . Υπέθεσαν ότι ο σχηματισμός ανθρακικού άλατος στο διάλυμα είναι πολύ σημαντικός, καθώς οδηγεί στο σχηματισμό ανθρακικού οξέος και των προϊόντων διάσπασής του κατά την αντίδραση του CO_2 με το νερό (Wu, Liu, Zhang, & Wang, 2009).

3.3.2 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν παρακάτω:

- Τα χρησιμοποιημένα και ξηραμένα ιοντικά υγρά $[BMIM][Br]$ και $[BMIM][HSO_4]$

- Οξικός αιθυλεστέρας $\geq 99,5\%$ (Honeywell/Riedel-de Haën)
- Διχλωρομεθάνιο $\geq 99,9\%$ (Honeywell/Riedel-de Haën)
- Κυκλοεξάνιο 99,5% (Lab-Scan)

Όλα τα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

3.3.3 Συσκευή

Η αναγέννηση των δύο χρησιμοποιημένων ιοντικών υγρών [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄] πραγματοποιήθηκε στον αντιδραστήρα της Velp Scientifica. Χρησιμοποιήθηκε κεραμική θερμαντική πλάκα, θερμομανδύες 250 και 1000 ml, τρίλαιμες σφαιρικές φιάλες των 250 και 1000 ml, ψυκτήρας, μαγνητικός αναδευτήρας, αισθητήρας θερμοκρασίας και ψηφιακός ρυθμιστής θερμοκρασίας για τον συνεχή έλεγχο και τη ρύθμιση της επιθυμητής θερμοκρασίας. Επιπλέον, το σύστημα περιελάμβανε αντλία για επίτευξη κενού 22 mmHg.

3.3.4 Μέθοδος

Τα χρησιμοποιημένα ιοντικά υγρά [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄] μεταφέρθηκαν σε σφαιρική φιάλη των 1000 ml στον προαναφερόμενο αντιδραστήρα και ξηράθηκαν στους 70 °C, υπό υψηλό κενό (20 mmHg) και ανάδευση 1.500 rpm έως ότου δεν παρατηρήθηκε απώλεια μάζας. Η διαδικασία αυτή διήρκεσε περίπου 5 ώρες. Η θερμοκρασία των 70 °C επιλέχθηκε, διότι αποτελεί τη θερμοκρασία σύνθεσής τους. Οι περιεκτικότητες σε θείο των δύο χρησιμοποιημένων και ξηραμένων ιοντικών υγρών μετρήθηκαν με XRF και ήταν 0,025% κ.β. για το [BMIM][Br] και 7,730% κ.β. για το [BMIM][HSO₄].

Προκαταρτικές δοκιμές για την αναγέννηση των δύο ιοντικών υγρών έγιναν με χρήση των συμβατικών διαλυτών: οξικού αιθυλεστέρα, κυκλοεξανίου και διχλωρομεθανίου που διέθετε το Εργαστήριο. Για το σκοπό αυτό ποσότητα μεταχειρισμένου και ξηραμένου [BMIM][Br] 15 g εκχυλίστηκε με ποσότητα οξικού αιθυλεστέρα ή κυκλοεξανίου σε αναλογία 1,0:1,0, σε τρία διαδοχικά στάδια. Επιλέχθηκε το ιοντικό υγρό [BMIM][Br] για τις δοκιμαστικές μετρήσεις, διότι η περιεκτικότητα του σε θείο είναι σαφώς χαμηλότερη από εκείνη του [BMIM][HSO₄], προκειμένου να διαπιστωθεί ευκολότερα, η ικανότητα αποθείωσης των συμβατικών διαλυτών στην αναγέννηση των μεταχειρισμένων ιοντικών υγρών. Στην περίπτωση του [BMIM][HSO₄] οι μετρήσεις της περιεκτικότητας σε θείο πιθανότατα θα βρίσκονταν στην περιοχή επαναληψιμότητας (περιεκτικότητα σε θείο χρησιμοποιημένου και ξηραμένου [BMIM][HSO₄]: 7,730±0,062% κ.β.). Η ποσότητα του ιοντικού υγρού και του εκάστοτε διαλύτη εισήχθησαν σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 250 ml και τοποθετήθηκαν στο θερμαντήρα. Σε κάθε στάδιο εκχύλισης, το μίγμα αναδεύονταν με ταχύτητα περιστροφής

400 rpm, για δύο ώρες σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Για τον οξικό αιθυλεστέρα και για το κυκλοεξάνιο επιλέχθηκε η θερμοκρασία των 60 °C, αφού το σημείο βρασμού τους είναι 77,1 και 80,75 °C, αντίστοιχα. Στη συνέχεια έγινε απόχυση του διαλύτη. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε τρεις φορές για τον εκάστοτε διαλύτη. Μετά το πέρας των εκχυλίσεων πραγματοποιήθηκε ξήρανση του ιοντικού υγρού υπό κενό (22 mmHg), στους 70 °C και ανάδευση 400 rpm, έως ότου δε διαπιστώθηκε απώλεια βάρους. Όταν ο διαλύτης ήταν το διχλωρομεθάνιο, ως θερμοκρασία εκχύλισης επιλέχθηκαν οι 30 °C, αφού το σημείο βρασμού του διχλωρομεθανίου είναι 39,6 °C. Διαπιστώθηκε ότι από το πρώτο στάδιο εκχύλισης, δεν πραγματοποιείται διαχωρισμός φάσεων, αλλά το μεταχειρισμένο [BMIM][Br] διαλύεται πλήρως στο διχλωρομεθάνιο. Για το λόγο αυτό, δε συνεχίστηκε η διαδικασία της εκχύλισης με το διχλωρομεθάνιο. Οι μετρήσεις XRF στο αναγεννημένο, είτε με οξικό αιθυλεστέρα είτε με κυκλοεξάνιο ιοντικό υγρό [BMIM][Br], έδειξαν ότι ο οξικός αιθυλεστέρας υπερτερεί του κυκλοεξανίου. Συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα σε θείο του αναγεννημένου με οξικό αιθυλεστέρα [BMIM][Br] είναι 0,010% κ.β., ενώ του αναγεννημένου με κυκλοεξάνιο [BMIM][Br] είναι 0,0120% κ.β. Για το λόγο αυτό αποφασίστηκε η αξιοποίηση του οξικού αιθυλεστέρα ως πιο αποτελεσματικού διαλύτη, για την αναγέννηση της συνολικής ποσότητας και των δύο ιοντικών υγρών [BMIM][Br], [BMIM][HSO₄], ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία.

Η συνολική ποσότητα του εκάστοτε μεταχειρισμένου ιοντικού υγρού, αναμείχθηκε με οξικό αιθυλεστέρα σε αναλογία 1,0:1,0 κ.β. και εισήχθηκε σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 1000 ml. Το μίγμα αναδεύτηκε στους 60 °C για δύο ώρες (Le Bui, Nguyen, Ho, Nguyen, & Uong, 2017) χρησιμοποιώντας το προαναφερόμενο σύστημα θέρμανσης - ανάδευσης. Ο διαλύτης απομακρύνθηκε με απόχυση και η διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές. Στη συνέχεια, η αναλογία ιοντικού υγρού προς διαλύτη, μεταβλήθηκε σε 1:0,5 κ.β. και η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις ακόμη φορές. Τέλος, τα αναγεννημένα ιοντικά υγρά ξηράθηκαν με σταδιακή θέρμανση στους 70 °C, με ταχύτητα ανάδευσης 1500 για δώδεκα (12) ώρες, υπό κενό (22 mmHg), προκειμένου να απομακρυνθούν όλα τα πτητικά υπολείμματα.

Η περιεκτικότητα σε θείο του ανακυκλωμένου ιοντικού υγρού [BMIM][Br] ελαττώθηκε σε 0,009% κ.β., ενώ η απώλεια μάζας ήταν 6,6% κ.β.. Η περιεκτικότητα σε θείο του ανακυκλωμένου ιοντικού υγρού [BMIM][HSO₄] ελαττώθηκε σε 7,409% κ.β., ενώ η απώλεια μάζας ήταν 4,5% κ.β..

3.3.5 Ανάλυση

Τα φάσματα FT-IR στερεής κατάστασης των ανακυκλωμένων ιοντικών υγρών [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄] καταγράφηκαν με το φασματόμετρο Jasco FT-IR-4200, το οποίο διαθέτει

ανιχνευτή TGR. Έγιναν 32 σαρώσεις και η ανάλυση ήταν $4,0 \text{ cm}^{-1}$. Ακολουθήθηκε η μέθοδος σχηματισμού δισκίων με χρησιμοποίηση ξηραμένου KBr.

Τα φάσματα πρωτονίου πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (^1H NMR) των αναγεννημένων ιοντικών υγρών, ελήφθησαν με το όργανο Varian V600 MHz. Οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων, δίνονται σε ppm ως προς τη συχνότητα συντονισμού του τετραμεθυλοσιλανίου (TMS). Η πολλαπλότητα των κορυφών στα φάσματα ^1H NMR είναι η εξής: s (singlet, απλή), d (doublet, διπλή), t (triplet, τριπλή), q (quartet, τετραπλή), m (multiplet, πολλαπλή). Οι σταθερές συζεύξεως J δίνονται σε Hz. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το δευτεριωμένο χλωροφόρμιο με κορυφή αναφοράς στα 7,26 ppm (Gottlieb, Kotlyar, & Nudelman, 1997). Το δείγματα παρασκευάστηκαν με προσθήκη περίπου 10 mg του εκάστοτε αναγεννημένου ιοντικού υγρού [BMIM][Br] ή [BMIM][HSO₄] σε 0,7 ml CDCl₃.

Η πυκνότητα, το δυναμικό και το κινηματικό ιξώδες στους 40 και 100 °C μετρήθηκαν στο ιξωδόμετρο SVM 300, Stabinger (Anton Paar) σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D7042.

Η περιεκτικότητα σε θείο (% κ.β.) μετρήθηκε με φθορισμό ακτίνων X, στη μονάδα SpectroXepos (Ametek) σύμφωνα με τη μέθοδο ISO 8754. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων και για τα δύο ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2 Ιδιότητες των ανακυκλωμένων ιοντικών υγρών.

| Ιδιότητα | [BMIM][Br] _{ανακυκλ.} | [BMIM][HSO ₄] _{ανακυκλ.} |
|---------------------------------------|--------------------------------|---|
| Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | 0,009 | 7,409 |
| Πυκνότητα, g/cm ³ (40 °C) | 1,2937 | 1,2449 |
| Πυκνότητα, g/cm ³ (100 °C) | 1,254 | 1,209 |
| Δυναμικό ιξώδες, cP (40 °C) | 883,6 | 660,5 |
| Δυναμικό ιξώδες, cP (100 °C) | 34,35 | 47,01 |
| Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | 683,1 | 530,6 |
| Κινηματικό ιξώδες, cSt (100 °C) | 27,39 | 38,89 |

3.3.6 Χαρακτηρισμός του ανακυκλωμένου βρωμιούχου 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM][Br]

Το φάσμα FT-IR του ανακυκλωμένου [BMIM][Br] φαίνεται στο Σχήμα A-7 του Παραρτήματος Α. Η μελέτη του φάσματος FT-IR στερεής κατάστασης του ανακυκλωμένου

[BMIM][Br] έδειξε ότι οι χαρακτηριστικές ομάδες του [BMIM][Br] παραμένουν άθικτες. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η χημική δομή του [BMIM][Br] διατηρείται, κατά τη διάρκεια της ανάκτησης και της αναγέννησής του.

Πιο συγκεκριμένα, στο φάσμα FT-IR του ανακυκλωμένου [BMIM][Br], η ευρεία κορυφή στα 3444 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό τεταρτοταγούς αμμωνιακού άλατος (Dharaskar, Wasewar, Varma, & Shende, 2015), (Le Bui, Nguyen, Ho, Nguyen, & Uong, 2017). Οι κορυφές στα 3147 και 3087 cm^{-1} οφείλονται στη δόνηση τάσης των αρωματικών δεσμών C-H του ιμιδαζολικού δακτυλίου (Le Bui, Nguyen, Ho, Nguyen, & Uong, 2017). Οι απορροφήσεις στα 2961 και 2873 cm^{-1} χαρακτηρίζουν τις αντισυμμετρικές και συμμετρικές δονήσεις τάσης των αλειφατικών δεσμών C-H των μεθυλίων (Coates, 2000). Οι κορυφές στα 1632 και 1571 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C=C and C=N (Dharaskar, Wasewar, Varma, & Shende, 2015). Οι απορροφήσεις στα 1465 και 1384 cm^{-1} χαρακτηρίζουν τις αντισυμμετρικές και συμμετρικές δονήσεις κάμψης των αλειφατικών δεσμών C-H των μεθυλίων (Coates, 2000). Οι κορυφές στα 1337 και 1169 cm^{-1} μπορούν να αποδοθούν σε αρωματική και σε μη αρωματική αντίστοιχα δόνηση τάσης του δεσμού C-N των τεταρτοταγών αμινών (Coates, 2000). Η απορρόφηση στα 850 cm^{-1} οφείλεται σε δόνηση τάσης του δεσμού C-N (Dharaskar, Wasewar, Varma, & Shende, 2015), (Le Bui, Nguyen, Ho, Nguyen, & Uong, 2017). Οι απορροφήσεις στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων του φάσματος μεταξύ 900 και 675 cm^{-1} προκύπτουν από τις κάμψεις εκτός επιπέδου (out-of-plane, 'oop' bending) των δεσμών C-H του αρωματικού δακτυλίου (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005).

Το φάσμα $^1\text{H NMR}$ του ανακυκλωμένου [BMIM][Br] είναι αρκετά καθαρό, εμφανίζει ελάχιστες προσμίξεις και είναι σχεδόν ταυτόσημο με εκείνο του συντεθέντος [BMIM][Br].

Οι κορυφές που μπορούν να αποδοθούν στο [BMIM][Br] είναι οι ακόλουθες, $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 10,36 (s, 1H, **H-2**), 7,55 (s, 1H, **H-4**), 7,43 (s, 1H, **H-5**), 4,31 (t, $J = 7,4\text{ Hz}$, 2H, **H-6**), 4,10 (s, 3H, **H-10**), 1,91-1,85 (m, 2H, **H-7**), 1,40-1,31 (m, 2H, **H-8**), 0,93 (t, $J = 7,4\text{ Hz}$, 3H, **H-9**). Το φάσμα $^1\text{H NMR}$ του ανακυκλωμένου [BMIM][Br] φαίνεται στο Σχήμα A-8 του Παραρτήματος A. Τα παραπάνω φασματοσκοπικά δεδομένα υποδηλώνουν την αποτελεσματική αναγέννηση του χρησιμοποιημένου [BMIM][Br], με την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου.

3.3.7 Χαρακτηρισμός του ανακυκλωμένου όξινου θειικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM][HSO₄]

Το φάσμα FT-IR του ανακυκλωμένου [BMIM][HSO₄] φαίνεται στο Σχήμα A-9 του Παραρτήματος A. Όπως στην περίπτωση του ανακυκλωμένου [BMIM][Br], η μελέτη του

φάσματος FT-IR στερεής κατάστασης του [BMIM][HSO₄] έδειξε ότι οι χαρακτηριστικές ομάδες του [BMIM][HSO₄] παραμένουν άθικτες. Συνεπώς, η χημική δομή του [BMIM][HSO₄] διατηρείται, κατά τη διάρκεια της ανάκτησης και της αναγέννησής του.

Συγκεκριμένα, στο φάσμα FT-IR στερεής κατάστασης του ανακυκλωμένου [BMIM][HSO₄] η ευρεία κορυφή λόγω του σχηματισμού τεταρτοταγούς αμμωνιακού άλατος εμφανίζεται στα 3446 cm⁻¹, ενώ οι κορυφές στα 3150 και στα 3091 cm⁻¹ μπορούν να αποδοθούν σε δονήσεις τάσης των αρωματικών δεσμών C-H του ιμιδαζολικού δακτυλίου. Οι απορροφήσεις στα 2962 και στα 2874 cm⁻¹ χαρακτηρίζουν τις αντισυμμετρικές και συμμετρικές δονήσεις τάσης των αλειφατικών δεσμών C-H των μεθυλίων, ενώ οι απορροφήσεις στα 1466 και στα 1385 cm⁻¹ χαρακτηρίζουν τις αντισυμμετρικές και συμμετρικές δονήσεις κάμψης των αλειφατικών δεσμών C-H των μεθυλίων. Οι κορυφές στα 1633 και 1573 cm⁻¹ οφείλονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C=C και C=N, ενώ η κορυφή στα 1337 cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί σε αρωματική δόνηση τάσης του δεσμού C-N των τεταρτοταγών αμινών. Η απορρόφηση στα 888 cm⁻¹ χαρακτηρίζει τη δόνηση τάσης του δεσμού C-N. Η ευρεία απορρόφηση στα 1221 cm⁻¹ οφείλεται σε αντισυμμετρική και συμμετρική συχρότητα δόνησης του δεσμού S=O της θειικής ομάδας (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005). Οι απορροφήσεις που οφείλονται στις εντός επιπέδου κάμψεις των δεσμών C-H του αρωματικού δακτυλίου εμφανίζονται στην περιοχή των 1300-1000 cm⁻¹, ενώ οι απορροφήσεις των εκτός επιπέδου (‘oop’) κάμψεων εμφανίζονται στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων του φάσματος μεταξύ 900 και 675 cm⁻¹ (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005).

Το φάσμα ¹H NMR του ανακυκλωμένου [BMIM][HSO₄] φαίνεται στο Σχήμα A-10 του Παραρτήματος Α. Σε αντίθεση με το φάσμα ¹H NMR του ανακυκλωμένου [BMIM][Br] που είναι αρκετά καθαρό, το φάσμα ¹H NMR του ανακυκλωμένου [BMIM][HSO₄] εμφανίζει αρκετές ακαθαρσίες/προσμίξεις οι οποίες οφείλονται είτε σε ήδη υπάρχουσες ακαθαρσίες του προμηθευμένου από το εμπόριο [BMIM][HSO₄] (καθαρότητας ≥ 95%) είτε σε χημικά είδη που εκχυλίστηκαν από τις τροφοδοσίες, αλλά δεν απομακρύνθηκαν από το ιοντικό υγρό κατά τη διάρκεια της αναγέννησης. Παρόλα αυτά, οι κύριες κορυφές του [BMIM][HSO₄] παραμένουν υποδηλώνοντας ότι το αναγεννημένο ιοντικό υγρό διατηρεί τη χημική δομή του. Συνεπώς, σύμφωνα με τα παραπάνω φασματοσκοπικά δεδομένα συμπεραίνεται ότι η ανακύκλωση του [BMIM][HSO₄] είναι επαρκής, αλλά όχι πλήρης.

Οι κορυφές που μπορούν να αποδοθούν στο [BMIM][HSO₄] είναι οι ακόλουθες, ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 9,69 (s, 1H, **H-2**), 7,32 (s, 1H, **H-4**), 7,30 (s, 1H, **H-5**), 4,30 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H, **H-6**), 4,07 (s, 3H, **H-10**), 1,94-1,88 (m, 2H, **H-7**), 1,46-1,37 (m, 2H, **H-8**), 1,00 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H, **H-9**).

3.4 Συμπεράσματα

Κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, του καθαρισμού και της ξήρανσης των δύο καθαρών ιοντικών υγρών [BMIM][Br], [BMIM][HSO₄], αλλά και της αναγέννησης των χρησιμοποιημένων αναλόγων τους, προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η μέθοδος σύνθεσης του [BMIM][Br] είναι αξιοσημείωτα αποτελεσματική, αφού η απόδοση της αντίδρασης κυμάνθηκε από 90% έως 99%, σε όλες τις παρτίδες σύνθεσης και το παραγόμενο προϊόν είναι υψηλής καθαρότητας, σύμφωνα με τα φασματοσκοπικά δεδομένα του FT-IR στερεής κατάστασης και ιδιαίτερα του ¹H NMR.
- Η μέθοδος σύνθεσης του [BMIM][HSO₄] με ακτινοβολία μικροκυμάτων και απουσία διαλύτη, έχει σημαντικά πλεονεκτήματα όπως η μείωση του χρόνου σύνθεσης, η αποφυγή παραγωγής του διαβρωτικού αερίου HBr, η απλούστερη διάταξη και η καθαρότητα του παραγομένου [BMIM][HSO₄], σύμφωνα με τα φασματοσκοπικά δεδομένα ¹H NMR. Παρόλα αυτά, η χαμηλή απόδοση της αντίδρασης 77% και η μη δυνατότητα παραγωγής μεγάλης ποσότητας προϊόντος ανά παρτίδα, λόγω περιορισμών της διάταξης, οδήγησε στην προμήθεια του [BMIM][HSO₄] (καθαρότητας ≥ 95%) από το εμπόριο.
- Η διεργασία αναγέννησης των χρησιμοποιημένων ιοντικών υγρών είναι σημαντικά αποτελεσματική αφού η περιεκτικότητα σε θείο (% κ.β.) του ανακυκλωμένου [BMIM][Br] ελαττώθηκε κατά 64%, ενώ στο ανακυκλωμένο [BMIM][HSO₄] κυμάνθηκε χαμηλότερα από τη συγκέντρωση σε θείο του καθαρού [BMIM][HSO₄].
- Τα φασματοσκοπικά δεδομένα επιβεβαιώνουν την αποτελεσματικότητα της εφαρμοζόμενης διαδικασίας αναγέννησης στην απομάκρυνση των θειούχων ενώσεων, που παραμένουν στα χρησιμοποιημένα ιοντικά υγρά.
- Τα φάσματα FT-IR στερεής κατάστασης τόσο των καθαρών, όσο και των αναγεννημένων ιοντικών υγρών, παρουσιάζουν τις ίδιες απορροφήσεις υποδηλώνοντας ότι οι χαρακτηριστικές ομάδες των δύο ιοντικών υγρών του [BMIM][Br] και του [BMIM][HSO₄], παραμένουν άθικτες κατά τη διεργασία της αναγέννησης.
- Το φάσμα ¹H NMR του ανακυκλωμένου [BMIM][Br] εμφανίζει ελάχιστες προσμίξεις και είναι σχεδόν ταυτόσημο με εκείνο του συντεθέντος [BMIM][Br]. Το φάσμα ¹H NMR του ανακυκλωμένου [BMIM][HSO₄] εμφανίζει αρκετές προσμίξεις, παρόλα αυτά οι κύριες κορυφές του παραμένουν, υποδηλώνοντας ότι το αναγεννημένο ιοντικό υγρό [BMIM][HSO₄] διατηρεί τη χημική δομή του.
- Οι ιδιότητες του ανακυκλωμένου [BMIM][Br] και συγκεκριμένα η πυκνότητα, το δυναμικό ιξώδες και το κινηματικό ιξώδες, ελαττώθηκαν κατά τη διαδικασία της

αναγέννησης. Αντίθετα, η πυκνότητα, το δυναμικό ιξώδες και το κινηματικό ιξώδες του ανακυκλωμένου [BMIM][HSO₄] αυξήθηκαν.

- Ως μειονέκτημα μπορεί να αναφερθεί η εκτεταμένη χρήση του οξικού αιθυλεστέρα τόσο στη σύνθεση όσο και στην αναγέννηση των ιοντικών υγρών, η οποία μειώνει τον «πράσινο» χαρακτήρα της διεργασίας.

Κεφάλαιο 4 – Οξείδωση & εκχύλιση διυλιστηριακών τροφοδοσιών

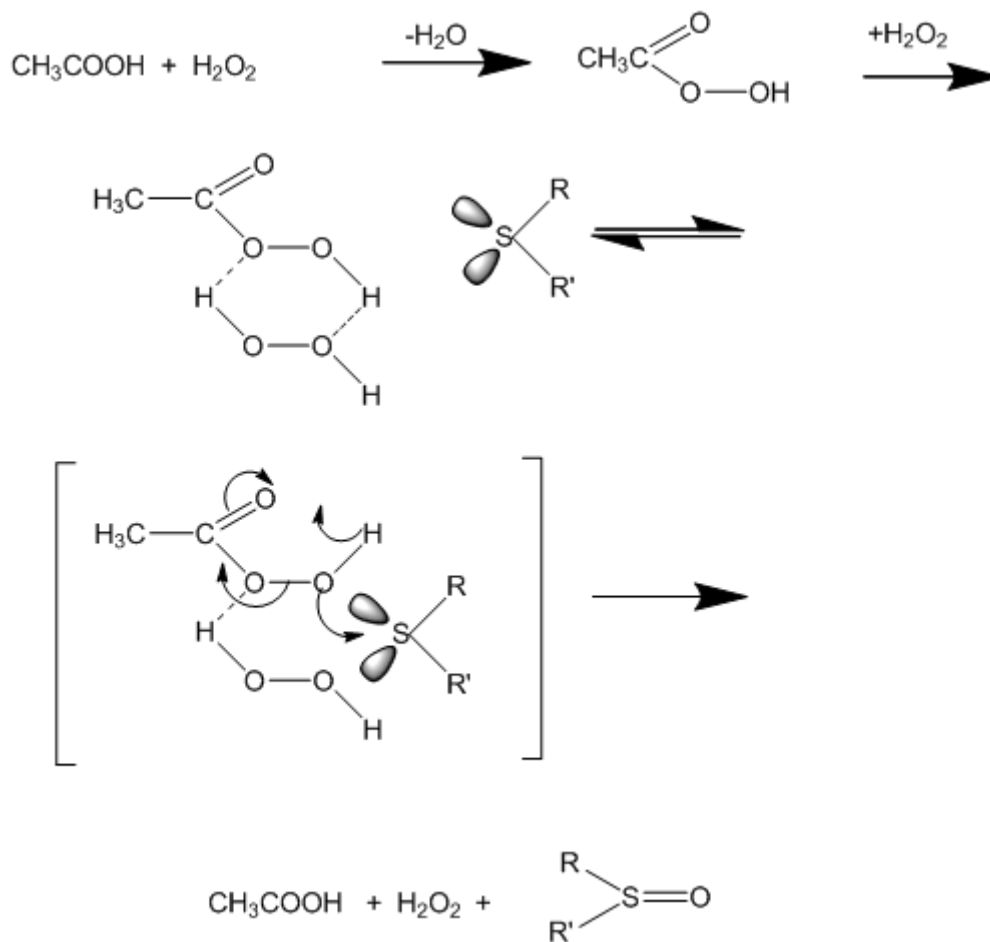
4.1 Οξειδωτική & εκχυλιστική αποθείωση

Η υδρογονοαποθείωση είναι η κύρια συμβατική μέθοδος για την απομάκρυνση των θειούχων ενώσεων από τα μέσα αποστάγματα του πετρελαίου. Η μέθοδος της υδρογονοαποθείωσης, λειτουργεί σε υψηλή θερμοκρασία και υψηλή πίεση υδρογόνου, οδηγώντας σε υψηλότερο κόστος επένδυσης και λειτουργίας. Σε αυτή τη διαδικασία, οι οργανικές θειούχες ενώσεις μετατρέπονται σε υδρόθειο (H_2S) και στους αντίστοιχους υδρογονάνθρακες. Η δραστηριότητα των θειούχων ενώσεων στην υδρογονοαποθείωση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη μοριακή δομή τους. Οι μη επιδεκτικές ενώσεις θειοφαινικού τύπου όπως το διβενζοθειοφαινίου και τα παράγωγά του, είναι λιγότερο δραστικά εξαιτίας της στερεοχημικής τους παρεμπόδισης (Babich & Moulijn, 2003). Για το λόγο αυτό απαιτούνται πιο δραστικοί καταλύτες και πιο έντονες συνθήκες, προκειμένου να ικανοποιηθούν τα νέα πρότυπα ως προς την περιεκτικότητα σε θείο που επιβάλλει η διεθνής περιβαλλοντική νομοθεσία. Επομένως, η εφαρμογή της συμβατικής τεχνολογίας της υδρογονοαποθείωσης περιορίζεται, στην περίπτωση της βαθιάς αποθείωσης.

Η οξειδωτική αποθείωση (Wei, He, Cheng, Yang, Zeng, & Qiu, 2016) έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον και έχει λάβει ευρεία αποδοχή, ως μια εναλλακτική και πολλά υποσχόμενη μέθοδος, για την αποτελεσματική απομάκρυνση των μη επιδεκτικών θειούχων ενώσεων. Η οξειδωτική αποθείωση λαμβάνει χώρα στην υγρή φάση, σε ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, χωρίς την απαίτηση υδρογόνου, καταλήγοντας σε χαμηλό λειτουργικό κόστος. Οι οργανικές θειούχες ενώσεις οξειδώνονται στα αντίστοιχα σουλφοξείδια ή σουλφόνες. Η οξείδωση των θειούχων ενώσεων αυξάνει την πολικότητά τους, επομένως ενισχύει την επιδεκτικότητά τους. Οι πολικές χημικές ενώσεις μπορούν να αφαιρεθούν στη συνέχεια, με εκλεκτική εκχύλιση (Kumar, Srivastava, & Nanoti, 2017) ή προσρόφηση (Dehghan & Anbia, 2017). Συνεπώς, βελτιώνεται η απόδοση αποθείωσης των ραφιναρσιμένων προϊόντων.

Η διαδικασία πραγματοποιείται παρουσία ενός καταλύτη και ενός οξειδωτικού αντιδραστηρίου. Ανάμεσα στα διαφορετικά οξειδωτικά συστήματα που έχουν προταθεί, το σύστημα υπεροξειδίου του υδρογόνου-καρβοξυλικού οξέος ((Aida & Yamamoto, 1994), (Otsuki, et al., 2000), (Shiraishi, Tachibana, Hirai, & Komasa, 2002), (De Filippis & Scarsella, 2003), (Shiraishi & Hirai, 2004), (Ali, Al-Malki, El-Ali, Martinie, & Siddiqui, 2006), (Dehkordi, Sobati, & Nazem, 2009), (Rakhmanov, et al., 2016), (Karonis & Syntyhaki, 2019)), παράγει επί τόπου (in situ) υπεροξεία και έχει σημαντικά πλεονεκτήματα όπως υψηλής ποιότητας προϊόν, ασφάλεια και χαμηλές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Το 1966 οι Heimlich και Wallace (Heimlich & Wallace, 1966) εισήγαγαν ένα μηχανισμό, σύμφωνα με τα κινητικά δεδομένα που έλαβαν σε θερμοκρασίες 50-100 °C, κατά τη διάρκεια της οξείδωσης διαλυμάτων διβενζοθειοφαινίου (DBT) σε παραφινέλαιο με υδατικά διαλύματα υπεροξειδίου του υδρογόνου και οξικού οξέος. Το καθοριστικό στάδιο της ταχύτητας φαίνεται να είναι η προσβολή ενός διμερούς υπεροξικού οξέος-υπεροξειδίου του υδρογόνου στο άτομο θείου του DBT. Ο προτεινόμενος μηχανισμός, απεικονίζεται στο Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1 Προτεινόμενος μηχανισμός οξείδωσης από τους Heimlich και Wallace, χρησιμοποιώντας το οξειδωτικό σύστημα υπεροξειδίου του υδρογόνου-οξικού οξέος.

Το 1995 (Zannikos, Lois, & Stournas, 1995) μελετήθηκε η οξειδωτική και εκχυλιστική αποθείωση, δύο gasoil με περιεκτικότητα σε θείο 0,87 και 2,4% κ.β., χρησιμοποιώντας το οξειδωτικό σύστημα του υπεροξειδίου του υδρογόνου-οξικού οξέος και τους διαλύτες εκχύλισης: N-μεθυλπυρολιδόνη (NMP), N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) και μεθανόλη. Η ίδια η διαδικασία της οξείδωσης, οδήγησε στην απομάκρυνση μιας σημαντικής αρχικής

ποσότητας θείου, χωρίς αρνητικές επιπτώσεις στις άλλες ιδιότητες του καυσίμου. Διαπιστώθηκε ότι το οξικό οξύ αποτελεί και το ίδιο ένα πολύ καλό εκχυλιστικό μέσο για τις οξειδωμένες θειούχες ενώσεις. Επιπλέον, η εκχύλιση με διαλύτες που μπορούν να απομακρυνθούν όπως η μεθανόλη, οδήγησε σε συνολική απόδοση αποθείωσης πάνω από 90%. Αυτή η εργασία εισήγαγε τη δυνατότητα αποθείωσης των μέσων αποσταγμάτων πετρελαίου χωρίς την ανάγκη χρήσης υδρογόνου.

Η συγκεκριμένη μέθοδος ακολουθήθηκε και στην παρούσα ενότητα, στη διαδικασία της οξειδωτικής αποθείωσης των διυλιστηριακών τροφοδοσιών.

Η έλευση των ιοντικών υγρών και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους οδήγησαν στην αξιοποίησή τους ως συν-καταλύτες στην οξειδωτική αποθείωση, αλλά και ως εκχυλιστικά μέσα στην εκχυλιστική αποθείωση (Zhao, Xia, & Ma, 2005), (Zhao & Baker, 2015), (Ibrahim, Hayyan, Hashim, & Hayyan, 2017), (Gao S. , Li, Chen, Abdeltawab, Yakout, & Yu, 2018). Ως γνωστόν, τα ιοντικά υγρά είναι οργανικά άλατα, τα οποία υφίστανται ως υγρά σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τους 100 °C. Λόγω της σημαντικά χαμηλής τάσης ατμών που εμφανίζουν, ονομάζονται «πράσινοι» διαλύτες, σε αντίθεση με τους συμβατικούς οργανικούς διαλύτες (volatile organic compounds, VOCs). Ανάμεσα στα ελκυστικά χαρακτηριστικά τους, συμπεριλαμβάνονται η χημική και θερμική τους σταθερότητα, η μη ευφλεκτότητα και η υψηλή ηλεκτρική τους αγωγιμότητα (Banerjee & Ramalingam, 2015). Η εφαρμογή των ιοντικών υγρών στην οξειδωτική και εκχυλιστική αποθείωση, λόγω των μοναδικών τους ιδιοτήτων εστιάζεται κυρίως σε μοντέλα καυσίμου ντήζελ, τα οποία συνήθως έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο. Οι μελέτες σε πραγματικό πετρέλαιο, δεν είναι τόσο συχνές επειδή η απόδοση αποθείωσης δεν είναι υψηλή, έστω και αν αυξάνεται με τα πολλαπλά στάδια της διαδικασίας (Zhao, Sun, & Li, 2009), (Gao, Guo, Xing, Zhao, & Liu, 2010), (Chen, Song, Asumana, & Yu, 2012), (Nie, Dong, Bai, Dong, & Zhang, 2013), (Chen, et al., 2015), (Chen, et al., 2015). Η διαδικασία της εκχύλισης βασίζεται στο γεγονός ότι οι θειούχες ενώσεις είναι περισσότερο διαλυτές στα ιοντικά υγρά από ότι στους υδρογονάνθρακες (Bösmann, Datsevich, Jess, Lauter, Schmitza, & Wasserscheida, 2001), (Eber, Wasserscheid, & Jess, 2004). Ωστόσο, ο περιορισμός της εκχυλιστικής αποθείωσης με τα ιοντικά υγρά, είναι ο συντελεστής κατανομής, οποίος τείνει να καταλήξει στην συνεκχύλιση των επιθυμητών αρωματικών ενώσεων του καυσίμου (Ibrahim, Hayyan, Hashim, & Hayyan, 2017). Για το σκοπό αυτό, ένα οξειδωτικό προστίθεται προκειμένου να ενισχυθεί η επιλεκτικότητα και η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας. Το προτιμώμενο οξειδωτικό είναι συνήθως το υπεροξείδιο του υδρογόνου, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε οξυγόνο και της περιβαλλοντικής του συμβατότητας (Lü, Wang, Deng, Ren, & Guo, 2014). Επιπλέον, η εύκολη ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση των ιοντικών υγρών και το οικονομικό όφελος αυτής της διαδικασίας, αποτελούν σημαντικά πλεονεκτήματα για τη

μελλοντική τους εφαρμογή σε εγκαταστάσεις μεγαλύτερης κλίμακας (Mai, Ahn, & Koo, 2014), (Kuzmina & Hallett, 2016).

Στην παρούσα ενότητα, η οξειδωτική αποθείωση τεσσάρων πετρελαϊκών κλασμάτων δηλαδή, της κηροζίνης, του light gas oil (LGO), του light cycle oil (LCO) και του heavy gas oil (HGO), έλαβε χώρα σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 50, 70 και 90 °C, αξιοποιώντας το οξειδωτικό σύστημα του υπεροξειδίου του υδρογόνου-οξικού οξέος. Οι γραμμομοριακές αναλογίες n_{CH_3COOH}/n_S και $n_{H_2O_2}/n_S$ ήταν συγκεκριμένες (Zannikos, Lois, & Stournas, 1995). Οι οξειδωμένες τροφοδοσίες εκχυλίστηκαν με δύο συμβατικούς διαλύτες, ακετονιτρίλιο και μεθανόλη, σε τρεις διαφορετικές αναλογίες διαλύτη/τροφοδοσία. Στόχος ήταν η εκτίμηση της βέλτιστης ελάχιστης θερμοκρασίας οξείδωσης και της βέλτιστης ελάχιστης αναλογίας διαλύτη/τροφοδοσία. Στη συνέχεια, οι οξειδωμένες τροφοδοσίες στη βέλτιστη ελάχιστη θερμοκρασία οξείδωσής τους, εκχυλίστηκαν με τα ιοντικά υγρά, βρωμιούχο 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο [BMIM][Br] και όξινο θειικό 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο [BMIM][HSO₄]. Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης στην ικανότητα αποθείωσης των καθαρών ιοντικών υγρών [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄]. Η διαδικασία της εκχυλιστικής αποθείωσης ολοκληρώθηκε σε έξι (6) διαδοχικούς κύκλους εκχύλισης, τόσο για τα καθαρά ιοντικά υγρά όσο και για τα ανακυκλωμένα τους ανάλογα. Μετρήθηκαν οι φυσικές ιδιότητες των ραφιναρισμένων προϊόντων με χρήση των συμβατικών οργανικών διαλυτών αλλά και των «πράσινων» εκχυλιστικών μέσων, υπολογίστηκαν η περιεκτικότητα σε θείο και η απόδοση κατά μάζα και ελήφθησαν και εκτιμήθηκαν τα φάσματα FT-IR.

4.2 Υλικά & αντιδραστήρια

Οι τροφοδοσίες κηροζίνης, light gas oil (LGO), light cycle oil (LCO) και heavy gas oil (HGO) προμηθεύτηκαν από τα διυλιστήρια Ελευσίνας και Ασπροπύργου του Ομίλου των Ελληνικών Πετρελαίων Α.Ε. Οι ιδιότητες των τεσσάρων τροφοδοσιών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα αποθείωσης και η περιεκτικότητά τους σε αρωματικές ενώσεις φαίνονται στον Πίνακα 4.1. Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα των τροφοδοσιών σε θειούχες ενώσεις από τα αποτελέσματα GC/SCD.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα παρακάτω:

- Οξικό οξύ 99% (Fluka)
- Υπεροξείδιο του υδρογόνου 30% κ.ο. (PSR Panreac)
- Ακετονιτρίλιο HPLC Gradient Grade (Carlo Erba)
- Μεθανόλη $\geq 99,8\%$ (Honeywell/Riedel-de Haën)

- Βρωμιούχο 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο [BMIM][Br] που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της παραγράφου 3.1.5
- Ανακυκλωμένο βρωμιούχο 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο [BMIM][Br] που αναγεννήθηκε με τη μέθοδο της παραγράφου 3.3.4
- Όξινο θειικό 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο [BMIM][HSO₄] ≥ 95% (HPLC) (Aldrich)
- Ανακυκλωμένο όξινο θειικό 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο [BMIM][HSO₄] που αναγεννήθηκε με τη μέθοδο της παραγράφου 3.3.4

Όλα τα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

Πίνακας 4.1 Ιδιότητες διυλιστηριακών τροφοδοσιών.

| Ιδιότητα | KERO | LGO | LCO | HGO |
|--------------------------------------|-------------|------------|------------|------------|
| Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | 0,206 | 0,781 | 0,470 | 1,272 |
| Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | 0,7929 | 0,8350 | 0,9631 | 0,8637 |
| Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | 1,117 | 2,592 | 4,088 | 6,001 |
| Σημείο πήξεως, °C | -56,4 | - | - | - |
| Σημείο θόλωσης, °C | - | -16 | - | +6 |
| Σημείο ροής, °C | - | -22 | -10 | +8 |
| Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου, °C | - | -16 | -4 | +7 |
| Μονο-αρωματικά, % κ.β. | 15,4 | 14,4 | 20,1 | 14,4 |
| Δι-αρωματικά, % κ.β. | 1,4 | 8,6 | 36,4 | 11,9 |
| Τρι-αρωματικά, % κ.β. | - | 0,3 | 12,4 | 1,6 |
| Πολυ-αρωματικά, % κ.β. | - | 8,9 | 48,8 | 13,5 |
| Σύνολο, % κ.β. | 16,8 | 23,3 | 68,9 | 27,9 |

4.3 Συσκευή

Οι οξειδώσεις των τροφοδοσιών πραγματοποιήθηκαν στον αντιδραστήρα της Velp Scientifica. Τα κύρια μέρη της συσκευής αποτελούνται από μια θερμαντική κεραμική πλάκα, θερμομανδύες των 1000 και 500 ml, τρίλαιμες σφαιρικές φιάλες των 1000 και 500 ml, ψυκτήρα, μαγνητικό αναδευτήρα. Επιπλέον, η συσκευή είναι εφοδιασμένη με αισθητήρα θερμοκρασίας και ψηφιακό ρυθμιστή θερμοκρασίας, για τον συνεχή έλεγχο και ρύθμιση της επιθυμητής θερμοκρασίας, προκειμένου να διασφαλισθούν σταθερές πειραματικές συνθήκες.

Πίνακας 4.2 Στοιχεία ανάλυσης των θειούχων ενώσεων (περιεκτικότητα % κ.β.) των διυλιστηριακών τροφοδοσιών.

| Στοιχεία ανάλυσης | KERO | LGO | LCO | HGO |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| MeEtS | 0,04 | | | |
| 2Me2BuS | 0,06 | | | |
| DMeS2 | 0,06 | | | |
| TetraH-Thiophen | 0,06 | | | |
| nC5SH | 0,15 | | | |
| MeEtS2 | 0,05 | | | |
| xC5SH | 0,07 | | | |
| +C5SH | 0,07 | | | |
| C2Th | 2,97 | | | |
| unk | 18,89 | | | |
| C3Th | 13,34 | | | |
| C4Th | 20,81 | | | |
| AlkylTh | | 1,2 | 0,06 | |
| Bz-Thiophene | 1,59 | | 0,15 | |
| C1BzTh | 6,92 | 1,06 | 1,84 | 0,16 |
| C2BzTh | 15,86 | 7,39 | 3,31 | 1,52 |
| C3BzTh | 5,44 | 14,69 | 4,28 | 3,46 |
| C4BzTh | | 17,76 | 3,36 | 6,05 |
| DiBzTh | | 0,94 | 3,75 | 1,06 |
| 4-Me-DiBzTh | | 3,09 | 6,13 | 2,44 |
| C1DBzTh-4C1 | | 5,47 | 7,72 | 4,42 |
| 4,6-DiMe-DiBzTh | | 1,24 | 1,08 | 1,83 |
| C2BzTh-46C2 | | 8,18 | 20,03 | 13,28 |
| 2,4,6-TMe-DiBzTh | | 0,45 | 3,09 | 2,6 |
| C3BzTh+S-246C3 | | 5,71 | 15,61 | 21,8 |
| DIESEL+VGO | 1,72 | | | |
| HEAVY | | 0,04 | 24,36 | 28,04 |
| OTHERS | | | 5,23 | |
| SATURATES | 11,88 | 32,79 | | 13,34 |

4.4 Μέθοδος

4.4.1 Οξείδωση τροφοδοσιών

Σε κάθε κύκλο οξείδωσης, το μίγμα αντίδρασης παρασκευάστηκε με προσθήκη 100 g ακατέργαστης τροφοδοσίας με την απαιτούμενη ποσότητα οξικού οξέος, έτσι ώστε η γραμμομοριακή αναλογία n_{CH_3COOH}/n_S να είναι ίση με 17 (Zannikos, Lois, & Stournas, 1995). Η συνολική συγκέντρωση σε θείο κάθε τροφοδοσίας μετατράπηκε σε γραμμομόρια θείου

διαιρούμενη με το ατομικό βάρος θείου (32,065 g/mol). Το μίγμα εισήχθη σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 500 ml, με μαγνητικό αναδευτήρα και στη συνέχεια στον προαναφερόμενο αντιδραστήρα, όπου αναμίχθηκε με σταθερή ταχύτητα περιστροφής 400 rpm και θερμάνθηκε στην επιθυμητή θερμοκρασία. Μελετήθηκαν τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες οξείδωσης 50, 70 και 90 °C, προκειμένου να επιλεγεί η βέλτιστη για την εκάστοτε τροφοδοσία. Όταν το σύστημα έφθασε στην επιθυμητή θερμοκρασία, προστέθηκε σταδιακά σε τρία βήματα, η απαιτούμενη ποσότητα του υδατικού διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου 30% κ.ο. Μετά από κάθε προσθήκη οξειδωτικού το σύστημα αφήνονταν να σταθεροποιηθεί και να επανέλθει στην αρχική θερμοκρασία οξείδωσης που είχε επιλεγεί. Η απαιτούμενη ποσότητα οξειδωτικού υπολογίστηκε έτσι ώστε η γραμμομοριακή αναλογία $n_{H_2O_2}/n_S$ να είναι ίση με 3 (Zannikos, Lois, & Stournas, 1995). Όταν η προσθήκη οξειδωτικού είχε ολοκληρωθεί, το μίγμα παρέμεινε υπό θέρμανση και ανάδευση για μιάμιση (1 ½) ακόμη ώρες. Δεδομένου ότι το μίγμα είναι ένα ετερογενές σύστημα δύο φάσεων, απαιτείται έντονη ανάδευση για να διασφαλιστεί η ομοιογενής σύσταση της κύριας μάζας των υγρών. Κατά τη διάρκεια της οξείδωσης, γινόταν δειγματοληψία κάθε 30 λεπτά από το μίγμα της αντίδρασης, προκειμένου να παρακολουθηθεί η πρόοδος της οξειδωτικής διαδικασίας με λήψη φασμάτων FT-IR υγρής κατάστασης. Τελικά, το σύστημα αφέθηκε να σταθεροποιηθεί και το μίγμα να κρυσώσει σε θερμοκρασία δωματίου.

Δύο φάσεις σχηματίστηκαν, η άνω οργανική φάση και η κάτω υδατική. Για το λόγο αυτό, το μίγμα της αντίδρασης μεταφέρθηκε σε διαχωριστική χοάνη των 250 ml προκειμένου να σταθεροποιηθεί και εν συνεχεία διαχωρίστηκε η οργανική και η υδατική φάση. Η οργανική φάση πλύθηκε με απιονισμένο νερό θερμοκρασίας 100 °C, για να απομακρυνθούν τα ίχνη του οξικού οξέος.

Μεταγενέστερα, η αντίδραση οξείδωσης κάθε διυλιστηριακού κλάσματος επαναλήφθηκε στη βέλτιστη θερμοκρασία οξείδωσής του, για μεγαλύτερη ποσότητα τροφοδοσίας της τάξεως των 500 g. Η πλυμένη οργανική φάση της εκάστοτε τροφοδοσίας μεταφέρθηκε σε συσκευή περιστροφικού εξατμιστήρα υπό κενό, για την απομάκρυνση της υγρασίας. Η πίεση ήταν 30 mmHg (40 mbar) και η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 85 °C.

4.4.2 Εκχύλιση με συμβατικούς διαλύτες

Σύμφωνα με τον πειραματικό σχεδιασμό, συγκεκριμένη ποσότητα οξειδωμένης οργανικής φάσης της εκάστοτε τροφοδοσίας και συμβατικού διαλύτη (ακετονιτρίλιο ή μεθανόλη) αναμίχθηκαν μεταξύ τους στις ακόλουθες αναλογίες 1,0:1,0, 1,0:1,5 και 1,0:2,0. Τα μίγματα αναδεύονταν δυνατά και αν κρίνονταν απαραίτητο, φυγοκεντρώνταν. Στη συνέχεια, μεταφέρονταν σε μικρές διαχωριστικές χοάνες, για να σταθεροποιηθεί ο διαχωρισμός

φάσεων με παραμονή μια νύχτα. Οι υδρογονανθρακικές φάσεις διαχωρίστηκαν από τις φάσεις διαλυτών και ζυγίστηκαν, προκειμένου να υπολογισθεί η % κ.β. απόδοση κατά μάζα, κάθε εκχυλισμένου προϊόντος. Στη συνέχεια, οι υδρογονανθρακικές φάσεις αναλύθηκαν ως προς την περιεκτικότητα σε θείο (% κ.β.), μετρήθηκαν οι φυσικές τους ιδιότητες πυκνότητας στους 15 °C, κινηματικού ιξώδους στους 40 °C και ελήφθησαν τα φάσματά τους FT-IR.

Μεταγενέστερα και εφόσον είχε προσδιορισθεί η βέλτιστη αναλογία συμβατικού διαλύτη ανά οξειδωμένη τροφοδοσία (διαλύτης/τροφοδοσία), οι εκχυλίσεις επαναλήφθησαν στη βέλτιστη αναλογία διαλύτη/τροφοδοσία, με μεγαλύτερη ποσότητα οξειδωμένου διωλισθηριακού προϊόντος. Τα ίχνη των συμβατικών διαλυτών των εκχυλισμένων προϊόντων, απομακρύνθηκαν σε συσκευή περιστροφικού εξατμιστήρα υπό κενό. Η πίεση ήταν 30 mmHg (40 mbar) και η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 45 °C για ακετονιτρίλιο και στους 40 °C για μεθανόλη. Στη συνέχεια, έγιναν μετρήσεις περιεκτικότητας σε θείο (% κ.β.), ιδιοτήτων ψυχρής ροής, φυσικών ιδιοτήτων, λήψη φασμάτων FT-IR υγρής φάσης, προσδιορισμός απόδοσης μάζας (% κ.β.), ενώ διεξήχθησαν αποστάξεις για την αποτύπωση του προφίλ των εκχυλισμένων προϊόντων.

4.4.3 Εκχύλιση με ιοντικά υγρά

Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην ικανότητα αποθείωσης των ιοντικών υγρών [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄]. Για το λόγο αυτό κάθε οξειδωμένη τροφοδοσία εκχυλίστηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος περίπου στους 25 °C (Bui, Nguyen, Ho, Nguyen, & Uong, 2017), στους 50 και στους 70 °C. Ποσότητα 10 g κάθε οξειδωμένης τροφοδοσίας μεταφέρθηκε σε κωνική φιάλη, με την αντίστοιχη ποσότητα ιοντικού σε αναλογία 1,0:1,0 κ.β. (Dharaskar, Wasewar, Varma, & Shende, 2015), (Bui, Nguyen, Ho, Nguyen, & Uong, 2017) Τα διφασικά μίγματα αναδεύτηκαν συνεχόμενα για 30 λεπτά. Έχει αναφερθεί σε μοντέλα καυσίμου, ότι το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα είναι περισσότερο από επαρκές για την επίτευξη ισορροπίας μεταξύ ιοντικού υγρού-μοντέλου καυσίμου και για την αποθείωση του τελευταίου (Dharaskar, Wasewar, Varma, Shende, & Yoo, 2013), (Dharaskar, Wasewar, Varma, & Shende, 2015). Η ταχύτητα περιστροφής ήταν 400 rpm. Αρχικά, τα διφασικά μίγματα μεταφέρθηκαν σε φυγοκεντρικούς σωλήνες των 50 ml και φυγοκεντρήθηκαν στις 2.500 rpm για 30 λεπτά στη συσκευή φυγοκέντρησης Damon/IEC, IEC Model K (230 Volts, 3,5 Amps, 50 Hz). Πραγματοποιήθηκε πολύ καλός διαχωρισμός των δύο φάσεων: της άνω φάσης του υδρογονάνθρακα και της κάτω φάσης του ιοντικού υγρού. Αμέσως μετά, οι υπερκείμενες φάσεις, δηλαδή τα εκχυλισμένα προϊόντα, αναλύθηκαν ως προς την περιεκτικότητα σε θείο (% κ.β.) και μετρήθηκαν οι φυσικές τους ιδιότητες, συγκεκριμένα η πυκνότητα στους 15 °C

και το κινηματικό ιξώδες στους 40 °C, ενώ ελήφθησαν τα φάσματα FT-IR υγρής φάσης. Στη συνέχεια, τα διαφασικά μίγματα μεταφέρθηκαν σε διαχωριστικές χοάνες όπου παρέμειναν για μία νύχτα, προκειμένου να σταθεροποιηθούν. Οι υπερκείμενες υδρογονανθρακικές φάσεις διαχωρίστηκαν από τις φάσεις των ιοντικών υγρών και ζυγίσθηκαν, προκειμένου να υπολογισθεί η απόδοση κατά μάζα (% κ.β.).

Η θερμοκρασία έχει ιδιαίτερη σημασία στην ικανότητα αποθείωσης των ιοντικών υγρών. Με την αύξηση της θερμοκρασίας το ιξώδες των ιοντικών υγρών ελαττώνεται, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.1 του Κεφαλαίου 3. Συνεπώς, υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα τα μόρια των ιοντικών υγρών και των θειούχων ενώσεων οξειδωμένων και μη, να αλληλεπιδράσουν μεταξύ τους, καταλήγοντας σε αυξημένη ελάττωση του περιεχόμενου θείου. Παρόλα αυτά, η επίδραση της θερμοκρασίας στην ικανότητα αποθείωσης των ιοντικών υγρών ήταν περιορισμένη, όπως έχει παρατηρηθεί στη βιβλιογραφία (Wang, Zhao, Zhou, & Dong, 2007), (Dharaskar, Wasewar, Varma, Shende, & Yoo, 2013), (Dharaskar, Wasewar, Varma, & Shende, 2015). Αφού η θερμοκρασία εκχύλισης δεν φαίνεται να επηρεάζει την ικανότητα αποθείωσης των δύο ιοντικών υγρών [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄], επιλέχθηκε η θερμοκρασία περιβάλλοντος περί τους 25 °C για τους επόμενους κύκλους εκχυλίσεων, έτσι ώστε η ενεργειακή κατανάλωση να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερη.

Η ίδια διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω ακολουθήθηκε για έξι συνολικά κύκλους εκχυλίσεων. Σε κάθε κύκλο εκχύλισης η περιεκτικότητα σε θείο (% κ.β.), η πυκνότητα (15 °C), το κινηματικό ιξώδες (40 °C) μετρήθηκαν και η απόδοση κατά μάζα (% κ.β.) υπολογίστηκε. Επιπροσθέτως, ελήφθησαν τα φάσματα FT-IR του τελικού 6^{ου} κύκλου εκχύλισης προϊόντος, κάθε οξειδωμένης τροφοδοσίας.

Στα χρησιμοποιημένα και αναγεννημένα ιοντικά υγρά [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄], οι έξι (6) κύκλοι εκχυλίσεων επαναλήφθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ελήφθησαν οι ίδιες μετρήσεις. Όμοια, έγινε λήψη των φασμάτων FT-IR των τελικών εκχυλισμένων προϊόντων κάθε οξειδωμένης τροφοδοσίας.

Τα καινούργια αλλά και τα ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄], συγκρίθηκαν ως προς την αποτελεσματικότητά τους στην αποθείωση των οξειδωμένων διυλιστηριακών προϊόντων.

4.5 Ανάλυση

Τα φάσματα FT-IR των υγρών δειγμάτων ελήφθησαν με το φασματόμετρο IRAffinity-1 της Shimadzu, το οποίο είναι εφοδιασμένο με οριζόντια κυψελίδα ATR (attenuated total reflectance) κατασκευασμένη από κρύσταλλο σεληνιούχου ψευδαργύρου (ZnSe). Έγιναν 20 σαρώσεις και η ανάλυση ήταν 4,0 cm⁻¹.

Η πυκνότητα στους 15 °C και το κινηματικό ιξώδες στους 40 °C των τροφοδοσιών και των εκχυλισμένων προϊόντων μετρήθηκαν με το the SVM 300, Stabinger ιξωδόμετρο της Anton Paar, σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D7042.

Η περιεκτικότητα σε θείο (% κ.β.) μετρήθηκε με φθορισμό ακτίνων X, στη μονάδα SpectroXeros (Ametek) σύμφωνα με τη μέθοδο ISO 8754.

Οι αποστάξεις διεξήχθησαν στην αυτόματη μονάδα απόσταξης MINIDIS ADXpert της Grabner Ametex, σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D7344.

Τα σημεία θόλωσης και τα σημεία ροής μετρήθηκαν στη μονάδα G.G.T., σύμφωνα με τα αναγραφόμενα στις μεθόδους ISO 3015 και ISO 3016, αντιστοίχως. Οι μετρήσεις του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου (cold filter plugging point, CFPP) ελήφθησαν στη μονάδα FPP 5GS της ISL, με τη μέθοδο EN 116.

Τα σημεία πήξεως της κηροζίνης και των οξειδωμένων/εκχυλισμένων προϊόντων της μετρήθηκαν σύμφωνα με τις μεθόδους ASTM D5972 και ASTM D7153, στο Χημείο Ελευσίνας του ομίλου ΕΛ.ΠΕ. Οι συγκεντρώσεις αρωματικών ενώσεων (% κ.β.) των τροφοδοσιών μετρήθηκαν επίσης στο Χημείο Ελευσίνας του ομίλου ΕΛ.ΠΕ. με χρωματογραφία HPLC (high performance liquid chromatography) σύμφωνα με τη μέθοδο EN 12916.

Οι αναλύσεις GC/SCD έγιναν στο Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης.

4.6 Αποτελέσματα διωλισθηριακών τροφοδοσιών με χρήση συμβατικών διαλυτών

4.6.1 Αποτελέσματα διωλισθηριακής κηροζίνης

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.3, όταν η θερμοκρασία οξείδωσης αυξάνεται ελαττώνεται η περιεκτικότητα σε θείο της οξειδωμένης κηροζίνης. Όμως, στους 70 και στους 90 °C, το ποσοστό αποθείωσης της κηροζίνης είναι το ίδιο και ίσο με 50%. Συνεπώς, μπορεί να υποθεθεί ότι η αντίδραση της οξειδωτικής αποθείωσης της κηροζίνης έχει ολοκληρωθεί στους 70 °C.

Κατά τη διάρκεια των εκχυλίσεων της οξειδωμένης κηροζίνης με ακετονιτρίλιο και μεθανόλη, έγινε αναστροφή της υδρογανανθρακικής φάσης και της φάσης του διαλύτη. Οι δύο φάσεις ήταν δύσκολο να διαχωριστούν αποτελεσματικά και να απομονωθούν, ενώ ίχνη διαλυτών εμφανίστηκαν στα εκχυλισμένα προϊόντα.

Η σύγκριση των φυσικών ιδιοτήτων της ακατέργαστης κηροζίνης όπως αποτυπώνονται στον Πίνακα 4.1, με εκείνες των οξειδωμένων/εκχυλισμένων προϊόντων της, δείχνει ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας οξείδωσης και του λόγου διαλύτη/τροφοδοσία και για τους δύο

διαλύτες εκχύλισης, ελαττώνεται η πυκνότητα και το κινηματικό ιξώδες των ραφιναρισμένων προϊόντων. Αν και οι διαφορές στις τιμές αυτών των ιδιοτήτων είναι μικρές, η επίδραση της θερμοκρασίας οξείδωσης δεν είναι τόσο σημαντική όσο ο λόγος διαλύτη/τροφοδοσία. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο στην περίπτωση της μεθανόλης, διότι η πυκνότητά της είναι ίδια με την πυκνότητα της κηροζίνης και ίση με $0,793\text{g/cm}^3$ ($15\text{ }^\circ\text{C}$), με αποτέλεσμα μεγαλύτερη επιμόλυνση της υδρογονανθρακικής φάσης με ίχνη διαλύτη, λόγω ανεπαρκούς διαχωρισμού.

Η αύξηση της θερμοκρασίας οξείδωσης και του λόγου διαλύτη/τροφοδοσία, ελαττώνει την περιεκτικότητα σε θείο και την απόδοση κατά μάζα των ραφιναρισμένων προϊόντων και για τους δύο διαλύτες ακετονιτρίλιο και μεθανόλη. Το ακετονιτρίλιο είναι πιο αποτελεσματικό στην απομάκρυνση των θειούχων ενώσεων, ενώ η μεθανόλη στη διατήρηση της απόδοσης μάζας σε υψηλότερες τιμές. Στους $90\text{ }^\circ\text{C}$ και για λόγο διαλύτη/τροφοδοσία ίσο με 2, το ποσοστό αποθείωσης είναι 94% με διαλύτη το ακετονιτρίλιο και 92% με διαλύτη τη μεθανόλη.

Οι αλλαγές στην περιεκτικότητα σε θείο και στην απόδοση κατά μάζα είναι περιορισμένες με τη μεταβολή του λόγου διαλύτη/τροφοδοσία για ένα συγκεκριμένο διαλύτη, ιδιαίτερα όταν η θερμοκρασία οξείδωσης είναι 70 ή $90\text{ }^\circ\text{C}$.

Τα προαναφερόμενα είναι σε συμφωνία με τα φασματοσκοπικά δεδομένα από τα φάσματα FT-IR της οξειδωμένης κηροζίνης σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες που φαίνονται στο Σχήμα B-5 του Παραρτήματος B. Αρχικά, θα πρέπει να επισημανθεί ότι φάσματα των σουλφονών δείχνουν ισχυρές απορροφήσεις στα $1350\text{-}1300$ και $1160\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$. Αυτές οι απορροφήσεις προέρχονται από αντισυμμετρικές και συμμετρικές δονήσεις τάσης αντίστοιχα, του SO_2 . Η ύπαρξη δεσμών υδρογόνου οδηγεί σε απορροφήσεις κοντά στα 1300 και στα 1125 cm^{-1} (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005). Τα σουλφοξειδία με αλκυλομάδες και αρυλομάδες εμφανίζουν ισχυρή απορρόφηση στην περιοχή των $1070\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$. Δεδομένου ότι και η σουλφοξειδική ομάδα είναι επιδεκτική σε δεσμούς υδρογόνου η απορρόφηση μετατοπίζεται σε ελαφρώς χαμηλότερες συχνότητες (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005).

Τα φάσματα FT-IR της οξειδωμένης κηροζίνης ιδίως στους 70 και $90\text{ }^\circ\text{C}$ είναι ταυτόσημα. Οι εντάσεις των κορυφών που αντιστοιχούν στις σουλφόνες στα 1308 and 1155 cm^{-1} είναι ίδιες. Η κορυφή που αντιστοιχεί στα σουλφοξειδία στην περιοχή $1070\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ ελαττώθηκε και σχεδόν εξαφανίσθηκε.

Ο έλεγχος της προόδου της αντίδρασης οξείδωσης έγινε με λήψη δειγμάτων του μίγματος της αντίδρασης κάθε 30 λεπτά και παρακολούθηση της έντασης της πιο ευδιάκριτης κορυφής της ομάδας των σουλφονών στα 1304 cm^{-1} . Παρόλα αυτά, η ύπαρξη του οξικού οξέος στο μίγμα της αντίδρασης δεν επιτρέπει την κατάληξη σε σαφή και ασφαλή συμπεράσματα για το

χρονικό διάστημα που απαιτείται για την ολοκλήρωση της αντίδρασης οξείδωσης. Αυτό συμβαίνει γιατί το οξικό οξύ εμφανίζει μια έντονη απορρόφηση στα 1291 cm^{-1} η οποία προκύπτει από τη δόνηση τάσης του δεσμού C-O, η οποία επικαλύπτει την κορυφή της σουλφόνης στα 1304 cm^{-1} .

Αν συγκριθούν τα φάσματα FT-IR των εκχυλισμένων προϊόντων της κηροζίνης θα παρατηρηθούν ασήμαντες διαφορές στις εντάσεις των κορυφών, οι οποίες κυρίως εντοπίζονται στη χαμηλή περιοχή συχνοτήτων. Σε κάθε περίπτωση, το ακετονιτρίλιο υπερτερεί της μεθανόλης ως εκχυλιστικό μέσο, ενώ η αποτελεσματικότητα και των δύο διαλυτών είναι καλύτερη όταν ο λόγος διαλύτη/τροφοδοσία είναι ίσος με 1,5:1,0 ή 2,0:1,0. Επιπλέον, τα φάσματα FT-IR των εκχυλισμένων προϊόντων στους 70 και 90 °C, για κάθε διαλύτη εκχύλισης και λόγο διαλύτη/τροφοδοσία, είναι σχεδόν ταυτόσημα.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, θεωρήθηκε ως ελάχιστη βέλτιστη θερμοκρασία οξειδωτικής αποθείωσης της κηροζίνης τους 70 °C, για τις δεδομένες γραμμομοριακές αναλογίες οξειδωτικού και οξικού οξέος και ως ελάχιστη βέλτιστη αναλογία εκχυλιστικού μέσου διαλύτη/τροφοδοσία, για την εκχυλιστική αποθείωση της οξειδωμένης κηροζίνης, την αναλογία 1,5:1,0. Οι τιμές αυτές τηρήθηκαν για την οξείδωση και εκχύλιση της κηροζίνης σε μεγαλύτερη κλίμακα.

4.6.2 Αποτελέσματα διυλιστηριακού LGO

Όπως περιγράφεται στον Πίνακα 4.4, η αύξηση της θερμοκρασίας οξείδωσης του LGO οδηγεί σε ελάττωση της περιεκτικότητας σε θείο του οξειδωμένου προϊόντος. Ωστόσο, η ελάττωση αυτή δεν είναι τόσο σημαντική στη θερμοκρασία των 90 °C, με αποτέλεσμα το ποσοστό αποθείωσης του LGO να είναι περίπου το ίδιο στις δύο θερμοκρασίες των 70 και 90 °C και ίσο με 41-42%.

Η μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων των εκχυλισμένων προϊόντων έδειξε ότι όταν ο διαλύτης εκχύλισης είναι το ακετονιτρίλιο, με την αύξηση της θερμοκρασίας οξείδωσης και του λόγου διαλύτη/τροφοδοσία, η πυκνότητα και το κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων προϊόντων ελαττώνεται. Στην περίπτωση της μεθανόλης, με την αύξηση της θερμοκρασίας οξείδωσης η πυκνότητα ελαττώνεται όμως το κινηματικό ιξώδες των ραφιναρσιμένων προϊόντων αυξάνεται ελαφρά. Η απόδοση κατά μάζα ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και του λόγου διαλύτη/τροφοδοσία. Αν και οι διαφοροποιήσεις στην απόδοση κατά μάζα είναι επουσιώδεις, για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία οξείδωσης και λόγο διαλύτη/τροφοδοσία, η απόδοση κατά μάζα είναι πάντοτε μεγαλύτερη όταν ο διαλύτης εκχύλισης είναι η μεθανόλη.

Το ακετονιτρίλιο αποδεικνύεται να είναι πιο αποτελεσματικό εκχυλιστικό μέσο στην απομάκρυνση των θειούχων ενώσεων από τη μεθανόλη. Η αποδοτικότητα και των δύο

διαλυτών αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας οξείδωσης και του λόγου διαλύτη/τροφοδοσία.

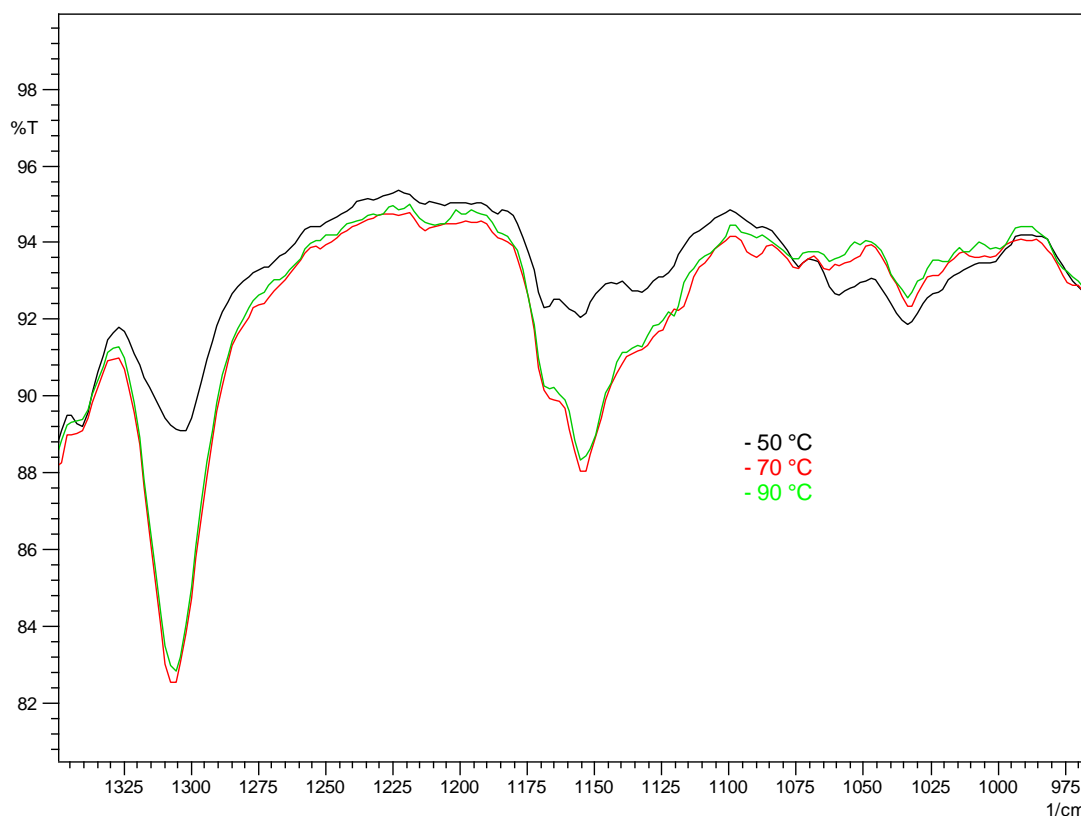
Στους 90 °C και για λόγο διαλύτη/τροφοδοσία ίσο με 2, η μείωση του περιεχόμενου θείου είναι 91% όταν ο διαλύτης εκχύλισης είναι το ακετονιτρίλιο και 87% όταν είναι η μεθανόλη. Επιπλέον, για ένα συγκεκριμένο εκχυλιστικό μέσο και λόγο διαλύτη/τροφοδοσία, η περιεκτικότητα σε θείο και η απόδοση κατά μάζα είναι σχεδόν ίδια όταν η θερμοκρασία οξείδωσης είναι 70 ή 90 °C. Συνεπώς, μπορεί να συναχθεί ότι η θερμοκρασία των 70 °C είναι αρκετά ικανοποιητική για την ολοκλήρωση της αντίδρασης της οξειδωτικής αποθείωσης του διυλιστηριακού LGO, υπό τις συγκεκριμένες γραμμομοριακές αναλογίες οξειδωτικού και οξικού οξέος.

Η παρακολούθηση της προόδου της αντίδρασης οξείδωσης με δειγματοληψίες κάθε 30 λεπτά από το μίγμα της αντίδρασης και έλεγχο των φασμάτων FT-IR στη συγκεκριμένη περιοχή των σουλφονών, δεν ήταν δυνατόν να μας δώσει κάποια σημαντική πληροφορία για το χρόνο ολοκλήρωσης της αντίδρασης οξείδωσης. Η απορρόφηση η οποία οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-O του οξικού οξέος, επικαλύπτει την απορρόφηση κοντά στα 1300 cm^{-1} της αντισυμμετρικής δόνησης τάσης του SO_2 .

Παρόλα αυτά, από τη μελέτη των φασμάτων FT-IR του οξειδωμένου σε διαφορετικές θερμοκρασίες LGO, προέκυψαν κάποια σημαντικά συμπεράσματα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα B-6 του Παραρτήματος B, τα φάσματα των οξειδωμένων προϊόντων στους 70 και 90 °C είναι σχεδόν όμοια, ενώ οι κορυφές των σουλφονών στα 1306 και 1154 cm^{-1} επιδεικνύουν ίδιες εντάσεις. Αυτή η παρατήρηση, υποδηλώνει και ενισχύει τις παραπάνω εκτιμήσεις, ότι η αντίδραση οξειδωτικής αποθείωσης του LGO έχει ολοκληρωθεί στους 70 °C, για τις συγκεκριμένες γραμμομοριακές αναλογίες.

Επιπλέον, αν τα φάσματα των οξειδωμένων προϊόντων του LGO στους 50 °C και στους 70/90 °C συγκριθούν, τότε παρατηρείται η εμφάνιση ενός μοτίβο, όπως αποτυπώνεται στο παρακάτω Σχήμα 4.2.

Συγκεκριμένα, με την αύξηση της θερμοκρασίας, οι εντάσεις των κορυφών των σουλφονών στα 1306 και 1154 cm^{-1} ενισχύονται καθώς η θερμοκρασία ευνοεί το σχηματισμό σουλφονών, ενώ αντίστροφα οι εντάσεις των κορυφών των σουλφοξειδίων στα 1033 cm^{-1} μειώνονται.



Σχήμα 4.2 Φάσματα FT-IR του οξειδωμένου LGO σε τρεις θερμοκρασίες οξείδωσης 50, 70 και 90 °C, στην περιοχή 1348-968 cm^{-1} . Αριθμός σαρώσεων: 20, ανάλυση: 4,0 cm^{-1} .

Η μελέτη των φασμάτων FT-IR των εκχυλισμένων προϊόντων και εν συνεχεία η σύγκριση της αποτελεσματικότητας των δύο διαλυτών εκχύλισης για συγκεκριμένη θερμοκρασία οξείδωσης και λόγο διαλύτη/τροφοδοσία, έδειξε ότι εμφανώς το ακετονιτρίλιο υπερισχύει της μεθανόλης. Για παράδειγμα, στους 70 °C το φάσμα FT-IR του εκχυλισμένου με ακετονιτρίλιο προϊόντος με αναλογία διαλύτη/τροφοδοσία ίση με 1,0, είναι σχεδόν ίδιο με το φάσμα του εκχυλισμένου με μεθανόλη προϊόντος με αναλογία διαλύτη/τροφοδοσία ίση με 2,0.

Το γεγονός ότι για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία οξείδωσης, η αύξηση του λόγου διαλύτη/τροφοδοσία αυξάνει την αποδοτικότητα των μέσων εκχύλισης, αποτυπώνεται και στα φάσματα FT-IR των ραφινρισμένων προϊόντων, αν και οι προσαυξήσεις στις εντάσεις των κορυφών είναι μικρές. Τα φάσματα στους 70 και 90 °C είναι σχεδόν ταυτόσημα για κάθε διαλύτη εκχύλισης και αναλογία διαλύτη/τροφοδοσία.

Σύμφωνα με τις παραπάνω παρατηρήσεις, το αποτέλεσμα της οξειδωτικής αποθείωσης του LGO, υπό την έννοια ποσοστού αποθείωσης και απόδοσης μάζας είναι το ίδιο στους 70 και στους 90 °C. Για το σκοπό αυτό, θεωρήθηκαν ως ελάχιστη βέλτιστη θερμοκρασία οξειδωτικής αποθείωσης του LGO οι 70 °C, για τις δεδομένες γραμμομοριακές αναλογίες

οξειδωτικού και οξικού οξέος και ως ελάχιστη βέλτιστη αναλογία εκχυλιστικού μέσου/τροφοδοσία, για την εκχυλιστική αποθείωση του οξειδωμένου LGO την αναλογία 2,0:1,0. Οι τιμές αυτές τηρήθηκαν για την οξείδωση και εκχύλιση του LGO σε μεγαλύτερη κλίμακα.

4.6.3 Αποτελέσματα διυλιστηριακού LCO

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα που συνοψίζονται στον Πίνακα 4.5, η οξείδωση του LCO και στις τρεις θερμοκρασίες έδωσε χαμηλά ποσοστά αποθείωσης της τάξεως των 17-20%. Το οξικό οξύ που χρησιμοποιείται στην οξείδωση και το οποίο είναι από μόνο του το πρώτο εκχυλιστικό μέσο για την απομάκρυνση των οξειδωμένων θειούχων ενώσεων, δε φαίνεται να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό στην περίπτωση του LCO. Επιπλέον, η αύξηση της θερμοκρασίας δε φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την περιεκτικότητα σε θείο του οξειδωμένου LCO.

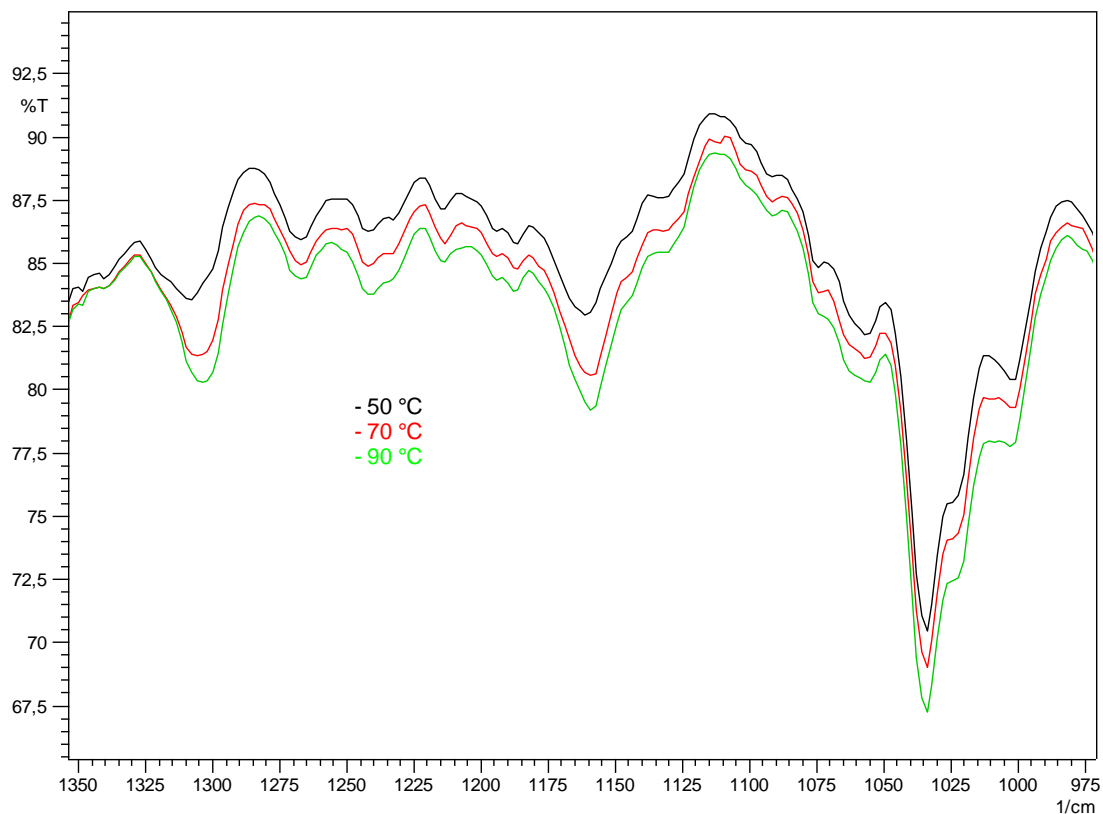
Το ακετονιτρίλιο αποδεικνύεται να είναι ένας πιο αποτελεσματικός διαλύτης εκχύλισης στην απομάκρυνση των θειούχων ενώσεων από τη μεθανόλη. Η αποδοτικότητα και των δύο διαλυτών αυξάνεται με την αύξηση του λόγου διαλύτη/τροφοδοσία. Σε θερμοκρασία οξείδωσης 90 °C και αναλογία διαλύτη/τροφοδοσία ίση με 2,0:1,0, η ελάττωση του περιεχομένου θείου είναι 67% όταν το εκχυλιστικό μέσο είναι το ακετονιτρίλιο και 49% όταν είναι η μεθανόλη.

Η απόδοση κατά μάζα των εκχυλισμένων προϊόντων μειώνεται δραματικά όταν χρησιμοποιείται το ακετονιτρίλιο. Η αύξηση του λόγου διαλύτη/τροφοδοσία και για τους δύο διαλύτες, ακετονιτρίλιο και μεθανόλη, οδηγεί σε χαμηλή απόδοση κατά μάζα, εντούτοις το φαινόμενο αυτό είναι ιδιαίτερα έντονο στην περίπτωση του ακετονιτρίλιου. Η αύξηση της θερμοκρασίας δεν επηρεάζει σημαντικά την απόδοση κατά μάζα των ραφιναρισμένων προϊόντων. Επομένως, η απόδοση κατά μάζα των εκχυλισμένων προϊόντων επηρεάζεται κυρίως από την επιλογή του εκχυλιστικού μέσου και της αναλογίας διαλύτη/τροφοδοσία.

Οι τιμές πυκνότητας και κινηματικού ιξώδους των εκχυλισμένων προϊόντων είναι σημαντικά χαμηλότερες από εκείνες της αρχικής τροφοδοσίας, ενώ η επίδραση του ακετονιτρίλιου είναι σαφώς ισχυρότερη από την επίδραση της μεθανόλης. Έτσι για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία οξείδωσης και αναλογία διαλύτη/τροφοδοσία, οι τιμές πυκνότητας και κινηματικού ιξώδους του εκχυλισμένου προϊόντος με ακετονιτρίλιο είναι χαμηλότερες από εκείνες με μεθανόλη.

Συνεπώς, αν η μεγάλη απώλεια μάζας των ραφιναρισμένων προϊόντων σταθμιστεί με την αντίστοιχη μείωση του περιεχομένου θείου αυτών, συμπεραίνεται ότι η αποτελεσματικότητα της μεθόδου στην αποθείωση του LCO, μπορεί να θεωρηθεί αμφισβητούμενη.

Τα προαναφερθέντα μπορούν επίσης να παρατηρηθούν στα φάσματα FT-IR των οξειδωμένων και εκχυλισμένων προϊόντων του LCO. Η μελέτη των φασμάτων FT-IR του οξειδωμένου LCO στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες των 50, 70 και 90 °C, έδειξε την ταυτόχρονη παρουσία των χαρακτηριστικών κορυφών των σουλφονών στα 1304 και 1159 cm^{-1} και των σουλφοξειδίων στα 1034 cm^{-1} , όπως απεικονίζεται στο παρακάτω Σχήμα 4.3.



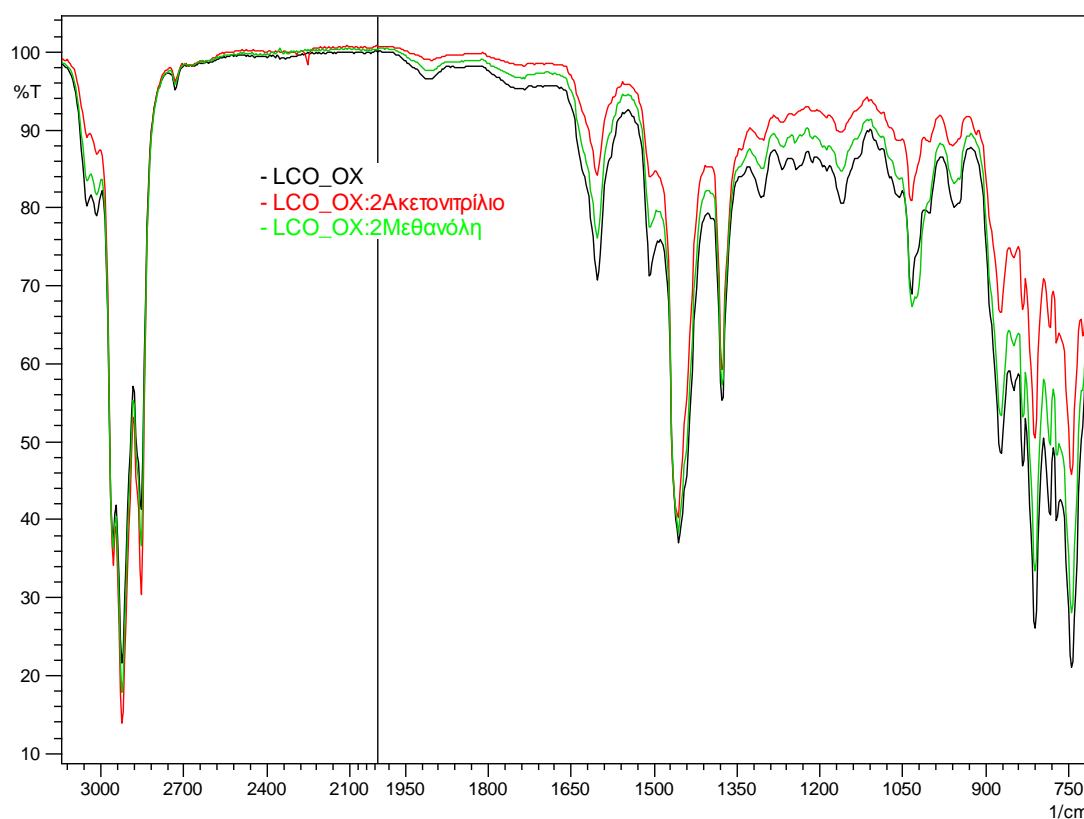
Σχήμα 4.3 Φάσματα FT-IR του οξειδωμένου LCO σε τρεις θερμοκρασίες οξείδωσης 50, 70 και 90 °C, στην περιοχή 1353-971 cm^{-1} . Αριθμός σαρώσεων: 20, ανάλυση: 4,0 cm^{-1} .

Οι εντάσεις των κορυφών αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας ιδίως στην περίπτωση των σουλφονών, υποδηλώνοντας ότι ο σχηματισμός σουλφονών ευνοείται με την άνοδο της θερμοκρασίας. Ωστόσο, οι περισσότερες θειούχες ενώσεις εξακολουθούν να παραμένουν στο οξειδωμένο LCO, με μια πιο πολική μορφή συνεπώς, είναι επιδεκτικές στην εκλεκτική εκχύλιση με διαλύτη.

Η παρακολούθηση της προόδου της αντίδρασης οξείδωσης κάθε 30 λεπτά με έλεγχο της έντασης της κορυφής των σουλφονών στα 1304 cm^{-1} , δεν επέτρεψε την κατάληξη σε συγκεκριμένα συμπεράσματα για το χρόνο ολοκλήρωσης της αντίδρασης οξείδωσης, αφού η

έντονη απορρόφηση του οξικού οξέος στα 1291 cm^{-1} επικαλύπτει την απορρόφηση των σουλφονών στα 1304 cm^{-1} .

Αν ληφθούν υπόψη τα φάσματα FT-IR των εκχυλισμένων προϊόντων, για συγκεκριμένη θερμοκρασία οξείδωσης και διαλύτη, η άνοδος του λόγου διαλύτη/τροφοδοσία αυξάνει την αποτελεσματικότητα του εκχυλιστικού μέσου, ιδιαίτερα αν πρόκειται για το ακετονιτρίλιο και για αναλογία διαλύτη/τροφοδοσία ίση με 2,0:1,0. Αντίστροφα, για ένα συγκεκριμένο λόγο διαλύτη/τροφοδοσία, η επίδραση της θερμοκρασίας στα φάσματα FT-IR των ραφιναρισμένων προϊόντων είναι μικρή έως αμελητέα. Παρόλα αυτά, είναι εμφανές ότι το ακετονιτρίλιο επικρατεί της μεθανόλης στην ικανότητα απομάκρυνσης αρχικά των αρωματικών ενώσεων και δευτερευόντως των σουλφονών.



Σχήμα 4.4 Φάσματα FT-IR του οξειδωμένου LCO (LCO_OX) στη θερμοκρασία των $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ και των εκχυλισμένων προϊόντων του με λόγο διαλύτη/τροφοδοσία ίσο με 2,0:1,0, στην περιοχή $3134\text{-}714\text{ cm}^{-1}$. Αριθμός σαρώσεων: 20, ανάλυση: $4,0\text{ cm}^{-1}$.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.1, η συνολική συγκέντρωση αρωματικών ενώσεων στο LCO είναι $68,9\%$ κ.β. Στα οξειδωμένα προϊόντα, η επίδραση του ακετονιτρίλιου στην απομάκρυνση των αρωματικών ενώσεων είναι καθοριστική με συνέπεια τη δραστική

απώλεια μάζας. Ενδεικτικά, τα φάσματα FT-IR του οξειδωμένου στους 70 °C και εκχυλισμένου LCO αναπαριστώνται στο Σχήμα 4.4.

Οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις των αρωματικών μειώνονται, όταν ο διαλύτης εκχύλισης είναι το ακετονιτρίλιο και ο λόγος διαλύτη/τροφοδοσία είναι ίσος με 2,0:1,0. Συγκεκριμένα, στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων μεταξύ 900 και 700 cm^{-1} , οι πιο σημαντικές και ενημερωτικές ισχυρές απορροφήσεις, οι οποίες προέρχονται από τις εκτός επιπέδου κάμψεις των δεσμών C-H του αρωματικού δακτυλίου (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005) ελαττώνονται. Όμοια μειώνονται, οι απορροφήσεις στα 1602 και 1508 cm^{-1} , εξαιτίας των σκελετικών δονήσεων τάσης των δεσμών C-C εντός του δακτυλίου (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005) και οι απορροφήσεις τάσης του δεσμού C-H των αρωματικών μεταξύ 3105-2995 cm^{-1} (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005). Η απορρόφηση στα 955 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στην εκτός επιπέδου δόνηση κάμψης του δεσμού C-H των αλκενίων (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005).

Η δράση της μεθανόλης είναι πανομοιότυπη, αλλά όχι τόσο αποτελεσματική στην απομάκρυνση των αρωματικών ενώσεων. Η απορρόφηση μεταξύ 1034 και 1020 cm^{-1} , η οποία εμφανίζεται στα εκχυλισμένα με μεθανόλη προϊόντα και επικαλύπτει τη χαρακτηριστική κορυφή των σουλφοξειδίων, προέρχεται από τη δόνηση τάσης του δεσμού C-O της μεθανόλης που παραμένει στην υδρογοναθρακική φάση. Σύμφωνα με τα παραπάνω και εστιάζοντας κυρίως στην περιεκτικότητα σε θείο των ραφιναρισμένων προϊόντων του LCO όπως παρουσιάζεται στα αποτελέσματα του Πίνακα 4.5, θεωρήθηκε ως ελάχιστη βέλτιστη θερμοκρασία οξειδωτικής αποθείωσης του LCO οι 90 °C, για τις δεδομένες γραμμομοριακές αναλογίες οξειδωτικού και οξικού οξέος και ως ελάχιστη βέλτιστη αναλογία εκχυλιστικού μέσου/τροφοδοσία, για την εκχυλιστική αποθείωσή του την αναλογία 2,0:1,0. Οι τιμές αυτές τηρήθηκαν για την οξείδωση και εκχύλιση του LCO σε μεγαλύτερη κλίμακα.

4.6.4 Αποτελέσματα διυλιστηριακού HGO

Η αύξηση της θερμοκρασίας οξείδωσης ελαττώνει το περιεχόμενο θείο στο οξειδωμένο προϊόν του HGO. Ωστόσο, η μεταβολή της απόδοσης αποθείωσης είναι μικρή και φθάνει από το 30% το 39%, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από τους 70 στους 90 °C.

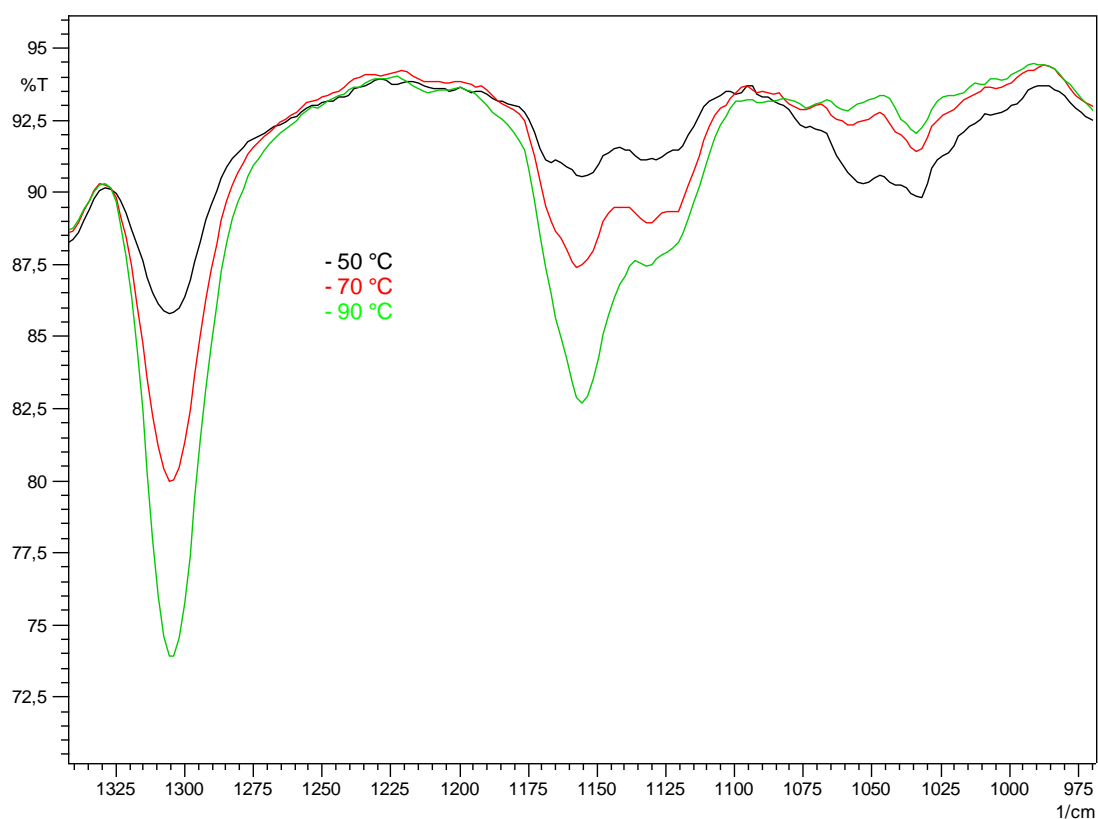
Αν οι αρχικές ιδιότητες HGO συγκριθούν με εκείνες που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.6, είναι προφανές ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οξείδωσης και του λόγου διαλύτη/τροφοδοσία, ελαττώνει σημαντικά την πυκνότητα και το κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων προϊόντων.

Σε κάθε περίπτωση το ακετονιτρίλιο είναι πιο αποτελεσματικό σε σχέση με την μεθανόλη, στην απομάκρυνση των θειούχων ενώσεων. Στους 90 °C θερμοκρασία οξείδωσης και για

αναλογία διαλύτη/τροφοδοσία ίση με 2,0:1,0 όταν ο διαλύτης εκχύλισης είναι το ακετονιτρίλιο, η μείωση στο περιεχόμενο θείου είναι 87% και 82% όταν είναι η μεθανόλη.

Η απόδοση κατά μάζα ελαττώνεται καθώς η θερμοκρασία οξείδωσης και ο λόγος διαλύτη/τροφοδοσία αυξάνονται. Για τις ίδιες συνθήκες, όσον αφορά στη θερμοκρασία οξείδωσης και στην αναλογία διαλύτη/τροφοδοσία, η απόδοση κατά μάζα είναι πάντα υψηλότερη στην περίπτωση της μεθανόλης.

Τα φάσματα FT-IR των δειγμάτων που αποσύρονται από το μίγμα της αντίδρασης κάθε 30 λεπτά, δεν είναι τόσο ενημερωτικά σχετικά με την ολοκλήρωση της αντίδρασης οξείδωσης, αφού η απορρόφηση τάσης C-O του οξικού οξέος, επικαλύπτει την αντισυμμετρική δόνηση τάσης του SO₂ κοντά στα 1300 cm⁻¹.



Σχήμα 4.5 Φάσματα FT-IR του οξειδωμένου HGO σε τρεις θερμοκρασίες οξείδωσης 50, 70 και 90 °C, στην περιοχή 1341-969 cm⁻¹. Αριθμός σαρώσεων: 20, ανάλυση: 4,0 cm⁻¹.

Οι εντάσεις των κορυφών των σουλφονών αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς η άνοδος της θερμοκρασίας ευνοεί το σχηματισμό τους. Επιπλέον, στα φάσματα FT-IR των οξειδωμένων προϊόντων του HGO, επαναλαμβάνεται με μεγαλύτερη σαφήνεια το μοτίβο που είχε παρατηρηθεί στα οξειδωμένα προϊόντα του LGO. Συγκεκριμένα, όσο

αυξάνεται η θερμοκρασία, οι εντάσεις των κορυφών των σουλφονών στα 1304 και 1155 cm^{-1} ενισχύονται ενώ ταυτόχρονα, οι εντάσεις των κορυφών των σουλφοξειδίων κοντά στα 1055-1033 cm^{-1} μειώνονται. Τα προαναφερθέντα, αναπαριστώνται στο Σχήμα 4.5.

Το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρείται στα οξειδωμένα προϊόντα του LCO, όπου οι σουλφόνες και τα σουλφοξειδία συνυπάρχουν, ενώ η άνοδος της θερμοκρασίας δεν μεταβάλλει αντίστροφα τις συγκεντρώσεις τους, όπως αποτυπώνεται από τις εντάσεις των χαρακτηριστικών τους κορυφών.

Η μελέτη των φασμάτων FT-IR των εκχυλισμένων με ακετονιτρίλιο προϊόντων του HGO έδειξε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας οξείδωσης και του λόγου διαλύτη/τροφοδοσία, αυξάνει η αποτελεσματικότητα του διαλύτη στην απομάκρυνση των πολικών σουλφονών. Ωστόσο, οι διαφορές στα φάσματα είναι μικρές και εντοπίζονται κυρίως στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων. Όταν η θερμοκρασία οξείδωσης είναι 90 °C, τα φάσματα FT-IR των εκχυλισμένων με ακετονιτρίλιο προϊόντων HGO για κάθε αναλογία διαλύτη/τροφοδοσία, είναι σχεδόν ταυτόσημα.

Η μεθανόλη δεν είναι τόσο αποτελεσματική όσο το ακετονιτρίλιο στην αφαίρεση σουλφονών. Για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία οξείδωσης, τα φάσματα FT-IR των εκχυλισμένων με μεθανόλη προϊόντων ανεξαρτήτως του λόγου διαλύτη/τροφοδοσία, είναι παρόμοια με εξαίρεση την περιοχή μεταξύ 1032 και 1023 cm^{-1} . Η κορυφή που εμφανίζεται σε αυτή την περιοχή μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C-O της μεθανόλης που παραμένει και η συγκέντρωση της οποίας μεταβάλλεται στα ραφιναρισμένα προϊόντα.

Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω παρατηρήσεις, τα δεδομένα του Πίνακα 4.6 και τα φάσματα FT-IR των εκχυλισμένων προϊόντων HGO, συμπεραίνεται ότι ο καθοριστικός παράγοντας της συγκεκριμένης μεθόδου για την αποθείωση του HGO, είναι κυρίως η θερμοκρασία όπου έλαβε χώρα η οξείδωσή του. Συνεπώς, θεωρήθηκε ως ελάχιστη βέλτιστη θερμοκρασία οξείδωτικής αποθείωσης του HGO οι 90 °C και ως ελάχιστη βέλτιστη αναλογία εκχυλιστικού μέσου/τροφοδοσία, για την εκχυλιστική αποθείωση του οξειδωμένου HGO την αναλογία 2,0:1,0. Οι συνθήκες αυτές τηρήθηκαν για την οξείδωση και εκχύλιση του HGO σε μεγαλύτερη κλίμακα.

Πίνακας 4.3 Οξειδωτική και εκχυλιστική αποθείωση κηροζίνης. Θερμοκρασία οξείδωσης, αναλογία διαλύτη/τροφοδοσίας, περιεκτικότητα σε θείο, απόδοση κατά μάζα, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων προϊόντων.

| Θερμοκρασία οξείδωσης | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. (μετά την οξείδωση) | Διαλύτης/τροφοδοσία | Ακετονιτρίλιο | | | | Μεθανόλη | | | |
|-----------------------|--|---------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| | | | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) |
| 50 °C | 0,130 | 1,0 | 88 | 0,049 | 0,7862 | 1,117 | 85 | 0,053 | 0,7887 | 1,172 |
| | | 1,5 | 82 | 0,041 | 0,7845 | 1,142 | 77 | 0,046 | 0,7871 | 1,144 |
| | | 2,0 | 81 | 0,035 | 0,7831 | 1,134 | 67 | 0,039 | 0,7860 | 1,243 |
| 70 °C | 0,103 | 1,0 | 84 | 0,021 | 0,7871 | 1,142 | 84 | 0,035 | 0,7901 | 1,170 |
| | | 1,5 | 80 | 0,017 | 0,7856 | 1,168 | 77 | 0,025 | 0,7889 | 1,187 |
| | | 2,0 | 77 | 0,016 | 0,7845 | 1,176 | 73 | 0,022 | 0,7878 | 1,213 |
| 90 °C | 0,102 | 1,0 | 89 | 0,018 | 0,7866 | 1,105 | 91 | 0,026 | 0,7891 | 1,109 |
| | | 1,5 | 85 | 0,014 | 0,7848 | 1,129 | 84 | 0,021 | 0,7878 | 1,137 |
| | | 2,0 | 81 | 0,012 | 0,7837 | 1,137 | 77 | 0,018 | 0,7867 | 1,138 |

Πίνακας 4.4 Οξειδωτική και εκχυλιστική αποθείωση LGO. Θερμοκρασία οξείδωσης, αναλογία διαλύτη/τροφοδοσίας, περιεκτικότητα σε θείο, απόδοση κατά μάζα, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων προϊόντων.

| Θερμοκρασία οξείδωσης | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. (μετά την οξείδωση) | Διαλύτης/τροφοδοσία | Ακετονιτρίλιο | | | | Μεθανόλη | | | |
|-----------------------|--|---------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| | | | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) |
| 50 °C | 0,653 | 1,0 | 86 | 0,444 | 0,8256 | 2,541 | 89 | 0,502 | 0,8297 | 2,656 |
| | | 1,5 | 84 | 0,397 | 0,8236 | 2,535 | 88 | 0,458 | 0,8282 | 2,629 |
| | | 2,0 | 79 | 0,357 | 0,8220 | 2,582 | 82 | 0,434 | 0,8270 | 2,704 |
| 70 °C | 0,452 | 1,0 | 87 | 0,106 | 0,8221 | 2,535 | 87 | 0,147 | 0,8255 | 2,688 |
| | | 1,5 | 80 | 0,089 | 0,8202 | 2,513 | 85 | 0,122 | 0,8241 | 2,672 |
| | | 2,0 | 78 | 0,078 | 0,8192 | 2,599 | 81 | 0,106 | 0,8230 | 2,670 |
| 90 °C | 0,444 | 1,0 | 87 | 0,099 | 0,8218 | 2,545 | 82 | 0,139 | 0,8247 | 2,590 |
| | | 1,5 | 78 | 0,080 | 0,8199 | 2,553 | 83 | 0,115 | 0,8238 | 2,657 |
| | | 2,0 | 77 | 0,070 | 0,8185 | 2,520 | 76 | 0,098 | 0,8224 | 2,652 |

Πίνακας 4.5 Οξειδωτική και εκχυλιστική αποθείωση LCO. Θερμοκρασία οξείδωσης, αναλογία διαλύτη/τροφοδοσίας, περιεκτικότητα σε θείο, απόδοση κατά μάζα, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων προϊόντων.

| Θερμοκρασία οξείδωσης | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. (μετά την οξείδωση) | Διαλύτης/τροφοδοσία | Ακετονιτρίλιο | | | | Μεθανόλη | | | |
|-----------------------|--|---------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| | | | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) |
| 50 °C | 0,389 | 1,0 | 60 | 0,292 | 0,9228 | 2,664 | 79 | 0,358 | 0,9549 | 3,852 |
| | | 1,5 | 50 | 0,279 | 0,9173 | 2,890 | 69 | 0,353 | 0,9521 | 4,319 |
| | | 2,0 | 36 | 0,250 | 0,9071 | 3,444 | 60 | 0,346 | 0,9483 | 4,191 |
| 70 °C | 0,380 | 1,0 | 54 | 0,234 | 0,9192 | 2,604 | 77 | 0,306 | 0,9553 | 4,144 |
| | | 1,5 | 39 | 0,202 | 0,9101 | 3,030 | 65 | 0,286 | 0,9507 | 4,035 |
| | | 2,0 | 32 | 0,180 | 0,8951 | - | 56 | 0,278 | 0,9483 | 4,408 |
| 90 °C | 0,374 | 1,0 | 62 | 0,212 | 0,9223 | 2,534 | 80 | 0,279 | 0,9510 | 3,905 |
| | | 1,5 | 50 | 0,180 | 0,9156 | 2,954 | 73 | 0,259 | 0,9501 | 4,057 |
| | | 2,0 | 36 | 0,153 | 0,9059 | 3,342 | 66 | 0,239 | 0,9456 | 4,169 |

Πίνακας 4.6 Οξειδωτική και εκχυλιστική αποθείωση HGO. Θερμοκρασία οξείδωσης, αναλογία διαλύτη/τροφοδοσίας, περιεκτικότητα σε θείο, απόδοση κατά μάζα, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων προϊόντων.

| Θερμοκρασία οξείδωσης | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. (μετά την οξείδωση) | Διαλύτης/τροφοδοσία | Ακετονιτρίλιο | | | | Μεθανόλη | | | |
|-----------------------|--|---------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| | | | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) |
| 50 °C | 1,057 | 1,0 | 82 | 0,774 | 0,8520 | 5,525 | 86 | 0,818 | 0,8552 | 5,813 |
| | | 1,5 | 81 | 0,712 | 0,8497 | 5,522 | 81 | 0,769 | 0,8533 | 5,887 |
| | | 2,0 | 80 | 0,662 | 0,8477 | 5,501 | 81 | 0,707 | 0,8525 | 5,961 |
| 70 °C | 0,885 | 1,0 | 83 | 0,435 | 0,8464 | 5,353 | 89 | 0,575 | 0,8514 | 5,774 |
| | | 1,5 | 80 | 0,388 | 0,8441 | 5,461 | 85 | 0,470 | 0,8498 | 5,953 |
| | | 2,0 | 73 | 0,362 | 0,8431 | 5,670 | 85 | 0,444 | 0,8484 | 5,913 |
| 90 °C | 0,779 | 1,0 | 81 | 0,215 | 0,8426 | 5,416 | 86 | 0,296 | 0,8477 | 5,774 |
| | | 1,5 | 75 | 0,184 | 0,8402 | 5,307 | 83 | 0,258 | 0,8457 | 5,904 |
| | | 2,0 | 74 | 0,168 | 0,8387 | 5,516 | 83 | 0,228 | 0,8448 | 5,837 |

4.6.5 Αποτελέσματα διωλισθηριακών τροφοδοσιών με εφαρμογή της μεθόδου σε μεγαλύτερη κλίμακα

Λαμβάνοντας υπόψη την ελάχιστη βέλτιστη θερμοκρασία οξείδωσης κάθε διωλισθηριακού κλάσματος για τις δεδομένες γραμμομοριακές αναλογίες οξειδωτικού και οξικού οξέος, η αντίδραση οξειδωτικής αποθείωσης επαναλήφθηκε για μεγαλύτερη ποσότητα κάθε τροφοδοσίας. Συγκεκριμένα, η ελάχιστη βέλτιστη θερμοκρασία οξείδωσης για την κηροζίνη και το LGO είναι 70 °C ενώ για το LCO και HGO είναι 90 °C. Τα χαρακτηριστικά των ενδιάμεσων οξειδωμένων προϊόντων παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 4.7.

Πίνακας 4.7 Ιδιότητες των ενδιάμεσων οξειδωμένων προϊόντων.

| Ιδιότητα | KERO_OX | LGO_OX | LCO_OX | HGO_OX |
|--------------------------------------|---------|--------|--------|--------|
| Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | 0,112 | 0,446 | 0,459 | 0,775 |
| Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | 0,7939 | 0,8335 | 0,9690 | 0,8603 |
| Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | 1,160 | 2,709 | 4,666 | 6,390 |

Στη συνέχεια, τα ενδιάμεσα οξειδωμένα προϊόντα εκχυλίστηκαν με την ελάχιστη βέλτιστη αναλογία εκχυλιστικού μέσου προς οξειδωμένη τροφοδοσία. Για την περίπτωση της οξειδωμένης κηροζίνης, η ελάχιστη βέλτιστη αναλογία διαλύτη/τροφοδοσία ήταν 1,5:1,0, ενώ για τα οξειδωμένα LGO, LCO και HGO ήταν 2,0:1,0. Τα χαρακτηριστικά των ραφιναρισμένων προϊόντων με διαλύτη εκχύλισης το ακετονιτρίλιο αποτυπώνονται στον Πίνακα 4.8 και με διαλύτη εκχύλισης τη μεθανόλη αποτυπώνονται στον Πίνακα 4.9.

Επιβεβαιώνεται ότι το ακετονιτρίλιο επικρατεί της μεθανόλης και αποτελεί ένα πιο αποτελεσματικό εκχυλιστικό μέσο για την απομάκρυνση των θειούχων ενώσεων. Οι αποδόσεις αποθείωσης κατά την εκχύλιση της κηροζίνης, του LGO, του LCO και του HGO, με ακετονιτρίλιο ήταν 90, 91, 74 και 86%, αντίστοιχα. Στην περίπτωση της μεθανόλης, οι αποδόσεις αποθείωσης της κηροζίνης, του LGO, του LCO και του HGO ήταν 87, 88, 43 και 81%, αντίστοιχα. Ωστόσο, όπως έχει ήδη αναφερθεί στις αρχικές δοκιμές, η χρήση του ακετονιτρίλιου στην αποθείωση του LCO είναι αμφισβητούμενη, αφού λαμβάνει χώρα μεγάλη απώλεια μάζας των ραφιναρισμένων προϊόντων. Πιο συγκεκριμένα, η απόδοση κατά μάζα του εκχυλισμένου LCO μειώθηκε στο 30%, όταν χρησιμοποιήθηκε ακετονιτρίλιο, ενώ ήταν υψηλότερη, 55%, όταν χρησιμοποιήθηκε η μεθανόλη.

Επίσης, παρατηρήθηκε ξανά, μια σημαντική διαφορά στην τιμή της απόδοσης μάζας της ραφιναρισμένης κηροζίνης, όταν χρησιμοποιήθηκε η μεθανόλη ως εκχυλιστικό μέσο. Η απόδοση κατά μάζα της εκχυλισμένης κηροζίνης ήταν 74% με μεθανόλη και 84% με

ακετονιτρίλιο. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι η πυκνότητα της μεθανόλης είναι ίδια με την πυκνότητα της κηροζίνης και ίση με $0,793 \text{ g/cm}^3$ ($15 \text{ }^\circ\text{C}$).

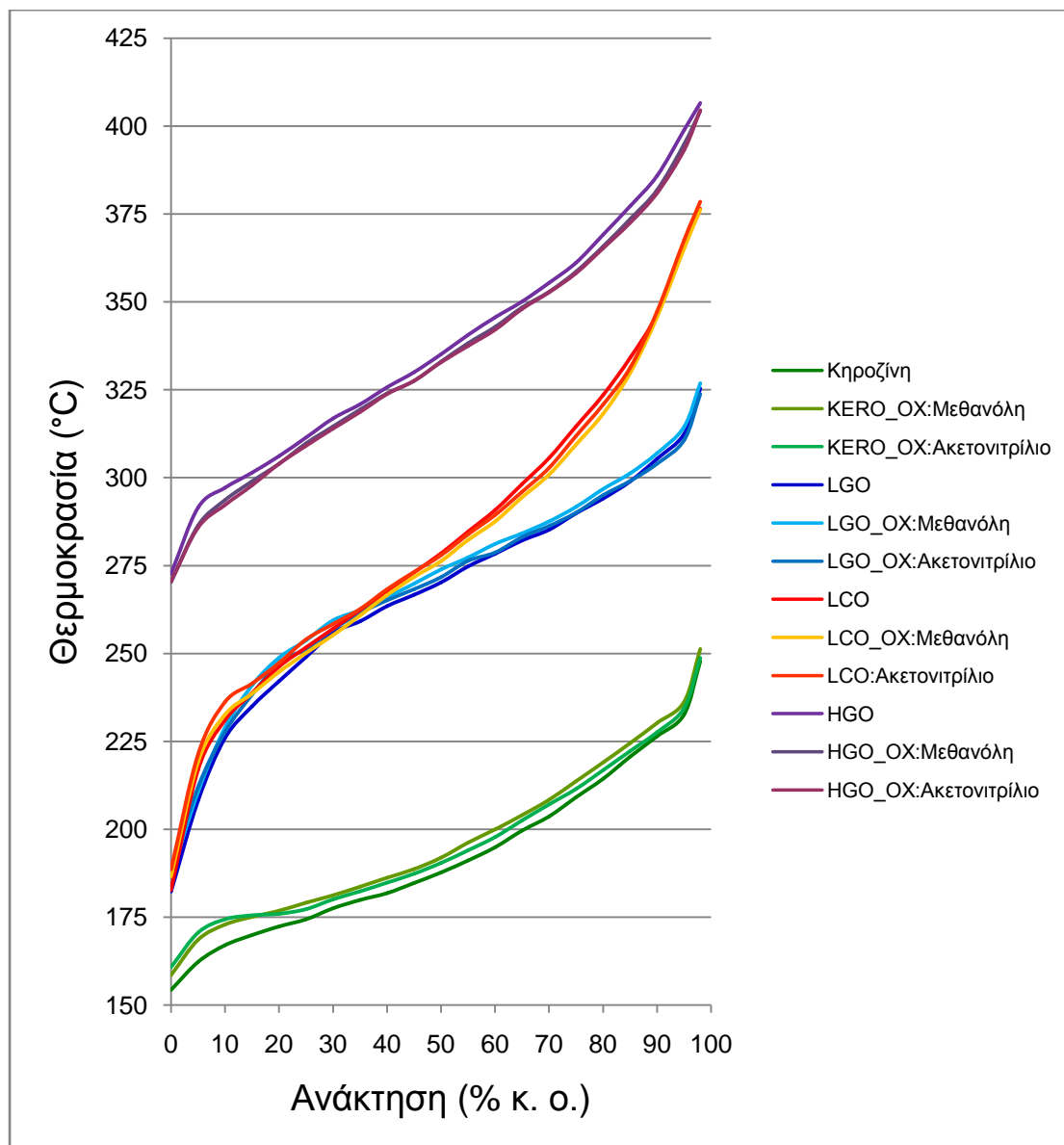
Σε κάθε διυλιστηριακό κλάσμα, η πυκνότητα των ραφιναρισμένων προϊόντων στους $15 \text{ }^\circ\text{C}$ και κινηματικό ιξώδες στους $40 \text{ }^\circ\text{C}$, είναι χαμηλότερα όταν το εκχυλιστικό μέσο είναι το ακετονιτρίλιο αντί της μεθανόλης. Αυτό το γεγονός μπορεί να δικαιολογηθεί, δεδομένου ότι το ακετονιτρίλιο υπερσχύει της μεθανόλης στην ικανότητα απομάκρυνσης θειούχων ενώσεων και αρωματικών, καταλήγοντας σε ένα πιο εξευγενισμένο εκχυλισμένο προϊόν.

Κατά τη διάρκεια της οξείδωσης, οι θειούχες ενώσεις και ιδιαίτερα οι μη επιδεκτικές μετατρέπονται στα οξειδωμένα τους ανάλογα και απομακρύνονται από το μίγμα της αντίδρασης. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια των εκχυλίσεων με τους πολικούς συμβατικούς διαλύτες ακετονιτρίλιο και μεθανόλη, όχι μόνο οι πολικές σουλφόνες και τα πολικά σουλφοξείδια απομακρύνονται από το μίγμα εκχύλισης, αλλά και υδρογονάνθρακες οι οποίοι έχουν υψηλή συγγένεια με αυτούς τους διαλύτες. Το αποτέλεσμα αυτών των διαδικασιών είναι τα τελικά ραφιναρισμένα προϊόντα να έχουν χαμηλότερες πυκνότητες από τις αρχικές τροφοδοσίες και από τα οξειδωμένα τους ανάλογα. Το γεγονός αυτό δε σημαίνει απαραίτητα ότι τα κινηματικά ιξώδη των τελικών ραφιναρισμένων προϊόντων θα είναι χαμηλότερα από εκείνα των αρχικών τροφοδοσιών ή των αντίστοιχων οξειδωμένων προϊόντων τους. Η αλλαγή στο κινηματικό ιξώδες εξαρτάται από τα είδη των υδρογονανθράκων και των θειούχων ενώσεων που έχουν παραμείνει στα τελικά ραφιναρισμένα προϊόντα.

Δεδομένου ότι οι ιδιότητες ψυχρής ροής των ραφιναρισμένων προϊόντων, δηλαδή το σημείο θόλωσης, το σημείο ροής, το σημείο πήξεως (στην περίπτωση της κηροζίνης) και το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου, αυξήθηκαν σε σύγκριση με τις αρχικές τροφοδοσίες, όπως φαίνεται από τους Πίνακες 4.8 και 4.9., συνάγεται ότι ένα ποσοστό αρωματικών ενώσεων απομακρύνθηκαν κατά τη διάρκεια των προαναφερόμενων διαδικασιών. Επιπλέον, η υψηλή συγγένεια του ακετονιτρίλιου με τις αρωματικές ενώσεις επιβεβαιώνεται κατά τη διάρκεια του οξειδωμένου LCO. Η αρχική τροφοδοσία LCO περιέχει συνολικά 68,9% κ.β. αρωματικών ενώσεων. Το κινηματικό ιξώδες ελαττώνεται από 4,666 cSt που είναι το κινηματικό ιξώδες του οξειδωμένου LCO στα 3,267 cSt που είναι το κινηματικό ιξώδες του τελικού ραφιναρισμένου LCO.

Ωστόσο, τα προφίλ απόσταξης των ακατέργαστων τροφοδοσιών παραμένουν αμετάβλητα, κατά τη διάρκεια της οξειδωτικής αποθείωσης και της διαδικασίας εκχύλισης με τους δύο συμβατικούς διαλύτες. Οι καμπύλες απόσταξης των αρχικών τροφοδοσιών και των ραφιναρισμένων προϊόντων τους, φαίνονται στο Σχήμα 4.6. Οι μεταβολές στην πυκνότητα και το κινηματικό ιξώδες ουσιαστικά δεν επηρεάζουν τις καμπύλες απόσταξης των εξευγενισμένων προϊόντων, καθώς όλοι οι τύποι υδρογονανθράκων έχουν παρόμοια σημεία βρασμού, τα οποία επηρεάζονται κυρίως από τα άτομα άνθρακα του μορίου και λιγότερο από

τον τύπο υδρογονάνθρακα. Για το λόγο αυτό, είναι δύσκολο να εξαχθούν σαφή συμπεράσματα σχετικά με την ποιότητα των ραφινρισμένων προϊόντων, χρησιμοποιώντας μόνο χαρακτηριστικά απόσταξης (Karonis, Bardakos, Stournas, & Zannikos, 2007), (Karonis & Nikoloudakis, 2012).



Σχήμα 4.6 Καμπύλες απόσταξης των αρχικών τροφοδοσιών και των ραφινρισμένων προϊόντων τους με χρήση ακετονιτρίλιου και μεθανόλης.

Πίνακας 4.8 Χαρακτηριστικά των εκχυλισμένων με ακετονιτρίλιο προϊόντων (* στην κηροζίνη αναφέρεται το σημείο πήξεως).

| Τροφοδοσία | Ακετονιτρίλιο | | | | | | |
|------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------|------------------------|-------------------------------------|
| | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Πυκνότητα, g/cm ³ (15° C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Σημείο θόλωσης, °C | Σημείο ροής/πήξεως, °C | Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου, °C |
| KERO_OX | 0,021 | 84 | 0,7845 | 1,192 | - | -53,2 | - |
| LGO_OX | 0,068 | 86 | 0,8184 | 2,704 | -15 | -16 | -15 |
| LCO_OX | 0,122 | 30 | 0,8934 | 3,267 | - | -7 | +1 |
| HGO_OX | 0,177 | 85 | 0,8393 | 5,957 | +8 | +10 | +9 |

Πίνακας 4.9 Χαρακτηριστικά των εκχυλισμένων με μεθανόλη προϊόντων (* στην κηροζίνη αναφέρεται το σημείο πήξεως).

| Τροφοδοσία | Μεθανόλη | | | | | | |
|------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------|------------------------|-------------------------------------|
| | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Πυκνότητα, g/cm ³ (15° C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Σημείο θόλωσης, °C | Σημείο ροής/πήξεως, °C | Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου, °C |
| KERO_OX | 0,027 | 74 | 0,7875 | 1,194 | - | -52,9 | - |
| LGO_OX | 0,094 | 84 | 0,8222 | 2,750 | -15 | -17 | -15 |
| LCO_OX | 0,269 | 55 | 0,9446 | 4,188 | - | -7 | +1 |
| HGO_OX | 0,242 | 85 | 0,8443 | 6,023 | +8 | +11 | +9 |

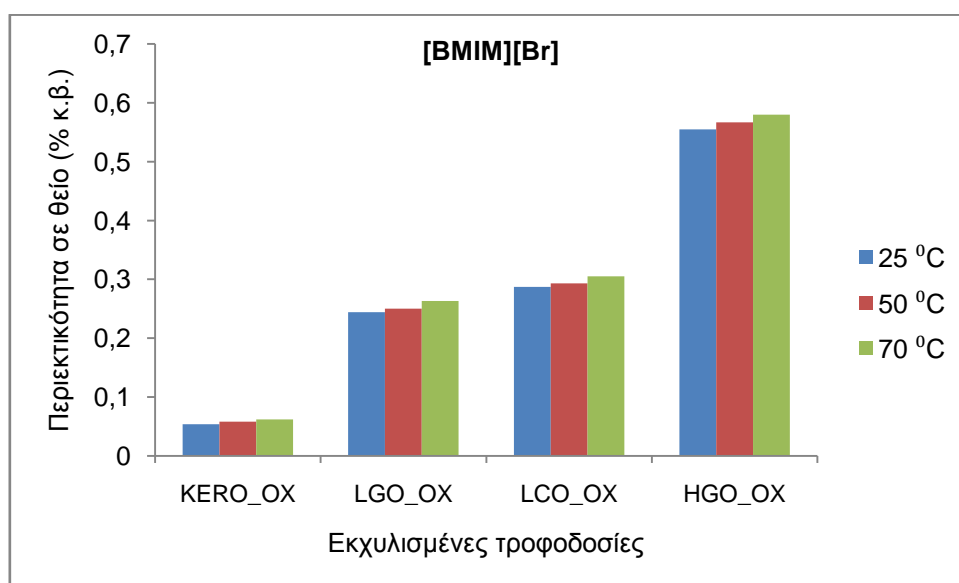
4.7 Αποτελέσματα διυλιστηριακών τροφοδοσιών με χρήση ιοντικών υγρών

4.7.1 Επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης

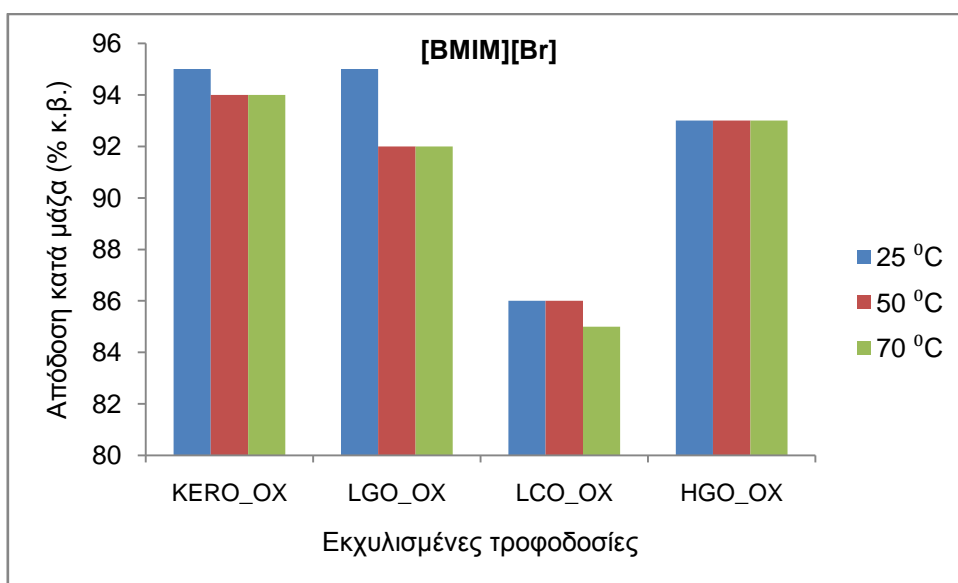
Ένας από τους κύριους στόχους αυτής της μελέτης, είναι η εφαρμογή μιας απλοποιημένης διαδικασίας, σε συνδυασμό με μια τεχνολογία χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας. Συνεπώς, είναι πολύ σημαντικό να εξεταστεί η επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης στην ικανότητα αποθείωσης των ιοντικών υγρών. Για αυτό το λόγο, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εκχύλισης στις τέσσερις οξειδωμένες τροφοδοσίες σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, δηλαδή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος περίπου 25 °C, στους 50 και 70 °C. Σε κάθε εκχυλισμένο προϊόν, μετρήθηκε η περιεκτικότητα σε θείο (% κ.β.), η πυκνότητα στους 15 °C, το κινηματικό ιξώδες στους 40 °C και υπολογίστηκε η απόδοση κατά μάζα (% κ.β.).

Τα αποτελέσματα της επίδρασης της θερμοκρασίας εκχύλισης στην περιεκτικότητα σε θείο των εκχυλισμένων προϊόντων παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.7 για το ιοντικό υγρό [BMIM][Br] και στο Σχήμα 4.11 για το [BMIM][HSO₄]. Είναι φανερό ότι οι διαφορές στην ικανότητα αποθείωσης των δύο ιοντικών υγρών είναι μικρές όταν η θερμοκρασία εκχύλισης αυξάνεται, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις το περιεχόμενο θείου των ραφιναρισμένων προϊόντων είναι υψηλότερο στις αυξημένες θερμοκρασίες των 50 και 70 °C.

Η απόδοση κατά μάζα των εκχυλισμένων προϊόντων όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.8 για το [BMIM][Br] και στο Σχήμα 4.12 για το [BMIM][HSO₄], ευνοείται και λαμβάνει υψηλότερες τιμές, όταν η εκχύλιση γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

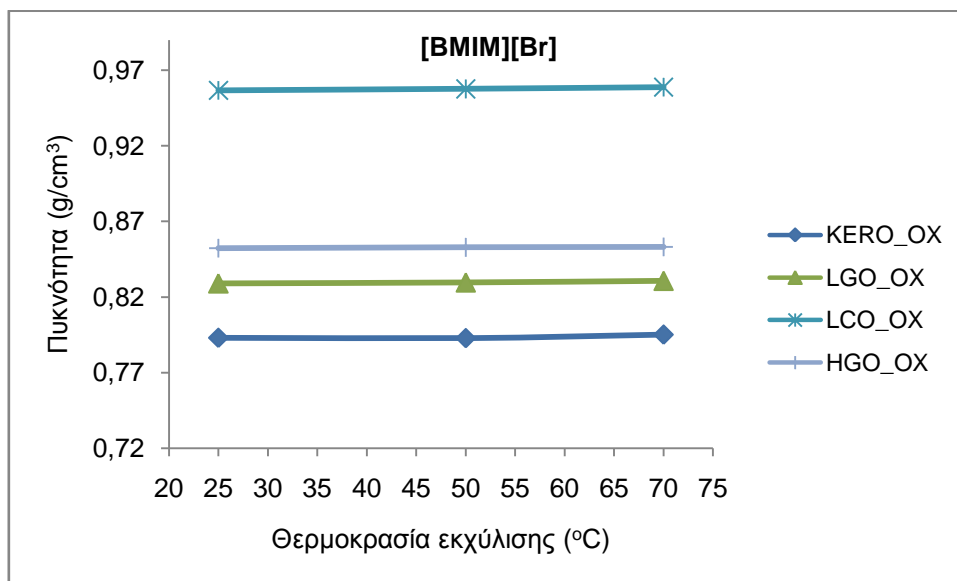


Σχήμα 4.7 Επίδραση θερμοκρασίας στην ικανότητα αποθείωσης του [BMIM][Br].

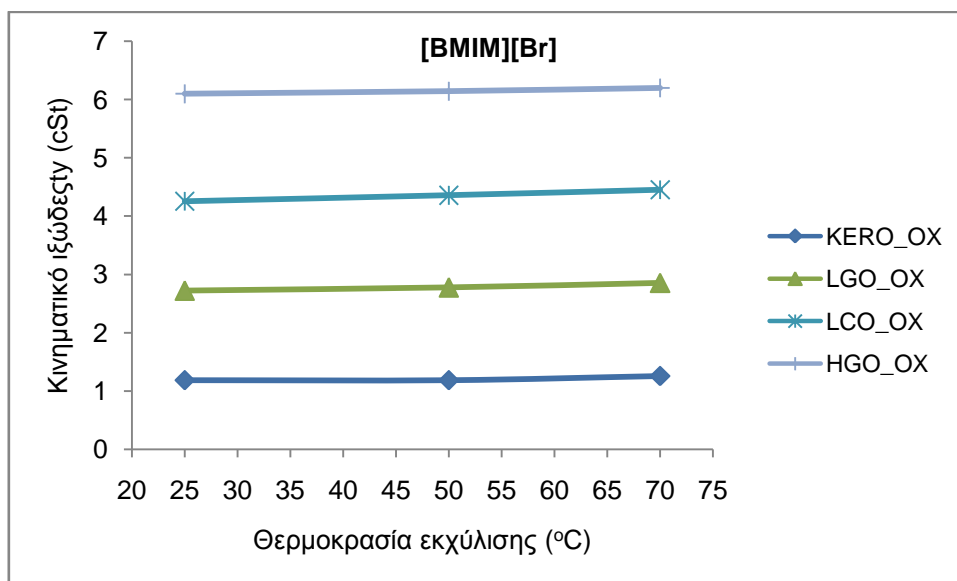


Σχήμα 4.8 Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση κατά μάζα των εκχυλισμένων με [BMIM][Br] προϊόντων.

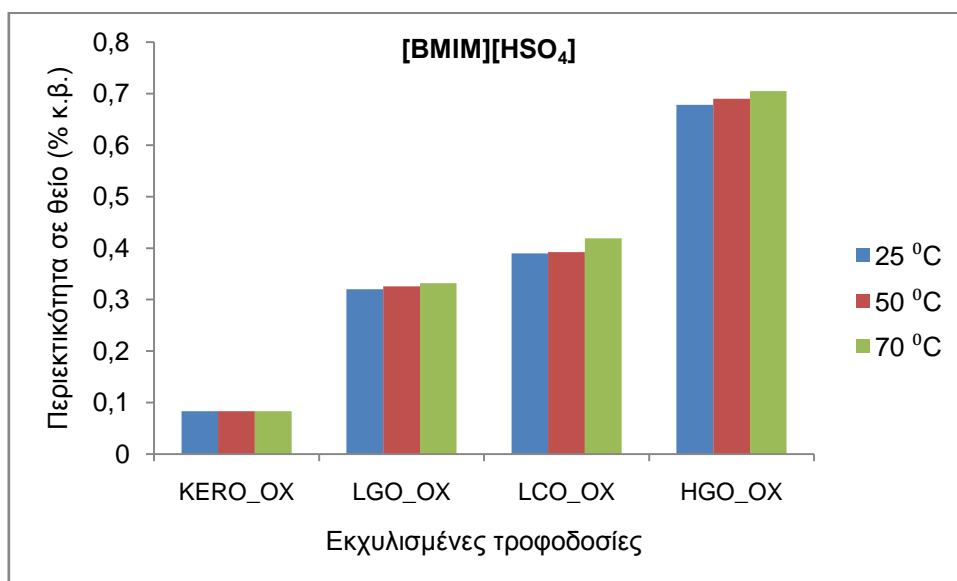
Οι φυσικές ιδιότητες των ραφινρισμένων προϊόντων, δεν μεταβάλλονται αισθητά με την αύξηση της θερμοκρασίας εκχύλισης. Στα Σχήματα 4.9 και 4.13 απεικονίζεται η μεταβολή της πυκνότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας εκχύλισης για το [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄], ενώ στα Σχήματα 4.10 και 4.14 φαίνεται η μεταβολή του κινηματικού ιξώδους με την αύξηση της θερμοκρασίας εκχύλισης για το [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄], αντιστοίχως.



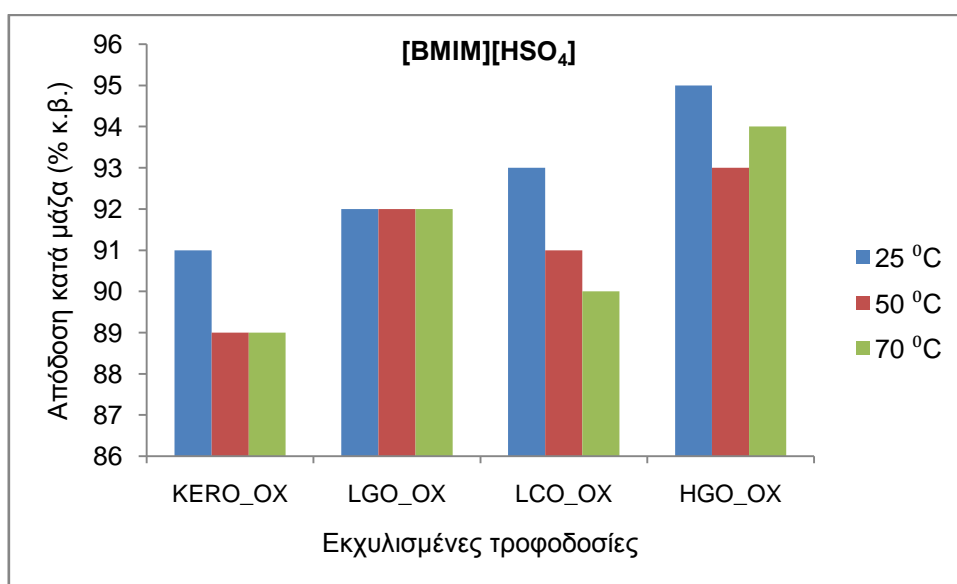
Σχήμα 4.9 Επίδραση της θερμοκρασίας στην πυκνότητα των εκχυλισμένων με [BMIM][Br] προϊόντων.



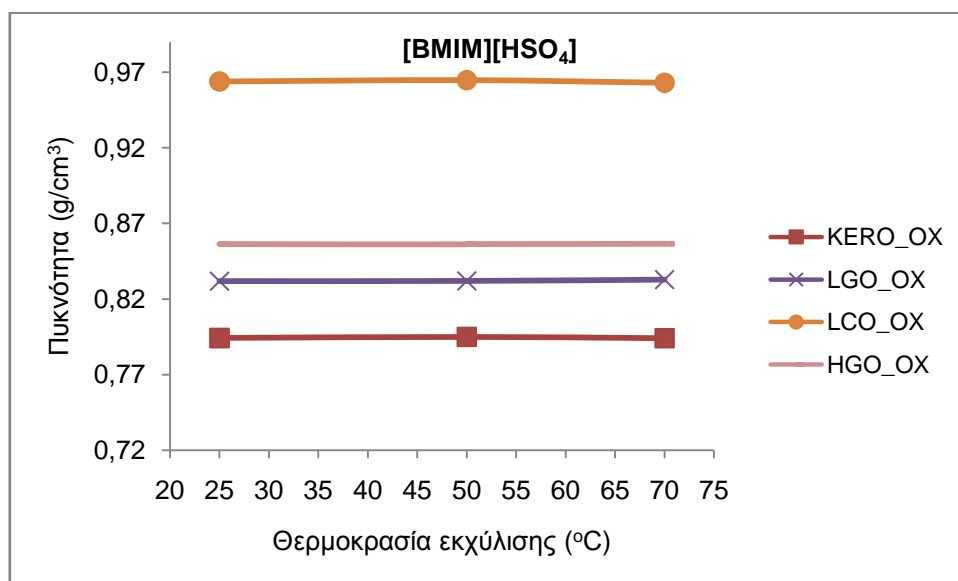
Σχήμα 4.10 Επίδραση της θερμοκρασίας στο κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων με [BMIM][Br] προϊόντων.



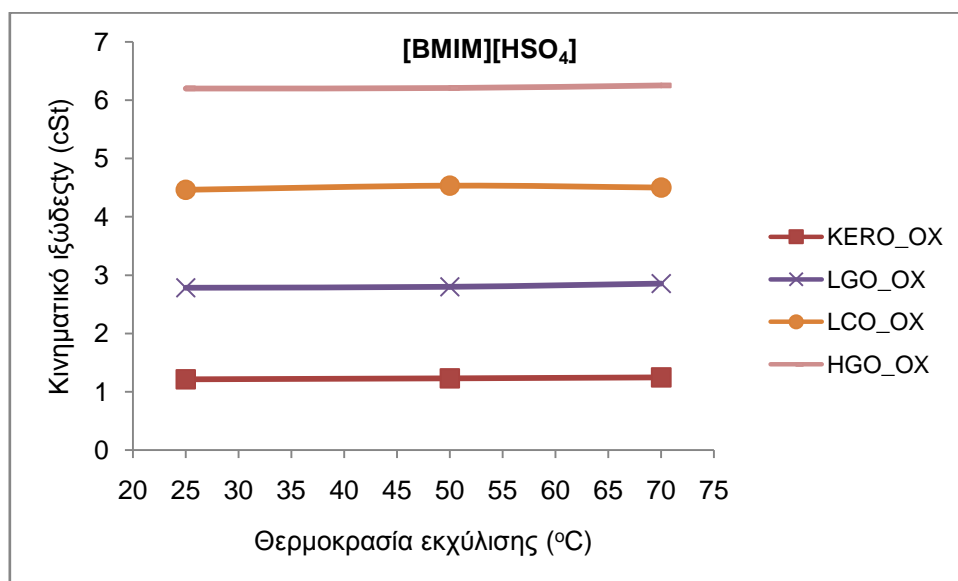
Σχήμα 4.11 Επίδραση θερμοκρασίας στην ικανότητα αποθείωσης του [BMIM][HSO₄].



Σχήμα 4.12 Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση κατά μάζα των εκχυλισμένων με [BMIM][HSO₄] προϊόντων.



Σχήμα 4.13 Επίδραση της θερμοκρασίας στην πυκνότητα των εκχυλισμένων με [BMIM][HSO₄] προϊόντων.



Σχήμα 4.14 Επίδραση της θερμοκρασίας στο κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων με [BMIM][HSO₄] προϊόντων.

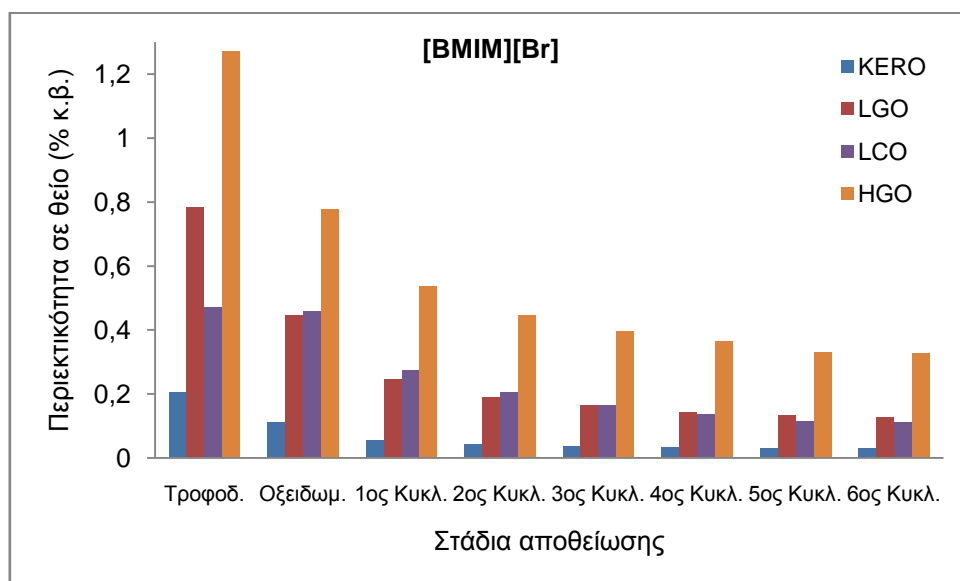
Τα φάσματα FT-IR ελήφθησαν για κάθε εκχυλισμένο προϊόν και παρουσιάζονται στα Σχήματα B-33 έως B-40 του Παραρτήματος Β. Αποδείχθηκε ότι τα φάσματα των ραφινρισμένων προϊόντων κάθε οξειδωμένης τροφοδοσίας, για συγκεκριμένο ιοντικό υγρό, ήταν σχεδόν

ταυτόσημα, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία εκχύλισης. Το γεγονός αυτό, ενισχύει το συμπέρασμα ότι στις συγκεκριμένες συνθήκες εκχύλισης, η επίδραση της θερμοκρασίας είναι αμελητέα, ενώ η αύξησή της μπορεί να επιδεινώσει την ικανότητα αποθείωσης των ιοντικών υγρών. Η περιορισμένη επίδραση της θερμοκρασίας στην ικανότητα αποθείωσης των ιοντικών υγρών, έχει ήδη παρατηρηθεί στην βιβλιογραφία (Wang, Zhao, Zhou, & Dong, 2007), (Dharaskar, Wasewar, Varma, Shende, & Yoo, 2013), (Dharaskar, Wasewar, Varma, & Shende, 2015).

Συνεπώς, λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω δεδομένα, επιλέχθηκε η θερμοκρασία περιβάλλοντος περί τους 25 °C για τους επόμενους, πολλαπλούς κύκλους εκχυλίσεων των οξειδωμένων τροφοδοσιών με τα δύο ιοντικά υγρά [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄], έτσι ώστε να διασφαλισθεί χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση.

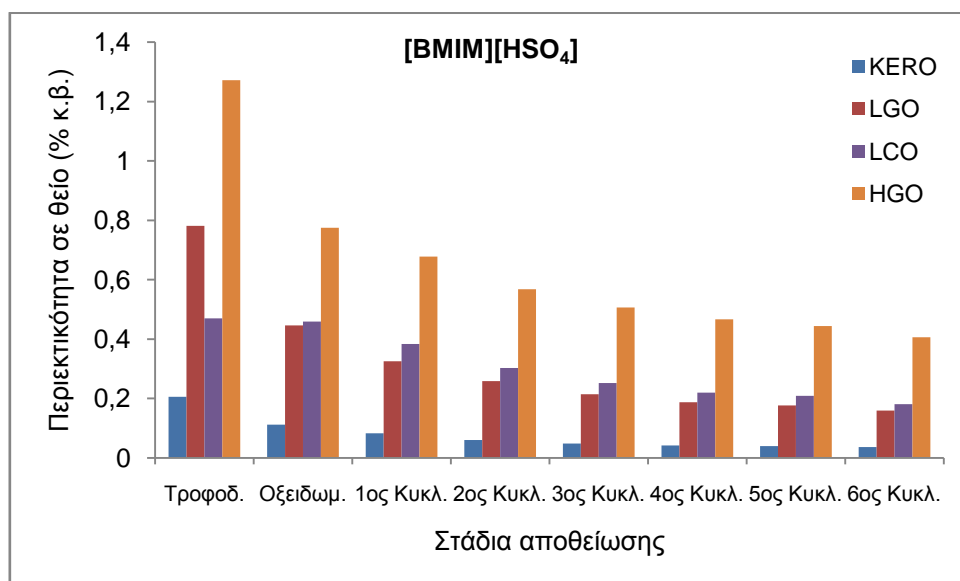
4.7.2 Αποτελέσματα εκχυλισμένων διυλιστηριακών τροφοδοσιών με χρήση καθαρών ιοντικών υγρών

Τα οξειδωμένα προϊόντα της κηροζίνης, του LGO, του LCO και του HGO υποβλήθηκαν σε έξι διαδοχικές εκχυλίσεις χρησιμοποιώντας τα καθαρά ιοντικά υγρά. Σε κάθε κύκλο εκχύλισης, η περιεκτικότητα σε θείο (% κ.β.), η πυκνότητα στους 15 °C (g/cm³), το κινηματικό ιξώδες στους 40 °C (cSt) μετρούνταν και η απόδοση αποθείωσης και η απόδοση κατά μάζα (% κ.β.) υπολογίζονταν. Τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων με χρήση του [BMIM][Br] συνοψίζονται στους Πίνακες 4.10 και 4.11, ενώ τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων χρησιμοποιώντας το [BMIM][HSO₄] παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.12 και 4.13. Η ικανότητα αποθείωσης του καθαρού ιοντικού υγρού [BMIM][Br] απεικονίζεται στο Σχήμα 4.15, με το γράφημα της περιεκτικότητας σε θείο κάθε τροφοδοσίας ανά κύκλο εκχύλισης. Επιπλέον, αναγράφεται η αρχική περιεκτικότητα σε θείο των ακατέργαστων τροφοδοσιών και των οξειδωμένων προϊόντων τους. Όμοια η ικανότητα αποθείωσης του καθαρού ιοντικού υγρού [BMIM][HSO₄] αναπαρίσταται στο Σχήμα 4.16.



Σχήμα 4.15 Ικανότητα αποθείωσης του καθαρού [BMIM][Br]. Περιεκτικότητα σε θείο των αρχικών τροφοδοσιών, των οξειδωμένων και εκχυλισμένων προϊόντων τους, κατά τους έξι κύκλους εκχύλισης.

Η σύγκριση της ικανότητας αποθείωσης των καθαρών ιοντικών υγρών, μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το [BMIM][Br] υπερτερεί του [BMIM][HSO₄] στην απομάκρυνση των θειούχων ενώσεων, ιδιαίτερα στα βαρύτερα οξειδωμένα αποστάγματα του LCO και του HGO. Οι τελικές αποδόσεις αποθείωσης των οξειδωμένων τροφοδοσιών της κηροζίνης, του LGO, του LCO και του HGO είναι 85, 84, 77 και 74% όταν το ιοντικό υγρό εκχύλισης είναι το [BMIM][Br] και 82, 80, 61 και 68% όταν το ιοντικό υγρό εκχύλισης είναι το [BMIM][HSO₄]. Όπως φαίνεται από τους Πίνακες 4.11 και 4.13, σε γενικές γραμμές η πυκνότητα και το κινηματικό ιξώδες των ραφιναρισμένων προϊόντων ελαττώνεται κατά τη διάρκεια των εκχυλίσεων, εξαιτίας της απομάκρυνσης θειούχων ενώσεων, αρωματικών και άλλων ειδών από το μίγμα της εκχύλισης. Σε κάθε περίπτωση, αυτές οι μειώσεις είναι υψηλότερες όταν το εκχυλιστικό μέσο είναι το [BMIM][Br] ως αποτέλεσμα της καλύτερης ικανότητάς του για αποθείωση. Εξαιρέση αποτελούν τα εκχυλισμένα με [BMIM][HSO₄] προϊόντα της κηροζίνης και του LGO, όπου η τάση του κινηματικού ιξώδους είναι αυξητική. Επίσης, όπως φαίνεται από τους Πίνακες 4.10 και 4.12, οι αποδόσεις μάζας των ραφιναρισμένων προϊόντων με χρήση των καθαρών ιοντικών υγρών, μεταβάλλονται και δεν δείχνουν μια σταθερή τάση.



Σχήμα 4.16 Ικανότητα αποθειώσεως του καθαρού [BMIM][HSO₄]. Περιεκτικότητα σε θείο των αρχικών τροφοδοσιών, των οξειδωμένων και εκχυλισμένων προϊόντων τους, κατά τους έξι κύκλους εκχύλισης.

Η απόδοση εκχύλισης των ιοντικών υγρών γενικά βελτιώνεται, όταν οι θειούχες ενώσεις έχουν προηγουμένως οξειδωθεί (Houda, Lancelot, Blanchard, Poinel, & Lamonier, 2018). Συγκεκριμένα, οι αποδόσεις των διαφορετικών ειδών ιοντικών υγρών που έχουν χρησιμοποιηθεί ως εκχυλιστικά μέσα για την απομάκρυνση θείου είναι σχετικά χαμηλές και κυμαίνονται στην περιοχή 10-30%, εξαιτίας της ομοιότητας που παρουσιάζουν οι θειούχες ενώσεις και όλες οι άλλες ενώσεις που περιέχονται στα gasoils. Ωστόσο, η χημική οξείδωση σε συνδυασμό με την εκχύλιση με ιοντικά υγρά μπορεί να αυξήσει σημαντικά την απομάκρυνση των θειούχων ενώσεων. Αποτελέσματα πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν σε μοντέλα καυσίμων που περιείχαν DBT και light oils, έδειξαν ότι η απομάκρυνση θείου μπορεί να φθάσει μέχρι περίπου 90-99%. Τα ποσοστά αυτά είναι ανώτερα από εκείνα που μπορούν να επιτευχθούν με απλή εκχύλιση με ιοντικό υγρό ή με απλή καταλυτική οξείδωση χωρίς ιοντικό υγρό (Lo, Yang, & Wei, 2003), (Zhu, Li, Jiang, Yan, Lu, & Xia, 2007), (He L. , et al., 2008). Ως εκ τούτου, μπορεί να υποθεθεί ότι τα πιο πολικά σουλφοξείδια και σουλφόνες είναι περισσότερο επιδεκτικά στην απομάκρυνση από τα ηλεκτρονιόφιλα ιοντικά υγρά [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄] από ότι τα μη οξειδωμένα ανάλογά τους. Πραγματικά, το 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολικό κατιόν, [BMIM]⁺, είναι ένα ηλεκτρονιόφιλο κατιόν και δρα ως οξύ κατά Lewis, κατά τη διαδικασία της αποθειώσεως. Το θειικό οξύ, H₂SO₄, είναι ισχυρότερο οξύ σε σύγκριση με το υδροβρωμικό οξύ, HBr, αφού η σταθερά του pK_a λαμβάνει την τιμή -14, ενώ η σταθερά pK_a του HBr είναι -9.

Συνεπώς, η συζυγής βάση του HBr δηλαδή το βρωμιούχο ανιόν, [Br]⁻, είναι ισχυρότερη βάση από τη συζυγή βάση του H₂SO₄ η οποία είναι το όξινο θειικό ανιόν [HSO₄]⁻. Ως εκ τούτου, μπορεί να υποτεθεί ότι η ισχυρότερη [Br]⁻ επάγει μεγαλύτερη πόλωση στο ιμιδαζολικό κατιόν, ενισχύοντας την ηλεκτρονιοφιλικότητά του στην απομάκρυνση των επιδεκτικών θειούχων ενώσεων και άλλων ειδών.

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι διαδοχικές εκχυλίσεις των οξειδωμένων προϊόντων, χρησιμοποιώντας και τα δύο καθαρά ιοντικά υγρά, οδηγούν τελικά σε σημαντικό μερικό αποχρωματισμό των ραφιναρισμένων προϊόντων.

Η χρήση των συμβατικών διαλυτών, ακετονιτρίλιου και μεθανόλης, οδηγεί σε υψηλότερες αποδόσεις αποθείωσης συγκριτικά με τα καθαρά ιοντικά υγρά [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄]. Παρόλα αυτά, είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον το γεγονός ότι η απόδοση αποθείωσης του οξειδωμένου LCO με εκχυλιστικό μέσο το ακετονιτρίλιο και με αναλογία διαλύτη/τροφοδοσία ίση με 2,0:1,0, είναι συγκρίσιμη με εκείνη του καθαρού [BMIM][Br] μετά από έξι κύκλους εκχύλισης και κυμαίνεται στην κλίμακα 74-77%. Επιπλέον, είναι γνωστό ότι πραγματοποιείται μεγάλη απώλεια μάζας του ραφιναρισμένου LCO της τάξεως του 70%, όταν χρησιμοποιείται ακετονιτρίλιο. Επομένως, η διαδικασία των πολλαπλών εκχυλίσεων, που έγινε με εκχυλιστικό μέσο το καθαρό [BMIM][Br], θα μπορούσε να είναι ισοδύναμη με την αντίστοιχη που διενεργήθηκε με το συμβατικό διαλύτη ακετονιτρίλιο.

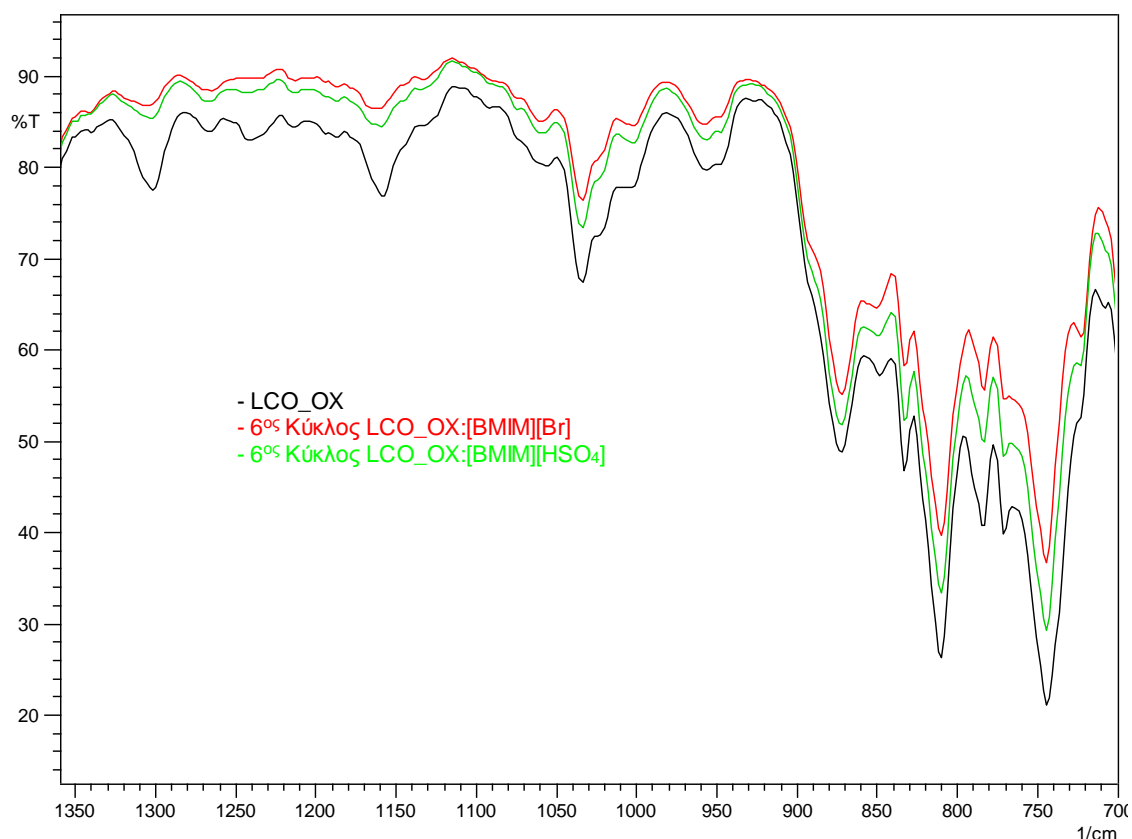
Τα φάσματα FT-IR των ραφιναρισμένων προϊόντων του τελικού, έκτου (6^{ου}) κύκλου εκχύλισης ελήφθησαν και συγκρίθηκαν με εκείνα των οξειδωμένων προϊόντων.

Τα φάσματα FT-IR του 6^{ου} κύκλου εκχύλισης της ραφιναρισμένης κηροζίνης, χρησιμοποιώντας καθαρό [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄], είναι ταυτόσημα. Συγκριτικά με το φάσμα της οξειδωμένης κηροζίνης, δύο καινούργιες, χαμηλής έντασης κορυφές εμφανίζονται, μια στα 1260 cm⁻¹ και μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 1116-990 cm⁻¹. Οι κορυφές αυτές μπορούν να αποδοθούν στις εντός επιπέδου κάμψεις των δεσμών C-H του αρωματικού δακτυλίου (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005) και πιθανόν να οφείλονται σε ίχνη των ιοντικών υγρών, που παραμένουν. Οι πιο χαρακτηριστικές και πληροφοριακές απορροφήσεις του αρωματικού δακτυλίου (κάμψεις εκτός του επιπέδου των δεσμών C-H), στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων μεταξύ 860 και 700 cm⁻¹ ελαττώνονται, εξαιτίας της απομάκρυνσης των αρωματικών ενώσεων από το μίγμα εκχύλισης.

Τα φάσματα FT-IR του 6^{ου} κύκλου εκχύλισης ραφιναρισμένων προϊόντων του LGO είναι σύμφωνα με τις προηγούμενες παρατηρήσεις. Επιπλέον, οι απορροφήσεις στα 1306 και 1154 cm⁻¹ οι οποίες προέρχονται από τις αντισυμμετρικές και συμμετρικές αντίστοιχα, δονήσεις τάσεις του SO₂ ελαττώνονται, αφού οι οξειδωμένες θειούχες ενώσεις βαθμιαία αφαιρούνται από το μίγμα εκχύλισης.

Όμοια, στα φάσματα FT-IR του 6^{ου} κύκλου εκχύλισης ραφινάρισμένων προϊόντων του HGO, οι κορυφές των σουλφονών στα 1305 και 1155 cm^{-1} μειώνονται, ενώ το καθαρό [BMIM][Br] φαίνεται να είναι πιο αποτελεσματικό εκχυλιστικό μέσο από το καθαρό [BMIM][HSO₄].

Μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα φάσματα FT-IR του 6^{ου} κύκλου εκχύλισης ραφινάρισμένων προϊόντων του LCO, τα οποία απεικονίζονται στο Σχήμα 4.17. Εδώ, είναι εμφανής η ελάττωση των απορροφήσεων των σουλφονών στα 1301, 1159 cm^{-1} και των απορροφήσεων των εκτός επιπέδου κάμψεων των αρωματικών, στην περιοχή των 920-700 cm^{-1} . Σε κάθε περίπτωση, το καθαρό [BMIM][Br] υπερικχύει του [BMIM][HSO₄], ως προς την αποδοτικότητα αποθείωσης. Τα συγκεκριμένα φασματοσκοπικά δεδομένα είναι σε συμφωνία με τα προαναφερθέντα αποτελέσματα αποθείωσης του LCO, υποδηλώνοντας ότι η διαδικασία εκχύλισης χρησιμοποιώντας καθαρό [BMIM][Br], θα μπορούσε να είναι ανταγωνιστική με εκείνη που χρησιμοποιεί ακετονιτρίλιο.



Σχήμα 4.17 Φάσματα FT-IR του οξειδωμένου LCO και των 6^{ου} κύκλου εκχύλισης ραφινάρισμένων προϊόντων του με χρήση των δύο καθαρών ιοντικών υγρών, στην περιοχή 1359-700 cm^{-1} . Αριθμός σαρώσεων: 20, ανάλυση: 4,0 cm^{-1} .

Κεφάλαιο 4 – Οξείδωση & εκχύλιση διυλιστηριακών τροφοδοσιών

Τα φάσματα του 6^{ου} κύκλου εκχύλισης των οξειδωμένων τροφοδοσιών με τα δύο καθαρά ιοντικά υγρά [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄] απεικονίζονται στα Σχήματα B-41 έως B-44 του Παραρτήματος Β.

Πίνακας 4.10 Περιεκτικότητα σε θείο, αποδόσεις αποθείωσης και κατά μάζα των προϊόντων, κατά τη διάρκεια των πολλαπλών εκχυλίσεων με καθαρό [BMIM][Br].

| Κύκλοι εκχύλισης | KERO_OX | | | LGO_OX | | | LCO_OX | | | HGO_OX | | |
|------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ.β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ.β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ.β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ.β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. |
| 1ος | 0,056 | 73 | 94 | 0,244 | 69 | 94 | 0,273 | 42 | 85 | 0,536 | 58 | 92 |
| 2ος | 0,042 | 80 | 96 | 0,188 | 76 | 96 | 0,206 | 56 | 89 | 0,446 | 65 | 95 |
| 3ος | 0,037 | 82 | 97 | 0,163 | 79 | 97 | 0,163 | 65 | 91 | 0,396 | 69 | 92 |
| 4ος | 0,034 | 83 | 97 | 0,143 | 82 | 99 | 0,136 | 71 | 90 | 0,365 | 71 | 95 |
| 5ος | 0,031 | 85 | 98 | 0,134 | 83 | 97 | 0,113 | 76 | 91 | 0,330 | 74 | 96 |
| 6ος | 0,031 | 85 | 96 | 0,128 | 84 | 97 | 0,110 | 77 | 91 | 0,325 | 74 | 96 |

Πίνακας 4.11 Πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των προϊόντων, κατά τη διάρκεια των πολλαπλών εκχυλίσεων με καθαρό [BMIM][Br].

| Κύκλοι εκχύλισης | KERO_OX | | LGO_OX | | LCO_OX | | HGO_OX | |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) |
| 1ος | 0,7930 | 1,186 | 0,8290 | 2,719 | 0,9567 | 4,255 | 0,8523 | 6,095 |
| 2ος | 0,7923 | 1,203 | 0,8271 | 2,736 | 0,9501 | 4,234 | 0,8500 | 5,970 |
| 3ος | 0,7926 | 1,228 | 0,8264 | 2,770 | 0,9445 | 4,224 | 0,8486 | 5,941 |
| 4ος | 0,7924 | 1,256 | 0,8256 | 2,789 | 0,9397 | 4,245 | 0,8474 | 5,896 |
| 5ος | 0,7922 | 1,277 | 0,8251 | 2,802 | 0,9352 | 4,269 | 0,8462 | 5,908 |
| 6ος | 0,7922 | 1,304 | 0,8247 | 2,849 | 0,9310 | 4,311 | 0,8454 | 5,915 |

Πίνακας 4.12 Περιεκτικότητα σε θείο, αποδόσεις αποθείωσης και κατά μάζα των προϊόντων κατά τη διάρκεια των πολλαπλών εκχυλίσεων με καθαρό [BMIM][HSO₄].

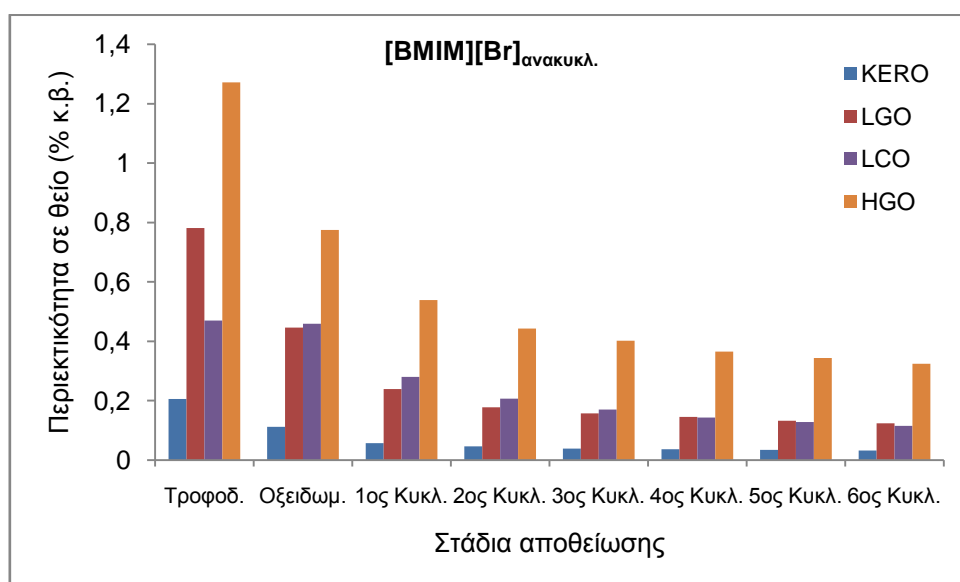
| Κύκλοι εκχύλισης | KERO_OX | | | LGO_OX | | | LCO_OX | | | HGO_OX | | |
|------------------|---------------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| | Περιεκτικό τητα σε θείο, % κ.β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ.β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικό τητα σε θείο, % κ.β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ.β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικό τητα σε θείο, % κ.β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ.β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικό τητα σε θείο, % κ.β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ.β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. |
| 1ος | 0,083 | 60 | 91 | 0,326 | 58 | 92 | 0,384 | 18 | 91 | 0,678 | 47 | 93 |
| 2ος | 0,060 | 71 | 96 | 0,259 | 67 | 96 | 0,303 | 36 | 94 | 0,568 | 55 | 96 |
| 3ος | 0,048 | 77 | 99 | 0,215 | 72 | 97 | 0,252 | 46 | 99 | 0,507 | 60 | 97 |
| 4ος | 0,042 | 80 | 98 | 0,188 | 76 | 97 | 0,220 | 53 | 93 | 0,467 | 63 | 96 |
| 5ος | 0,040 | 81 | 98 | 0,177 | 77 | 98 | 0,209 | 56 | 92 | 0,444 | 65 | 97 |
| 6ος | 0,037 | 82 | 98 | 0,159 | 80 | 97 | 0,181 | 61 | 92 | 0,406 | 68 | 96 |

Πίνακας 4.13 Πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των προϊόντων, κατά τη διάρκεια των πολλαπλών εκχυλίσεων με καθαρό [BMIM][HSO₄].

| Κύκλοι εκχύλισης | KERO_OX | | LGO_OX | | LCO_OX | | HGO_OX | |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) |
| 1ος | 0,7942 | 1,213 | 0,8318 | 2,781 | 0,9639 | 4,462 | 0,8563 | 6,200 |
| 2ος | 0,7943 | 1,240 | 0,8299 | 2,793 | 0,9596 | 4,418 | 0,8536 | 6,061 |
| 3ος | 0,7939 | 1,263 | 0,8288 | 2,808 | 0,9558 | 4,395 | 0,8517 | 6,007 |
| 4ος | 0,7935 | 1,282 | 0,8282 | 2,849 | 0,9528 | 4,405 | 0,8505 | 6,012 |
| 5ος | 0,7936 | 1,319 | 0,8274 | 2,883 | 0,9497 | 4,417 | 0,8495 | 5,996 |
| 6ος | 0,7936 | 1,339 | 0,8270 | 2,890 | 0,9469 | 4,398 | 0,8489 | 5,954 |

4.7.3 Αποτελέσματα εκχυλισμένων διυλιστηριακών τροφοδοσιών με χρήση ανακυκλωμένων ιοντικών υγρών

Η ίδια διαδικασία εκχύλισης εφαρμόστηκε χρησιμοποιώντας τα ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά. Τα οξειδωμένα προϊόντα της κηροζίνης, του LGO, του LCO και του HGO εκχυλίστηκαν σε έξι διαδοχικούς κύκλους εκχύλισης όπου, η περιεκτικότητα σε θείο (% κ.β.), η πυκνότητα στους 15 °C (g/cm^3), το κινηματικό ιξώδες στους 40 °C (cSt) μετρούνταν και η απόδοση αποθείωσης και η απόδοση κατά μάζα (% κ.β.) υπολογίζονταν. Τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων χρησιμοποιώντας το ανακυκλωμένο [BMIM][Br] φαίνονται στους Πίνακες 4.14 και 4.15. Τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων χρησιμοποιώντας το ανακυκλωμένο [BMIM][HSO₄] παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.16 και 4.17. Η ικανότητα αποθείωσης του ανακυκλωμένου [BMIM][Br] απεικονίζεται στο Σχήμα 4.18, ενώ η ικανότητα αποθείωσης του ανακυκλωμένου [BMIM][HSO₄] αναπαρίσταται στο Σχήμα 4.19.



Σχήμα 4.18 Ικανότητα αποθείωσης του ανακυκλωμένου [BMIM][Br]. Περιεκτικότητα σε θείο των αρχικών τροφοδοσιών, των οξειδωμένων και εκχυλισμένων προϊόντων τους, κατά τους έξι κύκλους εκχύλισης.

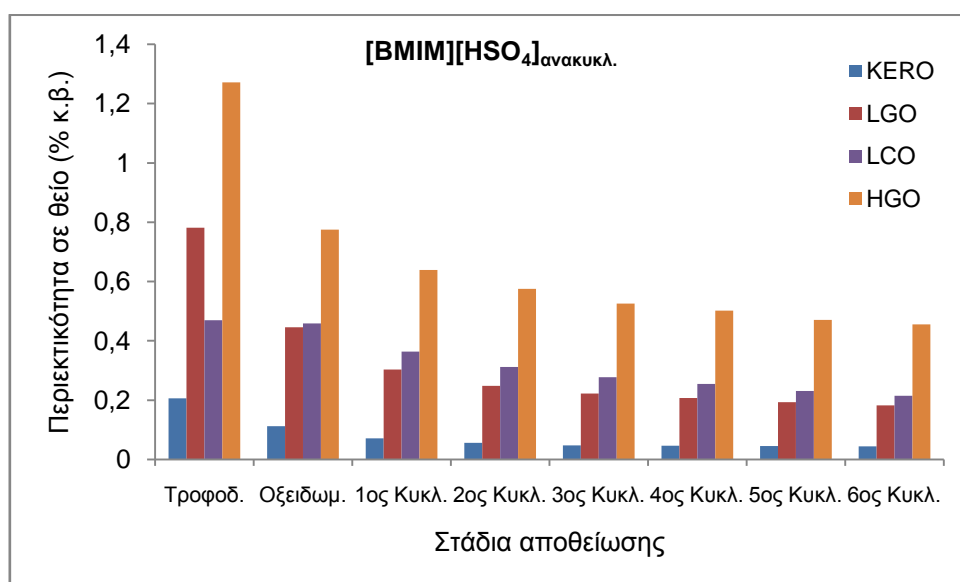
Η μελέτη της ικανότητας αποθείωσης των δύο αναγεννημένων ιοντικών υγρών, οδηγεί στα ακόλουθα συμπεράσματα. Όταν το ανακυκλωμένο [BMIM][Br] χρησιμοποιείται για τις πολλαπλές εκχυλίσεις, οι τελικές αποδόσεις αποθείωσης των οξειδωμένων τροφοδοσιών της κηροζίνης, του LGO, του LCO και του HGO είναι 84, 84, 76 και 75%, αντίστοιχα. Αυτά τα

αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι το αναγεννημένο [BMIM][Br] διατηρεί την ικανότητά του για αποθείωση στα ίδια επίπεδα με εκείνη του καθαρού ιοντικού υγρού.

Όταν το εκχυλιστικό μέσο είναι το ανακυκλωμένο [BMIM][HSO₄], οι τελικές αποδόσεις αποθείωσης των οξειδωμένων τροφοδοσιών της κηροζίνης, του LGO, του LCO και του HGO είναι 79, 77, 54 και 64%, αντίστοιχα. Επομένως, το ανακυκλωμένο [BMIM][HSO₄] διατηρεί επαρκώς την ικανότητα αποθείωσης, σε σχέση με το καθαρό ιοντικό υγρό.

Το γεγονός ότι η απόδοση αποθείωσης του οξειδωμένου LCO, μετά από έξι κύκλους εκχύλισης με το ανακυκλωμένο [BMIM][Br] ανέρχεται στο 76%, καθιστά τη διαδικασία της εκχυλιστικής αποθείωσης συγκρίσιμη με εκείνη του συμβατικού διαλύτη ακετονιτρίλιο, με αναλογία διαλύτη/τροφοδοσία ίση με 2,0:1,0. Ανάλογο φαινόμενο παρατηρήθηκε και στο καθαρό ιοντικό υγρό [BMIM][Br].

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι και τα δύο ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά, μετά την αναγέννησή τους, έχουν τη δυνατότητα να αποχρωματίζουν μερικώς τις οξειδωμένες τροφοδοσίες.



Σχήμα 4.19 Ικανότητα αποθείωσης του ανακυκλωμένου [BMIM][HSO₄]. Περιεκτικότητα σε θείο των αρχικών τροφοδοσιών, των οξειδωμένων και εκχυλισμένων προϊόντων τους, κατά τους έξι κύκλους εκχύλισης.

Όπως φαίνεται από τους Πίνακες 4.15 και 4.17, στα δύο ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄], οι πυκνότητες των εκχυλισμένων προϊόντων ελαττώνονται για κάθε οξειδωμένη τροφοδοσία. Αυτές οι μειώσεις είναι υψηλότερες όταν το εκχυλιστικό μέσο είναι το ανακυκλωμένο [BMIM][Br], ως αποτέλεσμα της καλύτερης ικανότητάς του στην απομάκρυνση των θειούχων ενώσεων και άλλων ειδών. Όπως παρουσιάζεται στους Πίνακες

4.14 και 4.16, οι αποδόσεις μάζας των ραφιναρισμένων προϊόντων μεταβάλλονται κατά τη διάρκεια των εκχυλίσεων και δεν ακολουθούν μια σταθερή τάση, πράγμα που ισχύει και για τα δύο ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά.

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.17, το κινηματικό ιξώδες ελαττώνεται κατά τη διάρκεια των εκχυλίσεων, όταν το ιοντικό υγρό είναι το ανακυκλωμένο [BMIM][HSO₄]. Ωστόσο και σύμφωνα με τον Πίνακα 4.15, το κινηματικό ιξώδες αυξάνεται στα ραφιναρισμένα προϊόντα της κηροζίνης, του LGO και του LCO και ελαττώνεται σε εκείνο του HGO, όταν οι εκχυλίσεις πραγματοποιούνται με το ανακυκλωμένο [BMIM][Br].

Αυτή η μεταβλητότητα στη συμπεριφορά των ανακυκλωμένων ιοντικών υγρών, θα μπορούσε να αποδοθεί αφενός, στην τροποποίηση των φυσικών τους ιδιοτήτων κατά τη διάρκεια της ανάκτησης και της αναγέννησής τους και αφετέρου, στην παρουσία στον κύριο όγκο των ανακυκλωμένων ιοντικών υγρών, ιχνών ενώσεων διαφορετικών ειδών.

Τα φάσματα FT-IR των ραφιναρισμένων προϊόντων του τελικού, έκτου (6^{ου}) κύκλου εκχύλισης με τα ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά ελήφθησαν και συγκρίθηκαν με εκείνα των οξειδωμένων προϊόντων.

Τα φάσματα FT-IR του 6^{ου} κύκλου εκχύλισης της ραφιναρισμένης κηροζίνης χρησιμοποιώντας τα ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά είναι σχεδόν είναι ταυτόσημα. Σε σχέση με το φάσμα της οξειδωμένης κηροζίνης, όπως και στην περίπτωση των καθαρών ιοντικών υγρών, δύο καινούργιες, χαμηλής έντασης κορυφές εμφανίζονται, μια στα 1260 cm⁻¹ και μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 1117-987 cm⁻¹. Οι κορυφές αυτές πιθανόν να οφείλονται σε ίχνη των ιοντικών υγρών που παραμένουν και μπορούν να αποδοθούν στις εντός επιπέδου κάμψεις των δεσμών C-H του αρωματικού δακτυλίου (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005). Επιπλέον, μειώνονται οι εντάσεις των πιο σημαντικών και ενημερωτικών απορροφήσεων του αρωματικού δακτυλίου, στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων μεταξύ 860 και 700 cm⁻¹, εξαιτίας της αφαίρεσης των αρωματικών ενώσεων από το μίγμα εκχύλισης.

Στα φάσματα FT-IR του 6^{ου} κύκλου εκχύλισης ραφιναρισμένων προϊόντων του LGO με τα ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά, οι εντάσεις των κορυφών στα 1307 και 1154 cm⁻¹ οι οποίες προέρχονται από τις αντισυμμετρικές και συμμετρικές αντίστοιχα, δονήσεις τάσεις του SO₂ των σουλφονών, ελαττώνονται σημαντικά. Όμοια, μειώνονται και οι εντάσεις των απορροφήσεων των εκτός επιπέδου κάμψεων των αρωματικών. Σε κάθε περίπτωση, το ανακυκλωμένο [BMIM][Br] υπερτερεί του ανακυκλωμένου [BMIM][HSO₄] στην αποτελεσματικότητα.

Όπως και στην περίπτωση των καθαρών ιοντικών υγρών, τα φάσματα FT-IR του 6^{ου} κύκλου εκχύλισης ραφιναρισμένων προϊόντων του LCO με τα αναγεννημένα ιοντικά υγρά, έχουν περισσότερο ενδιαφέρον, από τις υπόλοιπες τροφοδοσίες. Εδώ, είναι πιο έντονη η ελάττωση των απορροφήσεων των σουλφονών στα 1303, 1158 cm⁻¹ και των απορροφήσεων των εκτός επιπέδου κάμψεων των αρωματικών στην περιοχή των 926-700 cm⁻¹. Σε κάθε περίπτωση, το

ανακυκλωμένο [BMIM][Br] είναι πιο αποτελεσματικό από το ανακυκλωμένο [BMIM][HSO₄], στην απομάκρυνση θειούχων ενώσεων και αρωματικών. Τα συγκεκριμένα φασματοσκοπικά δεδομένα ενισχύουν το γεγονός, ότι όχι μόνο η διαδικασία εκχύλισης με το καθαρό [BMIM][Br] αλλά και εκείνη με το ανακυκλωμένο [BMIM][Br], θα μπορούσε να είναι εξίσου ανταγωνιστική με την εκχυλιστική αποθείωση που χρησιμοποιεί ακετονιτρίλιο.

Τέλος, στα φάσματα FT-IR του 6^{ου} κύκλου εκχύλισης ραφιναρισμένων προϊόντων του HGO με τα ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά, οι κορυφές των σουλφονών στα 1305 και 1154 cm⁻¹ μειώνονται αισθητά σε σχέση με εκείνες του οξειδωμένου προϊόντος. Επιπλέον, το ανακυκλωμένο [BMIM][Br] φαίνεται να είναι σημαντικά πιο αποτελεσματικό στην απομάκρυνση σουλφονών από το ανακυκλωμένο [BMIM][HSO₄].

Τα φάσματα του 6^{ου} κύκλου εκχύλισης ραφιναρισμένων προϊόντων των οξειδωμένων τροφοδοσιών, με τα δύο ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄], αναπαρίστανται στα Σχήματα B-45 έως B-48 του Παραρτήματος B.

Πίνακας 4.14 Περιεκτικότητα σε θείο, αποδόσεις αποθείωσης και κατά μάζα των προϊόντων, κατά τη διάρκεια των πολλαπλών εκχυλίσεων με ανακυκλωμένο [BMIM][Br].

| Κύκλοι εκχύλισης | KERO_OX | | | LGO_OX | | | LCO_OX | | | HGO_OX | | |
|------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ.β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ.β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ.β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ.β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. |
| 1ος | 0,057 | 72 | 97 | 0,239 | 69 | 95 | 0,280 | 40 | 90 | 0,539 | 58 | 94 |
| 2ος | 0,046 | 78 | 99 | 0,178 | 77 | 98 | 0,207 | 56 | 92 | 0,443 | 65 | 97 |
| 3ος | 0,039 | 81 | 97 | 0,157 | 80 | 98 | 0,170 | 64 | 94 | 0,402 | 68 | 96 |
| 4ος | 0,037 | 82 | 98 | 0,146 | 81 | 97 | 0,143 | 70 | 96 | 0,365 | 71 | 99 |
| 5ος | 0,034 | 83 | 99 | 0,133 | 83 | 99 | 0,128 | 73 | 95 | 0,344 | 73 | 97 |
| 6ος | 0,032 | 84 | 99 | 0,124 | 84 | 99 | 0,115 | 76 | 92 | 0,324 | 75 | 97 |

Πίνακας 4.15 Πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των προϊόντων, κατά τη διάρκεια των πολλαπλών εκχυλίσεων με ανακυκλωμένο [BMIM][Br].

| Κύκλοι εκχύλισης | KERO_OX | | LGO_OX | | LCO_OX | | HGO_OX | |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) |
| 1ος | 0,7930 | 1,179 | 0,8290 | 2,712 | 0,9570 | 4,234 | 0,8532 | 6,093 |
| 2ος | 0,7924 | 1,188 | 0,8269 | 2,712 | 0,9503 | 4,170 | 0,8503 | 6,021 |
| 3ος | 0,7922 | 1,218 | 0,8261 | 2,757 | 0,9455 | 4,209 | 0,8487 | 5,986 |
| 4ος | 0,7924 | 1,245 | 0,8257 | 2,799 | 0,9397 | 4,224 | 0,8474 | 5,948 |
| 5ος | 0,7923 | 1,259 | 0,8252 | 2,814 | 0,9356 | 4,218 | 0,8465 | 5,940 |
| 6ος | 0,7921 | 1,284 | 0,8248 | 2,854 | 0,9317 | 4,251 | 0,8456 | 5,935 |

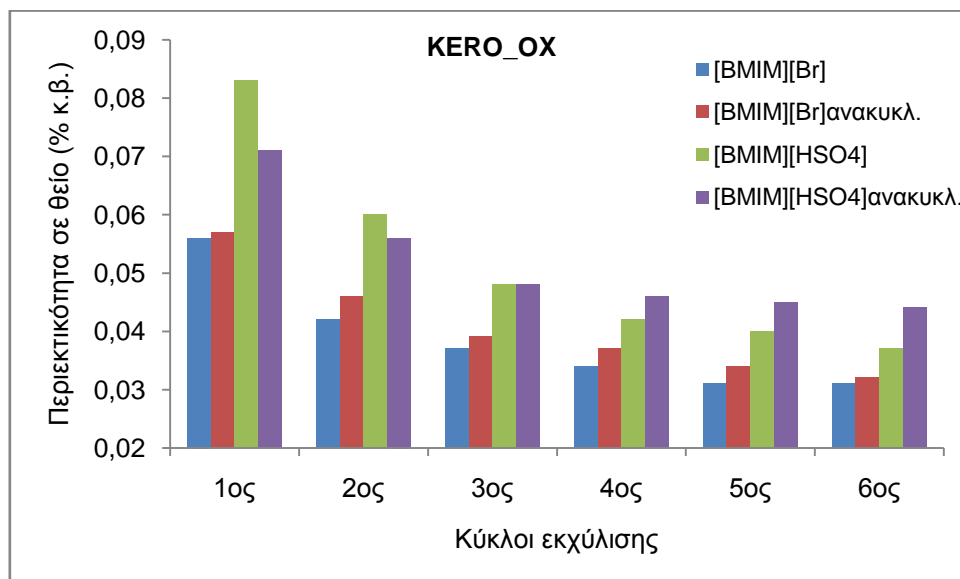
Πίνακας 4.16 Περιεκτικότητα σε θείο, αποδόσεις αποθείωσης και κατά μάζα των προϊόντων, κατά τη διάρκεια των πολλαπλών εκχυλίσεων με ανακυκλωμένο [BMIM][HSO₄].

| Κύκλοι εκχύλισης | KERO_OX | | | LGO_OX | | | LCO_OX | | | HGO_OX | | |
|------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ.β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ.β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ.β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ.β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. |
| 1ος | 0,071 | 66 | 98 | 0,303 | 61 | 97 | 0,364 | 23 | 94 | 0,639 | 50 | 97 |
| 2ος | 0,056 | 73 | 97 | 0,248 | 68 | 98 | 0,312 | 34 | 95 | 0,575 | 55 | 97 |
| 3ος | 0,048 | 77 | 98 | 0,222 | 72 | 98 | 0,277 | 41 | 96 | 0,526 | 59 | 97 |
| 4ος | 0,046 | 78 | 97 | 0,207 | 73 | 98 | 0,255 | 46 | 95 | 0,502 | 61 | 98 |
| 5ος | 0,045 | 78 | 97 | 0,193 | 75 | 98 | 0,231 | 51 | 95 | 0,471 | 63 | 97 |
| 6ος | 0,044 | 79 | 96 | 0,182 | 77 | 98 | 0,215 | 54 | 94 | 0,456 | 64 | 99 |

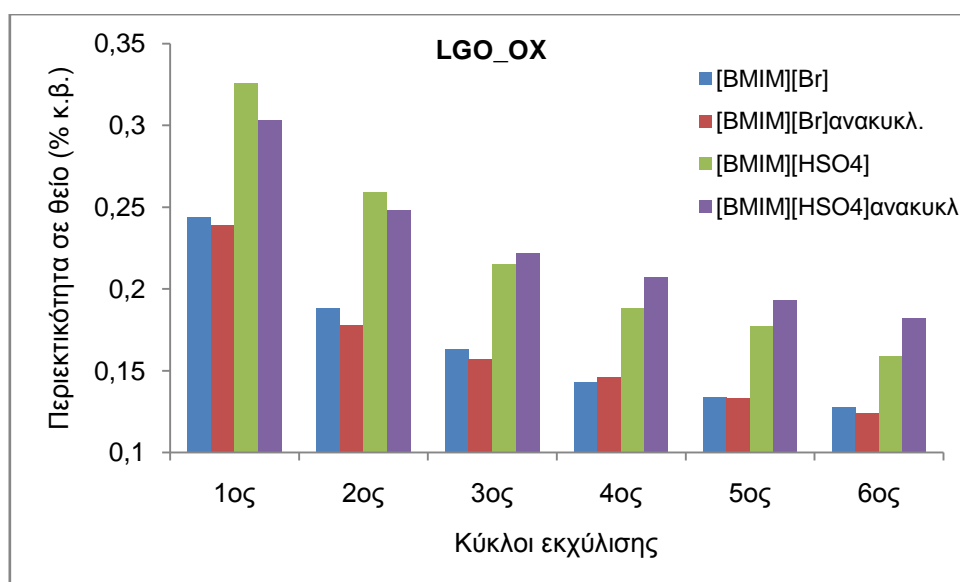
Πίνακας 4.17 Πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των προϊόντων, κατά τη διάρκεια των πολλαπλών εκχυλίσεων με ανακυκλωμένο [BMIM][HSO₄].

| Κύκλοι εκχύλισης | KERO_OX | | LGO_OX | | LCO_OX | | HGO_OX | |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) |
| 1ος | 0,7933 | 1,273 | 0,8306 | 2,872 | 0,9630 | 4,790 | 0,8560 | 6,379 |
| 2ος | 0,7929 | 1,179 | 0,8294 | 2,713 | 0,9598 | 4,345 | 0,8539 | 6,117 |
| 3ος | 0,7926 | 1,196 | 0,8285 | 2,730 | 0,9574 | 4,332 | 0,8526 | 6,082 |
| 4ος | 0,7924 | 1,223 | 0,8280 | 2,764 | 0,9552 | 4,350 | 0,8517 | 6,070 |
| 5ος | 0,7926 | 1,246 | 0,8277 | 2,786 | 0,9529 | 4,362 | 0,8508 | 6,082 |
| 6ος | 0,7927 | 1,273 | 0,8273 | 2,840 | 0,9505 | 4,368 | 0,8501 | 6,053 |

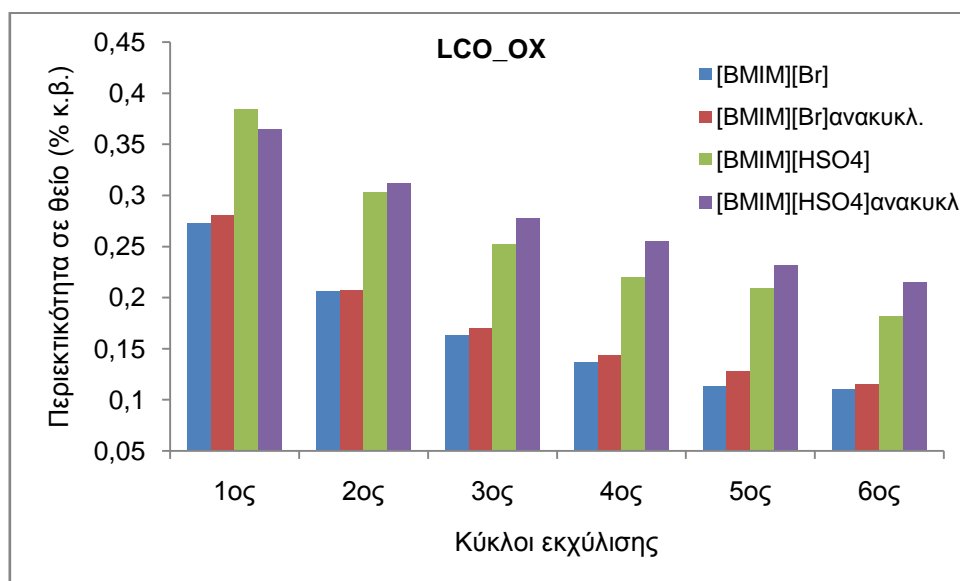
Στα ακόλουθα Σχήματα 4.20 έως 4.23, γίνεται μια σύγκριση της ικανότητας αποθείωσης των τεσσάρων ιοντικών υγρών, καθαρών και ανακυκλωμένων, που αξιοποιήθηκαν για την εκχυλιστική αποθείωση κάθε μίας από τις τέσσερις οξειδωμένες τροφοδοσίες.



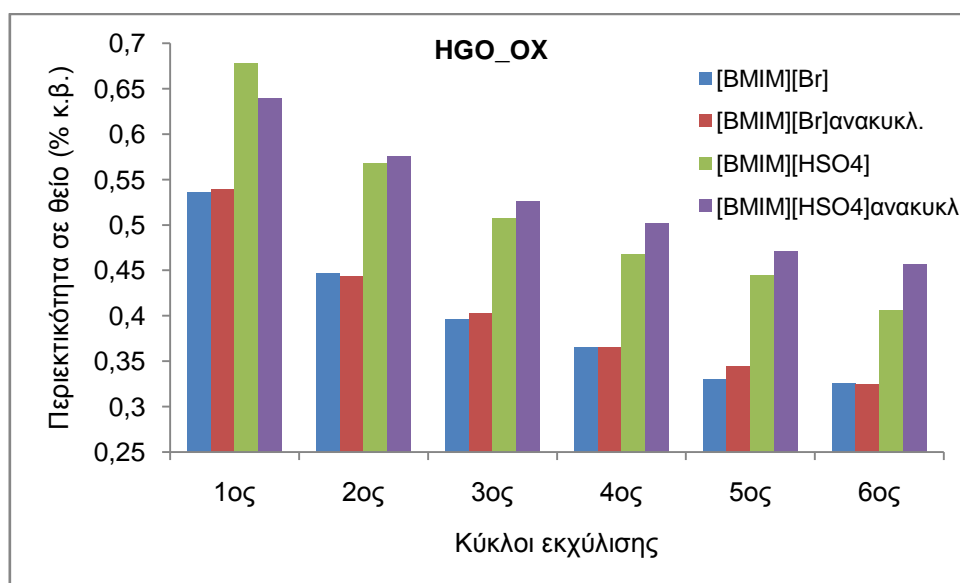
Σχήμα 4.20 Σύγκριση της ικανότητας αποθείωσης των καθαρών και ανακυκλωμένων ιοντικών υγρών, κατά τους έξι κύκλους εκχύλισης της οξειδωμένης κηροζίνης.



Σχήμα 4.21 Σύγκριση της ικανότητας αποθείωσης των καθαρών και ανακυκλωμένων ιοντικών υγρών, κατά τους έξι κύκλους εκχύλισης του οξειδωμένου LGO.



Σχήμα 4.22 Σύγκριση της ικανότητας αποθείωσης των καθαρών και ανακυκλωμένων ιοντικών υγρών, κατά τους έξι κύκλους εκχύλισης του οξειδωμένου LCO.



Σχήμα 4.23 Σύγκριση της ικανότητας αποθείωσης των καθαρών και ανακυκλωμένων ιοντικών υγρών, κατά τους έξι κύκλους εκχύλισης του οξειδωμένου HGO.

Είναι εμφανές ότι τόσο το καθαρό όσο και το ανακυκλωμένο ιοντικό υγρό [BMIM][Br] υπερिशύουν του [BMIM][HSO₄]. Η αποτελεσματικότητα και των δύο ιοντικών υγρών καθαρού και ανακυκλωμένου [BMIM][Br], κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα για κάθε οξειδωμένη τροφοδοσία.

Το ανακυκλωμένο [BMIM][HSO₄] είναι πιο αποδοτικό στους δύο πρώτους κύκλους εκχύλισης της οξειδωμένης κηροζίνης και του οξειδωμένου LGO, όπως επίσης και στον πρώτο κύκλο εκχύλισης των οξειδωμένων LCO και HGO. Έπειτα η αποδοτικότητά του ελαττώνεται και το καθαρό [BMIM][HSO₄] επικρατεί, ως πιο αποτελεσματικό στη διαδικασία της εκχυλιστικής αποθείωσης. Συμπερασματικά, η ικανότητα αποθείωσης των ιοντικών υγρών ακολουθεί τη σειρά: [BMIM][Br] ≥ [BMIM][Br]_{ανακυκλ.} > [BMIM][HSO₄] > [BMIM][HSO₄]_{ανακυκλ.}

Τα φάσματα FT-IR του τελικού, έκτου (6^{ου}) κύκλου εκχύλισης ραφιναρισμένων προϊόντων, χρησιμοποιώντας τα ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά, ελήφθησαν, μελετήθηκαν και συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα φάσματα των ραφιναρισμένων προϊόντων, που προκύπτουν χρησιμοποιώντας τα καθαρά ιοντικά υγρά. Συνάγεται το συμπέρασμα ότι τα φάσματα του 6^{ου} κύκλου εκχύλισης ραφιναρισμένων τροφοδοσιών, που εκχυλίστηκαν χρησιμοποιώντας τα αντίστοιχα φρέσκα και ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά, είναι παρόμοια και σε ορισμένες περιπτώσεις είναι απολύτως ταυτόσημα. Για παράδειγμα, τα φάσματα του 6^{ου} κύκλου εκχύλισης ραφιναρισμένων προϊόντων του LCO με το καθαρό και το ανακυκλωμένο [BMIM][Br] είναι όμοια, όπως επίσης και τα φάσματα του 6^{ου} κύκλου εκχύλισης ραφιναρισμένων προϊόντων του HGO με το καθαρό και το ανακυκλωμένο [BMIM][Br].

Η αποτίμηση της ικανότητας αποθείωσης των ιοντικών υγρών, με παρακολούθηση της έντασης των κορυφών χαρακτηριστικών ομάδων όπως οι κορυφές των σουλφονών και οι απορροφήσεις των εκτός επιπέδου κάμψεων των αρωματικών, είναι σε συμφωνία με την ακολουθία που αναφέρθηκε προηγουμένως: [BMIM][Br] ≥ [BMIM][Br]_{ανακυκλ.} > [BMIM][HSO₄] > [BMIM][HSO₄]_{ανακυκλ.}, η οποία υποδηλώνει την αποθειωτική τους αποτελεσματικότητα.

4.8 Συμπεράσματα

Η οξειδωτική αποθείωση της κηροζίνης, του LGO, του LCO και του HGO μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας το οξειδωτικό σύστημα του υπεροξειδίου του υδρογόνου και του οξικού οξέος. Η γραμμομοριακή αναλογία $n_{H_2O_2}/n_S$ ήταν ίση με 3 και η γραμμομοριακή αναλογία n_{CH_3COOH}/n_S ίση με 17. Οι οξειδώσεις πραγματοποιήθηκαν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, προκειμένου να διαπιστωθεί η βέλτιστη ελάχιστη θερμοκρασία οξείδωσης κάθε τροφοδοσίας. Τα οξειδωμένα προϊόντα εκχυλίστηκαν με τους συμβατικούς διαλύτες ακετονιτρίλιο, μεθανόλη και με τα «πράσινα» εκχυλιστικά μέσα [BMIM][Br], [BMIM][HSO₄] και τα ανακυκλωμένα τους ανάλογα. Οι φυσικές ιδιότητες των ραφιναρισμένων προϊόντων μετρήθηκαν, η περιεκτικότητα σε θείο και η απόδοση κατά μάζα υπολογίστηκαν και τα φάσματα FT-IR ελήφθησαν. Προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Με την αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνεται η απόδοση αποθείωσης των οξειδωμένων προϊόντων. Στην περίπτωση του οξειδωμένου LCO, η μεταβολή της θερμοκρασίας δεν είναι τόσο σημαντική.
- Η θερμοκρασία οξείδωσης των 70 °C είναι επαρκής για την οξειδωτική αποθείωση της κηροζίνης. Όταν ο διαλύτης εκχύλισης της οξειδωμένης κηροζίνης είναι το ακετονιτρίλιο, η περιεκτικότητα σε θείο και η απόδοση κατά μάζα του εκχυλισμένου προϊόντος είναι παρόμοια με τα αποτελέσματα της οξειδωμένης/εκχυλισμένης κηροζίνης στους 90 °C.
- Η θερμοκρασία οξείδωσης των 70 °C είναι αρκετή για την οξειδωτική αποθείωση του LGO. Το αποτέλεσμα της αποθείωσης, όσον αφορά στην περιεκτικότητα σε θείο και στην απόδοση κατά μάζα, είναι το ίδιο όταν η θερμοκρασία είναι 90 °C.
- Από τους συμβατικούς διαλύτες, το ακετονιτρίλιο υπερισχύει της μεθανόλης ως πιο αποτελεσματικός διαλύτης στην εκχυλιστική αποθείωση όλων των οξειδωμένων τροφοδοσιών. Η αποδοτικότητα του αυξάνει με την αύξηση της αναλογίας διαλύτη/τροφοδοσία.
- Στην τροφοδοσία HGO, ο καθοριστικός παράγοντας για την απομάκρυνση των οξειδωμένων θειούχων ενώσεων θεωρείται κυρίως η θερμοκρασία που έλαβε χώρα η οξείδωση και όχι η αναλογία διαλύτη /τροφοδοσία.
- Η εφαρμογή της μεθόδου στην αποθείωση των τροφοδοσιών LCO είναι αμφισβητούμενη όταν χρησιμοποιείται το ακετονιτρίλιο ως διαλύτης εκχύλισης, διότι πραγματοποιείται μεγάλη απώλεια μάζας των ραφιναρισμένων προϊόντων.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας οξείδωσης και του λόγου διαλύτη/τροφοδοσία στους συμβατικούς διαλύτες, οδηγεί σε ελάττωση της πυκνότητας των ραφιναρισμένων προϊόντων της κηροζίνης, του LGO, του LCO και του HGO.
- Στα φάσματα FT-IR των οξειδωμένων προϊόντων του LGO και του HGO, εμφανίζεται το ίδιο μοτίβο. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, οι εντάσεις των κορυφών των σουλφονών ενισχύονται και ταυτόχρονα η ένταση της κορυφής των σουλφοξειδίων μειώνεται.
- Ο συνδυασμός της οξειδωτικής και εκχυλιστικής αποθείωσης με χρήση των καθαρών και ανακυκλωμένων ιοντικών υγρών [BMIM][Br], [BMIM][HSO₄], οδηγεί σε μια ήπια απόδοση αποθείωσης για όλες τις τροφοδοσίες. Η μέγιστη απόδοση αποθείωσης που μπορεί να επιτευχθεί είναι: 85% για την κηροζίνη, 84% για το LGO, 77% για το LCO και 75% για το HGO.
- Κατά τη διάρκεια των έξι κύκλων εκχύλισης, με χρησιμοποίηση των τεσσάρων ιοντικών υγρών, τόσο των καθαρών όσο και των ανακυκλωμένων, τα ραφιναρισμένα προϊόντα αποχρωματίζονται μερικώς και η πυκνότητά τους ελαττώνεται.

- Στην περίπτωση του οξειδωμένου LCO, η διαδικασία της εκχυλιστικής αποθείωσης μετά από έξι κύκλους εκχύλισης με το [BMIM][Br] είναι συγκρίσιμη ή/και ανταγωνιστική με εκείνη του ακετονιτριλίου, με αναλογία διαλύτη/τροφοδοσία ίση με 2,0:1,0. Το γεγονός αυτό ισχύει τόσο για το καθαρό, όσο και για το ανακυκλωμένο [BMIM][Br].
- Η ικανότητα αποθείωσης του [BMIM][Br] παραμένει άθικτη μετά την ανάκτηση και την αναγέννησή του, ενώ το ανακυκλωμένο [BMIM][HSO₄] διατηρεί επαρκώς την ικανότητά του για αποθείωση.
- Η ικανότητα αποθείωσης των εφαρμοζόμενων ιοντικών υγρών ακολουθεί τη σειρά: [BMIM][Br] ≥ [BMIM][Br]_{ανακυκλ.} > [BMIM][HSO₄] > [BMIM][HSO₄]_{ανακυκλ.}.
- Σε κάθε περίπτωση, τα φασματοσκοπικά δεδομένα που λαμβάνονται από τα φάσματα FT-IR, εναρμονίζονται και συμφωνούν με τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των οξειδωμένων και εκχυλισμένων προϊόντων.

Κεφάλαιο 5 – Οξείδωση & εκχύλιση μιγμάτων μοντέλων θειούχων ενώσεων

5.1 Οξείδωση θειούχων ενώσεων

Στα σουλφοξείδια και στις σουλφόνες οι δεσμοί S-O έχουν διπλό και ημιπολικό χαρακτήρα όπως φαίνεται από τις συζυγείς δομές των σουλφοξειδίων: $R_2S=O \leftrightarrow R_2S^+-O^-$. Ο διπλός δεσμός S=O δεν ομοιάζει με το διπλό δεσμό του καρβονυλίου C=O, γιατί στο άτομο θείου ένα από τα τέσσερα 3p ηλεκτρόνια τοποθετείται σε ένα άδειο 3d τροχιακό, με αποτέλεσμα την επικάλυψη μεταξύ του 3d τροχιακού του S και του 2p τροχιακού του O και τελικά το σχηματισμό ενός π δεσμού dπ-ρπ. Ταυτόχρονα, ένας σ δεσμός μεταξύ 3p(S)-2p(O) σχηματίζεται κανονικά. Τα σουλφοξείδια έχουν τριγωνική διάταξη πυραμίδας με το ζεύγος των ελεύθερων ηλεκτρονίων να κατευθύνεται προς την κορυφή του τετραέδρου. Στις σουλφόνες, οι δύο ίδιοι υποκαταστάτες -τα άτομα του O- σχηματίζουν ένα συμμετρικό μόριο (Αλεξάνδρου & Βάρβογλης, 1981).

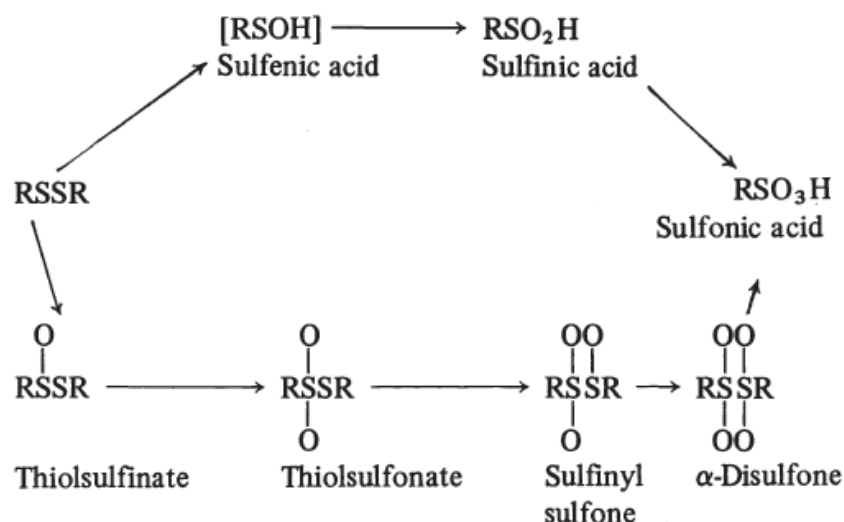
Σε κάθε περίπτωση, η οξείδωση των θειούχων ενώσεων αυξάνει την πολικότητά τους επομένως και την επιδεκτικότητά τους κατά την απομάκρυνσή τους από κάποιο εκχυλιστικό μέσο, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της απόδοσης του αποθειωμένου προϊόντος.

Οι θειόλες υφίστανται εύκολα οξειδωτική σύζευξη και δίνουν δισουλφίδια. Η οξείδωση μπορεί να συμβεί με τη δράση οξειδωτικών όπως τα αλογόνα, το υπεροξείδιο του υδρογόνου ή τα άλατα σιδήρου (III). Στην αντίδραση οξείδωσης εμπλέκονται τόσο αλληλεπιδράσεις μεταξύ ριζών, όσο και αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης-πυρηνόφιλης υποκατάστασης. Τα πιο ισχυρά οξειδωτικά αντιδραστήρια μετατρέπουν τις θειόλες κατευθείαν σε σουλφονικά οξέα. Η οξείδωση των θειολών με υπεροξείδια περιγράφεται ως μια τυπική αντίδραση, όπου το προϊόν που σχηματίζεται αρχικά μπορεί να είναι το αντίστοιχο δισουλφίδιο. Ειδικά, όταν χρησιμοποιείται το υπεροξείδιο του υδρογόνου, η αντίδραση απαιτεί μεγάλους χρόνους και προχωράει μόνο σε ισχυρές όξινες ή βασικές συνθήκες (Oae, 1977), (Kesavan, Bonnet-Delpon, & Bégué, 2000).

Τα σουλφίδια αντιδρούν με πηγές ηλεκτρονιόφιλου οξυγόνου όπως είναι τα υπερόξυ οξέα. Το πρώτο βήμα της οξείδωσης το οποίο δίνει το σουλφοξείδιο είναι συχνά πολύ πιο γρήγορο από το δεύτερο το οποίο δίνει τη σουλφόνη. Πολλά σουλφοξείδια μπορούν να συντεθούν μέσω αυτής της οδού. Ωστόσο, οι έντονες συνθήκες αντίδρασης οδηγούν απευθείας σε σουλφόνες (Mackie, Smith, & Aitken, 1990). Σύμφωνα με μια άλλη άποψη (Patai & Rappoport, 1994) πράγματι τα σουλφοξείδια εμφανίζονται ως ενδιάμεσα κατά την οξείδωση των σουλφιδίων, ωστόσο οι ρυθμοί σχηματισμού τους, σε σύγκριση με τους ρυθμούς σύνθεσης των σουλφονών, είναι ταχύτεροι με ηλεκτρονιόφιλα οξειδωτικά αντιδραστήρια

όπως τα υπερόξυ οξέα. Αντίστροφα, οι ρυθμοί σχηματισμού των σουλφονών είναι ταχύτεροι από εκείνους των αντίστοιχων σουλφοξειδίων με πυρηνόφιλα οξειδωτικά αντιδραστήρια όπως τα υπερόξυ ανιόντα (Patai & Rappoport, 1994).

Η οξείδωση των δισουλφιδίων οδηγεί τελικά στο σχηματισμό σουλφονικών οξέων, αλλά διάφορες από τις ενδιάμεσες ενώσεις (ή τα παράγωγά τους) μπορούν συχνά να ληφθούν όπως απεικονίζεται και στο παρακάτω Σχήμα 5.1, μεταξύ των οποίων θειοσουλφινικά, θειοσουλφονικά άλατα, σουλφινύλ σουλφόνες και α-δισουλφόνες (Oae, 1977).



Σχήμα 5.1 Οξείδωση των δισουλφιδίων. Προτεινόμενα μονοπάτια (Oae, 1977).

Ο Allen, μπόρεσε να ελέγξει την οξείδωση ενός συμμετρικού μη κυκλικού δισουλφιδίου (Allen & Brook, 1962), που πραγματοποιήθηκε με 30% H_2O_2 και οδήγησε στην παραγωγή ενός μονοξειδίου με απόδοση 80%, ενός διοξειδίου με απόδοση 77% και ενός τετροξειδίου με απόδοση 16%. Το τριοξείδιο RSO_2SOR δεν απομονώθηκε, αν και έχει υποτεθεί η σύνθεσή του ως προϊόν οξείδωσης αρωματικών δισουλφιδίων από υπεροξείδιο του υδρογόνου σε αλκοόλη. Προφανώς ο δεσμός θείου-θείου είναι πιο σταθερός όταν οι συνδεδεμένες ομάδες είναι αλειφατικές από ό,τι όταν είναι αρωματικές (Allen & Brook, 1962), (Oae, 1977), (Kesavan, Bonnet-Delpon, & Bégué, 2000). Τα υπεροξείδια και το υπεροξείδιο του υδρογόνου σε οξικό οξύ είναι τα πιο κοινά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για την οξείδωση των δισουλφιδίων. Η μεγάλη διαφορά στη χαμηλή δραστηριότητα των οργανικών δισουλφιδίων με άλκυλο και άρυλο υποκαταστάτες, σε συνδυασμό με τα αντίστοιχα σουλφίδια και θειοκετόνες, μπορεί να αποδοθεί στην αντικατάσταση της ομάδας SR από μία ομάδα R. Αυτό μπορεί να ελαττώσει την πυρηνοφιλικότητα του ατόμου θείου το οποίο είναι συνδεδεμένο στο δισουλφίδιο, μειώνοντας με αυτό τον τρόπο το ρυθμό με τον οποίο προσβάλλει το οξειδωτικό αντιδραστήριο (Wang & Espenson, 2000).

Γενικά, η οξειδωση των καθαρών θειούχων ενώσεων όπως οι θειόλες, τα σουλφίδια και τα δισουλφίδια μπορεί εύκολα να οδηγήσει στο σχηματισμό σουλφονικών οξέων (Oae, 1977). Στην περίπτωση των αλειφατικών και των αρωματικών θειολών και σουλφιδίων, η οδός οξειδωσης του θείου θα μπορούσε να είναι πιο πολύπλοκη λόγω της ταυτόχρονης μεταφοράς οξυγόνου από το σουλφοξείδιο που λαμβάνεται ως ενδιάμεσο προϊόν οξειδωσης της αρχικής θειούχου ενώσεως (Patai, 1974), (Patai & Rappoport, 1994).

Ο Otsuki εξέτασε τη σχέση μεταξύ των ηλεκτρονιακών πυκνοτήτων των ατόμων θείου σε μοντέλα θειούχων ενώσεων και τις δραστηκότητές τους κατά την οξειδωση με υπεροξείδιο του υδρογόνου και φορμικό οξύ (Otsuki, et al., 2000). Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του βενζοθειοφαινίου (BT) ήταν 5,739 και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του διβενζοθειοφαινίου (DBT) ήταν 5,758. Η οξειδωση του βενζοθειοφαινίου και των άλλων μοντέλων ενώσεων με υψηλότερες ηλεκτρονιακές πυκνότητες από εκείνο, οδήγησε στο σχηματισμό των αντίστοιχων σουλφονών. Η οξειδωση κάθε ένωσης θεωρήθηκε ως αντίδραση ψευδο-πρώτης τάξεως και οι σταθερές ταχύτητας της αντίδρασης οξειδωσης υπολογίστηκαν. Όταν η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του ατόμου θείου ήταν υψηλότερη, η σταθερά ταχύτητας της οξειδωσης ήταν υψηλότερη. Το αποτέλεσμα αυτό υπέδειξε αρχικά, πράγμα που αποδείχθηκε στη συνέχεια ότι οι φαινόμενες σταθερές ταχύτητας ελαττώνονται με την ακόλουθη σειρά $DBT > BT$ (Otsuki, et al., 2000). Ο De Fillippis χρησιμοποιώντας το ίδιο οξειδωτικό σύστημα επιβεβαίωσε και επέκτεινε τα παραπάνω βιβλιογραφικά δεδομένα (De Filippis & Scarsella, Energy & Fuels, 2003), επισημαίνοντας την πιο πολύπλοκη οδό οξειδωσης των θειολών και των σουλφιδίων, όπως αποδεικνύεται από κινητικά δεδομένα, συγκριτικά με τις ετεροκυκλικές ενώσεις θείου όπως το βενζοθειοφαίνιο και το διβενζοθειοφαίνιο. Συγκεκριμένα, για το βενζοθειοφαίνιο, το διβενζοθειοφαίνιο και το φαινυλο σουλφίδιο οι αντίστοιχες σουλφόνες σχηματίζονται και υπάρχουν ως στερεό υπόλειμμα, τόσο στην οργανική όσο και στην υδατική φάση του μίγματος στο τέλος όλων των αντιδράσεων οξειδωσης που πραγματοποιούνται. Η κινητική οξειδωσης του βενζοθειοφαινίου και του διβενζοθειοφαινίου μελετήθηκε αργότερα (De Filippis, Scarsella, & Verdone, 2010) με το ίδιο οξειδωτικό σύστημα σε ισόθερμες συνθήκες 40 °C υποδηλώνοντας ότι οι παράλληλες αντιδράσεις οξειδωσης στην οργανική φάση του βενζοθειοφαινίου και του διβενζοθειοφαινίου είναι στην πραγματικότητα αντιδράσεις δύο σταδίων. Το πρώτο στάδιο, ο σχηματισμός του αντίστοιχου σουλφοξείδιου, είναι εκείνο που ελέγχει τη διαδικασία, ενώ το δεύτερο στάδιο, ο σχηματισμός της αντίστοιχης σουλφόνης χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλή ταχύτητα αντίδρασης.

5.2 Υλικά & αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα παρακάτω:

- 1-Δωδεκανοθειόλη > 95% (TCI)
- Βενζοθειοφαίνιο (BT) 98% (Flurochem)
- Κ-βούτυλο σουλφίδιο 99%, φαίνυλο σουλφίδιο 99%, κ-βούτυλο δισουλφίδιο 97%, τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο 98%, φαίνυλο δισουλφίδιο 99% και διβενζοθειοφαίνιο (DBT) 98% (Acros Organics)
- Κ-δεκαεξάνιο 95% (Alfa Aesar)
- Οξικό οξύ 99% (Fluka)
- Υπεροξειδίο του υδρογόνου 30% κ.ο. (PSR Panreac)
- Ακετονιτρίλιο HPLC Gradient Grade (Carlo Erba)
- Μεθανόλη $\geq 99,8\%$ (Honeywell/Riedel-de Haën)

Όλα τα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

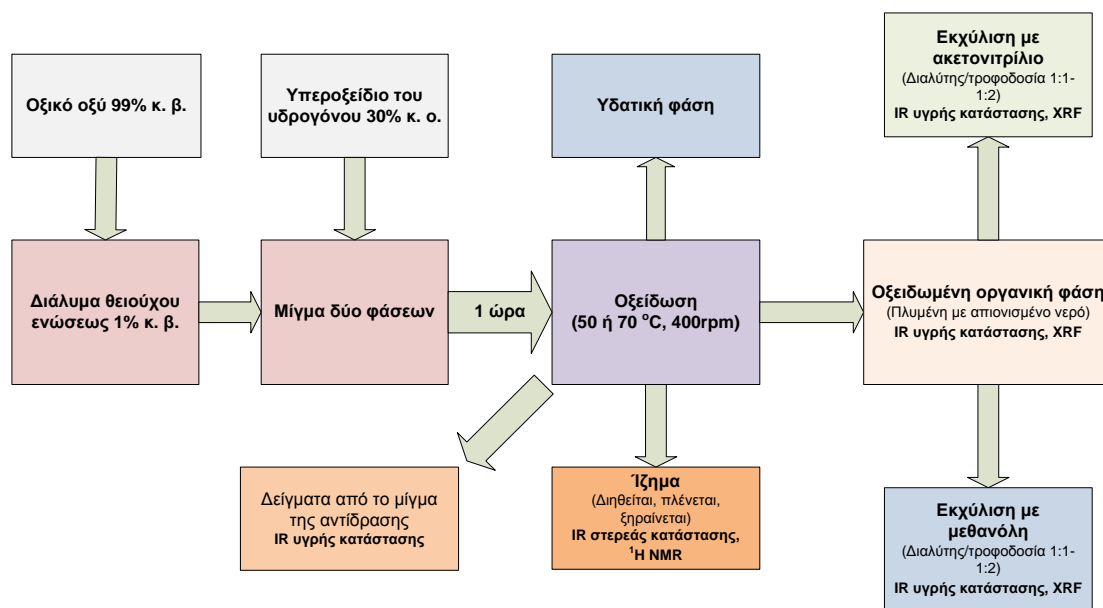
5.3 Συσκευή

Αρχικά, οι πρώτες πειραματικές δοκιμές οξειδώσεων των μιγμάτων των προτύπων θειούχων ενώσεων έγιναν σε σφαιρική φιάλη των 500 ml με επίπεδο πάτο, εφοδιασμένη με ψυκτήρα μαγνητικό αναδευτήρα και θερμομέτρο. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης το μίγμα θερμαίνονταν σε κεραμική θερμαντική πλάκα.

Στη συνέχεια οι οξειδώσεις των μιγμάτων των προτύπων θειούχων ενώσεων πραγματοποιήθηκαν στον αντιδραστήρα της Velp Scientifica. Τα κύρια μέρη της συσκευής αποτελούνται από μια κεραμική θερμαντική πλάκα, θερμομανδύες των 500 και 250 ml, τρίλαιμες σφαιρικές φιάλες των 500 και 250 ml, ψυκτήρα, μαγνητικό αναδευτήρα. Επιπλέον, η συσκευή είναι εφοδιασμένη με αισθητήρα θερμοκρασίας και ψηφιακό ρυθμιστή θερμοκρασίας, για τον συνεχή έλεγχο και ρύθμιση της επιθυμητής θερμοκρασίας, προκειμένου να διασφαλισθούν σταθερές πειραματικές συνθήκες.

5.4 Μέθοδος

Το διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας αναπαρίσταται στο Σχήμα 5.2.



Σχήμα 5.2 Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας.

5.4.1 Οξείδωση μιγμάτων προτύπων θειούχων ενώσεων

Τα μίγματα παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας οκτώ πρότυπες θειούχες ενώσεις. Η επιλογή των ενώσεων έγινε έτσι ώστε να αντιπροσωπεύουν θειούχες ενώσεις που είναι παρούσες στα μέσα πετρελαϊκά κλάσματα. Συγκεκριμένα, η 1-δωδεκανοθειόλη αντιπροσωπεύει τις μερκαπτάνες, το κ-βούτυλο σουλφίδιο και το φαίνυλο σουλφίδιο αντιπροσωπεύουν τα αλειφατικά και τα αρωματικά σουλφίδια, το κ-βούτυλο δισουλφίδιο, το τριπ-βούτυλο δισουλφίδιο και το φαίνυλο δισουλφίδιο αντιπροσωπεύουν τα αλειφατικά και τα αρωματικά δισουλφίδια, ενώ το βενζοθειοφαίνιο και το διβενζοθειοφαίνιο αντιπροσωπεύουν τις θειούχες ετεροκυκλικές αρωματικές ενώσεις με έναν και δύο αρωματικούς δακτυλίους, αντίστοιχα. Επιπλέον, οι θειούχες ενώσεις που επιλέχθηκαν θα έπρεπε να είναι εμπορικά διαθέσιμες και οικονομικά εφικτό να αγοραστούν. Ο διαλύτης της αντίδρασης ήταν το κ-δεκαεξάνιο, ένας υδρογονάνθρακας που υπάρχει επίσης στα μέσα πετρελαϊκά κλάσματα. Η επιλογή ενός και μόνου διαλύτη έγινε έτσι ώστε τα μίγματα των πρότυπων θειούχων ενώσεων να είναι όσο το δυνατόν πιο απλά.

Η συνολική περιεκτικότητα σε θείο ήταν σε όλα τα μίγματα σταθερή και ίση με 1% κ.β. Οι οκτώ (8) θειούχες ενώσεις αρχικά οξειδώθηκαν μεμονωμένα, προκειμένου να διαπιστωθεί πως συμπεριφέρονται στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης 50 και 70 °C.

Συνεπώς σε κάθε πειραματική δοκιμή, η θερμοκρασία οξείδωσης ήταν 50 ή 70 °C, ενώ ο χρόνος αντίδρασης ορίστηκε στη μια ώρα. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι

προκαταρτικές δοκιμές συγκεκριμένων θειούχων ενώσεων πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία αντίδρασης 70 °C και για τρεις ώρες αντίδρασης, όπου διαπιστώθηκε ότι η μια ώρα ήταν επαρκής για την οξειδωσή τους. Οι οξειδώσεις έγιναν χρησιμοποιώντας 50 ή 100 g πρότυπου μίγματος με την απαιτούμενη ποσότητα οξικού οξέος έτσι ώστε η γραμμομοριακή αναλογία n_{CH_3COOH}/n_S να είναι ίση με 17 (Zannikos et al. 1995). Το εκάστοτε μίγμα εισήχθη στη συσκευή, όπου αναμίχθηκε συνεχόμενα με σταθερή ταχύτητα περιστροφής 400 rpm και θερμάνθηκε στην επιθυμητή θερμοκρασία των 50 ή των 70 °C. Όπως και στην περίπτωση των πετρελαϊκών τροφοδοσιών, όταν το σύστημα έφθασε στην επιθυμητή θερμοκρασία, η απαιτούμενη ποσότητα του υδατικού διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου 30% κ.ο. προστέθηκε σταδιακά σε τρία βήματα. Μετά από κάθε βήμα, το σύστημα αφήνονταν να ηρεμήσει και να φθάσει στη συγκεκριμένη επιθυμητή θερμοκρασία. Η απαιτούμενη ποσότητα οξειδωτικού υπολογίστηκε έτσι ώστε η γραμμομοριακή αναλογία $n_{H_2O_2}/n_S$ να είναι ίση με 3 (Zannikos et al. 1995). Αφού το μίγμα είναι ένα ετερογενές σύστημα δύο φάσεων, είναι απαραίτητη έντονη ανάδευση προκειμένου να διασφαλισθεί η ομογενοποίηση των δύο υγρών. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, δείγματα υγρών απομακρύνονταν από το μίγμα της αντίδρασης προκειμένου να παρακολουθηθεί η πρόοδος της οξειδωσης με χρήση υγρής φασματοσκοπίας FT-IR. Τελικά το σύστημα αφέθηκε να σταθεροποιηθεί και να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου, οπότε σχηματίστηκαν δύο φάσεις. Σε πέντε συγκεκριμένα μίγματα θειούχων ενώσεων από το σύνολο των δεκαέξι, σχηματίστηκε λευκό στερεό και διαχωρίστηκε από το υγρό υπερκείμενο μίγμα. Σε ορισμένες περιπτώσεις, το λευκό στερεό βαθμιαία διαχωρίστηκε από το αρχικό μίγμα σε τρία βήματα, κατά τη διάρκεια της επώασης του υπερκείμενου μίγματος. Το λευκό ίζημα διηθήθηκε υπό κενό, πλύθηκε με ζεστό απιονισμένο νερό (100 °C) και ξηράνθηκε σε ξηραντήρα κενού. Στη συνέχεια, για το εναπομείναν υγρό υπερκείμενο μίγμα της αντίδρασης τηρήθηκε η ίδια διαδικασία που ακολουθήθηκε για τα υπόλοιπα μίγματα από τα οποία δεν καταβυθίστηκε στερεό.

Στην περίπτωση των μιγμάτων που περιείχαν περισσότερες από μια πρότυπες θειούχες ενώσεις ακολουθήθηκε παρόμοια διαδικασία. Συγκεκριμένα η συνολική περιεκτικότητα σε θείο των μιγμάτων ήταν σταθερή και ίση με 1% κ.β. Η περιεκτικότητα κάθε θειούχου ένωσης στο μίγμα υπολογίστηκε έτσι ώστε η συνεισφορά της στην περιεκτικότητα σε θείο του τελικού μίγματος 1% κ.β., να είναι ίση αναλογικά. Συνεπώς, στα δυαδικά μίγματα η περιεκτικότητα κάθε θειούχου ένωσης υπολογίστηκε έτσι ώστε το θείο που η ίδια περιέχει να είναι 0,5% κ.β. του τελικού μίγματος, ενώ στα τριαδικά μίγματα η περιεκτικότητα κάθε θειούχου ένωσης ήταν τέτοια ώστε η συμμετοχή του περιεχομένου θείου της στο τελικό μίγμα να είναι περίπου 0,333% κ.β. Αντίστοιχα, στο μίγμα που περιείχε και τις πέντε πρότυπες θειούχες ενώσεις, η περιεκτικότητα σε θείο κάθε μίας από αυτές ήταν περίπου 0,2% κ.β., στο τελικό μίγμα με συνολική περιεκτικότητα σε θείο 1% κ.β.

Παρασκευάστηκαν έντεκα μίγματα προτύπων θειούχων ενώσεων χρησιμοποιώντας το κ-δεκαεξάνιο ως διαλύτη και τις πέντε αντιπροσωπευτικές θειούχες ενώσεις. Ο διαλύτης και οι θειούχες ενώσεις βρίσκονται στα μέσα πετρελαϊκά κλάσματα. Η σύνθεση των έντεκα μιγμάτων παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1 Πρότυπες θειούχες ενώσεις που περιέχονται στα έντεκα (11) μίγματα μοντέλων καυσίμων.

| Μίγμα | Θειούχες ενώσεις |
|-------|---|
| 1 | Τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο, βενζοθειοφαίνιο |
| 2 | 1-Δωδεκανοθειόλη, τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο |
| 3 | 1-Δωδεκανοθειόλη, κ-βούτυλο σουλφίδιο |
| 4 | Κ-βούτυλο σουλφίδιο, τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο |
| 5 | 1-Δωδεκανοθειόλη, βενζοθειοφαίνιο |
| 6 | 1-Δωδεκανοθειόλη, διβενζοθειοφαίνιο |
| 7 | Τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο, διβενζοθειοφαίνιο |
| 8 | Κ-βούτυλο σουλφίδιο, βενζοθειοφαίνιο, διβενζοθειοφαίνιο |
| 9 | 1-Δωδεκανοθειόλη, κ-βούτυλο σουλφίδιο, τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο, βενζοθειοφαίνιο, διβενζοθειοφαίνιο |
| 10 | 1-Δωδεκανοθειόλη, βενζοθειοφαίνιο, διβενζοθειοφαίνιο |
| 11 | 1-Δωδεκανοθειόλη, κ-βούτυλο σουλφίδιο, τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο |

Στόχος ήταν τα μίγματα να είναι όσο το δυνατόν πιο απλά, προκειμένου να μελετηθεί η αλληλεπίδραση κάθε μιας θειούχου ενώσεως στο τελικό μίγμα. Για το λόγο αυτό, η οξειδωτική αποθείωση πραγματοποιήθηκε αρχικά σε δυαδικά συστήματα, βαθμιαία σε

τριαδικά, προσθέτοντας μια θειούχο ένωση η οποία φάνηκε να έχει αρκετά ενδιαφέρουσα συμπεριφορά και τελικά σε ένα σύστημα που περιείχε και τις πέντε θειούχες ενώσεις, με το ίδιο ποσοστό περιεκτικότητας σε θείο στο τελικό μίγμα (1% κ.β.).

Σε κάθε κύκλο αντίδρασης, η θερμοκρασία οξειδωσης ορίστηκε στους 70 °C και ο χρόνος αντίδρασης περίπου στις τρεις ώρες. Οι οξειδώσεις πραγματοποιήθηκαν σε 100 g μιγμάτων με περισσότερες από μία θειούχες ενώσεις. Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με τα μίγματα που περιείχαν μια πρότυπη θειούχο ένωση. Συγκεκριμένα, η απαιτούμενη ποσότητα οξικού οξέος ήταν τόση, ώστε η γραμμομοριακή αναλογία n_{CH_3COOH}/n_S να είναι ίση με 17. Η απαιτούμενη ποσότητα οξειδωτικού υπολογίστηκε έτσι ώστε η γραμμομοριακή αναλογία $n_{H_2O_2}/n_S$ να είναι ίση με 3, ενώ το υδατικό διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου 30% κ.ο. προστέθηκε στο μίγμα της αντίδρασης σε τρία στάδια. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης γινόταν δειγματοληψία ανά τακτά χρονικά διαστήματα και έλεγχος της προόδου της οξειδωσης με FT-IR υγρής κατάστασης. Τελικά, το σύστημα αφέθηκε να σταθεροποιηθεί και να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου, όπου σχηματίστηκαν δύο φάσεις. Σε έξι (6) από τα έντεκα (11) μίγματα με περισσότερες από μια θειούχες ενώσεις, σχηματίστηκε λευκό στερεό ίζημα το οποίο διαχωρίστηκε από το υγρό υπερκείμενο μίγμα. Το ίζημα διηθήθηκε υπό κενό, πλύθηκε με απιονισμένο νερό θερμοκρασίας 100 °C και ξηράνθηκε υπό κενό. Στη συνέχεια, για το υγρό υπερκείμενο μίγμα ακολουθήθηκε η συγκεκριμένη διαδικασία εκχύλισης που περιγράφεται στην ενότητα 4.4.2.

5.4.2 Εκχύλιση με συμβατικούς διαλύτες

Το μίγμα της αντίδρασης εισήχθη σε διαχωριστική χοάνη προκειμένου να σταθεροποιηθεί και να γίνει διαχωρισμός της οργανικής και της υδατικής φάσης. Η οργανική φάση πλύθηκε με απιονισμένο νερό (100 °C), προκειμένου να απομακρυνθεί το οξικό οξύ που είχε παραμείνει. Κατάλληλες ποσότητες πλυμένης οργανικής φάσης και διαλύτη (ακετονιτρίλιο ή μεθανόλη) αναμίχθηκαν σε συγκεκριμένες αναλογίες τροφοδοσίας και διαλύτη (ακετονιτρίλιο ή μεθανόλη).

Τα μίγματα οργανικής φάσης/διαλύτη αναμίχθηκαν έντονα και φυγοκεντρήθηκαν. Στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε μικρές διαχωριστικές χοάνες όπου παρέμειναν για μια νύχτα. Η υδρογονανθρακική φάση του κ-δεκαεξανίου διαχωρίστηκε από τη φάση του διαλύτη. Το βάρος της εκχυλισμένης φάσης μετρήθηκε, η περιεκτικότητά της σε θείο υπολογίστηκε και πραγματοποιήθηκε λήψη φασμάτων FT-IR υγρής φάσης.

5.5 Ανάλυση

Τα φάσματα FT-IR των υγρών δειγμάτων ελήφθησαν με το φασματόμετρο IRAffinity-1 της Shimadzu, το οποίο είναι εφοδιασμένο με οριζόντια κυψελίδα ATR (attenuated total reflectance) κατασκευασμένη από κρύσταλλο σεληνιούχου ψευδαργύρου (ZnSe). Έγιναν 20 σαρώσεις και η ανάλυση ήταν $4,0 \text{ cm}^{-1}$.

Τα φάσματα FT-IR στερεής κατάστασης του στερεών που καταβυθίστηκαν, καταγράφηκαν με το φασματόμετρο Jasco FT-IR-4200, το οποίο διαθέτει ανιχνευτή TGR. Έγιναν 32 σαρώσεις και η ανάλυση ήταν $4,0 \text{ cm}^{-1}$. Ακολουθήθηκε η μέθοδος σχηματισμού δισκίων με χρησιμοποίηση ξηραμένου KBr.

Τα φάσματα πρωτονίου πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (^1H NMR) ελήφθησαν με το όργανο Varian V600 MHz. Οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων, δίνονται σε ppm ως προς τη συχνότητα συντονισμού του τετραμεθυλοσιλανίου (TMS). Η πολλαπλότητα των κορυφών στα φάσματα ^1H NMR είναι η εξής: s (singlet, απλή), d (doublet, διπλή), t (triplet, τριπλή), q (quartet, τετραπλή), m (multiplet, πολλαπλή). Οι σταθερές συζεύξεως J δίνονται σε Hz. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το δευτεριωμένο χλωροφόρμιο CDCl_3 , με κορυφή αναφοράς στα 7,26 ppm (Gottlieb, Kotlyar, & Nudelman, 1997). Σε συγκεκριμένες περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε το δευτεριωμένο διμέθυλο σουλφοξείδιο $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, με κορυφή αναφοράς στα 2,50 ppm (Gottlieb, Kotlyar, & Nudelman, 1997). Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με προσθήκη περίπου 10 mg στερεού σε 0,7 ml δευτεριωμένου διαλύτη.

Η περιεκτικότητα σε θείο (% κ.β.) μετρήθηκε με φθορισμό ακτίνων X, στη μονάδα SpectroXepos (Ametek) σύμφωνα με τη μέθοδο ISO 8754.

5.6 Αποτελέσματα μιγμάτων προτύπων θειούχων ενώσεων

5.6.1 Αποτελέσματα οξείδωσης και εκχύλισης

Το οξικό οξύ το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την οξείδωση των οκτώ (8) προτύπων θειούχων ενώσεων αποτελεί το ίδιο ένα εκχυλιστικό μέσο. Η οξείδωση του φαίνυλο σουλφιδίου και του διβενζοθειοφαινίου στη θερμοκρασία οξείδωσης των $50 \text{ }^\circ\text{C}$ και η οξείδωση του φαίνυλο σουλφιδίου, του βενζοθειοφαινίου και του διβενζοθειοφαινίου στη θερμοκρασία οξείδωσης των $70 \text{ }^\circ\text{C}$, είχε ως αποτέλεσμα την κατακρήμνιση λευκών ιζημάτων τα οποία ταυτοποιήθηκαν με χρήση τεχνικών FT-IR στερεής φάσης και ^1H NMR.

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.2 και τον Πίνακα 5.3, η οξείδωση των: κ-βούτυλο σουλφιδίου, φαίνυλο σουλφιδίου, κ-βούτυλο δισουλφιδίου, τριτ-βούτυλο δισουλφιδίου και φαίνυλο δισουλφιδίου και στις δύο θερμοκρασίες οξειδωτικής αποθείωσης των $50 \text{ }^\circ\text{C}$ και των

70 °C είχε ως αποτέλεσμα ιδιαίτερα υψηλές αποδόσεις αποθείωσης, οι οποίες έφθασαν το 97-99%.

Στην περίπτωση του φαίνυλο σουλφιδίου, καταβυθίστηκε λευκό στερεό ίζημα και στις δύο θερμοκρασίες αντίδρασης. Στη θερμοκρασία των 50 °C, το ίζημα διαχωρίστηκε σταδιακά από το αρχικό μίγμα σε τρία στάδια. Τα τρία ιζήματα καθώς επίσης το λευκό στερεό που καταβυθίστηκε σε ένα στάδιο κατά τη διάρκεια της οξειδωσης του φαίνυλο σουλφιδίου στους 70 °C, ταυτοποιήθηκαν με τεχνικές FT-IR στερεής κατάστασης και ¹H NMR.

Επομένως, η θερμοκρασία οξειδωτικής αποθείωσης των 50 °C και ο χρόνος αντίδρασης της μίας (1) ώρας, φαίνεται να είναι επαρκής για τις πέντε (5) πρότυπες θειούχες ενώσεις που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Επιπλέον, το οξικό οξύ θεωρείται ως ένας αρκετά αποτελεσματικός διαλύτης, ενώ οι δύο διαλύτες εκχύλισης το ακετονιτρίλιο και η μεθανόλη αποδείχθηκαν αρκετά αποδοτικοί στην απομάκρυνση των οξειδωμένων θειούχων ενώσεων. Η αποδοτικότητά τους αυξάνει με την αύξηση του λόγου διαλύτη/τροφοδοσία. Για αναλογία διαλύτη/τροφοδοσία ίση με 2, η ελάττωση της περιεκτικότητας σε θείο ήταν 98% με 99% και για τους δύο διαλύτες εκχύλισης.

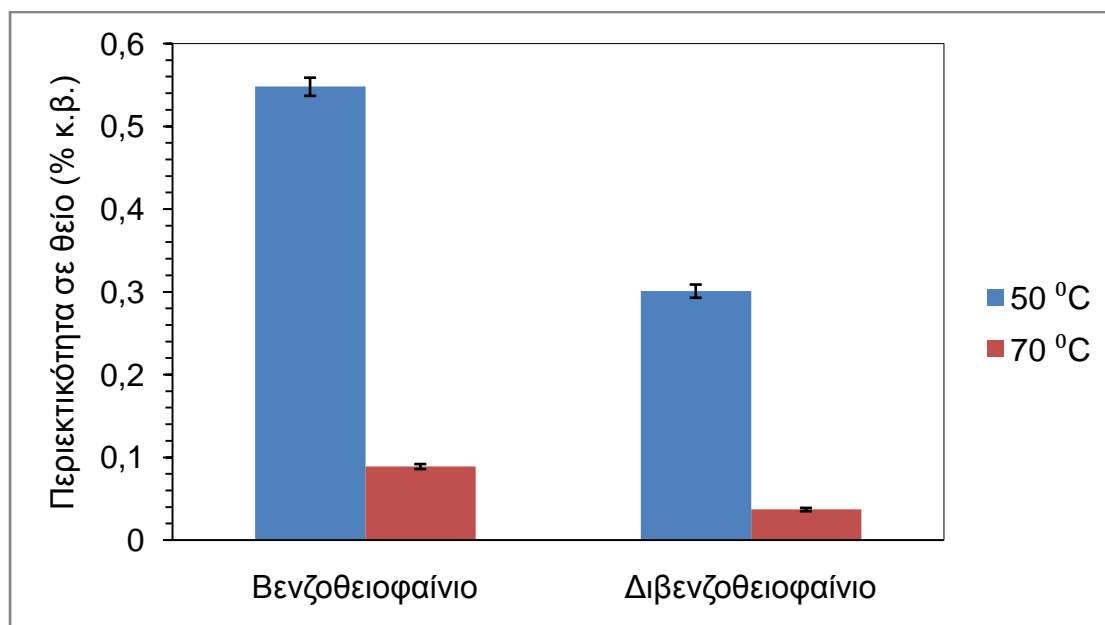
Στην περίπτωση της 1-δωδεκανοθειόλης, η απόδοση αποθείωσής της έφθασε μόνο το 75-78%. Για λόγο διαλύτη/τροφοδοσία ίσο με 2, η μείωση της περιεκτικότητας σε θείο ήταν 79% έως 81% και για τους δύο διαλύτες εκχύλισης. Η χαμηλή ικανότητα αποθείωσης της 1-δωδεκανοθειόλης όπως περιγράφεται στον Πίνακα 5.2 και στον Πίνακα 5.3, μπορεί να αποδοθεί στη χαμηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα του ατόμου θείου. Η μόνη περιοχή δότης ηλεκτρονίων στο μόριο της 1-δωδεκανοθειόλης, είναι η μεγάλη αλκυλομάδα αποτελούμενη από δώδεκα (12) άτομα άνθρακα μέσω της επίδρασης του +I επαγωγικού φαινομένου, το οποίο εξασθενεί σύμφωνα με τη βιβλιογραφία στο τρίτο άτομο άνθρακα. Επιπλέον, η διαλυτότητα των θειολών φαίνεται να επηρεάζει το ρυθμό αντίδρασης: όσο μεγαλύτερη είναι η αλκυλική αλυσίδα, τόσο πιο δύσκολη είναι η οξειδωση. Οι ρυθμοί της αντίδρασης οξειδωσης φαίνεται να επηρεάζονται επίσης από τους διαλύτες (Oae, 1977). Ένας άλλος πιθανός λόγος της χαμηλής ικανότητας αποθείωσης της 1-δωδεκανοθειόλης θα μπορούσε να είναι η πιο περίπλοκη οδός οξειδωσης των θειολών, η οποία ξεκινά με το σχηματισμό δισουλφιδίων, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως (Kesavan, Bonnet-Delpon, & Bégué, 2000), (De Filippis & Scarsella, 2003).

Η διαδικασία αποθείωσης του βενζοθειοφαινίου δεν ήταν αρκετά ικανοποιητική όταν η θερμοκρασία αντίδρασης ήταν 50 °C. Η απόδοση αποθείωσης έφτασε μόνο το 38%, ενώ για την αναλογία διαλύτη/τροφοδοσία ίση με 2 η μείωση της περιεκτικότητας σε θείο ήταν 88% όταν ο διαλύτης εκχύλισης ήταν το ακετονιτρίλιο και 82% όταν ο διαλύτης εκχύλισης ήταν η μεθανόλη. Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια της οξειδωσης του βενζοθειοφαινίου στους 50 °C δεν έγινε καταβύθιση στερεού ιζήματος. Αντίθετα, όταν η θερμοκρασία οξειδωτικής αποθείωσης ήταν 70 °C, λευκό στερεό ίζημα διαχωρίστηκε από το διάλυμα και

ταυτοποιήθηκε με FT-IR στερεής κατάστασης και ^1H NMR. Η απόδοση αποθείωσης αυξήθηκε στο 91%, ενώ για αναλογία διαλύτη/τροφοδοσία ίση με 2, η μείωση της περιεκτικότητας σε θείο μετά την εκχύλιση ήταν 98% και 97% αντίστοιχα, για το ακετονιτρίλιο και τη μεθανόλη.

Στην περίπτωση του διβενζοθειοφαινίου και στις δύο θερμοκρασίες αντίδρασης 50 και 70 °C, λευκό ίζημα καταβυθίστηκε από το υπερκείμενο διάλυμα. Στους 50 °C το ίζημα καταβυθίστηκε σε ένα στάδιο, ενώ στους 70 °C σε τρία στάδια. Όλα τα λευκά στερεά ιζήματα ταυτοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας FT-IR στερεής κατάστασης και ^1H NMR. Η απόδοση αποθείωσης στους 50 °C ήταν 70% και στους 70 °C αυξήθηκε στο 96%. Για αναλογία διαλύτη/τροφοδοσία ίση με 2, η μείωση της περιεκτικότητας σε θείο στους 50 °C ήταν 90% όταν ο διαλύτης εκχύλισης ήταν ακετονιτρίλιο και 86% όταν ο διαλύτης εκχύλισης ήταν η μεθανόλη. Στους 70 °C για αναλογία διαλύτη/τροφοδοσία ίση με 2, η μείωση της περιεκτικότητας σε θείο έφτασε το 98% και για τα δύο εκχυλιστικά μέσα.

Συνεπώς, για τα μίγματα των προτύπων ενώσεων του βενζοθειοφαινίου και του διβενζοθειοφαινίου, οι αποδόσεις αποθείωσης είναι αρκετά ικανοποιητικές μόνον όταν η θερμοκρασία της οξειδωτικής αποθείωσης είναι 70 °C και ο χρόνος αντίδρασης μια ώρα. Και στις δύο περιπτώσεις, λευκά στερεά ιζήματα διαχωρίζονται, απομακρύνονται και καθιζάνουν από το υπερκείμενο. Επιπλέον όπως αναμένονταν, ο ρυθμός αποθείωσης του διαλύματος του διβενζοθειοφαινίου είναι υψηλότερος από εκείνον του διαλύματος του βενζοθειοφαινίου, αφού σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα που αναφέρθηκαν προηγουμένως, η οξείδωση του διβενζοθειοφαινίου είναι ευκολότερη από εκείνη του βενζοθειοφαινίου.



Σχήμα 5.3 Επίδραση της θερμοκρασίας στην οξειδωτική αποθείωση του βενζοθειοφαινίου και του διβενζοθειοφαινίου.

Στο Σχήμα 5.3 αποτυπώνεται η περιεκτικότητα σε θείο (% κ.β.) των μιγμάτων του βενζοθειοφαινίου και διβενζοθειοφαινίου μετά την αντίδραση οξειδωτικής αποθείωσης στους 50 και 70 °C.

Σχεδόν σε κάθε μίγμα πρότυπης θειούχου ένωσης, η αύξηση του λόγου διαλύτη/τροφοδοσία οδηγεί σε χαμηλότερες αποδόσεις μάζας των εκχυλισμένων μιγμάτων, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία οξείδωσης και το διαλύτη εκχύλισης. Η αύξηση της θερμοκρασίας οξείδωσης δεν επηρεάζει σημαντικά τις αποδόσεις μάζας των εκχυλισμένων προϊόντων. Επομένως, η απόδοση κατά μάζα επηρεάζεται κυρίως από την επιλογή του διαλύτη και από το λόγο διαλύτη/τροφοδοσία. Για τις ίδιες συνθήκες αναφορικά με τη θερμοκρασία οξείδωσης και την αναλογία διαλύτη/τροφοδοσία, οι αποδόσεις μάζας είναι συνήθως υψηλότερες όταν ο διαλύτης εκχύλισης είναι η μεθανόλη. Αυτό συμβαίνει γιατί όταν το εκχυλιστικό μέσο είναι το ακετονιτρίλιο, ο διαχωρισμός φάσεων δεν είναι επαρκής αφού η πυκνότητα του διαλύτη της αντίδρασης δηλ. του κ-δεκαεξανίου (0,7733 g/cm³, στους 20 °C) είναι πλησιέστερα στην πυκνότητα του ακετονιτριλίου (0,7824 g/cm³, στους 20 °C) από ότι στην πυκνότητα της μεθανόλης (0,7918 g/cm³, στους 20 °C).

Πίνακας 5.2 Οξειδωτική αποθείωση διαλυμάτων προτύπων θειούχων ενώσεων 1% κ.β. στους 50 °C, ακολουθούμενη από εκχυλιστική αποθείωση. Αναλογία διαλύτη/τροφοδοσίας, περιεκτικότητα σε θείο και απόδοση κατά μάζα.

| Μίγμα | Θειούχος ένωση | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. (μετά την οξείδωση) | Διαλύτης/τροφοδοσία | Ακετονιτρίλιο | | Μεθανόλη | |
|-------|--------------------------|--|---------------------|---------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| | | | | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. |
| 1 | 1-Δωδεκανοθειόλη | 0,223 | 1,0 | 95 | 0,230 | 98 | 0,235 |
| | | | 2,0 | 90 | 0,196 | 96 | 0,198 |
| 2 | Κ-βούτυλο σουλφίδιο | 0,013 | 1,0 | 93 | 0,012 | 99 | 0,014 |
| | | | 2,0 | 92 | 0,008 | 93 | 0,008 |
| 3 | Φαίνυλο σουλφίδιο | 0,029 | 1,0 | 90 | 0,009 | 98 | 0,009 |
| | | | 2,0 | 96 | 0,008 | 98 | 0,008 |
| 4 | Κ-βούτυλο δισουλφίδιο | 0,021 | 1,0 | 98 | 0,008 | 99 | 0,010 |
| | | | 1,5 | 99 | 0,007 | 97 | 0,009 |
| | | | 2,0 | 98 | 0,008 | 99 | 0,009 |
| 5 | Τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο | 0,017 | 1,0 | 94 | 0,014 | 98 | 0,015 |
| | | | 2,0 | 94 | 0,010 | 96 | 0,010 |
| 6 | Φαίνυλο δισουλφίδιο | 0,013 | 1,0 | 99 | 0,011 | 98 | 0,011 |
| | | | 1,5 | 98 | 0,011 | 98 | 0,010 |
| | | | 2,0 | 97 | 0,010 | 98 | 0,010 |
| 7 | Βενζοθειοφαίνιο | 0,548 | 1,0 | 95 | 0,159 | 98 | 0,251 |
| | | | 2,0 | 92 | 0,123 | 94 | 0,180 |
| 8 | Διβενζοθειοφαίνιο | 0,301 | 1,0 | 96 | 0,151 | 98 | 0,212 |
| | | | 2,0 | 95 | 0,097 | 93 | 0,142 |

Πίνακας 5.3 Οξειδωτική αποθείωση διαλυμάτων προτύπων θειούχων ενώσεων 1% κ.β. στους 70 °C, ακολουθούμενη από εκχυλιστική αποθείωση. Αναλογία διαλύτη/τροφοδοσίας, περιεκτικότητα σε θείο και απόδοση κατά μάζα.

| Μίγμα | Θειούχος ένωση | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. (μετά την οξείδωση) | Διαλύτης/τροφοδοσία | Ακετονιτρίλιο | | Μεθανόλη | |
|-------|--------------------------|--|---------------------|---------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| | | | | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. |
| 1 | 1-Δωδεκανοθειόλη | 0,259 | 1,0 | 94 | 0,253 | 99 | 0,265 |
| | | | 2,0 | 92 | 0,202 | 98 | 0,215 |
| 2 | Κ-βούτυλο σουλφίδιο | 0,017 | 1,0 | 99 | 0,007 | 99 | 0,007 |
| | | | 2,0 | 94 | 0,008 | 97 | 0,009 |
| 3 | Φαίνυλο σουλφίδιο | 0,027 | 1,0 | 97 | 0,011 | 98 | 0,011 |
| | | | 1,5 | 97 | 0,010 | 97 | 0,011 |
| | | | 2,0 | 96 | 0,010 | 97 | 0,010 |
| 4 | Κ-βούτυλο δισουλφίδιο | 0,017 | 1,0 | 94 | 0,008 | 99 | 0,009 |
| | | | 1,5 | 96 | 0,008 | 97 | 0,008 |
| | | | 2,0 | 99 | 0,008 | 98 | 0,008 |
| 5 | Τριπ-βούτυλο δισουλφίδιο | 0,024 | 1,0 | 95 | 0,019 | 96 | 0,020 |
| | | | 1,5 | 95 | 0,018 | 98 | 0,018 |
| | | | 2,0 | 97 | 0,017 | 98 | 0,017 |
| 6 | Φαίνυλο δισουλφίδιο | 0,013 | 1,0 | 96 | 0,009 | 96 | 0,010 |
| | | | 1,5 | 96 | 0,009 | 95 | 0,009 |
| | | | 2,0 | 92 | 0,009 | 94 | 0,009 |
| 7 | Βενζοθειοφαίνιο | 0,089 | 1,0 | 92 | 0,028 | 99 | 0,039 |
| | | | 2,0 | - | 0,025 | - | 0,033 |
| 8 | Διβενζοθειοφαίνιο | 0,037 | 1,0 | 99 | 0,023 | 99 | 0,027 |
| | | | 1,5 | 99 | 0,020 | 98 | 0,024 |
| | | | 2,0 | 98 | 0,018 | 96 | 0,023 |

5.6.2 Αποτελέσματα IR υγρής κατάστασης

Τα μίγματα των οκτώ (8) πρότυπων θειούχων ενώσεων παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας για διαλύτη το κ-δεκαεξάνιο. Τόσο ο διαλύτης όσο και οι θειούχες ενώσεις βρίσκονται στα μέσα πετρελαϊκά κλάσματα. Στόχος μας ήταν τα μίγματα να είναι όσο το δυνατόν πιο απλά, προκειμένου να μελετηθεί η επιδεκτικότητα των οκτώ αντιπροσωπευτικών θειούχων ενώσεων στο συγκεκριμένο οξειδωτικό σύστημα και η επίδραση της θερμοκρασίας στην οξειδωτική αποθείωσή τους. Σε αρκετές περιπτώσεις, το φάσμα του κ-δεκαεξανίου επικάλυψε αρκετές από τις κορυφές των διαλυμένων θειούχων ενώσεων.

Οι δονήσεις τάσεις που αποδίδονται στο δεσμό C-S ($700-600\text{ cm}^{-1}$) και στο δεσμό S-S ($500-400\text{ cm}^{-1}$), παρόλο που έχουν μικρή αξία στο δομικό προσδιορισμό, ήταν εκτός της περιοχής μελέτης των φασμάτων μας. Όμοια, η ασθενής απορρόφηση τάσης του δεσμού S-H των αλειφατικών μερκαπτανών ($2600-2550\text{ cm}^{-1}$) δεν ήταν δυνατόν να ανιχνευτεί στα φάσματά μας (Silverstein et al. 2005).

Πρωτίστως, τα φάσματα των σουλφονών δείχνουν ισχυρές ζώνες απορρόφησης στα $1350-1300$ και $1160-1120\text{ cm}^{-1}$. Αυτές οι απορροφήσεις προκύπτουν αντίστοιχα από την αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης του SO_2 . Οι δεσμοί υδρογόνου έχουν ως αποτέλεσμα απορροφήσεις κοντά στα 1300 και 1125 cm^{-1} . Τα άλκυλο και αρύλιο σουλφοξειδία δείχνουν ισχυρές απορροφήσεις στην περιοχή $1070-1030\text{ cm}^{-1}$. Επειδή η ομάδα του σουλφοξειδίου είναι επίσης επιδεκτική στο σχηματισμό δεσμών υδρογόνου, η απορρόφηση μετατοπίζεται σε ελαφρώς χαμηλότερες συχνότητες (Silverstein et al. 2005).

Η παρακολούθηση της προόδου της διαδικασίας οξείδωσης έγινε με εξέταση των φασμάτων IR δειγμάτων που αποσύρθηκαν από το μίγμα της αντίδρασης κατά τη διάρκεια της οξειδωτικής αποθείωσης. Το οξικό οξύ το οποίο είναι παρόν στο μίγμα της αντίδρασης, βρίσκεται στη διμερή του μορφή αφού εμφανίζει μια έντονη απορρόφηση τάσης του δεσμού C=O στα 1716 cm^{-1} . Επιπλέον δύο απορροφήσεις εμφανίστηκαν στο φάσμα του οξικού οξέος, που προέκυψαν από τη δόνηση τάσης του δεσμού C-O και κάμψης του δεσμού O-H κοντά στα 1289 cm^{-1} και 1415 cm^{-1} αντιστοίχως (Silverstein et al. 2005). Η κορυφή δόνησης τάσης του δεσμού C-O επικάλυψε την πιο ευδιάκριτη κορυφή της ομάδας των σουλφονών περί τα 1300 cm^{-1} , μη επιτρέποντας την κατάληξη σε σαφή και ασφαλή συμπεράσματα σχετικά με την ολοκλήρωση της αντίδρασης οξείδωσης. Ως εκ τούτου, η κορυφή σουλφονών στα $1160-1120\text{ cm}^{-1}$ και η κορυφή σουλφοξειδίων στα $1070-1030\text{ cm}^{-1}$ αξιοποιήθηκε όπου ήταν εφικτό, για την παρακολούθηση της αντίδρασης οξείδωσης, υπό την προϋπόθεση ότι δεν καλύπτονται από κάποια άλλη κορυφή.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη του φάσματος FT-IR της 1-δωδεκανοθειόλης, αφού παρουσιάζει χαμηλή απόδοση αποθείωσης από τις υπόλοιπες αλειφατικές θειούχες ενώσεις και στις δύο θερμοκρασίες 50 και $70\text{ }^\circ\text{C}$ της αντίδρασης οξείδωσης, καθώς επίσης

μετά την εκχύλιση των οξειδωμένων προϊόντων με ακετονιτρίλιο και μεθανόλη. Το αρχικό φάσμα του διαλύματος της 1-δωδεκανοθειόλης ήταν όμοιο με το φάσμα του κ-δεκαεξανίου, εξαιτίας των κοινών απορροφήσεων των μεθυλικών και μεθυλενικών ομάδων. Η παρατήρηση των κορυφών των σουλφονών και των σουλφοξειδίων στα 1133 και 1062 cm^{-1} αντίστοιχα, έδειξε ότι και οι δύο ενώσεις σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Προοδευτικά, η κορυφή των σουλφοξειδίων εξαφανίζεται από το φάσμα του οξειδωμένου προϊόντος ενώ η κορυφή των σουλφονών παραμένει. Η ένταση της κορυφής ήταν μεγαλύτερη όταν η θερμοκρασία αντίδρασης ήταν 70 °C, υποδηλώνοντας ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οξείδωσης εννοεί το σχηματισμό των σουλφονών. Το ίδιο φαινόμενο παρουσιάστηκε επίσης στα φάσματα FT-IR των εκχυλισμένων προϊόντων, όπου η κορυφή στα 1133 cm^{-1} που αντιστοιχεί στις σουλφόνες είναι επίσης παρούσα.

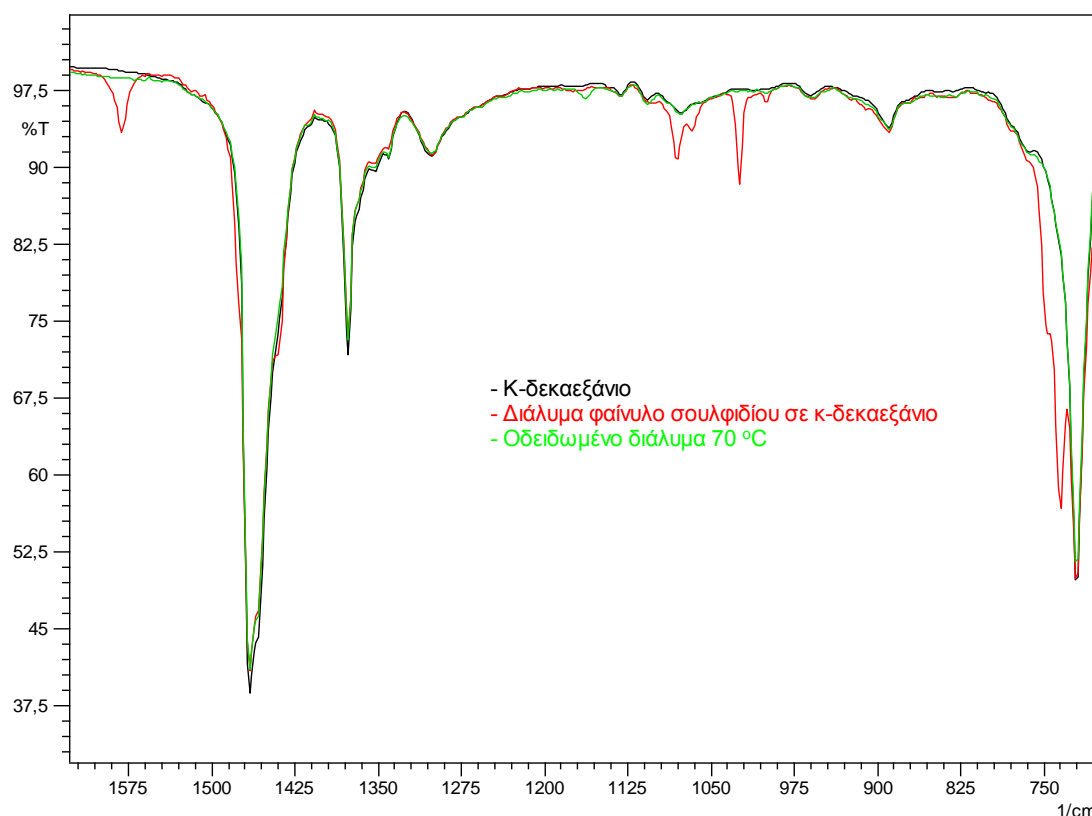
Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι θειόλες ακολουθούν ένα πιο πολύπλοκο μονοπάτι οξείδωσης, το οποίο ξεκινάει με το σχηματισμό δισουλφιδίων. Η οξείδωση των δισουλφιδίων οδηγεί τελικά σε σουλφονικά οξέα, αλλά συχνά μπορούν να ληφθούν πολλές από τις ενδιάμεσες ενώσεις. Επιπλέον, όσο πιο μακριά είναι η αλκυλική αλυσίδα τόσο πιο δύσκολη είναι η οξείδωση. Επομένως, μπορεί να υποθεθεί ότι ο σχηματισμός σουλφονών ή άλλων ενώσεων θείου (δηλ. σουλφονικών αλάτων ή εστέρων με συχνότητα τάσης 1372-1335 cm^{-1} , σουλφονικών οξέων με συχνότητα τάσης 1350-1342 cm^{-1}) με μεγάλη αλυσίδα αλκυλίου, έχει ως αποτέλεσμα να χάνουν το διπολικό τους χαρακτήρα και ως εκ τούτου να παραμένουν στην οργανική φάση του μίγματος της αντίδρασης. Συνεπώς, το οξικό οξύ δεν μπορεί να λειτουργήσει ως ένας αποτελεσματικός διαλύτης απομακρύνοντάς τις από την οργανική στην υδατική φάση, ενώ στη συνέχεια το ακετονιτρίλιο και η μεθανόλη δεν μπορούν να τις εκχυλίσουν αποτελεσματικά από το οξειδωμένο προϊόν.

Το φάσμα του διαλύματος του κ-βούτυλο σουλφιδίου είναι σχεδόν ίδιο με εκείνο του κ-δεκαεξανίου. Δύο επιπλέον κορυφές στα 1271 και 1220 cm^{-1} μπορούν να αποδοθούν σε σκελετικές C-C δονήσεις του μεθινίου. Στα φάσματα FT-IR των οξειδωμένων προϊόντων και στις δύο θερμοκρασίες αντίδρασης 50, 70 °C, η κορυφή στα 1137 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό των πολικών σουλφονών. Κατά τη διάρκεια της οξείδωσης, οι κορυφές που αποδίδονται στις σκελετικές δονήσεις των μεθινικών C-C εξαφανίστηκαν λόγω της αφαίρεσης των οξειδωμένων μορίων από την οργανική στην υδατική φάση. Τα φάσματα FT-IR των εκχυλισμένων προϊόντων ήταν σχεδόν τα ίδια με εκείνο του κ-δεκαεξανίου, με εξαίρεση την κορυφή στα 1025 cm^{-1} που αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-O εξαιτίας ιχνών μεθανόλης.

Στα διαλύματα των θειούχων αρωματικών ενώσεων, οι πιο χαρακτηριστικές και πληροφοριακές ισχυρές απορροφήσεις είναι εκείνες που προκύπτουν από τις εκτός επιπέδου κάμπυεις (out-of-plane, “oop”) των C-H δεσμών του αρωματικού δακτυλίου. Αυτές οι απορροφήσεις εμφανίζονται στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων μεταξύ 900 και 700 cm^{-1} .

Επίσης, απορροφήσεις μικρής έντασης που οφείλονται στις εντός επιπέδου κάμψεις εμφανίζονται στην περιοχή $1300-1000\text{ cm}^{-1}$. Σκελετικές δονήσεις, που περιλαμβάνουν τάσεις του δεσμού C-C εντός του αρωματικού δακτυλίου, απορροφούν στις περιοχές $1600-1585$ και $1500-1400\text{ cm}^{-1}$ (Silverstein et al. 2005).

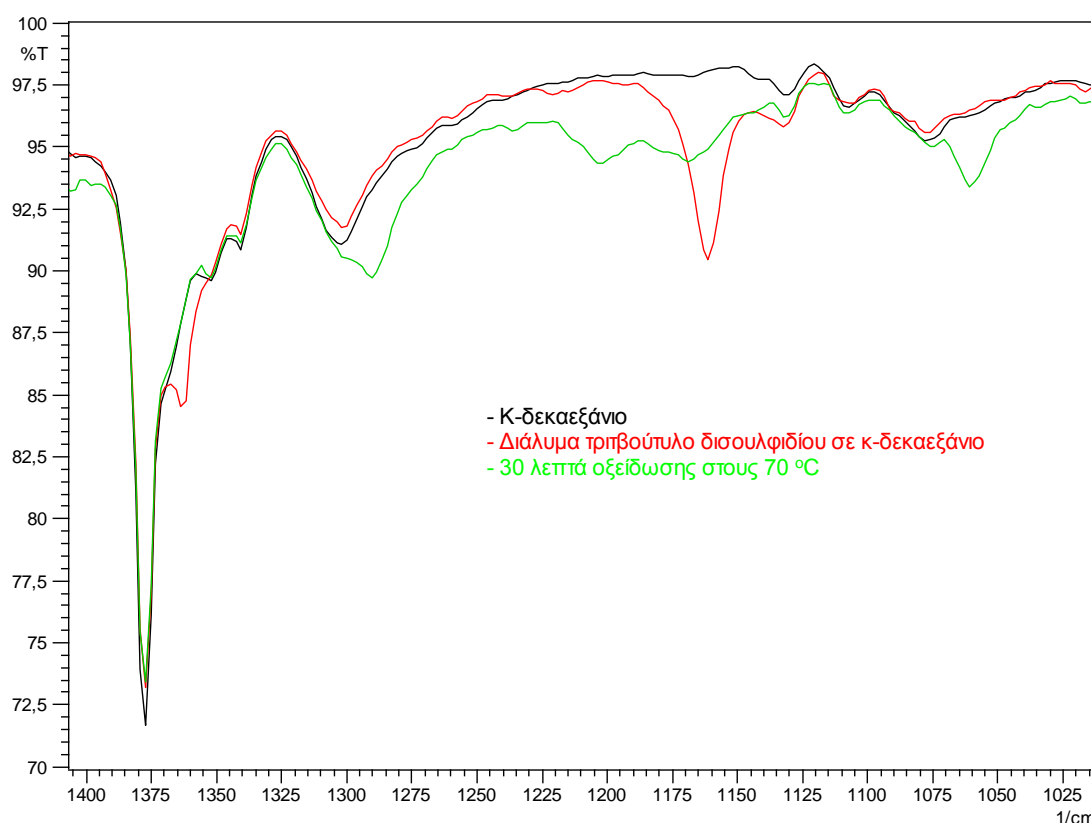
Στο διάλυμα του φαίνυλο σουλφιδίου οι κορυφές των εκτός του επιπέδου κάμψεων των αρωματικών, παρατηρούνται στα 746 και 735 cm^{-1} . Μικρής έντασης κορυφές των εντός του επιπέδου κάμψεων των αρωματικών, εμφανίστηκαν στα $1081, 1068, 1025, 1000\text{ cm}^{-1}$. Μια δόνηση τάσης αρωματικού δακτυλίου εμφανίστηκε στα 1581 cm^{-1} . Κατά τη διάρκεια της οξειδωτικής αποθείωσης του φαίνυλο σουλφιδίου στους 50 και $70\text{ }^\circ\text{C}$, οι κορυφές που αντιστοιχούν στα αρωματικά εξαφανίστηκαν, ενώ μια μικρή κορυφή εμφανίστηκε στα 1163 cm^{-1} η οποία μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό σουλφόνης. Τα φάσματα FT-IR των εκχυλισμένων προϊόντων ήταν όμοια με εκείνα του κ-δεκαεξανίου. Η κορυφή των σουλφονών εξαφανίστηκε καθώς τα πολικά μόριά τους απομακρύνθηκαν από τους διαλύτες εκχύλισης. Η κορυφή της δόνησης τάσης του δεσμού C-O της μεθανόλης παρατηρήθηκε στα 1027 cm^{-1} . Τα φάσματα FT-IR του αρχικού και του οξειδωμένου διαλύματος απεικονίζονται στο Σχήμα 5.4.



Σχήμα 5.4 FT-IR υγρής κατάστασης του διαλύτη κ-δεκαεξανίου, του διαλύματος του φαίνυλο σουλφιδίου (περιεκτικότητας σε θείο 1% κ.β.) και του οξειδωμένου προϊόντος στους $70\text{ }^\circ\text{C}$ στην περιοχή $1627-703\text{ cm}^{-1}$. Αριθμός σαρώσεων: 20, ανάλυση: $4,0\text{ cm}^{-1}$.

Το φάσμα FT-IR του διαλύματος του κ-βούτυλο δισουλφιδίου μοιάζει πολύ με τα φάσματα του κ-δεκαεξανίου και του διαλύματος του κ-βούτυλο σουλφιδίου. Εξαιρέση αποτελούν οι κορυφές στα 1216 cm^{-1} και 910 cm^{-1} εξαιτίας των σκελετικών δονήσεων C-C του μεθινίου. Στην αρχή της οξείδωσης στους $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, εμφανίστηκε μια κορυφή στα 1133 cm^{-1} που θα μπορούσε να οφείλεται στο σχηματισμό σουλφόνης. Τα φάσματα FT-IR των οξειδωμένων διαλυμάτων ήταν όμοια με το φάσμα του κ-δεκαεξανίου, ενώ κατά τη διάρκεια των εκχυλίσεων με μεθανόλη η C-O κορυφή εμφανίστηκε στα 1026 cm^{-1} .

Γενικά, το τριτοταγές βουτύλιο δημιουργεί δύο απορροφήσεις λόγω κάμψεων του δεσμού C-H, μια στην περιοχή $1395\text{-}1385\text{ cm}^{-1}$ και μια κοντά στα 1370 cm^{-1} . Η απορρόφηση στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων είναι πιο έντονη (Silverstein et al. 2005). Στην περίπτωση του διαλύματος του τριτ-βούτυλο δισουλφιδίου, η πιο έντονη κορυφή αυτού του ζεύγους παρατηρείται στα 1363 cm^{-1} , αφού το μεγαλύτερο μέρος του φάσματος επικαλύπτεται από το κ-δεκαεξάνιο. Επιπλέον, μια απορρόφηση παρατηρήθηκε στα 1161 cm^{-1} λόγω των σκελετικών δονήσεων τάσης του δεσμού C-C και μια κορυφή σουλφοξειδίου εμφανίστηκε στα 1060 cm^{-1} κατά τη διάρκεια της βαθμιαίας οξείδωσης του μίγματος.

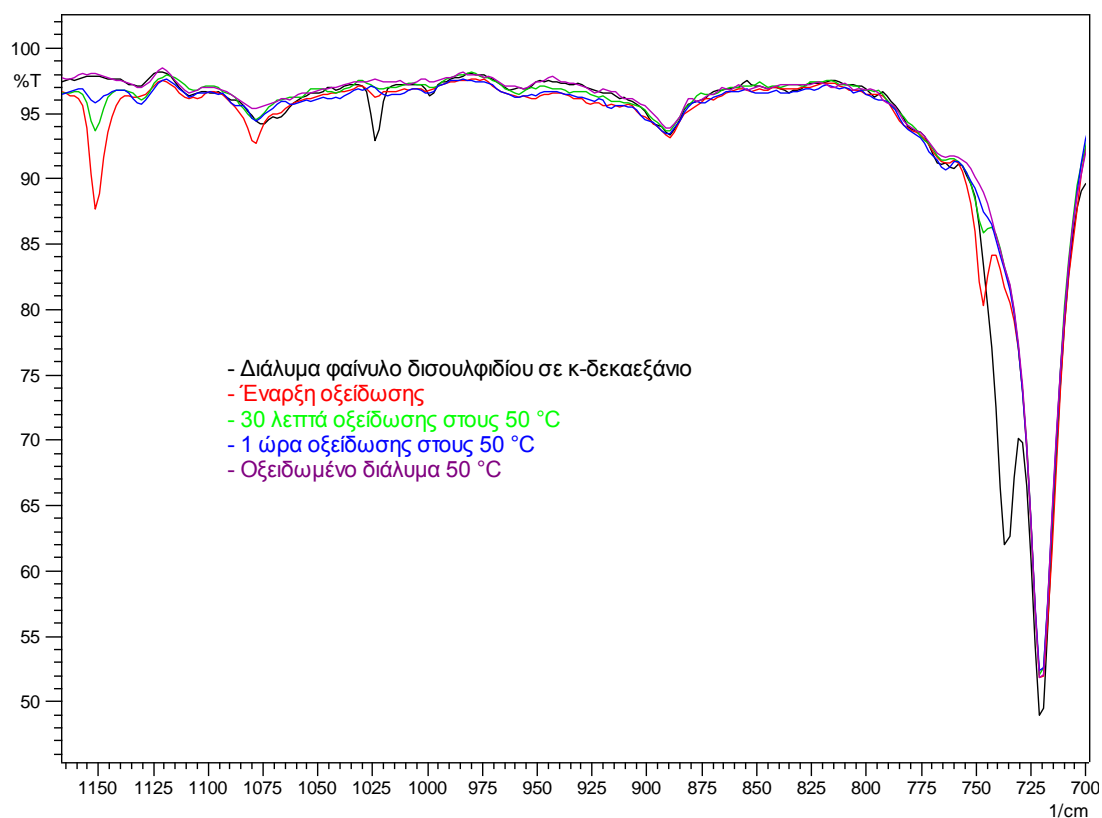


Σχήμα 5.5 FT-IR υγρής κατάστασης του διαλύτη κ-δεκαεξανίου, του διαλύματος του τριτ-βούτυλο δισουλφιδίου (περιεκτικότητα σε θείο 1% κ.β.) και του μίγματος αντίδρασης τα πρώτα 30 λεπτά οξείδωσης στους $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, στην περιοχή $1406\text{-}1013\text{ cm}^{-1}$. Αριθμός σαρώσεων: 20, ανάλυση: $4,0\text{ cm}^{-1}$.

Οι παραπάνω φασματοσκοπικές παρατηρήσεις απεικονίζονται στο Σχήμα 5.5.

Τα φάσματα FT-IR των οξειδωμένων διαλυμάτων του τριτ-βούτυλο δισουλφιδίου και στις δύο θερμοκρασίες οξείδωσης 50, 70 °C και των εκχυλισμένων προϊόντων τους χρησιμοποιώντας ακετονιτρίλιο και μεθανόλη, ήταν όμοια με εκείνο του κ-δεκαεξανίου. Η χαρακτηριστική κορυφή στα 1025 cm^{-1} η οποία προκύπτει από τη δόνηση τάσης του δεσμού C-O της μεθανόλης ήταν επίσης παρούσα.

Στα φάσματα FT-IR του φαίνυλο δισουλφιδίου, η κορυφή των εκτός του επιπέδου κάμψεων C-H του αρωματικού δακτυλίου παρατηρήθηκε στα 736 cm^{-1} . Οι μικρής έντασης κορυφές των εντός του επιπέδου κάμψεων του δεσμού C-H παρατηρήθηκαν στα 1067, 1024 και 999 cm^{-1} , ενώ μια δόνηση τάσης του αρωματικού δακτυλίου εμφανίστηκε στα 1581 cm^{-1} . Σε θερμοκρασία αντίδρασης 70 °C, όλες οι παραπάνω απορροφήσεις εξαφανίστηκαν και το φάσμα FT-IR του οξειδωμένου προϊόντος ήταν ίδιο με του κ-δεκαεξανίου.

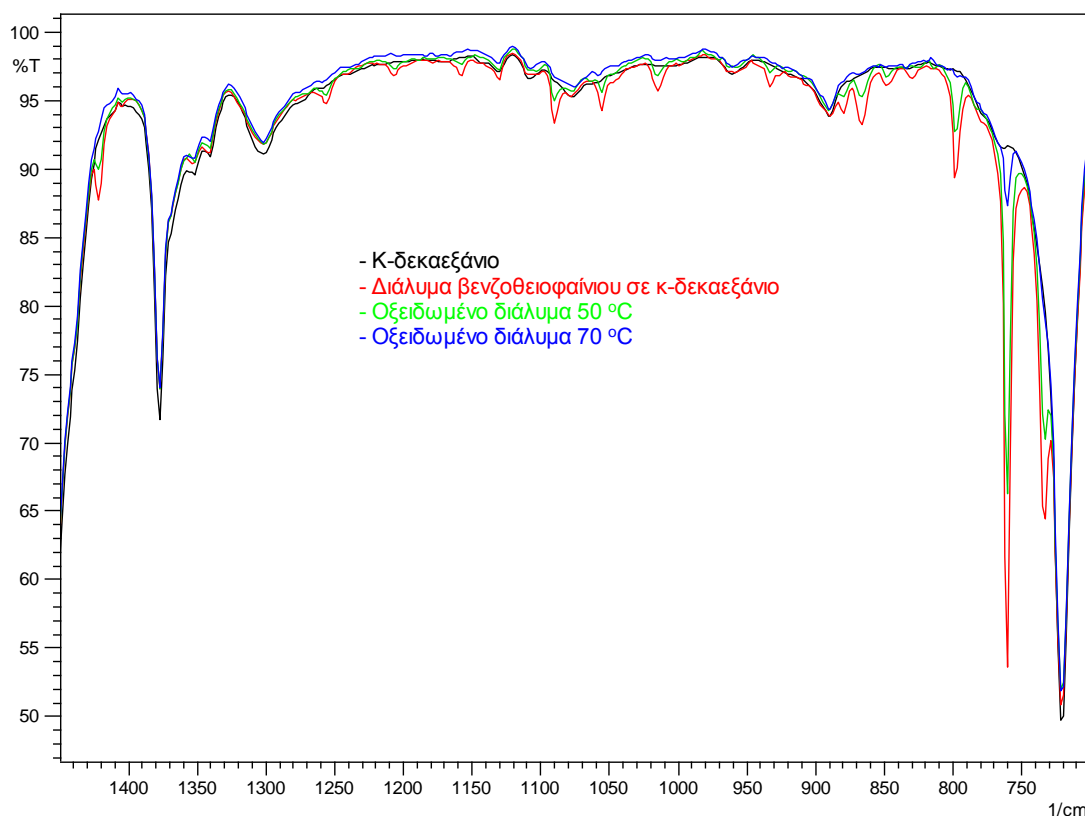


Σχήμα 5.6 FT-IR υγρής κατάστασης του διαλύματος του φαίνυλο δισουλφιδίου (περιεκτικότητας σε θείο 1% κ.β.), του μίγματος αντίδρασης κατά την έναρξη οξείδωσης, μετά 30 λεπτά και μία ώρα οξείδωσης στους 50 °C και του οξειδωμένου προϊόντος, στην περιοχή 1166-699 cm^{-1} . Αριθμός σαρώσεων: 20, ανάλυση: 4,0 cm^{-1} .

Αντίθετα, κατά τη διάρκεια της οξειδωτικής αποθείωσης του φαίνυλο δισουλφιδίου στους 50 °C οι κορυφές που αναφέρθηκαν προηγουμένως βαθμιαία εξαφανίστηκαν, ενώ δύο επιπλέον κορυφές εμφανίστηκαν προοδευτικά στα 1151 και 1079 cm^{-1} , οι οποίες μπορούν να αποδοθούν αντίστοιχα στο σχηματισμό σουλφονών και σουλφοξειδίων. Στα φάσματα FT-IR των εκχυλισμένων προϊόντων, οι κορυφές σουλφονών/σουλφοξειδίων εξαφανίστηκαν, ενώ περιστασιακά παρατηρήθηκε η C-O κορυφή δόνησης τάσης της μεθανόλης στα 1025 cm^{-1} . Τα φάσματα FT-IR της οξείδωσης του φαίνυλο δισουλφιδίου στους 50 °C αναπαριστώνται στο Σχήμα 5.6.

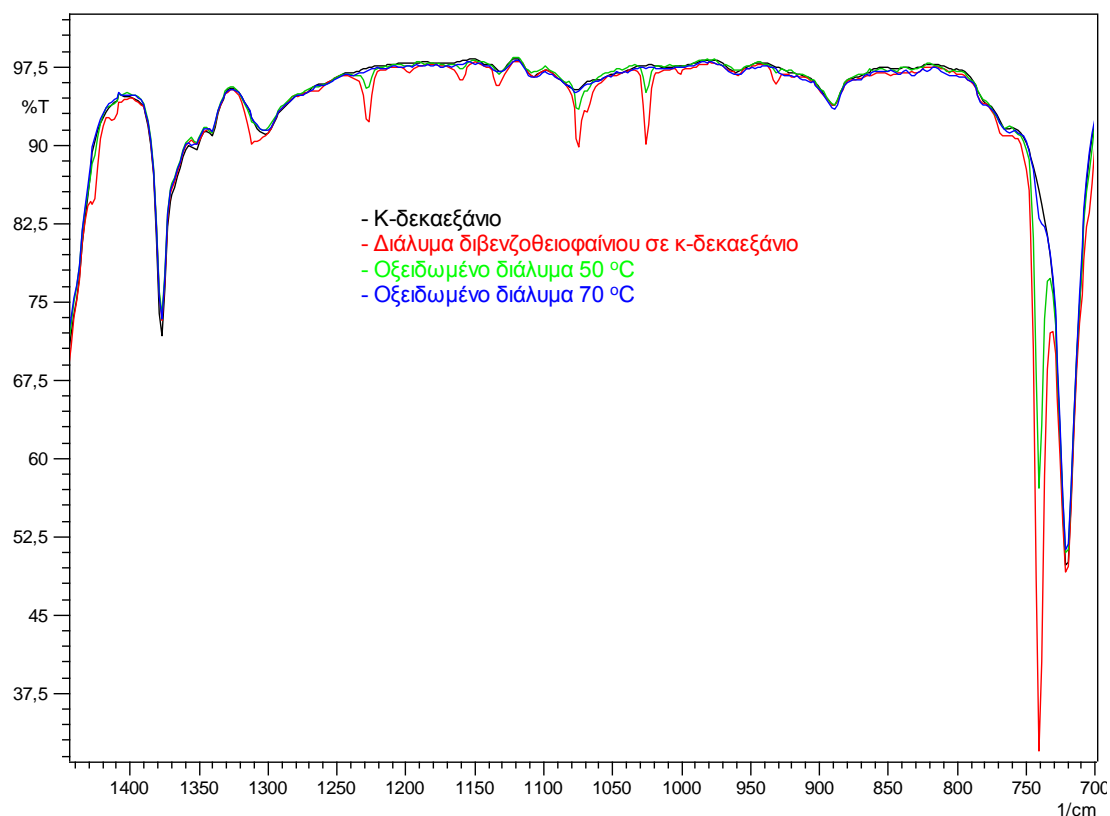
Τα αποτελέσματα της οξείδωσης του βενζοθειοφαινίου παρουσιάζουν αρκετό ενδιαφέρον, καθώς η διαφορά στις αποδόσεις αποθείωσης, στις θερμοκρασίες αντίδρασης των 50 και 70 °C, είναι σημαντική. Επιπλέον, η οξείδωση του διαλύματος του βενζοθειοφαινίου στους 70 °C είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό λευκού στερεού ιζήματος. Στο φάσμα FT-IR του διαλύματος βενζοθειοφαινίου σε κ-δεκαεξάνιο, οι κορυφές των εκτός επιπέδου κάμψεων C-H των αρωματικών παρατηρήθηκαν στα 880, 866, 847, 830, 798, 760 και 734 cm^{-1} . Οι μικρής έντασης κορυφές των εντός επιπέδου κάμψεων C-H των αρωματικών εμφανίστηκαν στα 1256, 1207, 1158, 1090, 1055 και 1015 cm^{-1} , ενώ μια κορυφή δόνησης τάσης αρωματικού δακτυλίου παρατηρήθηκε στα 1421 cm^{-1} (Coates 2000).

Τα φάσματα FT-IR του οξειδωμένου προϊόντος στους 70 °C και των εκχυλισμένων προϊόντων του χρησιμοποιώντας μεθανόλη και ακετονιτρίλιο, ήταν σχεδόν τα ίδια με το φάσμα του κ-δεκαεξανίου. Εξαίρεση αποτέλεσε η κορυφή στα 760 cm^{-1} , η οποία παρέμεινε. Η χαρακτηριστική κορυφή της μεθανόλης εμφανίστηκε επίσης στα 1025 cm^{-1} . Σε θερμοκρασία αντίδρασης 50 °C, σχεδόν όλες οι απορροφήσεις του αρχικού διαλύματος που αναφέρθηκαν προηγουμένως παρέμειναν στο φάσμα FT-IR του οξειδωμένου προϊόντος, αντανακλώντας τη χαμηλή απόδοση αποθείωσής του στους 50 °C. Κατά τη διάρκεια των εκχυλίσεων οι παραπάνω κορυφές εξαφανίστηκαν από το φάσμα εκτός από τις κορυφές χαμηλής έντασης στα 798 και 760 cm^{-1} . Η C-O δόνηση τάσης εμφανίστηκε στα 1024 cm^{-1} . Τα FT-IR της οξείδωσης του βενζοθειοφαινίου στους 50 και 70 °C αναπαριστώνται ευκρινώς στο Σχήμα 5.7.



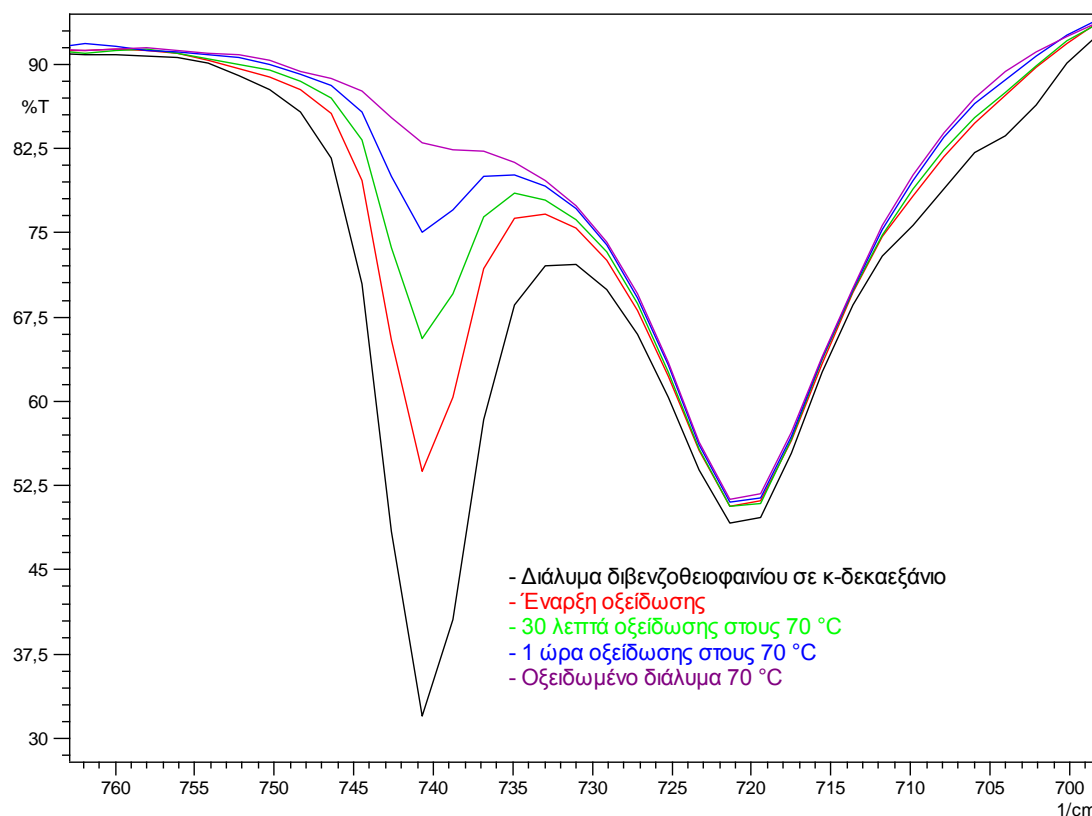
Σχήμα 5.7 FT-IR υγρής κατάστασης του διαλύτη κ-δεκαεξανίου, του διαλύματος του βενζοθειοφαινίου (περιεκτικότητας σε θείο 1% κ.β.) και των οξειδωμένων προϊόντων του στους 50 και στους 70 °C, στην περιοχή 1448-702 cm^{-1} . Αριθμός σαρώσεων: 20, ανάλυση: 4,0 cm^{-1} .

Το φάσμα FT-IR του διαλύματος διβενζοθειοφαινίου έδειξε: μια κορυφή των εκτός του επιπέδου κάμψεων των αρωματικών C-H στα 740 cm^{-1} , κορυφές μικρής έντασης των εντός του επιπέδου κάμψεων των αρωματικών στα 1228, 1198, 1160, 1075, 1069, 1026, 1001 cm^{-1} και δύο επιπλέον κορυφές στα 1427 και 1413 cm^{-1} που αποδίδονται σε δόνηση τάσης του αρωματικού δακτυλίου. Η οξείδωση των διαλυμάτων του διβενζοθειοφαινίου και στις δύο θερμοκρασίες αντίδρασης 50 και 70 °C, οδήγησε στη σύνθεση λευκών στερεών ιζημάτων. Παρόλα αυτά, υπάρχει μια σημαντική διαφορά στις αποδόσεις αποθείωσης των οξειδώσεων καθώς στους 50 °C η απόδοση αποθείωσης ήταν 70%, ενώ στους 70 °C αυξήθηκε στο 96%. Αυτά τα αποτελέσματα μπορούν επίσης να δικαιολογηθούν με παρατήρηση των FT-IR φασμάτων των οξειδωμένων υπερκείμενων που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.8.



Σχήμα 5.8 FT-IR υγρής κατάστασης του διαλύτη κ-δεκαεξανίου, του διαλύματος του διβενζοθειοφαινίου (περιεκτικότητας σε θείο 1% κ.β.) και των οξειδωμένων προϊόντων του στους 50 και στους 70 °C, στην περιοχή 1443-699 cm^{-1} . Αριθμός σαρώσεων: 20, ανάλυση: 4,0 cm^{-1} .

Στο φάσμα FT-IR του οξειδωμένου διαλύματος στους 70 °C, οι χαρακτηριστικές αρωματικές κορυφές εξαφανίστηκαν και το φάσμα ήταν σχεδόν ταυτόσημο με εκείνο του κ-δεκαεξανίου. Αντίθετα, στους 50 °C, οι χαμηλής έντασης κορυφές των εντός επιπέδου κάμψεων των C-H αρωματικών και η πιο χαρακτηριστική κορυφή στην “oop” περιοχή στα 740 cm^{-1} εξακολουθεί να υπάρχει, διότι υπάρχει μια ποσότητα διβενζοθειοφαινίου που δεν έχει ακόμα οξειδωθεί. Κατά τη διάρκεια των εκχυλίσεων χρησιμοποιώντας μεθανόλη και ακετονιτρίλιο, οι κορυφές που αναφέρθηκαν προηγουμένως εξαφανίστηκαν από το φάσμα. Εξαίρεση αποτελεί η κορυφή στην “oop” περιοχή η οποία παρέμεινε, αν και ελαττώθηκε σημαντικά. Η μελέτη των FT-IR φασμάτων των δειγμάτων του υπερκείμενου που αποσύρθηκαν ανά διαστήματα από το μίγμα της αντίδρασης, έδειξαν ότι οι εντάσεις των κορυφών του αρχικού διαλύματος που αφορούν απορροφήσεις αρωματικού δακτυλίου, ελαττώθηκαν από την αρχή της αντίδρασης οξείδωσης.



Σχήμα 5.9 FT-IR υγρής κατάστασης του διαλύματος του διβενζοθειοφαινίου (περιεκτικότητας σε θείο 1% κ.β.), του μίγματος αντίδρασης κατά την έναρξη οξείδωσης, μετά 30 λεπτά και μία ώρα οξείδωσης στους 70 °C και του οξειδωμένου προϊόντος, στην περιοχή 763-699 cm^{-1} . Αριθμός σάρωσης: 20, ανάλυση: 4,0 cm^{-1} .

Στο Σχήμα 5.9, είναι φανερό ότι η ένταση της κορυφής των αρωματικών C-H στα 740 cm^{-1} βαθμιαία ελαττώνεται και τελικά ελαχιστοποιείται, καθώς με την πάροδο του χρόνου το διβενζοθειοφαινίο οξειδώνεται, διαχωρίζεται, και απομακρύνεται από το υπερκείμενο διάλυμα ως ίζημα.

Οι χαρακτηριστικές κορυφές των φασμάτων FT-IR των αρχικών διαλυμάτων των προτύπων θειούχων ενώσεων, συνοψίζονται στον Πίνακα 5.4. Οι απορροφήσεις του διαλύτη, κ-δεκαεξανίου, δεν έχουν συμπεριληφθεί. Στον Πίνακα 5.4, παρουσιάζονται επίσης οι χαρακτηριστικές ομάδες που με παρακολούθηση των εντάσεων των απορροφήσεών τους, διαπιστώθηκε η εξέλιξη της αντίδρασης της οξείδωσης σε κάθε διάλυμα πρότυπης θειούχου ενώσεως.

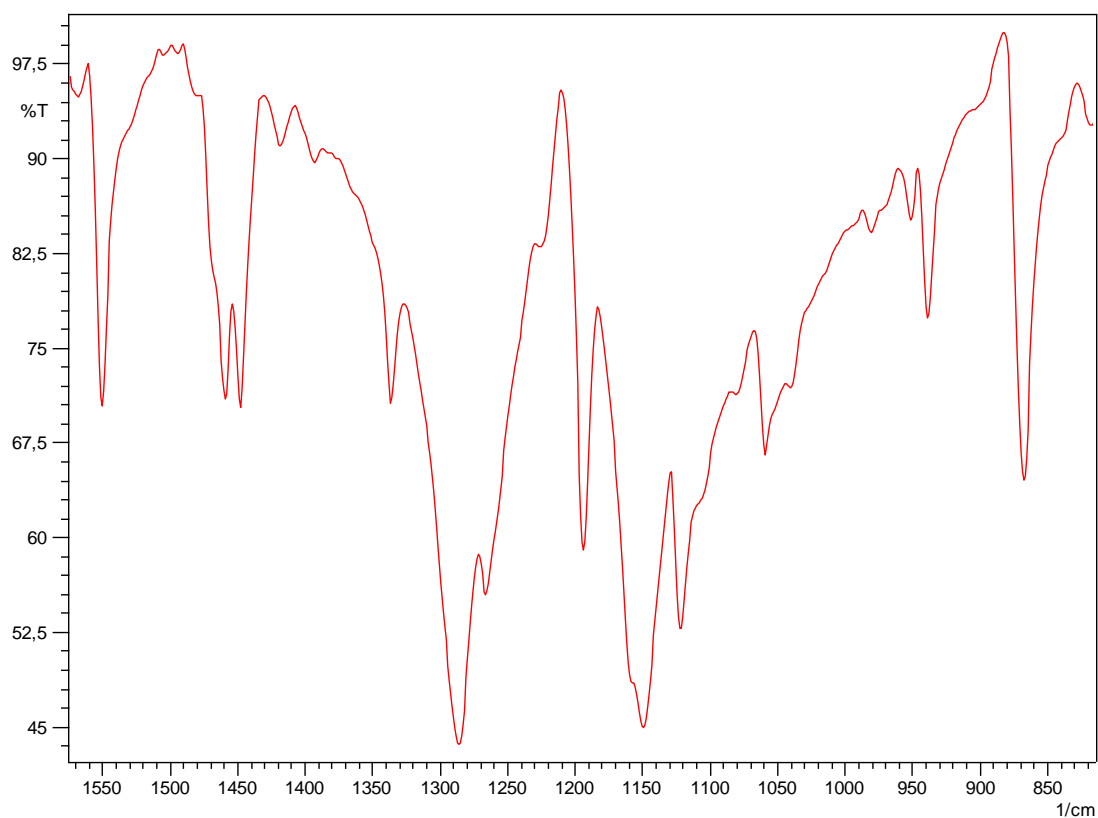
Πίνακας 5.4 Απορροφήσεις FT-IR των διαλυμάτων των προτύπων θειούχων ενώσεων, πριν και κατά την οξείδωσή τους. Χαρακτηριστικές ομάδες που συμβάλλουν στην παρακολούθηση της οξειδωτικής διαδικασίας. Οι απορροφήσεις του διαλύτη του κ-δεκαεξανίου έχουν αφαιρεθεί.

| Απορροφήσεις FT-IR των διαλυμάτων των προτύπων θειούχων ενώσεων (cm ⁻¹) | | | | | | | | |
|---|------------------|---------------------|------------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------|------------------------------------|--|
| Χαρακτηριστικές ομάδες | 1-Δωδεκανοθειόλη | Κ-βούτυλο σουλφίδιο | Φαίνυλο σουλφίδιο | Κ-βούτυλο δισουλφίδιο | Τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο | Φαίνυλο δισουλφίδιο | Βενζοθειοφαίνιο | Διβενζοθειοφαίνιο |
| Κάμψεις C-H τριτοταγούς ομάδας | - | - | - | - | 1363 | - | - | - |
| Σκελετικές δονήσεις τάσης C-C | - | 1271, 1220 | - | 1216, 910 | 1161 | - | - | - |
| Δόνηση τάσης αρωματικού δακτυλίου | - | - | 1581 | - | - | 1581 | 1421 | 1427, 1413 |
| Κάμψεις εντός επιπέδου αρωματικών C-H | - | - | 1081, 1068, 1025, 1000 | - | - | 1067, 1024, 999 | 1256, 1207, 1158, 1090, 1055, 1015 | 1228, 1198, 1160, 1075, 1069, 1026, 1001 |
| Κάμψεις εκτός επιπέδου αρωματικών C-H | - | - | 746, 735 | - | - | 736 | 880, 866, 847, 830, 798, 760, 734 | 740 |

| Απορροφήσεις FT-IR που χρησιμοποιήθηκαν για την παρακολούθηση της οξειδωσης των διαλυμάτων (cm ⁻¹) | | | | | | | | |
|--|------------------|---------------------|-------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------|-----------------|-------------------|
| Χαρακτηριστικές ομάδες | 1-Δωδεκανοθειόλη | Κ-βούτυλο σουλφίδιο | Φαίνυλο σουλφίδιο | Κ-βούτυλο δισουλφίδιο | Τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο | Φαίνυλο δισουλφίδιο | Βενζοθειοφαίνιο | Διβενζοθειοφαίνιο |
| Συμμετρική δόνηση τάσης SO ₂ | 1133 | 1137 | 1163 | 1133 | - | 1151 | - | - |
| Δόνηση τάσης S=O | 1062 | - | - | - | 1060 | 1079 | - | - |
| Κάμψεις εκτός επιπέδου αρωματικών C-H | - | - | - | - | - | 736 | 760, 734 | 740 |

5.6.3 Αποτελέσματα IR στερεής κατάστασης

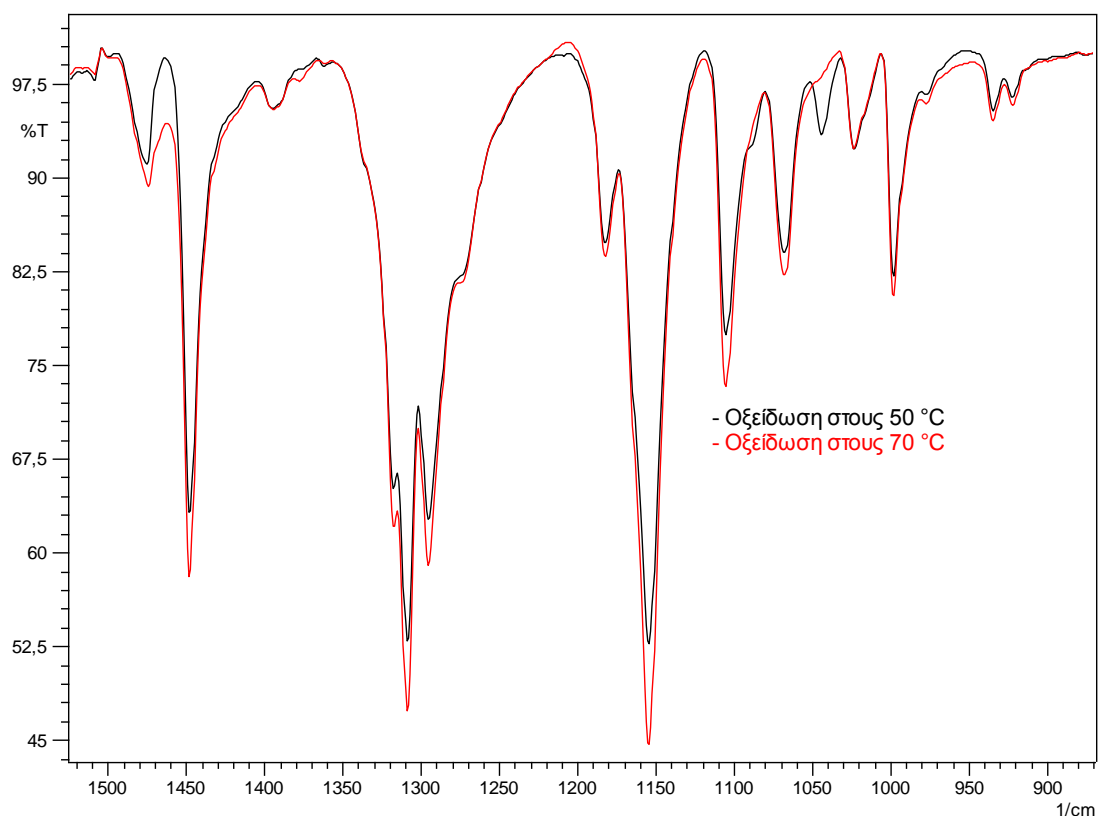
Η ταυτοποίηση των λευκών στερεών που προέκυψαν από την οξείδωση του βενζοθειοφαινίου στους 70 °C, έδειξε ότι είχε σχηματιστεί σουλφόνη, αφού στο φάσμα FT-IR στερεής κατάστασης εμφανίστηκαν δύο απορροφήσεις στα 1286 και 1149 cm^{-1} , οι οποίες είναι χαρακτηριστικές των αντισυμμετρικών και συμμετρικών δονήσεων τάσης του SO_2 . Η απορρόφηση στα 1060 cm^{-1} λόγω των σουλφοξειδίων ήταν μηδαμινή. Ένα τμήμα του φάσματος FT-IR του στερεού υπολείμματος που προέκυψε από την οξείδωση του βενζοθειοφαινίου στους 70 °C φαίνεται στο Σχήμα 5.10. Το πλήρες φάσμα FT-IR στερεής κατάστασης του οξειδωμένου βενζοθειοφαινίου παρουσιάζεται στο Σχήμα Γ-34 του Παραρτήματος Γ.



Σχήμα 5.10 FT-IR στερεής κατάστασης του ιζήματος που καταβυθίστηκε κατά την οξείδωση του διαλύματος βενζοθειοφαινίου (περιεκτικότητας σε θείο 1% κ.β.) στους 70 °C, στην περιοχή 1574-815 cm^{-1} . Δισκίο δείγματος με KBr, αριθμός σαρώσεων: 32, ανάλυση: 4,0 cm^{-1} .

Ο χαρακτηρισμός του λευκού στερεού ιζήματος που παράγεται από την οξείδωση του φαίνυλο σουλφιδίου στους 50 °C υποδηλώνει ότι η σουλφόνη επικρατεί, αν και η κορυφή απορρόφησης του φαίνυλο σουλφοξειδίου είναι παρούσα. Το ιζημα καταβυθίστηκε σε τρία

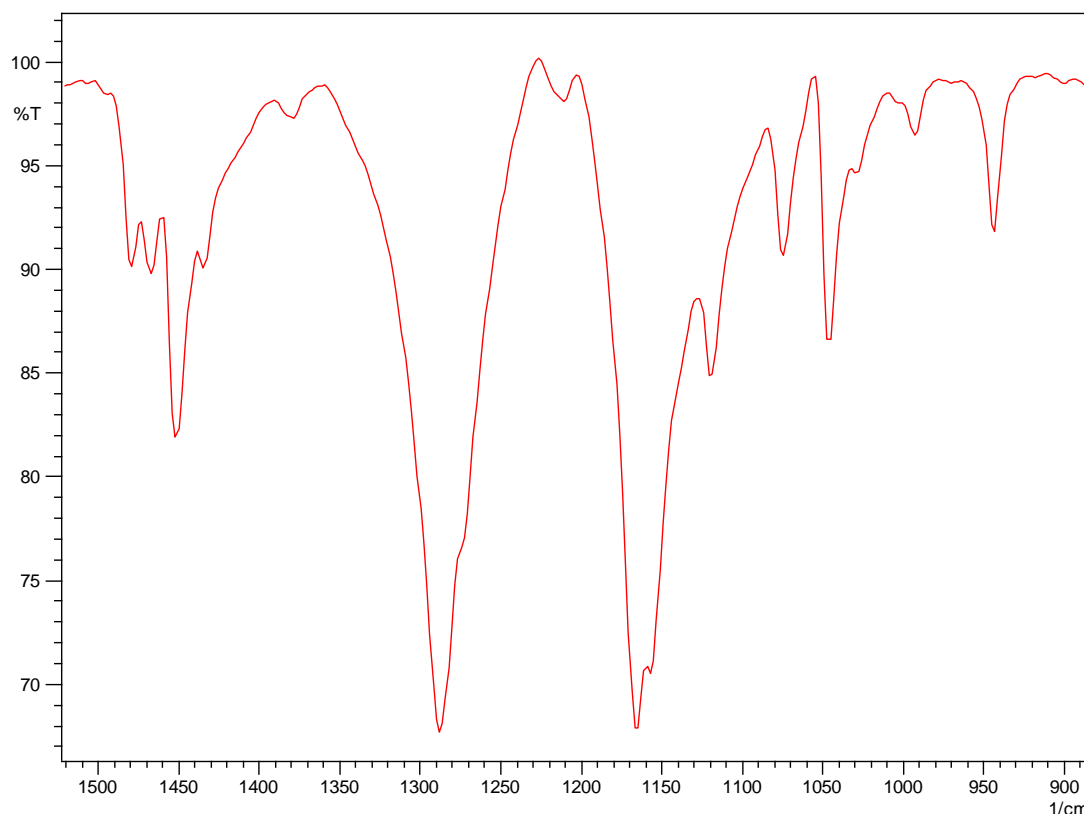
στάδια. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα στερεής κατάστασης αυτών των υπολειμμάτων, έδειξαν την ύπαρξη των χαρακτηριστικών απορροφήσεων των σουλφονών στα 1309 και 1154 cm^{-1} και των σουλφοξειδίων στα 1044 cm^{-1} . Ωστόσο, η ταυτοποίηση του στερεού που προέκυψε από την οξείδωση του φαίνυλο σουλφιδίου στους 70 °C έδειξε μόνο την παρουσία της φαίνυλο σουλφόνης. Οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις των σουλφονών εμφανίστηκαν στα 1309 και 1154 cm^{-1} αντί για την απορρόφηση των σουλφοξειδίων η οποία εξαφανίστηκε. Ένα τμήμα των FT-IR φασμάτων στερεής κατάστασης των ιζημάτων που προέκυψαν από την οξείδωση του φαίνυλο σουλφιδίου στους 50 και 70 °C απεικονίζονται στο Σχήμα 5.11. Τα πλήρη φάσματα FT-IR στερεής κατάστασης του οξειδωμένου φαίνυλο σουλφιδίου σε θερμοκρασίες οξείδωσης 50 και 70 °C παρουσιάζονται στα Σχήματα Γ-36 και Γ-38 του Παραρτήματος Γ.



Σχήμα 5.11 FT-IR στερεής κατάστασης του ιζημάτων που καταβυθίστηκαν κατά την οξείδωση του διαλυμάτων φαίνυλο σουλφιδίου (περιεκτικότητα σε θείο 1% κ.β.) στους 50 και 70 °C, στην περιοχή 1525-869 cm^{-1} . Δισκίο δείγματος με KBr, αριθμός σαρώσεων: 32, ανάλυση: 4,0 cm^{-1} .

Τα φάσματα των λευκών ιζημάτων που καταβυθίστηκαν κατά την οξείδωση του διβενζοθειοφαινίου στους 50 και 70 °C ήταν σχεδόν ίδια. Στους 50 °C το ίζημα

καταβυθίστηκε σε ένα στάδιο, ενώ στους 70 °C σε τρία στάδια. Οι χαρακτηριστικές κορυφές των σουλφονών ήταν παρούσες στα 1288 και 1167 cm^{-1} (Hu, He, Zhang, Ding, & Hu, 2011) σε όλα τα φάσματα FT-IR στερεής κατάστασης, όπως ενδεικτικά παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.12. Τα πλήρη φάσματα FT-IR στερεής κατάστασης του οξειδωμένου διβενζοθειοφαινίου σε θερμοκρασίες οξείδωσης 50 και 70 °C παρουσιάζονται στα Σχήματα Γ-40 και Γ-42 του Παραρτήματος Γ.



Σχήμα 5.12 FT-IR στερεής κατάστασης του ιζήματος που καταβυθίστηκε κατά την οξείδωση του διαλύματος διβενζοθειοφαινίου (περιεκτικότητας σε θείο 1% κ.β.) στους 70 °C, στην περιοχή 1522-885 cm^{-1} . Δισκίο δείγματος με KBr, αριθμός σαρώσεων: 32, ανάλυση: 4,0 cm^{-1} .

Ωστόσο, η λεπτομερής ταυτοποίηση των στερεών υπολειμμάτων αναμένεται να ολοκληρωθεί με τη μελέτη των φασματοσκοπικών δεδομένων του ^1H NMR.

5.6.4 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας ^1H NMR

Αρχικά, έγιναν προβλέψεις των φασμάτων ^1H NMR και για τις δύο οξειδωμένες δομές σουλφοξειδίων και σουλφονών του φαίνυλο σουλφιδίου, βενζοθειοφαινίου και διβενζοθειοφαινίου και σύγκρισή τους με τα υφιστάμενα φάσματα των ιζημάτων. Στην

περίπτωση του διβενζοθειοφαινίου, τα φάσματα ^1H NMR των προβλεπομένων δομών σουλφόνης και σουλφοξειδίου ήταν πανομοιότυπα, επομένως ο τύπος της οξειδωμένης ένωσης δεν ήταν δυνατό να υποθεθεί. Παρόλα αυτά, στο βενζοθειοφαίνιο το προβλεπόμενο φάσμα ^1H NMR έδειξε ότι η δομή της σουλφόνης ήταν το πιο πιθανό να έχει σχηματιστεί, ενώ οι προβλέψεις φασμάτων ^1H NMR στο φαίνυλο σουλφίδιο έδωσαν κάποιες πολύ ενδιαφέρουσες πληροφορίες για τον τύπο της οξειδωμένης ένωσης που επικράτησε.

Πραγματικά, στο οξειδωμένο ίζημα του βενζοθειοφαινίου στους 70 °C, τα ^1H NMR δεδομένα είναι σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Madec, Mingoia, Macovei, Maitro, Giambastiani, & Poli, 2005) και επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα του FT-IR στερεής κατάστασης σύμφωνα με τα οποία το οξειδωμένο προϊόν ήταν η σουλφόνη. Συγκεκριμένα και όπως απεικονίζεται στο Σχήμα Γ-35 του Παραρτήματος Γ, το φάσμα ^1H NMR της σουλφόνης του βενζοθειοφαινίου αποτυπώνεται ως εξής:

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,71 (d, $J = 7,4$ Hz, 1H), 7,54 (dt, $J = 14,0, 7,5$ Hz, 2H), 7,36 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H), 7,22 (d, $J = 6,9$ Hz, 1H), 6,71 (d, $J = 6,9$ Hz, 1H).

Η οξειδωτική αποθείωση του φαίνυλο σουλφιδίου στους 50 °C, οδήγησε στο σχηματισμό λευκού στερεού ιζήματος το οποίο διαχωρίστηκε από το υπερκείμενο σε τρία στάδια. Η λεπτομερής μελέτη των δεδομένων των φασμάτων ^1H NMR, καθενός από αυτά τα ιζήματα έδειξε ότι αποτελούνταν και από τα δύο οξειδωμένα είδη της φαίνυλο σουλφόνης και του φαίνυλο σουλφοξειδίου, σε μια αναλογία που κυμάνθηκε από 13:1 έως 24:1. Πιο αναλυτικά:

Το ίζημα από το πρώτο στάδιο καταβύθισης αποτελούνταν από σουλφόνη και σουλφοξείδιο σε μια αναλογία περίπου 17:1. Φαίνυλο σουλφόνη ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,98-7,92 (m, 4H), 7,58-7,48 (m, 6H) και φαίνυλο σουλφοξείδιο ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,67-7,63 (m, 4H), 7,47-7,42 (m, 6H).

Το ίζημα από το δεύτερο στάδιο καταβύθισης αποτελούνταν από σουλφόνη και σουλφοξείδιο σε μια αναλογία περίπου 13:1. Φαίνυλο σουλφόνη ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,98-7,92 (m, 4H), 7,59-7,48 (m, 6H) και φαίνυλο σουλφοξείδιο ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,67-7,64 (m, 4H), 7,47-7,43 (m, 6H).

Το ίζημα από το τρίτο στάδιο καταβύθισης αποτελούνταν από σουλφόνη και σουλφοξείδιο σε μια αναλογία περίπου 24:1. Φαίνυλο σουλφόνη ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,98-7,92 (m, 4H), 7,59-7,48 (m, 6H) και φαίνυλο σουλφοξείδιο ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,67-7,63 (m, 4H), 7,48-7,42 (m, 6H).

Ενδεικτικά, το φάσμα ^1H NMR του ιζήματος που παράχθηκε από το δεύτερο στάδιο καταβύθισης, κατά την οξειδωτική αποθείωση του φαίνυλο σουλφιδίου στους 50 °C παρουσιάζεται στο Σχήμα Γ-37 του Παραρτήματος Γ.

Σε θερμοκρασία αντίδρασης 70 °C, το στερεό το οποίο καταβυθίστηκε κατά την οξείδωση του φαίνυλο σουλφιδίου, ήταν αποκλειστικά φαίνυλο σουλφόνη. Το ίζημα διαχωρίστηκε από το μίγμα της αντίδρασης σε ένα στάδιο, φαίνυλο σουλφόνη ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ

(ppm): 7,98-7,92 (m, 4H), 7,59-7,46 (m, 6H). Το φάσμα ^1H NMR της φαίνυλο σουλφόνης στους 70 °C απεικονίζεται στο Σχήμα Γ-39 του Παραρτήματος Γ. Σε κάθε περίπτωση, τα φασματοσκοπικά αποτελέσματα του ^1H NMR για το οξειδωμένο φαίνυλο σουλφίδιο είναι σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Yu, Liu, He, Li, Diao, & Li, 2012).

Η ταυτοποίηση των λευκών στερών ιζημάτων που παράχθηκαν από την οξείδωση του διβενζοθειοφαίνιου, επιβεβαίωσε τα συμπεράσματα τα οποία ελήφθησαν από τα φάσματα FT-IR στερεής κατάστασης και σε κάθε περίπτωση είναι σύμφωνη με τη βιβλιογραφία (Brown & Espenson, 1996), (Yu, Liu, He, Li, Diao, & Li, 2012). Συγκεκριμένα, το ίζημα που προέκυψε από την οξειδωτική αποθείωση του διβενζοθειοφαίνιου στους 50 °C, διαχωρίστηκε σε ένα στάδιο. Αποτελούνταν δε και από τα δύο οξειδωμένα είδη: σουλφόνη του διβενζοθειοφαίνιου και σουλφοξείδιο του διβενζοθειοφαίνιου σε μια αναλογία περίπου 54:1. Παρόλο που η σουλφόνη επικρατεί, οι κορυφές που αντιστοιχούν στο σουλφοξείδιο είναι διακριτές.

Σουλφόνη του διβενζοθειοφαίνιου ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,85-7,76 (m, 4H), 7,63 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H), 7,53 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H) και σουλφοξείδιο του διβενζοθειοφαίνιου ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,99 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H), 7,85-7,76 (m, 2H), 7,59 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H), 7,50 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H). Το φάσμα ^1H NMR του ιζήματος από την οξειδωτική αποθείωση του διβενζοθειοφαίνιου στους 50 °C φαίνεται στο Σχήμα Γ-41 του Παραρτήματος Γ.

Όταν η θερμοκρασία αντίδρασης ήταν 70 °C το ίζημα το οποίο καταβυθίστηκε κατά την οξειδωτική αποθείωση του διβενζοθειοφαίνιου, διαχωρίστηκε από το μίγμα της αντίδρασης σε τρία στάδια. Όπως συμπεραίνεται από τα φασματοσκοπικά δεδομένα ^1H NMR το ίζημα αποτελούνταν αποκλειστικά από τη σουλφόνη του διβενζοθειοφαίνιου. Με περαιτέρω ανάλυση, το ίζημα από το πρώτο στάδιο της καταβύθισης ήταν σουλφόνη του διβενζοθειοφαίνιου ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,85-7,78 (m, 4H), 7,64 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 7,53 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), το ίζημα από το δεύτερο στάδιο της καταβύθισης ήταν σουλφόνη του διβενζοθειοφαίνιου ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,85-7,77 (m, 4H), 7,64 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 7,53 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H) και το ίζημα από το τρίτο στάδιο της καταβύθισης ήταν σουλφόνη του διβενζοθειοφαίνιου ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,85-7,78 (m, 4H), 7,64 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H), 7,53 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H). Ένα ενδεικτικό φάσμα ^1H NMR του στερεού υπολείμματος από τη σουλφόνη του διβενζοθειοφαίνιου στους 70 °C, φαίνεται στο Σχήμα Γ-43 του Παραρτήματος Γ. Η ταυτοποίηση της σύνθεσης της σουλφόνης του διβενζοθειοφαίνιου πραγματοποιήθηκε με λήψη φάσματος ^1H NMR του λευκού υπολείμματος και σε δεύτερο διαλύτη $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, όπως παρουσιάζεται Σχήμα Γ-44 του Παραρτήματος Γ. Σουλφόνη του διβενζοθειοφαίνιου ^1H NMR (600 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ (ppm): 8,19 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H), 7,98 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H), 7,80 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 7,66 (t, $J =$

7,6 Hz, 2H). Σε κάθε περίπτωση τα φάσματα ήταν σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Yu, Liu, He, Li, Diao, & Li, 2012), (Ogunlaja, Hosten, & Tshentu, 2015).

Συνεπώς, είναι φανερό ότι σε κάθε περίπτωση η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης από τους 50 °C στους 70 °C ευνοεί το σχηματισμό της πιο σταθερής δομής της σουλφόνης από του σουλφοξειδίου. Επιπλέον, το φαίνυλο σουλφίδιο και το διβενζοθειοφαίνιο είναι πιο επιδεκτικά στην οξείδωση για το σχηματισμό σουλφονών από το βενζοθειοφαίνιο αφού το τελευταίο μετατρέπεται απευθείας σε σουλφόνη σε θερμοκρασία αντίδρασης 70 °C. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του διβενζοθειοφαινίου είναι υψηλότερη από εκείνη του βενζοθειοφαινίου (Otsuki, et al., 2000), ως εκ τούτου η δραστηριότητά του είναι επίσης υψηλότερη (Brown & Espenson, 1996). Επιπροσθέτως, τα βενζοθειοφαίνιο-S-οξείδια είναι λιγότερο σταθερά από τα διβενζοθειοφαίνιο-S-οξείδια (Thiemann, Arima, Kumazoe, & Mataka, 2000), ενώ το σουλφοξειδίο του βενζοθειοφαινίου δεν μπορεί να απομονωθεί, όπως έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία χρησιμοποιώντας διάφορα οξειδωτικά (Geneste, et al., 1979), (Brown & Espenson, 1996).

5.7 Αποτελέσματα μιγμάτων με περισσότερες από μία πρότυπες θειούχες ενώσεις

5.7.1 Αποτελέσματα οξείδωσης και εκχύλισης

Παρασκευάστηκαν έντεκα (11) μίγματα με περισσότερες από μία αντιπροσωπευτικές πρότυπες θειούχες ενώσεις με διαλύτη το κ-δεκαεξάνιο. Τόσο ο διαλύτης όσο και οι θειούχες ενώσεις βρίσκονται στα μέσα πετρελαιικά κλάσματα. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα των μιγμάτων που περιείχαν μόνο μια πρότυπη θειούχο ένωση, έγινε σύνθεση μιγμάτων με δύο, στη συνέχεια με τρεις και τέλος με πέντε πρότυπες θειούχες ενώσεις. Στόχος ήταν η μελέτη της αλληλεπίδρασης των θειούχων ενώσεων κατά την οξειδωτική αποθείωσή τους με το συγκεκριμένο οξειδωτικό σχήμα. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκαν και συνδυάστηκαν μεταξύ τους οι ενώσεις που είχαν επιδείξει την πιο ενδιαφέρουσα συμπεριφορά. Η σύσταση των έντεκα (11) μιγμάτων και τα αποτελέσματα της οξειδωτικής και της εκχυλιστικής αποθείωσής τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.5.

Κατά την οξειδωτική αποθείωση των μιγμάτων 5, 6, 7, 8, 9 και 10 λευκά στερεά ιζήματα καταβυθίστηκαν και ταυτοποιήθηκαν με FT-IR στερεής κατάστασης και φασματοσκοπία ¹H NMR.

Είναι εμφανές ότι πέντε μίγματα και συγκεκριμένα τα 6, 7, 8, 9 και 10, τα οποία περιέχουν διβενζοθειοφαίνιο έχουν αρκετά υψηλές αποδόσεις αποθείωσης που κυμαίνονται από 92-97%. Οι φασματοσκοπικές μελέτες που διεξήχθησαν στα ιζήματα των μιγμάτων 6, 7, 9 και 10 έδειξαν ότι αποτελούνται από σουλφόνη του διβενζοθειοφαινίου, ανεξάρτητα από την παρουσία βενζοθειοφαινίου στο μίγμα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί η ηλεκτρονιακή πυκνότητα

του διβενζοθειοφαινίου είναι υψηλότερη από εκείνη του βενζοθειοφαινίου (Otsuki, et al., 2000), επομένως η δραστηκότητά του είναι επίσης υψηλότερη (Brown & Espenson, 1996). Επιπλέον, είναι γνωστό ότι τα οξειδία του βενζοθειοφαινίου είναι λιγότερο σταθερά από τα οξειδία του διβενζοθειοφαινίου (Thiemann, Arima, Kumazoe, & Mataka, 2000) με αποτέλεσμα τον αποκλειστικό σχηματισμό σουλφόνης διβενζοθειοφαινίου κάτω από συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες.

Μόνο στο μίγμα 8, το οποίο αποτελείται από διβενζοθειοφαινίο, βενζοθειοφαινίο και κ-βούτυλο σουλφίδιο, η σουλφόνη του βενζοθειοφαινίου υπάρχει σε μια αναλογία περίπου 1 προς 3 με τη σουλφόνη του διβενζοθειοφαινίου. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη ότι το κ-βουτυλο σουλφίδιο οξειδώνεται εύκολα επιτρέποντας την προοδευτική οξειδωση της σχετικά μικρής ποσότητας βενζοθειοφαινίου που υπάρχει στο τριαδικό μίγμα στη μορφή της σουλφόνης του βενζοθειοφαινίου που είναι ένα σταθερό οξείδιο. Η εκχύλιση των υπερκείμενων των προαναφερθέντων μιγμάτων έδωσε επίσης υψηλά ποσοστά αποθείωσης. Η αποτελεσματικότητα και των δύο διαλυτών, ακετονιτρίλιου και μεθανόλης, αυξάνει με την αύξηση του λόγου διαλύτη προς τροφοδοσία. Για λόγο διαλύτη/τροφοδοσία ίσο με 2, η μείωση της περιεκτικότητας σε θείο είναι 94% έως 100%. Αποτελεσματική αποθείωση συμβαίνει επίσης στα δυαδικά μίγματα, όπου η μία θειούχος ένωση είναι το κ-βούτυλο σουλφίδιο, το οποίο όπως αναφέρθηκε προηγουμένως είναι πιο επιδεκτικό στην οξειδωση από τις άλλες δύο αλειφατικές θειούχες ενώσεις την 1-δωδεκανοθειόλη και το τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο. Ο ρυθμός αποθείωσης φτάνει το 92-98%, ενώ στη διαδικασία εκχύλισης για αναλογία διαλύτη/τροφοδοσία ίση με 2, η μείωση της περιεκτικότητας σε θείο είναι 94% έως 99%.

Ο χαμηλότερος ρυθμός αποθείωσης 73%, εμφανίζεται στο δυαδικό μίγμα της 1-δωδεκανοθειόλης και του τριτ-βουτυλο δισουλφιδίου (μίγμα 2), ενώ η μείωση της περιεκτικότητας σε θείο φτάνει το 79% και το 80% αντίστοιχα, όταν ο διαλύτης εκχύλισης είναι το ακετονιτρίλιο και η μεθανόλη.

Επομένως, φαίνεται ότι η παρουσία κ-βουτυλο σουλφιδίου στα δυαδικά μίγματα διευκολύνει την οξειδωση τόσο της 1-δωδεκανοθειόλης (μίγμα 3) όσο και του τριτ-βουτυλο σουλφιδίου (μίγμα 4). Αυτή η υπόθεση ενισχύεται αν ληφθεί υπόψη το τριαδικό μίγμα 11, το οποίο αποτελείται από την 1-δωδεκανοθειόλη, το κ-βουτυλο σουλφίδιο και το τριτ-βουτυλο δισουλφίδιο. Εδώ, η απόδοση αποθείωσης αυξάνεται στο 87%, ενώ η μείωση της συγκέντρωσης σε θείο μετά τις εκχυλίσεις είναι 91-93%.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα δύο δυαδικά μίγματα 1 και 5, όπου η μία από τις δύο ουσίες είναι βενζοθειοφαινίο και η άλλη το τριτ-βουτυλο δισουλφίδιο και η 1-δωδεκανοθειόλη, αντίστοιχα. Αυτά τα διαλύματα έχουν σχεδόν πανομοιότυπους ρυθμούς αποθείωσης 88% (μίγμα 1) και 89% (μίγμα 5), ενώ η μείωση του θείου κατά τη διάρκεια των εκχυλίσεων, είναι 95-96% με το ακετονιτρίλιο και 94-95% με τη μεθανόλη. Παρόλα αυτά,

μόνο στην περίπτωση του μίγματος 5, παρατηρήθηκε η καταβύθιση λευκού ιζήματος, το οποίο ταυτοποιήθηκε ως η σουλφόνη του βενζοθειοφαινίου, σύμφωνα με τα φασματοσκοπικά δεδομένα που παρατίθενται παρακάτω. Κατά συνέπεια, μπορεί να υποτεθεί ότι η δυσκολία στην οξείδωση της μερκαπτάνης, υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, διευκολύνει την οξείδωση του βενζοθειοφαινίου σε σουλφόνη. Πρέπει να τονιστεί ότι το σουλφοξείδιο του βενζοθειοφαινίου δεν μπορεί να απομονωθεί, όπως έχει αναφερθεί χρησιμοποιώντας διάφορα οξειδωτικά (Brown & Espenson, 1996), (Geneste, et al., 1979).

Όσον αφορά στη διαδικασία εκχύλισης, όπως φαίνεται από τα παραπάνω ποσοστά, και οι δύο διαλύτες είναι αρκετά αποτελεσματικοί στην απομάκρυνση των οξειδωμένων θειούχων ενώσεων, αν και το ακετονιτρίλιο αποδεικνύεται πιο αποτελεσματικό από τη μεθανόλη. Η αποδοτικότητά τους αυξάνεται με την αύξηση της αναλογίας διαλύτη/τροφοδοσία. Αντίστροφα, οι αποδόσεις μάζας μειώνονται χωρίς υπερβολικές αλλαγές, καθώς ο λόγος διαλύτη/τροφοδοσία αυξάνεται και στις περισσότερες περιπτώσεις, είναι υψηλότεροι στην μεθανόλη. Η πυκνότητα του ακετονιτρίλιου ($0,786 \text{ g/cm}^3$, $15 \text{ }^\circ\text{C}$) είναι πλησιέστερη από εκείνη της μεθανόλης ($0,792 \text{ g/cm}^3$, $15 \text{ }^\circ\text{C}$) στην πυκνότητα του κ-δεκαεξανίου ($0,770 \text{ g/cm}^3$, $15 \text{ }^\circ\text{C}$), γι' αυτό το λόγο και η απώλεια μάζας είναι μεγαλύτερη στα μίγματα που εκχυλίζονται με ακετονιτρίλιο λόγω ανεπαρκούς διαχωρισμού των φάσεων διαλύτη και τροφοδοσίας.

Πίνακας 5.5 Οξειδωτική αποθείωση διαλυμάτων με περισσότερες από μία πρότυπες θειούχες ενώσεις, 1% κ.β. στους 70 °C, ακολουθούμενη από εκχυλιστική αποθείωση. Αναλογία διαλύτη/τροφοδοσίας, περιεκτικότητα σε θείο και απόδοση κατά μάζα.

| Μίγμα | Θειούχες ενώσεις | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. (μετά την οξείδωση) | Διαλύτης/τροφοδοσία | Ακετονιτρίλιο | | Μεθανόλη | |
|-------|---|--|---------------------|---------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| | | | | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. |
| 1 | Τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο, βενζοθειοφαίνιο | 0,124 | 1,0 | 94 | 0,056 | 97 | 0,073 |
| | | | 1,5 | 94 | 0,048 | 97 | 0,062 |
| | | | 2,0 | 95 | 0,042 | 96 | 0,056 |
| 2 | 1-Δωδεκανοθειόλη, τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο | 0,267 | 1,0 | 93 | 0,219 | 98 | 0,225 |
| | | | 1,5 | 93 | 0,209 | 94 | 0,216 |
| | | | 2,0 | 92 | 0,205 | 95 | 0,213 |
| 3 | 1-Δωδεκανοθειόλη, κ- βούτυλο σουλφίδιο | 0,081 | 1,0 | 93 | 0,063 | 94 | 0,066 |
| | | | 1,5 | 88 | 0,057 | 93 | 0,062 |
| | | | 2,0 | 87 | 0,053 | 91 | 0,057 |
| 4 | Κ-βούτυλο σουλφίδιο, τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο | 0,019 | 1,0 | 95 | 0,010 | 97 | 0,009 |
| | | | 1,5 | 95 | 0,009 | 95 | 0,009 |
| | | | 2,0 | 92 | 0,009 | 95 | 0,008 |
| 5 | 1-Δωδεκανοθειόλη, βενζοθειοφαίνιο | 0,108 | 1,0 | 90 | 0,061 | 92 | 0,071 |
| | | | 1,5 | 96 | 0,054 | 91 | 0,063 |
| | | | 2,0 | 98 | 0,050 | 91 | 0,058 |
| 6 | 1-Δωδεκανοθειόλη, διβενζοθειοφαίνιο | 0,085 | 1,0 | 97 | 0,063 | 96 | 0,066 |
| | | | 1,5 | 97 | 0,059 | 95 | 0,062 |
| | | | 2,0 | 97 | 0,054 | 97 | 0,058 |
| 7 | Τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο, διβενζοθειοφαίνιο | 0,046 | 1,0 | 96 | 0,027 | 94 | 0,031 |
| | | | 1,5 | 95 | 0,024 | 95 | 0,028 |
| | | | 2,0 | 92 | 0,022 | 93 | 0,026 |
| 8 | Κ-βούτυλο σουλφίδιο, βενζοθειοφαίνιο, διβενζοθειοφαίνιο | 0,028 | 1,0 | 91 | 0,006 | 94 | 0,006 |
| | | | 1,5 | 92 | 0,005 | 93 | 0,005 |
| | | | 2,0 | 89 | 0,005 | 94 | 0,005 |
| 9 | 1-Δωδεκανοθειόλη, κ-βούτυλο σουλφίδιο, τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο, βενζοθειοφαίνιο, διβενζοθειοφαίνιο | 0,069 | 1,0 | 92 | 0,036 | 95 | 0,039 |
| | | | 1,5 | 93 | 0,032 | 93 | 0,039 |
| | | | 2,0 | 93 | 0,030 | 94 | 0,035 |
| 10 | 1-Δωδεκανοθειόλη, βενζοθειοφαίνιο, διβενζοθειοφαίνιο | 0,026 | 1,0 | 94 | 0,013 | 94 | 0,015 |
| | | | 1,5 | 92 | 0,012 | 94 | 0,014 |
| | | | 2,0 | 93 | 0,011 | 92 | 0,013 |
| 11 | 1-Δωδεκανοθειόλη, κ-βούτυλο σουλφίδιο, τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο | 0,129 | 1,0 | 95 | 0,091 | 94 | 0,096 |
| | | | 1,5 | 94 | 0,080 | 94 | 0,080 |
| | | | 2,0 | 95 | 0,071 | 95 | 0,087 |

5.7.2 Αποτελέσματα IR υγρής κατάστασης

Οι χαρακτηριστικές κορυφές που εμφανίζονται στα φάσματα FT-IR των έντεκα (11) μοντέλων καυσίμου που περιέχουν περισσότερες από μία θειούχες ενώσεις, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.6. Οι απορροφήσεις του διαλύτη του κ-δεκαεξανίου, έχουν αφαιρεθεί. Επιπλέον, στον Πίνακα 5.6 συμπεριλαμβάνονται οι απορροφήσεις των χαρακτηριστικών ομάδων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρακολούθηση της οξειδωτικής διαδικασίας.

Στο φάσμα FT-IR υγρής κατάστασης του μίγματος 1 (τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο, βενζοθειοφαίνιο) παρατηρείται μια κορυφή απορρόφησης στα 1161 cm^{-1} εξαιτίας των σκελετικών δονήσεων του δεσμού C-C και οι ακόλουθες κορυφές στα 798 , 760 και 734 cm^{-1} των εκτός του επιπέδου δονήσεων (“oop” κορυφές) των αρωματικών C-H του βενζοθειοφαινίου. Επιπλέον, εμφανίστηκαν χαμηλής έντασης “oop” κορυφές και εντός του επιπέδου κορυφές αντίστοιχα στα 866 cm^{-1} και στα 1089 , 1055 , 1014 cm^{-1} . Οι περισσότερες από αυτές τις κορυφές εξαφανίστηκαν από τα πρώτα 30 λεπτά της αντίδρασης οξειδωτικής αποθείωσης, αφού οι πολικές οξειδωμένες ενώσεις απομακρύνθηκαν από την οργανική στην υδατική φάση του διαφασικού μίγματος. Μόνο η “oop” κορυφή στα 760 cm^{-1} παρέμεινε, αφού το βενζοθειοφαίνιο δεν οξειδώθηκε πλήρως ως στερεό ίζημα σουλφόνης. Η συγκεκριμένη απορρόφηση μειώθηκε κατά τη διαδικασία εκχύλισης με ακετονιτρίλιο και μεθανόλη, οπότε το τελικό FT-IR του μίγματος, ήταν εντελώς πανομοιότυπο με εκείνο του κ-δεκαεξανίου, με εξαίρεση την κορυφή στα 1026 cm^{-1} που προέρχεται από τη C-O δόνηση τάσης της μεθανόλης.

Το φάσμα FT-IR του μίγματος 2 (1-δωδεκανοθειόλη, τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο) μοιάζει με το φάσμα του κ-δεκαεξανίου, αλλά το τελευταίο υπερισχύει. Η μόνη διαφορά τους ήταν η κορυφή στα 1161 cm^{-1} . Κατά τη διάρκεια των πρώτων 30 λεπτών της οξειδωτικής διαδικασίας, οι κορυφές των σουλφονών και σουλφοξειδίων εμφανίστηκαν στα 1133 και 1060 cm^{-1} αντίστοιχα και παρέμειναν στο οξειδωμένο προϊόν μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης. Οι συγκεκριμένες κορυφές ήταν παρούσες στο τελικό προϊόν, ακόμη και μετά τη διαδικασία εκχύλισης χρησιμοποιώντας ακετονιτρίλιο και μεθανόλη. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε επίσης κατά την οξείδωση του διαλύματος που περιείχε μόνο 1-δωδεκανοθειόλη. Οι προαναφερόμενες φασματοσκοπικές παρατηρήσεις είναι συνεπείς με τα πειραματικά δεδομένα σύμφωνα με τα οποία το χαμηλότερο ποσοστό αποθείωσης 73%, παρουσιάζεται στο συγκεκριμένο δυαδικό μίγμα της 1-δωδεκανοθειόλης και του τριτ-βούτυλο δισουλφιδίου.

Το φάσμα FT-IR του μίγματος 3 (1-δωδεκανοθειόλη, κ-βούτυλο σουλφίδιο) είναι επίσης παρόμοιο με εκείνο του κ-δεκαεξανίου. Η κορυφή στα 1135 cm^{-1} η οποία μπορεί να αποδοθεί στις σουλφόνες εμφανίστηκε από την πρώτη μισή ώρα της αντίδρασης. Η ένταση της κορυφής έλαβε τη μέγιστη τιμή της 1,5 με 2,0 ώρες μετά την έναρξη της οξειδωτικής

διαδικασίας. Το ίδιο μοτίβο παρατηρήθηκε για την κορυφή των σουλφοξειδίων στα 1061 cm^{-1} , παρόλο που εμφανίστηκε χρονικά λίγο αργότερα. Και οι δύο κορυφές μειώθηκαν κατά την εκχύλιση.

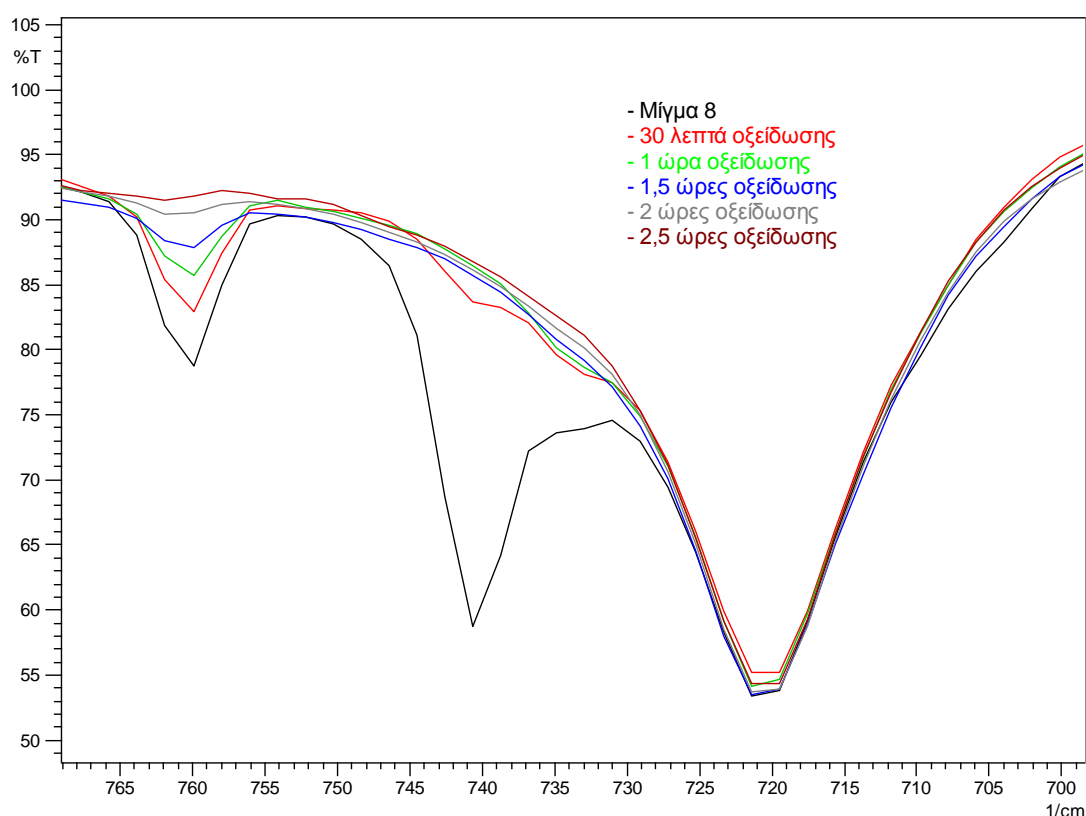
Στο φάσμα FT-IR του μίγματος 4 (κ-βουτυλο σουλφίδιο, τριτ-βουτυλο δισουλφίδιο) η χαρακτηριστική κορυφή του τριτ-βουτυλο δισουλφιδίου εμφανίστηκε στα 1161 cm^{-1} . Όπως στην περίπτωση του μίγματος 3, η ένταση της κορυφής της σουλφόνης στα 1133 cm^{-1} ήταν υψηλότερη 1,5 με 2,0 ώρες από την έναρξη της αντίδρασης οξείδωσης, ενώ εξαφανίστηκε κατά τις εκχυλίσεις δίνοντας φάσματα παρόμοια με το φάσμα του κ-δεκαεξανίου. Τα φασματοσκοπικά αποτελέσματα των μιγμάτων 3 και 4, είναι σύμφωνα με τις αποδόσεις αποθείωσής τους, που είναι αντίστοιχα 92% και 98%.

Το φάσμα FT-IR υγρής κατάστασης του μίγματος 5 (1-δωδεκανοθειόλη, βενζοθειοφαίνιο) παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, λόγω της παρουσίας του βενζοθειοφαινίου και της οξειδωμένης του μορφής της σουλφόνης, ως στερεό ίζημα. Στο αρχικό φάσμα του μη-οξειδωμένου μίγματος, οι κορυφές των εκτός επιπέδου κάμψεων C-H δεσμών του δακτυλίου, παρατηρήθηκαν στα $798, 760$ και 734 cm^{-1} . Μια χαμηλής έντασης “oop” κορυφή και οι εντός επιπέδου κορυφές των αρωματικών C-H παρατηρήθηκαν στα 866 cm^{-1} και στα $1089, 1055, 1014\text{ cm}^{-1}$, αντιστοίχως. Όλες αυτές οι κορυφές εξαφανίστηκαν από τα πρώτα 30 λεπτά της αντίδρασης. Εξαιρέση αποτέλεσε η κορυφή στα 760 cm^{-1} η οποία μειώθηκε κατά τη διάρκεια της οξείδωσης, αλλά παρέμεινε στο φάσμα του οξειδωμένου υπερκείμενου, καθώς μια ποσότητα βενζοθειοφαινίου εξακολουθούσε να υπάρχει στη μη οξειδωμένη μορφή του. Η κορυφή απομακρύνθηκε από το φάσμα μόνο μετά από εκχύλιση της οξειδωμένης οργανικής φάσης χρησιμοποιώντας ακετονιτρίλιο και/ή μεθανόλη.

Τα δύο δυαδικά μίγματα 6 (1-δωδεκανοθειόλη, διβενζοθειοφαίνιο) και 7 (τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο, διβενζοθειοφαίνιο) είχαν παρόμοια φάσματα FT-IR υγρής κατάστασης και συμπεριφορά. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, και στα δύο μίγματα κατά τη διάρκεια της οξείδωσης καταβυθίστηκε λευκό στερεό ίζημα, αποτελούμενο αποκλειστικά από σουλφόνη του διβενζοθειοφαινίου. Τα φάσματα των αρχικών μη-οξειδωμένων δειγμάτων έδειξαν μόνο μια κορυφή των εκτός του επιπέδου κάμψεων C-H των αρωματικών στα 740 cm^{-1} και τις ακόλουθες χαμηλής έντασης κορυφές των εντός του επιπέδου κάμψεων στα $1227, 1160, 1075, 1068$ and 1026 cm^{-1} . Οι τελευταίες κορυφές απαλείφθηκαν από τα πρώτα 30 λεπτά της οξείδωσης. Το ίδιο συνέβη και στην πιο έντονη κορυφή στα 740 cm^{-1} , ακόμα και αν διατηρήθηκε μια μικρή κλίση της στο φάσμα του μίγματος 7. Τελικά τα φάσματα FT-IR των εκχυλισμένων προϊόντων ήταν πανομοιότυπα με εκείνο του κ-δεκαεξανίου, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις υπήρχε η δόνηση τάσης C-O στα 1026 cm^{-1} από τη μεθανόλη.

Το μίγμα 8 (κ-βούτυλο σουλφίδιο, βενζοθειοφαίνιο, διβενζοθειοφαίνιο) έχει ιδιαίτερη σημασία, αφού το ίζημα που καταβυθίστηκε περιείχε τις σουλφόνες και των δύο αρωματικών ενώσεων θείου, του βενζοθειοφαινίου και του διβενζοθειοφαινίου. Στο φάσμα FT-IR του

αρχικού μίγματος, εμφανίστηκαν οι ακόλουθες “οορ” κορυφές στα 760, 797, 866 cm^{-1} και η χαμηλής έντασης κορυφή των αρωματικών του εντός του επιπέδου κάμψεων στα 1089 cm^{-1} , οι οποίες αποδίδονται στο βενζοθειοφαινίου. Επιπρόσθετα, η κορυφή στα 741 cm^{-1} και οι χαμηλής έντασης κορυφές στα 1026, 1068, 1075, 1160, 1227 cm^{-1} αποδίδονται στις εκτός και εντός του επιπέδου αντίστοιχα, κάμψεις των C-H αρωματικών του διβενζοθειοφαινίου. Όλες αυτές οι κορυφές εξαφανίστηκαν από τα πρώτα 30 λεπτά της οξειδωτικής διαδικασίας, με εξαίρεση την κύρια κορυφή απορρόφησης του βενζοθειοφαινίου στα 760 cm^{-1} , η οποία μειώθηκε κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και τελικά εξαφανίστηκε μετά από 2,5 ώρες αντίδρασης όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 5.13. Τα φάσματα FT-IR του οξειδωμένου και των εκχυλισμένων προϊόντων ήταν παρόμοια με αυτό του κ-δεκαεξανίου.



Σχήμα 5.13 Φάσμα FT-IR υγρής κατάστασης του μίγματος 8 (περιεκτικότητας σε θείο 1% κ.β.) στην περιοχή 769-698 cm^{-1} . Παρουσιάζονται οι κορυφές των εκτός του επιπέδου κάμψεων των αρωματικών δεσμών C-H, του βενζοθειοφαινίου και του διβενζοθειοφαινίου κατά τη διάρκεια της οξείδωσης στους 70 °C. Αριθμός σαρώσεων: 20, ανάλυση: 4,0 cm^{-1} .

Η βαθμιαία οξείδωση του βενζοθειοφαινίου, όπως φαίνεται από τα φασματοσκοπικά δεδομένα, είναι σύμφωνη με το σχηματισμό και την παρουσία της σταθερής σουλφόνης του βενζοθειοφαινίου στο ίζημα του τριαδικού μίγματος.

Στο μίγμα 9 όλες οι θειούχες ενώσεις ήταν παρούσες αλειφατικές και αρωματικές και καθώς η συγκέντρωση κάθε μίας ήταν μικρή, επικράτησε το φάσμα του κ-δεκαεξανίου. Έτσι, στο φάσμα FT-IR του αρχικού μίγματος παρατηρήθηκαν οι ακόλουθες κορυφές: οι υψηλής έντασης “oop” κορυφές του βενζοθειοφαινίου στα 760 cm^{-1} και του διβενζοθειοφαινίου στα 740 cm^{-1} και οι χαμηλής έντασης κορυφές των “oop” και των εντός του επιπέδου κάμψεων στα $798, 1089\text{ cm}^{-1}$ για το βενζοθειοφάνιο και στα $1026, 1075, 1160, 1228\text{ cm}^{-1}$ για το διβενζοθειοφάνιο. Αυτές οι κορυφές εξαφανίστηκαν από την πρώτη μισή ώρα της αντίδρασης οξείδωσης και το φάσμα του οξειδωμένου και εκχυλισμένου προϊόντος ήταν σχεδόν πανομοιότυπο με αυτό του κ-δεκαεξανίου. Υπάρχει μια μικρή πιθανότητα, για την ύπαρξη μίας κορυφής σουλφόνης στα 1133 cm^{-1} κατά τα πρώτα 30 λεπτά της αντίδρασης οξείδωσης.

Το φάσμα FT-IR και η συμπεριφορά του μίγματος 10 (1-δωδεκανοθειόλη, βενζοθειοφάνιο, διβενζοθειοφάνιο) ήταν λίγο πολύ παρόμοια με το μίγμα 9. Η μόνη διαφορά ήταν ότι δύο χαμηλής έντασης “oop” κορυφές στα $848, 866\text{ cm}^{-1}$ και μία κορυφή των εντός του επιπέδου αρωματικών κάμψεων στα 1056 cm^{-1} εμφανίστηκαν επιπρόσθετα στις ήδη υπάρχουσες κορυφές των αρωματικών του μίγματος 9. Όλες αυτές οι κορυφές εξαφανίστηκαν από τα πρώτα 30 λεπτά της αντίδρασης οξείδωσης με αποτέλεσμα το φάσμα FT-IR του προϊόντος να είναι σχεδόν ίδιο με το φάσμα του κ-δεκαεξανίου.

Το μίγμα 11 περιείχε όλες τις αλειφατικές θειούχες ενώσεις (1-δωδεκανοθειόλη, κ-βούτυλο σουλφίδιο, τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο). Το φάσμα FT-IR του ομοιάζει με εκείνο του κ-δεκαεξανίου, καθώς το τελευταίο επικρατεί. Κατά τη διάρκεια της πρώτης μισής ώρας της διαδικασίας οξείδωσης, οι κορυφές των σουλφονών και των σουλφοξειδίων εμφανίστηκαν στα 1135 και 1061 cm^{-1} αντίστοιχα. Οι εντάσεις των κορυφών αυτών, έλαβαν τις μέγιστες τιμές τους στη 1,5 ώρα αντίδρασης. Η κορυφή των σουλφονών παρέμεινε στο οξειδωμένο προϊόν και εξακολούθησε να είναι παρούσα, ακόμη και μετά την εκχύλιση του οξειδωμένου προϊόντος με ακετονιτρίλιο και μεθανόλη. Η ίδια συμπεριφορά αναφέρθηκε προηγουμένως κατά την οξείδωση του διαλύματος που περιείχε μόνο 1-δωδεκανοθειόλη και του μίγματος 2. Η κορυφή δόνησης τάσης C-O της μεθανόλης εμφανίστηκε στα $1022-1028\text{ cm}^{-1}$ στο εκχυλισμένο προϊόν.

Πίνακας 5.6 Απορροφήσεις FT-IR των μιγμάτων των μοντέλων καυσίμων, πριν και κατά την οξείδωσή τους. Χαρακτηριστικές ομάδες που συμβάλλουν στην παρακολούθηση της οξειδωτικής διαδικασίας. Οι απορροφήσεις του διαλύτη του κ-δεκαεξανίου έχουν αφαιρεθεί.

| Απορροφήσεις FT-IR των αρχικών μιγμάτων των μοντέλων καυσίμου (cm ⁻¹) | | | | | | | | | | | |
|--|--------------------|---------|---------|---------|--------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|----------|
| Χαρακτηριστικές ομάδες | Μίγμα 1 | Μίγμα 2 | Μίγμα 3 | Μίγμα 4 | Μίγμα 5 | Μίγμα 6 | Μίγμα 7 | Μίγμα 8 | Μίγμα 9 | Μίγμα 10 | Μίγμα 11 |
| Σκελετικές δονήσεις τάσης C-C | 1161 | 1161 | - | 1161 | - | - | - | - | - | - | - |
| Κάμψεις εντός επιπέδου αρωματικών C-H | 1089,1055,1014 | - | - | - | 1089,1055,1014 | 1227,1160,1075,1068,1026 | 1227,1160,1075,1068,1026 | 1227,1160,1089,1075,1068,1026 | 1228,1160,1089,1075,1026 | 1228,1160,1089,1075,1056,1026 | - |
| Κάμψεις εκτός επιπέδου αρωματικών C-H | 866, 798, 760, 734 | - | - | - | 866, 798, 760, 734 | 740 | 740 | 866, 797, 760, 741 | 798, 760, 740 | 866, 848, 798, 760, 740 | - |
| Απορροφήσεις FT-IR που χρησιμοποιήθηκαν για την παρακολούθηση της οξείδωσης των μιγμάτων (cm ⁻¹) | | | | | | | | | | | |
| Χαρακτηριστικές ομάδες | Μίγμα 1 | Μίγμα 2 | Μίγμα 3 | Μίγμα 4 | Μίγμα 5 | Μίγμα 6 | Μίγμα 7 | Μίγμα 8 | Μίγμα 9 | Μίγμα 10 | Μίγμα 11 |
| Συμμετρική δόνηση τάσης SO ₂ | - | 1133 | 1135 | 1133 | - | - | - | - | 1133 | - | 1135 |
| Δόνηση τάσης S=O | - | 1060 | 1061 | - | - | - | - | - | - | - | 1061 |
| Κάμψεις εκτός επιπέδου αρωματικών C-H | 760 | - | - | - | 760 | 740 | 740 | 760 | - | - | - |

5.7.3 Αποτελέσματα IR στερεής κατάστασης

Τα αποτελέσματα από τα φάσματα FT-IR στερεής κατάστασης αναλύονται παρακάτω.

Δεν είναι δυνατόν να υπάρξει μια ακριβής και λεπτομερή αξιολόγηση για το αν έχει σχηματιστεί ή όχι σουλφόνη, μόνο από το φάσμα FT-IR του ιζήματος από το μίγμα 5 (1-δωδεκανοθειόλη, βενζοθειοφαίνιο) αφού οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις των σουλφονών υπάρχουν αλλά είναι ασθενείς στα 1286 cm^{-1} $\nu_{as}(\text{S}=\text{O})$, 1135 cm^{-1} $\nu_s(\text{S}=\text{O})$. Η ύπαρξη σουλφόνης του βενζοθειοφαινίου αναμένεται να αποσαφηνιστεί από το φάσμα $^1\text{H NMR}$ του ιζήματος. Το φάσμα FT-IR στερεής κατάστασης του ιζήματος που προέκυψε από το μίγμα 5 απεικονίζεται στο Σχήμα Γ-67 του Παραρτήματος Γ.

Ωστόσο, τα ιζήματα από το μίγμα 6 (1-δωδεκανοθειόλη, διβενζοθειοφαίνιο) και από το μίγμα 7 (τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο, διβενζοθειοφαίνιο) ήταν σουλφόνες, δεδομένου ότι οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις των σουλφονών ήταν παρούσες και ισχυρές στα 1288 cm^{-1} $\nu_{as}(\text{S}=\text{O})$, 1166 cm^{-1} $\nu_s(\text{S}=\text{O})$. Τα φάσματα FT-IR στερεής κατάστασης των ιζημάτων από τα μίγματα 6 και 7 παρουσιάζονται στα Σχήματα Γ-69 και Γ-71 αντίστοιχα, του Παραρτήματος Γ.

Το ιζήμα από το μίγμα 8 (κ-βούτυλο σουλφίδιο, βενζοθειοφαίνιο, διβενζοθειοφαίνιο) ήταν επίσης σουλφόνη, καθώς οι χαρακτηριστικές κορυφές των σουλφονών είναι εμφανείς και οι εντάσεις τους ισχυρές στα 1287 cm^{-1} $\nu_{as}(\text{S}=\text{O})$, 1156 cm^{-1} $\nu_s(\text{S}=\text{O})$. Το φάσμα FT-IR στερεής κατάστασης του ιζήματος από την οξείδωση του μίγματος 8 φαίνεται στο Σχήμα Γ-73 του Παραρτήματος Γ.

Τελικά τα ιζήματα από το μίγμα 9 (1-δωδεκανοθειόλη, κ-βούτυλο σουλφίδιο, τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο, βενζοθειοφαίνιο, διβενζοθειοφαίνιο) και από το μίγμα 10 (1-δωδεκανοθειόλη, βενζοθειοφαίνιο, διβενζοθειοφαίνιο) ήταν επίσης σουλφόνες, αφού οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις των σουλφονών ήταν παρούσες και ισχυρές στα 1288 cm^{-1} $\nu_{as}(\text{S}=\text{O})$, 1166 cm^{-1} $\nu_s(\text{S}=\text{O})$. Τα φάσματα FT-IR στερεής κατάστασης των ιζημάτων που προέκυψαν από τα μίγματα 9 και 10 απεικονίζονται στα Σχήματα Γ-75 και Γ-77 αντίστοιχα, του Παραρτήματος Γ.

5.7.4 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας $^1\text{H NMR}$

Τα ιζήματα που καταβυθίστηκαν από την οξείδωση των μιγμάτων μοντέλων καυσίμων, διαλύθηκαν σε CDCl_3 . Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας $^1\text{H NMR}$ διευκρίνισαν και επιβεβαίωσαν τα δεδομένα που ελήφθησαν από τα φάσματα FT-IR στερεάς κατάστασης. Συνεπώς, προέκυψε το συμπέρασμα ότι σε κάθε ιζήμα που απομονώθηκε είχαν σχηματιστεί τα διοξειδία της αντίστοιχης αρωματικής ένωσης θείου. Και συγκεκριμένα:

Το ίζημα που καταβυθίστηκε από το μίγμα 5 (1-δωδεκανοθειόλη, βενζοθειοφαίνιο) ήταν η σουλφόνη του βενζοθειοφαινίου $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,72 (d, $J = 7,3 \text{ Hz}$, 1H), 7,55 (dt, $J = 15,0, 6,9 \text{ Hz}$, 2H), 7,36 (d, $J = 7,0 \text{ Hz}$, 1H), 7,22 (d, $J = 6,9 \text{ Hz}$, 1H), 6,72 (d, $J = 6,9 \text{ Hz}$, 1H). Το φάσμα $^1\text{H NMR}$ του ιζήματος που προέκυψε από το μίγμα 5 παρουσιάζεται στο Σχήμα Γ-68 του Παραρτήματος Γ.

Το ίζημα που κατακρημνίστηκε από το μίγμα 6 (1-δωδεκανοθειόλη, διβενζοθειοφαίνιο) ήταν η σουλφόνη του διβενζοθειοφαινίου $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,84-7,78 (m, 4H), 7,64 (t, $J = 7,6 \text{ Hz}$, 2H), 7,53 (t, $J = 7,2 \text{ Hz}$, 2H).

Το ίζημα που καταβυθίστηκε από το μίγμα 7 (τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο, διβενζοθειοφαίνιο) ήταν η σουλφόνη του διβενζοθειοφαινίου $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,84-7,76 (m, 4H), 7,63 (t, $J = 7,6 \text{ Hz}$, 2H), 7,52 (t, $J = 7,6 \text{ Hz}$, 2H).

Τα φάσματα $^1\text{H NMR}$ των ιζημάτων από τα μίγματα 6 και 7 απεικονίζονται στα Σχήματα Γ-70 και Γ-72 αντίστοιχα, του Παραρτήματος Γ.

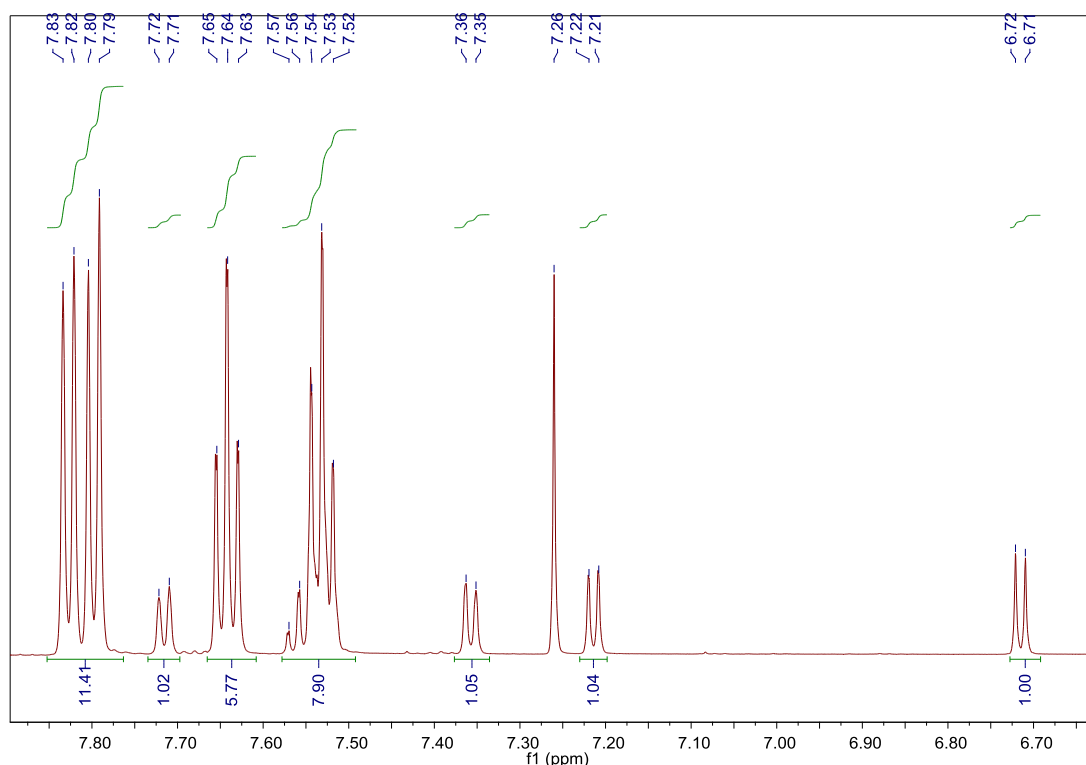
Το ίζημα που κατακρημνίστηκε από το μίγμα 8 (κ-βούτυλο σουλφίδιο, βενζοθειοφαίνιο, διβενζοθειοφαίνιο) περιείχε και τις δύο, τη σουλφόνη του διβενζοθειοφαινίου και τη σουλφόνη του βενζοθειοφαινίου σε μια αναλογία περίπου 3:1.

Συγκεκριμένα, σουλφόνη του διβενζοθειοφαινίου $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,85-7,78 (m, 4H), 7,64 (t, $J = 7,6 \text{ Hz}$, 2H), 7,53 (t, $J = 8,0 \text{ Hz}$, 2H) και σουλφόνη του βενζοθειοφαινίου $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,72 (d, $J = 7,3 \text{ Hz}$, 1H), 7,56-7,50 (m, 2H), 7,36 (d, $J = 6,9 \text{ Hz}$, 1H), 7,21 (d, $J = 7,5 \text{ Hz}$, 1H), 6,72 (d, $J = 6,9 \text{ Hz}$, 1H). Ένα τμήμα του φάσματος $^1\text{H NMR}$ του ιζήματος που προέκυψε από την οξείδωση του μίγματος 8, φαίνεται παρακάτω στο Σχήμα 5.14. Το πλήρες φάσμα $^1\text{H NMR}$ του ιζήματος παρουσιάζεται στο Σχήμα Γ-74 του Παραρτήματος Γ.

Το ίζημα που καταβυθίστηκε από το μίγμα 9 (1-δωδεκανοθειόλη, κ-βούτυλο σουλφίδιο, τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο, βενζοθειοφαίνιο, διβενζοθειοφαίνιο) ήταν η σουλφόνη του διβενζοθειοφαινίου $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,84-7,78 (m, 4H), 7,64 (t, $J = 7,6 \text{ Hz}$, 2H), 7,53 (t, $J = 7,6 \text{ Hz}$, 2H).

Το ίζημα που κατακρημνίστηκε από το μίγμα 10 (1-δωδεκανοθειόλη, βενζοθειοφαίνιο, διβενζοθειοφαίνιο) ήταν η σουλφόνη του διβενζοθειοφαινίου $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,85-7,77 (m, 4H), 7,64 (t, $J = 7,6 \text{ Hz}$, 2H), 7,53 (t, $J = 7,6 \text{ Hz}$, 2H).

Τα φάσματα $^1\text{H NMR}$ των ιζημάτων που προέκυψαν από τα μίγματα 9 και 10 απεικονίζονται στα Σχήματα Γ-76 και Γ-78 αντίστοιχα, του Παραρτήματος Γ.



Σχήμα 5.14 Τμήμα φάσματος ^1H NMR, του ιζήματος που προέκυψε από την οξείδωση του μίγματος 8 (κ-βούτυλο σουλφίδιο, βενζοθειοφαίνιο, διβενζοθειοφαίνιο) στους $70\text{ }^\circ\text{C}$. Αποτελείται από τη σουλφόνη του διβενζοθειοφαινίου και τη σουλφόνη του βενζοθειοφαινίου σε μία αναλογία περίπου 3:1. Δείγμα 10 mg σε 0,7 ml δευτεριωμένο χλωροφόρμιο, 600 MHz.

5.8 Συμπεράσματα

Η οξειδωτική αποθείωση προτύπων θειούχων ενώσεων που είναι παρούσες στα μέσα αποστάγματα του πετρελαίου μελετήθηκε, χρησιμοποιώντας το σύστημα υπεροξειδίου του υδρογόνου-οξικού οξέος, σε δύο θερμοκρασίες αντίδρασης 50 και $70\text{ }^\circ\text{C}$. Στη συνέχεια, συνθέθηκαν και οξειδώθηκαν σε θερμοκρασία αντίδρασης $70\text{ }^\circ\text{C}$ μοντέλα καυσίμου με περισσότερες από μια πρότυπες θειούχες ενώσεις. Σε συγκεκριμένες περιπτώσεις, καταβυθίστηκε ίζημα το οποίο ταυτοποιήθηκε με FT-IR στερεής κατάστασης και φασματοσκοπία ^1H NMR. Στα οξειδωμένα και εκχυλισμένα προϊόντα με ακετονιτρίλιο και μεθανόλη, μετρήθηκε η περιεκτικότητα σε θείο και υπολογίστηκε η απόδοση κατά μάζα, ενώ εξετάστηκαν λεπτομερώς τα φάσματά τους FT-IR, οδηγώντας μας στα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η θερμοκρασία οξείδωσης των 50 °C και ο χρόνος αντίδρασης της μίας (1) ώρας, φαίνεται να είναι επαρκείς συνθήκες για την επιτυχή αποθείωση των μιγμάτων του κ-βούτυλο σουλφιδίου, του φαίνυλο σουλφιδίου, του κ-βούτυλο δισουλφιδίου, του τριτ-βούτυλο δισουλφιδίου και του φαίνυλο δισουλφιδίου, αφού το αποτέλεσμα της αποθείωσης αναφορικά με την περιεκτικότητα σε θείο και την απόδοση κατά μάζα είναι αρκετά ικανοποιητικό.
- Η αποθείωση των μιγμάτων της 1-δωδεκανοθειόλης είναι περιορισμένη. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη μακριά αλυσίδα αλκυλίου, στη χαμηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα του ατόμου θείου ή στην πιο πολύπλοκη οξειδωτική οδό των θειολών, η οποία ξεκινάει με το σχηματισμό δισουλφιδίων, όπως έχει αναφερθεί στο παρελθόν.
- Στα μίγματα των προτύπων ενώσεων του βενζοθειοφαινίου και του διβενζοθειοφαινίου, οι αποδόσεις αποθείωσης είναι υψηλές όταν η θερμοκρασία της οξειδωτικής αποθείωσης είναι 70 °C.
- Η οξείδωση του βενζοθειοφαινίου στους 70 °C και του φαίνυλο σουλφιδίου και διβενζοθειοφαινίου στους 50, 70 °C οδήγησαν στο σχηματισμό οξειδωμένων στερεών προϊόντων τα οποία ταυτοποιήθηκαν με FT-IR στερεής κατάστασης και ¹H NMR. Τα αποτελέσματα των φασματοσκοπικών τεχνικών συμφωνούν πλήρως με τη βιβλιογραφία.
- Το φαίνυλο σουλφίδιο και το διβενζοθειοφαινίο είναι πιο επιδεκτικά στην οξείδωση για το σχηματισμό σουλφονών από το βενζοθειοφαινίο, διότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του τελευταίου είναι χαμηλότερη, οπότε και η πυρηνοφιλικότητά του. Το βενζοθειοφαινίο μετατρέπεται απευθείας σε σουλφόνη μόνο σε θερμοκρασία αντίδρασης 70 °C.
- Σε κάθε περίπτωση, η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης από τους 50 °C στους 70 °C ευνοεί το σχηματισμό των πιο σταθερών δομών των σουλφονών παρά των σουλφοξειδίων.
- Το οξειδωτικό σχήμα του υπεροξειδίου του υδρογόνου-οξικού οξέος και η θερμοκρασία οξείδωσης 70 °C, είναι αποτελεσματικά για την ολοκλήρωση της αντίδρασης οξείδωσης των μοντέλων καυσίμου με περισσότερες από μία πρότυπες θειούχες ενώσεις δεδομένου ότι οι τιμές των αποδόσεων αποθείωσης και μάζας είναι αρκετά ικανοποιητικές. Στα δυαδικά, τριαδικά και στα πιο σύνθετα μίγματα προτύπων θειούχων ενώσεων, οι ρυθμοί αποθείωσης κυμαίνονται από 87% έως 98% και καθορίζονται από το είδος των ενώσεων θείου που περιέχονται σε αυτά. Μόνο στο μίγμα 2 (1-δωδεκανοθειόλη, τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο) η απόδοση αποθείωσης μειώνεται στο 73%.
- Κατά την οξείδωση των μοντέλων καυσίμου, ο σχηματισμός της σουλφόνης του διβενζοθειοφαινίου επικρατεί της σύνθεσης της σουλφόνης του βενζοθειοφαινίου αφού η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του διβενζοθειοφαινίου είναι υψηλότερη εκείνης του βενζοθειοφαινίου, οπότε και η πυρηνοφιλικότητά του. Ως εκ τούτου, στα πιο σύνθετα

μίγματα των μοντέλων καυσίμου, το ίζημα αποτελείται κυρίως από σουλφόνη του διβενζοθειοφαινίου.

- Στα φάσματα FT-IR υγρής κατάστασης των διαλυμάτων των προτύπων θειούχων ενώσεων, οι απορροφήσεις του διαλύτη δηλ. του κ-δεκαεξανίου επικρατούν. Ωστόσο, τα FT-IR των αρωματικών ενώσεων έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον και είναι χρήσιμα για τον έλεγχο της προόδου της αντίδρασης, αν η παρακολούθηση επικεντρωθεί στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων του φάσματος όπου εμφανίζονται οι κάμψεις των εκτός επιπέδου C-H αρωματικών δεσμών.
- Σε κάθε περίπτωση, τα δεδομένα που λαμβάνονται από τα φάσματα FT-IR υγρής κατάστασης, ταιριάζουν και αντιστοιχούν πλήρως στις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των οξειδωμένων και εκχυλισμένων προϊόντων.
- Οι δύο διαλύτες εκχύλισης ακετονιτρίλιο και μεθανόλη, αποδείχθηκαν ότι είναι αρκετά αποτελεσματικοί για την απομάκρυνση των οξειδωμένων θειούχων ενώσεων, παρόλο που το ακετονιτρίλιο φαίνεται να υπερτερεί. Η αποδοτικότητά τους αυξάνεται με την αύξηση της αναλογίας διαλύτη προς τροφοδοσία. Οι αποδόσεις μάζας μειώνονται, χωρίς σημαντικές αλλαγές, καθώς ο λόγος διαλύτη προς τροφοδοσία αυξάνεται. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι αποδόσεις μάζας είναι υψηλότερες όταν εκχυλιστικό μέσο είναι η μεθανόλη.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας οξειδωσης δεν επιδρά σημαντικά τις αποδόσεις μάζας των προϊόντων εκχύλισης. Επομένως, οι αποδόσεις μάζας επηρεάζονται κυρίως από την επιλογή του διαλύτη εκχύλισης και του λόγου διαλύτη προς τροφοδοσία.

Κεφάλαιο 6 – Οξείδωση & εκχύλιση μοντέλων τροφοδοσιών

6.1 Μοντέλα - υποκατάστατα καυσίμων

Η σύνθεση των καυσίμων και οι ιδιότητές τους, μπορούν να επηρεάσουν την απόδοση και τις εκπομπές καυσαερίων στους σύγχρονους κινητήρες. Τα πραγματικά καύσιμα είναι μίγματα εκατοντάδων υδρογονανθράκων και άλλων ενώσεων. Για την αναπαράστασή τους, απαιτούνται απλοποιημένα μοντέλα καυσίμων (Mueller, et al., 2016), (Sarathy, Farooq, & Kalghatgi, 2018). Τα υποκατάστατα καυσίμων ή τα μοντέλα καυσίμων (surrogate fuels) περιέχουν έναν περιορισμένο αριθμό καθαρών συστατικών, τα οποία αναμιγνύονται μεταξύ τους προκειμένου να ταιριάζουν με τα χαρακτηριστικά καύσης και εκπομπών ενός πραγματικού καυσίμου.

Ένας γενικευμένος ορισμός των ‘surrogate fuels’ είναι ο ακόλουθος:

«Ένα υποκατάστατο καυσίμου, είναι ένα μίγμα ενός περιορισμένου αριθμού διακριτών μορίων, τα οποία μιμούνται κάποια συγκεκριμένα, ή ένα σύνολο συγκεκριμένων, φυσικών και/ή χημικών συμπεριφορών ενός πραγματικού καυσίμου ‘στόχου’» (Dooley, Won, & Dryer, 2019).

Πολλές μελέτες προσπάθησαν να παράγουν υποκατάστατα καυσίμων, τα οποία μιμούνται τα πραγματικά καύσιμα όσον αφορά στην κινητική καύσης και/ή στις φυσικές ιδιότητες. Στα καύσιμα αυτά συμπεριλαμβάνονται η βενζίνη η οποία προέρχεται από πετρέλαιο ή από εναλλακτικές πηγές, τα καύσιμα αεροστροβίλων και το πετρέλαιο κίνησης. Μια από τις πιο πρώιμες μελέτες των υποκατάστατων καυσίμων συνοψίζεται στην εργασία των Edwards και Maurice του 2001 για τα καύσιμα αεροστροβίλων (Edwards & Maurice, 2001). Τα επιχειρήματα που παρουσίασαν όμως, ισχύουν για όλα τα είδη καυσίμων. Τόνισαν την ανάγκη ανάπτυξης υποκατάστατων καυσίμου με περισσότερα από ένα συστατικά, προκειμένου να περιγραφούν αμφότερες οι ιδιότητες του πραγματικού καυσίμου που είναι σημαντικές για τις φυσικές διεργασίες, καθώς και εκείνες που είναι σημαντικές για τις διαδικασίες χημικής κινητικής. Η καμπύλη απόσταξης του πραγματικού καυσίμου και οι ιδιότητες της πυκνότητας και του ιξώδους, έχουν ευρέως αναγνωριστεί ως ιδιότητες ‘κλειδιά’ για την περιγραφή των φαινομένων εξάτμισης/εξαέρωσης, έγχυσης και ψεκασμού. Διατύπωσαν την προσέγγιση, αρχικά να αποτυπώνεται η σύσταση του πραγματικού καυσίμου υπό την έννοια της ταυτοποίησης των μοριακών ειδών και της κλασμάτωσής τους, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.1 και στη συνέχεια τα αποτελέσματα να ενσωματώνονται στο υποκατάστατο καυσίμου. Μια επίσης σημαντική υπόδειξή τους ήταν η παραγωγή υποκατάστατων καυσίμων όπου οι φυσικές και οι χημικές ιδιότητες τους να συμπεριλαμβάνονται αμφότερες σε ένα υποκατάστατο καυσίμου.

Αυτοί οι βασικοί στόχοι και η έννοια της μοντελοποίησης των τάξεων των μοριακών ενώσεων που συνθέτουν ένα πραγματικό καύσιμο, με ένα μίγμα προτεινόμενων υποψήφιων τάξεων ενώσεων, έχουν σε γενικές γραμμές ακολουθηθεί από την ερευνητική κοινότητα από τότε μέχρι σήμερα. Λεπτομέρειες των προσπαθειών που έχουν συντελεστεί για την ανάπτυξη της σύνθεσης υποκατάστατων καυσίμων έχουν περιγραφεί για τη βενζίνη (Sarathy, Farooq, & Kalghatgi, 2018), την κηροζίνη (Dagaut & Cathonnet, 2006) και το ντήζελ (Pitz & Mueller, 2011).

6.1.1 Υποκατάστατα βενζίνης

Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο υποκατάστατο καύσιμο της βενζίνης είναι το δυαδικό μίγμα κ-επτανίου, ισοοκτανίου (2,2,4-τριμέθυλο-πεντάνιο), το οποίο ονομάζεται πρωτογενές καύσιμο αναφοράς (primary reference fuel, PRF). Ανάμιξη των δύο αυτών συστατικών σε διαφορετικές αναλογίες αξιολογείται για τη σύγκριση της συμπεριφοράς ως προς το κτύπημα των πραγματικών βενζινών με τις δύο τυποποιημένες μεθόδους ASTM: προσδιορισμού αριθμού οκτανίου με την ερευνητική μέθοδο (research octane number, RON, ASTM D 2699) και προσδιορισμού αριθμού οκτανίου με τη μέθοδο κινητήρα (motor octane number, MON, ASTM D 2700). Έχουν προταθεί επίσης τριτοταγή μίγματα υποκατάστατα βενζίνης, ξεκινώντας από PRFs με προσθήκη τολουολίου, τα οποία ονομάζονται καύσιμα αναφοράς τολουολίου (toluene reference fuels, TRFs) και τα οποία παρουσιάζουν ικανοποιητική αναπαραγωγή σημαντικών ιδιοτήτων του καυσίμου 'στόχου'. Υποκατάστατα βενζίνης έχουν συντεθεί από TRFs με προσθήκη κ-βουτανίου, 2-μεθυλο-εξανίου, 2-μεθυλο-πεντανίου σε διαφορετικές αναλογίες, ενώ έχουν γίνει πειραματικές δοκιμές στον πρότυπο κινητήρα CRF (cooperative fuels research) και υπολογιστικές εκτιμήσεις βασιζόμενες στην υπάρχουσα βιβλιογραφία. Μετρήσεις μονοξειδίου του άνθρακα έδειξαν ότι τα προτεινόμενα υποκατάστατα βενζίνης αναπαράγουν με ακρίβεια τα πραγματικά καύσιμα (Ahmed, Goteng, Shankar, Al-Qurashi, Roberts, & Sarathy, 2015).

Σε μια ανασκόπηση του 2017, περιγράφηκε συστηματικά η ανάπτυξη και η εξέλιξη των μηχανισμών των χημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στα PRFs, TRFs και στα υποκατάστατα βενζινών με πολλαπλά συστατικά, τα οποία αφορούν οξυγονούχες ενώσεις (Zhen, Wang, & Liu, 2017). Τα μίγματα πολλαπλών συστατικών περιέχουν τυπικά τις τρεις ενώσεις των TRFs και πρόσθετα συστατικά που εκτείνονται στην περιοχή ατόμων άνθρακα της βενζίνης (C_4 - C_{10}) και τα οποία απαιτούνται για την αναπαραγωγή σημαντικών ιδιοτήτων του καυσίμου 'στόχου' όπως η καμπύλη απόσταξης, το μέσο μοριακό βάρος, η ευαισθησία του αριθμού οκτανίου, η κατανομή των τάξεων υδρογονανθράκων ή των λειτουργικών ομάδων. Οι πραγματικές βενζίνες περιέχουν συχνά ναφθένια, ολεφίνες και οξυγονούχα, τα

οποία δεν απαντώνται στα μίγματα PRFs και TRFs και τα οποία θα πρέπει να προστεθούν αν η σύσταση του πραγματικού καυσίμου το απαιτεί. Το μεγαλύτερο λεπτομερές χημικό κινητικό μοντέλο που έχει αναπτυχθεί για τα υποκατάστατα βενζίνης περιέχει μέχρι είκοσι (20) συστατικά (Sarathy, Farooq, & Kalghatgi, 2018).

Τα βιοκαύσιμα όπως το σύστημα ακετόνης-βουτανόλης-αιθανόλης (acetone-butanol-ethanol, ABE) όταν αναμιχθούν με τα PRFs και TRFs μπορούν να αποτελέσουν υποκατάστατα βενζίνης με πολλές προοπτικές όσον αφορά στις εκπομπές καυσαερίων και στα χαρακτηριστικά καύσης. Οι αλκοόλες ως γνωστόν, είναι καύσιμα υψηλής δυναμικής και μελετώνται εδώ και δεκαετίες, λόγω των ευεργετικών αποτελεσμάτων τους στην αντικροτική ικανότητα και στις εκπομπές CO και υδρογονανθράκων (Chu, Xiang, Nie, Ya, Gu, & E, 2020).

TRFs υποκατάστατα βενζίνης και υποκατάστατα ντήζελ αποτελούμενα από πέντε συστατικά μελετήθηκαν ως προς τη δραστηκότητά τους σε μηχανή ελεγχόμενης συμπίεσης με ανάφλεξη (reactivity controlled compression ignition, RCCI). Τα υποκατάστατα ντήζελ περιείχαν κ-δεκαεξάνιο, κ-δεκαοκτάνιο, δεκαλίνη, 1-μέθυλο-ναφθαλίνη και 2,2,4,4,6,8,8-επταμέθυλο-εννεάνιο (HMN ή ισοκετάνιο). Βρέθηκε ότι ο αριθμός οκτανίου που προσδιορίζεται με την ερευνητική μέθοδο (RON) και ο αριθμός κετανίου (CN) των υποκατάστατων καυσίμων μπορούν να τροποποιηθούν, μεταβάλλοντας τις αναλογίες των κ-αλκανίων και ισο-αλκανίων των υποκατάστατων καυσίμων (He Z. , et al., 2019).

6.1.2 Υποκατάστατα ντήζελ

Το ντήζελ και τα καύσιμα αεροστροβίλων είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα καύσιμα και αποτελούν τον πυρήνα των σύγχρονων μεταφορών. Επίσης, θα πρέπει να τονιστεί η ολοένα αυξανόμενη χρήση του καυσίμου αεροστροβίλων σε μηχανές ντήζελ γεννητριών ή σε οχήματα εδάφους, σύμφωνα με το Δόγμα της Ενιαίας Πολιτικής Καυσίμου του Στρατού. Για το λόγο αυτό, οι περισσότερες μελέτες και δοκιμές υποκατάστατων καυσίμου αφορούν τα παραπάνω καύσιμα, τα οποία σε πολλές περιπτώσεις δοκιμάζονται μαζί.

Κατ' αυτό τον τρόπο, υποκατάστατα ντήζελ (diesel fuel surrogates, DFSs) και καυσίμου αεροστροβίλων (jet fuel surrogates, JFSs) συνθέθηκαν, χρησιμοποιώντας τα ακόλουθα πέντε (5) συστατικά: κ-δωδεκάνιο, ισοοκτάνιο, ισοκετάνιο, δεκαλίνη και τολουόλιο. Τα υποκατάστατα καυσίμων μιμήθηκαν τις ιδιότητες των πραγματικών καυσίμων όπως η πυκνότητα, το ιξώδες, η επιφανειακή τάση, ο αριθμός κετανίου, η αναλογία υδρογόνου-άνθρακα, το μοριακό βάρος, η κατώτερη θερμογόνο δύναμη και η τάση σχηματισμού αιθάλης. Υπάρχει πολύ καλή συμφωνία μεταξύ των υπολογιστικών αποτελεσμάτων που προβλέφθηκαν από τους σκελετικούς μηχανισμούς αντιδράσεων και των πειραματικών

δεδομένων (Yu W. , Zhao, Yang, Tay, & Xu, 2018). Ωστόσο, προκειμένου να εξαλειφθούν οι αποκλίσεις που μπορούν να παρατηρηθούν κάτω από ορισμένες συνθήκες μεταξύ πειραματικών και υπολογιστικών αποτελεσμάτων στα JFSs προτάθηκε ένα πιο ‘έξυπνο’ και αναβαθμισμένο μοντέλο, το οποίο αξιοποιεί τα ίδια πέντε συστατικά που αναφέρθηκαν παραπάνω (Yu & Zhao, 2020).

Το κ-επτάνιο θεωρείται ως ένα από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα και αντιπροσωπευτικά συστατικά για τη σύνθεση DFSs, διότι ο αριθμός κετανίου του είναι συγκρίσιμος με εκείνον των πραγματικών καυσίμων ντήζελ, ενώ το μοντέλο χημικής κινητικής του έχει πλήρως αναπτυχθεί και καλά επικυρωθεί σε κατάλληλες συνθήκες κινητήρα. Το άλλο συστατικό που παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον για τη σύνθεση DFSs είναι το κ-δεκαεξάνιο γιατί το μοριακό του βάρος είναι κοντά σε εκείνο του πραγματικού ντήζελ (Yu & Zhao, 2020).

Πειραματική διερεύνηση των χαρακτηριστικών καύσης και εκπομπών καυσαερίων πραγματοποιήθηκε σε πραγματικό καύσιμο ντήζελ και τριών μοντέλων υποκατάστατων του, που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας κ-επτάνιο, τολουόλιο και κυκλοεξάνιο. Βρέθηκε ότι τα υποκατάστατα ντήζελ έχουν χαμηλότερη δραστικότητα, υψηλότερη πτητικότητα και χαμηλότερες εκπομπές αιθάλης, από το πραγματικό ντήζελ, ενώ το τολουόλιο είναι ο κυριότερος παράγοντας που επιδρά στο σχηματισμό αιθάλης (Liu, Wang, Wang, Zheng, & Yao, 2017).

Βέβαια, στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι υποκατάστατα ντήζελ αποτελούμενα από ένα μόνο συστατικό ενίοτε έχουν χρησιμοποιηθεί (Mueller, et al., 2016), όπως το κ-επτάνιο για την αναπαραγωγή της κινητικής της καύσης (Szymkowicz & Benajes, 2018) και το κ-δωδεκάνιο για την προσομοίωση των φυσικών ιδιοτήτων του καυσίμου (Payri, Salvador, Gimeno, & Peraza, 2016). Αν και η προσομοίωση της καύσης και οι πειραματικές δοκιμές που έχουν πραγματοποιηθεί σε υποκατάστατα ντήζελ ενός συστατικού, έχουν διευρύνει σημαντικά θεμελιώδεις γνώσεις καύσης δεν είναι δυνατόν να καλύψουν τις διαφορές που παρατηρούνται στις ιδιότητες του ντήζελ εμπορίου και ιδιαίτερα στις διακυμάνσεις του αριθμού κετανίου που εμφανίζονται σε παγκόσμια κλίμακα. Για τη βελτίωση της τάσης σχηματισμού αιθάλης που παρουσιάζουν τα υποκατάστατα ντήζελ ενός συστατικού, οι ερευνητές σχεδίασαν δυαδικά υποκατάστατα τα οποία αποτελούνται από ένα κανονικό αλκάνιο και μία αρωματική ένωση. Παραδείγματα δυαδικών υποκατάστατων ντήζελ είναι τα ακόλουθα: κ-δεκάνιο/1-μέθυλο-ναφθαλένιο, κ-επτάνιο/τολουόλιο, κ-δωδεκάνιο/μ-ξυλόλιο (Szymkowicz & Benajes, 2018).

Υποκατάστατα καυσίμου ντήζελ που περιέχουν τέσσερα (4) έως και εννέα (9) συστατικά, σχηματίστηκαν για την υποστήριξη ενός μοντέλου χημικής κινητικής (Mueller, et al., 2016). Τα προτεινόμενα υποκατάστατα ντήζελ ήταν ικανά να μιμηθούν τις φυσικές ιδιότητες του καυσίμου ‘στόχου’, αλλά δε δοκιμάστηκαν σε μηχανή σε συνθήκες καύσης. Ένα ακόμη

υποκατάστατο καυσίμου ντήζελ συντέθηκε αποτελούμενο από τέσσερα (4) συστατικά, τα ακόλουθα: κ-δεκαεξάνιο, 2,2,4,4,6,8,8-επταμέθυλο-εννεάνιο, δεκαϋδρόναφθαλένιο και 1-μεθυλοναφθαλένιο. Τα αποτελέσματα των δοκιμών καυσίμου έδειξαν ότι οι φυσικές, χημικές και ιδιότητες καύσης του ντήζελ του εμπορίου ταιριάζουν απόλυτα με εκείνες του υποκατάστατου ντήζελ (Szymkowicz & Benajes, 2018). Στο συγκεκριμένο υποκατάστατο ντήζελ, το οποίο αποτελείται από τέσσερα (4) συστατικά προστέθηκε βελτιωτικό λιπαντικότητας 100 ppm. Το μίγμα δοκιμάστηκε σε έναν σύγχρονο κινητήρα ντήζελ, σε συνθήκες λειτουργίας χαμηλού φορτίου, μερικής προανάμιξης και χαμηλής θερμοκρασίας καύσης. Για σύγκριση, το αρχικό καύσιμο ντήζελ εμπορίου δοκιμάστηκε επίσης υπό τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας. Βρέθηκε ότι το υποκατάστατο ντήζελ αντιπροσωπεύει με ακρίβεια το ντήζελ εμπορίου αναφορικά με την καθυστέρηση ανάφλεξης, την απελευθέρωση θερμότητας υψηλής θερμοκρασίας και των εκπομπών καυσαερίων (Szymkowicz & Benajes, 2019).

Με τη βοήθεια συγκεκριμένου υπολογιστικού εργαλείου, αναπτύχθηκε μια ‘βιβλιοθήκη’ υποκατάστατων καυσίμων ντήζελ, η οποία περιέχει δεκαοκτώ (18) υποκατάστατα ντήζελ, παρέχει την αναλογία των συστατικών ανάμιξης και προβλέπει τις ιδιότητες: αριθμού κετανίου, αιθάλης, κατώτερης θερμογόνου δύναμης, πυκνότητας, κινηματικού ιξώδους, μοριακής αναλογίας υδρογόνου-άνθρακα και καμπύλης απόσταξης. Από μια παλέτα που απαρτίζονταν από δεκατρία (13) είδη υδρογονανθράκων, επιλέχθηκαν τέσσερα (4) συστατικά για τη σύνθεση των 18 υποκατάστατων ντήζελ. Ήταν τα συστατικά για τα οποία υπήρχε προηγούμενη εμπειρία και συγκεκριμένα τα: κ-δεκαεξάνιο, 2,2,4,4,6,8,8-επταμέθυλο-εννεάνιο, δεκαϋδρόναφθαλένιο και 1-μεθυλοναφθαλένιο. Μια σύγκριση των 18 υποκατάστατων με πέντε (5) ντήζελ του εμπορίου έδειξε ότι υπάρχει καλή συμφωνία ως προς τις ιδιότητες της πυκνότητας, του κινηματικού ιξώδους και των T_{10} , T_{90} θερμοκρασιών απόσταξης (Szymkowicz & Benajes, 2018).

Τα περισσότερα υποκατάστατα ντήζελ κυρίως περιέχουν ελαφριά υδρογονοανθρακικά συστατικά, καθιστώντας δύσκολη την ακριβή αντιγραφή των φυσικών και των χημικών ιδιοτήτων του πραγματικού ντήζελ ή την καύση και τα χαρακτηριστικά εκπομπών των μηχανών ντήζελ. Μια διαφορετική μεθοδολογία αναπτύχθηκε, η οποία σχεδίαζε υποκατάστατα καυσίμου ντήζελ που περιέχουν ενώσεις με άτομα άνθρακα C_{10} - C_{18} και η οποία βασίζονταν στα χαρακτηριστικά του καυσίμου και της καύσης, αλλά και των χαρακτηριστικών εκπομπών της μηχανής ντήζελ. Δεκατρία (13) υποψήφια συστατικά επιλέχθηκαν προκειμένου να αντιπροσωπεύσουν τα κ-αλκάνια, τα ισο-αλκάνια, τις κυκλοπαραφίνες και τα αρωματικά και αναμίχθηκαν με καύσιμο ντήζελ εμπορίου σε διαφορετικές αναλογίες. Λαμβάνοντας υπόψη, ότι πολλά υποκατάστατα ντήζελ τα οποία απαρτίζονται από καθαρά συστατικά, δεν μπορούν να εφαρμοστούν άμεσα σε κινητήρες ανάφλεξης με συμπίεση, ένα υψηλό ποσοστό αυτών των συστατικών (50% κ-αλκάνια και

30% άλλα συστατικά) προστέθηκαν απευθείας στο καύσιμο ντήζελ, καθιστώντας τα καθαρά συστατικά ως τα επικρατέστερα του τελικού μίγματος καυσίμου. Με αυτό τον τρόπο, συνθέθηκαν υποκατάστατα ντήζελ με τρία (3), πέντε (5) και επτά (7) καθαρά συστατικά. Διαπιστώθηκε ότι τα υποκατάστατα ντήζελ που προέκυψαν με αυτή τη μέθοδο, μπορούν να αναπαραστήσουν επακριβώς τα χαρακτηριστικά καύσης των πραγματικών μηχανών. Επίσης, οι αέριες εκπομπές του υποκατάστατου ντήζελ με τα πέντε συστατικά, είναι πιο κοντά σε εκείνες του πραγματικού καυσίμου ντήζελ, στις συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα που πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές (Qian, et al., 2018).

Με τη βοήθεια των υποκατάστατων καυσίμου ντήζελ μπόρεσε επίσης, να αναπτυχθεί ένα μοντέλο αντίδρασης, οξειδωσης των υδρογονανθράκων και σχηματισμού πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH). Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκαν δύο υποκατάστατα ντήζελ. Το ένα αποτελείται από ένα μόνο συστατικό το κ-επτάνιο, ενώ το άλλο περιέχει τα ακόλουθα τέσσερα (4) συστατικά: κ-δεκάνιο, ισοοκτάνιο, μέθυλο-κυκλοεξάνιο και τολουόλιο. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός μπορεί να προβλέψει αρκετά καλά το σχηματισμό πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων από μεμονωμένα συστατικά, από τα μίγματά τους και από πραγματικό καύσιμο ντήζελ. Επομένως, είναι ικανός να παρέχει αξιόπιστες πληροφορίες σχετικά με τις πρόδρομες ενώσεις της αιθάλης, προκειμένου να προβλεφθούν οι εκπομπές αιθάλης στους κινητήρες ντήζελ (Dong, Chang, Niu, & Jia, 2020).

6.1.3 Υποκατάστατα καυσίμων αεροστροβίλων

Μια αυστηρή στατιστική ανάλυση έχει αναπτυχθεί, η οποία αφορά στις σχέσεις μεταξύ κάθε χημικής χαρακτηριστικής ομάδας και συγκεκριμένων ιδιοτήτων ‘στόχων’ (combustion property targets, CPTs) ενός καυσίμου. Τα αποτελέσματα επιδεικνύουν ότι τέσσερις ιδιότητες CPTs έχουν επί του παρόντος χρησιμοποιηθεί στο σχεδιασμό υποκατάστατων κηροζίνης αεροπορίας και αυτές είναι: η μοριακή αναλογία υδρογόνου-άνθρακα, ο αριθμός κετανίου, το μέσο μοριακό βάρος και ο σχηματισμός αιθάλης. Προκειμένου να είναι επιτυχής η εξομοίωση των ιδιοτήτων CPTs ενός πραγματικού καυσίμου, πρέπει το αντίστοιχο υποκατάστατό του να περιλαμβάνει ισοδύναμη κατανομή χημικών λειτουργικών ομάδων. Ένα μοντέλο καυσίμου παρασκευάστηκε από δώδεκα (12) τυπικές τάξεις ενώσεων που βρίσκονται στα διυλιστηριακά καύσιμα αεροστροβίλων όπως κ-αλκάνια, ισο-αλκάνια και αρωματικά είδη. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες ενώσεις: κ-οκτάνιο, κ-δεκάνιο, κ-δωδεκάνιο, κ-δεκατετράνιο, κ-δεκαεξάνιο, ισοοκτάνιο, ισοδωδεκάνιο, 1,3,5-τριμέθυλο-βενζόλιο και τολουόλιο. Τέσσερα (4) υποκατάστατα καυσίμου αεροστροβίλων παρασκευάστηκαν, τα οποία περιείχαν τρία (3), τέσσερα (4) και όλα τα ανωτέρω συστατικά.

Παρά την προβλεπόμενη ομοιότητα στη συμπεριφορά τους πριν από την εξάτμιση, τα υποκατάστατα έδειξαν σημαντική διακύμανση στις φυσικές τους ιδιότητες. Συγκεκριμένα, οι καμπύλες απόσταξης διέφεραν σημαντικά μεταξύ τους, αποδεικνύοντας την πιθανή επίπτωση των διαφορετικών τους τάσεων για εξάτμιση. Από τις αναλύσεις διαπιστώθηκε ότι υπάρχει μια ισχυρή σχέση μεταξύ των κατανομών των λειτουργικών ομάδων και του αριθμού κετανίου, ο οποίος είναι η μοναδική ιδιότητα CPT από αυτές που αναφέρθηκαν που θεωρείται ότι ακολουθεί μη-γραμμική συμπεριφορά κατά την ανάμιξη (Won, Haas, Dooley, Edwards, & Dryer, 2017).

Τα συμβατικά καύσιμα αεροστροβίλων όπως είναι το διωλιστηριακό Jet-A, και τα εναλλακτικά καύσιμα αεροστροβίλων όπως είναι η προερχόμενη από άνθρακα κηροζίνη IPK (Iso-Paraffinic Kerosene, IPK) και η προερχόμενη από το φυσικό αέριο κηροζίνη S-8 (Synthetic Paraffinic Kerosenes, SPK), οι οποίες έχουν παραχθεί μέσω της διαδικασίας Fischer-Tropsch, παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες, οι οποίες επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά ανάφλεξής τους. Μια παλέτα έξι χημικών συστατικών, με είδη για τα οποία είναι άμεσα διαθέσιμοι οι πρόσφατοι χημικοί μηχανισμοί τους, αξιοποιήθηκε για το σχεδιασμό των υποκατάστατων των παραπάνω καυσίμων. Τα συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: το κ-δωδεκάνιο, το κ-δεκάνιο, το ισο-κετάνιο, το ισο-οκτάνιο, η δεκαλίνη και το τολουόλιο. Επίσης, μελετήθηκαν μίγματα: 50/50% κ.ο. των πραγματικών καυσίμων Jet-A/IPK και Jet-A/S-8 και των αντίστοιχων υποκατάστατων τους. Τα υποκατάστατα καυσίμων αεροστροβίλων που συνθέθηκαν, αλλά και τα μίγματά τους, κατέχουν επιτυχώς ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων των πραγματικών καυσίμων, συμπεριλαμβανομένων των φυσικών ιδιοτήτων που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία όπως η πυκνότητα, το ιξώδες, η ειδική θερμότητα και η πτητικότητα, μαζί με τις πειραματικές καθυστερήσεις ανάφλεξης που ελήφθησαν κατά τις δοκιμές σε θάλαμο ψεκασμού σταθερού όγκου. Κινητικά μοντέλα μαζί με λεπτομερείς μηχανισμούς έδειξαν ότι οι προβλεπόμενοι χρόνοι καθυστέρησης ανάφλεξης είναι σε καλή συμφωνία. Επιπλέον, τα μίγματα 50/50% κ.ο. των υποκατάστατων καυσίμων δίνουν αριθμούς κετανίου και πυκνότητες που ταιριάζουν με εκείνα των μιγμάτων 50/50% κ.ο. των πραγματικών καυσίμων αεροστροβίλων. Οι φυσικές ιδιότητες των υποκατάστατων και ιδιαίτερα οι καμπύλες απόσταξης υποδηλώνουν την ανάγκη της περαιτέρω ανάπτυξης της χημείας των υψηλά διακλαδισμένων αλκανίων στην περιοχή ατόμων άνθρακα C₁₀-C₁₄. Οι υπολογισμένοι χρόνοι καθυστέρησης ανάφλεξης του υποκατάστατου Jet-A, επηρεάζονται περισσότερο από τη χημεία σύνθεσης και οξειδωσης του κ-δωδεκανίου από ότι των άλλων συστατικών του υποκατάστατου Jet-A (Kim, Martz, Abdul-Nour, Yu, Jansons, & Violi, 2017).

Τα πειραματικά δεδομένα των ιδιοτήτων των παραπάνω υποκατάστατων μιγμάτων όπως η πυκνότητα, η τάση σχηματισμού αιθάλης και η συμπεριφορά τους κατά την καύση, μαζί με

τα αντίστοιχα αποτελέσματα των πραγματικών καυσίμων ‘στόχων’, συγκρίθηκαν και αναλύθηκαν, χρησιμοποιώντας τις προβλέψεις που ελήφθησαν από τα υποκατάστατα. Η συμφωνία μεταξύ της πυκνότητας των πραγματικών καυσίμων ‘στόχων’ και των τιμών των αντίστοιχων υποκατάστατων ήταν καλή, δείχνοντας μια συνολική απόκλιση περίπου 1%. Η τάση σχηματισμού αιθάλης των υποκατάστατων του IPK και του S-8, έδειξε μια εύλογη συμφωνία με τις τιμές των αντίστοιχων καυσίμων ‘στόχων’, ενώ το υποκατάστατο του Jet-A κατέληξε σε μια σημαντικά χαμηλότερη τιμή από εκείνη του πραγματικού καυσίμου Jet-A. Γενικά, τα χαρακτηριστικά αυτανάφλεξης και των τριών υποκατάστατων ήταν αρκετά παρόμοια με εκείνα των καυσίμων αεροστροβίλων. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την καύση σε μια τροποποιημένη μηχανή CFR έδειξαν ότι η δραστικότητα ανάφλεξης των υποκατάστατων του Jet-A και του IPK είναι ισχυρότερη από τα αντίστοιχα πραγματικά καύσιμα, ενώ το υποκατάστατο το S-8 έδειξε συμπεριφορά ανάφλεξης πολύ παρόμοια με το καύσιμο ‘στόχο’ του S-8. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την καύση σε θάλαμο ψεκασμού σταθερού όγκου βρίσκονταν σε μια λογική συμφωνία μεταξύ των υποκατάστατων και των πραγματικών καυσίμων αεροστροβίλων, υπό την έννοια του χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης και της φαινόμενης τάσης απελευθέρωσης θερμότητας, με το υποκατάστατο S-8 να εμφανίζει την καλύτερη συμφωνία. Επιπλέον, μίγματα υποκατάστατων τα οποία τροποποιήθηκαν από τα αρχικά υποκατάστατα των Jet-A and IPK, πέτυχαν καλύτερη συμφωνία στα πειράματα της μηχανής CFR, ενώ δεν είχαν καλή απόδοση όταν δοκιμάστηκαν σε θάλαμο ψεκασμού. Αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι η συμφωνία μεταξύ των συμπεριφορών των υποκατάστατων και των πραγματικών καυσίμων, σε μία συσκευή ή σε μία κατάσταση, δεν εγγυάται ομοιότητα σε άλλες συσκευές ή σε άλλες συνθήκες (Kang, Kim, Kalaskar, Boehman, & Violi, 2019).

Χημικά είδη με μικρότερο αριθμό κινητικών δεδομένων, συγκριτικά με εκείνα που χρησιμοποιούνται μέχρι στιγμής στα υποκατάστατα των καυσίμων αεροστροβίλων, αλλά με μεγαλύτερη φυσική συνάφεια και με δυνατότητα καλύτερης προσομοίωσης ιδιοτήτων μπορούν να αξιοποιηθούν ως συστατικά υποκατάστατων. Έχει ιδιαίτερη σημασία, η ταυτοποίηση νέων συστατικών που θα προσφέρουν καλύτερη αντιστοίχιση των βασικών ιδιοτήτων των συμβατικών και των εναλλακτικών καυσίμων αεροστροβίλων, ενώ στο υποκατάστατο καυσίμου θα διατηρείται ο περιορισμένος αριθμός των τεσσάρων (4) ή των πέντε (5) συστατικών. Για το σκοπό αυτό, διυλιστηριακό Jet-A και κηροζίνη IPK χρησιμοποιήθηκαν ως καύσιμα ‘στόχοι’. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το κ-δεκατετράνιο και το κ-δωδεκάνιο είναι κατάλληλα και αντιπροσωπευτικά κ-αλκάνια για καύσιμα αεροστροβίλων. Επιπλέον, ο συνδυασμός κ-δεκατετρανίου/κ-δωδεκανίου μπορεί να δημιουργήσει υποκατάστατα των συμβατικών καυσίμων αεροστροβίλων, τα οποία μιμούνται βασικές ιδιότητες πολύ καλύτερα από τα τρέχοντα υποκατάστατα, που χρησιμοποιούν κ-

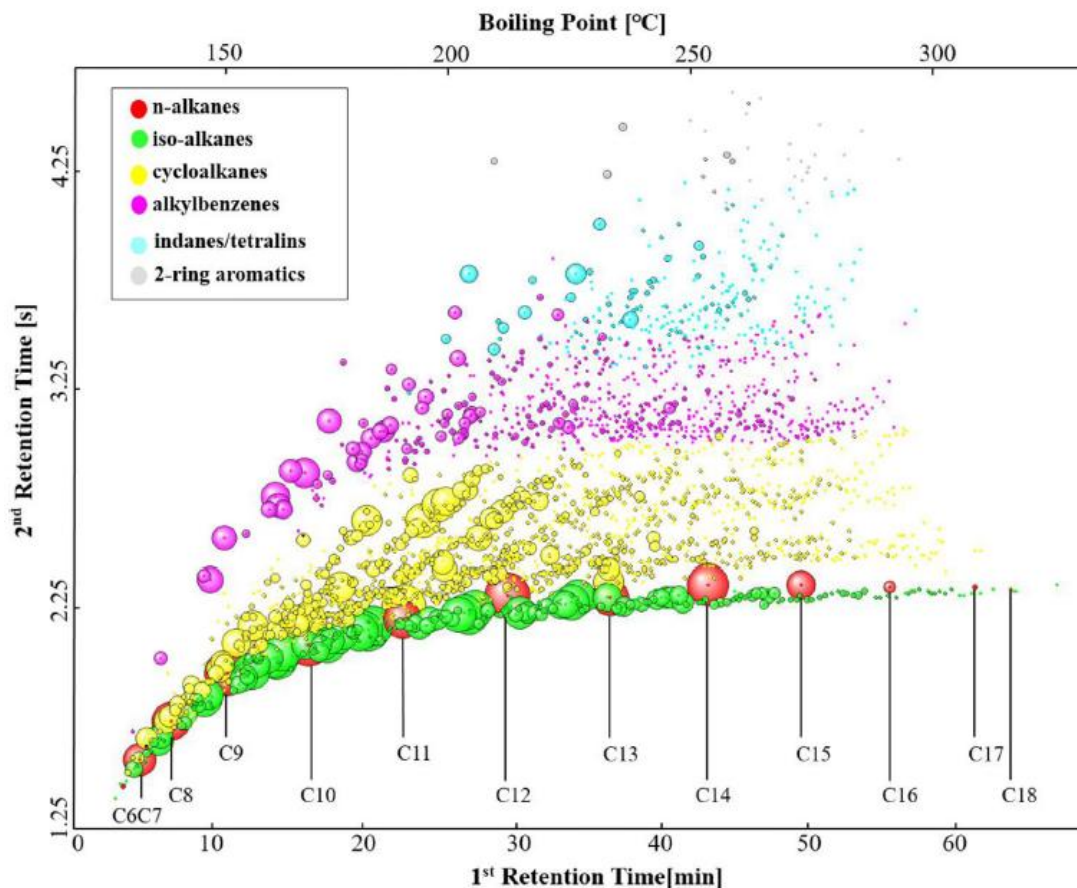
δωδεκάνιο ως το μοναδικό κ-αλκάνιο. Το υψηλότερο μοριακό βάρος του κ-δεκατετρανίου και κατά συνέπεια, το υψηλότερο σημείο βρασμού του είναι καλύτερα για το ταίριασμα των ιδιοτήτων του καυσίμου αεροστροβίλων. Επίσης, η χρήση τριών C₉ αλκυλο-βενζολίων (κ-πρόπυλο-, 1,2,4-τριμέθυλο-, 1,3,5-τριμέθυλο-βενζόλιο) οδηγεί στο σχηματισμό μιγμάτων υποκατάστατων καυσίμου, με περιεκτικότητα σε αρωματικά και με καμπύλη απόσταξης που ταιριάζει στις πειραματικές τιμές του Jet-A, πολύ καλύτερα από τα μίγματα που περιέχουν τολουόλιο ή C₁₀ αλκυλο-βενζόλια. Επιπλέον, τα αποτελέσματα βελτιστοποίησης με τρία νέα διακλαδισμένα αλκάνια για την κηροζίνη IPK έδειξαν ότι το 2,2,4,6,6-πενταμεθυλο-επτάνιο είναι ένα πολλά υποσχόμενο υποκατάστατο συστατικό, το οποίο αντιπροσωπεύει τα αλκάνια υψηλής διακλαδώσεως και χαμηλής ποιότητας ανάφλεξης στα καύσιμα αεροστροβίλων (Kim & Violi, 2018).

Η σημασία του κ-δωδεκανίου στην ανάπτυξη μοντέλων καυσίμων αεροστροβίλων είναι ιδιαίτερη, αρκεί να αναφερθεί ότι έχει μελετηθεί μόνο του ως υποκατάστατο καύσιμο, στην υπερκρίσιμη περιοχή (Dondapati, Usurumarti, & Kumar, 2017). Με τη βοήθεια ενός υποκατάστατου καυσίμου αεροστροβίλων το οποίο περιείχε τα ακόλουθα τρία συστατικά: κ-δωδεκάνιο, μέθυλο-κυκλοεξάνιο και μ-ξυλόλιο, αναπτύχθηκε ένα μοντέλο σκελετικών μηχανισμών δόμησης και αναγωγής (Fang, Huang, Qiao, Ju, & Bai, 2018).

Η οξείδωση ενός υποκατάστατου καυσίμου αεροστροβίλων τριών συστατικών, αποτελούμενο από κ-δωδεκάνιο, κ-πρόπυλο-βενζόλιο και 1,3,5-τριμέθυλο-κυκλοεξάνιο μελετήθηκε πειραματικά και αριθμητικά, σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασίας, ισοδύναμης αναλογίας καυσίμου και πίεσης. Για την περιγραφή των χαρακτηριστικών καύσης του διυλιστηριακού καυσίμου αεροστροβίλων και του υποκατάστατου καυσίμου, χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά είδη αντιδραστήρων. Γενικά, επιτεύχθηκε μια λογική, ως επί το πλείστον καλή συμφωνία σχετικά με το προφίλ των μετρούμενων χημικών ειδών, των χρόνων καθυστέρησης ανάφλεξης και των ταχύτητων καύσης. Επιπλέον, η απόδοση του μοντέλου αντίδρασης που αναπτύχθηκε, ελέγχθηκε έναντι της πειραματικής συμπεριφοράς ανάφλεξης και της στρωτής ταχύτητας καύσης (laminar burning velocity) του υποκατάστατου και του πραγματικού καυσίμου Jet A-1, δείχνοντας τη δυνατότητα εφαρμογής της επιλεγμένης σύστασης του συγκεκριμένου υποκατάστατου, δεδομένου ότι το μοντέλο αντίδρασης δείχνει μια καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα. Σύμφωνα με τη σύγκριση των προβλεπόμενων δεδομένων για την ανάφλεξη και την ταχύτητα καύσης, με τα πειραματικά δεδομένα, το επιλεγμένο υποκατάστατο καύσιμο θεωρείται ικανό να αναπαράγει τη συμπεριφορά καύσης ενός τυπικού διυλιστηριακού καυσίμου αεροστροβίλων. Ο μηχανισμός του υποκατάστατου καυσίμου καθώς και τα πειραματικά δεδομένα θα έχουν σημαντικό αντίκτυπο στις περαιτέρω μελέτες καύσης των καυσίμων αεροστροβίλων και των συνθετικών καυσίμων αεροπορίας (Liu, Richter, Naumann, Braun-Unkhoff, & Tian, 2019).

Η σύνθεση της κηροζίνης αεροπορίας ποικίλλει ανάλογα με την προέλευση του πετρελαίου, την τεχνολογία επεξεργασίας του και την προσθήκη προσθέτων. Η κηροζίνη RP-3 είναι το συμβατικό καύσιμο αεροστροβίλων που χρησιμοποιείται ευρέως στην Κίνα. Αποτελείται κυρίως από αλκάνια, ισοαλκάνια, κυκλοαλκάνια και αρωματικούς υδρογονάνθρακες, με μέσο αριθμό ατόμων άνθρακα που κυμαίνεται από C₁₀-C₁₆ (Liu, Hu, Zeng, & Zheng, 2020).

Το καύσιμο RP-3 είναι αντίστοιχο με το εμπορικό καύσιμο αεροστροβίλων Jet A-1.



Σχήμα 6.1 GS χρωματογράφημα δύο διαστάσεων (two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry, GC×GC-TOFMS) της κηροζίνης RP-3 (Wu, et al., 2019).

Υποκατάστατα του καυσίμου RP-3 συνθέθηκαν από μια παλέτα δέκα συστατικών που περιείχε: κ-δωδεκάνιο, κ-δεκαπεντάνιο, 2,2,4,6,6-πενταμέθυλο-επτάνιο, 2,2,4,4,6,8,8-επταμέθυλο-εννεάνιο, 1,3,5-τριμέθυλο-κυκλοεξάνιο, ισοπρόπυλο-κυκλοεξάνιο, δεκαλίνη, κ-πέντυλ-βενζόλιο, 1,3,5-τριισοπρόπυλο-βενζόλιο και τετραλίνη. Δύο υποκατάστατα RP-3 σχεδιάστηκαν, ένα μίγμα πέντε (5) συστατικών και ένα μίγμα επτά (7) συστατικών, μέσω ενός αλγορίθμου σύμφωνα με τις ιδιότητες του καυσίμου 'στόχου'. Και τα δύο υποκατάστατα παρουσίασαν καλή αντιστοιχία της σύνθεσής τους και των φυσικοχημικών

ιδιοτήτων και της συμπεριφοράς ανάφλεξης στην αέρια φάση, με το πραγματικού RP-3. Το υποκατάστατο που περιείχε επτά (7) συστατικά ήταν πιο ανταγωνιστικό και πιο ολοκληρωμένο (Wu, et al., 2019). Ένα ακόμη υποκατάστατο κηροζίνης RP-3 συντέθηκε. Επιλέχθηκαν έξι (6) φυσικές και χημικές ιδιότητες για το σχεδιασμό του: η αναλογία υδρογόνου-άνθρακα, το μέσο μοριακό βάρος, ο αριθμός κετανίου, η κατώτερη θερμογόνος δύναμη, η πυκνότητα και το ιξώδες. Το υποκατάστατο RP-3 περιείχε χημικά είδη τα οποία είναι άμεσα διαθέσιμα και υπάρχουν οι κινητικοί μηχανισμοί τους. Τα συστατικά αυτά ήταν το κ-δεκάνιο, το κ-δωδεκάνιο, το ισοκετάνιο, το μέθυλο-κυκλοεξάνιο και το τολουόλιο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι χρόνοι καθυστέρησης ανάφλεξης και οι ταχύτητες στρωτής καύσης (laminar combustion velocities) του υποκατάστατου, είναι σε καλή συμφωνία με εκείνα της κηροζίνης RP-3 (Liu, Hu, Zeng, & Zheng, 2020).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η ανάπτυξη υποκατάστατων του ναυτικού καυσίμου αεροστροβίλων JP-5. Το JP-5 έχει ελάχιστο σημείο ανάφλεξης 60 °C, το οποίο είναι υψηλότερο από το σημείο ανάφλεξης όλων των Jet A καυσίμων, όπου η ελάχιστη τιμή του σημείου ανάφλεξης είναι 38 °C, σύμφωνα με τις προδιαγραφές. Το σημείο ανάφλεξης ενός μίγματος είναι πολύ ευαίσθητο ως προς το σημείο ανάφλεξης του πιο δραστικού συστατικού, επομένως ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη υποκατάστατων Jet A, όπως το τολουόλιο, το ξυλόλιο και το τριμέθυλο-βενζόλιο θα παρήγαγαν μίγματα με πολύ χαμηλά σημεία ανάφλεξης ώστε να αποτελέσουν υποκατάστατα του JP-5. Συνεπώς, στόχος του σχεδιασμού υποκατάστατων JP-5 είναι να ικανοποιούν τις προδιαγραφές αναφορικά με το σημείο ανάφλεξης, το ιξώδες, την πυκνότητα, το περιεχόμενο υδρογόνο, την καμπύλη απόσταξης, την περιεκτικότητα σε αρωματικά και επιπλέον, να μπορούν να δοκιμαστούν σε στρατιωτικές μηχανές ντήζελ. Πέντε (5) υποκατάστατα JP-5 αναπτύχθηκαν και δοκιμάστηκαν συγκριτικά με το ονομαστικό καύσιμο JP-5. Τα υποκατάστατα παρασκευάστηκαν από ενώσεις που αντιπροσωπεύουν τις τάξεις των συστατικών που απαντώνται στο JP-5: γραμμικά και διακλαδισμένα αλκάνια, αρωματικές ενώσεις και κυκλοαλκάνια. Συγκεκριμένα, τα υποκατάστατα περιείχαν: κ-δωδεκάνιο, 2,2,4,4,6,8,8-επταμέθυλο-εννεάνιο (ισο-κετάνιο), κ-βούτυλο-βενζόλιο και κ-βούτυλο-κυκλοεξάνιο, ενώ συμμορφώνονταν στις στρατιωτικές προδιαγραφές του JP-5. Διαπιστώθηκε ότι τα υποκατάστατα είχαν πολύ παρόμοιες φυσικές ιδιότητες, οι οποίες συγκρίνονταν ευνοϊκά με εκείνες ενός βασικού καυσίμου JP-5. Οι βασικές διαφορές μεταξύ των πέντε υποκατάστατων JP-5 ήταν στις συγκεντρώσεις κ-δωδεκανίου (υψηλή δραστικότητα) και ισο-κετανίου (χαμηλή δραστικότητα), με αποτέλεσμα να προκύπτουν αριθμοί κετανίου των μιγμάτων, με τιμές από 34 έως 52. Οι στρατιωτικές προδιαγραφές των καυσίμων αεροστροβίλων δεν περιορίζουν την τιμή του αριθμού κετανίου, επομένως αυτά τα υποκατάστατα θα αντιπροσώπευαν κατάλληλα καύσιμα αεροστροβίλων. Ωστόσο, τα υποκατάστατα με το

χαμηλότερο αριθμό κετανίου είχαν χαμηλή απόδοση κατά την καύση τους στον κινητήρα. Αυτό δείχνει ότι ένα υποκατάστατο καυσίμου αεροστροβίλων το οποίο είναι εντός των στρατιωτικών προδιαγραφών, μπορεί να αποτύχει να καεί εάν χρησιμοποιηθεί σε ένα κινητήρα ντήζελ έκτακτης ανάγκης (Cowart, Foley, & Luning Prak, 2019).

6.1.4 Υποκατάστατα καυσίμων ναυτιλίας

Λιγότερες είναι οι μελέτες που αφορούν στη σύνθεση υποκατάστατων καυσίμων για ναυτικές μηχανές. Ένα δυαδικό σύστημα αποτελούμενο από κ-δεκατετράνιο και τολουόλιο, εφαρμόστηκε ως υποκατάστατο καυσίμου σε δίχρονη ναυτική μηχανή ντήζελ, ενώ αναπτύχθηκε ο μηχανισμός οξειδωσης του δυαδικού συστήματος (Sun, Liang, Shu, Lin, Wei, & Zhou, 2018). Η επίδραση του τολουολίου στην απόδοση των ναυτικών μηχανών είναι σημαντική. Το δυαδικό σύστημα κ-δεκατετρανίου-τολουολίου περιεκτικότητας 30% κ.β. σε τολουόλιο, είναι το πλέον κατάλληλο υποκατάστατο καυσίμου για έναν κινητήρα ντήζελ πλοίων, λαμβάνοντας υπόψη τις συγκρίσεις υπολογιστικών και πειραματικών δεδομένων ισχύος, ειδικής κατανάλωσης καυσίμου, πέδησης και ποσοτήτων NO_x και CO_2 . Υποκατάστατα των βαρέων υπολειμματικών καυσίμων (heavy fuel oil, HFO) συνθέθηκαν αποτελούμενα από τα ακόλουθα οκτώ (8) συστατικά: $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$, $\text{C}_{21}\text{H}_{44}$, C_5H_{10} , C_7H_8 , C_{10}H_8 και $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ και εφαρμόστηκαν σε δίχρονες ναυτικές μηχανές (Sun, Liang, Shu, Yu, & Liu, 2019). Συνθέθηκαν έξι (6) υποκατάστατα HFO με διαφορετικές αναλογίες κατά μάζα των παραπάνω ενώσεων. Στον ανιχνευτή αναφλεξιμότητας καυσίμου (fuel ignitability analyzer, FIA) μετρήθηκε ο ρυθμός απελευθέρωσης θερμότητας και συγκρίθηκαν μεταξύ τους. Βρέθηκε ότι ένα συγκεκριμένο υποκατάστατο, το S6, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο HFO δεδομένου ότι υπάρχει καλή συμφωνία μεταξύ των δεδομένων προσομοίωσης και των πειραματικών δεδομένων.

Σύμφωνα με τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι ένα διυλιστηριακό απόσταγμα λόγω της σύνθετης σύστασής του, είναι αρκετά δύσκολο έως πρακτικά αδύνατο να προσομοιωθεί. Επομένως, έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η δημιουργία ενός μοντέλου απλούστερου μίγματος, το οποίο να συγκεντρώνει τα βασικά χαρακτηριστικά του αρχικού πετρελαϊκού αποστάγματος, να περιέχει λιγότερες από δέκα ενώσεις, η επιλογή των οποίων εξαρτάται από τις ιδιότητες που απαιτείται να εστιαστούν και τα συμπεράσματα που είναι απαραίτητο να εξαχθούν.

Λαμβάνοντας υπόψη τα προαναφερθέντα, στην παρούσα ενότητα πραγματοποιήθηκε η σύνθεση τεσσάρων μοντέλων τροφοδοσιών, οι οποίες μιμούνται πραγματικά διυλιστηριακά κλάσματα ως προς τη σύστασή τους. Οι πρότυπες θειούχες ενώσεις και οι υδρογονάνθρακες που επιλέχθηκαν είναι αντιπροσωπευτικά εκείνων που περιέχονται στα μέσα πετρελαϊκά αποστάγματα. Η οξειδωτική αποθείωση των τεσσάρων μοντέλων τροφοδοσιών,

πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το οξειδωτικό σύστημα υπεροξειδίου του υδρογόνου-οξικού οξέος (Zannikos, Lois, & Stournas, 1995), σε συνδυασμό με εκχυλιστική αποθείωση που διενεργήθηκε με συμβατικούς διαλύτες και ιοντικά υγρά ιμιδαζολικού τύπου. Το βρωμιούχο 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο [BMIM][Br] και το όξινο θειικό 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο [BMIM][HSO₄], καθαρά και ανακυκλωμένα, αξιοποιήθηκαν ως εκχυλιστικά μέσα σε μια διαδικασία πολλαπλών κύκλων εκχύλισεων. Αρχικά, διερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στη διεργασία εκχύλισης. Σε κάθε κύκλο εκχύλισης, μετρήθηκαν η περιεκτικότητα σε θείο και οι φυσικές ιδιότητες των ραφιναρισμένων προϊόντων, ενώ ελήφθησαν και εκτιμήθηκαν τα φάσματα FT-IR υγρής κατάστασης. Επιπλέον, ταυτοποιήθηκαν τα στερεά ιζήματα τα οποία κατακρημνίστηκαν κατά τη διάρκεια των οξειδώσεων των μοντέλων τροφοδοσιών.

6.2 Υλικά & αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα παρακάτω:

- 1-Δωδεκανοθειόλη > 95% (TCI)
- Βενζοθειοφαίνιο (BT) 98% (Flurochem)
- Κ-βούτυλο σουλφίδιο 99%, φαίνυλο σουλφίδιο 99%, κ-βούτυλο δισουλφίδιο 97%, τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο 98%, φαίνυλο δισουλφίδιο 99% και διβενζοθειοφαίνιο (DBT) 98% (Acros Organics)
- Κ-δεκαεξάνιο 95% (Alfa Aesar)
- Δεκαϋδروναφθαλένιο 98%, 1,2,3,4-τετραϋδروναφθαλένιο 98%, 1-μεθυλοναφθαλένιο 96%, 2-μεθυλοναφθαλένιο 96%, ναφθαλένιο 99%, ανθρακένιο 99% και δωδεκάνιο 99% (Acros Organics)
- Οξικό οξύ 99% (Fluka)
- Υπεροξείδιο του υδρογόνου 30% κ.ο. (PSR Panreac)
- Ακετονιτρίλιο HPLC Gradient Grade (Carlo Erba)
- Μεθανόλη $\geq 99,8\%$ (Honeywell/Riedel-de Haën)
- Βρωμιούχο 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο [BMIM][Br] που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της Παραγράφου 1.1.5
- Ανακυκλωμένο βρωμιούχο 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο [BMIM][Br] που αναγεννήθηκε με τη μέθοδο της Παραγράφου 1.3.4
- Όξινο θειικό 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο [BMIM][HSO₄] $\geq 95\%$ (HPLC) (Aldrich)
- Ανακυκλωμένο όξινο θειικό 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο [BMIM][HSO₄] που αναγεννήθηκε με τη μέθοδο της Παραγράφου 1.3.4

Όλα τα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

6.3 Συσκευή

Οι οξειδωτικές αποθειώσεις των μοντέλων τροφοδοσιών διεξήχθησαν στον αντιδραστήρα της Velp Scientifica. Τα βασικά μέρη της συσκευής είναι: μια θερμαντική κεραμική πλάκα, θερμομανδύας των 1000 ml και τρίλαμμη σφαιρική φιάλη των 1000 ml. Η συσκευή είναι επίσης εφοδιασμένη με ψυκτήρα, μαγνητικό αναδευτήρα, αισθητήρα θερμοκρασίας και ψηφιακό ρυθμιστή θερμοκρασίας, για τον συνεχή έλεγχο και ρύθμιση της επιθυμητής θερμοκρασίας, προκειμένου να διασφαλισθούν σταθερές πειραματικές συνθήκες.

6.4 Μέθοδος

6.4.1 Σύνθεση μοντέλων τροφοδοσιών

Ο σχεδιασμός και συνεπακόλουθα η σύνθεση των μοντέλων τροφοδοσιών βασίστηκε:

α) Στην κατανομή των διαφορετικών θειούχων ενώσεων στα πετρελαϊκά κλάσματα όπως προέκυψε από την ανάλυση με GC/SCD και παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.2 της Παραγράφου 4.2 του Κεφαλαίου 4. Οι θειούχες ενώσεις ομαδοποιήθηκαν για κάθε διυλιστηριακό κλάσμα, έτσι ώστε να αντιστοιχούν σε κάθε μία από τις ακόλουθες κατηγορίες θειούχων ενώσεων: μερκαπτάνες, σουλφίδια, δισουλφίδια, βενζοθειοφαίνια και διβενζοθειοφαίνια. Τα στοιχεία της GC/SCD ανάλυσης όπως τα: saturates, heavy, diesel+vgo, unk, others, επιμερίστηκαν επιμελώς, έτσι ώστε να αντιστοιχούν σε κάποιες από τις προαναφερθείσες κατηγορίες θειούχων ενώσεων. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την κατηγοριοποίηση των θειούχων ενώσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1

Πίνακας 6.1 Κατανομή των θειούχων ενώσεων μετά την κατηγοριοποίησή τους (περιεκτικότητα % κ.β.).

| Είδος θειούχου ένωσης | KERO | LGO | LCO | HGO |
|-----------------------|------------|------------|------------|------------|
| Μερκαπτάνες | 10 | 11 | - | 4,5 |
| Σουλφίδια | 10,5 | 11 | - | 4,5 |
| Δισουλφίδια | 10,5 | 11 | - | 4,5 |
| Βενζοθειοφαίνια | 67 | 42 | 18 | 25 |
| Διβενζοθειοφαίνια | 2 | 25 | 82 | 61,5 |
| Σύνολο | 100 | 100 | 100 | 100 |

Στη συνέχεια, κάθε μία από τις προαναφερθείσες κατηγορίες των θειούχων ενώσεων αντιστοιχίστηκε με μία από τις ακόλουθες πέντε (5) πρότυπες θειούχες ενώσεις: 1-δωδεκανοθειόλη, κ-βούτυλο σουλφίδιο, τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο, βενζοθειοφαίνιο και διβενζοθειοφαίνιο και υπολογίστηκε η ολική μερική συγκέντρωση καθεμιάς από τις πέντε (5) πρότυπες θειούχες ενώσεις για το αντίστοιχο μοντέλο τροφοδοσίας. Η συνολική περιεκτικότητα σε θείο κάθε μοντέλου τροφοδοσίας ακολούθησε τη συνολική περιεκτικότητα σε θείο των ανάλογων διυλιστηριακών τροφοδοσιών όπως περιγράφεται στον Πίνακα 4.1 της Παραγράφου 4.2 του Κεφαλαίου 4. Στον παρακάτω Πίνακα 6.2 παρουσιάζεται η συνολική περιεκτικότητα σε θείο κάθε μοντέλου τροφοδοσίας και η συμμετοχή κάθε πρότυπης θειούχου ένωσης σε αυτή.

Πίνακας 6.2 Περιεκτικότητα (% κ.β.) των προτύπων θειούχων ενώσεων στη συνολική περιεκτικότητα σε θείο κάθε μοντέλου τροφοδοσίας.

| Θειούχες ενώσεις | KERO | LGO | LCO | HGO |
|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1-δωδεκανοθειόλη | 10 | 10 | - | 5 |
| κ-βούτυλο σουλφίδιο | 15 | 10 | - | 5 |
| τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο | 15 | 10 | - | 5 |
| βενζοθειοφαίνιο | 60 | 45 | 20 | 25 |
| διβενζοθειοφαίνιο | - | 25 | 80 | 60 |
| Συνολικό θείο (% κ.β.) | 0,207 | 0,787 | 0,471 | 1,301 |

Η επιλογή των πέντε προτύπων θειούχων ενώσεων έγινε με κάποια κριτήρια όπως, να υφίστανται στα μέσα πετρελαϊκά κλάσματα, να αντιπροσωπεύουν διαφορετικά είδη θειούχων ενώσεων όπως οι θειόλες, τα σουλφίδια, τα δισουλφίδια και οι αρωματικές θειούχες ενώσεις με ένα και δύο αρωματικούς δακτυλίους. Επιπλέον, θα έπρεπε να είναι εμπορικά διαθέσιμες και η προμήθειά τους οικονομικά εφικτή. Ακόμα, όπως αποτυπώνεται στο Κεφάλαιο 5, υπήρχε εμπειρία ως προς τη συμπεριφορά των παραπάνω θειούχων ενώσεων κατά την οξείδωσή τους, με το συγκεκριμένο οξειδωτικό σύστημα.

β) Στην περιεκτικότητα των ανάλογων διυλιστηριακών τροφοδοσιών σε μονο-, δι-, τρι-, και πολυ-αρωματικές ενώσεις όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1 της Παραγράφου 4.2 του Κεφαλαίου 4, καθώς επίσης και στην τυπική συγκέντρωση υδρογονανθράκων ενός πετρελαϊκού κλάσματος.

Για τη σύνθεση των μοντέλων υδρογονανθρακικών μητρών δοκιμάστηκε ένας αριθμός υδρογονανθράκων όπως οι ακόλουθοι: δεκαϋδροναφθαλένιο, 1,2,3,4-τετραϋδροναφθαλένιο,

1-μεθυλοναφθαλένιο, 2-μεθυλοναφθαλένιο, ναφθαλένιο, ανθρακένιο, κ-δεκαεξάνιο, δωδεκάνιο και ένα πλήθος συνδυασμών αυτών.

Η τελική εκλογή τους βασίστηκε στο γεγονός ότι τα μοντέλα τροφοδοσιών θα έπρεπε να είναι απλά ως προς τη σύστασή τους, αλλά κυρίως σταθερά κατά την παραμονή τους για εύλογο χρονικό διάστημα.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί η αδυναμία συμμετοχής του ανθρακενίου και του 2-μεθυλοναφθαλενίου στις υδρογονανθρακικές μήτρες.

Το ανθρακένιο επιλέχθηκε αρχικά προκειμένου να υφίσταται ένας υδρογονάνθρακας με τρεις αρωματικούς δακτυλίους στο υδρογονανθρακικό σχήμα του μοντέλου LCO. Παρόλα αυτά διαπιστώθηκε ότι σε οποιονδήποτε συνδυασμό υδρογονανθράκων και αν δοκιμάστηκε, μόνο συγκέντρωση ανθρακενίου μικρότερη από 2% κ.β. είναι ασφαλής, προκειμένου να μην πραγματοποιηθεί καταβύθισή του κατά την παραμονή.

Το 2-μεθυλοναφθαλένιο είναι στερεό με περιοχή σημείου τήξεως 32-36 °C (MSDS 2-μεθυλοναφθαλενίου 96%, Acros Organics). Σύνθεση υδρογονανθρακικής μήτρας για μοντέλο LCO, με συγκέντρωση 2-μεθυλοναφθαλενίου 35-20% κ.β., οδήγησε στη σταδιακή καταβύθισή του κατά την παραμονή, ιδίως τους χειμερινούς μήνες (Νοέμβριο). Επιπλέον, η ταυτόχρονη παρουσία 2-μεθυλοναφθαλενίου και ανθρακενίου διευκολύνει τη συγκαταβύθισή τους.

Στον ακόλουθο Πίνακα 6.3 παρουσιάζεται η σύσταση των υδρογονανθρακικών μητρών των μοντέλων τροφοδοσιών.

Πίνακας 6.3 Περιεκτικότητα σε υδρογονάνθρακες (% κ.β.) των μητρών, των μοντέλων τροφοδοσιών.

| Υδρογονάνθρακες | KERO | LGO | LCO | HGO |
|-----------------------------|------|-----|-----|-----|
| δωδεκάνιο | 60 | | | |
| κ-δεκαεξάνιο | | 35 | 15 | 35 |
| δεκαϋδروναφθαλένιο | 25 | 35 | 15 | 35 |
| 1,2,3,4-τετραϋδροναφθαλένιο | 15 | 20 | 20 | 20 |
| 1-μεθυλοναφθαλένιο | | 10 | 50 | 10 |

Σύμφωνα με τους παραπάνω Πίνακες 6.2 και 6.3, προέκυψαν οι ακόλουθες συνθέσεις των μοντέλων τροφοδοσιών, υποκατάστατων των αντίστοιχων διυλιστηριακών.

Το μοντέλο της κηροζίνης περιείχε: 60% κ.β. δωδεκάνιο, 25% κ.β. δεκαϋδροναφθαλένιο, 15% κ.β. 1,2,3,4-τετραϋδροναφθαλένιο και συνολική περιεκτικότητα σε θείο 0,207% κ.β. Από τη συνολική περιεκτικότητα σε θείο 0,207% κ.β.: 10% κ.β. περιεκτικότητα σε θείο προέρχονταν από την 1-δωδεκανοθειόλη, 15% κ.β. περιεκτικότητα σε θείο προέρχονταν από

το κ-βούτυλο σουλφίδιο, 15% κ.β. περιεκτικότητα σε θείο προέρχονταν από το τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο και 60% κ.β. περιεκτικότητα σε θείο προέρχονταν από το βενζοθειοφαίνιο.

Το μοντέλο του LGO περιείχε: 35% κ.β. κ-δεκαεξάνιο, 35% κ.β. δεκαϋδروναφθαλένιο, 20% κ.β. 1,2,3,4-τετραϋδروναφθαλένιο, 10% κ.β. ναφθαλένιο και συνολική περιεκτικότητα σε θείο 0,787% κ.β. Από τη συνολική περιεκτικότητα σε θείο 0,787% κ.β.: 10% κ.β. περιεκτικότητα σε θείο προέρχονταν από την 1-δωδεκανοθειόλη, 10% κ.β. περιεκτικότητα σε θείο προέρχονταν από το κ-βούτυλο σουλφίδιο, 10% κ.β. περιεκτικότητα σε θείο προέρχονταν από το τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο, 45% κ.β. περιεκτικότητα σε θείο προέρχονταν από το βενζοθειοφαίνιο και 25% κ.β. περιεκτικότητα σε θείο προέρχονταν από το διβενζοθειοφαίνιο.

Το μοντέλο του LCO περιείχε: 15% κ.β. κ-δεκαεξάνιο, 15% κ.β. δεκαϋδροναφθαλένιο, 20% κ.β. 1,2,3,4-τετραϋδροναφθαλένιο, 50% κ.β. 1-μεθυλοναφθαλένιο και συνολική περιεκτικότητα σε θείο 0,471% κ.β. Από τη συνολική περιεκτικότητα σε θείο 0,471% κ.β.: 20% κ.β. περιεκτικότητα σε θείο προέρχονταν από το βενζοθειοφαίνιο και 80% κ.β. περιεκτικότητα σε θείο προέρχονταν από το διβενζοθειοφαίνιο.

Το μοντέλο του HGO περιείχε: 35% κ.β. κ-δεκαεξάνιο, 35% κ.β. δεκαϋδροναφθαλένιο, 20% κ.β. 1,2,3,4-τετραϋδροναφθαλένιο, 10% κ.β. ναφθαλένιο και συνολική περιεκτικότητα σε θείο 1,301% κ.β. Από τη συνολική περιεκτικότητα σε θείο 1,301% κ.β.: 5% κ.β. περιεκτικότητα σε θείο προέρχονταν από την 1-δωδεκανοθειόλη, 5% κ.β. περιεκτικότητα σε θείο προέρχονταν από το κ-βούτυλο σουλφίδιο, 5% κ.β. περιεκτικότητα σε θείο προέρχονταν από το τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο, 25% κ.β. περιεκτικότητα σε θείο προέρχονταν από το βενζοθειοφαίνιο και 60% κ.β. περιεκτικότητα σε θείο προέρχονταν από το διβενζοθειοφαίνιο.

Οι ιδιότητες των τεσσάρων μοντέλων τροφοδοσιών, υποκατάστατων των διυλιστηριακών τροφοδοσιών παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.4.

Πίνακας 6.4 Ιδιότητες μοντέλων τροφοδοσιών.

| Ιδιότητα | KERO | LGO | LCO | HGO |
|--------------------------------------|-------------|------------|------------|------------|
| Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | 0,207 | 0,787 | 0,471 | 1,301 |
| Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | 0,8124 | 0,8743 | 0,9503 | 0,8831 |
| Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | 1,512 | 1,999 | 1,955 | 2,026 |

6.4.2 Οξείδωση μοντέλων τροφοδοσιών

Σε κάθε κύκλο οξείδωσης, το αντιδρών μίγμα παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας 300 g συγκεκριμένου μοντέλου υποκατάστατου διυλιστηριακής τροφοδοσίας και της απαιτούμενης

ποσότητας οξικού οξέος, έτσι ώστε γραμμομοριακή αναλογία n_{CH_3COOH}/n_S να είναι ίση με 17. Το μίγμα εισήχθη σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 1000 ml με ψυκτήρα στη συσκευή της Velp Scientifica αναμίχθηκε συνεχόμενα με σταθερή ταχύτητα περιστροφής 400 rpm και θερμάνθηκε στην επιθυμητή θερμοκρασία αντίδρασης. Προκαταρκτικές μελέτες οξειδωτικής αποθείωσης των τεσσάρων πετρελαϊκών κλασμάτων είχαν πραγματοποιήσει σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες οξειδωσης 50, 70 και 90 °C (Karonis & Syntyhaki, 2019). Βρέθηκε ότι η βέλτιστη ελάχιστη θερμοκρασία οξειδωσης για την κηροζίνη και το LGO ήταν 70 °C, ενώ για το LCO και το HGO ήταν 90 °C, υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες. Οι ίδιες βέλτιστες ελάχιστες θερμοκρασίες αντίδρασης τηρήθηκαν κατά την οξειδωτική αποθείωση των ανάλογων μοντέλων τροφοδοσιών που αντιστοιχούν στα πετρελαϊκά αποστάγματα.

Όταν το σύστημα έφθασε στη επιλεγμένη θερμοκρασία αντίδρασης, προστέθηκε σταδιακά σε τρία βήματα υδατικό διάλυμα 30% κ.ο. υπεροξειδίου του υδρογόνου. Σε κάθε στάδιο, το σύστημα αφήνονταν να σταθεροποιηθεί και να φθάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία. Η απαιτούμενη ποσότητα οξειδωτικού υπολογίστηκε έτσι ώστε η γραμμομοριακή αναλογία $n_{H_2O_2}/n_S$ να είναι ίση με 3 (Zannikos, Lois, & Stournas, 1995). Όταν ολοκληρώθηκε η προσθήκη του οξειδωτικού, το εκάστοτε μίγμα αντίδρασης παρέμεινε υπό θέρμανση και ανάδευση για μιάμιση (1 ½) ακόμη ώρες. Δεδομένου ότι το αντιδρών μίγμα είναι ένα ετερογενές σύστημα δύο φάσεων, είναι απαραίτητη έντονη ανάδευση για να διασφαλισθεί η ομοιογενής σύσταση του μίγματος. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, αφαιρούνταν κάθε 30 λεπτά υγρά δείγματα από το μίγμα της αντίδρασης, προκειμένου να παρακολουθηθεί η πρόοδος της οξειδωσης με χρήση φασματοσκοπίας FT-IR υγρής κατάστασης. Τελικά, το σύστημα αφέθηκε να ηρεμήσει και να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου, όπου σχηματίστηκαν δύο στοιβάδες.

Σε κάθε οξειδωμένο μίγμα, σχηματίστηκε στερεό ίζημα το οποίο διαχωρίστηκε από το υγρό υπερκείμενο. Το λευκό ίζημα διηθήθηκε υπό κενό, πλύθηκε με απιονισμένο νερό θερμοκρασίας 100 °C και στη συνέχεια ξηράνθηκε σε ξηραντήρα κενού. Τα ιζήματα ταυτοποιήθηκαν με χρήση τεχνικών FT-IR στερεής κατάστασης και 1H NMR.

Το υγρό υπερκείμενο που παρέμεινε από το μίγμα της αντίδρασης, εισήχθη σε διαχωριστική χοάνη για να σταθεροποιηθεί και ακολούθως, διαχωρίστηκε η οργανική φάση από την υδατική φάση. Η οργανική φάση πλύθηκε με απιονισμένο νερό θερμοκρασίας 100 °C, προκειμένου να αφαιρεθεί το οξικό οξύ. Τα ίχνη υγρασίας απομακρύνθηκαν από τις οξειδωμένες οργανικές φάσεις χρησιμοποιώντας συσκευή περιστροφικού εξατμιστήρα υπό κενό. Η πίεση ήταν 30 mmHg (40 mbar) και η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 85 °C. Στη συνέχεια, τα οξειδωμένα προϊόντα των μοντέλων τροφοδοσιών αναλύθηκαν ως προς την περιεκτικότητα τους σε θείο και τις φυσικές τους ιδιότητες, ενώ έγινε λήψη φασμάτων FT-IR

υγρής κατάστασης. Τα χαρακτηριστικά των οξειδωμένων μοντέλων τροφοδοσιών παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.5.

Πίνακας 6.5 Ιδιότητες των ενδιάμεσων οξειδωμένων προϊόντων των μοντέλων τροφοδοσιών

| Ιδιότητα | KERO_OX | LGO_OX | LCO_OX | HGO_OX |
|--------------------------------------|----------------|---------------|---------------|---------------|
| Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | 0,024 | 0,054 | 0,151 | 0,224 |
| Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | 0,8108 | 0,8675 | 0,9479 | 0,8682 |
| Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | 1,512 | 2,009 | 1,961 | 2,027 |

6.4.3 Εκχύλιση με συμβατικούς διαλύτες

Κατάλληλες ποσότητες των οξειδωμένων προϊόντων των μοντέλων τροφοδοσιών και των συμβατικών διαλυτών (ακετονιτρίλιο ή μεθανόλη) αναμίχθηκαν σύμφωνα με συγκεκριμένες αναλογίες που είχαν οριστεί κατά τον πειραματικό σχεδιασμό.

Τα διαφασικά μίγματα αναμίχθηκαν έντονα και αν ήταν απαραίτητο φυγοκεντρήθηκαν. Στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε μικρές διαχωριστικές χοάνες όπου παρέμειναν για μια νύχτα. Τα εκχυλισμένα προϊόντα των μοντέλων τροφοδοσιών διαχωρίστηκαν από τις φάσεις των διαλυτών και μετρήθηκε το βάρος τους. Στη συνέχεια, τα εκχυλισμένα προϊόντα αναλύθηκαν ως προς την περιεκτικότητά τους σε θείο και τις φυσικές τους ιδιότητες (κινηματικό ιξώδες και πυκνότητα) ενώ έγινε λήψη φασμάτων FT-IR υγρής φάσης.

6.4.4 Εκχύλιση με ιοντικά υγρά

Αρχικά, η ικανότητα αποθείωσης των [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄] δοκιμάστηκε για κάθε οξειδωμένο μοντέλο τροφοδοσίας σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες δηλαδή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος περίπου 25 °C και στις θερμοκρασίες των 50 και των 70 °C. Ποσότητα 10 g κάθε οξειδωμένης τροφοδοσίας ζυγίστηκε σε κωνική φιάλη και η αντίστοιχη ποσότητα ιοντικού υγρού προστέθηκε σε αναλογία 1,0:1,0 κ.β. (Dharaskar, Wasewar, Varma, & Shende, 2015), (Bui, Nguyen, Ho, Nguyen, & Uong, 2017). Τα διαφασικά μίγματα αναδεύτηκαν συνεχόμενα για 30 λεπτά με σταθερή ταχύτητα περιστροφής 400 rpm. Έχει αναφερθεί σε μοντέλα καυσίμου, ότι το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα είναι περισσότερο από επαρκές για την επίτευξη ισορροπίας μεταξύ ιοντικού υγρού-μοντέλου καυσίμου και για την αποθείωση του τελευταίου (Dharaskar, Wasewar, Varma, Shende, & Yoo, 2013), (Dharaskar, Wasewar, Varma, & Shende, 2015).

Αρχικά, τα διαφασικά μίγματα μεταφέρθηκαν σε φυγοκεντρικούς σωλήνες των 50 ml και φυγοκεντρήθηκαν στις 2.500 rpm για 30 λεπτά στη συσκευή φυγοκέντρησης Damon/IEC, IEC Model K (230 Volts, 3,5 Amps, 50 Hz). Πραγματοποιήθηκε πολύ καλός διαχωρισμός των δύο φάσεων: της άνω φάσης του εκχυλισμένου προϊόντος του μοντέλου τροφοδοσίας και της κάτω φάσης του ιοντικού υγρού. Αμέσως μετά, οι υπερκείμενες φάσεις, δηλαδή τα εκχυλισμένα προϊόντα των μοντέλων τροφοδοσιών, αναλύθηκαν ως προς την περιεκτικότητα σε θείο (% κ.β.) και μετρήθηκαν οι φυσικές τους ιδιότητες, συγκεκριμένα η πυκνότητα στους 15 °C και το κινηματικό ιξώδες στους 40 °C, ενώ ελήφθησαν τα φάσματα FT-IR υγρής φάσης. Στη συνέχεια, τα διαφασικά μίγματα μεταφέρθηκαν σε διαχωριστικές χοάνες όπου παρέμειναν για μία νύχτα, προκειμένου να σταθεροποιηθούν. Τα υπερκείμενα εκχυλισμένα προϊόντα των μοντέλων τροφοδοσιών διαχωρίστηκαν από τις φάσεις των ιοντικών υγρών και ζυγίστηκαν, προκειμένου να υπολογισθεί η απόδοση κατά μάζα (% κ.β.).

Διαπιστώθηκε ότι η θερμοκρασία εκχύλισης δε φαίνεται να επηρεάζει την ικανότητα αποθείωσης και των δύο ιοντικών υγρών, όπως έχει αναφερθεί και στη βιβλιογραφία (Wang, Zhao, Zhou, & Dong, 2007), (Dharaskar, Wasewar, Varma, Shende, & Yoo, 2013), (Dharaskar, Wasewar, Varma, & Shende, 2015). Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε η θερμοκρασία περιβάλλοντος για τους επακόλουθους κύκλους εκχύλισης, έτσι ώστε η ενεργειακή κατανάλωση να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερη.

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για ένα αριθμό κύκλων εκχύλισης. Όταν δεν παρατηρήθηκε μείωση της περιεκτικότητας σε θείο του εκχυλισμένου προϊόντος, ο διαδοχικός κύκλος εκχύλισης δεν επαναλήφθηκε και η διαδικασία εκχύλισης σταματούσε. Σε κάθε κύκλο εκχύλισης, η περιεκτικότητα σε θείο, η πυκνότητα και το κινηματικό ιξώδες του εκχυλισμένου προϊόντος μετρήθηκαν και η απόδοση κατά μάζα υπολογίστηκε.

Επιπλέον, ελήφθησαν τα φάσματα FT-IR υγρής κατάστασης του τελευταίου κύκλου εκχύλισης ραφιναρτισμένου προϊόντος κάθε μοντέλου τροφοδοσίας.

Στα χρησιμοποιημένα και αναγεννημένα ιοντικά υγρά [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄], η διαδικασία πολλαπλών εκχυλίσεων στα οξειδωμένα μοντέλα τροφοδοσιών επαναλήφθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και οι ίδιες μετρήσεις ελήφθησαν. Όμοια, έγινε λήψη των φασμάτων FT-IR υγρής κατάστασης του τελικού εκχυλισμένου προϊόντος κάθε μοντέλου τροφοδοσίας.

6.5 Ανάλυση

Τα φάσματα FT-IR των υγρών δειγμάτων ελήφθησαν με το φασματόμετρο IRAffinity-1 της Shimadzu, το οποίο είναι εφοδιασμένο με οριζόντια κυψελίδα ATR (attenuated total

reflectance) κατασκευασμένη από κρύσταλλο σεληνιούχου ψευδαργύρου (ZnSe). Έγιναν 20 σαρώσεις και η ανάλυση ήταν $4,0 \text{ cm}^{-1}$.

Τα φάσματα FT-IR στερεής κατάστασης του ιζημάτων που καταβυθίστηκαν, καταγράφηκαν με το φασματόμετρο Jasco FT-IR-4200, το οποίο διαθέτει ανιχνευτή TGR. Έγιναν 32 σαρώσεις και η ανάλυση ήταν $4,0 \text{ cm}^{-1}$. Ακολουθήθηκε η μέθοδος σχηματισμού δισκίων με χρησιμοποίηση ξηραμένου KBr.

Τα φάσματα πρωτονίου πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (^1H NMR) των ιζημάτων ελήφθησαν με το όργανο Varian V600 MHz. Οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων, δίνονται σε ppm ως προς τη συχνότητα συντονισμού του τετραμεθυλοσιλανίου (TMS). Η πολλαπλότητα των κορυφών στα φάσματα ^1H NMR είναι η εξής: s (singlet, απλή), d (doublet, διπλή), t (triplet, τριπλή), q (quartet, τετραπλή), m (multiplet, πολλαπλή). Οι σταθερές συζεύξεως J δίνονται σε Hz. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το δευτεριωμένο χλωροφόρμιο CDCl_3 , με κορυφή αναφοράς στα 7,26 ppm (Gottlieb, Kotlyar, & Nudelman, 1997). Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με προσθήκη περίπου 10 mg στερεού σε 0,7 ml δευτεριωμένου διαλύτη.

Η πυκνότητα στους $15 \text{ }^\circ\text{C}$ και το κινηματικό ιξώδες στους $40 \text{ }^\circ\text{C}$ των μοντέλων τροφοδοσιών, των οξειδωμένων και εκχυλισμένων προϊόντων μετρήθηκαν με το the SVM 300, Stabinger ιξωδόμετρο της Anton Paar, σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D7042.

Η περιεκτικότητα σε θείο (% κ.β.) των υγρών δειγμάτων μετρήθηκε με φθορισμό ακτίνων X, στη μονάδα SpectroXepos (Ametek) σύμφωνα με τη μέθοδο ISO 8754.

6.6 Αποτελέσματα οξείδωσης και εκχύλισης μοντέλων τροφοδοσιών με χρήση συμβατικών διαλυτών

Οι ιδιότητες των εκχυλισμένων προϊόντων των μοντέλων τροφοδοσιών χρησιμοποιώντας τους συμβατικούς διαλύτες ακετονιτρίλιο και μεθανόλη, παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.6. Το ακετονιτρίλιο υπερισχύει έναντι της μεθανόλης, καθώς είναι ένας πιο αποτελεσματικός διαλύτης στην απομάκρυνση των θειούχων ενώσεων. Σε κάθε περίπτωση, η περιεκτικότητα σε θείο είναι χαμηλότερη όταν ο διαλύτης εκχύλισης είναι το ακετονιτρίλιο και ο λόγος διαλύτη προς τροφοδοσία είναι 2,0:1,0. Οι αποδόσεις αποθείωσης κατά τις εκχυλίσεις των οξειδωμένων μοντέλων τροφοδοσιών της κηροζίνης του LGO, του LCO και του HGO, χρησιμοποιώντας ακετονιτρίλιο με αναλογία διαλύτη προς τροφοδοσία ίση με 2,0:1,0 είναι 97, 99, 96 και 96%, αντίστοιχα. Στην περίπτωση της μεθανόλης, οι αποδόσεις αποθείωσης των οξειδωμένων μοντέλων τροφοδοσιών της κηροζίνης του LGO, του LCO και του HGO είναι 95, 99, 92 και 93%, αντίστοιχα. Ωστόσο, η χρησιμοποίηση του ακετονιτρίλιου στην αποθείωση του οξειδωμένου μοντέλου LCO είναι αμφισβητούμενη αφού σημειώθηκε μεγάλη

απώλεια μάζας του ραφινρισμένου μοντέλου τροφοδοσίας. Ειδικότερα, η απόδοση κατά μάζα του εκχυλισμένου μοντέλου LCO μειώθηκε σε 23% όταν χρησιμοποιήθηκε ακετονιτρίλιο. Η απόδοση κατά μάζα ήταν υψηλότερη, 28%, όταν χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη.

Κατά τη διάρκεια των εκχυλίσεων, για μια δεδομένη οξειδωμένη τροφοδοσία και συγκεκριμένο διαλύτη εκχύλισης, όταν αυξάνεται η αναλογία διαλύτη προς τροφοδοσία, η πυκνότητα του ραφινρισμένου προϊόντος μειώνεται, ενώ το κινηματικό του ιξώδες αυξάνεται. Για κάθε μοντέλο τροφοδοσίας, η πυκνότητα του εκχυλισμένου προϊόντος είναι χαμηλότερη όταν ο διαλύτης εκχύλισης είναι το ακετονιτρίλιο, παρά η μεθανόλη.

Το γεγονός αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί, δεδομένου ότι το ακετονιτρίλιο υπερισχύει της μεθανόλης ως προς την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης σουλφονών και αρωματικών, με αποτέλεσμα το εκχυλισμένο προϊόν να είναι πιο εξευγενισμένο.

6.6.1 Αποτελέσματα IR υγρής κατάστασης

Κατά τη διάρκεια της οξειδωτικής αποθείωσης του μοντέλου κηροζίνης, η κορυφή στα 760 cm^{-1} , η οποία μπορεί να αποδοθεί στο βενζοθειοφαίνιο εξαφανίζεται, αφού η οξειδωμένη μορφή του βενζοθειοφαινίου, η σουλφόνη του βενζοθειοφαινίου, καθιζάνει από το μίγμα της αντίδρασης ως στερεό (Syntyhaki & Karonis, 2020). Οι πιο προεξέχουσες και ενημερωτικές απορροφήσεις στα φάσματα των αρωματικών ενώσεων εμφανίζονται στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων μεταξύ 900 και 675 cm^{-1} . Αυτές οι ισχυρές ζώνες απορρόφησης προκύπτουν από τις εκτός του επιπέδου (out-of-plane, “oop”) κάμπεις των C-H δεσμών του αρωματικού δακτυλίου (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005). Στα φάσματα FT-IR των εκχυλισμένων προϊόντων του μοντέλου κηροζίνης οι απορροφήσεις μειώνονται και κυρίως οι κορυφές στα 741, 804, 864 και 944 cm^{-1} . Ομοίως, η κορυφή στα 1494 cm^{-1} , η οποία οφείλεται σε σκελετικές δονήσεις τάσης C-C εντός του αρωματικού δακτυλίου, ελαττώνεται. Καθώς ο λόγος διαλύτη προς τροφοδοσία αυξάνεται, οι εντάσεις των κορυφών ελαττώνονται. Τα φάσματα των εκχυλισμένων προϊόντων του μοντέλου κηροζίνης, χρησιμοποιώντας ακετονιτρίλιο και μεθανόλη, είναι σχεδόν πανομοιότυπα, παρόλο που το ακετονιτρίλιο επικρατεί στην αποτελεσματικότητα να απομακρύνει διαφορετικά είδη ενώσεων.

Στο φάσμα FT-IR του οξειδωμένου μοντέλου LGO, παρατηρήθηκε ότι δύο κορυφές εξαφανίζονται σε σύγκριση με το φάσμα της αρχικής ακατέργαστης τροφοδοσίας. Η πρώτη κορυφή στα 761 cm^{-1} οφείλεται στις εκτός επιπέδου κάμπεις C-H των αρωματικών και η δεύτερη στα 1716 cm^{-1} μπορεί να χαρακτηριστεί ως μια ασθενής υπέρτονη απορρόφηση. Κατά τη διάρκεια των εκχυλίσεων με τους δύο συμβατικούς διαλύτες, το ακετονιτρίλιο φαίνεται να είναι ένα πιο αποδοτικό εκχυλιστικό μέσο από τη μεθανόλη, στην απομάκρυνση

αρωματικών ενώσεων και άλλων χημικών ειδών από το μίγμα εκχύλισης. Όταν η αναλογία διαλύτη προς τροφοδοσία αυξάνεται, οι εντάσεις των απορροφήσεων μειώνονται. Το φαινόμενο αυτό επηρεάζει κυρίως τις ακόλουθες κορυφές: στα 741, 781 και 804 cm^{-1} που οφείλονται στις εκτός επιπέδου κάμψεις των αρωματικών δεσμών C-H, στα 1494, 1509, 1598 cm^{-1} που αποδίδονται στις σκελετικές δονήσεις των αρωματικών και ετερο-αρωματικών και στα 3016, 3054 cm^{-1} λόγω των δονήσεων τάσης των αρωματικών C-H. Τα φάσματα FT-IR των εκχυλισμένων προϊόντων του μοντέλου LGO είναι σχεδόν ίδια όταν ο διαλύτης εκχύλισης είναι η μεθανόλη και η αναλογία διαλύτη προς τροφοδοσία είναι ίση με 1,5:1,0 ή με 2,0:1,0.

Κατά τη διάρκεια της οξείδωσης του μοντέλου LCO, η κορυφή στα 1228 cm^{-1} που οφείλεται στις εντός του επιπέδου κάμψεις των αρωματικών και η κορυφή στα 1716 cm^{-1} που αποδίδεται στις σκελετικές δονήσεις τάσης εντός του αρωματικού δακτυλίου, χάνονται από το φάσμα FT-IR. Αντίθετα, μια κορυφή αναδύεται στα 1313 cm^{-1} , η οποία χαρακτηρίζει την αντισυμμετρική SO_2 δόνηση τάσης λόγω του σχηματισμού σουλφονών. Όταν το οξειδωμένο μοντέλο LCO εκχυλίζεται με ακετονιτρίλιο και μεθανόλη, η μορφή των φασμάτων FT-IR αλλάζει δραματικά τόσο στη χαμηλή όσο και στην υψηλή περιοχή συχνοτήτων. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει τις προηγούμενες παρατηρήσεις αναφορικά με τη μεγάλη απώλεια μάζας των ραφινρισμένων προϊόντων του μοντέλου LCO.

Στην περίπτωση του μοντέλου HGO, οι κορυφές που μειώνονται ή εξαφανίζονται από το φάσμα του οξειδωμένου προϊόντος, είναι εκείνες στα 721, 741, 761 cm^{-1} και στα 1026, 1069, 1074, 1159, 1228 cm^{-1} , λόγω των εκτός του επιπέδου και αντίστοιχα των εντός του επιπέδου κάμψεων των δεσμών C-H του αρωματικού δακτυλίου. Κατά τη διάρκεια των εκχυλίσεων με ακετονιτρίλιο και μεθανόλη, τα φάσματα FT-IR των εκχυλισμένων προϊόντων του μοντέλου HGO μεταβάλλονται σε μεγάλο βαθμό, όπως συνάγεται από τις εντάσεις των κορυφών απορρόφησης που μειώνονται σε όλη την έκταση του φάσματος. Τα φάσματα FT-IR των ραφινρισμένων προϊόντων του HGO είναι σχεδόν πανομοιότυπα όταν ακετονιτρίλιο χρησιμοποιείται ως εκχυλιστικό μέσο. Επίσης, τα φάσματα FT-IR των εκχυλισμένων προϊόντων του HGO μοιάζουν κατά πολύ, όταν μεθανόλη χρησιμοποιείται ως εκχυλιστικό και η αναλογία διαλύτη προς τροφοδοσία είναι 1,0:1,0 ή 1,0:1,5. Σε κάθε περίπτωση το ακετονιτρίλιο υπερισχύει της μεθανόλης στην απομάκρυνση θειούχων ενώσεων, αρωματικών και άλλων χημικών ειδών.

Τα φάσματα FT-IR υγρής κατάστασης των εκχυλισμένων προϊόντων με ακετονιτρίλιο και μεθανόλη παρουσιάζονται στα Σχήματα Δ-9 έως Δ-16 του Παραρτήματος Δ.

Πίνακας 6.6 Οξειδωτική και εκχυλιστική αποθείωση μοντέλων τροφοδοσιών με συμβατικούς διαλύτες. Θερμοκρασία οξείδωσης, αναλογία διαλύτη/τροφοδοσίας, περιεκτικότητα σε θείο, απόδοση κατά μάζα, πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων προϊόντων.

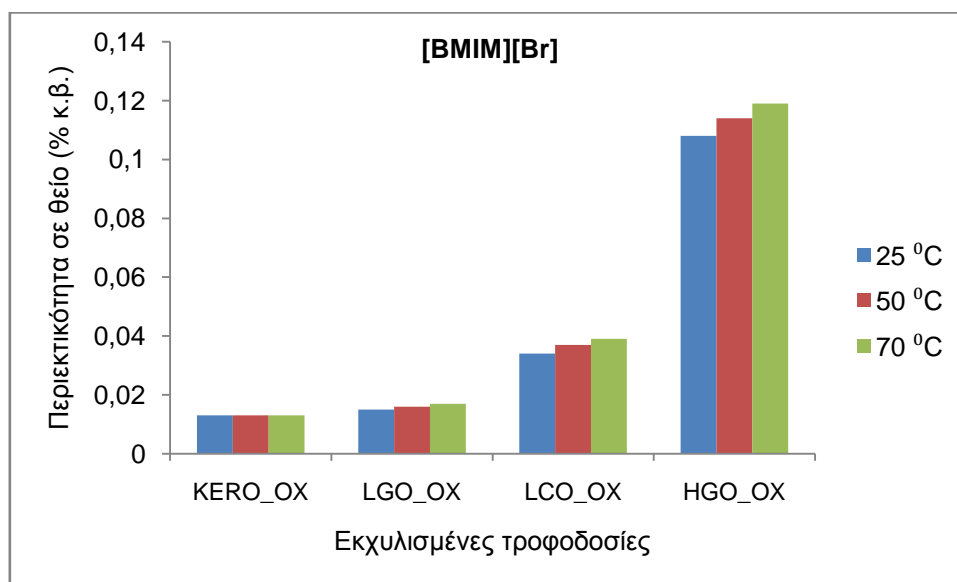
| Μοντέλα τροφοδοσιών | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. (μετά την οξείδωση) | Διαλύτης/τροφοδοσία | Ακετονιτρίλιο | | | | Μεθανόλη | | | |
|---------------------|--|---------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| | | | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Απόδοση κατά μάζα, % κ.β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ.β. | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) |
| KERO_OX | 0,024 | 1,0 | 84 | 0,010 | 0,8033 | 1,516 | 84 | 0,011 | 0,8044 | 1,519 |
| | | 1,5 | 80 | 0,008 | 0,8008 | 1,520 | 74 | 0,011 | 0,8022 | 1,536 |
| | | 2,0 | 77 | 0,007 | 0,7986 | 1,524 | 64 | 0,010 | 0,7997 | 1,535 |
| LGO_OX | 0,054 | 1,0 | 76 | 0,009 | 0,8467 | 2,144 | 76 | 0,013 | 0,8490 | 2,019 |
| | | 1,5 | 69 | 0,008 | 0,8411 | 2,195 | 69 | 0,010 | 0,8446 | 2,090 |
| | | 2,0 | 67 | 0,007 | 0,8375 | 2,229 | 64 | 0,010 | 0,8402 | 2,109 |
| LCO_OX | 0,151 | 1,0 | 31 | 0,034 | 0,8821 | 1,592 | 56 | 0,066 | 0,9198 | 1,720 |
| | | 2,0 | 23 | 0,019 | 0,8579 | 1,873 | 28 | 0,039 | 0,8978 | 1,917 |
| HGO_OX | 0,224 | 1,0 | 73 | 0,080 | 0,8451 | 2,014 | 79 | 0,119 | 0,8527 | 2,134 |
| | | 1,5 | 67 | 0,063 | 0,8393 | 2,083 | 74 | 0,099 | 0,8481 | 2,100 |
| | | 2,0 | 63 | 0,053 | 0,8358 | 2,099 | 70 | 0,086 | 0,8436 | 2,153 |

6.7 Αποτελέσματα εκχύλισης μοντέλων τροφοδοσιών με χρήση ιοντικών υγρών

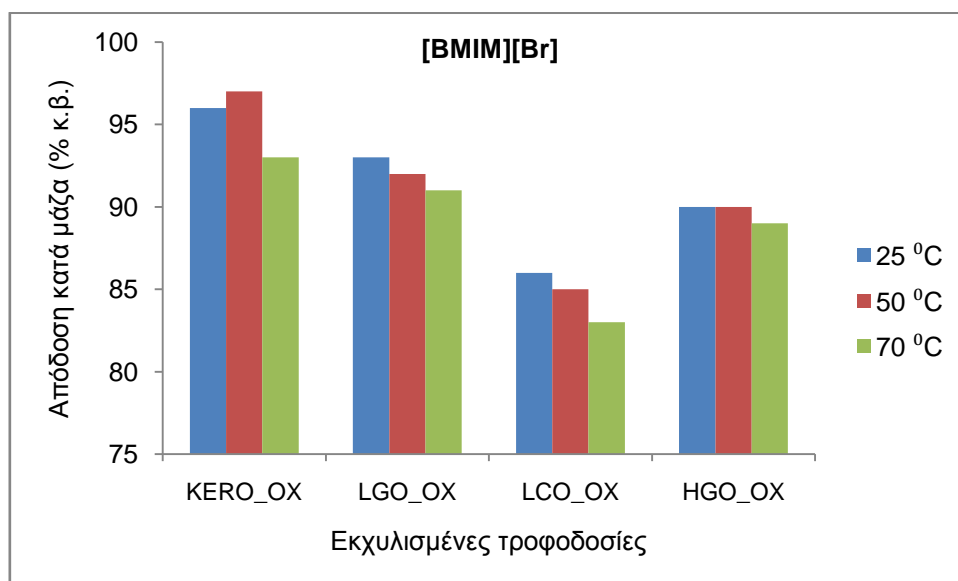
6.7.1 Επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης

Η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας εκχύλισης στην ικανότητα αποθείωσης των ιοντικών υγρών έχει ιδιαίτερη σημασία, προκειμένου να εφαρμοστεί μια χαμηλής ενεργειακής κατανάλωσης διαδικασία. Αρχικά, δοκιμές εκχύλισης των τεσσάρων οξειδωμένων μοντέλων τροφοδοσιών πραγματοποιήθηκαν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος περίπου 25 °C και στις θερμοκρασίες των 50 και των 70 °C. Σε κάθε εκχύλισμα, προσδιορίστηκαν η περιεκτικότητα σε θείο (% κ.β.), η πυκνότητα και το κινηματικό ιξώδες και υπολογίσθηκε η απόδοση κατά μάζα (% κ.β.).

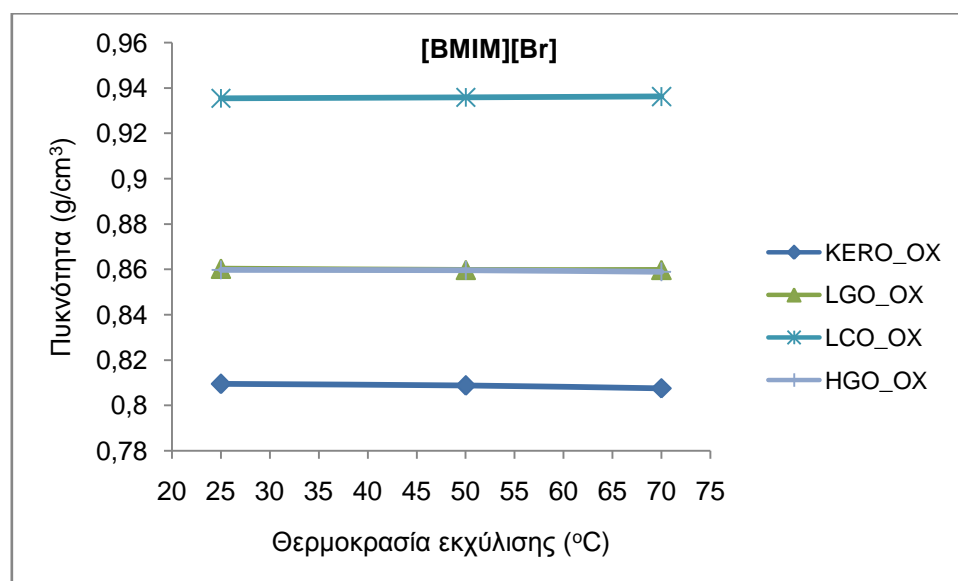
Τα αποτελέσματα της επίδρασης της θερμοκρασίας στην περιεκτικότητα σε θείο των εκχυλισμάτων των μοντέλων τροφοδοσιών, παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.2 για το ιοντικό υγρό [BMIM][Br] και στο Σχήμα 6.6 για το ιοντικό υγρό [BMIM][HSO₄]. Είναι εμφανές ότι οι διαφορές στην ικανότητα αποθείωσης και των δύο ιοντικών υγρών είναι μικρές όταν η θερμοκρασία εκχύλισης αυξάνεται. Επιπροσθέτως, σε αρκετές περιπτώσεις η περιεκτικότητα σε θείο των εκχυλισμένων προϊόντων είναι ακόμη πιο υψηλή στις αυξημένες θερμοκρασίες των 50 και 70 °C.



Σχήμα 6.2 Επίδραση θερμοκρασίας στην ικανότητα αποθείωσης του [BMIM][Br].

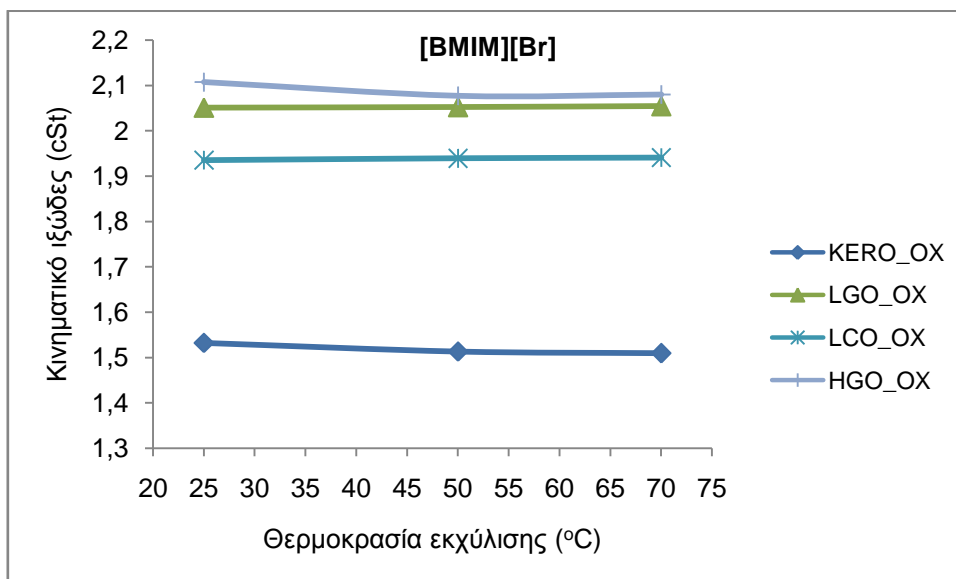


Σχήμα 6.3 Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση κατά μάζα των εκχυλισμένων με [BMIM][Br] προϊόντων.

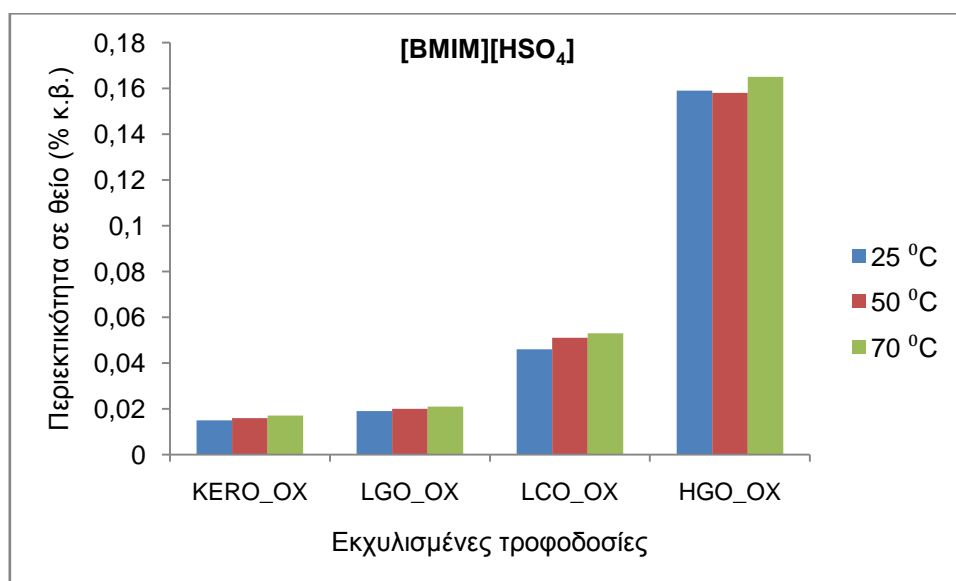


Σχήμα 6.4 Επίδραση της θερμοκρασίας στην πυκνότητα των εκχυλισμένων με [BMIM][Br] προϊόντων.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 6.3 για το [BMIM][Br] και από το Σχήμα 6.7 για το [BMIM][HSO₄], στην πλειονότητα των περιπτώσεων η απόδοση κατά μάζα των εκχυλισμένων προϊόντων, λαμβάνει υψηλότερες τιμές όταν η εκχύλιση γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

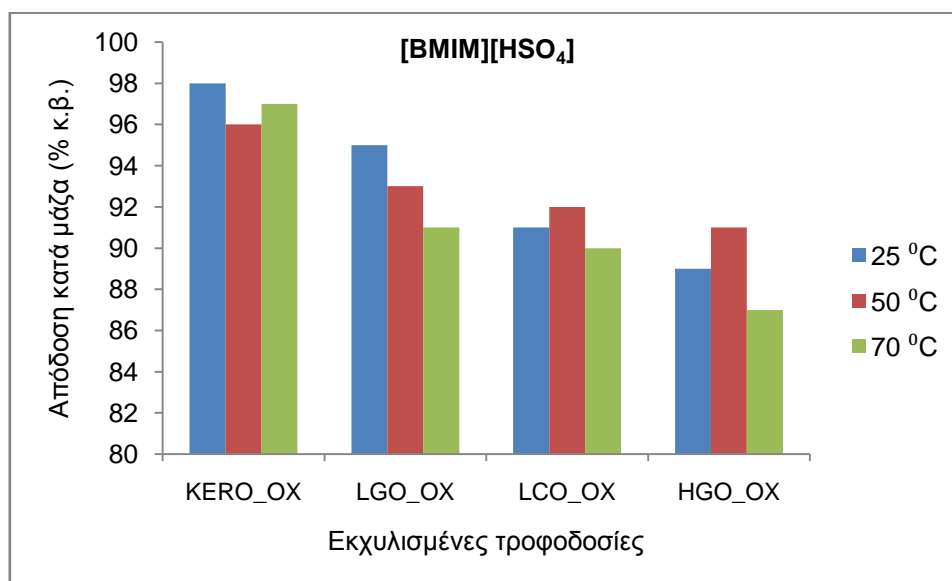


Σχήμα 6.5 Επίδραση της θερμοκρασίας στο κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων με [BMIM][Br] προϊόντων.

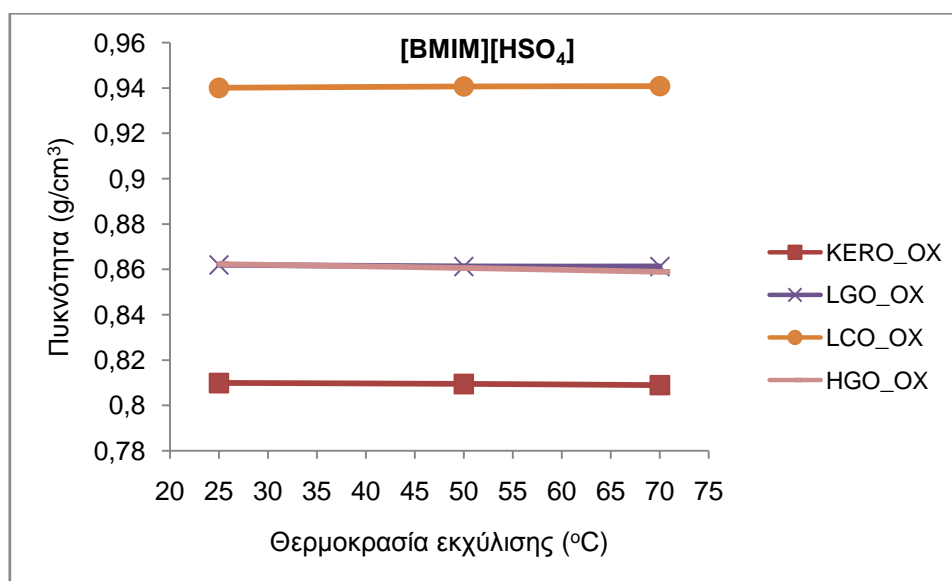


Σχήμα 6.6 Επίδραση θερμοκρασίας στην ικανότητα αποθείωσης του [BMIM][HSO₄].

Η πυκνότητα των ραφινρισμένων προϊόντων των μοντέλων τροφοδοσιών, δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα με την αύξηση της θερμοκρασίας εκχύλισης. Στα Σχήματα 6.4 και 6.8 παρουσιάζεται η μεταβολή της πυκνότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας εκχύλισης για το [BMIM][Br] και για το [BMIM][HSO₄], αντίστοιχα.

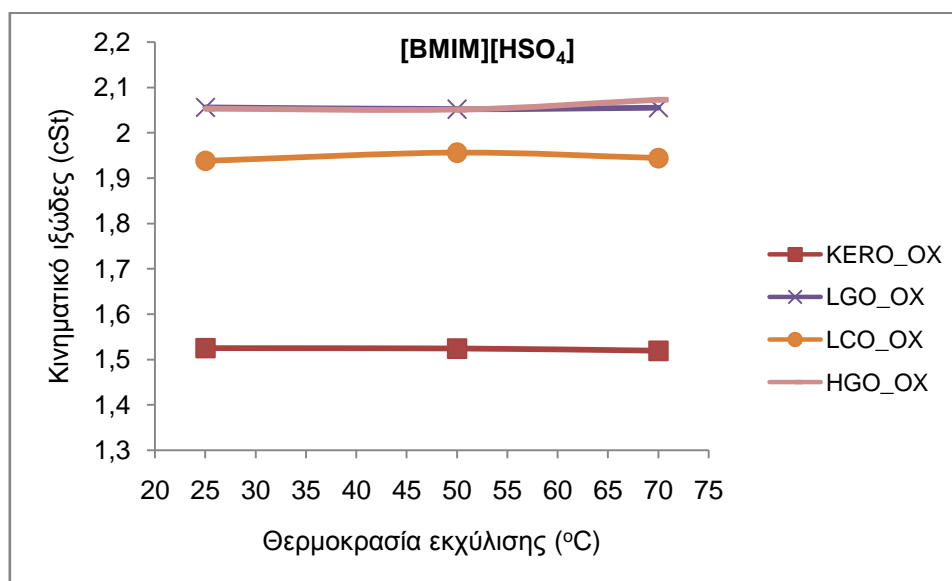


Σχήμα 6.7 Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση κατά μάζα των εκχυλισμένων με [BMIM][HSO₄] προϊόντων.



Σχήμα 6.8 Επίδραση της θερμοκρασίας στην πυκνότητα των εκχυλισμένων με [BMIM][HSO₄] προϊόντων.

Η μεταβολή του κινηματικού ιξώδους με την αύξηση της θερμοκρασίας εκχύλισης, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 6.5 για το [BMIM][Br] και στο Σχήμα 6.9 για το [BMIM][HSO₄], παρουσιάζει μια μεταβλητή τάση.



Σχήμα 6.9 Επίδραση της θερμοκρασίας στο κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων με [BMIM][HSO₄] προϊόντων.

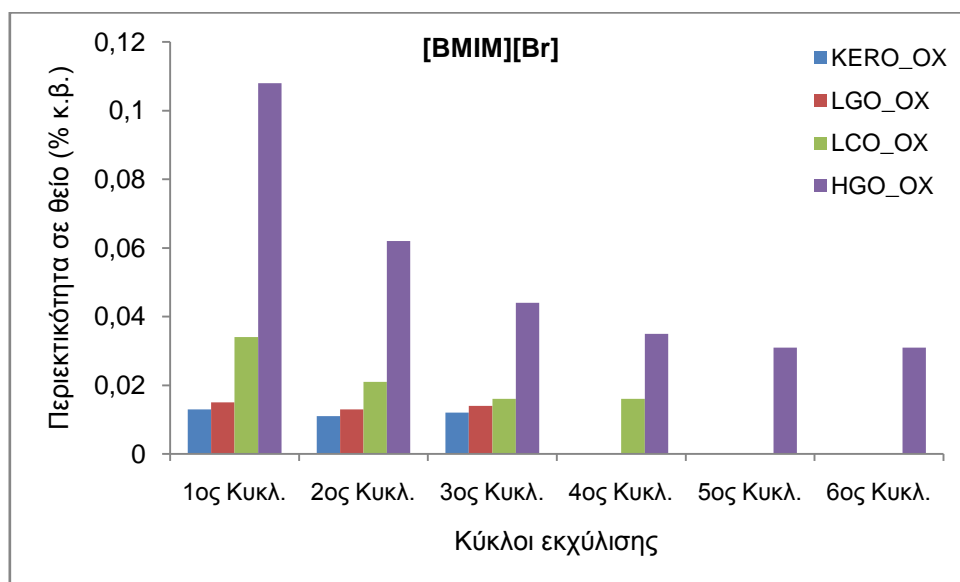
Τα φάσματα FT-IR κάθε ραφινρισμένου μοντέλου τροφοδοσίας ελήφθησαν και παρουσιάζονται στα Σχήματα Δ-17 έως Δ-24 του Παραρτήματος Δ. Αποδείχθηκε ότι τα φάσματα FT-IR κάθε μείγματος οξειδωμένου μοντέλου τροφοδοσίας που εκχυλίστηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες, είναι εντελώς πανομοιότυπα ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία εκχύλισης. Το γεγονός αυτό ενισχύει το συμπέρασμα ότι στις δεδομένες συνθήκες εκχύλισης, η επίδραση της θερμοκρασίας είναι μηδαμινή, ενώ η αύξησή της μπορεί να χειροτερέψει την ικανότητα αποθείωσης των ιοντικών υγρών.

Λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα που αναφέρθηκαν παραπάνω, οι πολλαπλοί κύκλοι εκχύλισης των οξειδωμένων μοντέλων τροφοδοσιών διεξήχθησαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος περίπου στους 25 °C.

6.7.2 Αποτελέσματα εκχυλισμένων μοντέλων τροφοδοσιών με χρήση καθαρών ιοντικών υγρών

Τα οξειδωμένα προϊόντα των μοντέλων: κηροζίνης, LGO, LCO και HGO υποβλήθηκαν σε διαδοχικές εκχυλίσεις χρησιμοποιώντας τα καθαρά ιοντικά υγρά. Σε κάθε κύκλο εκχύλισης, μετρήθηκαν η περιεκτικότητα σε θείο (% κ.β.), η πυκνότητα στους 15 °C (g/cm³), το κινηματικό ιξώδες στους 40 °C (cSt) και υπολογίστηκαν η απόδοση αποθείωσης και η απόδοση κατά μάζα (% κ.β.). Τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων χρησιμοποιώντας το

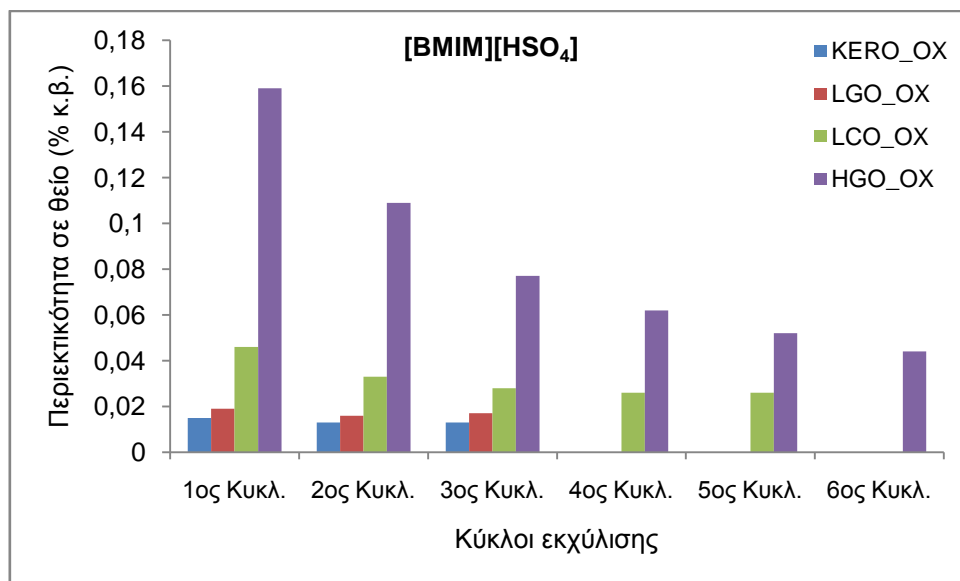
[BMIM][Br] συνοψίζονται στους Πίνακες 6.7 και 6.8, ενώ τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων χρησιμοποιώντας [BMIM][HSO₄] παρουσιάζονται στους Πίνακες 6.9 και 6.10. Η ικανότητα αποθείωσης του καθαρού ιοντικού υγρού [BMIM][Br] απεικονίζεται στο Σχήμα 6.10, με το γράφημα της περιεκτικότητας σε θείο κάθε τροφοδοσίας ανά κύκλο εκχύλισης. Όμοια, η ικανότητα αποθείωσης του καθαρού ιοντικού υγρού [BMIM][HSO₄] αναπαρίσταται στο Σχήμα 6.11.



Σχήμα 6.10 Ικανότητα αποθείωσης του καθαρού [BMIM][Br]. Περιεκτικότητα σε θείο των εκχυλισμένων προϊόντων των οξειδωμένων μοντέλων τροφοδοσιών κατά τους έξι κύκλους εκχύλισης.

Οι τελικές αποδόσεις αποθείωσης των ραφινρισμένων μοντέλων της κηροζίνης και του LGO είναι 94 και 98%, αντίστοιχα. Είναι εμφανές ότι η ικανότητα αποθείωσης του [BMIM][Br] υπερσχύει της ικανότητας αποθείωσης του [BMIM][HSO₄], στα βαρύτερα μοντέλα τροφοδοσιών του LCO και του HGO. Οι τελικές αποδόσεις αποθείωσης των ραφινρισμένων μοντέλων LCO και HGO είναι 97 και 98% όταν το ιοντικό υγρό εκχύλισης είναι το [BMIM][Br], ενώ είναι 94 και 97% όταν το ιοντικό υγρό εκχύλισης είναι το [BMIM][HSO₄]. Γενικά, η πυκνότητα των ραφινρισμένων μοντέλων τροφοδοσιών μειώνεται κατά τη διάρκεια των εκχυλίσεων, λόγω της απομάκρυνσης των θειούχων ενώσεων και των αρωματικών από το μίγμα εκχύλισης. Αντίθετα, το ιξώδες των εκχυλισμένων προϊόντων αυξάνεται. Σε κάθε περίπτωση, αυτές οι μεταβολές είναι υψηλότερες όταν το ιοντικό υγρό εκχύλισης είναι το [BMIM][Br] ως αποτέλεσμα της βέλτιστης ικανότητας αποθείωσης που παρουσιάζει. Οι αποδόσεις κατά μάζα των ραφινρισμένων μοντέλων

τροφοδοσιών, χρησιμοποιώντας και τα δύο ιοντικά υγρά, δείχνουν συνήθως μια αυξητική τάση.



Σχήμα 6.11 Ικανότητα αποθείωσης του καθαρού [BMIM][HSO₄]. Περιεκτικότητα σε θείο των εκχυλισμένων προϊόντων των οξειδωμένων μοντέλων τροφοδοσιών κατά τους έξι κύκλους εκχύλισης.

Το 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολικό κατιόν, [BMIM]⁺, είναι ένα ηλεκτρονιόφιλο κατιόν και δρα ως οξύ κατά Lewis, κατά τη διαδικασία της αποθείωσης. Το θειικό οξύ, H₂SO₄, είναι ισχυρότερο οξύ σε σύγκριση με το υδροβρωμικό οξύ, HBr, αφού η σταθερά του pK_a λαμβάνει την τιμή -14, ενώ η σταθερά pK_a του HBr είναι -9. Συνεπώς, η συζυγής βάση του HBr δηλαδή το βρωμιούχο ανιόν, [Br]⁻, είναι ισχυρότερη βάση από τη συζυγή βάση του H₂SO₄ η οποία είναι το όξινο θειικό ανιόν [HSO₄]⁻. Ως εκ τούτου, μπορεί να υποθεθεί ότι η ισχυρότερη [Br]⁻ επάγει μεγαλύτερη πόλωση στο ιμιδαζολικό κατιόν, ενισχύοντας την ηλεκτρονιοφιλικότητά του στην απομάκρυνση των επιδεκτικών θειούχων ενώσεων και άλλων ειδών.

Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι, όπως στις διυλιστηριακές τροφοδοσίες, οι διαδοχικές εκχυλίσεις των οξειδωμένων μοντέλων τροφοδοσιών, με χρήση των δύο καθαρών ιοντικών υγρών, οδηγούν τελικά σε σημαντικό μερικό αποχρωματισμό των ραφιναρισμένων προϊόντων.

Οι διαδοχικές εκχυλίσεις όλων των οξειδωμένων μοντέλων τροφοδοσιών, σταμάτησαν στο σημείο εκείνο όπου δεν παρατηρήθηκε μεταβολή στην περιεκτικότητα σε θείο των εκχυλισμένων προϊόντων.

Η χρήση των συμβατικών διαλυτών ακετονιτριλίου και μεθανόλης, συνήθως οδηγεί σε χαμηλότερες τιμές πυκνότητας και ιξώδους σχεδόν για όλα τα ραφιναρισμένα προϊόντα των μοντέλων τροφοδοσιών συγκριτικά με τα ανάλογα εκχυλίσματα των ιοντικών υγρών. Επιπλέον, οι αποδόσεις αποθείωσης των εκχυλισμένων προϊόντων είναι υψηλότερες στα ελαφριά οξειδωμένα μοντέλα τροφοδοσιών και συγκεκριμένα στο μοντέλο κηροζίνης και στο μοντέλο LGO. Ωστόσο, στα βαριά οξειδωμένα μοντέλα τροφοδοσιών η διαδικασία εκχύλισης χρησιμοποιώντας ιοντικά υγρά και ειδικά το [BMIM][Br] μπορεί να είναι συγκρίσιμη ή ακόμη και ανταγωνιστική με εκείνη που πραγματοποιείται με συμβατικούς διαλύτες. Το γεγονός αυτό έχει μεγαλύτερο ενδιαφέρον στην περίπτωση των ραφιναρισμένων προϊόντων του μοντέλου LCO, καθώς υπάρχει μεγάλη απώλεια μάζας, που κυμαίνεται από 72% έως 77%, όταν χρησιμοποιούνται συμβατικοί διαλύτες.

6.7.2.1 Αποτελέσματα IR υγρής κατάστασης

Τα φάσματα FT-IR του τελικού εκχυλισμένου προϊόντος των μοντέλων τροφοδοσιών ελήφθησαν και συγκρίθηκαν με τα εκείνα των οξειδωμένων μοντέλων τροφοδοσιών.

Τα φάσματα FT-IR των ραφιναρισμένων προϊόντων του μοντέλου της κηροζίνης που προέρχονται από τον τελικό κύκλο εκχύλισης χρησιμοποιώντας [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄] και του φάσματος του οξειδωμένου μοντέλου κηροζίνης είναι σχεδόν ταυτόσημα.

Τα φάσματα FT-IR του τελικού κύκλου εκχύλισης προϊόντων του οξειδωμένου μοντέλου LGO, χρησιμοποιώντας τα δύο φρέσκα ιοντικά υγρά είναι απολύτως όμοια. Σε σύγκριση με το φάσμα του οξειδωμένου μοντέλου LGO, οι εντάσεις συγκεκριμένων κορυφών μειώνονται. Οι κορυφές που επηρεάζονται περισσότερο είναι εκείνες στα 781 cm⁻¹ λόγω των εκτός του επιπέδου και στα 1011, 1128, 1266 cm⁻¹ λόγω των εντός του επιπέδου κάμψεων των αρωματικών δεσμών. Επίσης, επηρεάζονται οι απορροφήσεις στα 1509, 1598 cm⁻¹ που αποδίδονται στις σκελετικές δονήσεις των αρωματικών και των ετερο-αρωματικών και η κορυφή στα 3054 cm⁻¹ εξαιτίας της δόνησης τάσης των αρωματικών C-H.

Όμοια, τα φάσματα FT-IR των ραφιναρισμένων προϊόντων του μοντέλου LCO που προέρχονται από τον τελικό κύκλο εκχύλισης, με χρήση των καθαρών [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄], ομοιάζουν κατά πολύ. Οι απορροφήσεις που μεταβάλλονται κατά τη διάρκεια των εκχυλίσεων του οξειδωμένου μοντέλου LCO, εντοπίζονται κυρίως: στα 1020, 1165, 1213, 1266 cm⁻¹ λόγω των εντός του επιπέδου κάμψεων των αρωματικών δεσμών C-H, στα 1313 cm⁻¹ λόγω της αντισυμμετρικής δόνησης τάσης των σουλφονών, στα 1397, 1508, 1597 cm⁻¹ που οφείλονται στις σκελετικές δονήσεις των αρωματικών και των ετερο-

αρωματικών και στην περιοχή μεταξύ 3025-3085 cm^{-1} εξαιτίας της δόνησης τάσης των αρωματικών C-H.

Στην περίπτωση του μοντέλου HGO, τα φάσματα FT-IR των τελικών εκχυλισμένων προϊόντων του με τα δύο καθαρά ιοντικά υγρά, δεν ταυτίζονται, αφού υπάρχει σημαντική διαφορά στην ένταση της κορυφής στα 781 cm^{-1} που αποδίδεται στις εκτός του επιπέδου κάμψεις των δεσμών C-H του αρωματικού δακτυλίου. Αυτά τα φασματοσκοπικά δεδομένα υποδηλώνουν ότι το φρέσκο ιοντικό υγρό [BMIM][Br] φαίνεται να είναι ένα πιο αποτελεσματικό εκχυλιστικό μέσο από το [BMIM][HSO₄] και είναι σε συμφωνία με τα προαναφερθέντα αποτελέσματα αποθείωσης. Συγκριτικά με το φάσμα του οξειδωμένου μοντέλου HGO, οι κορυφές που επηρεάζονται περισσότερο είναι οι ακόλουθες που εμφανίζονται: στα 761, 781 cm^{-1} λόγω των εκτός του επιπέδου και στα 1010, 1128, 1138, 1209, 1267 cm^{-1} λόγω των εντός του επιπέδου κάμψεων των αρωματικών δεσμών C-H, στα 1494, 1509, 1597 cm^{-1} που αποδίδονται στις σκελετικές δονήσεις των αρωματικών και των ετερο-αρωματικών και στα 3017, 3053 cm^{-1} εξαιτίας των αρωματικών δονήσεων τάσης των δεσμών C-H.

Τα φάσματα FT-IR υγρής κατάστασης των τελικών ραφινρισμένων προϊόντων με καθαρά ιοντικά υγρά απεικονίζονται στα Σχήματα Δ-25 έως Δ-28 του Παραρτήματος Δ.

Πίνακας 6.7 Περιεκτικότητα σε θείο, απόδοση αποθείωσης και απόδοση κατά μάζα των εκχυλισμένων προϊόντων με καθαρό [BMIM][Br].

| Κύκλοι εκχύλισης | KERO_OX | | | LGO_OX | | | LCO_OX | | | HGO_OX | | |
|------------------|---|-----------------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------------------|-------------------------------------|
| | Περιεκτικό τητα σε θείο, % κ. β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ. β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ. β. | Περιεκτικό τητα σε θείο, % κ. β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ. β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ. β. | Περιεκτικό τητα σε θείο, % κ. β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ. β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ. β. | Περιεκτικό τητα σε θείο, % κ. β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ. β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ. β. |
| 1ος | 0,013 | 94 | 96 | 0,015 | 98 | 93 | 0,034 | 93 | 86 | 0,108 | 92 | 90 |
| 2ος | 0,011 | 95 | 97 | 0,013 | 98 | 93 | 0,021 | 96 | 89 | 0,062 | 95 | 90 |
| 3ος | 0,012 | 94 | 97 | 0,014 | 98 | 95 | 0,016 | 97 | 90 | 0,044 | 97 | 93 |
| 4ος | - | - | - | - | - | - | 0,016 | 97 | 91 | 0,035 | 97 | 94 |
| 5ος | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,031 | 98 | 95 |
| 6ος | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,031 | 98 | 94 |

Πίνακας 6.8 Πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων προϊόντων με καθαρό [BMIM][Br].

| Κύκλοι εκχύλισης | KERO_OX | | LGO_OX | | LCO_OX | | HGO_OX | |
|------------------|--|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--|--------------------------------------|
| | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) |
| 1ος | 0,8094 | 1,532 | 0,8602 | 2,051 | 0,9354 | 1,935 | 0,8597 | 2,107 |
| 2ος | 0,8084 | 1,537 | 0,8551 | 2,114 | 0,9260 | 1,945 | 0,8521 | 2,141 |
| 3ος | 0,8073 | 1,538 | 0,8515 | 2,153 | 0,9180 | 1,964 | 0,8483 | 2,186 |
| 4ος | - | - | - | - | 0,9109 | 2,004 | 0,8451 | 2,234 |
| 5ος | - | - | - | - | - | - | 0,8423 | 2,269 |
| 6ος | - | - | - | - | - | - | 0,8398 | 2,311 |

Πίνακας 6.9 Περιεκτικότητα σε θείο, απόδοση αποθείωσης και απόδοση κατά μάζα των εκχυλισμένων προϊόντων με καθαρό [BMIM][HSO₄].

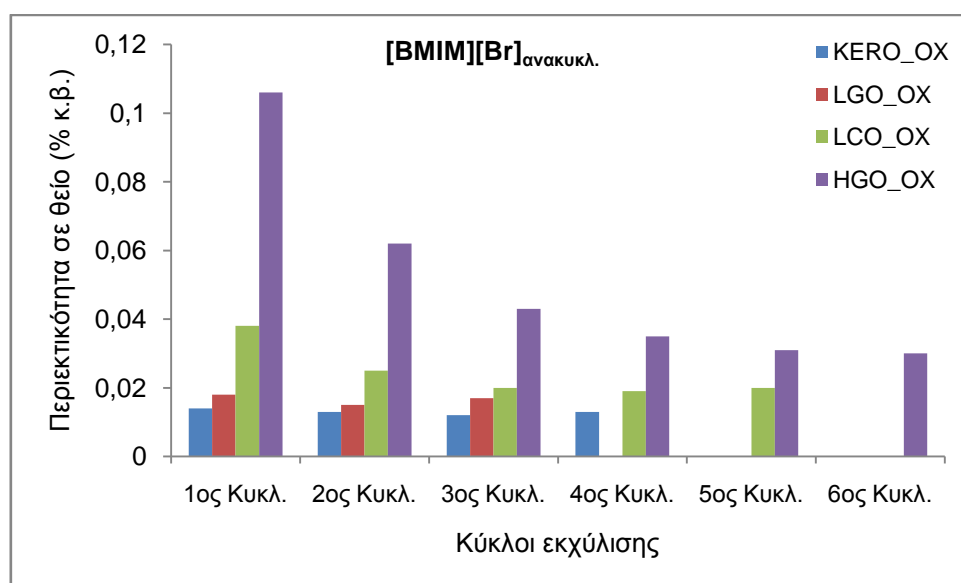
| Κύκλοι εκχύλισης | KERO_OX | | | LGO_OX | | | LCO_OX | | | HGO_OX | | |
|------------------|----------------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| | Περιεκτικό τητα σε θείο, % κ. β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ. β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ. β. | Περιεκτικό τητα σε θείο, % κ. β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ. β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ. β. | Περιεκτικό τητα σε θείο, % κ. β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ. β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ. β. | Περιεκτικό τητα σε θείο, % κ. β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ. β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ. β. |
| 1ος | 0,015 | 93 | 98 | 0,019 | 98 | 95 | 0,046 | 90 | 91 | 0,159 | 88 | 89 |
| 2ος | 0,013 | 94 | 98 | 0,016 | 98 | 96 | 0,046 | 90 | 90 | 0,109 | 92 | 94 |
| 3ος | 0,013 | 94 | 98 | 0,017 | 98 | 96 | 0,028 | 94 | 92 | 0,077 | 94 | 95 |
| 4ος | - | - | - | - | - | - | 0,026 | 94 | 92 | 0,062 | 95 | 95 |
| 5ος | - | - | - | - | - | - | 0,026 | 94 | 90 | 0,052 | 96 | 96 |
| 6ος | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,044 | 97 | 97 |

Πίνακας 6.10 Πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων προϊόντων με καθαρό [BMIM][HSO₄].

| Κύκλοι εκχύλισης | KERO_OX | | LGO_OX | | LCO_OX | | HGO_OX | |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) |
| 1ος | 0,8098 | 1,525 | 0,8619 | 2,056 | 0,9400 | 1,938 | 0,8622 | 2,053 |
| 2ος | 0,8088 | 1,537 | 0,8578 | 2,089 | 0,9340 | 1,942 | 0,8568 | 2,107 |
| 3ος | 0,8078 | 1,536 | 0,8545 | 2,118 | 0,9285 | 1,946 | 0,8529 | 2,141 |
| 4ος | - | - | - | - | 0,9223 | 1,971 | 0,8497 | 2,201 |
| 5ος | - | - | - | - | 0,9162 | 2,001 | 0,8471 | 2,226 |
| 6ος | - | - | - | - | - | - | 0,8448 | 2,264 |

6.7.3 Αποτελέσματα εκχυλισμένων μοντέλων τροφοδοσιών με χρήση ανακυκλωμένων ιοντικών υγρών

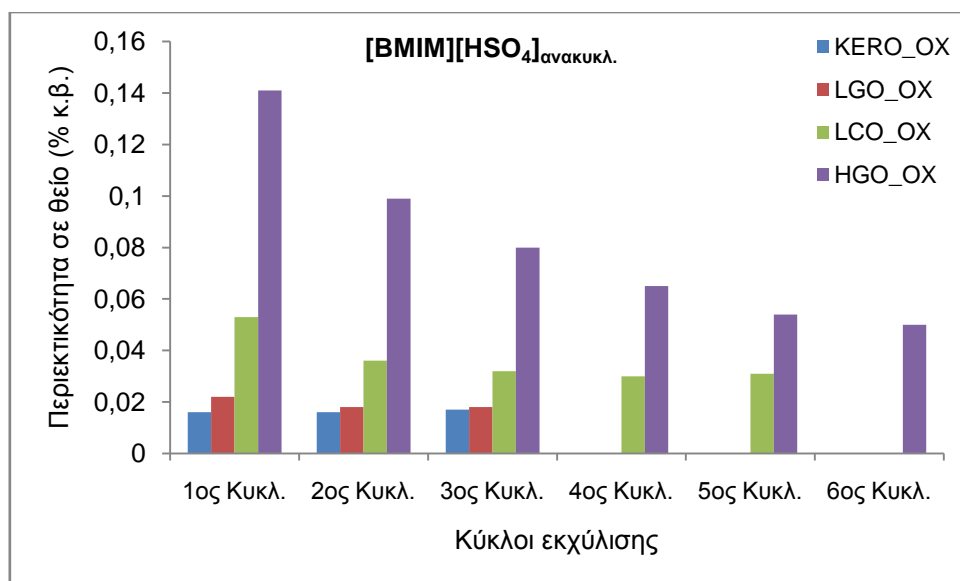
Η ίδια διαδικασία εκχύλισης εφαρμόστηκε χρησιμοποιώντας τα ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά. Τα οξειδωμένα προϊόντα των μοντέλων τροφοδοσιών της κηροζίνης, του LGO, του LCO και του HGO εκχυλίστηκαν σε μια διεργασία πολλαπλών κύκλων, η οποία συνεχίστηκε έως ότου δεν παρατηρήθηκε μεταβολή στη συγκέντρωση σε θείο των εκχυλισμένων προϊόντων των μοντέλων τροφοδοσιών. Σε κάθε κύκλο εκχύλισης, μετρήθηκαν η περιεκτικότητα σε θείο, η πυκνότητα, το κινηματικό ιξώδες και υπολογίστηκαν η απόδοση αποθείωσης και η απόδοση κατά μάζα. Τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων χρησιμοποιώντας το ανακυκλωμένο [BMIM][Br] φαίνονται στους Πίνακες 6.11 και 6.12. Τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων χρησιμοποιώντας το ανακυκλωμένο [BMIM][HSO₄] παρουσιάζονται στους Πίνακες 6.13 και 6.14. Η ικανότητα αποθείωσης του ανακυκλωμένου [BMIM][Br] απεικονίζεται στο Σχήμα 6.12, ενώ η ικανότητα αποθείωσης του ανακυκλωμένου [BMIM][HSO₄] αναπαρίσταται στο Σχήμα 6.13.



Σχήμα 6.12 Ικανότητα αποθείωσης του ανακυκλωμένου [BMIM][Br]. Περιεκτικότητα σε θείο των εκχυλισμένων προϊόντων των οξειδωμένων μοντέλων τροφοδοσιών κατά τους έξι κύκλους εκχύλισης.

Και τα δύο ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά διατηρούν την ικανότητά τους να αποχρωματίζουν τα οξειδωμένα μοντέλα τροφοδοσιών.

Η τελική απόδοση αποθείωσης του ραφινρισμένου μοντέλου LGO είναι 98%, με χρήση και των δύο ανακυκλωμένων ιοντικών υγρών. Επιπλέον, οι τελικές αποδόσεις αποθείωσης των ραφινρισμένων μοντέλων της κηροζίνης, του LCO και του HGO είναι 94, 96 και 98% όταν ιοντικό υγρό εκχύλισης είναι το ανακυκλωμένο [BMIM][Br] και 92, 94 και 96% όταν το ιοντικό υγρό εκχύλισης είναι το ανακυκλωμένο [BMIM][HSO₄]. Αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι και τα δύο ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά διατηρούν την ικανότητα αποθείωσής τους στα ίδια επίπεδα, με τα καινούργια ιοντικά υγρά.



Σχήμα 6.13 Ικανότητα αποθείωσης του ανακυκλωμένου [BMIM][HSO₄]. Περιεκτικότητα σε θείο των εκχυλισμένων προϊόντων των οξειδωμένων μοντέλων τροφοδοσιών κατά τους έξι κύκλους εκχύλισης.

Όπως στην περίπτωση των φρέσκων ιοντικών υγρών, στα ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά το κινηματικό ιξώδες αυξάνεται, ενώ η πυκνότητα των ραφινρισμένων μοντέλων τροφοδοσιών στις περισσότερες περιπτώσεις μειώνεται, κατά τη διάρκεια των εκχυλίσεων. Οι διαφορές στις τιμές αυτών των φυσικών παραμέτρων είναι υψηλότερες όταν το ιοντικό υγρό εκχύλισης είναι το ανακυκλωμένο [BMIM][Br], ως αποτέλεσμα της καλύτερης ικανότητάς του στην απομάκρυνση θειούχων ενώσεων και άλλων χημικών ειδών. Οι τιμές απόδοσης κατά μάζα των ραφινρισμένων μοντέλων τροφοδοσιών, ακολουθούν ανοδική τάση κατά τη διάρκεια των εκχυλίσεων και για τα δύο ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά.

Επιπλέον, στα οξειδωμένα βαριά μοντέλα τροφοδοσιών, η διαδικασία εκχύλισης χρησιμοποιώντας τα ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά όπως και τα φρέσκα, μπορεί να είναι συγκρίσιμη με τη διαδικασία με τους συμβατικούς διαλύτες, ακετονιτρίλιο και μεθανόλη.

Στη συνέχεια, τα φρέσκα και τα ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά συγκρίθηκαν για την αποτελεσματικότητά τους στην αποθείωση, σε κάθε οξειδωμένο μοντέλο τροφοδοσίας. Είναι εμφανές ότι η αποδοτικότητα αμφοτέρων φρέσκου και ανακυκλωμένου [BMIM][Br] είναι σχεδόν η ίδια. Επιπλέον, η αποτελεσματικότητα του φρέσκου και του ανακυκλωμένου [BMIM][HSO₄] είναι παρόμοια. Ωστόσο, το ιοντικό υγρό [BMIM][Br] φαίνεται να είναι ελαφρώς ανώτερο από το ιοντικό υγρό [BMIM][HSO₄], στη διαδικασία της εκχυλιστικής αποθείωσης των οξειδωμένων μοντέλων τροφοδοσιών. Συμπερασματικά, η ικανότητα αποθείωσης των ιοντικών υγρών ακολουθεί τη σειρά: [BMIM][Br] ≥ [BMIM][Br]_{ανακυκλ.} ≥ [BMIM][HSO₄] ≥ [BMIM][HSO₄]_{ανακυκλ.}

6.7.3.1 Αποτελέσματα IR υγρής κατάστασης

Αρχικά μελετήθηκαν τα φάσματα FT-IR του τελικών προϊόντων των μοντέλων τροφοδοσιών που εκχυλίστηκαν με ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά και συγκρίθηκαν με εκείνα των οξειδωμένων μοντέλων τροφοδοσιών.

Τα φάσματα FT-IR των ραφιναρισμένων προϊόντων του μοντέλου της κηροζίνης με εκχυλιστικά μέσα το ανακυκλωμένο [BMIM][Br] και το ανακυκλωμένο [BMIM][HSO₄], είναι σχεδόν ίδια με το φάσμα του οξειδωμένου μοντέλου κηροζίνης.

Στα φάσματα FT-IR των εκχυλισμένων προϊόντων του μοντέλου LGO, χρησιμοποιώντας τα δύο ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά, οι εντάσεις συγκεκριμένων κορυφών μειώνονται σε σύγκριση με το φάσμα του οξειδωμένου μοντέλου LGO. Οι κορυφές που επηρεάζονται περισσότερο είναι εκείνες στα 781 cm⁻¹ λόγω των εκτός του επιπέδου και στα 1011, 1128, 1267 cm⁻¹ λόγω των εντός του επιπέδου κάμψεων των αρωματικών δεσμών. Επίσης, επηρεάζονται οι απορροφήσεις στα 1509, 1597 cm⁻¹ που αποδίδονται στις σκελετικές δονήσεις των αρωματικών και των ετερο-αρωματικών και οι κορυφές στα 3053, 3017 cm⁻¹ εξαιτίας της δόνησης τάσης των αρωματικών C-H.

Όμοια, στα φάσματα FT-IR των ραφιναρισμένων προϊόντων του μοντέλου LCO, με χρήση των ανακυκλωμένων [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄], οι κορυφές που μεταβάλλονται περισσότερο σε σχέση με το οξειδωμένο του αντίστοιχο εντοπίζονται κυρίως: στα 1020, 1165, 1213, 1267 cm⁻¹ λόγω των εντός του επιπέδου κάμψεων των αρωματικών δεσμών C-H, στα 1313 cm⁻¹ λόγω της αντισυμμετρικής δόνησης τάσης των σουλφονών, στα 1397, 1508, 1597 cm⁻¹ που οφείλονται στις σκελετικές δονήσεις των αρωματικών και των ετερο-αρωματικών. Επίσης επηρεάζεται η ζώνη απορρόφησης στην περιοχή μεταξύ 2991-3109 cm⁻¹ εξαιτίας της δόνησης τάσης των αρωματικών C-H.

Στην περίπτωση του μοντέλου HGO, στα φάσματα FT-IR των τελικών εκχυλισμένων προϊόντων του με τα δύο ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά, οι κορυφές που επηρεάζονται

περισσότερο εμφανίζονται: στα 760, 781 cm^{-1} λόγω των εκτός του επιπέδου και στα 1011, 1128, 1137, 1210, 1267 cm^{-1} λόγω των εντός του επιπέδου κάμψεων των αρωματικών δεσμών C-H, στα 1494, 1509, 1598 cm^{-1} που αποδίδονται στις σκελετικές δονήσεις των αρωματικών και των ετερο-αρωματικών. Επιπλέον, μεταβάλλονται οι απορροφήσεις στα 3016, 3051 cm^{-1} εξαιτίας των αρωματικών δονήσεων τάσης των δεσμών C-H.

Στη συνέχεια, τα φάσματα FT-IR των τελικών εκχυλισμένων προϊόντων των μοντέλων τροφοδοσιών, με χρήση των ανακυκλωμένων ιοντικών υγρών, μελετήθηκαν και συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα που προέκυψαν χρησιμοποιώντας τα φρέσκα ιοντικά υγρά.

Συμπεραίνεται ότι τα φάσματα των ραφιναρισμένων μοντέλων τροφοδοσιών που εκχυλίστηκαν τα αντίστοιχα φρέσκα και ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά, είναι παρόμοια και σε ορισμένες περιπτώσεις είναι εντελώς ταυτόσημα.

Τα φάσματα FT-IR του εκχυλισμένου προϊόντος του μοντέλου κηροζίνης είναι σχεδόν τα ίδια, χρησιμοποιώντας τα δύο καινούργια και τα δύο ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά.

Στην περίπτωση του μοντέλου LGO, τα φάσματα FT-IR των εκχυλισμένων προϊόντων, χρησιμοποιώντας καινούργιο και ανακυκλωμένο [BMIM][Br] είναι όμοια, όπως επίσης και τα φάσματα των ραφιναρισμένων προϊόντων, χρησιμοποιώντας καινούργιο και ανακυκλωμένο [BMIM][HSO₄]. Ωστόσο, το [BMIM][Br] υπερिशύει του [BMIM][HSO₄] στην ικανότητα εκχύλισης, όπως συνάγεται από την ένταση της κορυφής στα 781 cm^{-1} , που αποδίδεται στις εκτός του επιπέδου κάμψεις των αρωματικών δεσμών C-H.

Τα φάσματα FT-IR των ραφιναρισμένων προϊόντων του μοντέλου LCO με το φρέσκο και το ανακυκλωμένο [BMIM][HSO₄], είναι σχεδόν τα ίδια. Η παρακολούθηση της έντασης της απορρόφησης στην περιοχή 3025-3087 cm^{-1} , λόγω της δόνησης τάσης του δεσμού C-H των αρωματικών, δείχνει ότι η αποτελεσματικότητα των ιοντικών υγρών ακολουθεί τη σειρά: [BMIM][Br]_{ανακυκλ.} ≥ [BMIM][Br] ≥ [BMIM][HSO₄] = [BMIM][HSO₄]_{ανακυκλ.}.

Τέλος, τα φάσματα FT-IR των ραφιναρισμένων προϊόντων του μοντέλου HGO με το καινούργιο και το ανακυκλωμένο [BMIM][Br] είναι σχεδόν ταυτόσημα. Η παρατήρηση της έντασης στις κορυφές στα 781 cm^{-1} , που αποδίδεται στις εκτός του επιπέδου κάμψεις C-H των αρωματικών, καταλήγει στην παρακάτω ακολουθία που υποδηλώνει την ικανότητα εκχύλισης τους: [BMIM][Br]_{ανακυκλ.} = [BMIM][Br] ≥ [BMIM][HSO₄] ≥ [BMIM][HSO₄]_{ανακυκλ.}.

Από τα προαναφερθέντα φασματοσκοπικά δεδομένα συνάγεται ότι οι διαφορές στα φάσματα FT-IR των ραφιναρισμένων προϊόντων των μοντέλων τροφοδοσιών είναι μικρές, επομένως η ικανότητα αποθείωσης και εκχύλισης των ιοντικών υγρών, βρίσκεται σε συμφωνία με τη σειρά που αναφέρθηκε παραπάνω στην Παράγραφο 4.7.3: [BMIM][Br] ≥ [BMIM][Br]_{ανακυκλ.} ≥ [BMIM][HSO₄] ≥ [BMIM][HSO₄]_{ανακυκλ.}.

Τα φάσματα FT-IR υγρής κατάστασης των τελικών ραφινρισμένων προϊόντων με ανακυκλωμένα ιοντικά υγρά παρουσιάζονται στα Σχήματα Δ-29 έως Δ-32 του Παραρτήματος Δ.

Πίνακας 6.11 Περιεκτικότητα σε θείο, απόδοση αποθείωσης και απόδοση κατά μάζα των εκχυλισμένων προϊόντων με ανακυκλωμένο [BMIM][Br].

| Κύκλοι εκχύλισης | KERO_OX | | | LGO_OX | | | LCO_OX | | | HGO_OX | | |
|------------------|---------------------------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ. β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ. β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ. β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ. β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ. β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ. β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ. β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ. β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ. β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ. β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ. β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ. β. |
| 1ος | 0,014 | 93 | 98 | 0,018 | 98 | 94 | 0,038 | 92 | 86 | 0,106 | 92 | 93 |
| 2ος | 0,013 | 94 | 97 | 0,015 | 98 | 95 | 0,025 | 95 | 88 | 0,062 | 95 | 94 |
| 3ος | 0,012 | 94 | 97 | 0,017 | 98 | 86 | 0,020 | 96 | 89 | 0,043 | 97 | 97 |
| 4ος | 0,013 | 94 | 98 | - | - | - | 0,019 | 96 | 91 | 0,035 | 97 | 96 |
| 5ος | - | - | - | - | - | - | 0,020 | 96 | 90 | 0,031 | 98 | 96 |
| 6ος | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,030 | 98 | 96 |

Πίνακας 6.12 Πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων προϊόντων με ανακυκλωμένο [BMIM][Br].

| Κύκλοι εκχύλισης | KERO_OX | | LGO_OX | | LCO_OX | | HGO_OX | |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) |
| 1ος | 0,8095 | 1,517 | 0,8605 | 2,057 | 0,9359 | 1,929 | 0,8599 | 2,067 |
| 2ος | 0,8084 | 1,525 | 0,8552 | 2,106 | 0,9263 | 1,944 | 0,8545 | 2,129 |
| 3ος | 0,8068 | 1,538 | 0,8490 | 2,200 | 0,9173 | 1,967 | 0,8505 | 2,176 |
| 4ος | 0,8057 | 1,546 | - | - | 0,9086 | 2,004 | 0,8476 | 2,195 |
| 5ος | - | - | - | - | 0,9013 | 2,062 | 0,8452 | 2,235 |
| 6ος | - | - | - | - | - | - | 0,8429 | 2,281 |

Πίνακας 6.13 Περιεκτικότητα σε θείο, απόδοση αποθείωσης και απόδοση κατά μάζα των εκχυλισμένων προϊόντων με ανακυκλωμένο [BMIM][HSO₄].

| Κύκλοι εκχύλισης | KERO_OX | | | LGO_OX | | | LCO_OX | | | HGO_OX | | |
|------------------|---------------------------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ. β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ. β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ. β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ. β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ. β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ. β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ. β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ. β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ. β. | Περιεκτικότητα σε θείο, % κ. β. | Απόδοση αποθείωσης, % κ. β. | Απόδοση κατά μάζα, % κ. β. |
| 1ος | 0,016 | 92 | 98 | 0,022 | 97 | 96 | 0,053 | 89 | 93 | 0,141 | 89 | 95 |
| 2ος | 0,016 | 92 | 98 | 0,018 | 98 | 96 | 0,036 | 92 | 93 | 0,099 | 92 | 96 |
| 3ος | 0,017 | 92 | 99 | 0,018 | 98 | 96 | 0,032 | 93 | 93 | 0,080 | 94 | 97 |
| 4ος | - | - | - | - | - | - | 0,030 | 94 | 93 | 0,065 | 95 | 96 |
| 5ος | - | - | - | - | - | - | 0,031 | 93 | 94 | 0,054 | 96 | 96 |
| 6ος | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,050 | 96 | 95 |

Πίνακας 6.14 Πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες των εκχυλισμένων προϊόντων με ανακυκλωμένο [BMIM][HSO₄].

| Κύκλοι εκχύλισης | KERO_OX | | LGO_OX | | LCO_OX | | HGO_OX | |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) | Πυκνότητα, g/cm ³ (15 °C) | Κινηματικό ιξώδες, cSt (40 °C) |
| 1ος | 0,8101 | 1,574 | 0,8633 | 2,100 | 0,9417 | 1,980 | 0,8634 | 2,089 |
| 2ος | 0,8094 | 1,524 | 0,8597 | 2,065 | 0,9369 | 1,934 | 0,8596 | 2,081 |
| 3ος | 0,8087 | 1,534 | 0,8565 | 2,102 | 0,9324 | 1,952 | 0,8564 | 2,114 |
| 4ος | - | - | - | - | 0,9280 | 1,963 | 0,8535 | 2,158 |
| 5ος | - | - | - | - | 0,9231 | 1,995 | 0,8509 | 2,201 |
| 6ος | - | - | - | - | - | - | 0,8485 | 2,235 |

6.8 Χαρακτηρισμός των οξειδωμένων ιζημάτων

Η ταυτοποίηση των ιζημάτων που καταβυθίστηκαν κατά την οξείδωση των μοντέλων τροφοδοσιών, πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τεχνικές φασματοσκοπίας FT-IR στερεής κατάστασης και φασματοσκοπίας ^1H NMR. Η σχέση μεταξύ των ηλεκτρονιακών πυκνοτήτων των ατόμων θείου στις πρότυπες θειούχες ενώσεις και της δραστηρότητάς τους κατά τις οξειδώσεις, είναι γνωστή από τη βιβλιογραφία και έχει περιγραφεί στην Παράγραφο 5.1 του Κεφαλαίου 5. Οι ηλεκτρονιακές πυκνότητες μοντέλων θειούχων ενώσεων ερευνήθηκαν κατά την οξείδωσή τους (Otsuki, et al., 2000) και βρέθηκε ότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του βενζοθειοφαινίου (BT) ήταν 5,739 και του διβενζοθειοφαινίου (DBT) ήταν 5,758. Κατά τη διάρκεια της οξείδωσης του βενζοθειοφαινίου και άλλων θειούχων ενώσεων με υψηλότερες ηλεκτρονιακές πυκνότητες από το βενζοθειοφάνιο, σχηματίζονται οι αντίστοιχες σουλφόνες. Όταν αυξάνεται η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του ατόμου θείου, αυξάνεται και η σταθερά της ταχύτητας οξείδωσης. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι οι σταθερές της ταχύτητας οξείδωσης ελαττώνονται ως εξής: $\text{DBT} > \text{BT}$ (Otsuki, et al., 2000). Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι το σουλφοξείδιο του βενζοθειοφαινίου δε μπορεί να απομονωθεί, όπως έχει αναφερθεί χρησιμοποιώντας διάφορα οξειδωτικά μέσα (Brown & Espenson, 1996), (Geneste, et al., 1979), ενώ τα οξείδια του διβενζοθειοφαινίου είναι σταθερά (Thiemann, Arima, Kumazoe, & Mataka, 2000). Τα παραπάνω δεδομένα που αφορούν στην οξειδωτική οδό των θειούχων ετεροκυκλικών ενώσεων έχουν αποδειχθεί, επιβεβαιωθεί και επεκταθεί (De Filippis & Scarsella, 2003), (De Filippis, Scarsella, & Verdone, 2010).

Συγκεκριμένα, για το βενζοθειοφάνιο και το διβενζοθειοφάνιο, με το οξειδωτικό σχήμα που χρησιμοποιήθηκε και σε θερμοκρασία αντίδρασης $70\text{ }^\circ\text{C}$, σχηματίζονται οι αντίστοιχες σουλφόνες, οι οποίες είναι παρούσες ως στερεό ίζημα στο τέλος της οξειδωτικής διαδικασίας (Syntyhaki & Karonis, 2020), όπως περιγράφεται και στην Παράγραφο 5.6.4 του Κεφαλαίου 5. Επιπλέον και σύμφωνα με την Παράγραφο 5.7.4 του Κεφαλαίου 5, στα πιο σύνθετα μίγματα των μοντέλων καυσίμου, το ίζημα αποτελείται κυρίως από σουλφόνη του διβενζοθειοφαινίου. Από τα προαναφερθέντα, συνάγεται το συμπέρασμα ότι στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, που εφαρμόστηκαν για την οξείδωση των μοντέλων τροφοδοσιών, αναμένεται να επικρατήσει ο σχηματισμός σουλφονών των ετεροκυκλικών ενώσεων και ιδιαίτερα της σουλφόνης του διβενζοθειοφαινίου.

6.8.1 Αποτελέσματα IR στερεής κατάστασης

Όπως έχει αναφερθεί, τα φάσματα των σουλφονών δείχνουν ισχυρές απορροφήσεις στα $1350\text{-}1300$ και στα $1160\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$. Αυτές οι απορροφήσεις προκύπτουν από τις

αντισυμμετρικές και συμμετρικές αντίστοιχα, δονήσεις τάσης του SO₂. Η ύπαρξη δεσμών υδρογόνου οδηγεί σε απορροφήσεις κοντά στα 1300 και στα 1125 cm⁻¹. Τα άλκυλο- και άρυλο- σουλφοξείδια εμφανίζουν ισχυρές απορροφήσεις στην περιοχή 1070-1030 cm⁻¹. Δεδομένου ότι η ομάδα του σουλφοξειδίου είναι επίσης επιδεκτική στους δεσμούς υδρογόνου, η απορρόφηση μετατοπίζεται σε ελαφρώς χαμηλότερες συχνότητες (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005).

Το φάσμα FT-IR στερεής κατάστασης του ιζήματος που προέκυψε από την οξείδωση του μοντέλου κηροζίνης, έδειξε ότι είχε σχηματιστεί σουλφόνη αφού δύο απορροφήσεις εμφανίστηκαν στα 1286 και στα 1150 cm⁻¹, που αποδίδονται στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης του SO₂. Η απορρόφηση εξαιτίας των σουλφοξειδίων ήταν μικρή. Το φάσμα FT-IR στερεής κατάστασης του ιζήματος του οξειδωμένου μοντέλου κηροζίνης απεικονίζεται στο Σχήμα Δ-33 του Παραρτήματος Δ.

Ο χαρακτηρισμός του στερεού που κατακρημνίστηκε από την οξείδωση του μοντέλου LGO και του μοντέλου LCO, υπέδειξε ότι είχε συντεθεί σουλφόνη λόγω των ισχυρών απορροφήσεων στα 1288 και στα 1166 cm⁻¹, ενώ μια ασθενής απορρόφηση εμφανίστηκε στα 1046 cm⁻¹. Τα φάσματα FT-IR στερεής κατάστασης των ιζημάτων των οξειδωμένων μοντέλων LGO και LCO παρουσιάζονται στα Σχήματα Δ-35 και Δ-37 αντίστοιχα, του Παραρτήματος Δ.

Παρομοίως, το φάσμα FT-IR στερεής κατάστασης του ιζήματος που προέκυψε από την οξείδωση του μοντέλου HGO εμφάνισε τις χαρακτηριστικές κορυφές των σουλφονών στα 1289 cm⁻¹ ν_{as}(S=O), 1166 cm⁻¹ ν_s(S=O), ενώ μια ασθενής κορυφή σουλφοξειδίου ήταν παρούσα στα 1047 cm⁻¹. Το φάσμα FT-IR στερεής κατάστασης του ιζήματος του οξειδωμένου μοντέλου HGO απεικονίζεται στο Σχήμα Δ-39 του Παραρτήματος Δ.

Ωστόσο, η επαλήθευση των ανωτέρω οξειδωμένων θειούχων ενώσεων που σχηματίστηκαν, μένει να αποσαφηνιστεί από τα φάσματα ¹H NMR των ιζημάτων που κατακρημνίστηκαν από τα μοντέλα τροφοδοσιών.

6.8.2 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας ¹H NMR

Τα αποτελέσματα του φάσματος ¹H NMR του στερεού που καταβυθίστηκε κατά την οξείδωση του μοντέλου της κηροζίνης είναι σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Madec, Mingoia, Macovei, Maitro, Giambastiani, & Poli, 2005). Επιβεβαιώνουν τα δεδομένα του φάσματος FT-IR στερεής κατάστασης ότι το οξειδωμένο προϊόν είναι η σουλφόνη του βενζοθειοφαινίου. Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα Δ-34 του Παραρτήματος Δ, ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ (ppm): 7,72 (d, J = 7,3 Hz, 1H), 7,59-7,49 (m, 2H), 7,36 (d, J = 7,1 Hz, 1H), 7,22 (d, J = 6,9 Hz, 1H), 6,72 (d, J = 6,9 Hz, 1H).

Όλα τα άλλα ιζήματα τα οποία προέκυψαν από τις οξειδώσεις του μοντέλου LGO, του μοντέλου LCO και του μοντέλου HGO αποτελούνται αποκλειστικά από τη σουλφόνη του διβενζοθειοφαινίου. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει τις προαναφερθείσες μελέτες σύμφωνα με τις οποίες, η οξείδωση διβενζοθειοφαινίου υπερισχύει έναντι της οξείδωσης βενζοθειοφαινίου.

Το φάσμα $^1\text{H NMR}$ της σχηματισμένης σουλφόνης του διβενζοθειοφαινίου είναι σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Yu, Liu, He, Li, Diao, & Li, 2012). Συνεπώς, το ίζημα από την οξείδωση του μοντέλου LGO, είναι η σουλφόνη του διβενζοθειοφαινίου, $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ (ppm): 7,85-7,76 (m, 4H), 7,64 (t, $J = 7,2 \text{ Hz}$, 2H), 7,53 (t, $J = 7,6 \text{ Hz}$, 2H). Το φάσμα του ιζήματος απεικονίζεται στο Σχήμα Δ-36 του Παραρτήματος Δ.

Το ίζημα από την οξείδωση του μοντέλου LCO, είναι η σουλφόνη του διβενζοθειοφαινίου, $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ (ppm): 7,85-7,75 (m, 4H), 7,63 (t, $J = 7,6 \text{ Hz}$, 2H), 7,52 (t, $J = 7,6 \text{ Hz}$, 2H). Το φάσμα του ιζήματος φαίνεται στο Σχήμα Δ-38 του Παραρτήματος Δ.

Το ίζημα από την οξείδωση του μοντέλου HGO, είναι η σουλφόνη του διβενζοθειοφαινίου, $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ (ppm): 7,85-7,77 (m, 4H), 7,64 (t, $J = 7,6 \text{ Hz}$, 2H), 7,53 (t, $J = 7,8 \text{ Hz}$, 2H). Το φάσμα του ιζήματος παρουσιάζεται στο Σχήμα Δ-40 του Παραρτήματος Δ.

6.9 Συμπεράσματα

Τέσσερα μοντέλα τροφοδοσιών που αντιστοιχούν σε διυλιστηριακά κλάσματα συνθέθηκαν, χρησιμοποιώντας διαφορετικά είδη πρότυπων θειούχων ενώσεων και υδρογονανθράκων, τυπικά αυτών που απαντώνται στα μέσα πετρελαικά αποστάγματα. Στόχος της σύνθεσης ήταν τα μοντέλα τροφοδοσιών να μιμούνται τα διυλιστηριακά τους ανάλογα και να είναι όσο το δυνατόν πιο απλά και σταθερά, κατά την παραμονή τους για ένα εύλογο χρονικό διάστημα. Η εφαρμοζόμενη διαδικασία αποθείωσης, συνδύαζε αμφοτερες οξειδωτική και εκχυλιστική αποθείωση, χρησιμοποιώντας συμβατικούς διαλύτες και ιοντικά υγρά. Σε κάθε περίπτωση, η οξείδωση των μοντέλων τροφοδοσιών οδήγησε στην καταβύθιση ιζήματος, το οποίο ταυτοποιήθηκε με FT-IR στερεής κατάστασης και φασματοσκοπία $^1\text{H NMR}$. Στα οξειδωμένα και εκχυλισμένα προϊόντα, μετρήθηκε η περιεκτικότητα σε θείο, η πυκνότητα, το κινηματικό ιξώδες και υπολογίστηκε η απόδοση κατά μάζα, ενώ εξετάστηκαν λεπτομερώς τα φάσματά τους FT-IR, οδηγώντας μας στα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η διαδικασία είχε ως αποτέλεσμα υψηλή απόδοση αποθείωσης, για όλα τα μοντέλα τροφοδοσιών. Όταν τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιήθηκαν ως εκχυλιστικά μέσα, οι μέγιστες αποδόσεις αποθείωσης που επιτεύχθηκαν ήταν: 94% για το μοντέλο κηροζίνης, 98% για το μοντέλο LGO, 97% για το μοντέλο LCO και 98% για το μοντέλο HGO.

- Τα ραφιναρισμένα προϊόντα των μοντέλων τροφοδοσιών αποχρωματίστηκαν και η πυκνότητά τους ελαττώθηκε, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας των πολλαπλών κύκλων εκχύλισης, χρησιμοποιώντας και τα τέσσερα ιοντικά υγρά, αμφότερα φρέσκα και ανακυκλωμένα.
- Σε κάθε περίπτωση, τα δεδομένα που ελήφθησαν από τα φάσματα FT-IR υγρής κατάστασης, ταιριάζουν και αντιστοιχούν στις ιδιότητες και στα χαρακτηριστικά των εκχυλισμένων προϊόντων των μοντέλων τροφοδοσιών.
- Η ταυτοποίηση των ιζημάτων που προέκυψαν από τις οξειδώσεις των μοντέλων τροφοδοσιών, με τεχνικές FT-IR στερεής κατάστασης και φασματοσκοπίας ^1H NMR, εναρμονίζεται με τα βιβλιογραφικά δεδομένα.
- Στην περίπτωση του οξειδωμένου μοντέλου LCO, η διαδικασία εκχύλισης που διενεργήθηκε με το φρέσκο και το ανακυκλωμένο [BMIM][Br], μπορεί να είναι ανταγωνιστική με την αντίστοιχη που πραγματοποιήθηκε με το συμβατικό διαλύτη ακετονιτρίλιο. Η εφαρμογή της μεθόδου με τα ιοντικά υγρά πλεονεκτεί στην απόδοση κατά μάζα.
- Η ικανότητα αποθείωσης και των δύο ιοντικών υγρών [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄], παραμένει άθικτη μετά την ανάκτηση και την αναγέννησή τους.
- Συμπερασματικά, η ικανότητα αποθείωσης των εφαρμοζόμενων ιοντικών υγρών ακολουθεί τη σειρά: [BMIM][Br] \geq [BMIM][Br]_{ανακυκλ.} \geq [BMIM][HSO₄] \geq [BMIM][HSO₄]_{ανακυκλ.}. Σε γενικές γραμμές, η ικανότητα αποθείωσης του [BMIM][Br] υπερτερεί εκείνης του [BMIM][HSO₄].

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Κεφάλαιο 7 – Συμπεράσματα

7.1 Συμπεράσματα επί της διατριβής

Κατά τη διάρκεια της παρούσας διατριβής, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση αλλά και η αναγέννηση δύο ιοντικών υγρών: του [BMIM][Br] και του [BMIM][HSO₄]. Διαπιστώθηκε ότι η μέθοδος σύνθεσης του [BMIM][Br] είναι αξιοσημείωτα αποτελεσματική, αφού η απόδοση της αντίδρασης κυμαίνεται από 90% έως 99%, ενώ το παραγόμενο προϊόν είναι υψηλής καθαρότητας, σύμφωνα με τα δεδομένα των αναλυτικών τεχνικών που εφαρμόστηκαν. Η μέθοδος σύνθεσης του [BMIM][HSO₄] με ακτινοβολία μικροκυμάτων οδήγησε σε χαμηλή απόδοση της τάξεως του 77%, παρά τα σημαντικά πλεονεκτήματά της όπως η μείωση του χρόνου σύνθεσης και η καθαρότητα του παραγομένου προϊόντος [BMIM][HSO₄].

Η διεργασία αναγέννησης των χρησιμοποιημένων ιοντικών υγρών είναι σημαντικά αποτελεσματική αφού η περιεκτικότητα σε θείο (% κ.β.) του ανακυκλωμένου [BMIM][Br] ελαττώθηκε κατά 64%, ενώ στο ανακυκλωμένο [BMIM][HSO₄] κυμάνθηκε χαμηλότερα από τη συγκέντρωση σε θείο του καθαρού [BMIM][HSO₄]. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα των ανακυκλωμένων ιοντικών υγρών, επιβεβαίωσαν την αποτελεσματικότητα της εφαρμοζόμενης διαδικασίας αναγέννησης. Ως μειονέκτημα μπορεί να αναφερθεί μόνο η εκτεταμένη χρήση του οξικού αιθυλεστέρα, η οποία μειώνει τον «πράσινο» χαρακτήρα της διεργασίας.

Η οξειδωτική αποθείωση της κηροζίνης, του LGO, του LCO και του HGO μελετήθηκε, χρησιμοποιώντας το οξειδωτικό σύστημα του υπεροξειδίου του υδρογόνου και του οξικού οξέος, με γραμμομοριακή αναλογία $n_{H_2O_2}/n_S$ ίση με 3 και γραμμομοριακή αναλογία n_{CH_3COOH}/n_S ίση με 17. Οι οξειδώσεις πραγματοποιήθηκαν στις θερμοκρασίες των 50, 70 και 90 °C, προκειμένου να διαπιστωθεί η βέλτιστη ελάχιστη θερμοκρασία οξείδωσης κάθε τροφοδοσίας. Τα οξειδωμένα προϊόντα εκχυλίστηκαν με τους συμβατικούς διαλύτες ακετονιτρίλιο, μεθανόλη και με τα «πράσινα» εκχυλιστικά μέσα [BMIM][Br], [BMIM][HSO₄] και τα ανακυκλωμένα τους ανάλογα. Διαπιστώθηκε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η απόδοση αποθείωσης των οξειδωμένων προϊόντων, με εξαίρεση την οξείδωση του LCO, όπου η μεταβολή της θερμοκρασίας οξείδωσης δεν είναι τόσο σημαντική στην απόδοση αποθείωσης. Επιπλέον, η θερμοκρασία οξείδωσης των 70 °C είναι επαρκής για την οξειδωτική αποθείωση της κηροζίνης και του LGO. Από τους συμβατικούς

διαλύτες, το ακετονιτρίλιο υπερισχύει της μεθανόλης ως πιο αποτελεσματικός διαλύτης στην εκχυλιστική αποθείωση όλων των οξειδωμένων τροφοδοσιών, ενώ η απόδοση της εκχυλιστικής αποθείωσης αυξάνεται με την αύξηση της αναλογίας διαλύτη προς τροφοδοσία. Στην τροφοδοσία HGO, ο καθοριστικός παράγοντας για την απομάκρυνση των οξειδωμένων θειούχων ενώσεων θεωρείται κυρίως η θερμοκρασία που έλαβε χώρα η οξείδωση και όχι η αναλογία διαλύτη προς τροφοδοσία. Η εφαρμογή της μεθόδου στην αποθείωση των τροφοδοσιών LCO είναι αμφισβητούμενη όταν χρησιμοποιείται το ακετονιτρίλιο ως διαλύτης εκχύλισης, διότι πραγματοποιείται μεγάλη απώλεια μάζας των ραφιναρισμένων προϊόντων. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα FT-IR υγρής φάσης επιβεβαίωσαν τα ανωτέρω αποτελέσματα, ενώ έγινε παρακολούθηση των εντάσεων των κορυφών των οξειδωμένων προϊόντων σουλφονών και σουλφοξειδίων. Μετά το πέρας των διεργασιών της οξειδωτικής και εκχυλιστικής αποθείωσης, προέκυψε μεταβολή των φυσικών ιδιοτήτων πυκνότητας και κινηματικού ιξώδους των ραφιναρισμένων προϊόντων, ενώ τα προφίλ απόσταξης τους παρέμειναν ουσιαστικά αμετάβλητα σε σύγκριση με τα αρχικά διυλιστηριακά τους ανάλογα.

Ο συνδυασμός της οξειδωτικής και εκχυλιστικής αποθείωσης με χρήση των καθαρών και ανακυκλωμένων ιοντικών υγρών [BMIM][Br], [BMIM][HSO₄], οδηγεί σε μια ήπια απόδοση αποθείωσης για όλες τις τροφοδοσίες. Η μέγιστη απόδοση αποθείωσης που μπορεί να επιτευχθεί είναι: 85% για την κηροζίνη, 84% για το LGO, 77% για το LCO και 75% για το HGO. Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης στην ικανότητα αποθείωσης των δύο φρέσκων ιοντικών υγρών, στη θερμοκρασία περιβάλλοντος περίπου στους 25 °C, στους 50 °C και στους 70 °C. Βρέθηκε ότι οι διαφορές είναι μικρές όταν η θερμοκρασία εκχύλισης αυξάνεται, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις το περιεχόμενο θείο των ραφιναρισμένων προϊόντων είναι υψηλότερο στις αυξημένες θερμοκρασίες των 50 και 70 °C. Κατά τη διάρκεια των έξι κύκλων εκχύλισης, με χρησιμοποίηση των τεσσάρων ιοντικών υγρών, τόσο των καθαρών όσο και των ανακυκλωμένων, τα ραφιναρισμένα προϊόντα αποχρωματίζονται μερικώς και η πυκνότητά τους ελαττώνεται. Στην περίπτωση του οξειδωμένου LCO, η διαδικασία της εκχυλιστικής αποθείωσης μετά από έξι κύκλους εκχύλισης με το [BMIM][Br] είναι συγκρίσιμη ή/και ανταγωνιστική με εκείνη του ακετονιτρίλιου, με αναλογία διαλύτη προς τροφοδοσία ίση με 2,0:1,0. Το γεγονός αυτό ισχύει τόσο για το καθαρό, όσο και για το ανακυκλωμένο [BMIM][Br]. Η ικανότητα αποθείωσης του [BMIM][Br] παραμένει άθικτη μετά την ανάκτηση και την αναγέννησή του, ενώ το ανακυκλωμένο [BMIM][HSO₄] διατηρεί επαρκώς την ικανότητά του για αποθείωση. Η ικανότητα αποθείωσης των εφαρμοζόμενων ιοντικών υγρών ακολουθεί τη σειρά: [BMIM][Br] ≥ [BMIM][Br]_{ανακυκλ.} > [BMIM][HSO₄] > [BMIM][HSO₄]_{ανακυκλ.}. Σε κάθε

περίπτωση, τα φασματοσκοπικά δεδομένα FT-IR υγρής φάσης, εναρμονίζονται και συμφωνούν με τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των ραφιναρισμένων προϊόντων.

Η οξειδωτική αποθείωση οκτώ (8) προτύπων θειούχων ενώσεων που είναι παρούσες στα μέσα αποστάγματα του πετρελαίου μελετήθηκε, χρησιμοποιώντας το ίδιο σύστημα υπεροξειδίου του υδρογόνου-οξικού οξέος, σε δύο θερμοκρασίες αντίδρασης 50 και 70 °C. Στη συνέχεια, συνθέθηκαν και οξειδώθηκαν σε θερμοκρασία αντίδρασης 70 °C μοντέλα καυσίμου με περισσότερες από μια πρότυπες θειούχες ενώσεις. Την οξειδωτική αποθείωση ακολούθησε εκχυλιστική αποθείωση με διαλύτες το ακετονιτρίλιο και τη μεθανόλη. Διαπιστώθηκε ότι η θερμοκρασία οξείδωσης των 50 °C και ο χρόνος αντίδρασης της μίας (1) ώρας, φαίνεται να είναι επαρκείς συνθήκες για την επιτυχή αποθείωση των μιγμάτων του κ-βούτυλο σουλφιδίου, του φαίνυλο σουλφιδίου, του κ-βούτυλο δισουλφιδίου, του τριτ-βούτυλο δισουλφιδίου και του φαίνυλο δισουλφιδίου. Η αποθείωση των μιγμάτων της 1-δωδεκανοθειόλης είναι περιορισμένη. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη μακριά αλυσίδα αλκυλίου, στη χαμηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα του ατόμου θείου ή στην πιο πολύπλοκη οξειδωτική οδό των θειολών, η οποία ξεκινάει με το σχηματισμό δισουλφιδίων. Στα μίγματα του βενζοθειοφαινίου και του διβενζοθειοφαινίου, οι αποδόσεις αποθείωσης είναι υψηλές όταν η θερμοκρασία της οξειδωτικής αποθείωσης είναι 70 °C. Η οξείδωση του βενζοθειοφαινίου στους 70 °C, και του φαίνυλο σουλφιδίου και διβενζοθειοφαινίου στους 50, 70 °C, οδήγησαν στο σχηματισμό οξειδωμένων στερεών προϊόντων τα οποία ταυτοποιήθηκαν με FT-IR στερεής κατάστασης και ¹H NMR. Το φαίνυλο σουλφίδιο και το διβενζοθειοφαινίο είναι πιο επιδεκτικά στην οξείδωση για το σχηματισμό σουλφονών από το βενζοθειοφαινίο, διότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του τελευταίου είναι χαμηλότερη, οπότε και η πυρηνοφιλικότητά του. Το βενζοθειοφαινίο μετατρέπεται απευθείας σε σουλφόνη μόνο σε θερμοκρασία αντίδρασης 70 °C. Η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης από τους 50 °C στους 70 °C ευνοεί το σχηματισμό των πιο σταθερών δομών των σουλφονών παρά των σουλφοξειδίων.

Στην περίπτωση των μοντέλων καυσίμου με περισσότερες από μία πρότυπες θειούχες ενώσεις, το οξειδωτικό σχήμα του υπεροξειδίου του υδρογόνου-οξικού οξέος και η θερμοκρασία οξείδωσης των 70 °C, είναι αποτελεσματικά για την ολοκλήρωση της αντίδρασης οξείδωσης. Στα δυαδικά, τριαδικά και στα πιο σύνθετα μίγματα προτύπων θειούχων ενώσεων, οι ρυθμοί αποθείωσης κυμαίνονται από 87% έως 98% και καθορίζονται από το είδος των ενώσεων θείου που περιέχονται σε αυτά. Μόνο στο μίγμα 2 (1-δωδεκανοθειόλη, τριτ-βούτυλο δισουλφίδιο) η απόδοση αποθείωσης μειώνεται στο 73%. Κατά την οξείδωση των μοντέλων καυσίμου, ο σχηματισμός της σουλφόνης του διβενζοθειοφαινίου επικρατεί της σύνθεσης της σουλφόνης του βενζοθειοφαινίου αφού η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του διβενζοθειοφαινίου είναι υψηλότερη εκείνης του

βενζοθειοφαινίου, οπότε και η πυρηνοφιλικότητά του. Ως εκ τούτου, στα πιο σύνθετα μίγματα των μοντέλων καυσίμου, το ίζημα αποτελείται κυρίως από σουλφόνη του διβενζοθειοφαινίου.

Στα φάσματα FT-IR υγρής κατάστασης των διαλυμάτων των προτύπων θειούχων ενώσεων, οι απορροφήσεις του διαλύτη δηλ. του κ-δεκαεξανίου επικρατούν. Ωστόσο, τα FT-IR των αρωματικών ενώσεων έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον και είναι χρήσιμα για τον έλεγχο της προόδου της αντίδρασης, αν η παρακολούθηση επικεντρωθεί στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων του φάσματος όπου εμφανίζονται οι κάμψεις των εκτός επιπέδου C-H αρωματικών δεσμών. Οι δύο διαλύτες εκχύλισης ακετονιτρίλιο και μεθανόλη είναι αρκετά αποτελεσματικοί για την απομάκρυνση των οξειδωμένων θειούχων ενώσεων, παρόλο που το ακετονιτρίλιο υπερτερεί. Η αποδοσή τους αυξάνεται με την αύξηση της αναλογίας διαλύτη προς τροφοδοσία.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω δεδομένα, τέσσερα μοντέλα τροφοδοσιών που αντιστοιχούν στις διυλιστηριακές τροφοδοσίες, συνθέθηκαν χρησιμοποιώντας τα διαφορετικά είδη των μελετημένων πρότυπων θειούχων ενώσεων, καθώς και υδρογονανθράκων τυπικών αυτών που απαντώνται στα μέσα πετρελαϊκά αποστάγματα. Στόχος της σύνθεσης ήταν τα μοντέλα τροφοδοσιών να μιμούνται τα διυλιστηριακά τους ανάλογα και να είναι όσο το δυνατόν πιο απλά και σταθερά, κατά την παραμονή τους για ένα εύλογο χρονικό διάστημα. Η εφαρμοζόμενη διαδικασία αποθείωσης, συνδύαζε αμφοτέρους οξειδωτική και εκχυλιστική αποθείωση, χρησιμοποιώντας ως διαλύτες το ακετονιτρίλιο και τη μεθανόλη και τα ιοντικά υγρά [BMIM][Br], [BMIM][HSO₄], καινούργια και ανακυκλωμένα. Σε κάθε περίπτωση, η οξείδωση των μοντέλων τροφοδοσιών οδήγησε στην καταβύθιση ιζημάτων, τα οποία ταυτοποιήθηκαν με FT-IR στερεής κατάστασης και φασματοσκοπία ¹H NMR. Η διαδικασία είχε ως αποτέλεσμα υψηλή απόδοση αποθείωσης, για όλα τα μοντέλα τροφοδοσιών. Όταν τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιήθηκαν ως εκχυλιστικά μέσα, οι μέγιστες αποδόσεις αποθείωσης που επιτεύχθηκαν ήταν: 94% για το μοντέλο κηροζίνης, 98% για το μοντέλο LGO, 97% για το μοντέλο LCO και 98% για το μοντέλο HGO. Τα ραφινρισμένα προϊόντα των μοντέλων τροφοδοσιών αποχρωματίστηκαν και η πυκνότητά τους ελαττώθηκε, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας των πολλαπλών κύκλων εκχύλισης, χρησιμοποιώντας και τα τέσσερα ιοντικά υγρά, αμφότερα φρέσκα και ανακυκλωμένα. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα FT-IR υγρής κατάστασης, ταιριάζουν και αντιστοιχούν στις ιδιότητες και στα χαρακτηριστικά των εκχυλισμένων προϊόντων των μοντέλων τροφοδοσιών. Στην περίπτωση του οξειδωμένου μοντέλου LCO, η διαδικασία εκχύλισης που διενεργήθηκε με το φρέσκο και το ανακυκλωμένο [BMIM][Br], μπορεί να είναι ανταγωνιστική με την αντίστοιχη που πραγματοποιήθηκε με το συμβατικό διαλύτη ακετονιτρίλιο. Η εφαρμογή της μεθόδου με τα ιοντικά υγρά πλεονεκτεί στην απόδοση κατά

μάζα. Η ικανότητα αποθείωσης και των δύο ιοντικών υγρών [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄], παραμένει άθικτη μετά την ανάκτηση και την αναγέννησή τους. Συμπερασματικά, η ικανότητα αποθείωσης των εφαρμοζόμενων ιοντικών υγρών ακολουθεί τη σειρά: [BMIM][Br] ≥ [BMIM][Br]_{ανακυκλ.} ≥ [BMIM][HSO₄] ≥ [BMIM][HSO₄]_{ανακυκλ.}. Σε γενικές γραμμές, η ικανότητα αποθείωσης του [BMIM][Br] υπερτερεί εκείνης του [BMIM][HSO₄].

7.2 Μελλοντικές προτάσεις προοπτικές

Ολοκληρώνοντας την παρούσα διδακτορική διατριβή και με βάση τα συμπεράσματα και την εμπειρία που αποκτήθηκε κατά την εκπόνησή της, προτείνονται οι ακόλουθες ερευνητικές προτάσεις που θα είχε ενδιαφέρον να μελετηθούν:

- Οξειδωτική αποθείωση διυλιστηριακών τροφοδοσιών και μοντέλων τροφοδοσιών με το οξειδωτικό σύστημα υπεροξειδίου του υδρογόνου – οξικού οξέος αλλά με διαφορετικές γραμμομοριακές αναλογίες του οξειδωτικού μέσου (υπεροξειδίου του υδρογόνου) προς ατομικό θείο ($n_{H_2O_2}/n_S$) και ομογενούς καταλύτη (οξικού οξέος) προς το ατομικό θείο (n_{CH_3COOH}/n_S).
- Υποβοηθούμενη οξειδωτική αποθείωση διυλιστηριακών τροφοδοσιών και μοντέλων τροφοδοσιών με το οξειδωτικό σύστημα υπεροξειδίου του υδρογόνου – οξικού οξέος και ακτινοβολία υπερήχων.
- Υποβοηθούμενη οξειδωτική αποθείωση διυλιστηριακών τροφοδοσιών και μοντέλων τροφοδοσιών με το οξειδωτικό σύστημα υπεροξειδίου του υδρογόνου – οξικού οξέος και προσθήκη των ιοντικών υγρών [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄], στο μίγμα της αντίδρασης.
- Στοχευμένη σύνθεση ετερογενών καταλυτών. Υποβοηθούμενη οξειδωτική αποθείωση διυλιστηριακών τροφοδοσιών και μοντέλων τροφοδοσιών με το οξειδωτικό σύστημα υπεροξειδίου του υδρογόνου – οξικού οξέος και προσθήκη ετερογενών καταλυτών στο μίγμα της αντίδρασης.
- Μελέτη της αναγέννησης των δύο μεταχειρισμένων ιοντικών υγρών [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄] με διαφορετικά εκχυλιστικά μέσα και μεθοδολογία.
- Μελέτη της ικανότητας αποθείωσης των δύο μεταχειρισμένων ιοντικών υγρών [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄], χωρίς να έχει προηγηθεί αναγέννησή τους, σε διαδοχικούς κύκλους εκχύλισης οξειδωμένων διυλιστηριακών προϊόντων και μοντέλων τροφοδοσιών.

- Σύνθεση περισσότερο πολύπλοκων μοντέλων τροφοδοσιών. Μελέτη της σταθερότητας μοντέλων υδρογονανθρακικών μητρών. Προσομοίωση πιο σύνθετων μοντέλων τροφοδοσιών με περισσότερες από πέντε (5) θειούχες ενώσεις.
- Έλεγχος με χρωματογραφία HPLC, της περιεκτικότητας σε αρωματικές ενώσεις των τελικών ραφινρισμένων προϊόντων διυλιστηριακών και μοντέλων τροφοδοσιών, με χρήση ιοντικών υγρών που παράχθηκαν στα πλαίσια της εν λόγω διατριβής. Στόχος να μελετηθεί η ικανότητα εκλεκτικής εκχύλισης των φρέσκων και ανακυκλωμένων ιοντικών υγρών [BMIM][Br] και [BMIM][HSO₄]. Μελλοντική συνεργασία με έτερους φορείς.

7.3 Δημοσιεύσεις

Κατά την διάρκεια της εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής, παράλληλα με το πειραματικό μέρος, δημοσιεύτηκε μέρος των αποτελεσμάτων της έρευνας σε άρθρα σε έγκριτα επιστημονικά περιοδικά και σε πρακτικά συνεδρίων, τα οποία παρουσιάζονται στη συνέχεια.

Δημοσιεύσεις σε έγκριτα επιστημονικά περιοδικά

- Eleni Syntyhaki, Anastasia Detsi, and Dimitrios Karonis, Assessment of the Oxidative Desulfurization of Middle Distillate Surrogate Fuels with Spectroscopic Techniques, Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2020, Article ID 8876082, 16 pages (open access), <https://doi.org/10.1155/2020/8876082>
- Eleni Syntyhaki and Dimitrios Karonis, Evaluation of Oxidative Desulfurization and Solvent Extraction of Model Sulfur Compounds, Present in Petroleum Middle Distillates, with Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Analytical Letters, 2021, 54 (9), 1470 – 1495, <https://doi.org/10.1080/00032719.2020.1808008>
- Eleni Syntyhaki, Dimitrios Karonis, Oxidative and extractive desulfurization of petroleum middle distillates, using imidazole ionic liquids, Fuel Communications, 2021, 7, Article ID 100011, 17 pages (open access), <https://doi.org/10.1016/j.jfueco.2021.10011>

Δημοσιεύσεις σε πρακτικά συνεδρίων

- Dimitrios Karonis, Eleni Syntyhaki, Oxidative desulfurization of petroleum middle distillates using hydrogen peroxide/acetic acid and solvent extraction, 12th International Colloquium Fuels - Conventional and Future Energy for Automobiles, TAE (Technische Akademie Esslingen), 25-26 June, Stuttgart/Germany, 2019.

Βιβλιογραφία

- Abbad-Andaloussi, S., Lagnel, C., Warzywoda, M., & Monot, F. (2003). Multi-criteria comparison of resting cell activities of bacterial strains selected for biodesulfurization of petroleum compounds. *Enzyme and Microbial Technology*, 32 (3-4), σσ. 446-454.
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Munro, H. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. (2001). Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains. *Chemical Communications*, 19, σσ. 2010–2011.
- Abdullah, W. N., Ali, R., & Bakar, W. A. (2016). In depth investigation of Fe/MoO₃-PO₄/Al₂O₃ catalyst in oxidative desulfurization of Malaysian diesel with TBHP-DMF system. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, σσ. 344-350.
- Abdul-Sada, A. K., Seddon, K. R., & Stewart, N. J. (1995). *Ευρεσιτεχνία Αρ. World Patent WO 95/21872*. England.
- Abubakar, A., Mohammed-Dabo, I. A., & Ahmed, A. S. (2016). Reduction of Sulphur Content of Urals Crude Oil Prior to Processing Using Oxidative Desulphurization. *Nigerian Journal of Basic and Applied Science*, 24 (1), σσ. 19-24.
- Ahmed, A., Goteng, G., Shankar, V. S., Al-Qurashi, K., Roberts, W. L., & Sarathy, S. M. (2015). A computational methodology for formulating gasoline surrogate fuels with accurate physical and chemical kinetic properties. *Fuel*, 143, σσ. 290-300.
- Ahmedzeki, N. S., & Ibrahim, B. J. (2015). Reduction of Sulfur Compounds from Petroleum Fraction Using Oxidation-Adsorption Technique. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 16 (1), σσ. 35-48.
- Aida, T., & Funakoshi, I. (1993). *Ευρεσιτεχνία Αρ. EP0565324A1*. Japan.
- Aida, T., & Yamamoto, D. (1994). Oxidative desulfurization of liquid fuels. *American Chemical Society (ACS) National Meeting, 21-26 Aug 1994*, 39, 623-626. Washington, DC, United States: American Chemical Society (ACS).
- Akbari, A., Omidkhah, M., & Darian, J. T. (2015). Facilitated and selective oxidation of thiophenic sulfur compounds using MoO_x/Al₂O₃-H₂O₂ system under ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 23, σσ. 231-237.
- Ali, M. F., Al-Malki, A., El-Ali, B., Martinie, G., & Siddiqui, M. N. (2006). Deep Desulfurization of Gasoline and Diesel Fuels Using Non-Hydrogen Consuming Techniques. *Fuel*, 85, σσ. 1354-1363.
- Allen, P. J., & Brook, J. W. (1962). Preparation of Alkyl Thiolsulfinates, Thiolsulfonates, and a-Disulfones. *Journal of Organic Chemistry*, 27, σσ. 1019-1020.

- Alonso, L., Arce, A., Francisco, M., & Soto, A. (2008). Phase Behaviour of 1-Methyl-3-octylimidazolium bis[trifluoromethylsulfonyl]imide With Thiophene and Aliphatic Hydrocarbons: The Influence of n-Alkane Chain Length. *Fluid Phase Equilibria*, 263 (2), σσ. 176-181.
- Alonso, L., Arce, A., Francisco, M., Rodríguez, O., & Soto, A. (2007). Liquid–Liquid Equilibria for Systems Composed by 1-Methyl-3-octylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid, Thiophene, and n-Hexane or Cyclohexane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52 (5), σσ. 1729-1732.
- Ambler, P. W., Hodgson, P. K., & Stewart, N. J. (1994). *Ευρεσιτεχνία Αρ. US Patent 5 304 615*. England.
- Anderson, J. L., Ding, J., Welton, T., & Armstrong, D. W. (2002). Characterizing Ionic Liquids On the Basis of Multiple Solvation Interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 124 (47), σσ. 14247-14254.
- Anderson, J. L., Ding, R., Ellern, A., & Armstrong, D. W. (2005). Structure and Properties of High Stability Geminal Dicationic Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 127, σσ. 593-604.
- Anisimov, A. V., Fedorova, E. V., Lesnugin, A. Z., Senyavin, V. M., Aslanov, L. A., Rybakov, V. B., και συν. (2003). Vanadium peroxocomplexes as oxidation catalysts of sulfur organic compounds by hydrogen peroxide in bi-phase systems. *Catalysis Today*, 78 (1-4), σσ. 319-325.
- Armstrong, S. M., Sankey, B. M., & Voordouw, G. (1995). Conversion of dibenzothiophene to biphenyl by sulfate-reducing bacteria isolated from oil field production facilities. *Biotechnology Letters*, 17 (10), σσ. 1133-1136.
- Armstrong, S. M., Sankey, B. M., & Voordouw, G. (1997). Evaluation of sulfate-reducing bacteria for desulfurizing bitumen or its fractions. *Fuel*, 76 (3), σσ. 223-227.
- Avvaru, B., Venkateswaran, N., Uppara, P., Iyengar, S. B., & Katti, S. S. (2018). Current knowledge and potential applications of cavitation technologies for the petroleum industry. *Ultrasonics Sonochemistry*, 42, σσ. 493-507.
- Babich, I. V., & Moulijn, J. A. (2003). Science and Technology of Novel Processes for Deep Desulfurization of Oil Refinery Streams: A Review. *Fuel*, 82, σσ. 607-631.
- Bachmann, R. T., Johnson, A. C., & Edyvean, R. G. (2014). Biotechnology in the petroleum industry: An overview. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 86, σσ. 225-237.
- Bahrami, A., Shojaosadati, S. A., & Mohebali, G. (2001). Biodegradation of dibenzothiophene by thermophilic bacteria. *Biotechnology Letters*, 23, σσ. 899-901.

- Bailey, M. M., Townsend, M. B., Jernigan, P. L., Sturdivant, J., Hough-Troutman, W. L., Rasco, J. F., και συν. (2008). Developmental toxicity assessment of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride in CD-1 mice. *Green Chemistry*, *10* (11), σσ. 1213–1217.
- Bakar, W. A., Ali, R., Kadir, A. A., & Mokhtar, W. N. (2012). Effect of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel. *Fuel Processing Technology*, *101*, σσ. 78-84.
- Baker, S. N., Brauns, E. B., McCleskey, T. M., Burrella, A. K., & Baker, G. A. (2006). Fluorescence Quenching Immunoassay Performed in an Ionic Liquid. *Chemical Communications* (27), σσ. 2851-2853.
- Banerjee, T., & Ramalingam, A. (2015). *Desulfurization and Denitrification of Diesel Oil using Ionic Liquids. Experiments and Quantum Chemical Predictions*. Elsevier.
- Bao, S., Quan, N., Zhang, J., & Yang, J. (2011). Alkylation of p-Cresol with tert-Butanol Catalyzed by Novel Multiple-SO₃H Functioned Ionic Liquid. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, *19* (1), σσ. 64-69.
- Beens, J., & Tijssen, R. (1997). The characterization and quantitation of sulfur-containing compounds in (heavy) middle distillates by LC-GC-FID-SCD. *Journal of High Resolution Chromatography*, *20* (3), σσ. 131-137.
- Bera, A., & Belhaj, H. (2016). Ionic liquids as alternatives of surfactants in enhanced oil recovery—A state-of-the-art review. *Journal of Molecular Liquids*, *224*, σσ. 177-188.
- Bera, A., Agarwal, J., Shah, M., Shah, S., & Vij, R. K. (2020). Recent advances in ionic liquids as alternative to surfactants/chemicals for application in upstream oil industry. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *82*, σσ. 17–30.
- Bergman, L. H., Hope, K. D., Benham, E. A., & Stern, D. A. (2005). *Ευρεσιτεχνία Αρ. US Patent 2005/0119423 A1*. United states.
- Betiha, M. A., Rabie, A. M., Ahmed, H. S., Abdelrahman, A. A., & El-Shahat, M. F. (2018). Oxidative desulfurization using graphene and its composites for fuel containing thiophene and its derivatives: An update review. *Egyptian Journal of Petroleum*, *27*, σσ. 715-730.
- Betz, D., Altmann, P., Cokoja, M., Herrmann, W. A., & Kühn, F. E. (2011). Recent advances in oxidation catalysis using ionic liquids as solvents. *Coordination Chemistry Reviews*, *255* (13-14), σσ. 1518-1540.
- Blanchard, L. A., & Brennecke, J. F. (2001). Recovery of Organic Products from Ionic Liquids Using Supercritical Carbon Dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *40* (1), σσ. 287-292.

- Bonhôte, P., Dias, A.-P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (1996). Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorganic Chemistry*, 35 (5), σσ. 1168-1178.
- Bösmann, A., Datsevich, L., Jess, A., Lauter, A., Schmitza, C., & Wasserscheida, P. (2001). Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids. *Chemical Communications* (23), σσ. 2494-2495.
- Branco, L. C., Rosa, J. N., Moura Ramos, J. J., & Afonso, C. A. (2002). Preparation and Characterization of New Room Temperature Ionic Liquids. *Chemistry*, 8 (16), σσ. 3671-3677.
- Brandt, A., Gräsvik, J., Hallett, J. P., & Welton, T. (2013). Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green Chemistry*, 15 (3), σσ. 550–583.
- Bridges, N. J., Gutowski, K. E., & Rogers, R. D. (2007). Investigation of aqueous biphasic systems formed from solutions of chaotropic salts with kosmotropic salts (salt–salt ABS). *Green Chemistry*, 9 (2), σσ. 177-183.
- Brown, K. N., & Espenson, J. H. (1996). Stepwise Oxidation of Thiophene and Its Derivatives by Hydrogen Peroxide Catalyzed by Methyltrioxorhenium(VII). *Inorganic Chemistry*, 35 (25), σσ. 7211-7216.
- Bui, T. T., Nguyen, D. D., Ho, S. V., Nguyen, B. T., & Uong, H. T. (2017). Synthesis, characterization and application of some non-halogen ionic liquids as green solvents for deep desulfurization of diesel oil. *Fuel*, 191, σσ. 54-61.
- Buzzeo, M. C., Evans, R. G., & Compton, R. G. (2004). Non-Haloaluminate Room-Temperature Ionic Liquids in Electrochemistry—A Review. *ChemPhysChem*, 5 (8), σσ. 1106-1120.
- Cai, X., Cui, S., Qu, L., Yuan, D., Lu, B., & Cai, Q. (2008). Alkylation of benzene and dichloromethane to diphenylmethane with acidic ionic liquids. *Catalysis Communications*, 9 (6), σσ. 1173-1177.
- Calcio Gaudino, E., Carnaroglio, D., Boffa, L., Cravotto, G., Moreira, E. M., Nunes, M. A., και συν. (2014). Efficient H₂O₂/CH₃COOH oxidative desulfurization/denitrification of liquid fuels in sonochemical flow-reactors. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21 (1), σσ. 283-288.
- Cammarata, L., Kazarian, S. G., Salter, P. A., & Welton, T. (2001). Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3 (23), σσ. 5192-5200.
- Campos-Martin, J. M., Capel-Sanchez, C., & Fierro, J. L. (2004). Highly efficient deep desulfurization of fuels by chemical oxidation. *Green Chemistry*, 6 (11), σσ. 557-562.

- Capel-Sanchez, M. C., Perez-Presas, P., Campos-Martin, J. M., & Fierro, J. L. (2010). Highly efficient deep desulfurization of fuels by chemical oxidation. *Catalysis Today*, *157* (1-4), σσ. 390-396.
- Carda-Broch, S., Berthod, A., & Armstrong, D. W. (2003). Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *375* (2), σσ. 191–199.
- Cedeño-Caero, L., Gomez-Bernal, H., Fraustro-Cuevas, A., Guerra-Gomez, H. D., & Cuevas-Garcia, R. (2008). Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts: Part III. Support effect on vanadium-based catalysts. *Catalysis Today*, *133* (1), σσ. 244-254.
- Chang, J., Wang, A., Liu, J., Li, X., & Hu, Y. (2010). Oxidation of dibenzothiophene with cumene hydroperoxide on MoO₃/SiO₂ modified with alkaline earth metals. *Catalysis Today*, *149* (1-2), σσ. 122-126.
- Chatel, G., & MacFarlane, D. R. (2014). Ionic liquids and ultrasound in combination: synergies and challenges. *Chemical Society Reviews*, *43* (23), σσ. 8132-8149.
- Chen, H., Zhang, W.-J., Chen, J.-M., Cai, Y.-B., & Li, W. (2008). Desulfurization of various organic sulfur compounds and the mixture of DBT + 4,6-DMDBT by *Mycobacterium* sp. ZD-19. *Bioresource Technology*, *99* (9), σσ. 3630-3634.
- Chen, L., Sharifzadeh, M., Mac Dowell, N., Welton, T., & Shah, N. (2014). Inexpensive ionic liquids:[HSO₄]-production at bulk scale. *Green Chemistry*, *16* (6), σσ. 3098–3106.
- Chen, T.-C., Shen, Y.-H., Lee, W.-J., Lin, C.-C., & Wan, M.-W. (2010). The study of ultrasound-assisted oxidative desulfurization process applied to the utilization of pyrolysis oil from waste tires. *Journal of Cleaner Production*, *18* (18), σσ. 1850-1858.
- Chen, X., Guan, Y., Abdeltawab, A. A., Al-Deyab, S. S., Yuan, X., Wang, C., και συν. (2015). Using functional acidic ionic liquids as both extractant and catalyst in oxidative desulfurization of diesel fuel: An investigation of real feedstock. *Fuel*, *146*, σσ. 6-12.
- Chen, X., Guo, H., Abdeltawab, A. A., Guan, Y., Al-Deyab, S. S., Yu, G., και συν. (2015). Brønsted–Lewis Acidic Ionic Liquids and Application in Oxidative Desulfurization of Diesel Fuel. *Energy & Fuels*, *29* (5), σσ. 2998-3003.
- Chen, X., Song, D., Asumana, C., & Yu, G. (2012). Deep oxidative desulfurization of diesel fuels by Lewis acidic ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium metal chloride. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *359*, σσ. 8-13.
- Chen, Z.-J., Xi, H.-W., Lim, K. H., & Lee, J.-M. (2013). Distillable Ionic Liquids: Reversible Amide O Alkylation. *Angewandte Chemie International Edition*, *52* (50), σσ. 13392-13396.

- Chiappe, C., Sanzone, A., Mendola, D., Castiglione, F., Famulari, A., Raos, G., και συν. (2013). Pyrazolium- versus Imidazolium-Based Ionic Liquids: Structure, Dynamics and Physicochemical Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117, σ. 668–676.
- Chinn, D., Vu, D. Q., Driver, M. S., & Boudreau, L. C. (2006). *Ευρεσιτεχνία Αρ. US Patent 2006/0251558 A1*. United States.
- Cho, K.-S., & Lee, Y.-K. (2014). Effects of nitrogen compounds, aromatics, and aprotic solvents on the oxidative desulfurization (ODS) of light cycle oil over Ti-SBA-15 catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, σσ. 35-42.
- Choi, A. E., Roces, S., Dugos, N., & Wan, M.-W. (2016). Mixing-assisted oxidative desulfurization of model sulfur compounds using polyoxometalate/H₂O₂ catalytic system. *Sustainable Environment Research*, 26 (4), σσ. 184-190.
- Chu, H., Xiang, L., Nie, X., Ya, Y., Gu, M., & E, J. (2020). Laminar burning velocity and pollutant emissions of the gasoline components and its surrogate fuels: A review. *Fuel*, 269, σσ. 1-21.
- Chun, S., Dzyuba, S. V., & Bartsch, R. A. (2001). Influence of Structural Variation in Room-Temperature Ionic Liquids on the Selectivity and Efficiency of Competitive Alkali Metal Salt Extraction by a Crown Ether. *Analytical Chemistry*, 73 (15), σσ. 3737-3741.
- Clough, M. T., Geyer, K., Hunt, P. A., Mertes, J., & Welton, T. (2013). Thermal decomposition of carboxylate ionic liquids, trends and mechanisms. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (47), σσ. 20480-20495.
- Coates, J. (2000). *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In Encyclopedia of Analytical Chemistry*. (R. A. Meyers, Επιμ.) Chichester, West Essex, United Kingdom: John Wiley & Sons.
- Coleman, D., & Gathergood, N. (2010). Biodegradation studies of ionic liquids. *Chemical Society Reviews*, 39 (2), σσ. 600–637.
- Collins, I. R., Earle, M. J., Exton, S. P., Plechkova, N. V., & Seddon, K. R. (2006). *Ευρεσιτεχνία Αρ. WO 2006/111712 A2*. Great Britain.
- Cowart, J., Foley, M. P., & Luning Prak, D. (2019). The development and testing of Navy jet fuel (JP-5) surrogates. *Fuel*, 249, σσ. 80-88.
- Crosthwaite, J. M., Muldoon, M. J., & Brennecke, J. F. (2005). Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 37, σσ. 559–568.
- Crowhurst, L., Lancaster, N. L., Perez-Arlandis, J. M., & Welton, T. (2004). Manipulating Solute Nucleophilicity with Room Temperature Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 126 (37), σσ. 11549-11555.

- D'Anna, F., Gunaratne, N. H., Lazzara, G., Noto, R., Rizzoa, C., & Seddon, K. R. (2013). Solution and thermal behaviour of novel dicationic imidazolium ionic liquids. *Organic & Biomolecular Chemistry*, *11* (35), σσ. 5836–5846.
- Dagaut, P., & Cathonnet, M. (2006). The ignition, oxidation, and combustion of kerosene: A review of experimental and kinetic modeling. *Progress in Energy and Combustion Science*, *32*, σσ. 48-92.
- Dai, S., Ju, Y. H., & Barnes, C. E. (1999). Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, σσ. 1201-1202.
- Daia, Y., Zhao, D., & Qi, Y. (2011). Sono-desulfurization oxidation reactivities of FCC diesel fuel in metal ion/H₂O₂ systems. *Ultrasonics Sonochemistry*, *18* (1), σσ. 264-268.
- De Filippis, P., & Scarsella, M. (2003). Oxidative Desulfurization: Oxidation Reactivity of Sulfur Compounds in Different Organic Matrixes. *Energy & Fuels*, *17*, σσ. 1452-1455.
- De Filippis, P., Scarsella, M., & Verdone, N. (2010). Oxidative Desulfurization I: Peroxyformic Acid Oxidation of Benzothiophene and Dibenzothiophene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *49* (10), σσ. 4594-4600.
- De los Ríos, A. P., Hernandez-Fernández, F. J., Tomás-Alonso, F., Rubio, M., Gomez, D., & Villora, G. (2008). On the importance of the nature of the ionic liquids in the selective simultaneous separation of the substrates and products of a transesterification reaction through supported ionic liquid membranes. *307* (2), σσ. 233–238.
- Debajyoti, B. (2015). Design Parameters for a Hydro desulfurization (HDS) Unit for Petroleum Naphtha at 3500 Barrels per Day. *World Scientific News*, *9*, σσ. 88-100.
- Dehghan, R., & Anbia, M. (2017). Zeolites for adsorptive desulfurization from fuels: A review. *Fuel Processing Technology*, *167*, σσ. 99-116.
- Dehkordi, A. M., Sobati, M. A., & Nazem, M. A. (2009). Oxidative Desulfurization of Non-hydrotreated Kerosene Using Hydrogen Peroxide and Acetic Acid. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, *17* (5), σσ. 869-874.
- Deng, Y., Long, T., Zhang, D., Chen, J., & Gan, S. (2009). Phase Diagram of [Amim]Cl + Salt Aqueous Biphasic Systems and Its Application for [Amim]Cl Recovery. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *54* (9), σσ. 2470-2473.
- Dharaskar, S. A., Wasewar, K. L., Varma, M. N., & Shende, D. Z. (2015). Imidazolium ionic liquid as energy efficient solvent for desulfurization of liquid fuel. *Separation and Purification Technology*, *155*, σσ. 101-109.
- Dharaskar, S. A., Wasewar, K. L., Varma, M. N., Shende, D. Z., & Yoo, C. (2013). Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel. *Arabian Journal of Chemistry*, *9*, σσ. 578-587.

- Dibble, D. C., Li, C., Sun, L., George, A., Cheng, A., Çetinkol, Ö. P., και συν. (2011). A facile method for the recovery of ionic liquid and lignin from biomass pretreatment. *Green Chemistry*, 13 (11), σσ. 3255-3264.
- Docherty, K. M., & Kulpa, C. F. (2005). Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids. *Green Chemistry*, 7 (4), σσ. 185–189.
- Dondapati, R. S., Usurumarti, P. R., & Kumar, A. (2017). Development of correlations for combustion modelling with supercritical surrogate jet fuels. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 20, σσ. 1676-1679.
- Dong, X., Chang, Y., Niu, B., & Jia, M. (2020). Development of a practical reaction model of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) formation and oxidation for diesel surrogate fuel. *Fuel*, 267, σσ. 1-14.
- Dooley, S., Won, S. H., & Dryer, F. L. (2019). *Computer-Aided Chemical Engineering, Chapter 10, Surrogate fuels and combustion characteristics of liquid transportation fuels* (Τόμ. 45). Elsevier.
- Dorjnamjin, D., Ariunaa, M., & Shim, Y. K. (2008). Synthesis of Silver Nanoparticles Using Hydroxyl Functionalized Ionic Liquids and Their Antimicrobial Activity. *International Journal of Molecular Sciences*, 9 (5).
- Duarte, F. A., Mello, P. d., Bizzi, C. A., Nunes, M. A., Moreira, E. M., Alencar, M. S., και συν. (2011). Sulfur Removal from Hydrotreated Petroleum Fractions Using Ultrasound-Assisted Oxidative Desulfurization Process. *Fuel*, 90, σσ. 2158-2164.
- Earle, M. J., Esperança, J. M., Gilea, M. A., Canongia Lopes, J. N., Rebelo, L. P., Magee, J. W., και συν. (2006). The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, 439 (7078), σσ. 831-834.
- Earle, M. J., Gordon, C. M., Plechkova, N. V., Seddon, K. R., & Welton, T. (2007). Decolorization of Ionic Liquids for Spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 79 (2), σσ. 758-764.
- Earle, M. J., McCormac, P. B., & Seddon, K. R. (1999). Diels–Alder reactions in ionic liquids. A safe recyclable alternative to lithium perchlorate–diethyl ether mixtures. *Green Chemistry*, 1 (1), σσ. 23-25.
- Edwards, T., & Maurice, L. Q. (2001). Surrogate Mixtures to Represent Complex Aviation and Rocket Fuels. *Journal of Propulsion and Power*, 17 (2), σσ. 461-466.
- Eibes, G., Cajthaml, T., Moreira, M. T., Feijoo, G., & Lema, J. M. (2006). Enzymatic degradation of anthracene, dibenzothiophene and pyrene by manganese peroxidase in media containing acetone. *Chemosphere*, 64 (3), σσ. 408-414.
- Elomari, S., Trumbull, S., Timken, H. K., & Cleverdon, R. (2006). *Ευρεσιτεχνία Αρ. US Patent 2006/0135839 A1*. United States.

- Endres, F., & El Abedin, S. Z. (2006). Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8, σσ. 2101–2116.
- Eßer, J., Wasserscheid, P., & Jess, A. (2004). Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids. *Green Chemistry*, 6 (7), σσ. 316-322.
- Estephane, G., Lancelot, C., Blanchard, P., Toufaily, J., Hamiye, T., & Lamonier, C. (2018). Sulfur compounds reactivity in the ODS of model and real feeds on W–SBA based catalysts. *RSC Advances*, 8 (18), σσ. 13714-13721.
- Etemadi, O., & Yen, T. F. (2007). Selective Adsorption in Ultrasound-Assisted Oxidative Desulfurization Process for Fuel Cell Reformer Applications. *Energy & Fuels*, 21 (4), σσ. 2250-2257.
- Fadeev, A. G., & Meagher, M. M. (2001). Opportunities for ionic liquids in recovery of biofuels. *Chemical Communications* (3), σσ. 295-296.
- Fang, D., Wang, Q., Liu, Y., Xia, L., & Zang, S. (2014). High-Efficient Oxidation–Extraction Desulfurization Process by Ionic Liquid 1-Butyl-3-methyl-imidazolium Trifluoroacetic Acid. *Energy & Fuels*, 28 (10), σσ. 6677-6682.
- Fang, X., Huang, Z., Qiao, X., Ju, D., & Bai, X. (2018). Skeletal mechanism development for a 3-component jet fuel surrogate using semi-global sub-mechanism construction and mechanism reduction. *Fuel*, 229, σσ. 53-59.
- Farshi, A., & Shiralizadeh, P. (2015). Sulfur reduction of heavy fuel oil by oxidative desulfurization (ODS) method. *Petroleum & Coal*, 57 (3), σσ. 295-302.
- Ferella, F., Biancalana, L., Marchetti, F., & Crucianelli, M. (2020). Oxidative desulfurization of benzothiophene derivatives with cis-dioxomolybdenum(VI) catalyst precursors, under extractive conditions. *Catalysis Today*, Article in press.
- Flores, R., Rodas, A., & Chavarria, W. (2004). Desulfurization of fuel oils using an advanced oxidation method. *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, 9, σσ. 341-342.
- Folsom, B. R., Schieche, D. R., DiGrazia, P. M., Werner, J., & Palmer, S. (1999). Microbial Desulfurization of Alkylated Dibenzothiophenes from a Hydrodesulfurized Middle Distillate by *Rhodococcus erythropolis* I-19. *Applied and Environmental Microbiology*, 65 (11), σσ. 4967-4972.
- Forte, P. (1996). *Ευρεσιτεχνία Αρ. U.S. Patent 5,582,714*. United States.
- Fraga-Dubreuil, J., Bourahla, K., Rahmouni, M., Bazureau, J. P., & Hamelin, J. (2002). Catalysed esterifications in room temperature ionic liquids with acidic counteranion as recyclable reaction media. *Catalysis Communications*, 3, σσ. 185–190.
- Francisco, M., Arce, A., & Soto, A. (2010). Ionic liquids on desulfurization of fuel oils. *Fluid Phase Equilibria*, 294, σσ. 39-48.

- Fredlake, C. P., Crosthwaite, J. M., Hert, D. G., Aki, S. N., & Brennecke, J. F. (2004). Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquid. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 49 (4).
- Freemantle, M. (1998). Designer solvents – Ionic liquids may boost clean technology development. *Chemical Engineering News*, 76 (13), 32-37.
- Fuller, J., Carlin, R. T., & Osteryoung, R. A. (1997). The Room Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate. Electrochemical Couples and Physical Properties. *Journal of The Electrochemical Society*, 144 (11), σσ. 3881-3886.
- Fuller, J., Carlin, R. T., De Long, H. C., & Hawoth, D. (1994). Structure of 1 -Ethyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate: Model for Room Temperature Molten Salts. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (3), σσ. 299-300.
- Fumino, K., Wulf, A., & Ludwig, R. (2008). Strong, Localized, and Directional Hydrogen Bonds Fluidize Ionic Liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, 47, σσ. 8731 – 8734.
- Funakoshi, I., & Aida, T. (1998). *Ευρεσιτεχνία Αρ. U.S. Patent 5,753,102*. United States.
- Furimsky, E., & Massoth, F. E. (n.d.). Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today*, 52 (4), σσ. 381-495.
- Furniss, B. S., Hannaford, A. J., Smith, P. W., & Tatchell, A. R. (1989). *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry* (5th Edition εκδ.). Longmann Group Ltd.
- Gaciño, F. M., Regueira, T., Lugo, L., Comuñas, M. J., & Fernández, J. (2011). Influence of Molecular Structure on Densities and Viscosities of Several Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56, σσ. 4984–4999.
- Galán Sánchez, L., Ribé Espel, J., Onink, F. G., Meindersma, W., & de Haan, A. B. (2009). Density, Viscosity, and Surface Tension of Synthesis Grade Imidazolium, Pyridinium, and Pyrrolidinium Based Room Temperature Ionic Liquids. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 54, σσ. 2803–2812.
- Gao, H., Guo, C., Xing, J., Zhao, J., & Liu, H. (2010). Extraction and oxidative desulfurization of diesel fuel catalyzed by a Brønsted acidic ionic liquid at room temperature. *Green Chemistry*, 12, σσ. 1220-1224.
- Gao, H., Li, Y., Wu, Y., Luo, M., Li, Q., Xing, J., και συν. (2009). Extractive Desulfurization of Fuel Using 3-Methylpyridinium-Based Ionic Liquids. *Energy & Fuels*, 23 (5), σσ. 2690-2694.
- Gao, H., Luo, M., Xing, J., Wu, Y., Li, Y., Li, W., και συν. (2008). Desulfurization of Fuel by Extraction with Pyridinium-Based Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (21), σσ. 8384-8388.

- Gao, S., Li, J., Chen, X., Abdeltawab, A. A., Yakout, S. M., & Yu, G. (2018). A combination desulfurization method for diesel fuel: Oxidation by ionic liquid with extraction by solvent. *Fuel*, *224*, σσ. 545-551.
- Garcia, M. T., Gathergood, N., & Scammells, P. J. (2005). Biodegradable ionic liquids Part II. Effect of the anion and toxicology. *Green Chemistry*, *7* (1), σσ. 9–14.
- García-Gutiérrez, J. L., Fuentes, G. A., Hernández-Terán, M. E., Murrieta, F., Navarrete, J., & Jiménez-Cruz, F. (2006). Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel with H₂O₂ catalyzed under mild conditions by polymolybdates supported on Al₂O₃. *Applied Catalysis A: General*, *305* (1), σσ. 15-20.
- García-Gutiérrez, J. L., Laredo, G. C., García-Gutiérrez, P., & Jiménez-Cruz, F. (2014). Oxidative desulfurization of diesel using promising heterogeneous tungsten catalysts and hydrogen peroxide. *Fuel*, *138*, σσ. 118-125.
- Gates, B. C., & Topsoe, H. (1997). Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Polyhedron*, *16* (18), σσ. 3213-3217.
- Ge, R., Hardacre, C., Nancarrow, P., & Rooney, D. W. (2007). Thermal Conductivities of Ionic Liquids over the Temperature Range from 293 K to 353 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *52* (5), σσ. 1819-1823.
- Geneste, P., Olivé, J.-L., Ung, S. N., El Amoudi El Faghi, M., Easton, J. W., Beierbeck, H., και συν. (1979). Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Study of Benzo[b]thiophenes and Benzo[b]thiophene S-Oxides and S,S-Dioxides. *The Journal of Organic Chemistry*, *44* (16), σσ. 2887-2892.
- Gilbert, S. C., Morton, J., Buchanan, S., Oldfield, C., & McRoberts, A. (1998). Isolation of a unique benzothiophene-desulphurizing bacterium, *Gordona* sp. strain 213E (NCIMB 40816), and characterization of the desulphurization pathway. *Microbiology*, *144* (9), σσ. 2545-2553.
- Goering, J., & Burghaus, U. (2007). Adsorption kinetics of thiophene on single-walled carbonnanotubes (CNTs). *Chemical Physics Letters*, *447* (1-3), σσ. 121-126.
- Gonzalez, L. A., Kracke, P., Green, W. H., Tester, J. W., Shafer, L. M., & Timko, M. T. (2012). Oxidative Desulfurization of Middle-Distillate Fuels Using Activated Carbon and Power Ultrasound. *Energy & Fuels*, *26* (8), σσ. 5164-5176.
- González-García, O., & Cedeño-Caero, L. (2009). V-Mo based catalysts for oxidative desulfurization of diesel fuel. *Catalysis Today*, *148* (1-2), σσ. 42-48.
- Gopinath, R., Dalai, A. K., & Adjaye, J. (2006). Effects of Ultrasound Treatment on the Upgradation of Heavy Gas Oil. *Energy & Fuels*, *20* (1), σσ. 271-277.

- Gordon, C. M., Holbrey, J. D., Kennedy, A. R., & Seddon, K. R. (1998). Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts. *Journals of Materials Chemistry*, 8 (12), σσ. 2627–2636.
- Gottlieb, H. E., Kotlyar, V., & Nudelman, A. (1997). NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *Journal of Organic Chemistry*, 62, σσ. 7512–7515.
- Gray, K. A., Mrachko, G. T., & Squires, C. H. (2003). Biodesulfurization of fossil fuels. *Current Opinion in Microbiology*, 6 (3), σσ. 229-235.
- Greaves, T. L., & Drummond, C. J. (2008). Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. *Chemical Reviews*, 108 (1), σσ. 206-237.
- Grodzowski, J., & Neta, P. (2002). Reaction Kinetics in the Ionic Liquid Methyltributylammonium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. Pulse Radiolysis Study of 4-Mercaptobenzoic Acid. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106 (39), σσ. 9030-9035.
- Grossman, M. J., Lee, M. K., Prince, R. C., Garrett, K. K., George, G. N., & Pickering, I. J. (1999). Microbial Desulfurization of a Crude Oil Middle-Distillate Fraction: Analysis of the Extent of Sulfur Removal and the Effect of Removal on Remaining Sulfur. *Applied and Environmental Microbiology*, 65 (1), σσ. 181-188.
- Grossman, M. J., Lee, M. K., Prince, R. C., Minak-Bernero, V., George, G. N., & Pickering, I. J. (2001). Deep Desulfurization of Extensively Hydrodesulfurized Middle Distillate Oil by *Rhodococcus* sp. Strain ECRD-1. *Applied & Environmental Microbiology*, 67 (4), σσ. 1949-1952.
- Gupta, N., Roychoudhury, P. K., & Deb, J. K. (2005). Biotechnology of desulfurization of diesel: prospects and challenges. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 66, σσ. 356-366.
- Gutowski, K. E., Broker, G. A., Willauer, H. D., Huddleston, J. G., Swatloski, R. P., Holbrey, J. D., και συν. (2003). Controlling the aqueous miscibility of ionic liquids: aqueous biphasic systems of water-miscible ionic liquids and water-structuring salts for recycle, metathesis, and separations. *Journal of the American Chemical Society*, 125 (22), σσ. 6632-6633.
- Haerens, K., Van Deuren, S., Matthijs, E., & Van der Bruggen, B. (2010). Challenges for recycling ionic liquids by using pressure driven membrane processes. *Green Chemistry*, 12 (12), σσ. 2182–2188.
- Hallett, J. P., & Welton, T. (2011). Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2. *Chemical Reviews*, 111, σσ. 3508–3576.

- Hamiye, R., Lancelot, C., Blanchard, P., Toufaily, J., Hamieh, T., & Lamonier, C. (2017). Diesel HDS performance of alumina supported CoMoP catalysts modified by sulfone molecules produced by ODS process. *Fuel*, *210*, σσ. 666-673.
- Han, S., Wong, H. C., & Livingston, A. G. (2005). Application of Organic Solvent Nanofiltration to Separation of Ionic Liquids and Products from Ionic Liquid Mediated Reactions. *Chemical Engineering Research and Design*, *83* (A3), σσ. 309-316.
- Han, Y., Zhang, Y., Xu, C., & Hsu, C. S. (2018). Molecular characterization of sulfur-containing compounds in petroleum. *Fuel*, *221*, σσ. 144-158.
- Handy, S. T. (Επιμ.). (2011). *Ionic Liquids – Classes and Properties*. InTech.
- Handy, S. T., Okello, M., & Dickenson, G. (2003). Ionic Liquids Based on Fructose: Solvents from Biorenewable Sources. *Organic Letters*, *5* (14), σσ. 2513-2515.
- Harris, T. V., Cheng, M., & Lei, G.-D. (2004). *Ευρεσιτεχνία Αρ. US Patent 2004/0267071 A1*. United States.
- Hassan, S. I., Sif El-Din, O. I., Tawfik, S. M., & Abd El-Aty, D. M. (2013). Solvent extraction of oxidized diesel fuel: Phase equilibrium. *Fuel Processing Technology*, *106*, σσ. 127-132.
- He, L., Li, H., Zhu, W., Guo, J., Jiang, X., Lu, J., και συν. (2008). Deep Oxidative Desulfurization of Fuels Using Peroxophosphomolybdate Catalysts in Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *47* (18), σσ. 6890-6895.
- He, Z., Li, J., Mao, Y., Yu, L., Zhou, Q., Qian, Y., και συν. (2019). A comprehensive study of fuel reactivity on reactivity controlled compression ignition engine: Based on gasoline and diesel surrogates. *Fuel*, *255*, σσ. 1-11.
- Heimlich, B. N., & Wallace, T. J. (1966). Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Dibenzothiophene in Hydrocarbon Solution. *Tetrahedron*, *22*, σσ. 3571-3579.
- Holbrey, J. D., & Seddon, K. R. (1999). The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (13), σσ. 2133–2139.
- Holbrey, J. D., López-Martina, I., Rothenberg, G., Seddon, K. R., Silvero, G., & Zheng, X. (2008). Desulfurisation of oils using ionic liquids: selection of cationic and anionic components to enhance extraction efficiency. *Green Chemistry*, *10*, σσ. 87-92.
- Hope, K. D., Twomey, D. W., Driver, M. S., Stern, D. A., Collins, J. B., & Harris, T. V. (2005). *Ευρεσιτεχνία Αρ. US Patent 2005/0113621 A1*. United States.
- Horii, Y., Onuki, H., Doi, S., Mori, T., Takatori, T., Sato, H., και συν. (1996). *Ευρεσιτεχνία Αρ. U.S. Patent 5,494,572*. United States.

- Houda, S., Lancelot, C., Blanchard, P., Poinel, L., & Lamonier, C. (2018). Oxidative Desulfurization of Heavy Oils with High Sulfur Content: A Review. *Catalysts*, 8, σσ. 344-369.
- Hsu, C. S. (Επιμ.). (2003). *Analytical advances for hydrocarbon research*. New York: Springer-Science+Business Media.
- Hu, Y., He, Q., Zhang, Z., Ding, N., & Hu, B. (2011). Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with hydrogen peroxide catalyzed by selenium(IV)-containing peroxotungstate. *Chemical Communications*, 47, σσ. 12194-12196.
- Huang, C., Chen, B., Zhang, J., Liu, Z., & Li, Y. (2004). Desulfurization of Gasoline by Extraction with New Ionic Liquids. *Energy & Fuels*, 6 (18), σσ. 1862-1864.
- Huddleston, J. G., Visser, A. E., Reichert, M. W., Willauer, H. D., Broker, G. A., & Rogers, R. D. (2001). Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry*, 3 (4), σσ. 156–164.
- Huddleston, J. G., Willauer, H. D., Swatloski, R. P., Visser, A. E., & Rogers, R. D. (1998). Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid–liquid extraction. *Chemical Communications* (16), σσ. 1765-1766.
- Hulea, V., Fajula, F., & Bousquet, J. (2001). Mild Oxidation with H₂O₂ over Ti-Containing Molecular Sieves—A very Efficient Method for Removing Aromatic Sulfur Compounds from Fuels. *Journal of Catalysis*, 198 (2), σσ. 179-186.
- Hurley, F. H., & Wier, T. P. (1951). Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium. *Journal of the Electrochemical Society*, 98 (5), σσ. 203–206.
- Hussey, C. L., & Wilkes, J. S. (1982). Selection of cations for ambient temperature chloroaluminate molten salts using MNDO molecular orbital calculations. *FJSRL-TR-82-0002, Frank J. Seiler Research Laboratory Technical Report*.
- Ibrahim, M. H., Hayyan, M., Hashim, M. A., & Hayyan, A. (2017). The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, σσ. 1534-1549.
- Ishikawa, T. (Επιμ.). (2009). *Superbases for Organic Synthesis*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Ito, E., & van Veen, J. R. (2006). On Novel Processes for Removing Sulfur from Refinery Stream. *Catalysis Today*, 116, σσ. 446-460.
- Ja'fari, M., Ebrahimi, S. L., & Khosravi-Nikou, M. R. (2018). Ultrasound-Assisted Oxidative Desulfurization and Denitrogenation of Liquid Hydrocarbon Fuels: A Critical Review. *Ultrasonics - Sonochemistry*, 40, σσ. 955-968.

- Jiang, W., Zhu, W., Chang, Y., Chao, Y., Yin, S., Liu, H., και συν. (2014). Ionic liquid extraction and catalytic oxidative desulfurization of fuels using dialkylpiperidinium tetrachloroferrates catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 250, σσ. 48-54.
- Jiang, Z., Lü, H., Zhang, Y., & Li, C. (2011). Oxidative Desulfurization of Fuel Oils. *Chinese Journal of Catalysis*, 32 (5), σσ. 707-715.
- Kamavaram, V., & Reddy, R. G. (2013). Thermal stabilities of di-alkylimidazolium chloride ionic liquids. *International Journal of Thermal Sciences*, 47, σσ. 773-777.
- Kang, D., Kim, D., Kalaskar, V., Boehman, A., & Violi, A. (2019). Experimental characterization of jet fuels under engine relevant conditions – Part 2: Insights on optimization approach for surrogate formulation. *Fuel*, 239, σσ. 1405-1416.
- Kang, L., Liu, H., He, H., & Yang, C. (2018). Oxidative desulfurization of dibenzothiophene using molybdenum catalyst supported on Ti-pillared montmorillonite and separation of sulfones by filtration. *Fuel*, 234, σσ. 1229-1237.
- Karas, L. J., Han, Y.-Z., & Leyshon, D. W. (2007). *Ενρεσιτεχνία Αρ. U.S. Parent 7,270,742 B2*. United States.
- Karonis, D., & Nikoloudakis, C. (2012). Upgrade of light cycle oil by solvent extraction in multiple stages. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Energy Fuels Chem.*, 57 (2), σσ. 1007-1010.
- Karonis, D., & Syntyhaki, E. (2019). Oxidative desulfurization of petroleum middle distillates using hydrogen peroxide/acetic acid and solvent extraction. *12th International Colloquium, Fuels - Conventional and Future Energy for Automobiles*, 157-166. Stuttgart, Germany: Technische Akademie Esslingen, Proceedings 2019.
- Karonis, D., Bardakos, D., Stournas, S., & Zannikos, F. (2007). Upgrade of light cycle oil by solvent extraction. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 52 (2), σσ. 806-808.
- Kesavan, V., Bonnet-Delpon, D., & Bégué, J.-P. (2000). Oxidation in Fluoro Alcohols: Mild and Efficient Preparation of Disulfides from Thiols. *Synthesis*, 2, σσ. 223-225.
- Khachatryan, K. S., Smirnova, S. V., Torocheshnikova, I. I., Shvedene, N. V., Formanovsky, A. A., & Pletnev, I. V. (2005). Solvent Extraction and Extraction-Voltammetric Determination of Phenols Using Room Temperature Ionic Liquid. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381 (2), σσ. 464-470.
- Kim, B. H., Kim, H. Y., Kim, T. S., & Park, D. H. (1995). Selectivity of desulfurization activity of *Desulfovibrio desulfuricans* M6 on different petroleum products. *Fuel Processing Technology*, 43 (1), σσ. 87-94.
- Kim, D., & Violi, A. (2018). Hydrocarbons for the next generation of jet fuel surrogates. *Fuel*, 228, σσ. 438-444.

- Kim, D., Martz, J., Abdul-Nour, A., Yu, X., Jansons, M., & Violi, A. (2017). A six-component surrogate for emulating the physical and chemical characteristics of conventional and alternative jet fuels and their blends. *Combustion and Flame*, *179*, σσ. 86-94.
- Ko, C. H., Park, J. G., Park, J. C., Song, H., Han, S.-S., & Kim, J.-N. (2007). Surface status and size influences of nickel nanoparticles on sulfur compound adsorption. *Applied Surface Science*, *253* (13), σσ. 5864-5867.
- Ko, N. H., Lee, J. S., Huh, E. S., Lee, H., Jung, K. D., Kim, H. S., και συν. (2008). Extractive Desulfurization Using Fe-Containing Ionic Liquids. *Energy & Fuels*, *22* (3), σσ. 1687-1690.
- Kocal, J. A. (2001). *Ευρεσιτεχνία Αρ. U.S. Patent 6,277,271 B1*. United States.
- Kodama, K., Umehara, K., Shimizu, K., Nakatani, S., Minoda, Y., & Yamada, K. (1973). Identification of Microbial Products from Dibenzothiophene and Its Proposed Oxidation Pathway. *Agricultural and Biological Chemistry*, *37* (1), σσ. 45-50.
- Konishi, J., Ishii, Y., Onaka, T., Okumura, K., & Suzuki, M. (1997). Thermophilic carbon-sulfur-bond-targeted biodesulfurization. *Applied and Environmental Microbiology*, *63* (8), σσ. 3164-3169.
- Kotov, N., Šturcová, A., Zhigunov, A., Raus, V., & Dybal, J. (2016). Structural Transitions of 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride/Water Mixtures Studied by Raman and FTIR Spectroscopy and WAXS. *Crystal Growth & Design*, *16* (4), σσ. 1958-1967.
- Krivtsov, E. B., & Golovko, A. K. (2014). The kinetics of oxidative desulfurization of diesel fraction with a hydrogen peroxide-formic acid mixture. *Petroleum Chemistry*, *54* (1), σσ. 51-57.
- Kulkarni, P. S., Branco, L. C., Crespo, J. G., Nunes, C. M., Raymundo, A., & Afonso, C. A. (2007). Comparison of Physicochemical Properties of New Ionic Liquids Based on Imidazolium, Quaternary Ammonium, and Guanidinium Cations. *13*, σσ. 8478 – 8488.
- Kumar, S., Cho, J. H., & Moon, I. (2014). Ionic liquid-amine blends and CO₂BOLs: Prospective solvents for natural gas sweetening and CO₂ capture technology—A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *20*, σσ. 87–116.
- Kumar, S., Srivastava, V. C., & Nanoti, S. M. (2017). Extractive Desulfurization of Gas Oils: A Perspective Review for Use in Petroleum Refineries. *Separation & Purification Reviews*, *46*, σσ. 319-347.
- Kuzmina, O., & Hallett, J. P. (Επιμ.). (2016). *Application, Purification, and Recovery of Ionic Liquids*. Elsevier.

- Lancaster, N. L., Welton, T., & Young, G. B. (2001). A study of halide nucleophilicity in ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 2 (12), σσ. 2267–2270.
- Law, G., & Watson, P. R. (2001). Surface Tension Measurements of N-Alkylimidazolium Ionic Liquids. *Langmuir*, 17 (20), σσ. 6138-6141.
- Law, M. C., Wong, K.-Y., & Chan, T. H. (2002). Solvent-free route to ionic liquid precursors using a water-moderated microwave process. *Green Chemistry*, 4 (4), σσ. 328–330.
- Le Bui, T. T., Nguyen, D. D., Ho, S. V., Nguyen, B. T., & Uong, H. T. (2017). Synthesis, characterization and application of some non-halogen ionic liquids as green solvents for deep desulfurization of diesel oil. *Fuel*, 191, σσ. 54-61.
- Lee, J. W., Shin, J. Y., Chun, Y. S., Jang, H. B., Song, C. E., & Lee, S.-g. (2010). Toward Understanding the Origin of Positive Effects of Ionic Liquids on Catalysis: Formation of More Reactive Catalysts and Stabilization of Reactive Intermediates and Transition States in Ionic Liquids. *Accounts of Chemical Research*, 43 (7), σσ. 985-994.
- Leys, J., Rajesh, R. N., Menon, P. C., Glorieux, C., Longuemart, S., Nockemann, P., και συν. (2010). Influence of the anion on the electrical conductivity and glass formation of 1-butyl-3-methylimidazolium ionic liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 133, σ. 034503.
- Li, C., Han, J., Wang, Y., Yan, Y., Pan, J., Xu, X., και συν. (2010). Phase Behavior for the Aqueous Two-Phase Systems Containing the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate and Kosmotropic Salts. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55 (3), σσ. 1087-1092.
- Li, G.-Q., Li, S.-S., Qu, S.-W., Liu, Q.-K., Ma, T., Zhu, L., και συν. (2008). Improved biodesulfurization of hydrodesulfurized diesel oil using *Rhodococcus erythropolis* and *Gordonia* sp. *Biotechnology Letters*, 30, σσ. 1759-1764.
- Li, H., He, L., Lu, J., Zhu, W., Jiang, X., Wang, Y., και συν. (2009). Deep Oxidative Desulfurization of Fuels Catalyzed by Phosphotungstic Acid in Ionic Liquids at Room Temperature. *Energy & Fuels*, 23 (3), σσ. 1354-1357.
- Li, X., Li, F., Lu, X., Zuo, S., Yao, C., & Ni, C. (2017). Development of Bi₂W_{1-x}Mo_xO₆/Montmorillonite nanocomposite as efficient catalyst for photocatalytic desulfurization. *Journal of Alloys and Compounds*, 709, σσ. 285-292.
- Lissner, E., de Souza, W. F., Ferrera, B., & Dupont, J. (2009). Oxidative desulfurization of fuels with task-specific ionic liquids. *ChemSusChem*, 2 (10), σσ. 962-964.
- Liu, D., Gui, J., Song, L., Zhang, X., & Sun, Z. (2008). Deep Desulfurization of Diesel Fuel by Extraction with Task-Specific Ionic Liquids. *Petroleum Science and Technology*, 26 (9), σσ. 973-982.

- Liu, H., Liu, Y., & Li, J. (2010). Ionic liquids in surface electrochemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, σσ. 1685–1697.
- Liu, J., Hu, E., Zeng, W., & Zheng, W. (2020). A new surrogate fuel for emulating the physical and chemical properties of RP-3 kerosene. *Fuel*, 259, σσ. 1-9.
- Liu, X., Wang, H., Wang, X., Zheng, Z., & Yao, M. (2017). Experimental and modelling investigations of the diesel surrogate fuels in direct injection compression ignition combustion. *Applied Energy*, 189, σσ. 187-200.
- Liu, Y.-X., Richter, S., Naumann, C., Braun-Unkhoff, M., & Tian, Z.-Y. (2019). Combustion study of a surrogate jet fuel. *Combustion and Flame*, 202, σσ. 252-261.
- Liu, Z., Xu, C., & Huang, C. (2004). *Ευρεσιτεχνία Αρ. US Patent 2004/0133056 Α1*. China.
- Lizama, H. M., Wilkins, L. A., & Scott, T. C. (1995). Dibenzothiophene sulfur can serve as the sole electron acceptor during growth by sulfate-reducing bacteria. *Biotechnology Letters*, 17 (1), σσ. 113-116.
- Lo, W.-H., Yang, H.-Y., & Wei, G.-T. (2003). One-pot desulfurization of light oils by chemical oxidation and solvent extraction with room temperature ionic liquids. *Green Chemistry* (5), σσ. 639-642.
- Long, Z., Yang, C., Zeng, G., Peng, L., Dai, C., & He, H. (2014). Catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene using catalyst of tungsten supported on resin D152. *130*, σσ. 19-24.
- Lü, H., Ren, W., Liao, W., Chen, W., Li, Y., & Suo, Z. (2013). Aerobic oxidative desulfurization of model diesel using a B-type Anderson catalyst [(C₁₈H₃₇)₂N(CH₃)₂]₃Co(OH)₆Mo₆O₁₈·3H₂O. *Applied Catalysis B: Environmental*, 138-139, σσ. 79-83.
- Lü, H., Wang, S., Deng, C., Ren, W., & Guo, B. (2014). Oxidative desulfurization of model diesel via dual activation by a protic ionic liquid. *Journal of Hazardous Materials*, 279, σσ. 220-225.
- Lu, L., Cheng, S., Gao, J., Gao, G., & He, M.-y. (2007). Deep Oxidative Desulfurization of Fuels Catalyzed by Ionic Liquid in the Presence of H₂O₂. *Energy & Fuels*, 21 (1), σσ. 383-384.
- Luo, H., Dai, S., & Bonnesen, P. V. (2004). Solvent Extraction of Sr²⁺ and Cs⁺ Based on Room-Temperature Ionic Liquids Containing Monoaza-Substituted Crown Ethers. *Analytical Chemistry*, 76 (10), σσ. 2773-2779.
- Luo, H., Dai, S., Bonnesen, P. V., Haverlock, T. J., Moyer, B. A., & Buchanan III, A. C. (2006). A Striking Effect of Ionic-Liquid Anions in the Extraction of Sr²⁺ and Cs⁺ by Dicyclohexano-18-Crown-6. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 24 (1), σσ. 19-31.

- Luo, Q., Zhou, Q., Lin, Y., Wu, S., Liu, H., Du, C., και συν. (2019). Fast and deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene with catalysts of MoO₃-TiO₂@MCM-22 featuring adjustable Lewis and Brønsted acid sites. *Catalysis Science & Technology*, 9, σσ. 6166-6179.
- Ma, X., Sakanishi, K., & Mochida, I. (1994). Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Diesel Fuel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33 (2), σσ. 218-222.
- MacFarlane, D. R., Meakin, P., Sun, J., Amini, N., & Forsyth, M. (1999). Pyrrolidinium Imides: A New Family of Molten Salts and Conductive Plastic Crystal Phases. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (20), σσ. 4164-4170.
- Mackie, R. K., Smith, D. M., & Aitken, R. A. (1990). *Guidebook to organic synthesis* (2nd εκδ.). Harlow, Essex, UK: Longman Scientific & Technical.
- Madec, D., Mingoia, F., Macovei, C., Maitro, G., Giambastiani, G., & Poli, G. (2005). New Enantiopure Bis(thioether) and Bis(sulfoxide) Ligands from Benzothiophene. *European Journal of Organic Chemistry*, σσ. 552-557.
- Madeira, L. d., Ferreira-Leitão, V. S., & Bon, E. P. (2008). Dibenzothiophene oxidation by horseradish peroxidase in organic media: Effect of the DBT:H₂O₂ molar ratio and H₂O₂ addition mode. *Chemosphere*, 71 (1), σσ. 189-194.
- Mai, N. L., Ahn, K., & Koo, Y.-M. (2014). Methods for recovery of ionic liquids—A review. *Process Biochemistry*, 49 (5), σσ. 872–881.
- Makino, T., Kanakubo, M., Umecky, T., Suzuki, A., Nishida, T., & Takano, J. (2012). Electrical Conductivities, Viscosities, and Densities of N-Methoxymethyl- and N-Butyl-N-methylpyrrolidinium Ionic Liquids with the Bis(fluorosulfonyl)amide Anion. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57, σ. 751–755.
- Maton, C., De Vos, N., & Stevens, C. V. (2013). Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools. *Chemical Society Reviews*, 42 (13), σσ. 5963-5977.
- McFarland, B. (1999). Biodesulfurization. *Current Opinion in Microbiology*, 2 (3), σσ. 257-264.
- Mehnert, C. P. (2005). Supported Ionic Liquid Catalysis. *Chemistry a European Journal*, 11 (1), σσ. 50-56.
- Mehnert, C. P., Cook, R. A., Dispenziere, N. C., & Afeworki, M. (2002). Supported ionic liquid catalysis - A new concept for homogeneous hydroformylation catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 124 (44), σσ. 12932-12933.
- Mehnert, C. P., Cook, R. A., Dispenziere, N. C., & Mozeleski, E. J. (2004). Biphasic hydroformylation catalysis in ionic liquid media. *Polyhedron*, 23 (17), σσ. 2679-2688.

- Mehnert, C. P., Dispenziere, N. C., & Cook, R. A. (2002). Preparation of C9-aldehyde via aldol condensation reactions in ionic liquid media. *Chemical Communications* (15), σσ. 1610-1611.
- Mehnert, C. P., Dispenziere, N. C., & Cook, R. A. (2004). *Ευρεσιτεχνία Αρ. US Patent 2004/074842 A1*. United States.
- Mehnert, C. P., Mozeleski, E. J., & Cook, R. A. (2002). Supported ionic liquid catalysis investigated for hydrogenation reactions. *Chemical Communications* (24), σσ. 3010-3011.
- Mei, H., Mei, B. W., & Yen, T. F. (2003). A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization. *Fuel*, 82 (4), σσ. 405-414.
- Mello, P. d., Duarte, F. A., Nunes, M. A., Alencar, M. S., Moreira, E. M., Korn, M., και συν. (2009). Ultrasound-assisted oxidative process for sulfur removal from petroleum product feedstock. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16 (6), σσ. 732-736.
- Meng, X., Zhao, Y., Wang, Q., & Duan, L. (2014). Deep Desulfurization of Gasoline: Catalysts and Technology. *Energy and Environment Focus*, 3, σσ. 53-59.
- Miller, S. J., & Krug, R. R. (2002). *Ευρεσιτεχνία Αρ. World Patent WO 02/055633 A1*. United States.
- Mochizuki, Y., & Sugawara, K. (2008). Removal of Organic Sulfur from Hydrocarbon Resources Using Ionic Liquids. *Energy & Fuels*, 22 (5), σσ. 3303-3307.
- Mohammed, A. D., Isah, A. G., Umaru, M., Ahmed, S., & Abdullahi, Y. N. (2012). Comparative study on sulphur reduction from heavy petroleum - Solvent extraction and microwave irradiation approach. *International Journal of Energy and Environment*, 3 (6), σσ. 949-960.
- Mohebbali, G., & Ball, A. S. (2016). Biodesulfurization of Diesel Fuels: Past, Present and Future Perspectives. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 110, σσ. 163-180.
- Monticello, D. J. (2000). Biodesulfurization and the upgrading of petroleum distillates. *Current Opinion in Biotechnology*, 11 (6), σσ. 540-546.
- More, N. S., & Gogate, P. R. (2019). Intensified Approach for Desulfurization of Simulated Fuel Containing Thiophene Based on Ultrasonic Flow Cell and Oxidizing Agents. *Ultrasonics - Sonochemistry*, 51, σσ. 58-68.
- Mueller, C. J., Cannella, W. J., Bays, J. T., Bruno, T. J., DeFabio, K., Dettman, H. D., και συν. (2016). Diesel Surrogate Fuels for Engine Testing and Chemical-Kinetic Modeling: Compositions and Properties. *Energy & Fuels*, 30, σσ. 1445-1461.
- Namboodiri, V. V., & Varma, R. S. (2002). Solvent-Free Sonochemical Preparation of Ionic Liquids. *Organic Letters*, 4 (18), σσ. 3161-3163.

- Nandi, S. (2010). Biodesulfurization of hydro-desulfurized diesel in airlift reactor. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 69 (7), σσ. 543-547.
- Ngo, H. L., LeCompte, K., Hargens, L., & McEwen, A. B. (2000). Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta*, 357-358, σσ. 97-102.
- Nie, Y., Dong, Y., Bai, L., Dong, H., & Zhang, X. (2013). Fast oxidative desulfurization of fuel oil using dialkylpyridinium. *Fuel*, 103, σσ. 997-1002.
- Nie, Y., Li, C., Meng, H., & Wang, Z. (2008). N,N-dialkylimidazolium dialkylphosphate ionic liquids. Their extractive performance for thiophene series compounds from fuel oils versus the length of alkyl group. *Fuel Processing Technology*, 89 (10), σσ. 978-983.
- Nie, Y., Li, C., Sun, A., Meng, H., & Wang, Z. (2006). Extractive Desulfurization of Gasoline Using Imidazolium-Based Phosphoric Ionic Liquids. *Energy & Fuels*, 20 (5), σσ. 2083-2087.
- Nishikawa, K., Wang, S., & Tozaki, K.-i. (2008). Rhythmic melting and crystallizing of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bromide. *Chemical Physics Letters*, 458, σσ. 88-91.
- Nockemann, P., Binnemans, K., & Driesen, K. (2005). Purification of imidazolium ionic liquids for spectroscopic applications. *Chemical Physics Letters*, 415 (1-3), σσ. 131-136.
- Noda, K.-I., Watanabe, K., & Maruhashi, K. (2003). Isolation of a recombinant desulfurizing 4,6-Dipropyl dibenzothiophene in n-tetradecane. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 95 (4), σσ. 354-360.
- O'Rear, D. J., Boudreau, L. C., Driver, M. S., & Munson, C. L. (2002). *Ευρεσιτεχνία Αρ. WO2002034863*. United States.
- Oae, S. (1977). *Organic chemistry of sulfur*. New York, NY, US: Plenum Press.
- Ogunlaja, A. S., Hosten, E. C., & Tshentu, Z. R. (2015). The Oxidation of Dibenzothiophene using Oxidovanadium(IV)-containing Nanofibres as Catalyst. *South African Journal of Chemistry*, 68, σσ. 172-180.
- Ohshiro, T., & Izumi, Y. (2014). Microbial Desulfurization of Organic Sulfur Compounds in Petroleum. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 63 (1), σσ. 1-9.
- Oldfield, C., Wood, N. T., Gilbert, S. C., Murray, F. D., & Faure, F. R. (1998). Desulphurisation of benzothiophene and dibenzothiophene by actinomycete organisms belonging to the genus *Rhodococcus*, and related taxa. *Antonie Van Leeuwenhoek*, 74 (1-3), σσ. 119-132.
- Onaka, T., Kobayashi, M., Ishii, Y., Konishi, J., & Maruhashi, K. (2001). Selective cleavage of the two C-S bonds in asymmetrically alkylated dibenzothiophenes by *Rhodococcus erythropolis* KA2-5-1. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92 (1), σσ. 80-82.

- Otaibi, R. L., Liu, D., Hou, X., Song, L., Li, Q., Li, M., και συν. (2015). Desulfurization of Saudi Arabian crudes by oxidation-extraction method. *Applied Petrochemical Research*, 5 (4), σσ. 355-362.
- Otsuki, S., Nonaka, T., Takashima, N., Qian, W., Ishihara, A., Imai, T., και συν. (2000). Oxidative Desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by Oxidation and Solvent Extraction. *Energy & Fuels*, 14, σσ. 1232-1239.
- Ozokwelu, D., Zhang, S., Okafor, O. C., Cheng, W., & Litombe, N. (2017). *Novel Catalytic and Separation Processes Based on Ionic Liquids*. Elsevier.
- Padmanabhan, S., Kim, M., Blanch, H. W., & Prausnitz, J. M. (2011). Solubility and rate of dissolution for Miscanthus in hydrophilic ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 309 (1), σσ. 89–96.
- Pádua, A. A., Costa Gomes, M. F., & Canongia Lopes, J. N. (2007). Molecular Solutes in Ionic Liquids: A Structural Perspective. *Accounts of Chemical Research*, 40 (11), σσ. 1087-1096.
- Palomar, J., Ferro, V. R., Torrecilla, J. S., & Rodríguez, F. (2007). Density and Molar Volume Predictions Using COSMO-RS for Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, σσ. 6041-6048.
- Parviainen, A., King, A. W., Mutikainen, I., Hummel, M., Selg, C., Hauru, L. K., και συν. (2013). Predicting Cellulose Solvating Capabilities of Acid–Base Conjugate Ionic Liquids. *ChemSusChem*, 6 (11), σσ. 2161-2169.
- Pârvulescu, V. I., & Hardacre, C. (2007). Catalysis in Ionic Liquids. *Chemical Reviews*, 107 (6), σσ. 2615-2665.
- Patai, S. (1974). *The chemistry of the thiol group, Part 2*. Bristol, UK: John Wiley & Sons.
- Patai, S., & Rappoport, Z. (Επιμ.). (1994). *The syntheses of sulfones, sulfoxides and cyclic sulfides*. Chichester, West Essex, UK: John Wiley & Sons.
- Pawliszyn, J. (Επιμ.). (2012). *Comprehensive Sampling and Sample Preparation* (Τόμ. Volume 2: Theory of Extraction Techniques). Elsevier Inc..
- Payri, R., Salvador, F., Gimeno, J., & Peraza, J. E. (2016). Experimental study of the injection conditions influence over n-dodecane and diesel sprays with two ECN single-hole nozzles. Part II: Reactive atmosphere. *Energy Conversion and Management*, 126, σσ. 1157-1167.
- Pei, L., Cai, Z., Shang, S., & Song, Z. (2014). Synthesis and Antibacterial Activity of Alkylated Chitosan Under Basic Ionic Liquid Conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 131 (7), σσ. 40052-40059.

- Peng, G., Zubin, C., Dezhi, Z., Dandong, L., & Shuyan, Z. (2005). Extraction of Basic Nitrides from FCC Diesel Using Ionic Liquids at Room Temperature. *Petroleum Science and Technology*, 23, σσ. 1023-1031.
- Pensado, A. S., Comuñas, M. J., & Fernández, J. (2008). The Pressure–Viscosity Coefficient of Several Ionic Liquids. *Tribology Letters*, 31, σσ. 107–118.
- Pérez De Los Ríos, A., & Hernández Fernández, F. J. (Επιμ.). (2014). *Ionic Liquids in Separation Technology*. Elsevier.
- Pinkert, A., Ang, K. L., Marsh, K. N., & Pang, S. (2011). Density, viscosity and electrical conductivity of protic alkanolammonium ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, σσ. 5136–5143.
- Pitula, S., & Mudring, A.-V. (2010). Synthesis, Structure, and Physico-optical Properties of Manganate(II)-Based Ionic Liquids. *Chemistry A European Journal*, 16 (11), σσ. 3355 – 3365.
- Pitz, W. J., & Mueller, C. J. (2011). Recent progress in the development of diesel surrogate fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37, σσ. 330-350.
- Plechkova, N. S., & Seddon, K. R. (2008). Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews*, 37, σσ. 123–150.
- Premuzic, E. T., & Lin, M. S. (1999). Induced biochemical conversions of heavy crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 22 (1-3), σσ. 171-180.
- Pretti, C., Chiappe, C., Pieraccini, D., Gregori, M., Abramo, F., Monnia, G., και συν. (2006). Acute toxicity of ionic liquids to the zebrafish (*Danio rerio*). *Green Chemistry*, 8 (3), σσ. 238–240.
- Qian, E. W. (2008). Development of Novel Nonhydrogenation Desulfurization Process- Oxidative Desulfurization of Distillate. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 51 (1), σσ. 14-31.
- Qian, Y., Yu, L., Li, Z., Zhang, Y., Xu, L., Zhou, Q., και συν. (2018). A new methodology for diesel surrogate fuel formulation: Bridging fuel fundamental properties and real engine combustion characteristics. *Energy*, 148, σσ. 424-447.
- Rakhmanov, E. V., Domashkin, A. A., Myltykbaeva, Z. K., Kairbekov, Z., Shigapova, A. A., Akopyan, A. V., και συν. (2016). Peroxide Oxidative Desulfurization of a Mixture of Nonhydrotreated Vacuum Gas Oil and Diesel Fraction. *Petroleum Chemistry*, 56 (8), σσ. 742–744.
- Ramírez-Verduzco, L. F., Torres-García, E., Gómez-Quintana, R., González-Peña, V., & Murrieta-Guevara, F. (2004). Desulfurization of diesel by oxidation/extraction scheme: influence of the extraction solvent. *Catalysis Today*, 98 (1-2), σσ. 289-294.

- Regueira, T., Lugo, L., & Fernández, J. (2013). Influence of the pressure, temperature, cation and anion on the volumetric properties of ionic liquids: New experimental values for two salts. *58*, σσ. 440–448.
- Reinhoudt, H. R., Troost, R., van Langeveld, A. D., Sie, S. T., van Veen, J. A., & Moulijn, J. A. (1999). Catalysts for second-stage deep hydrodesulfurisation of gas oils. *Fuel Processing Technology*, *61* (1-2), σσ. 133-147.
- Reinhoudt, H. R., Troost, R., van Schalkwijk, S., van Langeveld, A. D., Sie, S. T., van Veen, J. A., και συν. (1999). Testing and characterisation of Pt/ ASA for deep HDS reactions. *Fuel Processing Technology*, *61* (1-2), σσ. 117-131.
- Rivoira, L. P., Vallés, V. A., Ledesma, B. C., Ponte, M. V., Martínez, M. L., Anunziata, O. A., και συν. (2016). Sulfur elimination by oxidative desulfurization withtitanium-modified SBA-16. *Catalysis Today*, *271*, σσ. 102-113.
- Robinson, J., & Osteryoung, R. A. (1979). An Electrochemical and Spectroscopic Study of Some Aromatic Hydrocarbons in the Room Temperature Molten Salt System Aluminum Chloride-n-Butylpyridinium Chloride. *Journal of the American Chemical Society*, *101* (2), σσ. 323-327.
- Rogers, R. D., Seddon, K. R., & Volkov, S. (2002). *Green Industrial Applications of Ionic Liquids* (Τόμ. Series II: Mathematics, Physics and Chemistry - Vol. 92). (N. S. Series, Επμ.) Springer-Science+Business Media, B.V.
- Rooney, D., Jacquemin, J., & Gardas, R. (2009). Thermophysical Properties of Ionic Liquids. *Topics in Current Chemistry*, *290*, σσ. 185–212.
- Ropel, L., Belvèze, L. S., Aki, S. N., Stadtherr, M. A., & Brennecke, J. F. (2005). Octanol–water partition coefficients of imidazolium-based ionic liquids. *Green Chemistry*, *7* (2), σσ. 83–90.
- Safa, M. A., & Ma, X. (2016). Oxidation kinetics of dibenzothiophenes using cumene hydroperoxide as an oxidant over MoO₃/Al₂O₃ catalyst. *Fuel*, *171*, σσ. 238-246.
- Safa, M. A., Bouresli, R., Al-Majren, R., Al-Shamary, T., & Ma, X. (2019). Oxidative desulfurization kinetics of refractory sulfur compounds in hydrotreated middle distillates. *Fuel*, *239*, σσ. 24-31.
- Saidi, O., Blacker, A. J., Lamb, G. W., Marsden, S. P., Taylor, J. E., & Williams, J. M. (2010). Borrowing Hydrogen in Water and Ionic Liquids: Iridium-Catalyzed Alkylation of Amines with Alcohols. *Organic Process Research & Development*, *14* (4), σσ. 1046-1049.
- Saleh, T. A. (2020). Characterization, Determination and Elimination Technologies for Sulfur from Petroleum: Toward Cleaner Fuel and a Safe Environment. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, *25*, σσ. 1-8.

- Santos, E., Albo, J., & Irabien, A. (2014). Magnetic Ionic Liquids: Synthesis, properties and applications. *RSC Advances*, 4 (75), σσ. 40008-40018.
- Sarathy, S. M., Farooq, A., & Kalghatgi, G. T. (2018). Recent progress in gasoline surrogate fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 65, σσ. 67-108.
- Schäfer, T., Rodrigues, C. M., Afonso, C. A., & Crespo, J. G. (2001). Selective recovery of solutes from ionic liquids by pervaporation—a novel approach for purification and green processing. *Chemical Communications* (17), σσ. 1622-1623.
- Schmidt, R. (2008). [bmim]AlCl₄ Ionic Liquid for Deep Desulfurization of Real Fuels. *Energy & Fuels*, 22 (3), σσ. 1774-1778.
- Schucker, R. C. (2002). *Ευρεσιτεχνία Αρ. US 6 338 788 B1*. United States.
- Schucker, R. C., & Baird, W. C. (2001). *Ευρεσιτεχνία Αρ. US Patent 6 274 026*. United States.
- Scurto, A. M., Aki, S. N., & Brennecke, J. F. (2002). CO₂ as a Separation Switch for Ionic Liquid/Organic Mixtures. *Journal of the American Chemical Society*, 124 (35), σσ. 10276-10277.
- Scurto, A. M., Akia, S. N., & Brennecke, J. F. (2003). Carbon dioxide induced separation of ionic liquids and water. *Chemical Communications* (5), σσ. 572-573.
- Seddon, K. R. (1997). Ionic Liquids for Clean Technology. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 68, σσ. 351-356.
- Seddon, K. R., Stark, A., & Torre, M.-J. (2002). Viscosity and Density of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids. *ACS Symposium Series, In Clean Solvents;*, 819, 34-49. Washington. DC: Abraham, M., et al.;
- Seddon, K. R., Stark, A., & Torres, M.-J. (2000). Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure and Applied Chemistry*, 72 (12), σσ. 2275–2287.
- Seymour, D. T., Verbeek, A. G., Hrudey, S. E., & Fedorak, P. M. (1997). Acute toxicity and aqueous solubility of some condensed thiophenes and their microbial metabolites. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16 (4), σσ. 658-665.
- Shafi, R., & Hutchings, G. J. (2000). Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. *Catalysis Today*, 59 (3-4), σσ. 423-442.
- Shang, H., Zhang, H., Du, W., & Liu, Z. (2013). Development of microwave assisted oxidative desulfurization of petroleum oils: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19 (5), σσ. 1426–1432.
- Shi, X.-L., Lin, H., Li, P., & Zhang, W. (2014). Friedel–Crafts Alkylation of Indoles Exclusively in Water Catalyzed by Ionic Liquid Supported on a Polyacrylonitrile Fiber: A Simple “Release and Catch” Catalyst. *ChemCatChem*, 6 (10), σσ. 2947-2953.

- Shiraishi, Y., & Hirai, T. (2004). Desulfurization of Vacuum Gas Based on Chemical Oxidation Followed by Liquid-Liquid Extraction. *Energy & Fuels*, 18 (1), σσ. 37-40.
- Shiraishi, Y., Tachibana, K., Hirai, T., & Komazawa, I. (2002). Desulfurization and Denitrogenation Process for Light Oils Based on Chemical Oxidation Followed by Liquid-Liquid Extraction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, σσ. 4362-4375.
- Siedlecka, E. M., Czerwicka, M., Stolte, S., & Stepnowski, P. (2011). Stability of Ionic Liquids in Application Conditions. *Current Organic Chemistry*, 15 (12), σσ. 1974-1991.
- Sikarwar, P., Kumar, U. K., Gosu, V., & Subbaramaiah, V. (2018). Catalytic Oxidative Desulfurization of DBT Using Green Catalyst (Mo/MCM-41) Derived from Coal Fly Ash. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2), σσ. 1736-1744.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. (2005). *Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th Edition*. United States: John Wiley & Sons.
- Singh, A. P., Singh, P. C., & Singh, V. N. (1988). Removal of 1-butanethiol from diesel oil by red mud. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27 (11), σσ. 2101-2104.
- Singh, V., Kaur, S., Sapehiyia, V., Singh, J., & Kad, G. L. (2005). Microwave accelerated preparation of [bmim][HSO₄] ionic liquid: an acid catalyst for improved synthesis of coumarins. *Catalysis Communications* (6), σσ. 57-60.
- Sirkar, K. K. (1997). Membrane separation technologies: current developments. *Chemical Engineering Communications*, 157 (1).
- Small, B. L., & Schmidt, R. (2004). Comparative Dimerization of 1-Butene with a Variety of Metal Catalysts, and the Investigation of a New Catalyst for C-H Bond Activation. *10*, σσ. 1014-1020.
- Soleimani, M., Bassi, A., & Margaritis, A. (2007). Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels. *Biotechnology Advances*, 25, σσ. 570-596.
- Song, C. (2003). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*, 86, σσ. 211-263.
- Song, C., Hsu, C. S., & Mochida, I. (Επιμ.). (2020). *Chemistry of Diesel Fuels*. New York: Taylor & Francis.
- Stachyra, T., Guillochom, D., Pulvin, S., & Thomas, D. (1996). Hemoglobin, horseradish peroxidase, and heme-bovine serum albumin as biocatalyst for the oxidation of dibenzothiophene. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 59, σσ. 231-243.
- Stanislaus, A., Marafi, A., & Rana, M. S. (2010). Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, 153 (1-2), σσ. 1-68.

- Stark, A., Behrend, P., Braun, O., Müller, A., Ranke, J., Ondruschka, B., και συν. (2008). Purity specification methods for ionic liquids. *Green Chemistry*, *10* (11), σσ. 1152–1161.
- Startsev, A. N. (2017). The Reaction Mechanisms of H₂S Decomposition into Hydrogen and Sulfur: Application of Classical and Biological Thermodynamics. *Journal of Thermodynamics & Catalysis*, *8* (2), σσ. 1-8.
- Stumpf, Á., Tolvaj, K., & Juhász, M. (1998). Detailed analysis of sulfur compounds in gasoline range petroleum products with high-resolution gas chromatography–atomic emission detection using group-selective chemical treatment. *Journal of Chromatography A*, *819* (1-2), σσ. 67-74.
- Suarez, P. A., Einloft, S., Dullius, J. E., de Souza, R. F., & Dupont, J. (1998). Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium cation. *Journal de Chimie Physique*, *95* (7), σσ. 1626-1639.
- Sun, X., Liang, X., Shu, G., Lin, J., Wei, H., & Zhou, P. (2018). Development of a surrogate fuel mechanism for application in two-stroke marine diesel engine. *Energy*, *153*, σσ. 56-64.
- Sun, X., Liang, X., Shu, G., Yu, H., & Liu, H. (2019). Development of surrogate fuels for heavy fuel oil in marine engine. *Energy*, *185*, σσ. 961-970.
- Swatloski, R. P., Spear, S. K., Holbrey, J. D., & Rogers, R. D. (2002). Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, *124* (18), σσ. 4974-4975.
- Syntyhaki, E., & Karonis, D. (2020). Evaluation of Oxidative Desulfurization and Solvent Extraction of Model Sulfur Compounds, Present in Petroleum Middle Distillates, with Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Analytical Letters*, σσ. 1-26.
- Szymkowicz, P. G., & Benajes, J. (2018). Development of a Diesel Surrogate Fuel Library. *Fuel*, *222*, σσ. 21-34.
- Szymkowicz, P. G., & Benajes, J. (2018). Single-cylinder engine evaluation of a multi-component diesel surrogate fuel at a part-load operating condition with conventional combustion. *Fuel*, *226*, σσ. 286-297.
- Szymkowicz, P. G., & Benajes, J. (2019). Single-cylinder engine evaluation of a multi-component Diesel surrogate fuel at partially-premixed and low-temperature combustion modes. *Fuel*, *241*, σσ. 506-518.
- Tajik, H., Niknam, K., & Parsa, F. (2009). Using Acidic Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Hydrogen Sulfate in Selective Nitration of Phenols under Mild Conditions. *Journal of the Iranian Chemical Society*, *6* (1), σσ. 159-164.
- Tang, Q., Lin, S., Cheng, Y., Liu, S., & Xiong, J.-R. (2013). Ultrasound-assisted oxidative desulfurization of bunker-C oil using tert-butyl hydroperoxide. *Ultrasonics Sonochemistry*, *20* (5), σσ. 1168-1175.

- Tao, F., Yu, B., Xu, P., & Ma, C. Q. (2006). Biodesulfurization in biphasic systems containing organic solvents. *Applied and Environmental Microbiology*, 72 (7), σσ. 4604-4609.
- Tariq, M., Freire, M. G., Saramago, B., Coutinho, J. A., Canongia Lopes, J. N., & Rebelo, L. P. (2012). Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions. *Chemical Society Reviews*, 41, σσ. 829–868.
- Tawara, K., Nishimura, T., & Iwanami, H. (2000). Ultra-deep Hydrodesulfurization of Kerosene for Fuel Cell System (Part 2) Regeneration of Sulfur-poisoned Nickel Catalyst in Hydrogen and Finding of Auto-regenerative Nickel Catalyst. *Sekiyu Gakkaishi*, 43 (2), σσ. 114-120.
- Tawara, K., Nishimura, T., Iwanami, H., Nishimoto, T., & Hasuike, T. (2001). New Hydrodesulfurization Catalyst for Petroleum-Fed Fuel Cell Vehicles and Cogenerations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (10), σσ. 2367-2370.
- Thiemann, T., Arima, K., Kumazoe, K., & Mataka, S. (2000). Benzothiophene-S-Oxides – An Overview. *The Reports of Institute of Advanced Material Study*, 14 (2), σσ. 139-142.
- Thompson, L. H., & Doraiswamy, L. K. (1999). Sonochemistry: Science and Engineering. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (4), σσ. 1215-1249.
- Timken, H. K., Elomari, S., Trumbull, S., & Cleverdon, R. (2006). *Ευρεσιτεχνία Αρ. World Patent, WO 2006/073749 A2*. United States.
- Titze-Frech, K., Ignatiev, N., Uerdingen, M., Schulz, P. S., & Wasserscheid, P. (2013). Highly Selective Aromatic Alkylation of Phenol and Anisole by Using Recyclable Brønsted Acidic Ionic Liquid Systems. *European Journal of Organic Chemistry*, 2013 (30), σσ. 6961–6966.
- Tomskii, I. S., Vishnetskaya, M. V., Vakhrushin, P. A., & Tomskaya, L. A. (2017). Oxidative desulfurization of straight-run diesel fraction on vanadium–molybdenum catalysts. *Petroleum Chemistry*, 57 (10), σσ. 908-913.
- Topsoe, H., Clausen, B. S., & Massoth, F. E. (1996). *Catalysis: Science and Technology* (Τόμ. 11). (J. R. Anderson, & M. Boudar, Επιμ.) Berlin: Springer.
- Toteva, V., Georgiev, A., & Topalova, L. (2009). Oxidative desulphurization of light cycle oil. Monitoring by FTIR spectroscopy. *Fuel Processing Technology*, 90 (7-8), σσ. 965-970.
- Trakarnpruk, W., & Rujiraworawut, K. (2009). Oxidative desulfurization of Gas oil by polyoxometalates catalysts. *Fuel Processing Technology*, 90 (3), σσ. 411-414.
- Tsanas, C., Tzani, A., Papadopoulos, A., Detsi, A., & Voutsas, E. (2014). Ionic liquids as entrainers for the separation of the ethano/lwatersystem. *Fluid Phase Equilibria*, 379, σσ. 148-156.

- Tsouris, C., Lizama, H. M., Spurrier, M. A., Takeuchi, T. L., & Scott, T. C. (1996). Hydrodynamics of bioreactor systems for liquid-liquid contacting. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 57-58, σσ. 581-592.
- Tu, S. P., & Yen, T. F. (2000). The Feasibility Studies for Radical-Induced Decomposition and Demetalation of Metalloporphyrins by Ultrasonication. *Energy & Fuels*, 14 (6), σσ. 1168-1175.
- van Afferden, M., Schacht, S., Klein, J., & Trüper, H. G. (1990). Degradation of dibenzothiophene by *Brevibacterium* sp.DO. *Archives of Microbiology*, 153, σσ. 324-328.
- van Afferden, M., Tappe, D., Beyer, M., Trüper, H. G., & Klein, J. (1993). Biochemical mechanisms for the desulfurization of coal-relevant organic sulfur compounds. *Fuel*, 72 (12), σσ. 1635-1643.
- Varma, R. S., & Namboodiri, V. V. (2001). An expeditious solvent-free route to ionic liquids using microwaves. *Chemical Communications*, 7, σσ. 643-644.
- Vasudevan, P. T., & Fierro, J. L. (1996). A Review of Deep Hydrodesulfurization Catalysis. *Catalysis Reviews, Science and Engineering*, 38 (2), σσ. 161-188.
- Vidal, S. T., Correia, M. J., Marques, M. M., Ismael, M. R., & Reis, M. T. (2004). Studies on the Use of Ionic Liquids as Potential Extractants of Phenolic Compounds and Metal Ions. *Separation Science and Technology*, 39 (9), σσ. 2155-2169.
- Visser, A. E., Swatloski, R. P., Reichert, W. M., Griffin, S. T., & Rogers, R. D. (2000). Traditional Extractants in Nontraditional Solvents: Groups 1 and 2 Extraction by Crown Ethers in Room-Temperature Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 (10), σσ. 3596-3604.
- Visser, A. E., Swatloski, R. P., Reichert, W. M., Mayton, R., Sheff, S., Wierzbicki, A., και συν. (2001). Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions. *Chemical Communications* (1), σσ. 135-136.
- Visser, A. E., Swatloski, R. P., Reichert, W. M., Mayton, R., Sheff, S., Wierzbicki, A., και συν. (2002). Task-specific Ionic Liquids Incorporating Novel Cations for the Coordination and Extraction of Hg^{2+} and Cd^{2+} : Synthesis, Characterization, and Extraction Studies. *Environ. Sci. Technol.*, 36 (11), σσ. 2523-2529.
- Wang, D., Qian, E. W., Amano, H., Okata, K., Ishihara, A., & Kabe, T. (2003). Oxidative desulfurization of fuel oil. Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide. *Applied Catalysis A: General*, 253, σσ. 91-99.
- Wang, J.-l., Zhao, D.-s., Zhou, E.-p., & Dong, Z. (2007). Desulfurization of gasoline by extraction with N-alkyl-pyridinium-based ionic liquids. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 35 (3), σσ. 293-296.

- Wang, X., Nie, Y., Zhang, X., Zhang, S., & Li, J. (2012). Recovery of ionic liquids from dilute aqueous solutions by electrodialysis. *Desalination*, 285, σσ. 205-212.
- Wang, Y., & Espenson, J. H. (2000). Oxidation of Symmetric Disulfides with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Methyltrioxorhenium(VII). *The Journal of Organic Chemistry*, 65, σσ. 104-107.
- Wasserscheid, P., & Keim, W. (2000). Ionic Liquids-New "Solutions" for Transition Metal Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 39 (21), σσ. 3772-3789.
- Wei, G.-T., Yang, Z., & Chen, C.-J. (2003). Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions. *Analytica Chimica Acta*, 488 (2), σσ. 183-192.
- Wei, S., He, H., Cheng, Y., Yang, C., Zeng, G., & Qiu, L. (2016). Performances, Kinetics and Mechanisms of Catalytic Oxidative Desulfurization from Oils. *RSC Advances*, 6 (105), σσ. 103253-103269.
- Welton, T. (1999). Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chemical Reviews*, 99 (8), σσ. 2071-2083.
- Wilkes, J. S., & Zaworotko, M. J. (1992). Air and Water Stable 1-Ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, σσ. 965-967.
- Won, S. H., Haas, F. M., Dooley, S., Edwards, T., & Dryer, F. L. (2017). Reconstruction of chemical structure of real fuel by surrogate formulation based upon combustion property targets. *Combustion and Flame*, 183, σσ. 39-49.
- Wong, W.-L., & Wong, K.-Y. (2012). Recent development in functionalized ionic liquids as reaction media and promoters. *Canadian Journal of Chemistry*, 90 (1), σσ. 1-16.
- Wu, B., Liu, W., Zhang, Y., & Wang, H. (2009). Do We Understand the Recyclability of Ionic Liquids? *Chemistry*, 15 (8), σσ. 1804-1810.
- Wu, B., Zhang, Y., & Wang, H. (2008). Phase Behavior for Ternary Systems Composed of Ionic Liquid + Saccharides + Water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112 (20), σσ. 6426-6429.
- Wu, Z., Mao, Y., Raza, M., Zhu, J., Feng, Y., Wang, S., και συν. (2019). Surrogate fuels for RP-3 kerosene formulated by emulating molecular structures, functional groups, physical and chemical properties. *Combustion and Flame*, 208, σσ. 388-401.
- Xiao, J., Wu, L., Wu, Y., Liu, B., Dai, L., Li, Z., και συν. (2014). Effect of gasoline composition on oxidative desulfurization using a phosphotungstic acid/activated carbon catalyst with hydrogen peroxide. *Applied Energy*, 113, σσ. 78-85.
- Xie, L.-L., Favre-Reguillon, A., Pellet-Rostaing, S., Wang, X.-X., Fu, X., Estager, J., και συν. (2008). Selective Extraction and Identification of Neutral Nitrogen Compounds

- Contained in Straight-Run Diesel Feed Using Chloride Based Ionic Liquid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (22), σσ. 8801-8807.
- Xie, L.-L., Favre-Reguillon, A., Wang, X.-X., Fu, X., Pellet-Rostaing, S., Toussaint, G., και συν. (2008). Selective extraction of neutral nitrogen compounds found in diesel feed by 1-butyl-3-methyl-imidazolium chloride. *Green Chemistry*, 10, σσ. 524-531.
- Xiong, D., Wang, H., Li, Z., & Wang, J. (2012). Recovery of ionic liquids with aqueous two-phase systems induced by carbon dioxide. *ChemSusChem*, 5 (11), σσ. 1-8.
- Xiong, J., Zhu, W., Ding, W., Yang, L., Zhang, M., Jiang, W., και συν. (2015). Hydrophobic mesoporous silica-supported heteropolyacid induced by ionic liquid as a high efficiency catalyst for the oxidative desulfurization of fuel. *RSC Advances*, 5 (22), σσ. 16847-16855.
- Yan, X.-M., Mei, P., Lei, J., Mi, Y., Xiong, L., & Guo, L. (2009). Synthesis and characterization of mesoporous phosphotungstic acid/TiO₂ nanocomposite as a novel oxidative desulfurization catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 304 (1-2), σσ. 52-57.
- Yang, C., Zhao, K., Cheng, Y., Zeng, G., & Zhang, M. (2016). Catalytic oxidative desulfurization of BT and DBT from n-octane using cyclohexanone peroxide and catalyst of molybdenum supported on 4A molecular sieve. *Separation and Purification Technology*, 163, σσ. 153-161.
- Yang, C., Zhao, K., Cheng, Y., Zeng, G., Zhang, M., Shao, J., και συν. (2016). Catalytic oxidative desulfurization of BT and DBT from n-octane using cyclohexanone peroxide and catalyst of molybdenum supported on 4A molecular sieve. *Separation and Purification Technology*, 163, σσ. 153-161.
- Yang, R. T., Takahashi, A., & Yang, F. H. (2001). New Sorbents for Desulfurization of Liquid Fuels by π -Complexation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (26), σσ. 6236-6239.
- Yoshizawa, M., Xu, W., & Angel, C. A. (2003). Ionic Liquids by Proton Transfer: Vapor Pressure, Conductivity, and the Relevance of ΔpK_a from Aqueous Solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 125 (50), σσ. 15411-15419.
- Yu, B., Liu, A.-H., He, L.-N., Li, B., Diao, Z.-F., & Li, Y.-N. (2012). Catalyst-free approach for solvent-dependent selective oxidation of organic sulfides with oxone. *Green Chemistry*, 14, σσ. 957-962.
- Yu, F.-L., Wang, Y.-Y., Liu, C.-Y., Xie, C.-X., & Yu, S.-T. (2014). Oxidative desulfurization of fuels catalyzed by ammonium oxidative-thermoregulated bifunctional ionic liquids. *Chemical Engineering Journal*, 255, σσ. 372-376.

- Yu, G., Zhao, D., Wen, L., Yang, S., & Chen, X. (2011). Viscosity of Ionic Liquids: Database, Observation, and Quantitative Structure-Property Relationship Analysis. *AIChE Journal*, 58 (9), σσ. 2885-2899.
- Yu, G., Zhao, J., Song, D., Asumana, C., Zhang, X., & Chen, X. (2011). Deep Oxidative Desulfurization of Diesel Fuels by Acidic Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (20), σσ. 11690-11697.
- Yu, M., Zhang, N., Fan, L., Zhang, C., He, X., & Zheng, M. (2015). Removal of organic sulfur compounds from diesel by adsorption on carbon materials. *Reviews in Chemical Engineering*, 31 (1), σσ. 27-43.
- Yu, W., & Zhao, F. (2020). Formulating of model-based surrogates of jet fuel and diesel fuel by an intelligent methodology with uncertainties analysis. *Fuel*, 268, σσ. 1-16.
- Yu, W., Zhao, F., Yang, W., Tay, K., & Xu, H. (2018). Development of an optimization methodology for formulating both jet fuel and diesel fuel surrogates and their associated skeletal oxidation mechanisms. *Fuel*, 231, σσ. 361-372.
- Zannikos, F., Lois, E., & Stournas, S. (1995). Desulfurization of Petroleum Fractions by Oxidation and Solvent Extraction. *Fuel Processing Technology*, 42, σσ. 35-45.
- Zapata, B., Pedraza, F., & Valenzuela, M. A. (2005). Catalyst screening for oxidative desulfurization using hydrogen peroxide. *Catalysis Today*, 106 (1-4), σσ. 219-221.
- Zhang, L., Cui, L., Li, X., Li, J., Luo, S., & Cheng, J.-P. (2010). Functionalized Chiral Ionic Liquid Catalyzed Asymmetric S_N1 α -Alkylation of Ketones and Aldehydes. *European Journal of Organic Chemistry* (25), σσ. 4876-4885.
- Zhang, M., Zhu, W., Xun, S., Xiong, J., Ding, W., Li, M., και συν. (2015). Enhanced Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene by Functional Mo-Containing Mesoporous Silica. *Chemical Engineering Technology*, 38 (1), σσ. 117-124.
- Zhang, Q., Tong, M. Y., Li, Y. S., Gao, H. J., & Fang, X. C. (2007). Extensive desulfurization of diesel by Rhodococcus. *Biotechnology Letters*, 29 (1), σσ. 123-127.
- Zhang, S., & Zhang, Z. C. (2002). Novel properties of ionic liquids in selective sulfur removal from fuels at room temperature. *Green Chemistry* (4), σσ. 376-379.
- Zhang, S., Lu, X., Zhou, Q., Li, X., Zhang, X., & Li, S. (2009). *Ionic Liquids, Physicochemical Properties, 1st Edition*.
- Zhang, S., Sun, N., He, X., Lu, X., & Zhang, X. (2006). Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 35 (4).
- Zhang, S., Zhang, Q., & Zhang, Z. C. (2004). Extractive Desulfurization and Denitrogenation of Fuels Using Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 (2), σσ. 614-622.

- Zhang, Z., Wu, W., Gao, H., Han, B., Wang, B., & Huang, Y. (2004). Tri-phase behavior of ionic liquid–water–CO₂ system at elevated. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6 (9), σσ. 5051–5055.
- Zhao, D., Wang, Y., & Duan, E. (2009). Oxidative Desulfurization of Fuel Oil by Pyridinium-Based Ionic Liquids. *Molecules*, 14 (11).
- Zhao, D.-S., Sun, Z.-M., & Li, F.-T. (2009). Optimization of oxidative desulfurization of dibenzothiophene using acidic ionic liquid as catalytic solvent. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 37 (2), σσ. 194-198.
- Zhao, H., & Baker, G. A. (2015). Oxidative desulfurization of fuels using ionic liquids: A review. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 9, σσ. 262-279.
- Zhao, H., Xia, S., & Ma, P. (2005). Use of ionic liquids as ‘green’ solvents for extractions. Review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80 (10), σσ. 1089-1096.
- Zhen, X., Wang, Y., & Liu, D. (2017). An overview of the chemical reaction mechanisms for gasoline surrogate fuels. *Applied Thermal Engineering*, 124, σσ. 1257-1268.
- Zhou, J., Liu, X., Zhang, S., Mao, J., & Guo, X. (2010). Ab initio study of the selective alkylation of m-cresol with tert-butanol catalyzed by SO₃H-functionalized ionic liquids. *Catalysis Today*, 149 (1-2), σσ. 232-237.
- Zhou, X., Gai, H., Wang, A. J., Zhang, S., Yang, J., & Zhang, S. (2009). Oxidation of Benzothiophenes Using Tert-amyl Hydroperoxide. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 17 (2), σσ. 189-194.
- Zhu, W., Li, H., Jiang, X., Yan, Y., Lu, J., & Xia, J. (2007). Oxidative Desulfurization of Fuels Catalyzed by Peroxotungsten and Peroxomolybdenum Complexes in Ionic Liquids. *Energy & Fuels*, 21 (5), σσ. 2514-2516.
- Αλεξάνδρου, Ν. Ε., & Βάρβογλης, Α. Ε. (1981). *Μαθήματα Οργανικής Χημείας* (3η εκδ.). Θεσσαλονίκη.
- Βιτωράτος, Θ. (2016). Αποθείωση Μέσων Κλασμάτων Πετρελαίου με Χρήση Ιοντικών Υγρών. *Διπλωματική Εργασία*. ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών.
- Λόης, Ε., Ζαννίκος, Φ., & Καρώνης, Δ. (2014). *Τεχνολογία Κανσίμων και Λιπαντικών*. (Ε. Τ. Σχολή Χημικών Μηχανικών, Επιμ.) Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Τζάνη, Α. (2017). Σύνθεση και εφαρμογές βιοαποικοδομήσιμων ιοντικών υγρών. *Διδακτορική Διατριβή*. ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών.
- Τσαρπαλή, Β. (2018). Διερεύνηση της τοξικότητας ιοντικών υγρών με τη χρήση οργανισμών βιοενδεικτών και in vitro βιολογικών μοντέλων. *Διδακτορική Διατριβή*. Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Βιολογίας.